



吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中5种臭味物质含量

刘小华 叶英 袁宁 詹松

(岛津分析中心, 广州, 510010)

摘要 本文建立了吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中5种臭味物质含量的方法。本方法样品处理简单, 检测灵敏度高, 方法重现性好, 标准曲线线性良好, 相关系数均大于0.999。

关键词 三重四极杆气质联用仪, 吹扫捕集, 臭味物质。

近年来, 世界范围内饮用水臭味事件不断发生, 水中臭味物质成为关注的热点。研究发现, 国外饮用水臭味物质大多数是微生物代谢物, 如2-甲基异茨醇(2-MIB)和土臭素(GSM)等, 这类物质的臭阈值浓度(OTC)极低, 约为 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。我国的水污染比较严重, 水中致臭物质的组成要复杂得多。除了Geosmin和2-MIB外, 还有流入江河湖库的污染物和厌氧分解产物中的致臭物质, 如硫醇、硫醚类化合物等。

随着人们生活水平不断提高, 城镇居民对饮用水质量要求越来越高, 水体异味问题已经逐步引起人们的重视, 由于营养物质过剩, 导致淡水生态系统的平衡遭到破坏, 藻类生长过剩, 不断分泌和产生出各种具有异味的次生代谢产物, 严重影响饮用水水质。我国的《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)明确规定饮用水中MIB和GSM不得超过 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭味同时被列为出厂水、管网水的必测项目。

由于水中致臭物质的臭阈值浓度(OTC)极低并且致臭物质组成非常复杂, 因而对水中致臭物质的定性定量分析比较困难。本文采用岛津GCMS-TQ8030测定水中的臭味物质, 具有抗干扰能力强、准确、灵敏度高等优点, 能够有效监控水中臭味物质含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津GCMS-TQ8030.P&T装置; O.I. Eclipse4660+4552自动进样器。试剂: 甲醇(P&T级)、超纯水。

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm); 进样口温度: 200 °C; 柱温程序: 40 °C(2 min)以 $8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至110 °C(1 min), 再以 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至220 °C(10 min); 线速度: $36.1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (恒线速度方式); 分流比: 5:1; 离子源温度: 220 °C; 色谱质谱接口温度: 240 °C; 扫描范围: 40—200 m/z; 采集模式: FASST(MRM/SCAN同时采集)

1.3 P&T条件

捕集阱: Trap#10(Tenax, Silica gel, CMS); 样品体积: 5 mL; 样品温度: 40 °C; 吹扫流量: $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 吹扫时间: 11 min; 解析预热温度: 180 °C; 解析温度: 190 °C; 解析时间: 1 min; 烘焙温度: 210 °C; 烘焙时间: 25 min。

2 结果讨论

2.1 标准谱图

吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中甲硫醚、二甲基二硫、异佛尔酮、2-甲基异茨醇、土臭素等5种臭味物质的TIC图见图1。

2.2 标准曲线

配制浓度分别为0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液(异佛尔酮浓度为0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂为超纯水), 取5 mL标准溶液进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 以MRM&SCAN方式采集, 各组分线性相关系数、监测离子见表1。

2.3 精密度实验

平行取5份空白样品, 分别添加适量的5种臭味物质混合标准溶液, 添加浓度为 $0.005 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (异佛尔酮浓度为 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 取5 mL进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 并用GC-MS/MS进行测试, 考察方法的重复性, 测定结果见表2。

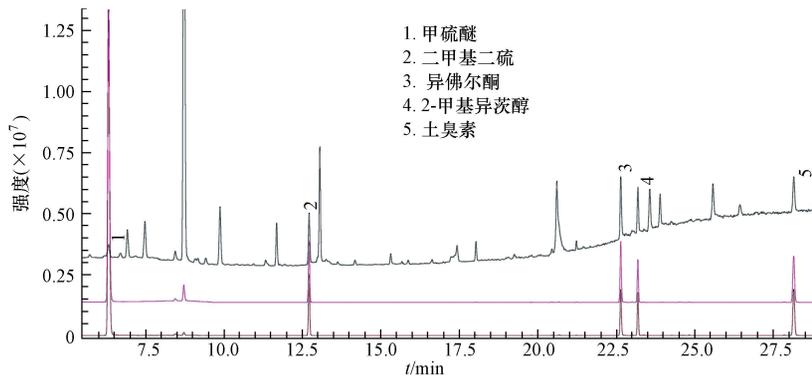
图 1 5 种臭味物质的 TIC 图($2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

表 1 5 种臭味物质相关系数、目标离子和参考离子

No.	化学名称	保留时间/ min	相关系数	目标离子对 (m/z)	碰撞能量 CE/V	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 CE/V
1	甲硫醚	6.326	0.9992	62.0>47.0	12	62.0>46.0	10
2	二甲基二硫	12.736	0.9999	94.0>79.0	12	94.0>61.0	10
3	异佛尔酮	22.664	0.9997	82.0>54.0	8	82.0>39.0	12
4	2-甲基异茨醇	23.213	0.9993	95.1>67.0	12	95.1>55.0	18
5	土臭素	28.202	0.9995	112.1>97.0	14	112.1>83.0	12

2.4 检出限

根据 $0.005 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标样数据(异佛尔酮浓度为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),以 3 倍信噪比计算 5 种臭味物质的检出限(LOD),计算结果如表 2 所示。

表 2 峰面积重复性($n=5$)

化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	平均值	RSD/%	LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
甲硫醚	1711	1513	1623	1679	1696	1644	4.9	0.2
二甲基二硫	49063	48381	46386	45442	43482	46551	4.8	0.05
异佛尔酮	8917	9369	8642	8798	8611	8867	3.5	11.6
2-甲基异茨醇	2526	2602	2580	2565	2458	2546	2.2	0.2
土臭素	4577	4683	4581	4575	4608	4605	1.0	0.4

2.5 回收率实验

平行取 3 份空白样品,分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液,添加浓度分别为 $0.005, 0.01, 0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (异佛尔酮浓度为 $0.5, 1, 2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),取 5 mL 进样,按上述条件进行吹扫捕集,并用 GC-MS/MS 进行测试,考察方法回收率,测定结果见表 3。

表 3 添加回收率($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

	空白值	加标量 0.005		加标量 0.01		加标量 0.02	
		测试值	回收率/%	测试值	回收率/%	测试值	回收率/%
甲硫醚	0.0077	0.0121	87.2	0.0196	119	0.0302	112.4
二甲基二硫	0.0006	0.0061	110.6	0.0120	114.1	0.0225	109.7
异佛尔酮	0.0362	0.6056 ^{a)}	113.9	1.1084 ^{b)}	107.2	2.2080 ^{c)}	108.6
2-甲基异茨醇	0.0000	0.0057	114.4	0.0117	116.6	0.0236	118.2
土臭素	0.0000	0.0059	117	0.0120	119.7	0.0228	113.8

注:a)、b)、c)分别为异佛尔酮加标 $0.5, 1, 2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时测量浓度值。

2.6 样品测试

取 5 mL 样品,按照上述条件进行吹扫捕集,并用 GC-MS/MS 进行测试,得到样品的色谱图见图 2,测试结果见表 4。

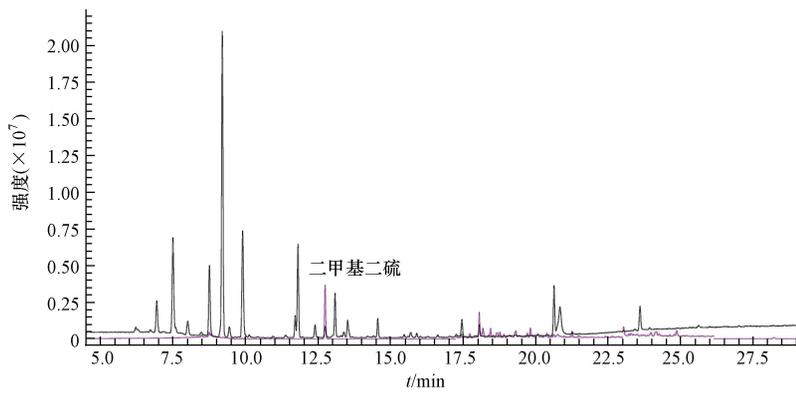


图2 样品 TIC 图

表4 样品测试

	组分名称	保留时间/min	含量/(ng·L ⁻¹)
1	甲硫醚	6.326	N.D
2	二甲基二硫	12.736	98.0
3	异佛尔酮	22.664	N.D
4	2-甲基异茨醇	23.213	N.D
5	土臭素	28.202	2.5

注:N.D 为未检出

3 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合 OI 吹扫捕集检测水中的 5 种臭味物质,在 0.005—0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (异佛尔酮为 0.5—20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 范围内标准曲线线性良好,相关系数均在 0.999 以上,方法回收率在 87.2%—119.7%之间,平行处理 5 份水加标样品并测试,峰面积的相对标准偏差均小于 5.0%,精密度良好.本方法操作简单,可有效地检测水中的臭味物质含量.