

吹扫捕集气质联用测定水中臭味物质的研究

刘佳晶 王鹏辉

(中国石油大庆油田有限责任公司)

摘 要 文章建立了一种用吹扫捕集—气相色谱质谱联用技术测定饮用水中土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)等臭味物质的分析方法,确定了最佳的色谱条件、质谱条件和水样处理方法。当取样量为 25 mL 时,回收率分别为 96%和 89%,RSD<10%,检出限为 0.002 mg/L。

关键词 臭味;土臭素;二甲基异冰片;色谱质谱联用

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1005-3158(2013)04-0045-03

0 引 言

土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)是目前造成饮用水、食品及某些养殖鱼类具有土味和霉味的主要原因,尽管它们不一定会对人类及其他动物的健康造成威胁,但是因口感和味道不佳,常使人们认为水体或者食物遭到污染而无法放心食用^[1]。GSM 和 2-MIB 为饱和的环叔醇类物质,主要为蓝绿藻、放线菌和真菌的分泌物。

油田生产及化工产生的污水外排标准主要依据 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,其中对 GSM 和 2-MIB 没有要求,但为防止对环境水尤其是水产养殖产生影响,对 GSM 和 2-MIB 检测很有必要。

GSM 和 2-MIB 气味强烈,嗅闻浓度很低,每升水中含几纳克即可改变水的正常臭味^[2]。由于此两种异嗅物质为半挥发性有机物,而且在水体中常以纳克每升级存在,所以对该物质的检测具有一定的难度。

目前,检测该物质的方法主要分为感官分析法和仪器分析法。感官分析法主要是依靠人类的感觉器官对嗅味强度进行等级评定;仪器分析方法主要利用分析仪器进行检测,如气相色谱—质谱联用,利用保留时间和质谱图进行定性,内标法定量^[3]。本文建立了吹扫捕集—气相色谱质谱联用测定水体中的 GSM 和 2-MIB 的分析方法,实现快速、准确测定水体中的 GSM 和 2-MIB 的要求。

1 试验部分

◆ 仪器与试剂 安捷伦 5890 气相色谱仪、安捷伦 5972 质谱检测器、HP-1ms 石英毛细管色谱柱, Tekmar 3000 吹扫捕集进样器。

GSM 标准品购于 Accu Standard 公司;MIB 标准品购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;甲醇为色谱纯,购自天津科密欧公司;试验用水为 Milli-Q 超纯水(18.0M Ω);NaCl 为分析纯,使用前经 105℃烘干。

标准储备液的制备:使用微量进样器精确量取一定量的 GSM 和 2-MIB,将其溶解于甲醇中,配制成 10 mg/L 的标准储备液。

◆ 色谱条件 色谱柱:HP-1ms 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m;载气(氦气):1.0 mL/min;进样量:1.0 $\times$ 10⁻³ mL;起始温度 40℃,保持 3 min,以 10℃/min 升温至 160℃,再以 20℃/min 升温至 280℃,保持 2 min;传输线温度:280℃。

◆ 质谱条件 离子化方式:EI;质谱扫描范围:50~500 amu;离子源温度:178℃。

◆ 水样的处理 准确量取 25 mL 水样,加入一定量的 NaCl,注入至吹扫捕集仪的吹扫管中。吹扫捕集仪参数:吹扫时间 11 min,180℃脱附 3 min,190℃烘焙 5 min。

2 结果与讨论

2.1 进样方式及参数确定

采用不分流方式进样结果见图 1,采用分流方式进样结果见图 2。

由图 1 可知:采用不分流方式进样,样品峰拖尾严重,所以采用分流方式进样。分流比的选择应当兼顾峰形和峰面积两方面:分流比过大,峰形好,但进入检测器的样品质量少,峰面积小,检出限低,达不到分析要求;分流比过小,峰面积大,但样品峰拖尾严重,影响检测的精密度和准确度。经过试验对比,最终确定分流比为 5:1,在此分流比下峰形好,响应值高,

满足分析要求。

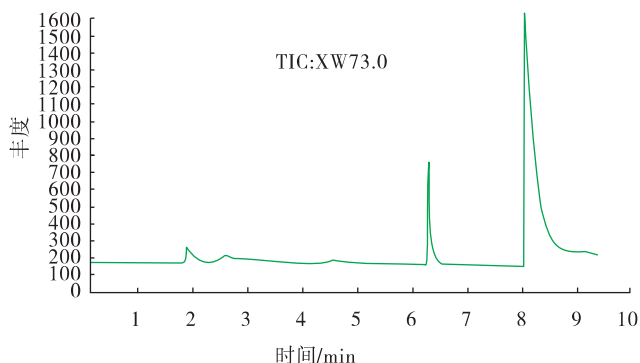


图1 不分流方式进样

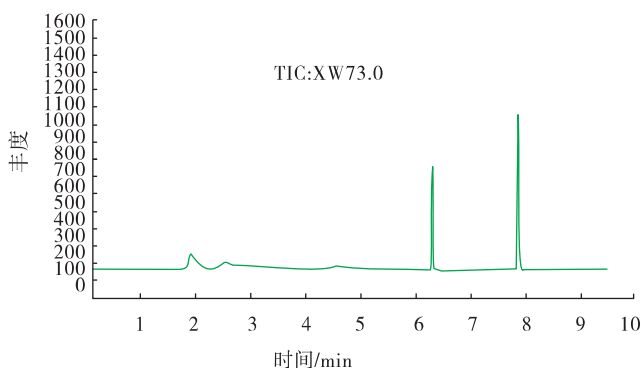


图2 分流方式进样

2.2 离子扫描方式及离子选择方式

质谱仪提供两种检测方式,离子扫描方式及离子选择方式。离子扫描方式检测设定范围内(50~500 amu)的离子总量,以总离子流图显示。总离子流图见图3。

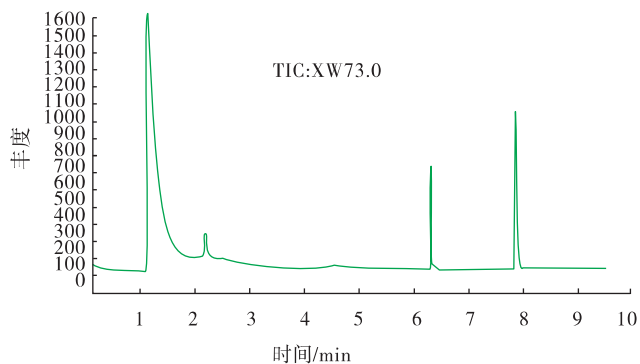


图3 总离子流

离子选择方式检测特定的离子,以选择离子图显示。对 GSM 和 2-MIB 用离子扫描方式分析后,确定 GSM 特征离子峰的质量数为 112,保留时间为 8.17 min;2-MIB 特征离子峰的质量数为 95,保留时间为 6.30 min。离子选择扫描质量数为 112、95 时的测定结果分别见图4、图5。

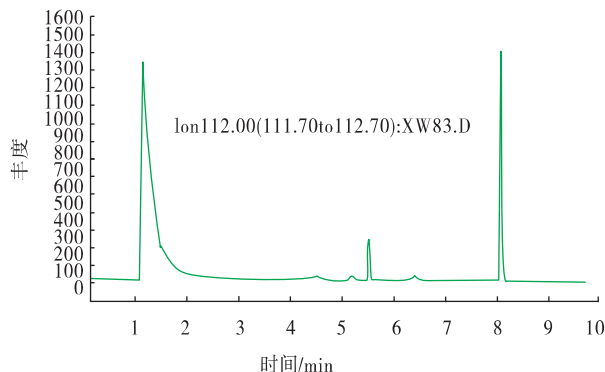


图4 离子选择方式(112)图

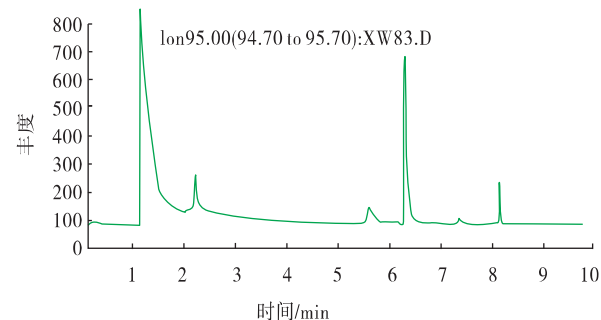


图5 离子选择方式(95)图

由图4、图5与图3对比可知,离子选择方式可获得更高的检测灵敏度(信噪比),因此试验采用离子选择方式,选择 GSM 和 2-MIB 的特征离子峰即质量数为 112 和 95 进行测定。

2.3 加 NaCl 对回收率的影响

设定上述选定的条件,加入 NaCl 的量选定 0~2.5 g,进行萃取试验,结果见图6。

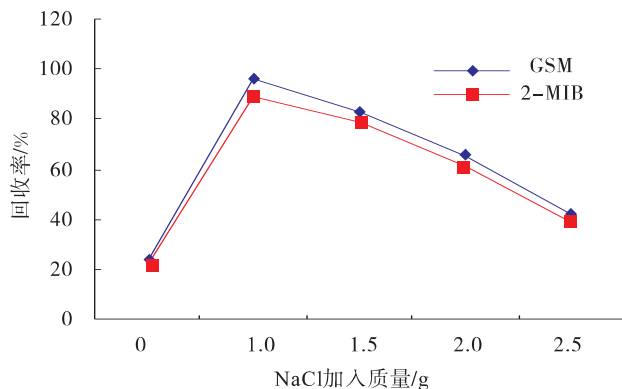


图6 回收率试验结果

由图6可知,NaCl 的加入可明显提高回收率,即具有明显的盐析作用。当 NaCl 的加入量分别为 1、1.5 g 时,GSM 和 2-MIB 的回收率分别可达到 96% 和 89%,83%和 79%,萃取效果较好;当 NaCl 的加入量为 2、2.5 g 时,GSM 和 2-MIB 的回收率有明显下降,主要是由于 NaCl 的添加量过大,造成容量瓶内部

水力条件变差,从而萃取效果变差^[4-5]。因此选定 NaCl 的加入量为 1 g。

2.4 标准曲线及回归系数

用甲醇作溶剂,将 GSM 和 2-MIB 配置成浓度为 10、20、30、50、70、100、150 mg/L 的标准系列,GSM 用质量数为 112 的特征离子的峰面积对标准系列浓度进行回归,2-MIB 用质量数为 95 的特征离子的峰面积对标准系列浓度进行回归,回归方程为 $y = 106.95x - 509.54$,相关系数 $r = 0.999$ 。

2.5 准确度及精密度

配制 GSM 和 2-MIB 均为 10 mg/L 的样品重复进样 7 次,按上述方法分析,结果见表 1。

表 1 分析结果		
	mg/L	
项目	GSM	2-MIB
1	8.965	9.012
2	8.596	8.698
3	9.986	10.654
4	9.658	8.963
5	9.987	9.598
6	8.942	9.365
7	10.369	10.263
平均值	9.5	9.508
RSD/%	7.02	7.57

由表 1 可以看出,此方法的准确度较高,精密度也较好。

3 结 论

本文建立了用吹扫捕集—气相色谱质谱联用技术测定水体中土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)等产生嗅味物质的分析方法。该方法用吹扫捕集及加入 NaCl 盐析以提高方法的灵敏度,获得更低的检测浓度。不仅操作简单,而且快速准确,精密度高,满足水体中土臭素(GSM)和二甲基异冰片(2-MIB)等嗅味物质的测定要求。

参 考 文 献

[1] 马晓雁,高乃云,李青松,等.饮用水中异嗅物质—土臭素及二甲基异冰片的测定方法[J].环境污染与防治,2006,28(8):631-635.

[2] 吴得好.饮用水中土腥味和霉烂味的去除方法研究[J].安徽化工,2005(4):41-43.

[3] 徐盈,黎雯,吴文忠,等.东湖富营养水体中藻菌异味性次生代谢产物的研究[J].生态学报,1999,19(2):212-216.

[4] 罗添,林少彪.PTV-GC/MS 测定饮用水中的土臭素[J].中国卫生检疫杂志,2007,17(12):2227-2228.

[5] 马晓雁,高乃云,李青松,等.气象色谱法测定饮用水中痕量土臭素和二甲基异冰片[J].分析测试学报,2007,26(2):267-269.

(收稿日期 2013-05-28)
(编辑 王 薇)

国家环境保护部发布了国内首个
《大气颗粒物来源解析技术指南(试行)》

国家环境保护部发布了国内首个《大气颗粒物来源解析技术指南(试行)》。这一指南的发布意味着对当前的灰霾天气防治工作,尤其是对多个城市之间联防联控大气污染,提供了重要直接的技术支撑。此次的源解析就是要为各地提供统一的技术方法,让人们知道污染源从哪儿来?并评估不同污染源的“贡献”大小。我国环境领域知名专家、国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室主任冯银厂介绍,从目前城市污染物的排放量来看,今年冬天的雾霾天可能难以改善,治理需要一个过程。根据冯教授的研究成果,目前,在城市里,污染源排在第一位的就是扬尘,其次是工业排放和机动车排放,污染排放到大气中与空气“混合”而造成的二次污染更是不容忽视。目前,大气颗粒物源解析技术方法已在全国 30 余城市推广应用,包括北京、天津、唐山、济南、太原、深圳等全国主要大中型城市。

(摘自 中华人民共和国环境保护部网 2013-08-30)