

HS/SPME - GC/MS/MS 法测定水中痕量 2 - 甲基异茨醇和土臭素

孙红梅, 朱玉梅, 周军

(盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224002)

摘要:建立了测定水中痕量 2 - 甲基异茨醇(2 - MIB)和土臭素(GSM)的顶空固相微萃取 - 气相色谱/二级质谱联用法(HS/SPME - GC/MS/MS),并对 HS/SPME 条件进行优化。优化后的方法 2 - MIB 和 GSM 在 1.00 ~ 50.0 ng/L 范围内,线性良好($r \geq 0.999 4$),RSD 分别为 7.36% 和 7.75%,方法检出限分别为 0.226 和 0.239 ng/L,加标回收率分别为 87.0% ~ 97.0% 和 85.2% ~ 112%。结果表明,所建立的方法操作简便、准确度高、重现性好、灵敏度高,无需有机溶剂,适用于水中痕量 2 - MIB 和 GSM 的测定。

关键词:顶空固相微萃取;气相色谱/二级质谱;2 - 甲基异茨醇;土臭素;正交试验

中图分类号:O657.7⁺¹;X832

文献标志码:B

文章编号:1674 - 6732(2017)06 - 0040 - 05

Determination of Trace 2-MIB and GSM in Water by HS/SPME-GC/MS/MS

SUN Hong-mei, ZHU Yu-mei, ZHOU Jun

(Environmental Monitoring Station of Yancheng, Yancheng, Jiangsu 224002, China)

Abstract:The method of determination of trace 2-MIB and GSM in water was established by headspace solid-phase micro-extraction (HS/SPME) coupled with gas chromatography/tandem mass spectrometry, and the conditions of HS/SPME were optimized. After the instrument conditions were optimized, the linear relationship between peak area and concentration of 2-MIB and GSM was good enough ($r \geq 0.999 4$) from 1.00 to 50.0 ng/L. When the standard sample of 1.0 ng/L was determined 7 times in parallel, the RSDs of 2-MIB and GSM were 7.36% and 7.75% respectively. Their detection limits were 0.226 and 0.239 ng/L, and their quantification limits were 0.904 and 0.956 ng/L, respectively. Two actual water samples were determined and spiked with 2.00 and 20.0 ng/L respectively, and the recovery rates of 2-MIB and GSM were 87.0% ~ 97.0% and 85.2% ~ 112%. The result shows that the proposed method is easily operational, highly accurate, well reproducible, highly sensitive and no need of organic solvents. And it is suitable for the determination of trace 2-MIB and GSM in water.

Key words: Headspace solid-phase micro-extraction; Gas chromatography/Tandem mass spectrometry; 2-Methylisoborneol (2-MIB); Geosmin (GSM); Orthogonal test

2 - 甲基异茨醇(2 - MIB)和二甲基萘烷醇(通称土臭素,GSM)是由地表水中蓝绿藻和放线菌产生的一种天然萜烯醇化合物,是目前已经确认的造成饮用水具有土霉臭味的主要物质。尽管水中的 2 - MIB 和 GSM 的含量极低,但人的嗅觉对此极为敏感,痕量的这些物质便能使人觉察到令人厌恶的土霉味,从而引起居民用水恐慌。有研究报道,人类对 2 - MIB 和 GSM 的嗅阈值分别为 10 和 30 ng/L^[1]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对 2 - MIB 和 GSM 的允许限值均为 10 ng/L。因此,建立水中痕量 2 - MIB 和 GSM 的

分析方法尤为重要。

目前,国内外对 2 - MIB 和 GSM 的检测方法主要分为感官分析法和仪器分析法两大类。感官分析法凭借人的嗅觉进行臭味分析,受主观因素影响大且无法实现准确定量分析。因此,水中痕量 2 - MIB 和 GSM 主要使用仪器分析。由于 2 - MIB 和 GSM 在实际样品中含量极低,分析前需要富集。有研究者^[1-4]统计了国内外主要的富集方法,有闭

收稿日期:2017 - 08 - 04;修订日期:2017 - 09 - 05

作者简介:孙红梅(1983—),女,工程师,硕士,主要从事有机分析工作。

合环路气提、液液萃取 (LLE)、液液微萃取 (LLME)、静态顶空 (HS)、吹扫捕集 (P&T)、固相萃取 (SPE)、固相微萃取 (SPME)、搅拌棒吸附萃取 (SBSE) 等。SPME 利用均匀涂覆在石英纤维上的吸附剂涂层进行萃取, 一般分为淹没式萃取法、顶空萃取法、膜保护萃取法和衍生化萃取法 4 种。相比较而言, 顶空 - 固相微萃取 (HS - SPME) 法集萃取、富集、解吸、进样等功能于一体, 是一种不需有机溶剂、环境友好、易于实现自动化进样的新型样品前处理技术。富集之后所用的仪器主要是气相色谱仪 (GC) 和气相色谱质谱联用仪 (GC/MS), 少数研究者^[5-6] 采用气相色谱/二级质谱联用仪。采用二级质谱 MRM 模式, 母离子被选定, 碰撞后从形成的子离子中再次选定子离子进行监测。因经过两级四级杆过滤, 该法比单级质谱 SIM 模式具有更强的降噪性能, 提高了分析方法的灵敏度, 适用于各类复杂样品中痕量化合物的定性定量分析。

现采用正交分析方法优化顶空固相微萃取条件, 结合气相色谱/二级质谱联用技术建立水中痕量 2 - MIB 和 GSM 的测定方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7890B - 7000C 串联三重四级杆气相质谱联用仪 (美国 Agilent 公司), 配置 PAL 自动进样器; DVB/CAR/PDMS 固相微萃取纤维 (50/30 μm , 24Ga, 美国 Supelco 公司), 初次使用时需于 270 $^{\circ}\text{C}$ 老化 1 h; Milli - Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司); SX2 - 4 - 10N 型马弗炉 (上海一恒科技有限公司)。

2 - MIB 和 GSM 标准溶液购自百灵威科技, 均为 100 mg/L, 溶剂为甲醇; 甲醇 (HPLC 级, 美国 TEDIA 公司); 氯化钠 (优级纯) 使用前于 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h。

1.2 HS - SPME 条件

萃取头可以安装到 PAL 自动进样器系统上, 便于气相色谱的进样自动化。一般的自动化过程如图 1 所示: 通过保护纤维的针管使纤维穿透样品瓶的隔垫 1, 推压进样杆使纤维进入液上气 2, 有机组分就会吸附到纤维的涂层上, 一旦达到平衡, 将纤维拉回针管, 并从样品瓶内拔出。将针管插入气相色谱进样口 3, 推出纤维, 被吸附的物质就会通过热解吸进入进样口 4。

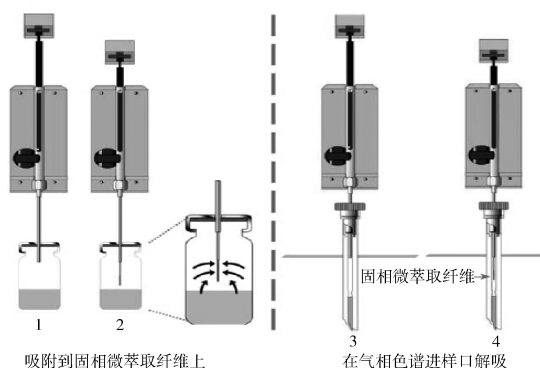


图 1 SPME 的吸附和解吸过程

取 10 mL 水样 (若是地表水, 需用经纯水煮沸活化过的 0.45 μm 滤膜过滤) 置于 20 mL 螺纹口顶空瓶中, 加入氯化钠。将顶空瓶置于 PAL 样品盘中, 由 PAL 抓进振荡器, 在温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、转速 600 r/min 下预振荡加热 1 min, 将针管扎入顶空瓶, 推出萃取纤维头在液面上方萃取 30 min, 转入 GC 进样口, 于 260 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 3 min。

HS - SPME 条件在 PAL 参数中设置, 预搅拌加热 1 min; 萃取温度 65 $^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 600 r/min; 搅拌开启时间 5 s; 搅拌关闭时间 2 s; 针管插入样品瓶深度 11 mm; 萃取时萃取头伸出针管长度 22 mm; 萃取时间 30 min; 针管插入进样口深度 32 mm; 解吸时萃取头伸出针管长度 22 mm; 解吸时间 3 min; 解吸温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 GC/MS/MS 条件

GC 条件: 采用 HP - 5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 和超高惰性脱活衬管 (SPME 专用); 进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$; 不分流进样; 柱流速 1.2 mL/min; 程序升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$, 共计 15 min。

MS/MS 条件: MRM 模式扫描; EI 源温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟 8 min; 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 淬灭气为高纯氦气, 流速 2.25 mL/min; 碰撞气为高纯氦气, 流速 1.5 mL/min。监测离子参数如表 1 所示。

表 1 2 - MIB 和 GSM 的离子监测参数

时间段/min	化合物	母离子	产物离子	驻留时间/ms	碰撞能量/eV
8.0 ~ 11.8	2 - MIB	95	67	100	10
			55	100	20
11.8 ~ 15.0	GSM	112	97	100	10
			69	100	20

2 结果与讨论

2.1 HS - SPME 条件的优化

影响 HS - SPME 萃取效果的因素主要有萃取头种类、加盐量、萃取温度、萃取时间、搅拌速度、解吸温度、解吸时间等。以往研究多以某单个因素为变量,研究其对萃取效果的影响,从而得到该因素的最佳萃取条件^[4-10],忽略了多因素相互作用对目标物分析的影响。为此,有研究通过正交试验,综合考虑了多种因素的共同作用,优化了 HS - SPME 的条件^[3,11]。

现在采用单因素实验,确定萃取头、加盐量、搅拌速度和解吸温度,并在单因素实验的基础上选取萃取温度、萃取时间、解吸时间为试验因素,进行正交试验,确定 2 - MIB 和 GSM 的最佳萃取条件。

2.1.1 萃取纤维

2 - MIB 和 GSM 是相对分子质量较大、不溶于水、半挥发性的天然萜烯醇类化合物,根据有机物与溶剂“相似相溶”原则,参考文献[4 - 11],选择可吸附物质极性范围宽、相对分子质量较大的 PDMS/DVB/CAR 涂层萃取头。

2.1.2 加盐量

在液体样品中加入适量无机盐可增加溶液的离子强度,降低目标物质在水中的溶解度,提高萃取效率。参考文献[4,6,8,11],在 10 mL 水中加入 3 g NaCl。

2.1.3 搅拌速度

搅拌可使样品均匀,增加萃取纤维接触样品

的机会,尽快达到平衡,提高萃取效率。搅拌太慢效果不明显,太快则容易使萃取纤维扭曲变形甚至折断。综合考虑,选定搅拌速度为 600 r/min。

2.1.4 解吸温度

解吸温度越高,解吸越充分。PDMS/DVB/CAR 萃取头的老化温度为 270℃,考虑到进样口温度过高对萃取头的寿命有影响,选择进样口解吸温度为 260℃。

2.1.5 萃取温度、萃取时间、解吸时间的正交试验

配制 2 - MIB 和 GSM 质量浓度均为 10.0 ng/L 的加标水溶液,选取 A 萃取温度(50,65,80℃)、B 萃取时间(15,20,30 min)、C 解吸时间(3,5,7 min)作为正交因素进行三因素三水平的正交分析试验 $L_9(3^4)$,见表 2。对正交结果利用极差法进行分析计算,结果见表 3。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交表试验方案和测定结果

试验序号	HS - SPME 影响因素			峰面积	
	萃取温度/℃	萃取时间/min	解吸时间/min	2 - MIB	GSM
1	A1:50	B1:15	C1:3	5 253 095	6 570 070
2	A1:50	B2:20	C2:5	6 790 516	9 063 812
3	A1:50	B3:30	C3:7	7 859 892	9 332 586
4	A2:65	B1:15	C2:5	6 801 056	9 906 860
5	A2:65	B2:20	C3:7	7 587 074	9 946 851
6	A2:65	B3:30	C1:3	9 958 774	11 346 803
7	A3:80	B1:15	C3:7	7 570 007	11 329 272
8	A3:80	B2:20	C1:3	7 928 033	11 754 529
9	A3:80	B3:30	C2:5	7 779 525	11 998 417

表 3 $L_9(3^4)$ 的分析结果

参数	2 - MIB			GSM		
	萃取温度	萃取时间	解吸时间	萃取温度	萃取时间	解吸时间
K1	19 903 503	19 624 158	23 139 902	24 966 468	27 806 202	29 671 402
K2	24 346 904	22 305 623	21 371 097	31 200 514	30 765 192	30 969 089
K3	23 277 565	25 598 191	23 016 973	35 082 218	32 677 806	30 608 709
k1	6 634 501	6 541 386	7 713 301	8 322 156	9 268 734	9 890 467
k2	8 115 635	7 435 208	7 123 699	10 400 171	10 255 064	10 323 030
k3	7 759 188	8 532 730	7 672 324	11 694 073	10 892 602	10 202 903
极差 R	1 481 134	1 991 344	589 602	3 371 917	1 623 868	432 562
优水平	A2	B3	C1	A3	B3	C2

由表 2 可见,2 - MIB 在试验 6 的条件下响应最大,GSM 在试验 9 的条件下响应最大。由表 3 可知,萃取温度、萃取时间、解吸时间这 3 个因素对 2 - MIB 测定的影响大小次序为萃取时间 > 萃取温度 > 解吸时间,最优组合为 A2B3C1,对应试验 6;3

个因素对 GSM 测定的影响大小次序为萃取温度 > 萃取时间 > 解吸时间,最优组合为 A3B3C2,对应试验 9。试验 9 的解吸时间比试验 6 长,考虑到萃取纤维的使用寿命,选择试验 6 的条件作为 HS - SPME 的最佳条件。

综上所述,SPME 优化后的试验条件是:10 mL 水中加盐量为 3 g,萃取温度和解吸温度分别为 65 和 260℃,萃取时间 and 解吸时间分别为 30 和 3 min,搅拌速度为 600 r/min。

2.2 GC/MS/MS 条件的确定

2.2.1 一级质谱全扫描定性

在优化的固相微萃取条件下,考虑到 SPME 会提取很多其他挥发性成分,因此初始柱温不宜太高,分析时间不宜太短。经过大量的试验验证,建立了 1.3 GC 条件。

为了验证 2-MIB 和 GSM 的保留时间,对 m/z 为 45~320 的所有离子进行了总离子流图(TIC)的采集(全扫描,SCAN 模式),见图 2。由图 2 通过谱库检索确定保留时间为 10.448 和 13.281 min 的色谱峰分别为 2-MIB 和 GSM。

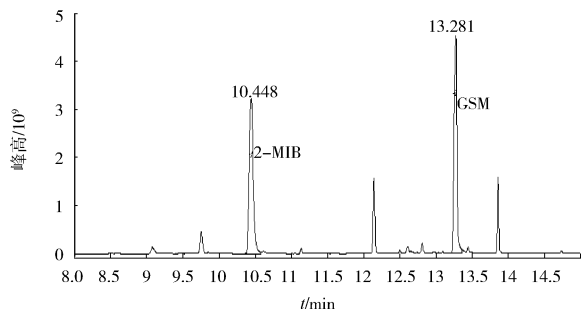


图 2 全扫描(SCAN)TIC图(10.0 µg/L)

2.2.2 二级质谱的降噪性

对于一级质谱而言,全扫描(SCAN)起到定性作用,但是抗干扰性和灵敏度相对较低。而选择离子监测(SIM)则具有较强的抗干扰性能。根据 2-MIB 和 GSM 的标准质谱图,选定 2-MIB 定量离子为 95,定性离子为 107 和 135;GSM 定量离子为 112,定性离子为 125。配制 10.0 ng/L 混标水溶液,用 1.3 的 GC 条件及 SIM 模式监测得到 TIC 图(见图 3)。

二级质谱(MS/MS)可以采用独特的多反应监测(MRM)模式。在离子源产生的所有离子碎片中,第一级四级杆质量过滤器选择丰度高的特征离子作为母离子通过,母离子在碰撞池中受碰撞能量的作用发生碰撞解离,产生子离子,再选定子离子通过第二级四级杆,通过这些子离子来定量和定性。由于出现与二级碎片离子完全相同的干扰很少,MRM 模式最大程度地排除了机体干扰,提高

了选择性和灵敏度,比 SIM 模式具有更强的降噪性能。配制 10.0 ng/L 混标水溶液,用 1.3 节的分析方法采用 MRM 模式得到的 TIC 图(见图 4)。比较图 3 与图 4,SIM 模式和 MRM 模式下均可观察到明显的 2-MIB 和 GSM 色谱峰,但是 SIM 模式下的杂质峰明显比 MRM 模式下多,而且个别杂质峰的响应甚至超过了目标峰,表明 MRM 模式比 SIM 模式具有更好的降噪性。

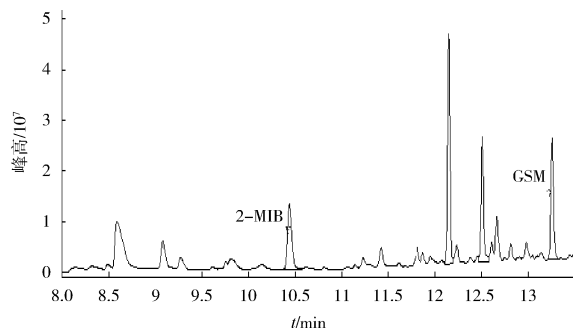


图 3 选择离子扫描(SIM)TIC图(10.0 ng/L)

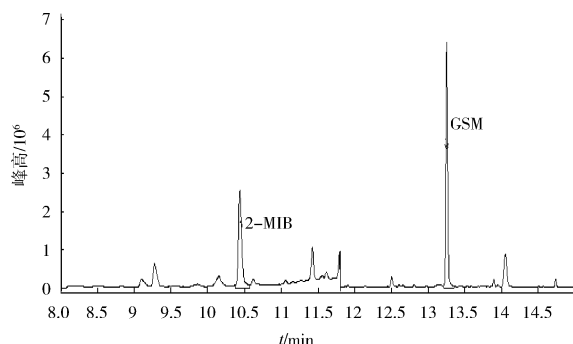


图 4 多反应监测(MRM)TIC图(10.0 ng/L)

2.2.3 二级质谱产物离子扫描

选定 2-MIB 和 GSM 的母离子分别为 95 和 112,进行产物离子扫描,同时优化碰撞能量。选择不同碰撞能量(5,10,15 和 20 eV),建立产物离子扫描方法,根据产物离子谱图分别选定 2-MIB 母离子 95 的产物离子 67(CE 10 eV)和 55(CE 20 eV),GSM 母离子 112 的产物离子 97(CE 10 eV)和 69(CE 20 eV)。据此建立了 1.3 节表 1 的 MRM 方法。

2.3 方法的标准曲线

将质量浓度为 100 mg/L 的 2-MIB 和 GSM 混合标准溶液逐级稀释成 10.0 µg/L 的混合标准使

用液,溶剂为甲醇。

分别取 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准使用液 1,2,5,10,20 和 50 μL ,用纯水稀释成 10 mL 混合标准系列溶液,其中 2 - MIB 和 GSM 的配制浓度均为 1.00,2.00,5.00,10.0,20.0 和 50.0 ng/L ,于以上混合标准系列溶液中分别加入 3 g 氯化钠,测定并绘制标准曲线。结果显示,在 1.00 ~ 50.0 ng/L 范围内,采用 MRM 模式检测,2 - MIB 和 GSM 均具有良好的线性,相关系数 r 分别为 0.999 4 和 0.999 8。

2.4 方法的精密度及检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,配制 1.0 ng/L 的标准溶液,重复测定 7 次,根据 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限,其中 n 为样品的平行测定次数, $t_{(n-1,0.99)}$ 为自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布, $t_{(6,0.99)} = 3.143$, S 为 n 次平行测定的标准偏差。方法定量限 (MQL,测定下限) 定义为方法检出限的 4 倍。通过计算得 2 - MIB 和 GSM 的方法检出限分别为 0.226 和 0.239 ng/L ,二者的方法定量限分别为 0.904 和 0.956 ng/L ,RSD 分别为 7.36% 和 7.75%。

2.5 实际样品分析及加标回收率

用所建立的 HS/SPME - GC/MS/MS 方法分析了环境水样中的 2 - MIB 和 GSM,并进行了加标回收试验。

1#水样采自盐城市通榆河城北大桥,2#水样采自盐城市串场河大庆路桥,分别加标 2.00 和 20.0 ng/L ,平行测定 3 次,结果见表 4。

由表 4 可知,2 - MIB 和 GSM 的加标回收率良好,分别为 87.0% ~ 97.0% 和 85.2% ~ 112%。

表 4 加标回收试验结果

水样	化合物	测定值/ $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$		加标量/ $(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/ $\%$	RSD/ $\%$
		加标前	加标后			
1#	2 - MIB	—	1.75	2.00	87.0	8.63
		—	19.0	20.0	95.0	7.52
	GSM	0.651	2.79	2.00	107	9.01
		0.651	17.7	20.0	85.2	6.98
2#	2 - MIB	—	1.80	2.00	90.0	8.74
		—	19.4	20.0	97.0	5.86
	GSM	0.626	2.87	2.00	112	9.54
		0.626	17.8	20.0	85.9	6.39

3 结语

建立了检测 GSM 和 2 - MIB 的 HS/SPME - GC/MS/MS 法,该方法包括样品固相微萃取制备在内检测一个样品的时间 < 60 min,在 1.00 ~ 50.0 ng/L 范围内,2 - MIB 和 GSM 线性关系良好 ($r \geq 0.999 4$),相对标准偏差 (RSD) 均 < 10%,方法检出限和方法定量限均 < 1.00 ng/L ,加标回收率为 85.2% ~ 112%。该方法操作简便、准确可靠、重现性好、灵敏度高,无须有机溶剂,适用于水中痕量 2 - MIB 和 GSM 的测定,为水中臭味物质的测定及其去除工艺中机理机制的深入研究提供了必要的分析技术支持。

[参考文献]

- [1] 徐娜,刘静,路风. 饮用水中土臭素和 2 - 甲基异冰片的分析方法研究进展[J]. 山东师范大学学报(自然科学版),2010,25(3):107 - 111.
- [2] 马晓雁,高乃云,李青松,等. 饮用水中异嗅物质 - 土臭素及 2 - 甲基异冰片的测定方法[J]. 环境污染与防治,2006,28(8):631 - 636.
- [3] 成建国,刘开颖,白敏冬,等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用测定饮用水中的 2 - 甲基异莰醇和土臭素[J]. 色谱,2015,33(12):1287 - 1293.
- [4] 马康,张金娜,何雅娟,等. 顶空固相微萃取 - 气质联用测定环境水样中 7 种痕量土霉味物质[J]. 分析化学研究报告,2011,39(12):1823 - 1829.
- [5] 侯磊,俞超,向华,等. 顶空固相微萃取 - 三重四级杆气质联用法测定水中 2 - 甲基异莰醇和土臭素[J]. 净水技术,2015,34(5):70 - 75.
- [6] 陆晓华,潘小萍,王月红,等. SPME - GC/MS/MS 法测定水中 2 - MIB 和 GSM[J]. 给水排水,2009,35(增刊):39 - 41.
- [7] DING Z, PENG S, XIA W, et al. Analysis of five earthy - musty odorants in environmental water by HS - SPME/GC - MS[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2014(9): 1 - 11.
- [8] 黎莉,曹芹,曹旭静,等. HS - SPME - GC - MS 法测定水中 2 - 甲基异冰片及土臭素[J]. 化学分析计量,2014,23(2):63 - 65.
- [9] 钟秀华,周丽辉,余胜兵,等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱/质谱法测定饮水中 2 - 甲基异莰醇和土臭素[J]. 环境卫生学,2015,5(3):279 - 282.
- [10] 寇立娟,梁春实,魏树龙,等. 固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用测定水中痕量 2 - 甲基异冰片和土臭素[J]. 分析化学,2011,39(12):1932 - 1933.
- [11] 彭世富,丁震,夏卫文,等. HS - SPME/GC/MS 法测定水中土臭素和 2 - 甲基异莰醇的条件优化[J]. 南京医科大学学报(自然科学版),2013,33(8):1146 - 1151.