

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.20.024

顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中11种异味物质

练海贤^{1,2}, 王 樊^{1,2}, 邓 雷^{1,2}, 杨创涛^{1,2}, 孙国胜^{1,2}

(1. 广东粤港供水有限公司, 广东 深圳 518021; 2. 广东粤海水务股份有限公司, 广东 深圳 518021)

摘 要: 建立了顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水体中2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚和2,4-二叔丁基苯酚等11种异味物质的分析方法。系统分析了固相微萃取涂层、氯化钠加入量、萃取时间、萃取温度和振荡速度对富集效果的影响。结果表明,选择50/30 μm DVB/CAR/PDMS涂层,在氯化钠加入量为3.5 g/10 mL水样、萃取温度为70 $^{\circ}\text{C}$ 和振荡速度为400 r/min的条件下萃取30 min时,11种异味物质的富集效果最佳。在最优条件下,11种异味物质线性良好,方法检出限为0.70~23.2 ng/L,加标回收率为75.0%~111%,相对标准偏差为4.1%~12.1%。该方法操作简便、快速、灵敏度高,适用于水体中11种异味物质的测定。

关键词: 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 异味物质

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)20-0133-06

Determination of Eleven Odorous Compounds in Water by Headspace Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIAN Hai-xian^{1,2}, WANG Fan^{1,2}, DENG Lei^{1,2}, YANG Chuang-tao^{1,2}, SUN Guo-sheng^{1,2}

(1. Guangdong Yuegang Water Supply Co. Ltd., Shenzhen 518021, China; 2. Guangdong GDH Water Co. Ltd., Shenzhen 518021, China)

Abstract: A method for determination of eleven odorous compounds such as 2-methylisoborneol, geosmin, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine, 4-chloroanisole, 2, 4, 6-trichloroanisole, 2,4,6-tribromoanisole, 2-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, 4-butylphenol and 2,4-di-tert-butylphenol in water was developed by using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of solid phase microextraction coating, dosage of sodium chloride, extraction time, extraction temperature and oscillation speed on the extraction performance were investigated. The optimal extraction performance of the eleven odorous compounds was obtained when the operational parameters were as follows: solid phase microextraction coating of 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, dosage of sodium chloride of 3.5 g sodium chloride per 10 mL samples, extraction temperature of 70 $^{\circ}\text{C}$, oscillation speed of 400 r/min and extraction time of 30 min.

Under the optimal conditions, the eleven odorous substances had good linearity. The limits of detection were in the range of 0.70 – 23.2 ng/L, the recovery rates were in the range of 75.0% – 111%, and the relative standard deviations were in the range of 4.1% to 12.1%. The method is simple, rapid and sensitive, and is suitable for the determination of the eleven odorous substances in the water body.

Key words: headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; odorous compounds

随着经济的发展和社会的进步,水质安全已经成为重点关注的社会民生问题,水体异味已成为人们关注的热点。

根据异味轮廓图,异味种类可分为8类,即土霉味、氯味、草味、沼气味、硫味、鱼腥味、药味及化学品味等^[1]。其中,2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪和2-甲氧基-3-异丁基吡嗪是引起水中土霉味的主要化学物质^[2],其主要由湖库中藻类暴发而产生^[3]。4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚和2,4-二叔丁基苯酚由于对水环境具有较大影响,已经成为了水质风险热点研究对象^[4]。

这11种异味物质在水体中含量低,且部分物质嗅阈值极低,为了实现这些异味物质的高通量同时检测,关键在于研究高富集量的前处理技术^[5]。目前文献报道的前处理技术有:闭环捕捉分析法^[6]、液液萃取^[7]、固相萃取^[8-9]、吹扫捕集^[10-11]和固相微萃取^[12-13]等,其中,闭环捕捉分析法对系统的压力控制和循环泵质量要求较高;由于分析对象均为半挥发性物质,采用固相萃取和液液萃取技术,方法的回收率较低,并且萃取耗时、操作繁琐,需要大量的有机溶剂;吹扫捕集灵敏度较低,检出限很难达到异味物质的嗅阈值;而固相微萃取技术集萃取、富集、进样于一体,具有灵敏、方便,并能与多种检测方法联用等优点^[14],因此已成为异味物质前处理富集的理想技术。

本研究结合固相微萃取与气相色谱-质谱法的优点,建立全自动顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定11种异味物质的标准分析方法,可实现地表水、地下水和生活饮用水中11种痕量/超痕量异味物质的准确高效分析检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890 气相色谱-5975 质谱联用仪(安捷伦,美

国),RTC PAL 自动进样器(CTC,瑞士),毛细管色谱柱 DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 安捷伦),固相微萃取纤维 DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)、Carboxen/PDMS (85 μm)、PDMS (100 μm) 和 Polyacrylate (85 μm) (Supelco, 美国)。

2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪和2-甲氧基-3-异丁基吡嗪购于美国 AccuStandard 公司;4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚和2,4-二叔丁基苯酚购于上海安普公司;色谱纯甲醇来自美国 Merck 公司;氯化钠为分析纯;实验用水为 Milli-Q Reference (Merck Millipore) 超纯水。

1.2 顶空固相微萃取

取10 mL 水样加至装有一定量氯化钠的20 mL 顶空进样瓶中,用配有聚四氟乙烯垫的盖子密封并放入样品盘中,然后将顶空进样瓶转移到振荡器中,老化后的萃取纤维插入到样品瓶顶空部分,在一定的温度和一定的振荡速度下,吸附萃取一定的时间后,萃取纤维插入气相色谱进样口在270 °C 下解吸3 min。每根萃取纤维首次使用时,均需要在老化装置处老化处理,老化条件根据不同材质按照说明书指示设定。在每次萃取样品之前,萃取纤维在老化装置处老化10 min 以确保其没有残留上一次的样品。

1.3 GC-MS 条件

气相色谱条件:进样口温度270 °C,不分流进样,程序升温初始温度50 °C,保持0.5 min,然后以10 °C/min 升温至160 °C,保持2 min,再以20 °C/min 升温至260 °C。

质谱条件:四极杆温度150 °C,离子源温度230 °C,传输线温度280 °C,电离能量70 eV,扫描模式SIM,溶剂延迟时间6 min。

11种异味物质的保留时间、定量离子和定性离子见表1。

表 1 11 种异味物质的选择离子参数
Tab.1 Selected ion parameters of 11 odorous compounds

化合物名称	保留时间/min	定量特征离子(m/z)	定性特征离子(m/z)
* 1,2 - 二氯苯 - D4	6.69	150	78,152
2 - 异丙基 - 3 - 甲氧基吡嗪	7.47	137	124,152
4 - 氯苯甲醚	7.81	142	99,127
2 - 异丁基 - 3 - 甲氧基吡嗪	8.79	124	94,151
2 - 甲基异茨醇	9.13	95	107,135
2 - 叔丁基苯酚	10.11	135	107,150
4 - 叔丁基苯酚	10.42	135	107,150
2,4,6 - 三氯苯甲醚	11.02	195	167,210
4 - 丁基苯酚	11.33	107	77,150
土臭素	12.36	112	55,149
* 氘代苳 - D10	13.41	164	160,162
2,4 - 二叔丁基苯酚	13.69	191	163,206
2,4,6 - 三溴苯甲醚	15.31	329	301,344

2 结果与讨论

2.1 固相微萃取条件的选择

2.1.1 固相微萃取涂层的选择

固相微萃取涂层的萃取效果在很大程度上取决于目标物在样品和纤维头涂层材料之间的分配系数^[15]。选择 DVB/CAR/PDMS (A)、Carboxen/PDMS (B)、PDMS (C)、Polyacrylate (D) 等 4 种常见的固相微萃取涂层,考察不同涂层的富集效果,结果见图 1。可见,DVB/CAR/PDMS 涂层对 11 种异味物质的富集效果最好。故选择 DVB/CAR/PDMS 为最优固相微萃取涂层。

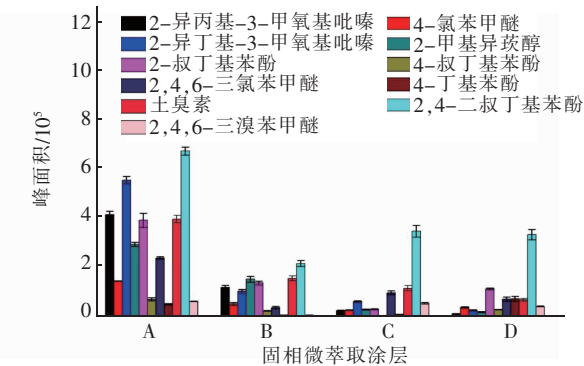


图 1 不同固相微萃取涂层的富集效果

Fig.1 Enrichment effect of different solid phase microextraction coatings

2.1.2 氯化钠加入量的影响

在水中加入一定量的盐,改变溶液中的离子强度,可以降低有机物在水中的溶解度,有利于有机物

挥发至气相,提高分析的灵敏度。在 10 mL 水样中,分别加入 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 和 4.0 g 氯化钠,考察不同氯化钠加入量对涂层富集效果的影响,结果见图 2。可见,随着氯化钠加入量的增加,11 种异味物质的响应峰面积也逐渐增大,当加入量为 3.5 g 时,峰面积最大,涂层的富集效果最好。因此,选择氯化钠加入量为 3.5 g/10 mL。

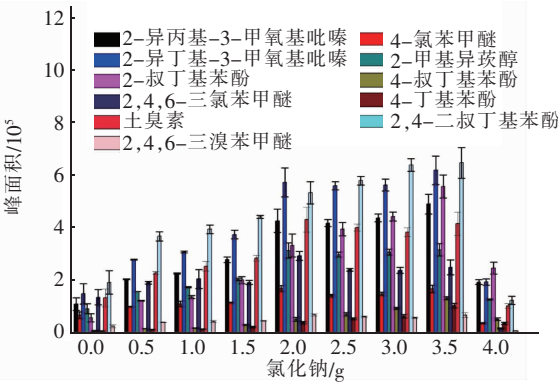


图 2 不同氯化钠加入量对富集效果的影响

Fig.2 Influences of sodium chloride dosage on the enrichment effect

2.1.3 萃取时间的优化

随着萃取时间的增加,涂层会因自身吸附位点的饱和而达到吸附平衡。分别选择萃取时间为 10、20、30、40、50、60 min,考察固相微萃取涂层的吸附动力学曲线,结果见图 3。可见,在 10 ~ 30 min 之间,随着萃取时间的增加,涂层对 11 种异味物质的吸附量迅速提高;在 30 min 之后接近吸附平衡,增加萃取时间对涂层的富集效果没有明显提高。因此选择 30 min 为最佳萃取时间。

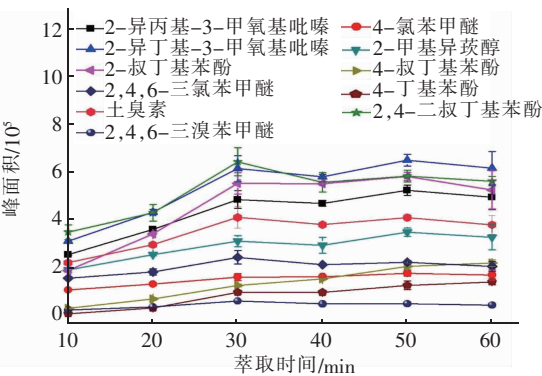


图 3 不同萃取时间对富集效果的影响

Fig.3 Influences of extraction time on the enrichment effect

2.1.4 萃取温度的优化

分别选择萃取温度为 40、50、60、70 和 80 ℃,在

其他前处理条件相同的情况下,考察不同萃取温度对涂层富集效果的影响,结果见图 4。可见,在 40 ~ 70 °C 内,11 种异味物质的富集效果随温度的增加而增加,在 70 °C 达到最高值,这是因为气相和液相之间的分配系数会随着温度的升高而升高,有利于目标化合物从水相扩散至顶空,因此当萃取温度升高时萃取效率也随之升高。当温度升高到 80 °C 时,部分目标化合物的萃取效率出现下降,这可能是由于热解吸的存在,温度不断增加将促使物质从涂层上解吸下来。因此选择 70 °C 为最佳萃取温度。

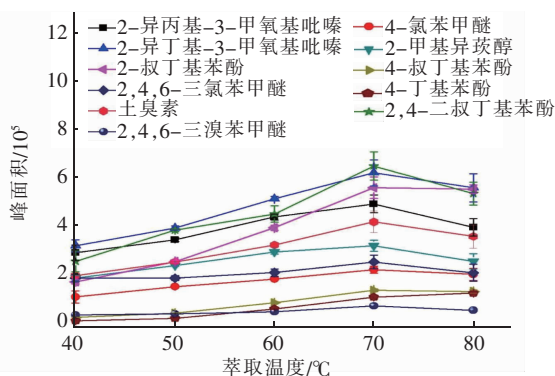


图 4 不同萃取温度对富集效果的影响

Fig. 4 Influences of extraction temperature on the enrichment effect

2.1.5 振荡速度的优化

增加水样的振荡速度,可提高目标化合物从水相到顶空的扩散速度,提升涂层的富集效率。分别选取振荡速度为 300、400、500、600、700 r/min,在其他前处理条件相同的情况下,考察不同振荡速度对涂层富集效率的影响,结果见图 5。

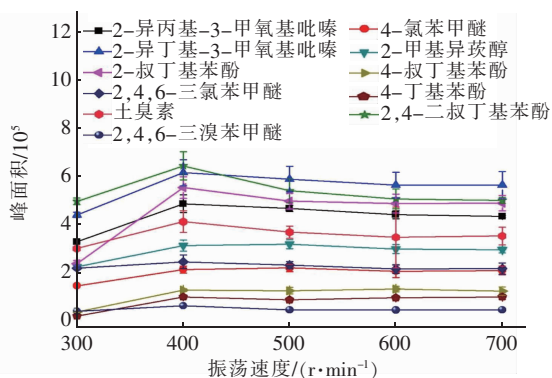


图 5 不同振荡速度对富集效果的影响

Fig. 5 Influences of oscillation speed on the enrichment effect

可见,随着振荡速度的增加,涂层对 11 种异味物质的吸附量也相应提高,到 400 r/min 时,吸附达

到平衡。

因此选择 400 r/min 为最佳振荡速度。

2.1.6 脱附时间的优化

在其他前处理条件相同的情况下,分别选择脱附解吸时间为 1、2、3、4、5 和 6 min 进行实验,结果见图 6。可见,随着脱附时间的增加,11 种异味物质的脱附量也相应增加,当脱附时间为 3 min 时,脱附达到平衡。

因此选择 3 min 为最佳脱附时间。

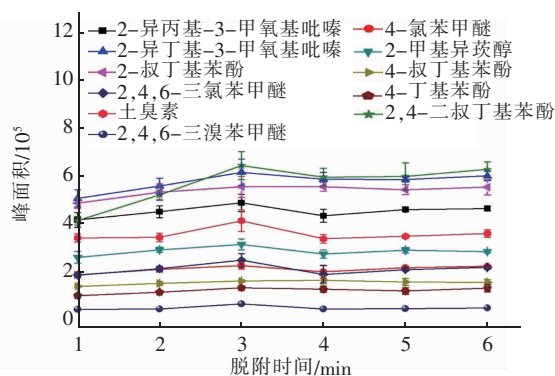


图 6 脱附时间曲线

Fig. 6 Influences of desorption time on the enrichment effect

2.2 线性关系与检出限

2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异戊醇、2-叔丁基苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素的标准系列浓度为 5.00、10.0、20.0、50.0、100、200 ng/L,内标 1,2-二氯苯-D4 浓度为 1.00×10^3 ng/L。4-氯苯甲醚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚和 2,4,6-三溴苯甲醚的标准系列浓度为 100、200、400、 1.00×10^3 、 2.00×10^3 、 4.00×10^3 ng/L,内标氘代范-D10 浓度为 1.00×10^3 ng/L。以标准系列溶液中目标化合物浓度与对应内标物浓度的比值为横坐标,以目标化合物定量离子峰面积与对应内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标,建立校准曲线,结果见表 2。可见, $r > 0.99$,线性良好。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的相关规定,重复分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S 。用公式: $MDL = S \times t(n-1, 0.99)$ [重复分析 7 个样品,在 99% 的置信区间, $t(6, 0.99) = 3.143$] 进行计算,结果见表 2。可见,方法检出限为 0.70 ~ 23.2 ng/L。

表 2 方法线性关系与检出限

Tab.2 Methods linear relationship and detection limit

项 目	拟合方程	r	LOD/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD ($n=7$)/%
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=3.96 \times 10^{-2}x+1.41 \times 10^{-3}$	0.999 6	0.75	12.1
4-氯苯甲醚	$y=4.92 \times 10^{-1}x+2.62 \times 10^{-2}$	0.999 7	23.2	8.9
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=4.95 \times 10^{-2}x+3.98 \times 10^{-4}$	0.999 5	0.79	11.8
2-甲基异苧醇	$y=2.88 \times 10^{-2}x+7.06 \times 10^{-4}$	0.999 8	0.72	10.6
2-叔丁基苯酚	$y=5.41 \times 10^{-2}x-2.33 \times 10^{-3}$	0.999 6	0.98	9.8
4-叔丁基苯酚	$y=6.49 \times 10^{-1}x-3.93 \times 10^{-2}$	0.998 5	17.1	8.7
2,4,6-三氯苯甲醚	$y=4.05 \times 10^{-2}x+4.81 \times 10^{-5}$	0.999 2	1.08	8.4
4-丁基苯酚	$y=7.31 \times 10^{-1}x-6.31 \times 10^{-2}$	0.998 6	19.1	7.6
土臭素	$y=9.41 \times 10^{-2}x-7.86 \times 10^{-4}$	0.999 4	0.70	14.6
2,4-二叔丁基苯酚	$y=5.91x-4.62 \times 10^{-1}$	0.997 8	22.1	6.8
2,4,6-三溴苯甲醚	$y=2.63 \times 10^{-1}x-5.81 \times 10^{-3}$	0.999 2	22.8	7.8

2.3 实际样品分析

采集 3 种不同类型实际水样:地表水、地下水和
生活饮用水进行测定,11 种异味物质均未检出。分

别进行两个不同浓度的加标测定,结果见表 3。可
见,加标回收率范围为 75.0% ~ 111%, RSD 为
4.1% ~ 12.1%,满足实际样品的检测要求。

表 3 加标地表水、地下水和生活饮用水实际样品中 11 种异味物质的回收率($n=3$)

Tab.3 Recovery rates of analytes in spiked water samples ($n=3$)

项 目	加标量/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	地表水		地下水		生活饮用水	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	78.7	10.8	78.5	11.2	77.4	9.6
	100	88.8	8.1	111	7.4	92.5	6.8
4-氯苯甲醚	200	104	7.6	77.8	8.1	77.8	6.4
	2.00×10^3	94.0	5.6	87.5	8.7	87.2	9.1
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	102	8.2	78.3	4.2	92.6	5.4
	100	88.7	6.4	84.3	6.8	86.1	7.1
2-甲基异苧醇	10.0	95.1	11.6	96.4	10.6	111	12.1
	100	85.0	7.6	96.2	4.2	83.5	5.4
2-叔丁基苯酚	10.0	76.9	8.6	75.0	6.8	77.2	9.4
	100	80.7	4.1	108	8.1	89.0	5.8
4-叔丁基苯酚	200	95.8	4.8	87.9	7.6	86.6	8.4
	2.00×10^3	103	5.1	80.4	8.6	99.0	7.4
2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	89.3	7.8	93.7	9.8	87.6	10.4
	100	102	9.2	91.3	11.6	98.6	8.3
4-丁基苯酚	200	104	6.8	108	8.7	108	7.9
	2.00×10^3	85.7	7.4	87.3	9.4	83.2	9.1
土臭素	10.0	77.8	10.9	83.3	11.6	78.7	6.8
	100	82.4	8.6	83.9	5.8	82.8	8.9
2,4-二叔丁基苯酚	200	104	6.2	102	6.9	88.3	8.4
	2.00×10^3	84.3	8.6	87.3	7.9	87.9	6.9
2,4,6-三溴苯甲醚	200	108	7.1	106	8.2	102	6.9
	2.00×10^3	89.9	9.8	92.4	10.6	85.6	8.4

3 结论

对固相微萃取条件进行了系统优化,建立了顶
空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水体中 11 种

异味物质的分析方法。该方法操作简便、快速、灵敏
度高、准确可靠,适用于水体中 11 种异味物质的
测定。

参考文献:

- [1] SUFFET I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Water Science and Technology*, 1999, 40(6): 1–13.
- [2] GUO Q Y, YANG K, YU J W, *et al.* Simultaneous removal of multiple odorants from source water suffering from septic and musty odors: verification in a full-scale water treatment plant with ozonation [J]. *Water Research*, 2016, 100: 1–6.
- [3] LIATO V, AÍDER M. Geosmin as a source of the earthy-musty smell in fruits, vegetables and water: origins, impact on foods and water, and review of the removing techniques[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 9–18.
- [4] ZHANG N, XU B B, QI F, *et al.* The occurrence of haloanisoles as an emerging odorant in municipal tap water of typical cities in China[J]. *Water Research*, 2016, 98: 242–249.
- [5] 夏雪, 陈倩茹, 王川, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定黑臭水体中的4种主要异味物质[J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2789–2796.
XIA Xue, CHEN Qianru, WANG Chuan, *et al.* Determination of four major odor compounds in black and odorous water by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(12): 2789–2796 (in Chinese).
- [6] MALLERET L, BRUCHET A, HENNION M C. Picogram determination of “earthy-musty” odorous compounds in water using modified closed loop stripping analysis and large volume injection GC/MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(7): 1485–1490.
- [7] CORTADA C, VIDAL L, CANALS A. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water and wine samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(1): 17–22.
- [8] CHI X Y, LIU J Y, YU M, *et al.* Analysis of bromophenols in various aqueous samples using solid phase extraction followed by HPLC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2017, 164: 57–63.
- [9] SCHMARR H G, KOSCHINSKI S, SANG W, *et al.* Trace level analysis of corky off-flavor compounds: development of a new analytical method based on solid phase extraction and analysis by multidimensional gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1226: 96–102.
- [10] LIAN H X, LIN Q, SUN G S. Automated ultratrace determination of musty odiferous compounds from environmental waters by on-line purge and trap (P&T) gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2019, 47(3): 278–291.
- [11] UETA I, RAZAK N A, MIZUGUCHI A, *et al.* Needle-type extraction device for the purge and trap analysis of 23 volatile organic compounds in tap water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1317: 211–216.
- [12] ZAMYADI A, HENDERSON R, STUETZ R, *et al.* Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants[J]. *Water Research*, 2015, 83: 171–183.
- [13] ZHANG Y M, ZHAO D, WANG B, *et al.* Determination of aldehydes in environmental water by solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2015, 43: 344–356.
- [14] 张泾凯, 朱丽菊, 景二丹, 等. 顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中三氯乙醛[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 164–168.
ZHANG Jingkai, ZHU Liju, JING Erdan, *et al.* Determination of trichloroacetaldehyde in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(24): 164–168 (in Chinese).
- [15] WARDENCKI W, MICHULEC M, CURYLO J. A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2004, 39(7): 703–717.

作者简介: 练海贤 (1987–), 男, 广东新兴人, 硕士, 工程师, 主要从事水环境检测工作。

E-mail: scholeslian@163.com

收稿日期: 2021–04–25

修回日期: 2021–05–14

(编辑: 孔红春)