

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022081804

吕建霞, 赵一哲, 吴一荻, 等. 箭型固相微萃取技术与 GCMSMS 联用方法用于水中异味化合物的检测[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 1007-1016.

LYU Jianxia, ZHAO Yizhe, WU Yidi, et al. SPME Arrow combined with GCMSMS for determination of odor compounds in water[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (3): 1007-1016.

箭型固相微萃取技术与 GCMSMS 联用方法用于水中 异味化合物的检测

吕建霞* 赵一哲 吴一荻 蒋力维 杨哲

(国家毒品实验室北京分中心, 北京, 100164)

摘要 箭型固相微萃取技术是近几年发展起来的一项新型样品前处理技术, 灵敏度高, 机械性能好, 无需使用有机溶剂, 利用该技术对生活饮用水中的异味物质进行富集, 然后通过三重四极杆气质联用系统进行高通量筛查和定量分析. 对萃取过程中的萃取温度、萃取时间、进样口解吸的深度等影响因素进行了优化. 发现萃取头在进样口进行解吸时插入的深度对解吸速度和效率有显著的影响. 采用优化的参数建立了 57 种异味物质的定量测定方法. 方法验证结果显示, 该方法灵敏度高, 相比于传统的固相微萃取方法, 检测限下降 1 个数量级; 方法准确度高, 所有化合物的线性良好, 线性相关系数能达到 0.99 以上; 方法重复性很好, 实际水样加标水平 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 重复测定 10 次, 所有化合物的 RSD 值均小于 20%, 90% 以上的化合物 RSD 小于 10%. 该方法各项性能均满足生活饮用水异味物质的检测要求, 并且用于实际水样加标检测, 无基质干扰的情况.

关键词 箭型固相微萃取, 异味物质, 顶空萃取, 自动化样品前处理, 气相色谱质谱联用.

SPME Arrow combined with GCMSMS for determination of odor compounds in water

LYU Jianxia* ZHAO Yizhe WU Yidi JIANG Liwei YANG Zhe

(National Anti-Drug Laboratory Beijing Regional Center, Beijing, 100164, China)

Abstract A novel solid-phase microextraction (SPME Arrow) system has been recently employed for sample pretreatment. It is a solvent-free microextraction technique with high sensitivity and reliable mechanical properties. In this study, the odor substances in drinking water were enriched by SPME-Arrow, followed by high-throughput screening and quantitative analysis through gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GCMSMS). Parameters influencing the extraction process, such as desorption depth of injection port, extraction time and temperature were carefully optimized. It was found that the insertion depth of SPME-Arrow at the injection port had a significant impact on the desorption speed and efficiency. A quantitative method for the determination of 57 odor substances was established based on the optimized parameters. Results showed that, compared to the conventional SPME method, this method had better sensitivity and improved the detection limit by one order of magnitude. This method also showed high accuracy and good linearity for each analyte with the values of linear correlation coefficient higher than 0.99. Ten replicate analyses of actual drinking water samples with a final internal standard concentration of

2022 年 8 月 18 日收稿 (Received: August 18, 2022).

* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: ljx19801128@sina.com

10 ng·L⁻¹ provided reproducible results on the basis of average relative standard deviation (RSD) values. The RSD values for 90% of the analytes were lower than 10%, meanwhile those of the rest were all lower than 20%. There exhibited no matrix interference in the detection of spiked actual water samples. In general, the novel method meets the requirements for the enrichment and detection of odor substances in drinking water.

Keywords SPME Arrow, odor substances, headspace extraction, automatic sample pretreatment, gas chromatography-mass spectrometry.

水体富营养化导致水体异味(off-flavor)是一个严重且普遍存在的环境问题. 异味将直接对饮用水和水产品的质量造成影响, 并最终危害到饮用水和水产品的品质, 造成消费者不安全感感和渔业经济损失, 因此水体中的异味物质研究受到越来越多的关注. 水体中最常见的两种异味物质是土臭素(geosmin)和 2-甲基异茨醇(2-methylisoborneol, 2-MIB), 这两种物质已经得到了较多的研究, 在生活饮用水卫生标准^[1]中也规定了限量值. 但随着工业的发展和各种环境问题的爆发, 仅仅关注这两种异味物质是不够的. 其他的水体异味, 如土霉味、氯味、草木味、沼气味、芳香味、鱼腥味、药水味及化学品味等也需要引起我们的关注. 了解水体中异味物质的种类、分布和浓度水平是判断异味物质来源、采取针对性控制措施的基础, 因此建立准确可靠并且可同时分析多种异味物质的方法十分必要.

由于异味物质的嗅觉阈值极低, 例如, 土臭素和 2-甲基异茨醇的嗅觉阈值分别为 5—10 ng·L⁻¹ 和 1—10 ng·L⁻¹, 因此需要高效的样品前处理和高灵敏度的检测方法. 样品富集方法目前用的比较多的有吹扫捕集法^[2-3]、分散固相萃取法^[4]、闭环捕集^[5-6]、液液萃取^[7-8]、固相萃取^[9-10]、搅拌棒吸附萃取^[11-12]等. 这些方法大多费时费力, 需要用到有机溶剂, 前处理设备如果管路多, 容易存在样品残留, 引起交叉污染的状况. 而 20 世纪 80 年代发展起来的固相微萃取技术由于其富集能力强, 无需使用有机溶剂而深受广大科研工作者的青睐, 越来越多的应用于水中异味物质的分析检测^[13-17]. 2016 年, 我国颁布了国家标准检测方法《GB/T 32470—2016 生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异茨醇检验方法》^[18]. 该方法采用固相微萃取技术吸附样品中的土臭素和 2-甲基异茨醇, 顶空富集后用气质联用仪进行分离、测定. 但是手动固相微萃取, 耗时长, 每天能够检测的样品数量非常少, 特别不利于大批量样品的检测, 并且萃取头寿命较短.

本研究中采用新的箭型固相微萃取(SPME Arrow)技术对水中的异味物质进行在线富集, 涂层体积更大, 加大了吸附容量, 从而大大提高了富集倍数, 进而提高了方法的灵敏度. 异味物质的检测技术方面, 目前大多采用气相色谱-单四极杆质谱进行检测, 检测的目标物种类比较少, 不能满足当前水中异味物质多样化的检测需求, 并且对复杂基质中的目标物检测存在基质干扰的情况. 本方法采用气相色谱-三重四极杆质谱对异味物质进行检测, 提高了方法对复杂基质的抗干扰能力. 选取了 57 种常见的异味物质作为目标物, 优化了萃取过程中对萃取效率有显著影响的关键参数, 建立水体中多种异味物质的高效、稳定、全自动的 SPME Arrow-气相色谱/三重四极杆质谱联用分析方法.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器

PAL3 自动样品前处理平台, 包含孵化炉、SPME Arrow 老化模块、加热磁力搅拌模块(瑞士 CTC Analytics 公司); Agilent 7890B/7000D 三重四极杆气质联用系统, 配备 EI 源(美国 Agilent 公司).

1.2 标准品与试剂

异味物质标准品(固体标准品或溶液, 上海安谱实验科技股份有限公司, 标准品物质名称详见表 1); 氯化钠, 乙酸, 碳酸钠, 均为优级纯(国药集团); 甲醇, 色谱纯(美国 Merck 公司); 所用实验用水为现制备的超纯水.

1.3 样品前处理参数

取 5.0 mL 水样, 加入 1.0 g 氯化钠, 置于 20 mL 螺口顶空瓶中. 旋紧瓶盖, 置于顶空样品盘中, 待测定.

萃取前, 将样品置于 40 °C 下孵化 3.0 min, 然后将样品转移到加热磁力搅拌模块中, 将 SPME Arrow 伸入样品上方顶空气相中, 在 40 °C 下顶空萃取 30.0 min, 最后在进样口解吸 5.0 min.

表 1 57 种化合物保留时间、名称、CAS、定量离子对

Table 1 Retention time, name, CAS, quantitative ion pair of 57 compounds

序号 No.	保留时间/min RT	英文名称 Name	中文名称 Name	CAS	定量离子对 Quantitative ion pair
1	2.94	1-Propanethiol	1-丙硫醇	107-03-9	76.0 -> 42.0
2	3.16	1-Bromopropane	1-溴丙烷	106-94-5	122.0 -> 43.0
3	4.87	<i>n</i> -Valeric aldehyde	正戊醛	110-62-3	44.0 -> 43.0
4	4.47	2,3-Butandione	2,3-丁二酮	431-03-8	86.0 -> 43.0
5	6.20	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	94.0 -> 79.0
6	6.63	β -Pinene	β -蒎烯	127-91-3	93.0 -> 93.0
7	6.79	Diethyl carbonate	碳酸二乙酯	105-58-8	91.0 -> 63.0
8	6.81	<i>n</i> -Amylformate	甲酸正戊酯	638-49-3	70.0 -> 42.0
9	7.20	Isoamyl methyl ketone	甲基异戊酮	110-12-3	43.0 -> 43.0
10	7.91	Cumene	异丙苯	98-82-8	105.0 -> 77.0
11	8.52	Cineole	桉叶素	470-82-6	139.0 -> 43.0
12	8.25	Pyridine	吡啶	110-86-1	79.0 -> 52.0
13	8.63	Pyrazine	吡嗪	290-37-9	80.0 -> 53.0
14	9.43	<i>p</i> -Cymene	对伞花烃	99-87-6	119.0 -> 119.0
15	9.62	Terpinolene	萜烯	586-62-9	136.0 -> 121.0
16	9.59	pyrimidine	嘧啶	289-95-2	80.0 -> 53.0
17	9.82	Cyclohexanone	环己酮	108-94-1	98.0 -> 55.0
18	9.90	1,3-Diethylbenzene	1,3-二乙苯	141-93-5	105.0 -> 77.0
19	10.29	2,5-Dimethylpyrazine	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	108.0 -> 108.0
20	10.37	4- <i>tert</i> -Butyltoluene	4-叔丁基甲苯	98-51-1	133.0 -> 105.0
21	10.42	1,2,3-Trimethyl benzene	1,2,3-三甲基苯	526-73-8	105.0 -> 105.0
22	10.42	<i>tert</i> -Amylbenzene	叔戊苯	2049-95-8	91.0 -> 91.0
23	10.51	Anisole	苯甲醚	100-66-3	108.0 -> 108.0
24	10.53	<i>n</i> -Butyl glycidyl ether	正丁基缩水甘油醚	2426-08-6	57.0 -> 57.0
25	11.48	Pentyl valerate	戊酸戊酯	2173-56-0	85.0 -> 57.0
26	12.61	Acetylacetone	丙酮基丙酮	110-13-4	99.0 -> 99.0
27	13.02	2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	24683-00-9	124.0 -> 94.0
28	13.04	N,N-Dimethylacrylamide	N,N-二甲基丙烯酰胺	2680-03-7	98.0 -> 42.0
29	13.23	Linalool	芳樟醇	78-70-6	93.0 -> 93.0
30	13.83	Isoborneol acetate	乙酸异冰片	125-12-2	136.0 -> 121.0
31	13.93	2-Methylisoborneol	2-甲基异莰醇	2371-42-8	108.0 -> 93.0
32	14.44	<i>L</i> -Menthol	L-薄荷醇	2216-51-5	81.0 -> 81.0
33	14.44	Dicyclohexylamine	二环己基胺	101-83-7	138.0 -> 55.0
34	14.45	<i>trans</i> -2-Decenal	反-2-癸烯醛	3913-81-3	55.0 -> 55.0
35	15.64	4-Ethylbenzaldehyde	4-乙基苯甲醛	4748-78-1	134.0 -> 105.0

续表 1

序号 No.	保留时间/min RT	英文名称 Name	中文名称 Name	CAS	定量离子对 Quantitative ion pair
36	15.67	Naphthalene	萘	91-20-3	128.0 -> 128.0
37	16.31	Perillaldehyde	紫苏醛	18031-40-8	122.0 -> 79.0
38	16.44	Ethyl salicylate	水杨酸乙酯	118-61-6	120.0 -> 92.0
39	16.65	Anethole	茴香脑	104-46-1	148.0 -> 105.0
40	16.69	Geosmin	土臭素	16423-19-1	112.0 -> 97.0
41	16.79	2-Chlorophenol	2-氯酚	95-57-8	128.0 -> 64.0
42	16.87	α -Ionone	2-紫罗兰酮	127-41-3	121.0 -> 77.0
43	16.91	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	142.0 -> 142.0
44	16.93	Guaiacol	愈创木酚	90-05-1	109.0 -> 81.0
45	17.42	2,6-Dimethylphenol	2,6-二甲基苯酚	576-26-1	107.0 -> 77.0
46	17.53	<i>p</i> -Ethylaniline	对乙基苯胺	589-16-2	106.0 -> 106.0
47	19.19	Methyl cinnamate	肉桂酸甲酯	103-26-4	131.0 -> 103.0
48	19.51	2,6-Dichlorophenol	2,6-二氯苯酚	87-65-0	164.0 -> 63.0
49	20.07	2,4-Dichlorophenol	2,4-二氯苯酚	120-83-2	162.0 -> 162.0
50	21.12	Dihydrojasmonic acid methyl ester	二氢茉莉酸甲酯	24851-98-7	153.0 -> 97.0
51	21.81	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯酚	88-06-2	196.0 -> 97.0
52	22.41	4-Chlorophenol	4-氯酚	106-48-9	128.0 -> 65.0
53	22.97	4-Chloro- <i>m</i> -cresol	4-氯-3-甲酚	59-50-7	142.0 -> 107.0
54	23.16	Ethyl vanillin	乙基香兰素	121-32-4	166.0 -> 137.0
55	23.53	Vanillin	香兰素	121-33-5	152.0 -> 151.0
56	23.83	<i>p</i> -Bromophenol	对溴苯酚	106-41-2	172.0 -> 65.0
57	24.09	Benzyl benzoate	苯甲酸苄酯	120-51-4	212.0 -> 105.0

1.4 仪器检测参数

色谱柱: Agilent DB-WAX UI 气相色谱柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m. 多模式(MMI)进样口; 不分流进样, 250 $^{\circ}$ C. 载气类型及流速: He, 恒流模式, 流速 1 mL·min⁻¹. 炉温升温程序: 在 40 $^{\circ}$ C 下保持 3.0 min, 然后以 10.0 $^{\circ}$ C·min⁻¹ 的速率升至 250 $^{\circ}$ C 并保持 10.0 min. 传输线温度 280 $^{\circ}$ C. 质谱离子源温度 250 $^{\circ}$ C. 检测模式: MRM 模式, 57 种化合物保留时间及定量离子对详见表 1.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 实验条件的优化

固相微萃取技术中吸附效率的影响因素主要包括萃取头涂层(固定相)、萃取时间、萃取温度、样品 pH 值和离子强度等. 本方案中着重考察了萃取时间、萃取温度、样品 pH 的影响. 另外在实验过程中发现了萃取头在进样口进入的深度对解析效率有显著影响, 因此也对萃取头在进样口的深度进行了优化.

萃取涂层的选择上考虑到水中的异味物质既有极性化合物, 也有弱极性和非极性化合物, 分子量比较小, 沸点较低, 所以一般选用三相复合涂层 DVB/CAR/PDMS 来满足多种异味物质的萃取要求^[16]. Arrow 萃取头的长度为 2 cm, 直径为 1.1 mm 和 1.5 mm 两种型号, 比表面积大, 吸附速度快, 涂层体积大, 灵敏度高. 本实验中, 选择了 1.1 mm 直径的 DVB/CAR/PDMS 作为萃取涂层, 能够得到非常优异的结果.

2.1.1 萃取温度

萃取温度对固相微萃取有双重作用: 温度升高, 可以加快目标物的分子扩散速度, 有利于尽快达到

平衡,但是温度的升高,又使得涂层对待测物的吸附减弱,降低了灵敏度.在本实验中,考察了萃取温度对 57 种分析物的影响,考察的温度范围从 30 °C 到 70 °C.结果表明,对于保留时间在 21.0 min 之前的化合物,萃取温度 40 °C 能够达到最优的萃取效果.当萃取温度高于 40 °C 后,随着萃取温度的升高,这些化合物的响应值逐渐降低,这是由于温度的升高减弱了目标物在涂层上的吸附而导致的结果(图 1).而对于保留时间在 21.0 min 之后的化合物,随着萃取温度的升高,萃取效率一直是升高的趋势.对于这些化合物而言,温度增加,分子扩散速度的增加更为明显.考虑到保留时间 21.0 min 之前的化合物占了大多数,并且温度过高,水汽的量会增加,对 Arrow 也会有不利的影响,因此选择 40 °C 为本实验的萃取温度.

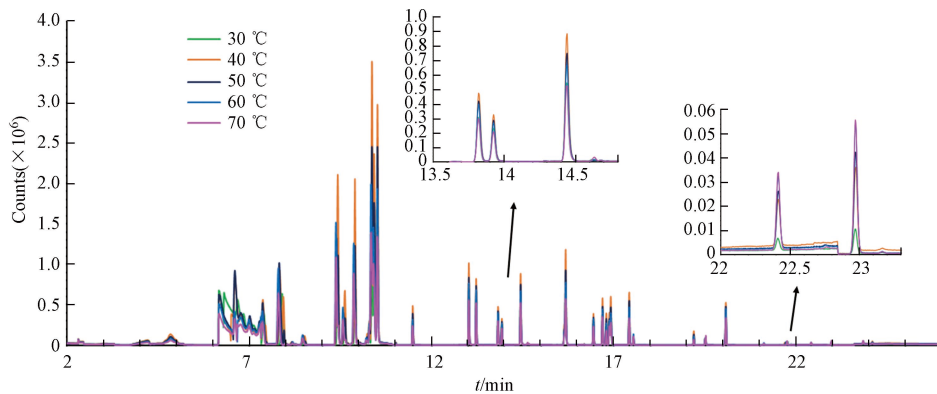


图 1 萃取温度对萃取效率的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on extraction efficiency.

2.1.2 萃取时间

萃取时间即萃取达到平衡所需的时间,由待分析物的分配系数、物质的扩散速率、样品基质、样品体积、萃取头膜厚等因素决定.本实验中,考察了萃取时间对萃取效率的影响,考察的时间范围从 10 min 到 50 min.结果表明,对于出峰时间较短的化合物,萃取时间 10 min 能够达到最优的萃取效果.而对于出峰时间较长的化合物,随着萃取时间的加长,萃取效率一直是升高的趋势(图 2).在实际的实验中,通常选择具有较大萃取量且萃取时间不太长作为实际的萃取时间,考虑到本实验中仪器的运行时间为 34 min,因此最终选择 30 min 为本实验的萃取时间.

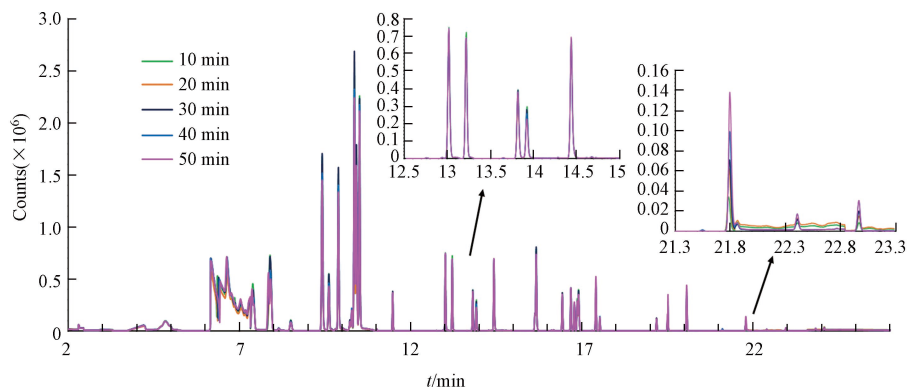


图 2 萃取时间对萃取效率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on extraction efficiency

2.1.3 盐析效应和 pH 的影响

两者在实质上是一样的,都是影响了基质的离子强度,从而影响了待分析物在样品和顶空气相之间的分配系数.盐析是向待测样品中加入氯化钠或其他盐,使得溶液中的离子强度增加,从而减少了待测物在基质中的溶解,提高了待测物在顶空气相中的含量,从而提高了萃取效率.本实验中向待测溶液中加入 20% 的氯化钠,增强离子强度,从而提高萃取效率^[16].

pH 的影响是通过调节酸碱度而影响了溶液中的离子强度从而改变了待测物在基质中的溶解性。在本实验中,考察了样品的 pH 值对萃取效率的影响:向样品溶液中加入 0.1 mL 乙酸,使样品在酸性条件下萃取,可以看到,对酚类等具有羟基的化合物的萃取有明显的促进作用,对酯类化合物的萃取也有促进作用(图 3);而向样品中添加 0.1 g 碳酸钠,使样品在碱性条件下萃取,对吡嗪类化合物和醚类化合物的萃取有明显的促进作用(图 4)。从图中可以观察到,酸性条件下萃取对吡嗪类化合物的负面影响非常显著,而碱性条件下萃取对酚类化合物的负面影响非常显著。因此,最终的实验为了兼顾所有化合物的萃取,实现一次萃取进样完成所有化合物的分析,选择的是中性的萃取条件(样品只添加 20% 的氯化钠)。

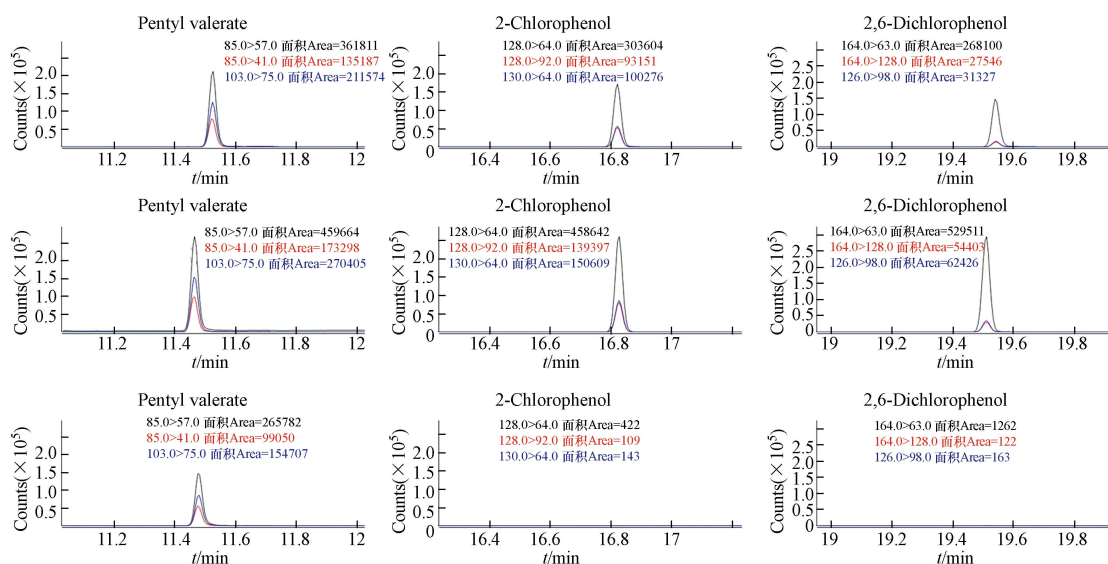


图 3 酸性条件下萃取效率提高的代表性化合物
(从上至下依次为中性条件、酸性条件、碱性条件)

Fig.3 Some compounds with high extraction efficiency under acidic conditions
(neutral conditions, acidic conditions and alkaline conditions from top to bottom)

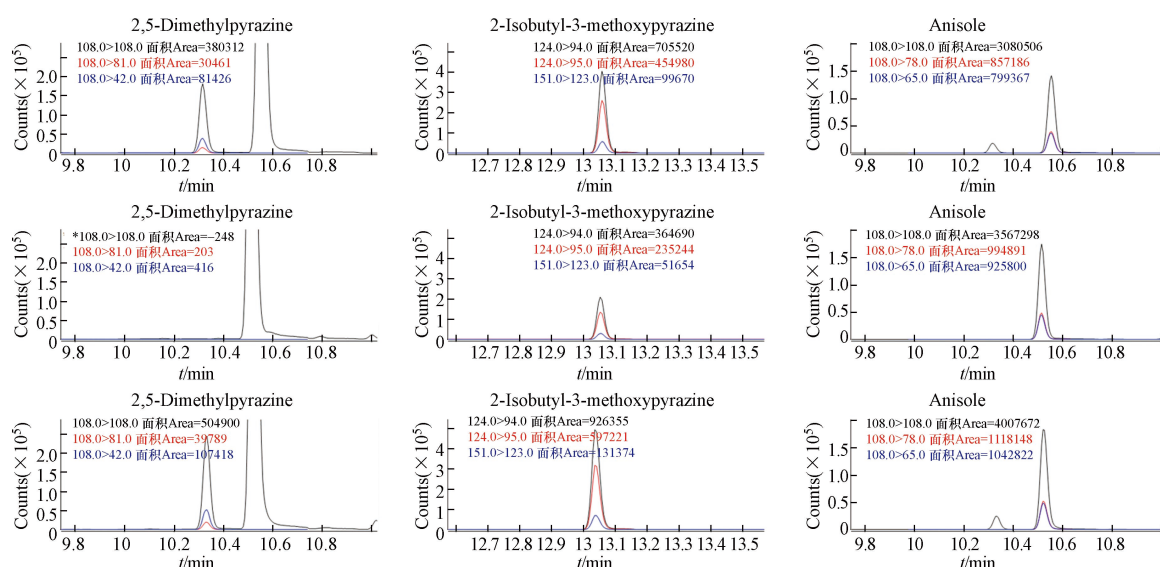


图 4 碱性条件下萃取效率提高的代表性化合物
(从上至下依次为中性条件、酸性条件、碱性条件)

Fig.4 Some compounds with high extraction efficiency under alkaline conditions
(neutral conditions, acidic conditions and alkaline conditions from top to bottom)

2.1.4 进样深度的影响

萃取头在气相进样口插入的深度对解析的效率有比较大的影响。本实验优化了进样口插入深度对

解析的影响, 考察的进样口深度范围从 40 mm 到 65 mm. 结果如图 5 所示, 对于多模式进样口而言, 萃取头在进样口插入的位置越深, 峰型越尖锐, 说明位置越深, 解析的速度越快, 解析效率也越高. 分析原因, 应该是由于进样口中衬管的中下部位置温度是比较高的区域, 因此, Arrow 在进样口中的插入深度越深, 解析速度越快, 解析效率也越高.

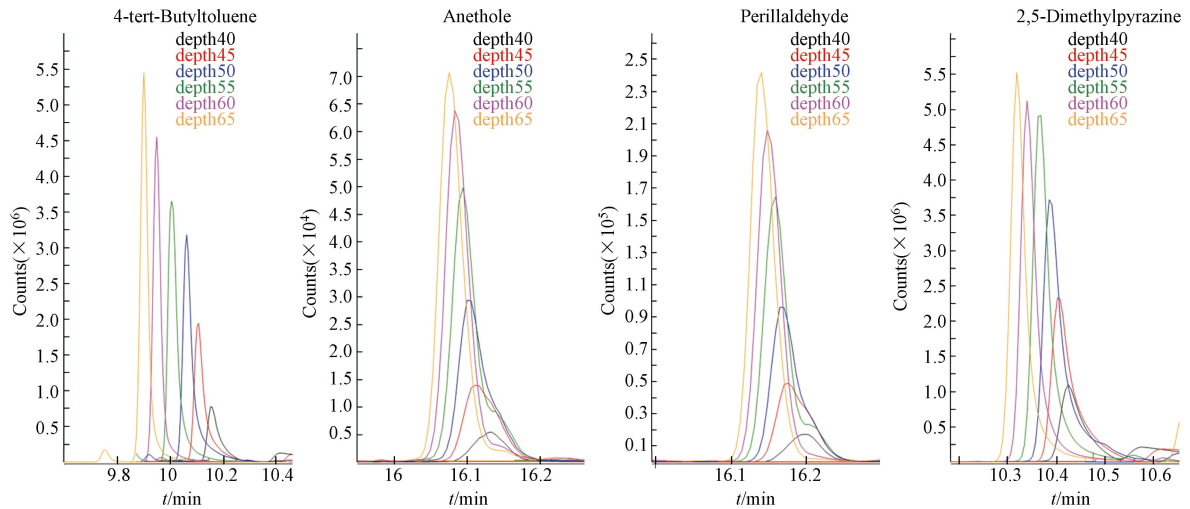


图 5 进样口深度对化合物解吸的影响

Fig.5 Effect of injection port depth on compound desorption

2.2 方法评价

2.2.1 线性范围

配制浓度梯度为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 按照上述优化后的条件, 分别进行萃取: 加入氯化钠(20%, M/M)以增强离子强度, 提高萃取效率; 然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取 30.0 min, 最后在进样口插入深度 65 mm 的条件下解吸 5.0 min. 用外标法建立校准曲线. 所有 57 个目标物中其线性相关系数均大于 0.99.

2.2.2 重复性

实际水样加标水平 10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 化合物出峰状况良好, 峰型尖锐, 基本无干扰. 重复萃取测定 10 次, 其中 52 种化合物 RSD 小于 10%; 两种酚类物质(2,6-二氯酚、2,4,6-三氯酚)和嘧啶的 RSD 值均大于 10%, 但小于 20%(表 2).

表 2 57 种化合物线性范围、相关系数、重复性、检出限

Table 2 Linear range, correlation coefficient, repeatability, MDL of 57 compounds

序号 No.	保留时间/min RT	中文名称 Name	线性范围/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性相关系数 R^2	相对标准偏差 RSD	方法检出限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) MDL
1	2.94	1-丙硫醇	10—500	0.9936	7.21	1.20
2	3.16	1-溴丙烷	10—500	0.9956	7.26	1.24
3	4.87	正戊醛	10—500	0.9991	3.15	2.90
4	4.47	2,3-丁二酮	10—500	0.9973	8.72	2.96
5	6.20	二甲基二硫	1—500	0.9888	1.18	0.49
6	6.63	β -蒎烯	1—500	0.9993	2.72	0.35
7	6.79	碳酸二乙酯	10—500	0.9958	8.12	1.02
8	6.81	甲酸正戊酯	10—500	0.9973	6.99	1.43
9	7.20	甲基异戊酮	10—500	0.9975	5.56	0.81
10	7.91	异丙苯	10—500	0.9997	6.02	0.46
11	8.52	桉叶素	10—500	0.9999	7.00	1.47
12	8.25	吡啶	10—500	0.9933	7.25	5.75

续表 2

序号 No.	保留时间/min RT	中文名称 Name	线性范围/ (ng·L ⁻¹)	线性相关系数 R ²	相对标准偏差 RSD	方法检出限/(ng·L ⁻¹) MDL
13	8.63	吡嗪	10—500	0.9920	6.79	2.90
14	9.43	对伞花烃	10—500	0.9903	2.13	0.73
15	9.62	萘烯	10—500	0.9006	3.10	1.02
16	9.59	嘧啶	50—500	0.9986	17.35	18.03
17	9.82	环己酮	10—500	0.9902	9.50	3.34
18	9.90	1,3-二乙苯	10—500	0.9993	8.19	1.07
19	10.29	2,5-二甲基吡嗪	10—500	0.9993	7.15	1.10
20	10.37	4-叔丁基甲苯	10—500	0.9994	6.05	1.96
21	10.42	1,2,3-三甲基苯	10—500	0.9989	6.63	1.30
22	10.42	叔戊苯	10—500	0.9990	3.61	1.48
23	10.51	苯甲醚	10—500	0.9978	6.75	0.77
24	10.53	正丁基缩水甘油醚	10—500	0.9960	8.28	1.29
25	11.48	戊酸戊酯	10—500	0.9967	2.15	0.82
26	12.61	丙酮基丙酮	10—500	0.9930	1.21	1.69
27	13.02	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10—500	0.9975	4.42	1.18
28	13.04	N,N-二甲基丙烯酰胺	200—1000	0.9998	—	204.80
29	13.23	芳樟醇	1—500	1.0000	4.78	0.92
30	13.83	乙酸异冰片	1—500	0.9983	7.65	0.65
31	13.93	2-甲基异莰醇	1—500	1.0000	2.92	0.89
32	14.44	L-薄荷醇	10—500	0.9980	8.71	3.22
33	14.44	二环己基胺	10—500	0.9986	9.37	3.26
34	14.45	反-2-癸烯醛	10—500	0.9989	8.66	1.57
35	15.64	4-乙基苯甲醛	10—500	0.9989	5.74	2.02
36	15.67	萘	10—500	0.9998	9.85	2.98
37	16.31	紫苏醛	1—500	0.9998	4.60	0.65
38	16.44	水杨酸乙酯	1—500	0.9955	1.45	0.93
39	16.65	茴香脑	1—500	0.9991	2.91	0.91
40	16.69	土臭素	1—500	1.0000	1.09	0.22
41	16.79	2-氯酚	1—500	0.9984	5.14	0.77
42	16.87	2-紫罗兰酮	1—500	0.9958	1.97	0.81
43	16.91	2-甲基萘	10—500	0.9990	9.18	2.46
44	16.93	愈创木酚	10—500	0.9996	5.99	1.41
45	17.42	2,6-二甲基苯酚	10—500	0.9998	7.38	1.88
46	17.53	对乙基苯胺	10—500	0.9951	3.13	9.54
47	19.19	肉桂酸甲酯	10—500	0.9971	3.16	1.41
48	19.51	2,6-二氯苯酚	10—500	0.9864	13.83	3.44
49	20.07	2,4-二氯苯酚	10—500	0.9991	4.24	1.43
50	21.12	二氢茉莉酸甲酯	10—500	0.9952	7.96	3.53
51	21.81	2,4,6-三氯酚	10—500	0.9864	12.40	2.87
52	22.41	4-氯酚	10—500	0.9990	6.77	2.40
53	22.97	4-氯-3-甲酚	10—500	0.9992	3.15	1.09
54	23.16	乙基香兰素	100—500	0.9983	—	76.41
55	23.53	香兰素	50—500	0.9972	7.67	15.70
56	23.83	对溴苯酚	10—500	0.9992	5.86	1.85
57	24.09	苯甲酸苄酯	1—500	0.9988	1.77	0.48

2.2.3 检出限

方法最低检出限(MDL)是根据同一浓度的 10 次测定的精密度来确定的. 配置 $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的加标样品, 平行测定 10 次, 以 3 倍的标准偏差为方法检出限. 计算结果显示, 52 个化合物检测限小于 $5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 仅有 4 个化合物的方法检测限大于 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (详见表 2). 在国家标准检测方法《GB/T 32470—2016 生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异茨醇检验方法》中采用传统的固相微萃取纤维的方式, 土臭素和 2-甲基异茨醇的检出限分别为 $3.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 而本方法中土臭素和 2-甲基异茨醇的检出限分别达到 $0.22 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.89 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比传统的方法, 灵敏度分别提高 17 倍和 2.5 倍. 因此, 本研究建立的方法具有非常高的检测灵敏度.

3 结论(Conclusion)

采用新型的箭型固相微萃取技术顶空富集水中的异味物质, 然后转移至气相色谱进样口进行热解析, 三重四极杆串联质谱进行异味物质的高通量筛查, 方法优化过程中主要对萃取时间、萃取温度和样品 pH 值进行了优化, 同时在优化过程中发现, 对于多模式进样口来说, 萃取头解析时进入进样口的深度对解析的速度和效率有显著的影响. 本方法采用了新型的箭型固相微萃取头萃取水中的异味物质, 具有更高的灵敏度; 整个方法前处理过程无需使用有机溶剂, 减少环境污染, 保护操作人员安全; 萃取头小巧, 方便携带, 易于实现原位检测; 萃取头采用金属材质, 增强了机械性能, 延长了使用寿命, 箭型末端还能减小对隔垫的损伤. 2022 年 3 月 15 日, 国家卫生健康委员会发布《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022), 对饮用水中土臭素和 2-甲基异茨醇的限量作出了明确的规定为 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 本方法完全能够满足该标准对饮用水和水源水的卫生检测要求.

参考文献 (References)

- [1] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 2022.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. 2022(in Chinese).
- [2] 朱帅, 贾静, 饶竹, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法联用测定水中典型的嗅味物质 [J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2127-2133.
ZHU S, JIA J, RAO Z, et al. Determination of typical taste and odor compounds in water by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10): 2127-2133(in Chinese).
- [3] 吕建霞, 梁立娜. 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法测定水中臭味物质 [J]. 环境化学, 2013, 32(11): 2223-2224.
LYU J X, LIANG L N. Determination of odorous compounds in water using purge and trap coupled with GCMS [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(11): 2223-2224(in Chinese).
- [4] 闫晖敏, 顾海东, 许文雅, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定地表水中的异味物质 [J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(1): 82-85.
YAN H M, GU H D, XU W Y, et al. GC-MS determination of smelly substances in surface water with dispersive solid-phase extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2015, 51(1): 82-85(in Chinese).
- [5] EATON A D, CLESERI L S, GREENBERG A E. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 19th ed. Washington DC: APHA, 1995.
- [6] KRASNER S W, WANG C J H, MCGUIRE M J. Development of a closed-loop stripping technique for the analysis of taste- and odor-causing substances in drinking water [M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1981.
- [7] SHIN H, AHN H S. Simple, rapid, and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS [J]. Chromatographia, 2004, 59: 107-113.
- [8] ZHANG L F, HU R K, YANG Z G. Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet [J]. Water Research, 2006, 40(4): 699-709.
- [9] PALMENTIER J P F P, TAGUCHI V Y, JENKINS S W D, et al. The determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using isotope dilution high resolution mass spectrometry [J]. Water Research, 1998, 32(2): 287-294.
- [10] 李学艳, 陈忠林, 沈吉敏, 等. 固相萃取-气质联机测定水中嗅味物质 2-甲基异茨醇和土霉素 [J]. 中国环境监测, 2006, 22(2): 18-21.
LI X Y, CHEN Z L, SHEN J M, et al. Determination of MIB and geosmin in water by SPE-GC/MS [J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(2): 18-21(in Chinese).

- [11] NAKAMURA S, NAKAMURA N, ITO S. Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by gas chromatography-mass spectrometry using stir bar sorptive extraction [J]. *Journal of Separation Science*, 2001, 24(8): 674-677.
- [12] BENANOU D, ACOBAS F, de ROUBIN M R, et al. Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS/olfactometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376(1): 69-77.
- [13] 徐振秋, 张晓赞, 徐恒省. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水中9种嗅味物质 [J]. *化学分析计量*, 2017, 26(2): 48-51.
XU Z Q, ZHANG X Y, XU H S. Detection of nine odor compounds in drinking water by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2017, 26(2): 48-51 (in Chinese).
- [14] 夏雪, 陈倩茹, 王川, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定黑臭水体中的4种主要异味物质 [J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2789-2796.
XIA X, CHEN Q R, WANG C, et al. Determination of four major odor compounds in black and odorous water by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(12): 2789-2796 (in Chinese).
- [15] 陈丽君, 吴宇伉, 孔令灿, 等. 水中异味物质的顶空固相微萃取-气相色谱-三重四级杆质谱联用测定法 [J]. *环境与健康杂志*, 2019, 36(2): 153-155.
CHEN L J, WU Y K, KONG L C, et al. Determination of musty odorants in water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Environment and Health*, 2019, 36(2): 153-155 (in Chinese).
- [16] 宋荣娜, 杨晓芳, 吕明晗, 等. HS-SPME-GC/MS同时测定污水中多种VOCs异味物质 [J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1047-1056.
SONG R N, YANG X F, LYU M H, et al. Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HS-SPME-GC/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(5): 1047-1056 (in Chinese).
- [17] 彭鹭, 杨创涛, 黄慧星, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测水中30种异味物质 [J]. *城镇供水*, 2021(4): 56-61.
PENG L, YANG C T, HUANG H X, et al. Determination of thirty odor compounds in water by headspace solid phase microextraction Arrow coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *City and Town Water Supply*, 2021(4): 56-61 (in Chinese).
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水臭味物质 土臭素和2-甲基异茨醇检验方法: GB/T 32470—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Organic compounds in drinking water-Test methods of geosmin and 2-methylisoborneol: GB/T 32470—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016 (in Chinese).