

GC-MS/MS 法结合顶空进样测定生活饮用水中两种硫醚

GCMSMS-155

摘要： 本文利用岛津公司的三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050NX 结合 AOC-6000 的顶空进样功能建立了一种快速测定生活饮用水中二甲基二硫醚与二甲基三硫醚的方法。在 0.1~10 ng/mL 浓度范围内两种组分线性关系良好，相关系数分别为 0.9981 与 0.9966，仪器检出限分别为 0.0072 ng/mL 与 0.0023 ng/mL。6 个 1 ng/mL 标准品溶液依次进样，峰面积 RSD 分别为 6.35% 与 7.43%。1 ng/mL 加标浓度的加标平均回收率分别为 100.5% 与 100.6%。该方法样品直接顶空进样无需复杂前处理，简单方便，能够实现饮用水中二甲基二硫醚与二甲基三硫醚的高灵敏度检测。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 二甲基二硫醚 二甲基三硫醚 生活饮用水

二甲基二硫醚与二甲基三硫醚是两种具有特殊臭味的含硫化合物，经常出现在被污染的水体中，如 2007 年无锡太湖水污染事件，主要致嗅物质就是以二甲基三硫醚为主的硫醚类物质。该类物质的嗅阈值低，气味强烈，会对人体神经末梢造成损害。

二甲基二硫醚与二甲基三硫醚都是挥发性较强的物质，如果采用常规的萃取净化浓缩前处理容易造成目标

化合物的流失，影响结果的准确性与重复性。如果不进行浓缩，直接顶空进样，则 GC 或是 GCMS 法检测的灵敏度难以满足检测要求。

本文使用 GCMS-TQ8050NX 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 顶空进样建立了饮用水中二甲基二硫醚与二甲基三硫醚的检测方法，该方法简单方便，能够实现饮用水中这两种物质的灵敏检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050NX 三重四级杆气相色谱 - 质谱联用仪
AOC-6000 自动进样器

1.2 分析条件

顶空条件

平衡温度：60°C

进样针温度：70°C

GC-MS/MS 条件

色谱柱：Rtx-624 (60 m×0.32 mm×1.8 μm)

柱温程序：40°C (2 min)_{10°C /min} 220°C
(5 min)

进样口温度：240°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36.1 cm/sec

平衡时间：20 min

进样体积：1 mL

进样方式：分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：235°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集模式：MRM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

待测水样摇匀后，准确量取 5 mL 至 20 mL 顶空瓶中，迅速密封，上机待测。

结果与讨论

2.1 二甲基二硫醚与二甲基三硫醚标准谱图

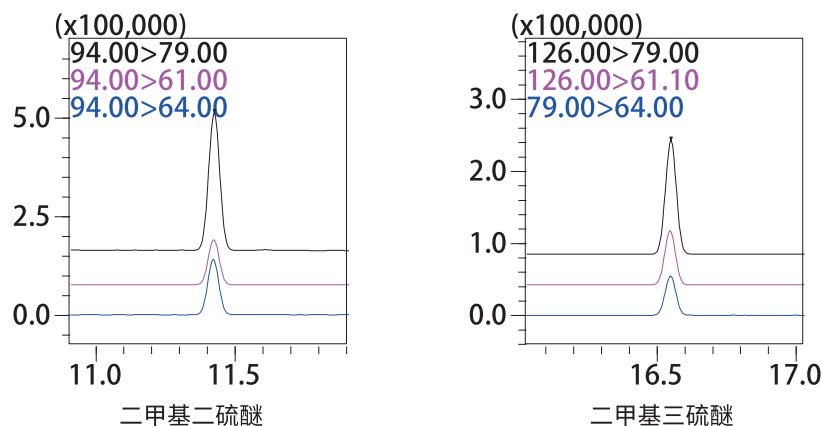


图1 二甲基二硫醚与二甲基三硫醚质量色谱图 (1 ng/mL)

表1 二甲基二硫醚与二甲基三硫醚组分信息

No.	中文名称	CAS号	保留时间	定量离子对	定性离子对 1	定量离子对 2
1	二甲基二硫醚	624-92-0	11.408	94.00>79.00	94.00>61.00	94.00>64.00
2	二甲基三硫醚	3658-80-8	16.531	126.00>79.00	126.00>61.10	79.00>64.00

2.2 标准曲线和检出限

向7个20 mL顶空瓶中各加入不含待测物的去离子水5 mL,再各加入50 μ L 梯度浓度的硫醚标液,使得水溶液中硫醚含量分别为0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 ng/mL,顶空进样1 mL,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做标准曲线,标准曲线如图2所示。根据0.1 ng/mL标样数据,以3倍信噪比(ASTM)计算检出限,以10倍信噪比(ASTM)计算定量限,以上结果以及线性相关系数如表2所示。

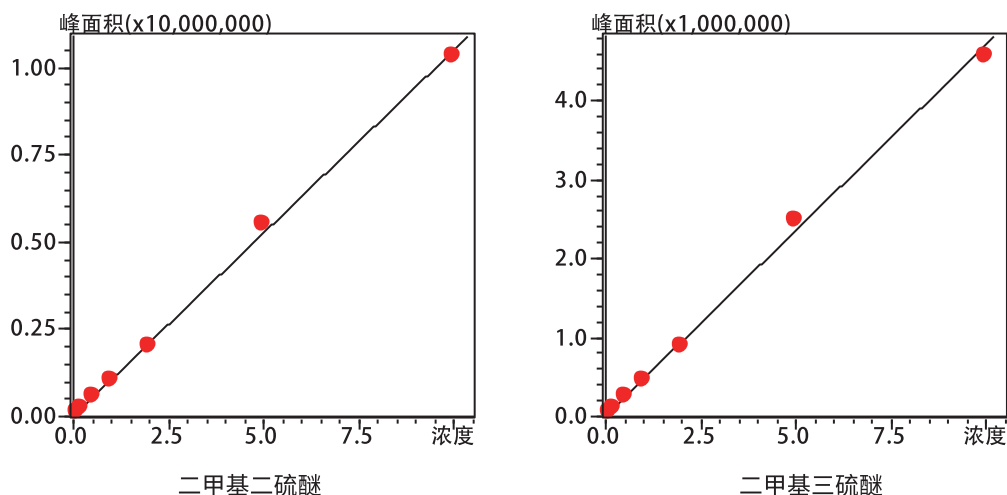


图2 二甲基二硫醚与二甲基三硫醚标准曲线

表2 两种硫醚相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R ²)	定量限 (ng/mL)	检出限 (ng/mL)
1	二甲基二硫醚	0.9980	0.0240	0.0072
2	二甲基三硫醚	0.9966	0.0077	0.0023

2.3 重复性实验

取 1 ng/mL 标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 3。

表3 两种硫醚重复性结果

ID	组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD(%)
1	二甲基二硫醚	987951	1104491	1118222	1006622	954633	1018094	6.35
2	二甲基三硫醚	441366	494151	520880	454420	437313	441394	7.43

2.4 加标回收率

检测自来水样品未检出目标物, 取此样品 5 mL 于顶空瓶中加入标液使得加标浓度为 1 ng/mL, 迅速密封检测, 平行处理三份, 结果如表 4 所示。

表4 两种硫醚添加回收率结果

ID	组分名称	加标浓度 (ng/mL)	加标检测浓度 (ng/mL)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	二甲基二硫醚	1	1.005	100.5	7.25
2	二甲基三硫醚	1	1.006	100.6	7.08

结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050NX 结合 AOC-6000 的顶空进样功能建立了生活饮用水中二甲基二硫醚与二甲基三硫醚的检测方法。该方法在 0.1~10 ng/mL 范围内标准曲线线性良好, 相关系数分别为 0.9980 与 0.9966, 检出限分别为 0.0072 与 0.0023 ng/mL, 达到 ppt 级检测水平, 1 ng/mL 标液平行进样 6 次检测峰面积 RSD 分别为 6.35% 与 7.43%, 自来水样品 1 ng/mL 的加标回收率分别为 100.5% 与 100.6%。该方法样品直接顶空进样, 简单方便, 检测灵敏度高, 可以很好的应用于生活饮用水中二甲基二硫醚与二甲基三硫醚两种污染物的检测。