

# 采用气相色谱-质谱联用仪分析饮用水中

## 土臭素和2-甲基异莰醇

刘鑫顺, 陈旭汉, 谭国斌

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

**摘要:**使用禾信 GCMS 1000 气质联用仪, 结合智达 PAL RTC 全自动样品前处理平台, 按照 GBT 32470-2016 方法对自来水进行加标回收实验。实验结果表明, 在 25ng/L-1000ng/L 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数  $r$  均大于 0.999, 精密度为 2.64%-5.70%, 自来水加标回收率为 99.0%-106.0%, 方法检出限在 2.17ng/L-3.13ng/L 范围内。

**关键词:** 水; 土臭素; 2-甲基异莰醇

土臭味素和 2-甲基异莰醇是一种由地表水中蓝藻和放线菌产生的一种天然萜烯醇类化合物, 呈泥土发霉的味道, 异味将直接对饮用水的质量造成影响, 并最终危害饮用水的品质, 造成消费者的不安全感。《中国生活饮用水卫生标准》(GB5749) 最新征求意见稿规定了两种恶臭成分的最高限值为 10 ng/L, 由于这两种物质存在对饮用水的感官特性和饮用者接受度的影响, 水中土臭素和 2-甲基异莰醇的鉴定、定量和去除成为水质保障必不可少的环节。

本文参考《生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法》标准 (GBT 32470-2016), 使用固相微萃取装置和气相色谱-质谱联用仪进行土臭素和 2-甲基异莰醇的分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足饮用水中土臭素和 2-甲基异莰醇的检测需要。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品制备

在 20mL 顶空瓶中加入 1.5g 氯化钠和 10mL 待测水样, 加入适量的标准品及内标, 旋紧瓶盖, 摇匀后等待上机测试。

### 1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

| 模块      | 参数  | 值                                   |
|---------|-----|-------------------------------------|
| 固相微萃取装置 | 萃取头 | SPME Arrow三相萃取头, 1.1mm DVB/CAR/PDMS |

|    |        |   |
|----|--------|---|
|    | 预孵化条件  | 孵化温度: 60°C, 振摇速度: 500rpm, 预孵化时间: 2min             |
|    | 萃取条件   | 萃取温度: 60°C, 振摇速度: 500rpm, 萃取时间: 30min             |
|    | 脱附时间   | 5min  |
| 色谱 | 进样口温度  | 280°C   |
|    | 进样方式   | 分流 (分流比10:1)                                      |
|    | 色谱柱系统  | DB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)                        |
|    | 升温程序   | 起始温度60°C, 保持2min, 以8°C/min升至280°C                 |
|    | 载气     | 氦气  |
|    | 柱流量    | 1.0 mL/min 恒流模式                                   |
| 质谱 | 离子源    | EI, 70eV  |
|    | 离子源温度  | 280°C   |
|    | 接口温度   | 280°C   |
|    | 检测器电压  | -1200V  |
|    | 质量采集范围 | 50-200amu   |
|    | 采集速率   | 1000amu/s   |
|    | 采集模式   | SIM   |
|    |        | 离子: 94.0、95.0、107.0、112.0、124.0、125.0、135.0、151.0 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图1, 目标化合物的出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

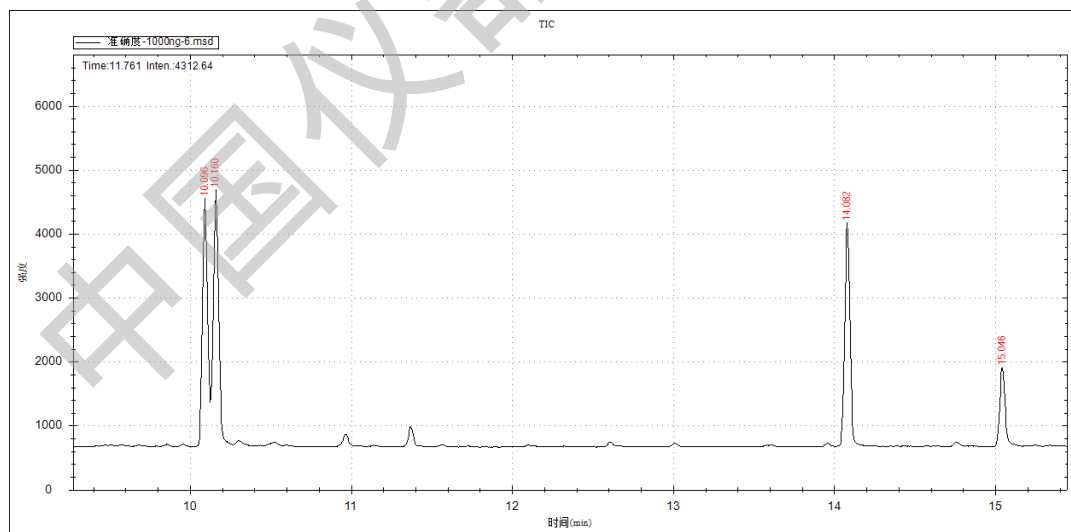


图1 GB/T 32470-2016 饮用水加标实验总离子流图 (1000ng/L)

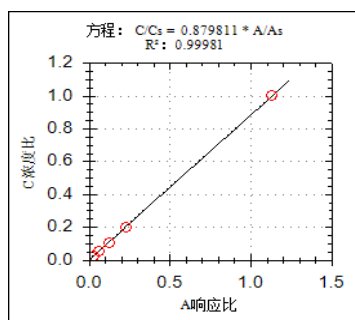
表2 土臭素、2-甲基异莰醇和内标的保留时间和特征离子信息表

| 序号 | 名称            | CAS        | RT, min | 定量离子<br>m/z | 定性离子<br>m/z |
|----|---------------|------------|---------|-------------|-------------|
| 1  | 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 | 24683-00-9 | 10.093  | 124.0       | 94.0、151.0  |

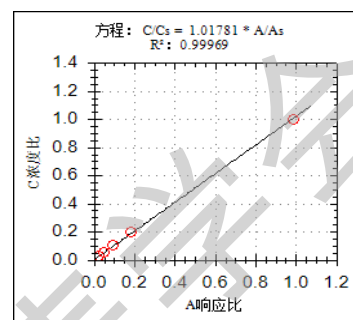
|   |         |            |        |       |             |
|---|---------|------------|--------|-------|-------------|
| 2 | 2-甲基异莰醇 | 2371-42-8  | 10.162 | 95.0  | 107.0、135.0 |
| 3 | 土臭素     | 19700-21-1 | 14.084 | 112.0 | 125.0       |

## 2.2 标准曲线

纯水作为溶剂，分别配制目标物和替代物浓度为 25ng/L、50ng/L、100ng/L、200ng/L、1000ng/L，内标浓度为 400ng/L 的混合标准曲线溶液进行分析。土臭素和 2-甲基异莰醇的线性相关系数  $r$  分别为 0.99981 和 0.99969，满足标准的要求。



(a) 2-甲基异莰醇



(b) 土臭素

图2 两种目标物标准曲线图

## 2.3 自来水加标回收实验

### 1) 精密度

分别对纯水和自来水进行加标浓度为200ng/L和1000ng/L各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表3。

纯水加标浓度为 200ng/L 和 1000ng/L 时，相对标准偏差 (RSD) 分别在 6.36%-7.14% 和 2.29%-2.87% 范围内，实验结果符合标准精密度 RSD 水平 2.10%-9.20% 和 2.50%-11.30%。

自来水加标浓度为 200ng/L 和 1000ng/L 时，相对标准偏差 (RSD) 分别在 4.32%-5.70% 和 2.64%-3.31% 范围内，实验结果符合标准精密度 RSD 水平 2.90%-7.90% 和 2.40%-7.70%。

表3 两种目标物的纯水和自来水加标精密度

| 序号 | 化合物     | 纯水加标浓度 (ng/L) |       | 序号 | 化合物     | 自来水加标浓度 (ng/L) |       |
|----|---------|---------------|-------|----|---------|----------------|-------|
|    |         | 200           | 1000  |    |         | 200            | 1000  |
| 1  | 2-甲基异莰醇 | 6.36%         | 2.29% | 1  | 2-甲基异莰醇 | 4.32%          | 3.31% |
| 2  | 土臭素     | 7.14%         | 2.87% | 2  | 土臭素     | 5.70%          | 2.64% |

### 2) 准确度

分别对纯水和自来水进行加标浓度为 200ng/L 和 1000ng/L 各六次平行实验，对准确度进行评估，具体信息详见下表 4。

纯水加标浓度为 200ng/L 和 1000ng/L 时，回收率分别在 98.5%-101.5%和 97.9%-99.3%范围内，实验结果符合标准纯水准确度 97.7%-108.0%和 97.0%-101.0%。

自来水加标浓度为 200ng/L 和 1000ng/L 时，回收率分别在 99.2%-106.0%和 99.0%-102.0%范围内，实验结果符合标准纯水准确度 93.8%-104.0%和 96.1%-104.0%。

表4 两种目标物的纯水和自来水加标准准确度

| 序号 | 化合物     | 纯水加标浓度 (ng/L) |       | 序号 | 化合物     | 自来水加标浓度 (ng/L) |        |
|----|---------|---------------|-------|----|---------|----------------|--------|
|    |         | 200           | 1000  |    |         | 200            | 1000   |
| 1  | 2-甲基异莰醇 | 101.5%        | 97.9% | 1  | 2-甲基异莰醇 | 99.2%          | 99.0%  |
| 2  | 土臭素     | 98.5%         | 99.3% | 2  | 土臭素     | 106.0%         | 102.0% |

### 3) 检出限

对纯水加标浓度为 25ng/L 进行 10 次平行实验。根据标准 GBT 27417-2017 (5.4.2.1 仪器检出限与方法检出限) 计算方法检出限。2-甲基异莰醇和土臭素的方法检出限分别为 2.17ng/L 和 3.13ng/L，符合标准最低质量检测浓度：2-甲基异莰醇和土臭素浓度分别为 2.20ng/L 和 3.80ng/L。

## 2.4 结论

本文依据标准 GBT 32470-2016，采用禾信 GC-MS 1000 结合智达 PAL RTC 全自动样品前处理平台分析了自来水和纯水中的土臭素和 2-甲基异莰醇。实验结果：两种目标物的线性相关系数  $r$  均大于 0.999，符合标准要求；自来水加标精密度 RSD 在 2.64%-5.70%范围，符合标准精密度 RSD (2.40%-7.90%)；自来水基质加标回收率在 99.0%-106.0%范围，符合标准实验室间平均土壤加标回收率水平 (93.8%-104.0%)。目标物方法检出限在 2.17ng/L-3.13ng/L 范围内，符合标准要求的最低检测浓度 2.20ng/L-3.80ng/L 水平。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 GBT 32470-2016 标准要求。

## 参考文献

[1] GBT 32470-2016 生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法