

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

GCMSMS-049

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 (Geosmin) 等，这类物质的嗅阈值浓度 (OTC) 极低，约为 10 ng/L。

我国的水污染比发达国家严重，水中致嗅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嗅物质，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 ng/L，嗅味同时被列为出厂水、管网水的必测项目。

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，能够有效的监控水中臭味物质含量。

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)、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 (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℃

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：1 min

烘焙温度：210℃

烘焙时间：25 min

样品制备

2.1 标准谱图

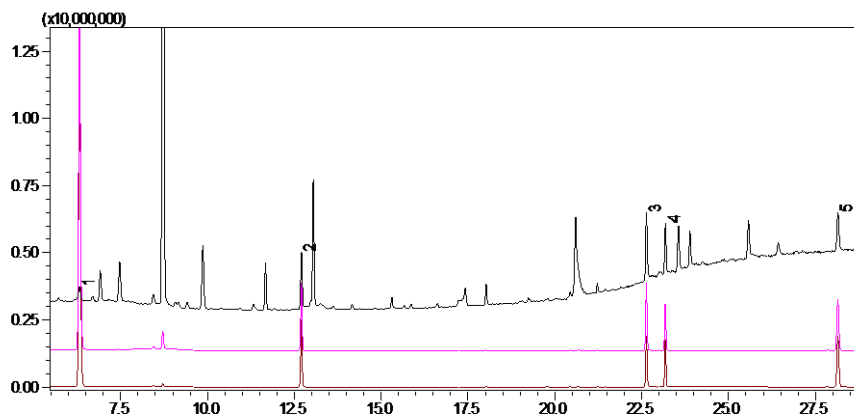


图1 5种臭味物质的TIC图 (2 μ g/L)

表1 5种臭味物质定量离子和参考离子

No.	化学名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	目标离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 CE
1	甲硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	6.326	62.0>47.0	12	62.0>46.0	10
2	二甲基二硫	Disulfide, dimethyl	624-92-0	12.736	94.0>79.0	12	94.0>61.0	10
3	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	22.664	82.0>54.0	8	82.0>39.0	12
4	2-甲基异茨醇	2-Methylisoborneol	2371-42-8	23.213	95.1>67.0	12	95.1>55.0	18
5	土臭素	geosmin	19700-21-1	28.202	112.1>97.0	14	112.1>83.0	12

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 μ g/L 的标准溶液 (异佛尔酮浓度为 0.5、1、2、5、10、20 μ g/L, 溶剂为超纯水), 取 5mL 标准溶液进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 以 MRM&SCAN 方式采集, 各组分监测离子见表 1, 各组分标准曲线图 2 所示。

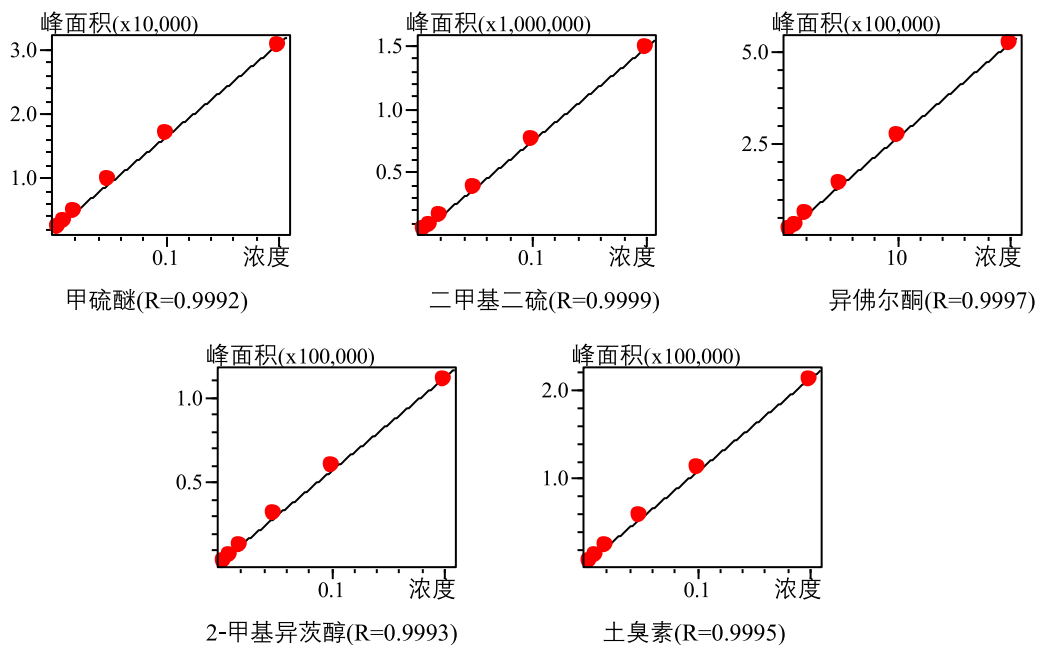


图2 5种臭味物质标准曲线

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 $\mu\text{g/L}$ (异佛尔酮浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$), 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。

表2 峰面积重复性结果(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(ng/L)
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

2.4 回收率实验

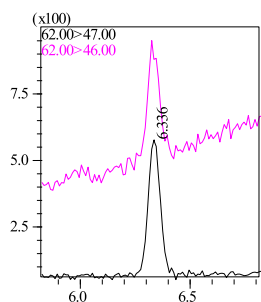
平行取 3 份空白样品, 分别添加适量的 5 种臭味物质混合标准溶液, 添加浓度分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 $\mu\text{g/L}$ (异佛尔酮浓度为 0.5、1、2 $\mu\text{g/L}$), 取 5 mL 进样, 按上述条件进行吹扫捕集, 并用 GC-MS/MS 进行测试, 考察方法回收率, 测定结果见表 3。

表3 添加回收结果

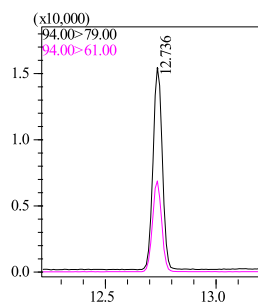
化合物名称	加标量 ($\mu\text{g/L}$)						
	0.005		0.01		0.02		
	空白值	测试值	回收率(%)	测试值	回收率(%)	测试值	回收率(%)
甲硫醚	0.0077	0.0121	87.2	0.0196	119	0.0302	112.4
二甲基二硫	0.0006	0.0061	110.6	0.0120	114.1	0.0225	109.7
异佛尔酮	0.0362	0.6056	113.9	1.1084	107.2	2.2080	108.6
2-甲基异茨醇	0.0000	0.0057	114.4	0.0117	116.6	0.0236	118.2
土臭素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

2.5 回收率实验

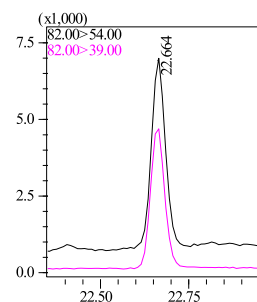
根据 0.005 $\mu\text{g/L}$ 标样数据 (异佛尔酮浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$), 以 3 倍信噪比计算 5 种臭味物质的检出限, 计算结果如表 2 所示。



甲硫醚



二甲基二硫



异佛尔酮

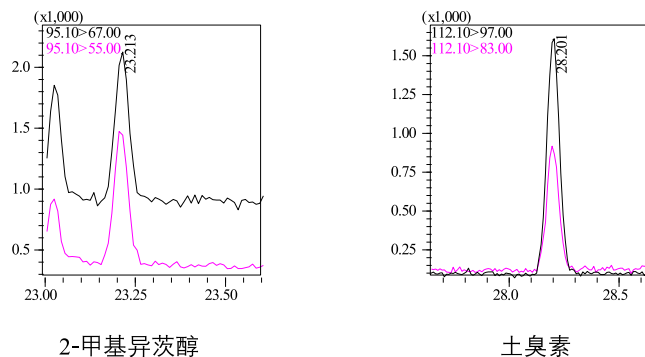


图3 5种臭味物质质量色谱图 (0.005 μg/L)

2.6 样品测试结果

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

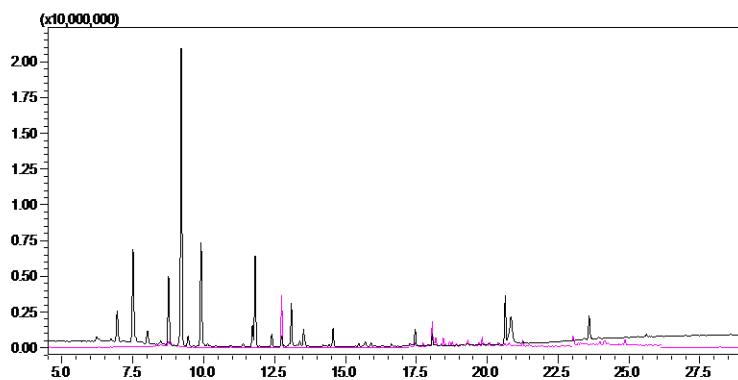


图4 样品 TIC 图

表4 样品测试结果

No.	组分名称	保留时间(min)	含量(ng/L)
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

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 μg/L（异佛尔酮为 0.5~20 μg/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 87.2 ~ 118.2 % 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。