

硫化物甲基化法

1 原理

硫化物在四氟硼酸银 (AgBF_4) 和碘甲烷 (MeI) 的存在下，噻吩硫和硫醚硫可以被转化为甲基锍盐，从而具有强极性，可以在质谱中增强硫化物的响应。

2 试剂与材料

试剂：四氟硼酸银、碘甲烷、二氯甲烷

材料：取样器（进口款），2 mL 色谱瓶，铝箔纸，玻璃毛细管。

3 操作方法

在 2 mL 色谱瓶中，取含硫样品约 20 mg，然后使用进口取样器加 AgBF_4 一平勺，然后加碘甲烷 1 mL，为促进溶解可以加入适量二氯甲烷，盖上盖子后，使用铝箔纸将其完全包裹，然后静置反应 12~72 h。

4 产物分析方法

质谱分析时，使用玻璃毛细管点样取 1~3 次，然后用甲苯/甲醇 1:1 的溶剂稀释至 1 mL，然后在 ESI(+)条件下进行分析。

注意，由于甲基锍盐极性很强且难以清洗，建议使用 FT-ICR MS 进行产物分析，如果使用 Orbitrap MS 分析则需要完成质谱分析后，拆除电离源和离子传输管进行清洗。另外完成甲基化产物分析后，空白需要采集 ESI(-)模式的谱图，因为甲基化试剂容易产生 AgI_2^- 离子 (m/z 360.714584 和 m/z 362.714248)，特征是在 m/z 360 和 362 处出现几乎等高的两个峰。由于 AgI 在氨水中的溶解性较好，在添加氨水的分析中该峰会显著影响 ESI(-)的谱图采集。如果需要将该峰清洗干净，可以考虑用 2 mL 氨水缓慢注入管路，然后使用 2 mL 超纯水缓慢注入清洗。

5 安全风险点及防护措施

5.1 安全风险点

(1) 操作不当可能导致二氯甲烷等溶剂与皮肤接触，佩戴的丁腈手套也会被二氯甲烷渗透，二氯甲烷会刺激皮肤，导致红肿、疼痛，严重时可能引发肿胀；

(2) 操作不当可能导致 AgBF_4 等与皮肤直接接触，佩戴的丁腈手套也会被 AgBF_4 渗透，四氟硼酸银具有较强腐蚀性，接触皮肤或眼睛会引发灼伤，长时间不处理会生成难清理黑色物质附着于皮肤表面，堵塞毛孔导致局部皮肤溃烂。

5.2 防护措施

穿戴实验服，佩戴手套，在通风橱中进行实验。当试剂和皮肤发生接触时，应立即用大量清水冲洗，严重时须就医。

中国石油大学(北京)石油与环境化学实验室