

固相微萃取-气相色谱质谱分析水中的异味化合物

GCMS-053

摘要：建立了固相微萃取(SPME)-气相色谱质谱(GCMS)同时测定环境水样中六种异味化合物的方法。10 mL环境水样经DVB/CAR/PDMS萃取头富集纯化后在GCMS的进样口热脱附后进行测定。六种异味化合物在0.64~128 ng/L的范围内，相关系数 r 大于0.998，方法检测限在0.02~0.61 ng/L之间，回收率在82.4~101.9%之间。

关键词： SPME 异味化合物 气相色谱质谱

近年来水体中异味有机物对城市供水水质的影响越来越引起人们的关注。我国生活饮用水卫生标准(GB/T 5749-2006)中对水的臭、味做了规定，但是对产生臭和味的化合物没有做出具体说明。目前，比较有代表性的物质有2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBM P)、2-甲基异茨醇(2-MIB)、 β -环柠檬醛(β -Cyclocitral)、土腥素(GEO)、 β -紫罗兰酮(β -Ionone)等。该类物质是放线菌和兰一绿藻的代谢产物，主要产生氯味、土腥味和霉味。异味化合物在水体中的嗅阈浓度很低，水中只要含有痕量(ng/L)的该类物质就会给用户造成很大影响，因此对检测的灵敏度要求很高。

本文建立了SPME-GC/MS法测定环境水样中六种异味化合物的方法，并对武汉东湖的异味物质的污染水平进行了检测。

实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津GCMS-QP2010 Plus; SPME固相微萃取手柄; SUPELCO纤维萃取头: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS; 20 mL顶空瓶; 六种异味化合物标准溶液: 12.8 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5ms, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
进样口温度: 265 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 150 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)
5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 265 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)

恒线速度方式, 柱流量1.0 mL/min

不分流进样, 进样时间: 2 min.

接口温度: 265 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切割时间: 4.5 min

采集方式: SCAN, 扫描范围: m/z 45 ~ 450; SIM模式时, 扫描离子见下表

Start Time (min)	End Time (min)	检测离子 (m/z)
8.50	10.30	137,124,152
10.30	11.45	124,95,151,108,107
11.50	13.50	109,137,123,152
13.50	15.00	112,125,149
15.00	17.00	177,91,135

1.3 样品前处理

量取10 mL的纯净水(加标至相应浓度)或环境水样于20 mL顶空瓶中, 加入一个磁转子、2.0 g分析纯NaCl后, 立即用带有硅橡胶垫的瓶盖密封。置于加热振荡器中在65 $^{\circ}\text{C}$ 下稳定10 min; 顶空方式插入萃取头, 在350 rpm下萃取30 min后在GCMS的进样口脱附2 min进行分析。

结果与讨论

2.1 异味化合物标样色谱图

12.8 ng/mL六种异味化合物标样的色谱图如图1所示。

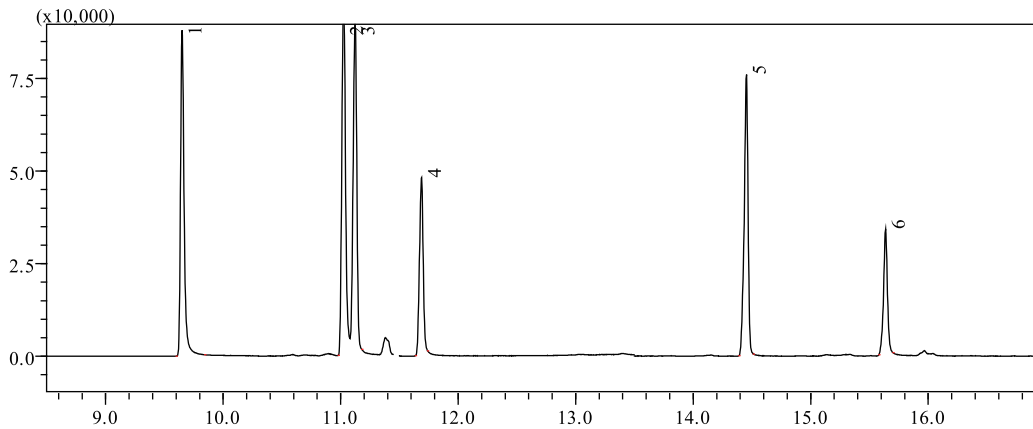


图1 异味化合物标样色谱图
 (1.IPMP; 2.IBMP; 3.2-MIB; 4.β-Cyclocitral; 5.GEO; 6.β-Ionone)

2.2 线性范围

在10 mL的纯净水中添加标样，使之浓度分别为0.64, 1.28, 6.4, 12.8, 64, 128 ng/L，按1.2中的前处理方法富集纯化后进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制工作曲线。结果表明：在此范围内，线性关系良好， R^2 均达到了0.997以上。

图3为加标64 ng/L的纯净水经SPME前处理后在GCMS进样口热解析得到的色谱图。

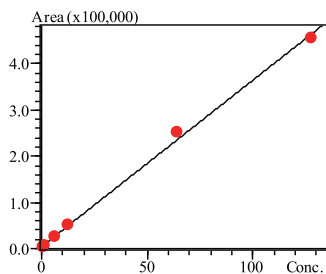


图 2.1 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪标准曲线

$$Y = 3602X + 4370$$

$$R^2 = 0.9977$$

$$R = 0.9988$$

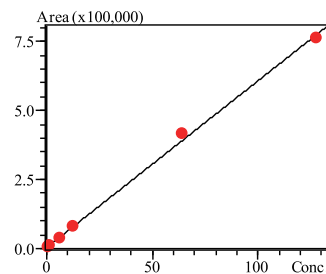


图 2.2 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准曲线

$$Y = 6031X + 4006$$

$$R^2 = 0.9982$$

$$R = 0.9991$$

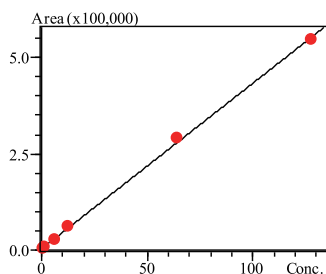


图 2.3 2-甲基异茨醇标准曲线

$$Y = 4305X + 3164$$

$$R^2 = 0.9992$$

$$R = 0.9996$$

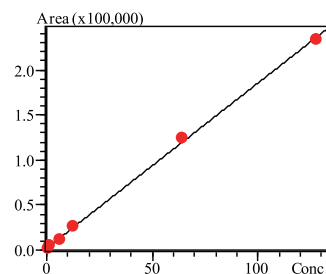


图 2.4 β-环柠檬醛标准曲线

$$Y = 1832X + 2097$$

$$R^2 = 0.9992$$

$$R = 0.9996$$

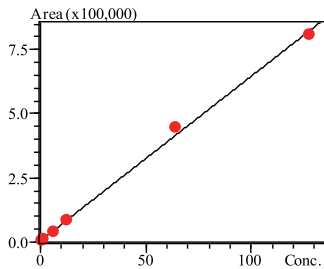


图 2.5 土脞素标准曲线

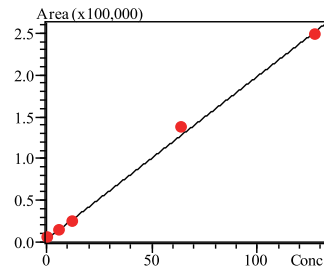
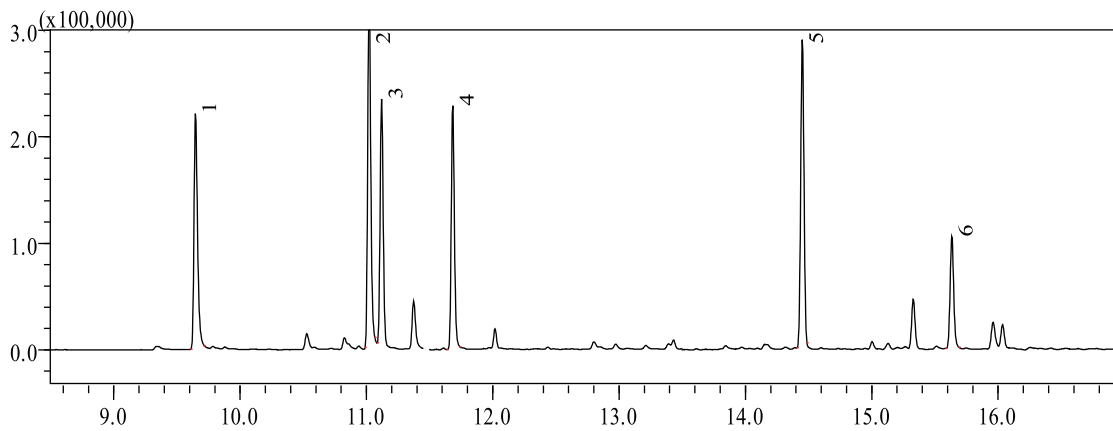


图 2.6 β-紫罗兰酮标准曲线


 图3 纯净水加标64 ng/L的色谱图
 (1.IPMP; 2.IBMP; 3.2-MIB; 4.β-Cyclocitral; 5.GEO; 6.β-Ionone)

2.3 精密度试验

为了考察该萃取方法的重现性，添加异味化合物至纯净水中进行萃取(加标浓度6.4 ng/L)，连续测定5次，计算方法的精密度。结果如表1所示，六种物质的RSD小于8%。

表1 六种异味化合物的精密度

化合物	保留时间 (min)	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	RSD%
IPMP	9.653	33850	32189	30055	32056	33454	4.60
IBMP	11.027	51050	49748	45537	52009	51487	5.23
2-MIB	11.127	40938	37530	34404	38591	38402	6.22
β-Cyclocitral	11.690	17186	15470	14168	15347	15457	6.94
GEO	14.453	59502	54829	50521	55159	54566	5.80
β-Ionone	15.333	38094	33962	41906	40149	37709	7.78

2.4 准确度实验

在选定条件下对水样进行加标回收率测定，加标浓度为6.4 ng/L，连续测定三次，评价方法的准确度(见表2)。

表2 六种异味化合物的回收率

化合物	定量离子	平均回收率(%, n=3)
IPMP	137	82.4
IBMP	124	87.8
2-MIB	95	86.0
β -Cyclocitral	109	101.9
GEO	112	90.5
β -Ionone	177	

2.5 灵敏度实验

用GCMS分析纯净水添加六种异味化合物(0.64, 1.28, 6.4, 12.8, 64, 128 ng/L)的溶液，各组分的检测限(S/N=3)及定量限(S/N=10)见表3。

表3 六种异味化合物的检测限和定量限

化合物	检测限 (ng/L)	定量限(ng/L)
IPMP	0.09	0.28
IBMP	0.02	0.06
2-MIB	0.61	2.01
β -Cyclocitral	0.20	0.65
GEO	0.19	0.64
β -Ionone	0.14	0.45

2.6 实际样品测试

按1.2样品前处理方法测试东湖水，得到的结果如表4所示。

表4 实际水样检测结果

化合物	浓度(ng/L)
IPMP	N.D.
IBMP	N.D.
2-MIB	2.82
β -Cyclocitral	2.43
GEO	1.53
β -Ionone	N.D.

*N.D.: 未检出

结论

本文建立了SPME结合GCMS同时测定环境水样中异味化合物的方法，该方法具有快速、准确、检出限低、可操作性强等优点，方法检测限在0.02~0.61 ng/L之间，回收率在82.4~101.9%之间。