

自动化样品前处理平台结合 GCMSMS 测定 饮用水中 4 种嗅味物质及环氧氯丙烷含量

GCMSMS-387

摘要： 本文使用岛津 AOC-6000 自动化样品前处理平台结合三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了饮用水中 4 种嗅味（二甲二硫醚、二甲三硫醚、土臭素及 2- 甲基异茨醇）及环氧氯丙烷含量的定量分析方法。利用自动化样品前处理平台，水样可自动完成包括：取样、加内标、自动萃取等分析过程，并直接上 GCMSMS 分析。分析结果表明：在 2~100 ng/L 范围内，各组分标准曲线线性良好，线性相关系数 R 均大于 0.998；各组分检出限为 0.01~15 ng/L；取浓度为 10 ng/L 的混合标准溶液，自动处理 6 次后上机分析，各组分面积比的 RSD 在 2.20%~8.12% 之间；空白水样在 10 ng/L 加标浓度下的平行处理 3 次，其平均回收率在 89.35%~109.77% 范围；结果表明该方法操作简单、稳定性好，灵敏度高，可适用于水质中 5 种有机物的同时分析。

关键词： 自动化样品前处理平台 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 饮用水 嗅味 环氧氯丙烷

技术特点：

- ❖ 利用 AOC-6000 自动化样品前处理平台，可自动实现：取样、加内标、自动萃取等过程，样品无需处理即可完成分析。
- ❖ 采用 GCMSMS 的 MRM 模式，可有效提高分析灵敏度。
- ❖ 一针进样可同时分析 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中 4 种嗅味及环氧氯丙烷同时测定。

近年来，饮用水水源地致嗅物质污染问题日益引起人们的关注。据文献报道，我国有 80% 饮用水水源地出现过嗅味物质，以土霉味、沼气和腐臭味为主。土霉味以土臭素 (GSM) 和 2- 甲基异茨醇 (2-MIB) 为主；而沼气和腐臭味主要是硫醚类物质，其代表物是二甲基二硫醚 (DMDS) 和二甲基三硫醚 (DMTS)。而饮用水中环氧氯丙烷 (ECH) 可能由水源污染、水源净化过程中污染以及供水管路污染等因素导致。人体长期摄入环氧氯丙烷会引起肝、肾、肺损害。

2022 年颁布的 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》把 2- 甲基异茨醇和土臭素由原来的参考指标 (2006 版附录 A) 提升到必须测试的扩展指标，其限值均为 10 ng/L；二甲基二硫醚和二甲基三硫醚新增为附

录 A 的参考指标，限值均为 30 ng/L；而环氧氯丙烷作为必测的扩展指标，其限值为 0.4 μg/L。

GB/T 5750-2023《生活饮用水标准检验方法》中推荐的 2- 甲基异茨醇和土臭素检测方法采用 HS-SPME/GC-MS 法，二甲基二硫醚和二甲基三硫醚采用 P&T/GC-MS 法；而环氧氯丙烷采用 SPE/GC-MS 法。标准方法中 5 种化合物均采用 GC-MS 法进行测定，但样品处理方法却不同，不能够同时测定这 5 种组分。

本文采用 AOC-6000 自动化样品前处理平台结合三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了饮用水中 4 种嗅味及环氧氯丙烷同时测定的分析方法，该方法简单、自动化程度高，可为饮用水水质快速监测提供借鉴。

■ 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动化样品前处理平台

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

进样方式：	SPME 进样	老化温度：	250°C
SPME 纤维头：	60 μm Carboxen/PDMS/DVB	样品平衡时间：	5 min
样品平衡温度：	60°C	解吸时间：	2 min
萃取时间：	40 min		
色谱柱：	SH-RTX-wax, 60 m×0.32 mm×1.8 μm		
柱温程序：	40°C (2 min)_ 30°C /min_ 240°C (10 min)		
进样口温度：	240°C	离子化方式：	EI
载气控制模式：	恒流	离子源温度：	230°C
色谱柱流量：	1.5 mL/min	接口温度：	230°C
进样方式：	不分流进样 (1 min)	采集方式：	MRM, 化合物信息见表 1

表 1 目标物及内标信息表

No.	组分名称	英文简称	保留时间	定性离子对 (CE)	定性离子对 (CE)
1	环氧氯丙烷	ECH	8.164	57.0>31.1 (9)	62.0>27.0 (9)
2	二甲二硫醚	DMDS	8.230	94.0>79.0 (12)	94.0>61.1 (6)
3	二甲三硫醚	DMTS	10.002	126.0>79.0 (12)	126.0>61.1 (6)
4	2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪	IMBP*	11.121	124.0>94.1 (12)	124.0>81.1 (9)
5	2- 甲基异莰醇	2-MIB	11.734	95.0>67.1 (12)	95.0>55.1 (15)
6	土臭素	GSM	14.513	112.0>97.1 (9)	112.0>83.1 (9)

*IMBP(2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪) 为内标

1.3 样品前处理

1.3.1 AOC-6000 自动化样品前处理平台结构

AOC-6000 自动样品前处理平台由混匀模块、自动稀释模块、样品托盘支架及样品针工具模块组成。混匀模块设有可调转速 1~2000 rpm/min, 所设的自动振荡装置可对 2 mL、10 mL、20 mL、40 mL 样品瓶进行自动化涡旋混合; 自动稀释模块配置自动加液装置, 设有 5 个 1000 mL 的溶剂瓶位, 可调流速范围为 0.1~500 μL/s, 可用于添加不同的提取溶剂。样品托盘支架模块, 可提供 162 位 2 毫升样品瓶, 60 位 10/20 毫升顶空样品瓶。样品针工具模块, 可实现在 AOC-6000 上样品针的自动切换: D757 Tool: 支持 1~100 μL 样品针放置, 可用于内标添加、气相进样等。

1.3.2 AOC-6000 自动化样品处理流程

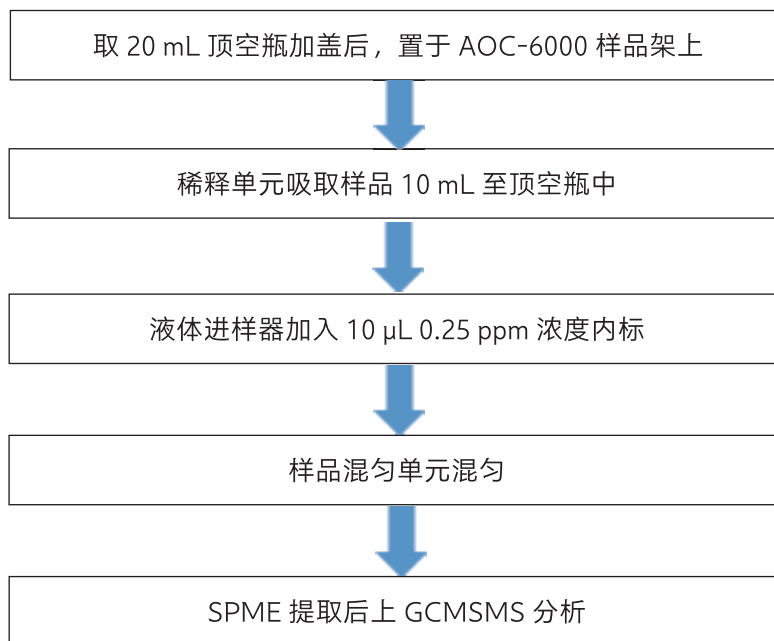


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

4 种嗅味化合物、环氧氯丙烷及内标的质量色谱图见图 2 所示，各化合物的相关信息见表 1。

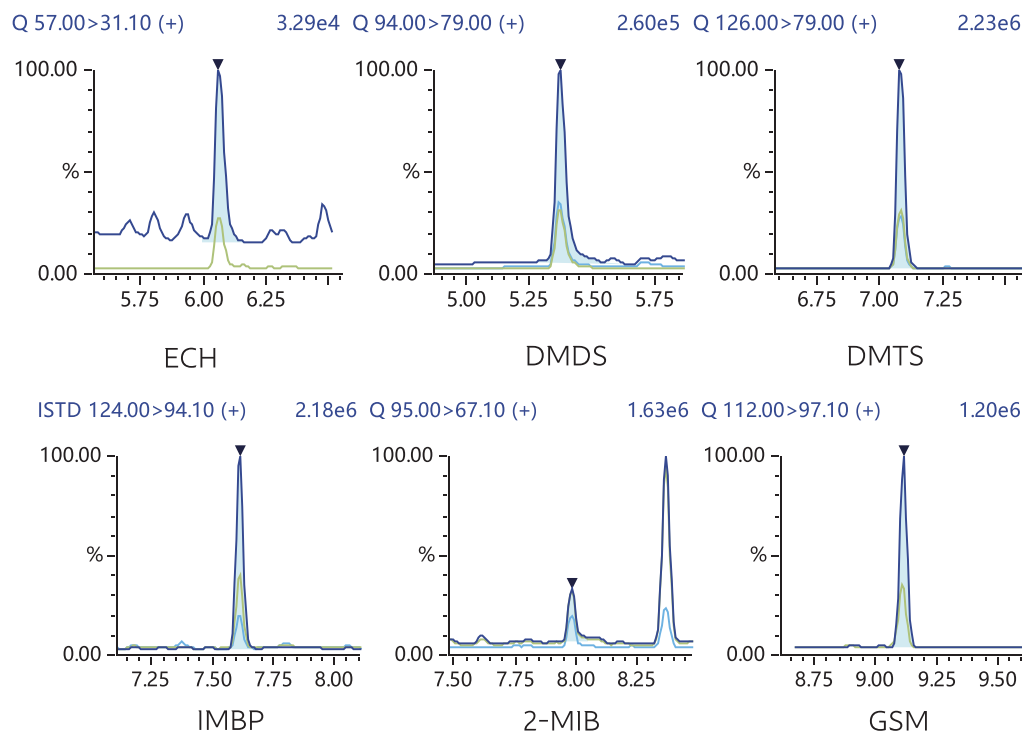


图 2 目标组分及内标质量色谱图（标曲第四个点浓度）

2.2 标准曲线和检出限

将空白水放于 AOC-6000 的溶剂瓶中，利用液体自动进样针吸取不同体积的混合标准溶液，并自动加入内标后，混匀进行 SPME 提取后进 GCMSMS 分析。各物质的浓度梯度如表 2 所示，以各物质的浓度比做为横坐标，以面积比做为纵坐标，建立标准曲线，其各物质标准曲线方程式及相关系数见表 3 所示。各物质的检出限按标曲的最低浓度（以土臭素 2 ng/L）的 3 倍 S/N 计算（峰到峰计算方式），其各物质检出限如表 3 所示。

表 2 目标物及内标浓度曲线（单位：ng/L）

No.	化合物名称	级别 1	级别 2	级别 3	级别 4	级别 5	级别 6
1	环氧氯丙烷	80	200	400	1000	2000	4000
2	二甲二硫醚	6	15	30	75	150	300
3	二甲三硫醚	6	15	30	75	150	300
4	2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪	25	25	25	25	25	25
5	2- 甲基异茨醇	2	5	10	25	50	100
6	土臭素	2	5	10	25	50	100

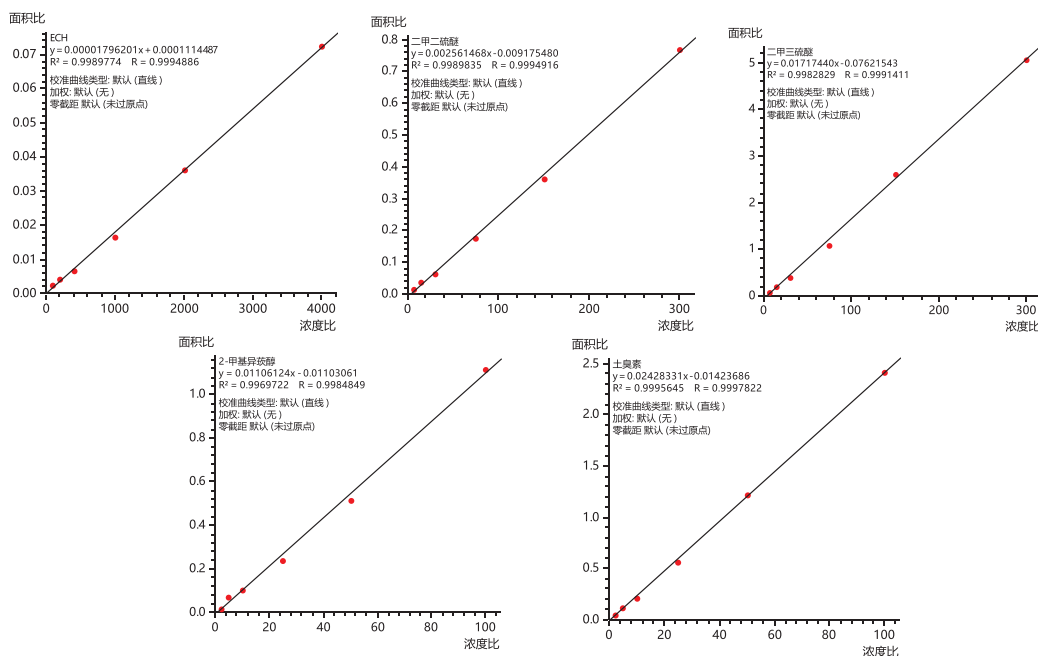


图 3 各组分标准曲线

表 3 5 种目标组分标准曲线相关系数、检出限及重复性结果

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/L)	峰面积比 RSD%
1	环氧氯丙烷	0.9995	15	8.04
2	二甲二硫醚	0.9995	0.06	8.12
3	二甲三硫醚	0.9991	0.01	8.04
4	2- 甲基异茨醇	0.9985	0.56	6.37
5	土臭素	0.9997	0.02	2.20

2.3 重复性测试

取浓度为 10 ng/L (以土臭素为基准) 的混合标准溶液, 利用自动化样品处理平台自动处理 5 次, 以考察仪器重复性, 各化合物峰面积的重复性结果见表 3。

2.4 样品加标回收率测试

将空白自来水放于 AOC-6000 自动进样器上, 并利用自动进样器自动加入有机物混合标样, 并平行处理 3 次, 其空白样品的色谱图如图 4 所示, 加标浓度、平均加标回收率以及重复性结果如表 4 所示。

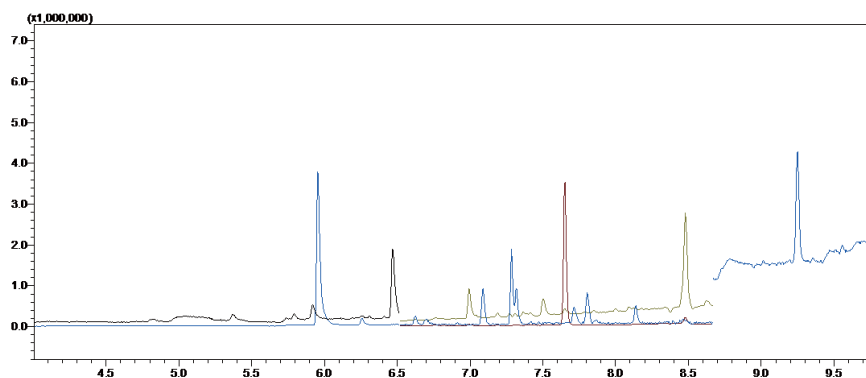


图 4 空白水样测试色谱图

表 4 样品加标回收率结果 (n=3)

No.	化合物名称	样本含量 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	平均加标回收率 (%)	RSD%
1	环氧氯丙烷	N.D	400	105.41	1.28
2	二甲二硫醚	N.D	30	109.77	1.82
3	二甲三硫醚	N.D	30	100.72	1.08
4	2- 甲基异莰醇	N.D	10	89.35	0.95
5	土臭素	N.D	10	104.86	0.25

注: N.D. 表示未检出

■ 结论

本文使用岛津 AOC-6000 自动化样品前处理平台结合三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了饮用水中 4 种嗅味 (二甲二硫醚、二甲三硫醚、土臭素及 2- 甲基异莰醇) 及环氧氯丙烷含量的定量分析方法。利用自动化样品前处理平台, 水样可自动完成包括: 取样、加内标、自动萃取等分析过程, 并直接上 GCMSMS 分析。分析结果表明: 在 2~100 ng/L 范围内 (以土臭素含量计), 5 种有机化合物的标准曲线线性良好, 线性相关系数 R 均大于 0.998; 各组分的检出限为 0.01~15 ng/L; 取浓度为 10 ng/L 的混合标准溶液, 自动处理 6 次后上机分析, 各化合物面积比的重复性分别在 2.20%~8.12% 范围; 空白水样在 10 ng/L 加标浓度下的平行处理 3 次, 其平均回收率在 89.35%~109.77% 范围; 结果表明该方法操作简单、稳定性好, 灵敏度高, 可适用于水质中 5 种有机物的同时分析。

岛津应用云

