

DB37

山东省地方标准

DB37/T 4160—2020

水质 硫醚类物质的测定 顶空-气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of thioether—Headspace-gas chromatography-Mass spectrometry

2020 – 09 – 25 发布

2020 – 10 – 25 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 方法原理..... 1

4 试剂和材料..... 1

5 仪器和设备..... 2

6 样品..... 2

7 分析步骤..... 2

8 结果计算与表示..... 4

9 精密度与准确度..... 4

10 质量保证和质量控制..... 4

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、山东省济南生态环境监测中心、潍坊市公用事业产品质量监测中心、国家城市供水水质监测网杭州监测站、国家城市供水水质监测网福州监测站、国家城市供水水质监测网青岛监测站。

本标准主要起草人：冯桂学、贾瑞宝、孙韶华、王明泉、赵清华、姚振兴、刘娜、王在峰、田立平、张立亚、卢逸、王晓芳、陈漪洁、董雯、黄允河、宋帅帅、葛璇。

水质 硫醚类物质的测定 顶空-气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品制备过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中硫醚类物质的顶空-气相色谱-质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中的二甲基硫醚、二乙基硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚的测定。

本标准中二甲基硫醚（DMS）、二乙基硫醚（DES）、二甲基二硫醚（DMDS）、二甲基三硫醚（DMTS）的方法检出限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.15 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中硫醚类物质逸入液面上部空间的气体中，在气液两相之间达到动态平衡，此时硫醚类物质在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，气相中的硫醚类物质经气相色谱分离，用质谱仪进行检测。方法采用与标准物质保留时间和特征离子比较进行定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 高纯水：水质符合 GB/T 33087 的要求。

4.2 甲醇：色谱纯。

4.3 抗坏血酸：分析纯。

4.4 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.5 硫醚类物质标准溶液：二甲基硫醚（溶剂甲醇， $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$ ），二甲基二硫醚（溶剂甲醇， $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$ ），二乙基硫醚（溶剂甲苯， $\rho = 2\,000\text{ mg/L}$ ），二甲基三硫醚（溶剂甲醇， $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$ ），有证标准物质。

4.6 硫醚类物质标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。分别准确移取标准溶液（4.5）10 μL 二甲基硫醚、10 μL 二甲基二硫醚、10 μL 二甲基三硫醚、5 μL 二乙基硫醚标准溶液至 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容。4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏避光保存，待用。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪：配有顶空自动进样器及电子轰击离子源。
- 5.2 毛细管色谱柱：Rxi-5Sil（30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ）或其他等效色谱柱。
- 5.3 采样瓶：40 mL 棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫，或其他同类采样瓶。
- 5.4 顶空瓶：20 mL。
- 5.5 微量注射器：50 μL 和 1 000 μL 。

6 样品

6.1 样品采集与保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。用采样瓶（5.3）采集样品。若水样中存在余氯，加入25 mg抗坏血酸（4.3）去除余氯。若样品不能及时分析，应避光于4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏，密封保存，24 h内完成测定。

6.2 试样制备

取10 mL样品于20 mL样品瓶中，拧紧瓶盖，待测。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.1）代替样品，按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 顶空条件

加热平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$ ；取样针温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；加热平衡时间：20 min；加压平衡时间：2 min。

7.1.2 色谱条件

升温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min，以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持2 min。

载气：氦气（4.4）。

柱流量：2 mL/min。

进样方式：分流进样，分流比为50:1。

7.1.3 质谱条件

离子化能量：70 eV；离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；定性方式：全扫描，质量数范围：50 amu~650 amu；定量方式：选择离子扫描，定量离子及参考离子见表1。

表 1 4 种硫醚类物质定量离子及参考离子

硫醚类物质	CAS 号	定量离子 m/z	参考离子 m/z
二甲基硫醚	75-18-3	62	47, 45
二乙基硫醚	352-93-2	75	90, 61
二甲基二硫醚	624-92-0	94	79, 45
二甲基三硫醚	3658-80-8	126	111, 79

7.2 校准曲线的绘制

- 7.2.1 本方法使用外标法定量。
- 7.2.2 校准系列溶液配制：用微量注射器（5.5）分别准确移取标准使用液（4.6）12 μL、50 μL、100 μL、200 μL、400 μL、600 μL 到 10 mL 容量瓶中，用高纯水定容至刻度，配制成 4 种硫醚的校准系列浓度分别为：1.2 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L，转移到 20 mL 顶空瓶中，按照浓度从低到高的顺序，依次上机测定。

7.3 试样测定

- 7.3.1 采用自动进样器进样，进样量为 1 mL。
- 7.3.2 按照与测定校准系列相同步骤（7.2.2）进行试样（6.2）测定。
- 7.3.3 4 种硫醚的标准色谱图及选择离子色谱图见图 1。

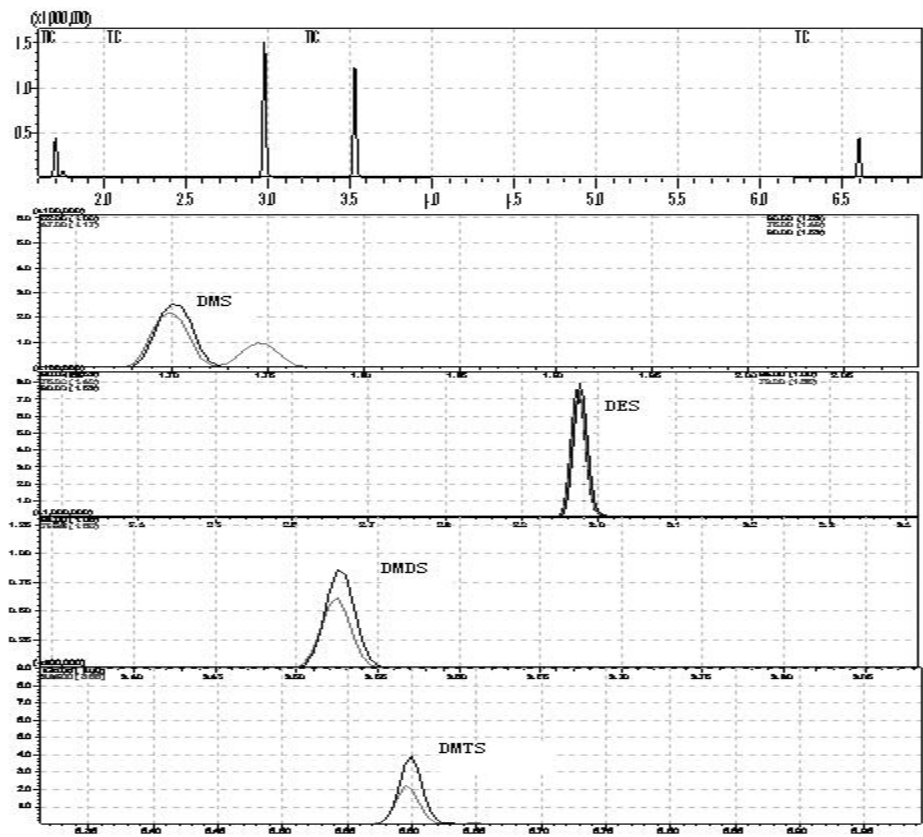


图 1 4 种硫醚类物质的标准色谱图及选择离子扫描色谱图

7.4 空白试样测定

按照与试样测定（7.3）相同步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性结果

根据样品中目标化合物的保留时间和特征离子进行定性。

8.2 定量结果

采用外标法定量，根据样品中目标化合物中定量离子色谱峰的峰面积，通过校准曲线定量。

8.3 结果表示

测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度与准确度

9.1 精密度

4家实验室分别对高纯水、水源水、出厂水及管网水进行加标实验，4种硫醚的加标浓度分别为5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 。二甲基硫醚的实验室内相对标准偏差分别为1.2%~11%，实验室间相对标准偏差范围4.6%~13%。二乙基硫醚的实验室内相对标准偏差分别为1.1%~7.2%，实验室间相对标准偏差范围5.4%~11%。二甲基二硫醚的实验室内相对标准偏差分别为1.2%~7.2%，实验室间相对标准偏差范围8.7%~14%。二甲基三硫醚的实验室内相对标准偏差分别为1.4%~9.7%，实验室间相对标准偏差范围5.0%~11%。

9.2 准确度

4家实验室分别对高纯水、水源水、出厂水及管网水进行加标实验，4种硫醚的加标浓度分别为5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 。二甲基硫醚、二乙基硫醚、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的回收率分别为77.3%~120%、77.7%~105%、81.4%~105%和80.5%~103%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.2 校准曲线

校准曲线绘制应与批样测定同时进行；校准曲线的相关系数 r^2 一般应大于或等于0.995。

10.3 平行样

平行双样测定结果相对偏差应符合GB/T 5750.3—2006规定。

10.4 基体加标

基体加标回收率范围满足GB/T 32465中的相关要求。
