

团 体 标 准

T/SATA 030—2022

水中硫醚和吡嗪类物质的测定 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法

Determination of sulfur ether and pyrazine compounds in
water by headspace solid phase microextraction-gas
chromatography - mass Spectrometry

2022-03-24 发布

2022-04-24 实施

深圳市分析测试协会 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 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	5
附 录 A（资料性附录）6 种目标化合物基本信息及检出限和测定下限.....	6
附 录 B（资料性附录）6 种目标化合物选择离子扫描总离子流图.....	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的附录A、附录B为资料性附录。

本文件由深圳市分析测试协会归口。

本文件主要起草单位：广东粤港供水有限公司、广东粤海水务股份有限公司。

本文件主要起草人：杨创涛、彭鹭、黄慧星、佟立辉、王樊、杨颖、路晓锋、韦雪柠、龙庆平、李秀虹、彭俊翔。

本文件为首次发布。

水中硫醚和吡嗪类物质的测定 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法

警告：本标准可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，使用者在应用本标准前应建立适当的安全和防护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本文件规定了同时测定水中二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和四甲基吡嗪的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法。

本文件适用于地表水及生活饮用水中二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和四甲基吡嗪的测定。

通过自动固相微萃取装置对水样进行富集后测定，当样品体积为10.0 mL时，本方法对各化合物的检出限为 4.32 ng/L~485 ng/L，测定下限为17.3 ng/L~ 1.94×10^3 ng/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

被测水样置于密闭的顶空瓶中，在 70 °C 条件下平衡 5 min，水样中的二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和四甲基吡嗪逸至上部空间，在气液两相中达到动态平衡。用固相微萃取法对气相中的二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和四甲基吡嗪进行萃取，用气相色谱-质谱联用仪分离测定，根据保留时间和特征离子定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为符合 GB/T 6682 标准的一级水。

4.1 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

4.2 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。

4.3 氯化钠 (NaCl)：分析纯，在马弗炉中 450 °C 烘烤 4 h，冷却至室温后装入干净的试剂瓶中密封保存。

4.4 标准溶液

4.4.1 标准储备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ (参考浓度)

可用标准物质配制，标准物质纯度大于95.0%，用甲醇(4.1)溶解，在-10 °C以下避光保存。也可直接购买市售有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

4.4.2 标准使用液：移取标准储备液(4.4.1)，用甲醇稀释至二甲基二硫醚和二甲基三硫醚为0.02 mg/L；吡嗪、四甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和2-乙基-5-甲基吡嗪的质量浓度为2.00 mg/L (参考浓度)。临用现配。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪：气相色谱部分具有分流和不分流进样口，可程序升温；质谱部分具有电子轰击电离(EI)源，四级杆或离子阱检测器。

5.2 全自动固相萃取装置：具有自动振荡和加热控温模块。

5.3 色谱柱：固定相为6%腈丙基苯基和94%二甲基聚硅氧烷的石英毛细管柱(60 m×0.25 mm×1.4 μm)，或相当者。

5.4 固相微萃取纤维：Carboxen/PDMS 纤维，或同级品。第一次使用前，应先置于进样口老化萃取纤维。老化温度为270 °C，老化时间为30 min，或者参考厂商建议的温度与时间。

5.5 样品瓶：20 mL 玻璃瓶，螺旋盖(带聚四氟乙烯涂层密封垫)。

6 样品

6.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 GB/T 5750.2 的相关规定采集样品。所有样品均采集平行双样。

用具有聚四氟乙烯瓶垫的棕色玻璃瓶采集样品。采样时，取水至满瓶，瓶中不可有气泡。样品分析后，如出现需要复测的情况，为减少异味物质的挥发损失，建议从未开封的备份样品中取样后进行测定。

6.2 样品的保存

地表水等不含余氯样品采集后，在4 °C下避光保存，24 h内完成分析。

生活饮用水样品采集后添加抗坏血酸除氯(每100 mL水样添加10 mg)，在4 °C下避光保存，24 h内完成分析。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 固相微萃取参考条件

7.1.1.1 样品制备条件：在20 mL顶空样品瓶中依次加入2 g氯化钠(4.3)、10.0 mL待测水样，摇匀后旋紧瓶盖，放在全自动固相微萃取样品盘中；

7.1.1.2 萃取条件：在加热温度 70 °C、振荡速度 400 rpm 条件下，萃取 10 min；

7.1.1.3 脱附解吸条件：在气相进样口中 250°C 脱附 2 min 进行检测。

7.1.2 气相色谱参考条件

7.1.2.1 进样口温度：250 °C；

7.1.2.2 进样方式：不分流进样；

7.1.2.3 载气流速：恒流，1.0 mL/min；

7.1.2.4 升温程序见表 1。

表 1 气相色谱升温程序

升温速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)
—	40	3.0
10	230	2.0

7.1.3 质谱参考条件

7.1.3.1 四级杆温度：150 °C；

7.1.3.2 离子源温度：230 °C；

7.1.3.3 传输线温度：280 °C；

7.1.3.4 电离能量：70 eV；

7.1.3.5 扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；

7.1.3.6 溶剂延迟时间：10.0 min。

7.1.3.7 选择离子模式 (SIM) 定量，选择离子检测参数见表 2，各目标化合物的总离子流图见附录 B。

表 2 选择离子检测参数

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
1	吡嗪	14.744	80	53
2	二甲基二硫醚	14.952	94	79, 45
3	2,6-二甲基吡嗪	19.316	108	67, 81
4	二甲基三硫醚	21.161	126	79, 45
5	2-乙基-5-甲基吡嗪	21.317	121	122
6	四甲基吡嗪	23.160	136	54, 95

7.1.4 仪器调谐

样品分析前，应按仪器说明书规定的校准化合物及程序进行调谐和检查，如不符合要求，则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源校准。

7.2 校准

7.2.1 校准曲线的绘制

分别吸取不同体积的标准使用液 (4.4.2)，用实验用水定容至 10.0 mL，制备至少 6 个浓度点的标准系列，目标化合物参考浓度如下：

二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的标准系列为 20.0、40.0、80.0、120、160 和 200 ng/L。吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和四甲基吡嗪的标准系列为 2.00×10^3 、 4.00×10^3 、 8.00×10^3 、 1.20×10^4 、 1.60×10^4 和 2.00×10^4 ng/L。

按照试样制备 (6.3) 相同操作步骤及仪器参考条件 (7.1) 进行分析。以标准系列溶液中目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物定量离子峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

7.3 测定

7.3.1 试样测定

取待测样品（7.1.1.1），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

7.3.2 空白试验

以实验用水代替样品，按照试样制备（7.1.1.1）相同操作步骤，制备空白试样，按照与试样测定（7.3.1）相同的操作步骤进行空白试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间（RT）、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比（Q）定性。样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均相对保留时间）的相对偏差应控制在±3%以内；目标物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在±30%以内。

8.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，外标法定量。样品中目标组分的质量浓度 ρ_i 按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{y-b}{a} \times f \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物i的质量浓度，ng/L；

y——测定信号值（峰面积）；

a——校准曲线方法的斜率；

b——校准曲线方法的截距；

f——稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果<10.0 ng/L 时，保留至小数点后2位；当测定结果≥10.0 ng/L时，保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

4家实验室对6种目标物低、中、高三个浓度水平的空白加标样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为1.3%~8.5%、0.6%~5.8%、1.6%~6.9%；实验室间相对标准偏差分别为1.8%~6.8%、0.7%~7.6%、0.5%~8.8%。

9.2 准确度

4家实验室对地表水和生活饮用水等样品进行低、中两个浓度水平的加标回收测定。地表水加标回收率范围分别为75.6%~118%、86.9%~118%；生活饮用水加标回收率范围分别为97.2%~122%、73.9%~111%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

每批样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限，否则应查明原因。

10.2 校准

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应小于 20%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

10.3 平行样的测定

每批样品应进行至少 10%的平行样品（不少于 1 个）测定。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行样的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.4 基体加标

每批样品应进行至少 10%的基体加标样（不少于 1 个）测定，加标量为样品含量的 0.5~2 倍，实际样品加标回收率应在 70%~130%以内。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(资料性附录)

6 种目标化合物基本信息及检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法的检出限和测定下限。

表 A.1 6 种目标化合物基本信息及检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS号	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	吡嗪	Pyrazine	290-37-9	473	1.89×10^3
2	二甲基二硫醚	Dimethyl Disulfide	624-92-0	4.32	17.3
3	2,6-二甲基吡嗪	2,6-Dimethylpyrazine	108-50-9	433	1.73×10^3
4	二甲基三硫醚	Dimethyl Trisulfide	3658-80-8	4.42	17.7
5	2-乙基-5-甲基吡嗪	2-Ethyl-5-methylpyrazine	13360-64-0	455	1.82×10^3
6	四甲基吡嗪	2,3,5,6-Tetramethylpyrazine	1124-11-4	485	1.94×10^3

附录 B
(资料性附录)
6 种目标化合物选择离子扫描总离子流图

图 B.1 给出了本方法 6 种目标化合物的选择离子扫描总离子流图。

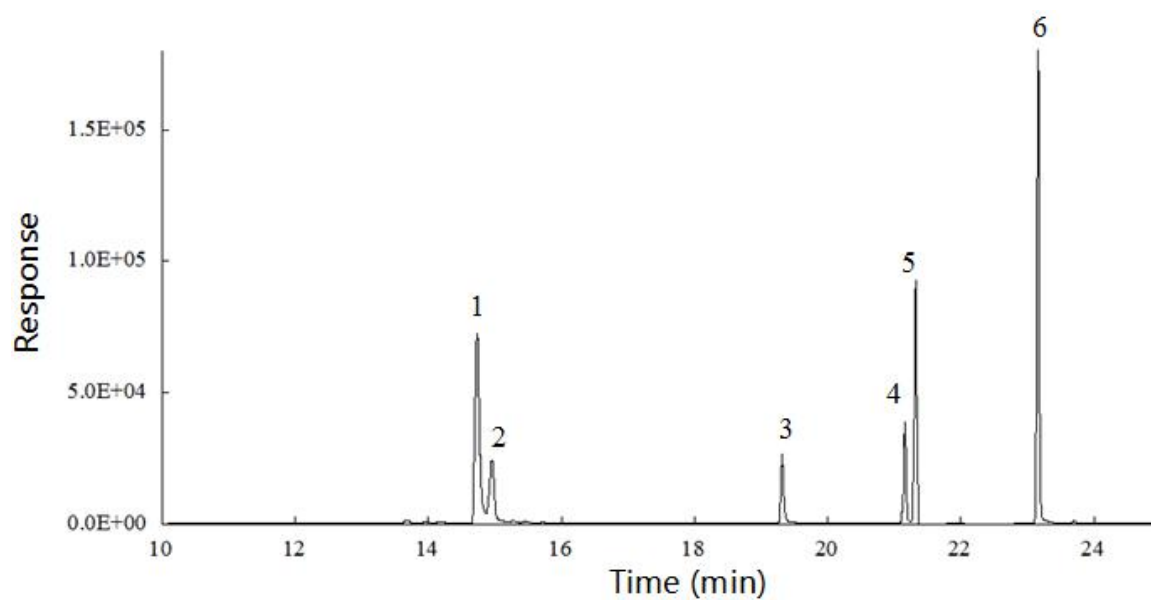


图 B.1 6 种目标化合物选择离子扫描总离子流图

注：1：吡嗪；2：二甲基二硫醚；3：2,6-二甲基吡嗪；4：二甲基三硫醚；5：2-乙基-5-甲基吡嗪；6：四甲基吡嗪。