

## 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中二甲氧基甲烷

陈国征, 林怡, 徐伟, 钱洪智

**摘要:** [目的] 建立吹扫捕集-气相色谱/质谱检测水中二甲氧基甲烷的方法。[方法] 利用吹扫捕集富集水中二甲氧基甲烷, 解吸后用气相色谱/质谱法测定, 选用特征离子外标法定量。[结果] 方法在试验浓度范围内线性良好( $r=0.9995$ ), 检出限为  $0.03 \mu\text{g/L}$ , 回收率为  $95.2\%\sim 99.3\%$ , 相对标准偏差为  $2.18\%\sim 3.87\%$ 。[结论] 该方法准确性好、灵敏度高, 适合于水中二甲氧基甲烷的检测。

**关键词:** 吹扫捕集-气相色谱/质谱法; 水; 二甲氧基甲烷

**Determination of Dimethoxymethane in Water by Purge-and-Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry** CHEN Guo-zheng, LIN Yi, XU Wei, QIAN Hong-zhi (Tongxiang Center for Disease Control and Prevention, Tongxiang, Zhejiang 314500, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

**Abstract:** [Objective] To establish a method for the determination of dimethoxymethane in water by purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). [Methods] The dimethoxymethane in water were purged and trapped, then desorbed and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. The external standard method applied characteristic ions for quantification. [Results] The linearity of the method was good under the experimental condition of dimethoxymethane ( $r=0.9995$ ). The detection limit was  $0.03 \mu\text{g/L}$ . The recovery rates were  $95.2\%\sim 99.3\%$ , and the relative standard deviations (RSD) were  $2.18\%\sim 3.87\%$ . [Conclusion] The purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry is a sensitive and accurate method for determination of dimethoxymethane in water.

**Key Words:** purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry; water; dimethoxymethane

二甲氧基甲烷, 又名甲缩醛, 分子式  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ , 是一种无色液体, 沸点  $44^\circ\text{C}$ , 有类似氯仿的气味, 对黏膜有刺激性, 有麻醉作用。吸入蒸气可引起鼻、喉刺激, 高浓度吸入会出现头晕等; 对眼有损害, 损害可持续数天; 长期皮肤接触可致皮肤干燥。二甲氧基甲烷是一种重要的化工原料, 它不仅可作为溶剂被广泛应用于化妆品、药品、家庭用品、橡胶工业、油漆、油墨等产品中; 还可作为柴油添加剂和汽油助溶剂, 显著改善柴油和汽油的燃烧特性。另外, 二甲氧基甲烷还可以作为生产高浓度甲醛以及聚甲醛产品的中间体<sup>[1]</sup>。二甲氧基甲烷在广泛应用的同时, 也对饮用水源造成了污染, 目前尚无关于水中二甲氧基甲烷检测方法的报道。吹扫捕集具有浓缩倍数高、可测定范围宽、无溶剂污染等优点, 其检测限在  $\mu\text{g/L}$  数量级, 是水中挥发性有机物富集的有效方法; 气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用技术能对多种组分同时进行定性定量分析。本研究拟建立吹扫捕集与 GC/MS 联用的方法, 对水中的二甲氧基甲烷进行检测, 本文报道该项研究结果。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

[作者简介] 陈国征 (1970—), 男, 学士, 副主任技师; 研究方向: 卫生检验; E-mail: txgz@163.com

[作者单位] 桐乡市疾病预防控制中心, 浙江 桐乡 314500

Agilent7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); Tekmar-9800 吹扫捕集仪配 Trap #9 捕集阱 (美国 Tekmar 公司);  $100 \mu\text{L}$  微量移液器 (德国 Eppendorf 公司); Human up900 超纯水系统 (韩国 Human 公司); 标准物质: 二甲氧基甲烷 (纯度  $97.5\%$ ), 购于上海安谱公司。

#### 1.2 标准溶液配制

称取适量的标准物质用纯水稀释至配制成浓度为  $100 \mu\text{g/L}$  标准使用溶液。准确吸取  $1.0$ 、 $2.0$ 、 $4.0$ 、 $6.0$ 、 $8.0$ 、 $10.0 \text{ mL}$  标准使用溶液分别滴加于 6 只  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用纯水稀释至刻度, 分别配制成浓度为  $1.0$ 、 $2.0$ 、 $4.0$ 、 $6.0$ 、 $8.0$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$  的标准系列。

#### 1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱为 DB-5MS ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.50 \mu\text{m}$ ); 柱流量为  $1.0 \text{ mL/min}$ ; 柱温为  $40^\circ\text{C}$ , 保持  $3 \text{ min}$ ;  $10^\circ\text{C/min}$  升至  $100^\circ\text{C}$ , 保持  $0 \text{ min}$ ;  $25^\circ\text{C/min}$  升至  $200^\circ\text{C}$ , 保持  $1 \text{ min}$ ; 进样口温度为  $250^\circ\text{C}$ ; 分流比为  $50:1$ 。

1.3.2 质谱条件 接口温度为  $260^\circ\text{C}$ ; 离子源温度为  $230^\circ\text{C}$ ; 四极杆温度为  $150^\circ\text{C}$ ; 电子倍增管电压为  $1100 \text{ V}$ ; 扫描离子范围为  $20\sim 260 \text{ m/z}$ ; 不作溶剂延迟。

1.3.3 吹扫捕集条件 以高纯氦气为吹扫气, 吹扫流量:  $40 \text{ mL/min}$ ; 吹扫时间:  $11 \text{ min}$ ; 吹扫温度:  $30^\circ\text{C}$ ; 干吹扫时间:  $1.0 \text{ min}$ ; 干吹扫流速:  $200 \text{ mL/min}$ ; 干吹扫温度:  $40^\circ\text{C}$ ; 解吸温度:  $250^\circ\text{C}$ ; 解吸流速:  $300 \text{ mL/min}$ ; 解吸时间:  $2 \text{ min}$ ; 烘

烤温度：270℃；烘烤流速：400 mL/min；烘烤时间：5 min；传输线温度：150℃。

1.4 样品采集与保存时间

按 GB/T 5750.8—2006 附录 A：A.4.1、A.4.2 挥发性化合物检测要求<sup>[2]</sup>进行样品采集与保存，分析时用注射器准确吸取 5.0 mL 样品测定；对于水源水，取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定。

2 结果

2.1 标准配制稀释液选择

二甲氧基甲烷溶于 3 倍质量的水<sup>[3]</sup>，因此采用纯水直接配制标准溶液。

2.2 吹扫捕集条件的选择

2.2.1 吹扫气体流速、吹扫时间 根据参考文献[4-7]和 EPA8260B 的测定挥发性化合物方法，本研究采用吹扫流速 40 mL/min，时间 11 min。

2.1.2 吹扫温度 设定吹扫流量为 40 mL/min，吹扫时间 11 min，取一定浓度标准溶液，分别在水温度为 5℃、15℃ 不加热条件，25℃、30℃、40℃ 加热条件下进行实验，测得二甲氧基甲烷特征离子峰面积分别为 7981、9536、11283、11346、11244。结果表明，在一定温度范围内，温度对二甲氧基甲烷吹扫效率影响明显，特征离子峰面积随着吹扫温度升高依次递增，当吹扫温度大于 25℃ 时，特征离子峰面积趋于恒定。因此，冷藏水样测定时应放置室温与标准溶液温度保持一致，当气温低于 30℃ 时，实验采用加热吹扫模式，温度为 30℃；当气温高于 30℃ 时，采用直接吹扫模式。

2.2.3 捕集、解吸条件 根据 Trap #9 捕集阱的吸附性能及耐高温的特点和参考文献[6-7]、EPA8260B 测定挥发性化合物方法，实验采用捕集温度 35℃，解吸温度 250℃，解吸流速 300 mL/min，解吸时间 2 min。

2.3 扫描离子范围选择

分别在离子范围 20~260 u、30~260 u、35~260 u 时对标准溶液进行全扫描。结果发现，当扫描离子下限为 30、35 u 时，由于二甲氧基甲烷特征离子的流失，标准溶液与美国国家标准与技术研究院 (NIST) 谱库中标准图谱的匹配度分别为 42% 和 63%，而在 20~260 u 时匹配度达 90%，故选择扫描离子范围 20~300 u。

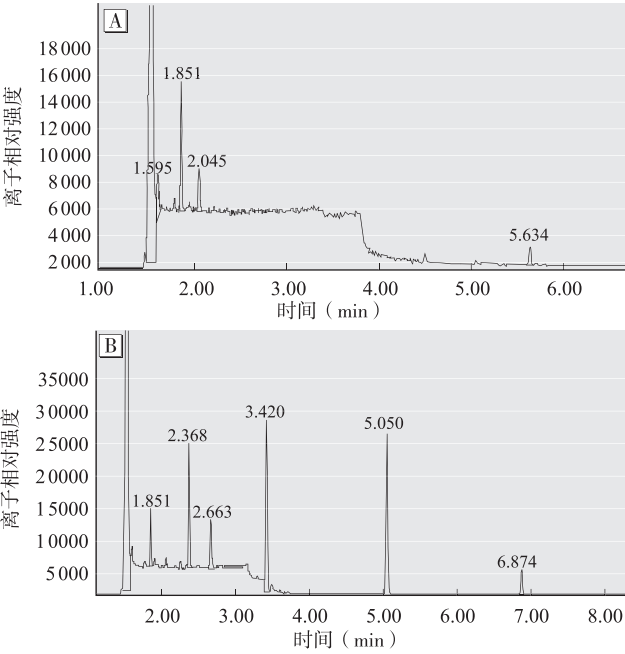
2.4 目标化合物定性

分别取标准溶液和某末梢水样，按上述实验条件测定，得到标准物质与样品中目标化合物总离子流图和质谱图，见图 1、图 2，其特征离子相对强度见表 1。由图、表可知，标准溶液中二甲氧基甲烷和末梢水样中目标化合物出峰时间均为 1.851 min，标准质谱中相对强度大于 10% 特征离子和分子离子均出现在目标化合物中，目标化合物中大于 10% 特征离子和分子离子均在标准物质相对离子强度的 +20% 间<sup>[2]</sup>，同时结合 NIST 质谱数据库系统检索，与 NIST 谱库中标准图谱对照匹配度为 90%，因此可确定是同一化合物。

2.5 定量离子的选择

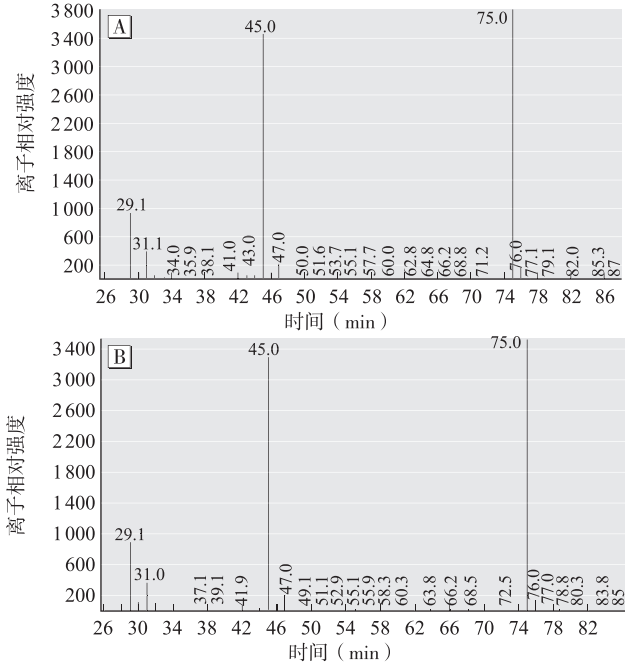
在不进样状态下，按上述实验条件进行一次空运行，以特征离子 75、45、29 为提取离子，比较空白背景、标准物质提取

离子色谱图，见图 3、图 4。空白背景在二甲氧基甲烷出峰时间三种特征离子均无产生，而标准物质中特征离子 75 峰面积最大，见表 1。故选择特征离子 75 为第一定量离子，特征离子 45、29 为第二定量离子。



[注] A：二甲氧基甲烷标准溶液；B：某末梢水。

图 1 总离子流图

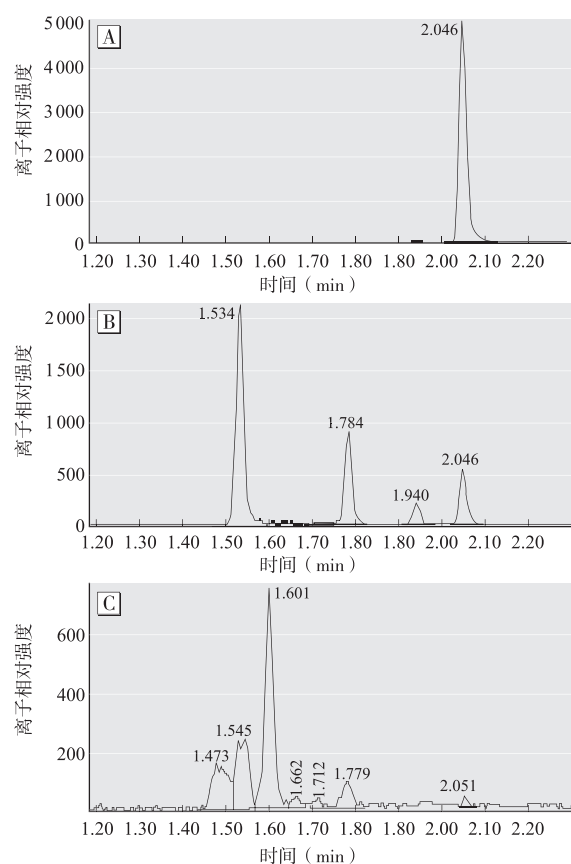


[注] A：二甲氧基甲烷标准溶液；B：某末梢水。

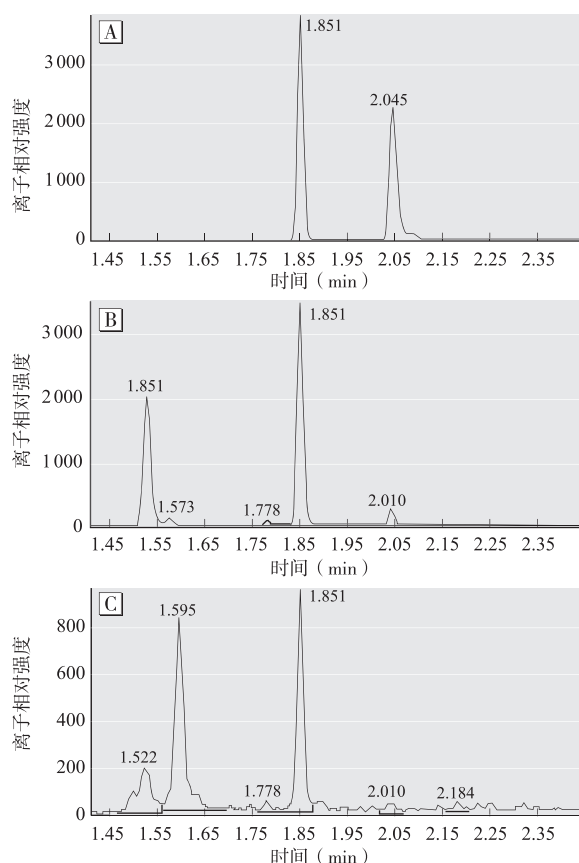
图 2 质谱图

表 1 特征离子相对强度

| 物征离子 | 标准物质  |          | 目标化合物 |          |
|------|-------|----------|-------|----------|
|      | 峰面积   | 相对强度 (%) | 峰面积   | 相对强度 (%) |
| 75   | 3 503 | 100.00   | 3 450 | 100.00   |
| 45   | 3 231 | 92.20    | 3 114 | 90.30    |
| 29   | 952   | 27.20    | 969   | 28.10    |
| 31   | 394   | 11.20    | 363   | 10.50    |
| 76   | 140   | 3.99     | 126   | 3.65     |



[注] A: 离子 75; B: 离子 45; C: 离子 29。  
图 3 空白背景特征离子提取色谱图



[注] A: 离子 75; B: 离子 45; C: 离子 29。  
图 4 标准溶液特征离子提取色谱图

## 2.6 标准曲线和检出限

在上述选定的实验条件下进样分析测定标准系列,以二甲氧基甲烷特征离子峰面积响应值对质量浓度进行线性回归,其标准曲线方程为 $\hat{y}=2\,795.5x+804.87$ ,相关系数 $r=0.999\,5$ ,以3倍噪音信号所对应浓度计算检出限为 $0.03\,\mu\text{g/L}$ 。

## 2.7 回收率与精密度

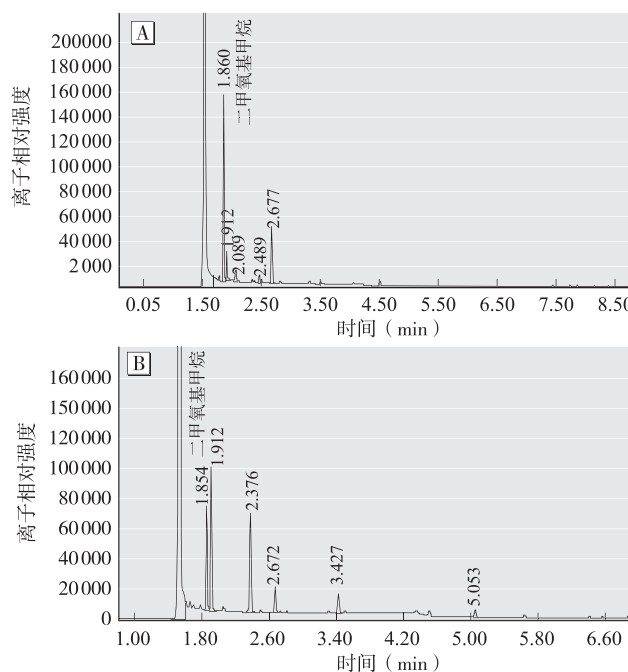
取某地末梢水样,分别加入高、中、低3个浓度的二甲氧基甲烷标准溶液,在与标准系列测定相同条件下连续进行6次测定,其相对标准偏差为 $2.16\%\sim 3.87\%$ ,回收率为 $95.2\%\sim 99.3\%$ ,结果见表1。实验结果表明,该方法具有良好的精密度和准确度。

表 2 方法的回收率与精密度

| 加标浓度<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 本底值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 测定值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对标准偏差<br>(%) | 平均回收率<br>(%) |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| 1.0                         | 1.17                       | 2.09~2.15                  | 3.87          | 95.2         |
| 4.0                         | 1.17                       | 4.98~5.16                  | 2.26          | 97.6         |
| 8.0                         | 1.17                       | 9.03~9.28                  | 2.18          | 99.3         |

## 2.8 实际样品分析

应用本方法对不同水样进行监测,测得二甲氧基甲烷含量为 $0.85\sim 23.7\,\mu\text{g/L}$ ,以下是2份不同水样的总离子流图,见图5。



[注] A: 某水源水; B: 某出厂水。

图 5 总离子流图

## 3 讨论

二甲氧基甲烷得到广泛应用的同时,可对水源造成污染,目前尚无关于水中二甲氧基甲烷检测的国家标准及其他检测方法的报道。本实验根据二甲氧基甲烷沸点低、易挥发的特点,采用吹扫捕集作为前处理技术,与GC/MS联用,具有简单快速、富集效率高、准确度好,灵敏度高的优点,非常适合水中二甲氧基甲烷检测的需要。

• 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

## 参考文献:

- [1] 傅玉川, 孙清, 沈俭一, 等. 甲缩醛的合成与重整制氢[J]. 催化学报, 2009, 30(8): 791-800.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [3] 李正清. 甲醇新一代衍生产品甲缩醛[J]. 甲醇与甲醛, 2006(4): 29-34.
- [4] 许瑛华, 朱炳辉, 杨业, 等. 吹扫捕集-气相色谱法测定生活饮用水中挥发性有机物[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 644-646.
- [5] 罗添, 周志荣, 林少彬, 等. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J]. 卫生研究, 2006, 35(4): 504-507.
- [6] 郑能雄, 林华影, 柯华, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中 62 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(6): 1268-1489.
- [7] 张艳萍, 肖兵, 丁国清, 等. 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中 15 种挥发性卤代烃的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2187-2188.

(收稿日期: 2012-07-02)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 王晓宇; 校对: 郭薇薇)

## 【精彩预告】

## 电焊作业环境职业危害因素检测与防护

袁伟明, 宾平凡, 邢鸣鸾, 等

为了检测电焊作业环境主要职业病危害因素, 提出切实可行的防护对策, 研究人员于 2011 年抽取不同焊接行业 16 家(次)企业, 对焊接作业环境进行职业病危害因素检测。结果显示手工电焊作业环境中, 噪声平均值 85.6 dB(A), 超标率 71.4%; 锰及其化合物平均值 0.13 mg/m<sup>3</sup>, 超标率 40%; 电焊烟尘平均值 3.18 mg/m<sup>3</sup>, 超标率 20%。气体保护焊环境中, 锰及其化合物平均值 0.03 mg/m<sup>3</sup>, 超标率 60%; 噪声平均值 84.5 dB(A), 超标率 45.5%; 电焊烟尘平均值 2.28 mg/m<sup>3</sup>, 超标率 30%。一氧化氮、二氧化氮、臭氧、一氧化碳、紫外线等职业病危害因素在手工电焊和气体保护焊环境中均有检出, 但均未超标。气体保护焊和手工电焊作业环境中, 超细粒子浓度与焊接点距离、焊工工作时间和风速有关。研究说明企业除加强全面通风和局部通风外, 采取有效的个体防护措施十分重要。对超细粒子的防护主要是佩戴安装有超细过滤棉的口罩。

此文将于近期刊出, 敬请关注!

## 上海市居民膳食中稀土元素暴露水平评估

王李伟, 李洁, 田明胜, 等

为了了解上海市市售食品中稀土的污染水平, 以及人群膳食的稀土摄入量, 研究人员采取分层随机抽样的方法在批发市场、卖场超市、集贸市场等采集市售粮食、肉类、水产品、蔬菜、蛋类、茶叶等样品, 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法检测食品中的稀土元素, 结合相应食品消费量数据, 应用概率评估法对食品中稀土元素的暴露量进行评估。结果显示市售粮食、蔬菜、肉类、水产品、蛋类、茶叶等食品样品中稀土元素(以总量计)检出率为 60.0%~100.0%, 平均值为 30.0~1050.0 μg/kg; 概率评估法得出: 人群从食品中摄入稀土的均值为 108.73 μg/d、第 95 百分位数值为 245.00 μg/d, 分别占每日容许摄入量的 1.93%和 4.82%。研究结果说明, 总体而言上海市居民通过粮食、肉类、水产品、蔬菜、蛋类、茶叶等食品的稀土元素摄入量是安全的。

此文将于近期刊出, 敬请关注!