

固相微萃取气相色谱质谱法 测定地表水中 7 种致嗅物质含量

1 前言

自然水体中嗅味物质含量达到嗅阈值，会使人体闻到气味从而产生不适感。水体中嗅味物质易挥发且浓度低，不易通过常规前处理方式进行处理并准确定量，为此可使用集采样、萃取、浓缩、进样为一体的固相微萃取（SPME）技术，通过萃取纤维吸附水中嗅味物质并以气相色谱/质谱进行检测。

本文使用谱育科技自主研发生产的气相色谱-三重四极杆串联质谱仪，结合固相微萃取开发了地表水中 7 种嗅味物质（2-EMD、TMD、2-EDD、2-IDD、DCIP、2-MIB、GSM）同时测试的方法。

2.实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

标准品：土臭素和 2-甲基异茨醇混标、5 种有机物混标（2-EMD、TMD、2-EDD、2-IDD、DCIP），于 20℃冰箱保存。

试剂：甲醇为色谱纯，氯化钠为优级纯。

仪器：GC2000 气相色谱仪、EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪、AS3901 固相微萃取自动进样器。



2.2 气相和质谱条件

表 1 5231 测试条件

GC 条件	载气	氦气		
	恒流	1.0 mL/min		
	色谱柱	Agilent DB-5MS (30m*0.25mm*0.25um)		
	进样口温度	240°C		
	是否分流	不分流		
	运行时间	21min		
	升温程序	升温速率 (°C/min)	温度(°C)	保持时间 (min)
	/	50	1	
	5	120	0	
	20	240	21	
MS 条件	电压	70eV		
	EI 源温度	250 °C		
	传输线温度	260 °C		
	数据采集	SIM		
	溶剂延迟时间	4min		

固相微萃取条件:

萃取温度: 70°C 萃取时间: 15 min 搅拌速率: 500 r/min

解析温度: 240°C 解析时间: 4 min

SPME 纤维: 50 μm/30 μm Carboxen/PDMS/DVB

监测模式为选择离子扫描（SIM）,具体参数如下表

表 2 目标化合物监测离子

化合物名称	监测离子	
	定量离子	定性离子
2-EMD	87	59、72
TMD	56	115、69
2-EDD	56	115、69
2-IDD	115	69、56
DCIP	45	121、107
IBMP	124	94、151
2-MIB	135	95、107
GSM	124	112

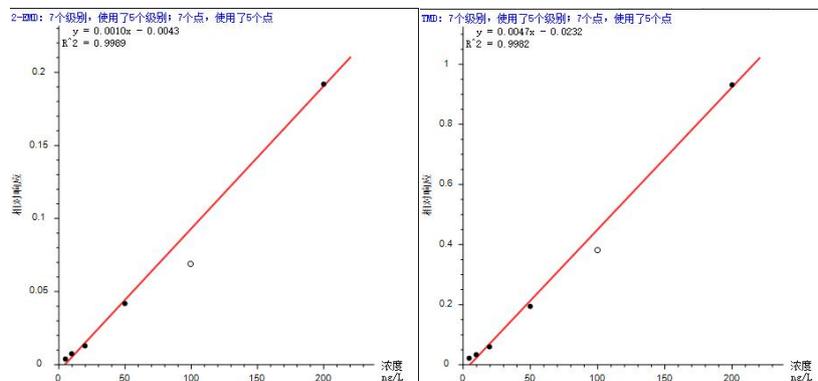
2.3 样品前处理

移取 10 mL 样品于加有 2.5 g NaCl 的顶空瓶中，加入一粒磁子后摇匀，随后使用移液枪添加 10 μ L 50 ng/mL 的 IBMP 内标使用液，旋紧瓶盖后上机测试。

3. 结果

3.1 线性和灵敏度

配制系列梯度 7 种臭味物质的混合标样溶液 5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L。以各目标物相对峰面积为纵坐标，目标物标准溶液的质量浓度(ng/L)为横坐标，建立标准曲线，拟合后所得标准曲线如下，在线性范围内，7 种臭味物质的线性系数均大于 0.99。



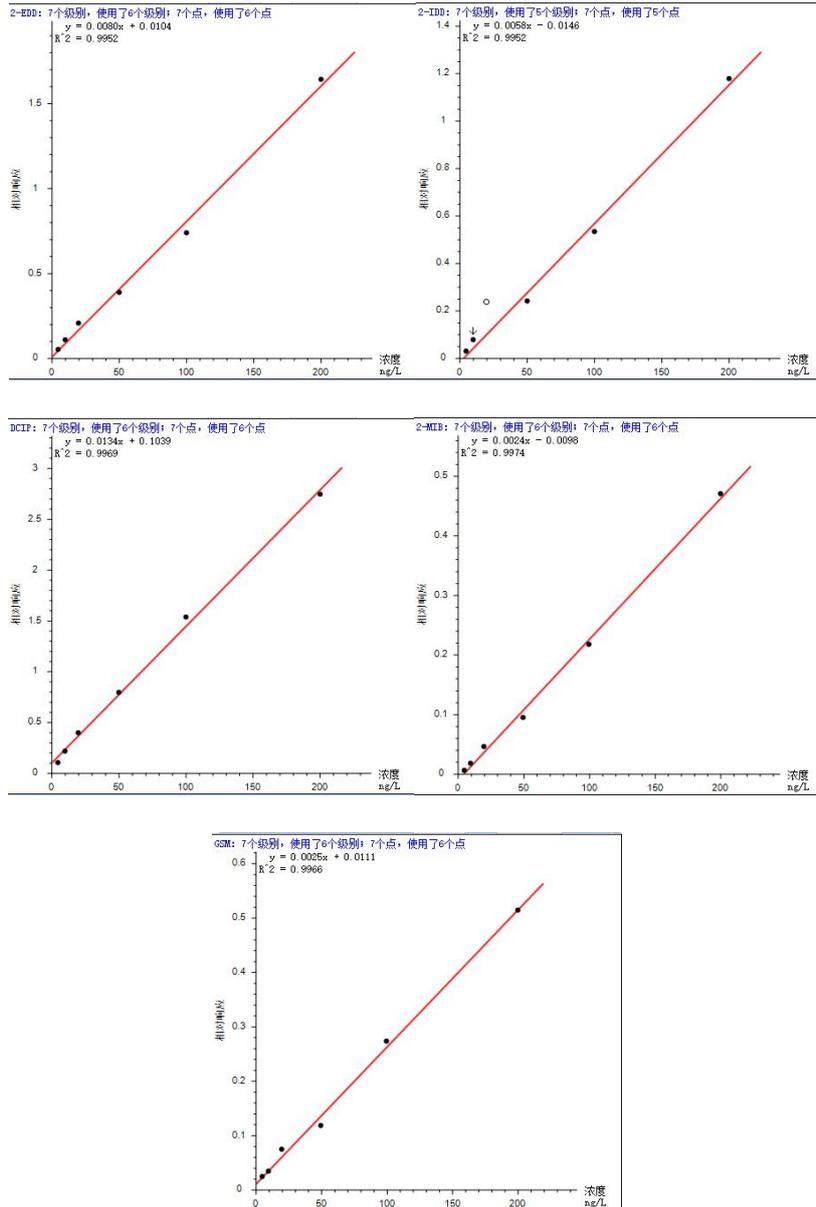


图 1 7 种臭味物质的标准曲线

表 3 7 种臭味物质的线性信息

化合物名称	拟合曲线方程	相关系数(r^2)
2-EMD	$y = 0.0010x - 0.0043$	0.9989
TMD	$y = 0.0047x - 0.0232$	0.9982
2-EDD	$y = 0.0080x + 0.0104$	0.9952
2-IDD	$y = 0.0058x - 0.0146$	0.9952
DCIP	$y = 0.0134x + 0.1039$	0.9969
2-MIB	$y = 0.0024x - 0.0098$	0.9974
GSM	$y = 0.0025x + 0.0111$	0.9966

低浓度 7 种臭味物质 (5 ng/L) 标准溶液的灵敏度见表 4, 信噪比如图 2 所示, 在线性范围最低点浓度下, 各化合物灵敏度良好, 满足检测需要。

表 4 7 种嗅味物质的保留时间及信噪比

化合物名称	保留时间 (min)	信噪比 (s/n)
2-EMD	4.92	13.31
TMD	5.93	16.49
2-EDD	8.5	38.74
2-IDD	10.1	24.88
DCIP	12.31	42.30
2-MIB	16.22	33.32
GSM	19.04	18.07

3.2 重复性

选取浓度为 50 ng/mL 的 7 种嗅味物质标准溶液连续进样 6 次，考察保留时间和响应的重复性，保留时间 RSD 均小于 0.3%，相对峰面积 RSD 均小于 10%，精密度良好，结果如图 2 所示。

样品信息		2-EMD		TD		2-EDD		2-IDD		DCIP		IBMP		2-MIB		GSM		
!	数据名称	定量方法	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积	保留时间	相对峰面积
1	50-3	定量方法	4.92	0.03	5.92	0.14	8.49	0.44	10.09	0.37	12.30	0.78	15.81	19887560.00	16.22	0.10	19.04	0.14
2	50-4	定量方法	4.93	0.03	5.93	0.13	8.50	0.43	10.10	0.37	12.31	0.77	15.82	21292190.00	16.23	0.11	19.04	0.13
3	50-5	定量方法	4.93	0.04	5.93	0.16	8.50	0.46	10.10	0.33	12.31	0.83	15.81	17574800.00	16.23	0.11	19.04	0.13
4	50-6	定量方法	4.93	0.04	5.93	0.17	8.50	0.48	10.10	0.39	12.30	0.86	15.81	19288270.00	16.23	0.12	19.04	0.14
5	50-7	定量方法	4.94	0.03	5.94	0.15	8.50	0.46	10.10	0.38	12.31	0.80	15.81	20430060.00	16.23	0.11	19.04	0.14
6	50-8	定量方法	4.91	0.04	5.92	0.16	8.49	0.49	10.09	0.44	12.30	0.79	15.81	24415350.00	16.22	0.11	19.03	0.14
Min			4.91	0.03	5.92	0.13	8.49	0.43	10.09	0.33	12.30	0.77	15.81	17574800.00	16.22	0.10	19.03	0.13
Max			4.94	0.04	5.94	0.17	8.50	0.49	10.10	0.44	12.31	0.86	15.82	24415350.00	16.23	0.12	19.04	0.14
AVG			4.93	0.03	5.93	0.15	8.50	0.46	10.10	0.38	12.30	0.81	15.81	20481370.00	16.23	0.11	19.04	0.14
SD			0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	2296106.00	0.00	0.00	0.00	0.01
RSD			0.22	8.33	0.10	9.66	0.05	4.86	0.05	9.35	0.03	3.84	0.01	11.21	0.02	4.22	0.01	4.34
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

图 2 50 ng/mL 7 种嗅味物质重复性

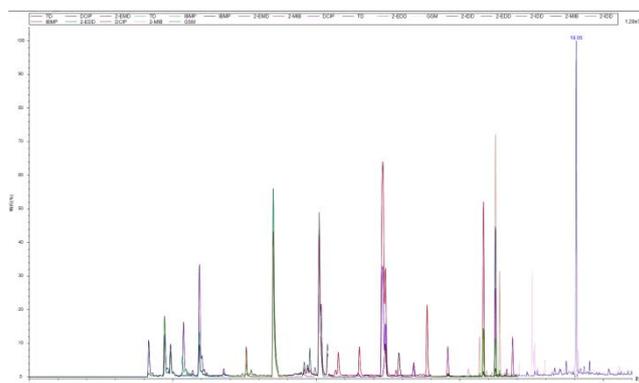


图 3 200 ng/mL 溶液中 7 种嗅味物质的 MRM 叠加图

4 结论

本文考察了地表水中 7 种嗅味物质的线性、精密度、灵敏度等指标。结果表明，7 种嗅味物质均具有良好的线性，相关系数均大于 0.99，测得 5 ng/L 的 7 种嗅味物质信噪比均大于 10，50 ng/L 的 7 种嗅味物质相对峰面积 RSD 值均小于

10%。使用高灵敏度的 EXPEC 5231 系统，可以对地表水中 7 种臭味物质进行灵敏且准确的定量分析。

● 附录

设备与耗材方案

一、EXPEC 5231 配置详情

配件类型	货号	名称	规格
配置			
进样器	AS3901	SPME 自动进样器	36 位
色谱柱	GAAJ-122-5532	DB-5MS	30*0.25mm*0.25μm
耗材			
进样口配件	P01260-083	超低流失进样口隔垫	直径 11cm; 耐温 300℃
进样口配件	41115719	SPME 专用衬管	35 μL
进样口配件	P01260-082	石墨压环	Vespel 和石墨混合压环
进样口配件	P01260-076	分流平板	惰性化分流平板, 孔内径 0.8mm
进样口配件	P01260-098	进样口 O 型密封圈	氟橡胶 o 圈 1.5mm*1.5mm
顶空瓶	VAAP-320018EM-2375-100	螺口顶空瓶	20 mL
瓶盖	VEAP-5395B-18M-100	瓶盖	1.5 mm

二、标准品

产品类型	货号	名称	规格
标准品	1303704	土臭素和 2-甲基异莰醇混标	100 μg/mL
标准品	1ST82219-100M	甲醇中 5 种有机物混标	100 μg/mL