

# 吹扫捕集法结合气质联用仪测定水中 5 种臭味物质含量

GCMS-193

**摘要：**本文建立了使用吹扫捕集法结合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：**气相色谱 - 质谱 吹扫捕集 臭味物质

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，水中臭味的来源广泛，包括污水直接排放，各种水处理剂的使用及生物体的生长代谢，藻类、放射菌等的代谢产物是引起水体异味的一个重要原因，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。

近年来，饮用水中臭味物质引起的环境问题已成为环境专家研究热点。常见的臭味物质是 2- 甲基异茨醇 (MIB) 和土臭素 (二甲基萘烷醇, GSM)，嗅阈值分

别为 5~10 ng/L 和 1~10 ng/L。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 对 MIB 和 GSM 的限值均为 10 ng/L。

由于水中致嗅物质的嗅阈值浓度 (OTC) 极低并且致嗅物质组成非常复杂，因而对水中致嗅物质的定量分析比较困难。目前，对臭味物质的分析测定侧重于对水样进行前处理，如液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE) 等，然后采用气相色谱 - 质谱进行定性和定量检测。本文建立了气相色谱质谱法与吹扫捕集测定水中五种臭味物质的方法，方法简单、方便、灵敏度高、重复性好，能够有效检测水中的臭味物质。

## 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

P&T 装置：O.I. Eclipse4660+4552 自动进样器

试剂：甲醇 (P&T 级)、水 (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℃

柱温程序：40℃ (2 min)\_8℃ /min\_110℃ (1 min)

\_10℃ /min\_220℃ (10 min)

线速度：36.1 cm/sec (恒线速度方式)

分流比：5:1

离子源温度：220℃

色谱质谱接口温度：240℃

扫描范围：40~200 m/z

采集模式：FASST (SCAN/SIM 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℃

吹扫流量：40 mL/min

吹扫时间：11 min

解析预热温度：180℃

解析温度：190℃

解析时间：4 min

烘焙温度：210℃

烘焙时间：25 min

## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

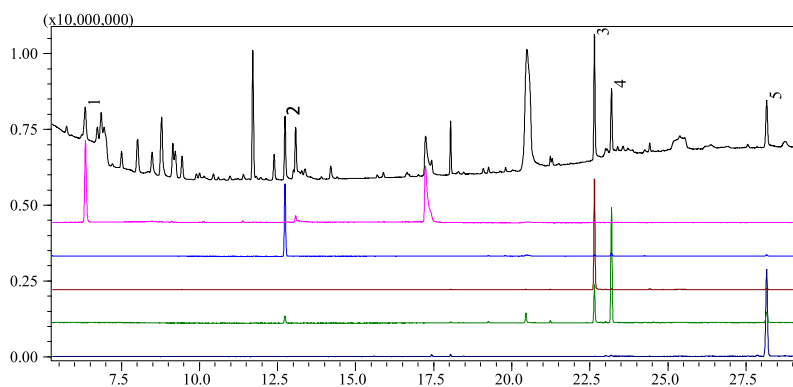


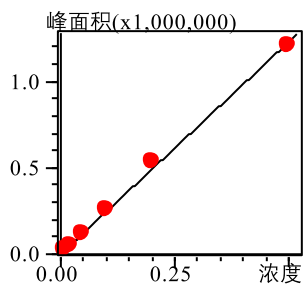
图1 5种臭味物质的TIC图(2 $\mu$ g/L)

表1 5种臭味物质定量离子和参考离子

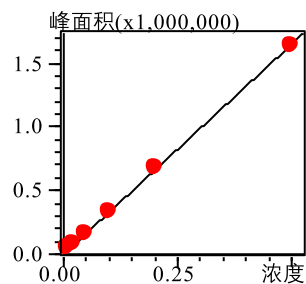
No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	甲硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	6.324	62.00	46.95-61.00
2	二甲基二硫	Disulfide, dimethyl	624-92-0	12.722	94.00	61.00-78.95
3	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	22.634	82.00	138.10-123.10
4	2-甲基异茨醇	2-Methylisoborneol	2371-42-8	23.181	95.10	107.05-150.15
5	土臭素	geosmin	19700-21-1	28.151	112.10	126.10-111.05

### 2.2 标准曲线

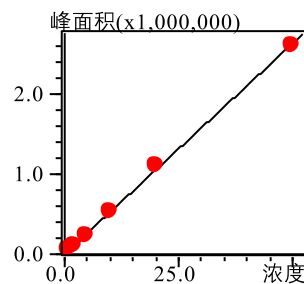
配制浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5  $\mu$ g/L 的标准溶液 (异佛尔酮浓度为 1、2、5、10、20、50  $\mu$ g/L, 溶剂为超纯水), 取 5 mL 标准溶液进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 以 SIM&SCAN 方式采集, 各组分监测离子见表 1, 各组分标准曲线图 2 所示, 线性相关系数如表 2 所示。



甲硫醚



二甲基二硫



异佛尔酮

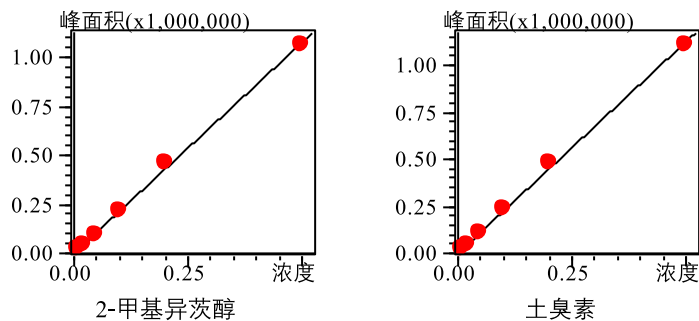


图2 5种臭味物质标准曲线

### 2.3 精密度及回收率实验

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 0.01  $\mu\text{g/L}$ （异佛尔酮浓度为 1  $\mu\text{g/L}$ ），取 5 mL 进样，按上述条件进行吹扫捕集，考察方法的重复性及回收率，测定结果见表 2。

表2 添加回收及峰面积重复性结果

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD( $\text{ng/L}$ )	峰面积 RSD(%，n=5)	回收率(%)
1	甲硫醚	0.9991	0.6	1.7	99.3
2	二甲基二硫	0.9998	0.3	3.5	100.7
3	异佛尔酮	0.9995	44.8	3.9	99.6
4	2-甲基异茨醇	0.9995	1.0	3.9	99.1
5	土臭素	0.9992	1.6	4.2	99.7

### 2.4 回收率试验

以鲫鱼作为实际样品，分别在其中添加 3 个水平进行加标回收试验，内标法进行定量。每个水平重复进 3 次，取平均值，加标回收率和相对标准偏差见表 3。结果表明方法的准确度和精确度较高，能够满足检测需求。

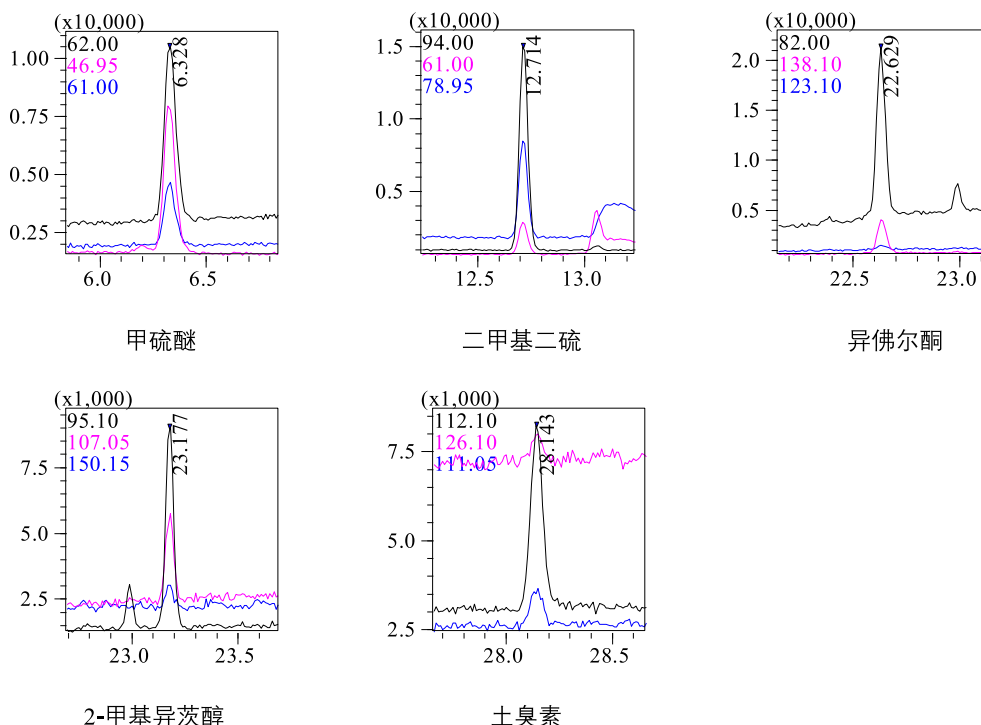


图3 5种臭味物质质量色谱图 (0.01 $\mu\text{g/L}$ )

## 2.5 样品测试结果

取 5mL 样品，按照上述条件进行吹扫捕集，并用 GCMS 进行测试，得到样品的色谱图及测试结果如下：

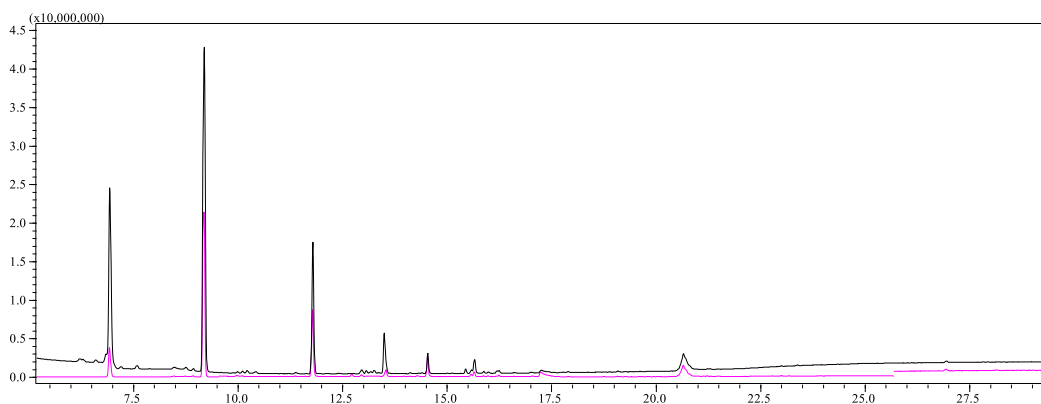


图4 样品TIC图

表3 样品测试结果

No.	化合物名称	保留时间(min)	含量(ng/L)
1	甲硫醚	6.324	N.D
2	二甲基二硫	12.722	11.3
3	异佛尔酮	22.634	N.D
4	2-甲基异茨醇	23.181	3.7
5	土臭素	28.151	N.D

注：N.D 为未检出

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 与 OI 吹扫捕集联用仪检测水中的 5 种臭味物质，在 0.01~0.5  $\mu\text{g/L}$  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 99.1~100.7% 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。