

SPME 与 GC-MS/MS 联用

测定水中的土臭素

1 前言

水中的致臭化合物主要由蓝绿藻在生长过程中产生的副产物-土臭素（Geosmin）和 2-甲基异冰片（2-MIB）引起，人类对 2-MIB 和土臭素的嗅阈值分别为 10 和 30 ng/L。若饮用水中的土臭素和 2-MIB 的含量达到嗅阈值，人们能够闻到发霉气味产生不适感。使用常规的分离方法处理极低浓度的样品会给分析结果带来较大误差影响测试结果的准确性，而使用固相微萃取技术（SPME）可有效提高检测灵敏度。为此我国推出了行业标准《GB/T 32470-2016 生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异茨醇检验方法》。

针对这一现状，谱育科技开发了一种快速、稳定、灵敏的固相微萃取联用三重四极杆气质法，对水中 2-MIB 和土臭素等臭味物质进行分析，为水质安全检测提供参考。

2 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

标准品：2-MIB 和土臭素混合标准溶液，购自上海安谱。

内标：2-异丁基-3 甲氧基吡嗪，购自上海安谱。

仪器：EXPEC 5231 三重四极杆质谱仪、GC 2000 气相色谱仪、EXPEC 210 固相微萃取综合前处理仪。

2.2 固相微萃取、气相色谱质谱条件

固相微萃取条件：

样品平衡温度：70℃ 样品平衡时间：2 min

老化温度：260℃

老化时间：5 min

萃取温度：70℃

萃取时间：20 min

搅拌速率：800 r/min

SPME 纤维：50 μm/30 μm Carboxen/PDMS/DVB

表 1 测试条件

GC 条件	恒流	1 mL/min			
	进样口温度	250 °C			
	分流方式	不分流			
	色谱柱	HP-5MS (30m*0.25mm*0.25um)			
	运行时间	17 min			
	升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	总时间 (min)
	0	50	1	1	
	10	170	1	14	
	20	210	1	17	
MS 条件	离子源温度	250°C			
	电离能量	70eV			
	GC 接口温度	250°C			
	离子化方式	EI			
	采集方式	MRM			

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下图。



图 1 目标物监测离子对等质谱参数

2.3 样品前处理

在 20 mL 顶空瓶中加入 10 mL 水样与 2.5 g NaCl, 随后放入磁力搅拌子, 旋紧瓶盖。将顶空瓶置于固相微萃取综合前处理仪采样台, 使用 SPME 纤维按故乡微萃取条件在顶空瓶顶空部位进行吸附萃取, 萃取完成后于气相色谱进样口解析并进行分析。

3 结果

3.1 线性和灵敏度

配置浓度分别为 5、10、20、50、100、200 ng/L 的 2-MIB 和土臭素的混合溶液（内标浓度为 20ng/L)进行测试，2-MIB 和土臭素标准曲线及典型图谱如下图所示。

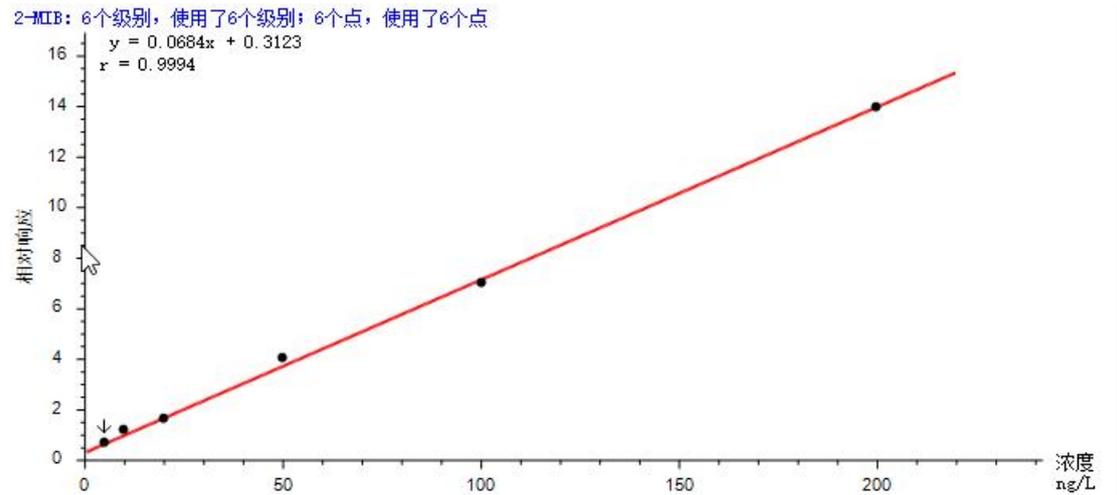


图 2 2-MIB 标准曲线

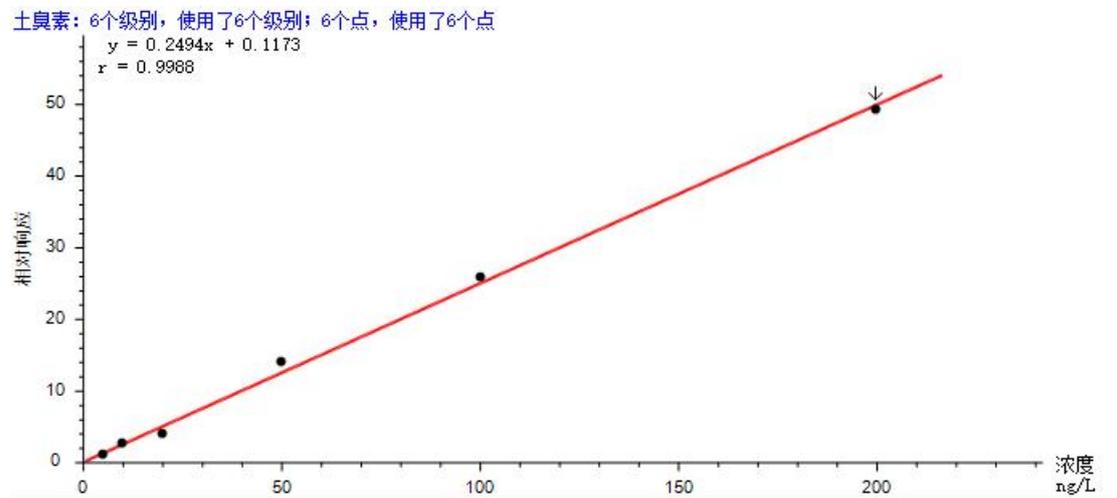


图 3 土臭素标准曲线

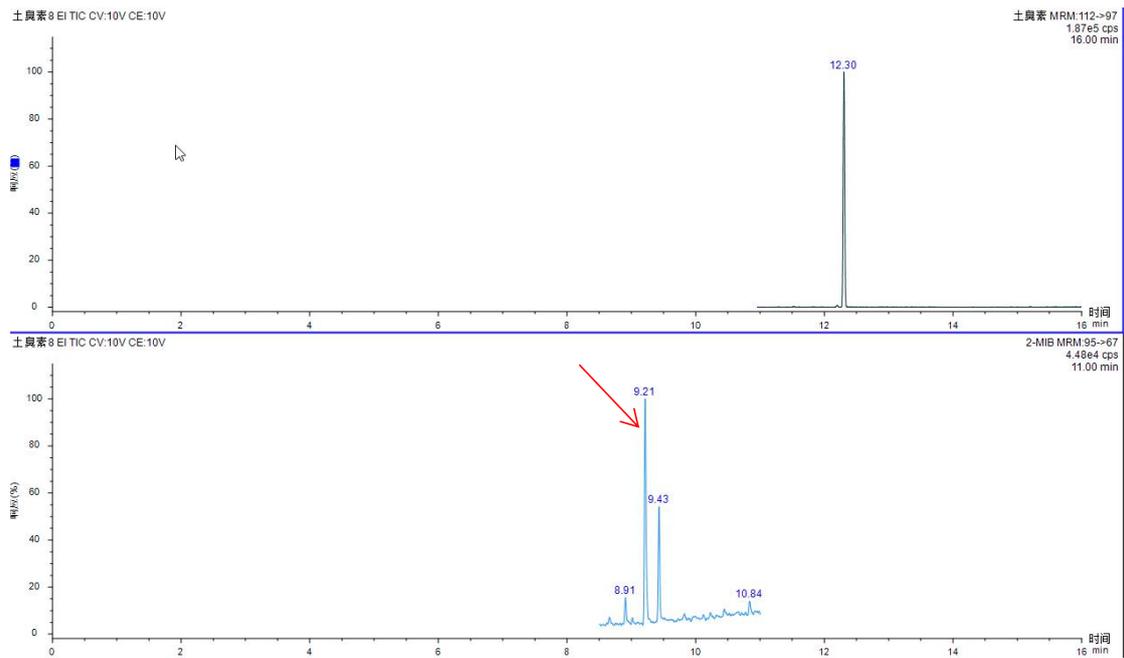


图 4 2-MIB 和土臭素的典型谱图

在检测土臭素时，其检出限均符合国家标准《GB/T 32470-2016》的检出含量要求。

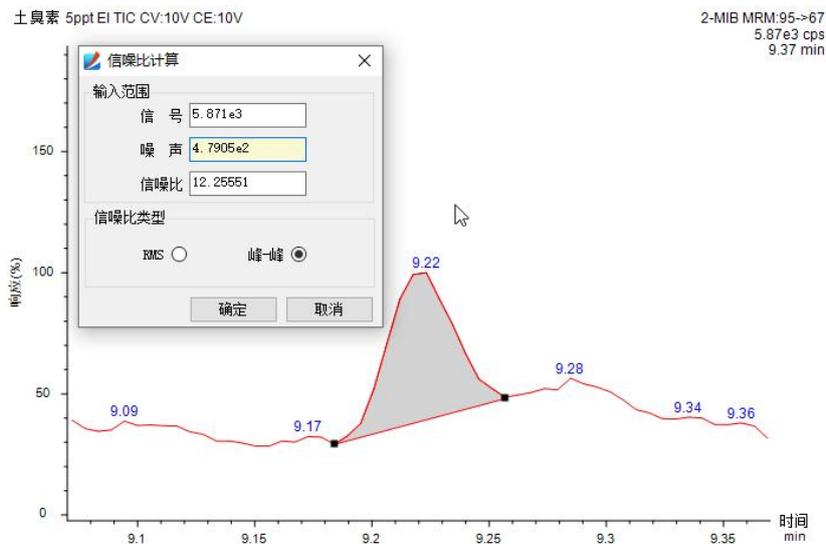


图 5 2-MIB 定量限的色谱图 (5 ng/L)

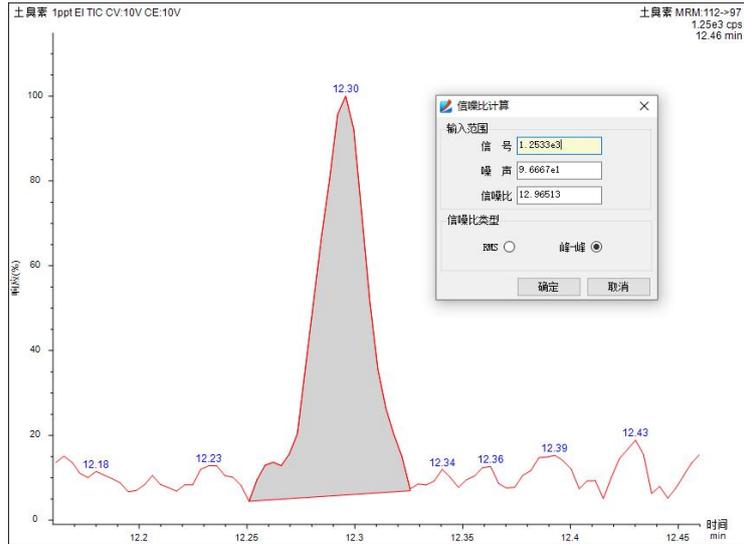


图 6 土臭素定量限的色谱图 (1 ng/L)

表 2 各化合物的检出限

名称	浓度 (ng/L)	信噪比	检出限 (ng/L)
2-MIB	5	12.26	1.22
土臭素	1	12.97	0.23

3.2 回收率

取空白水样，配置 2 瓶加标溶液，加标浓度为 20ng/L，按照上述方法测试回收率。测试后算得 2-MIB、土臭素平均回收率分别为 111.8%和 106.0%，方法准确性良好。

样品信息			2-MIB			土臭素		
数据文件	定量方法		保留时间	计算浓度	回收率	保留时间	计算浓度	回收率
回收1	土臭素		9.21	21.14	105.70	12.30	20.88	104.39
回收2	土臭素		9.22	23.59	117.95	12.31	21.55	107.74

图 7 2-MIB 和土臭素的回收率

4 结论

本文建立了一种结合顶空固相微萃取与谱育科技三重四极杆气质联用仪 EXPEC 5231 测定水中臭味物质（土臭素和 2-MIB）的分析方法。本文考察了该方法的线性、灵敏度、准确度等，结果显示标准曲线线性良好，相关系数大于 0.998，灵敏度与回收率满足标准要求。因此，本方法可以对水中土臭素和 2-MIB 进行快速、准确、灵敏的定量分析。