

# 饮水中 2-甲基异茨醇（2-MIB）和土臭素的高灵敏检测

## 应用简报

环境

### 作者

Yean-Woong You  
安捷伦科技有限公司  
首尔  
韩国

### 摘要

使用安捷伦 7000B 三重四极杆气相质谱和安捷伦 7890A 气相色谱联用，并配置 PAL 自动样品进样器，开发了一种自动固相微萃取和分析方法，用于对土臭素和 2-甲基异茨醇（2-MIB）进行简便、高灵敏度的检测。2-MIB 和土臭素的方法检出限（MDL）分别可达 0.1343 ppt 和 0.0937 ppt，方法定量限（MQL）分别为 0.4029 ppt 和 0.2811 ppt。



**Agilent Technologies**

## 前言

土臭素和 2-甲基异莰醇 (2-MIB) 是一种由地表水中蓝藻 (蓝绿藻) 和放线菌 (细菌) (表 1) 产生的一种天然萜烯醇化合物。当这些生物繁殖的时候, 会在水中产生一种泥土发霉的气味, 这种味道很难通过传统的水处理方法去除。当 2-MIB 和土臭素的 ppt 级浓度分别为 5 ng/L 和 30 ng/L 时, 人类的嗅觉可以检测到这些化合物。由于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-MIB 的鉴定、定量和去除成为水质保障必不可少的环节。

汉江作为韩国的水源, 江中 2-MIB 和土臭素的季节变化是饮用水质量存在的最大问题之一, 韩国开展了很多有关去除土臭素和 2-MIB 方面的研究。韩国政府为此规定了这些需要在极低浓度下被灵敏而准确测定的 2-MIB 和土臭素在饮用水中的最大允许限值 (表 1)。在其他国家, 也有类似的限值规定。在美国, 环保局 (EPA) 并未定义饮水中的土臭素和 2-MIB 的最大允许浓度值, 但 EPA 使用总气味数 (TON) ——一种基于稀释后臭味持久程度的方法, 并将 TON 值限制在 3。

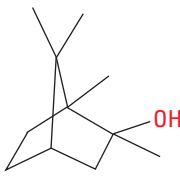
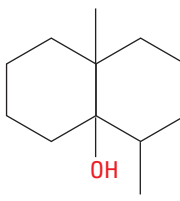
本报告介绍了一种采用 PAL 自动样品进样器进行自动固相微萃取来测定这两种化合物的方法。样品分离采用 7890A 气相色谱仪和 7000B 三重四极杆气质联用系统。方法检出限 (MDL) 和方法定量限 (MQL) 均低于 1 ppt, 包括样品固相微萃取制备在内的运行时间小于 60 min。

## 实验

### 试剂和标准品

2-MIB 和土臭素混合标准溶液购于 Supelco (部件号 47525U), 氯化钠购于 Merck 公司。以甲醇为溶剂的标准贮备液购自 JT Baker, 浓度为 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ )。蒸馏水制备 7 个浓度校准混标系列, 浓度从 0.5 到 40 ppt ( $\text{ng/L}$ )。二乙烯基苯 (DBV) Carboxen 50/30  $\mu\text{m}$ , 1 cm Stable Flex SPME 超细纤维购自 Supelco (部件号 57329-U)。

表 1. 化合物信息

化合物	2-甲基异莰醇 (2-MIB)	土臭素
分子式	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$
分子量	168	182
精确质量	168.151415	182.167066
CAS	2371-42-8	19700-21-1
臭味	土腥味	樟脑味
韩国饮水规定的最大允许限值	20 ppt	20 ppt
韩国规定的最大允许 LOQ	2 ppt	1 ppt
结构		

## 仪器

方法使用 PAL 自动样品进样器 (图 1) 和安捷伦 7890A 气相色谱仪和 7000B 三重四极杆 气质联用系统, 仪器条件分别参见表 2 和表 3。



图 1. 安捷伦 7890A 气相色谱配置带固相微萃取装置的 PAL 自动进样器 (插图) 及各组件

表 3. 气相色谱和质谱仪器条件

气相色谱运行条件	
分析色谱柱	30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m, HP-5MS (部件号 19091S-433)
进样模式	分流模式, 分流比 5:1
进样口温度	250 $^{\circ}$ C
流量模式	恒流, 1 mL/min, 氮气
柱箱温度	50 $^{\circ}$ C 保持 1 min 以 10 $^{\circ}$ C/min 升到 200 $^{\circ}$ C, 保持 1 min 以 20 $^{\circ}$ C/min 升到 220 $^{\circ}$ C, 保持 1 min
载气	氮气, 恒流模式, 1 mL/min
传输线温度	250 $^{\circ}$ C
质谱条件	
Scan 模式	EI, $m/z$ 40 到 $m/z$ 250
MRM 模式	EI, 多反应监测模式 (MRM)
碰撞气体	氮气, 1.5 mL/min
淬灭气体	氮气, 2.25 mL/min
质谱温度	离子源 230 $^{\circ}$ C
四极杆	150 $^{\circ}$ C

表 2. PAL 自动样品进样器的固相微萃取条件

预孵化时间	60 s
孵化温度	80 $^{\circ}$ C
搅拌速度	500 rpm
搅拌开启时间	5 s
搅拌关闭时间	2 s
浸入样品瓶深度	20 mm
萃取时间	1200 s
进样深度	54 mm
解吸时间	300 s
解吸后纤维活化时间	600 s
萃取纤维	DBV/Carboxen 50/30 $\mu$ m (灰白)

## 固相微萃取 (SPME)

固相微萃取 (SPME) 是使用装有涂层纤维的类似注射器的装置进行吸附/解吸的过程, 该装置可以安装到 PAL 自动进样器这样的系统上, 便于气相色谱和气相色谱的进样自动化。一般的自动化过程如图 2 所示。通过外套保护纤维的针管使纤维穿透样品瓶的隔垫, 推压进样杆使纤维直接接触样品或者进入样品上的顶空, 有机组分就会吸附到纤维的涂层上, 一旦达到平衡, 将纤维拉回进针管, 并从样品瓶内拔出。将进样针/纤维导入到气相色谱进样器, 被吸附的物质就会通过热解吸进入到气相色谱进样口。

## 样品制备

向 20 mL 样品瓶中加入 10 mL 校准样品加标水样, 再加入 3g NaCl, 将样品瓶放置在 PAL 自动进样器的样品盘上, 在 80 °C 搅拌 1 min 后, 固相微萃取纤维被插入样品瓶顶空气中暴露 20 min, 吸附恶臭化合物。将纤维吸附组件插入气相色谱进样口, 在 250 °C 下恒温 5 min 开始对纤维的热解吸。进样口以分流模式 (分流比 5:1)。PAL 自动进样器的仪器条件参见表 3。

## 分析参数

气相色谱三重四级质谱分析参数见表 4。

表 4. 气相色谱三重四级质谱分析参数

时间段	保留时间 (min)	化合物	母离子	产物离子	驻留	碰撞能量
1	11.163	2-MIB	95	67	20	10
1				55	20	20
2	14.182	土臭素	112	97	20	10
2				83	20	10

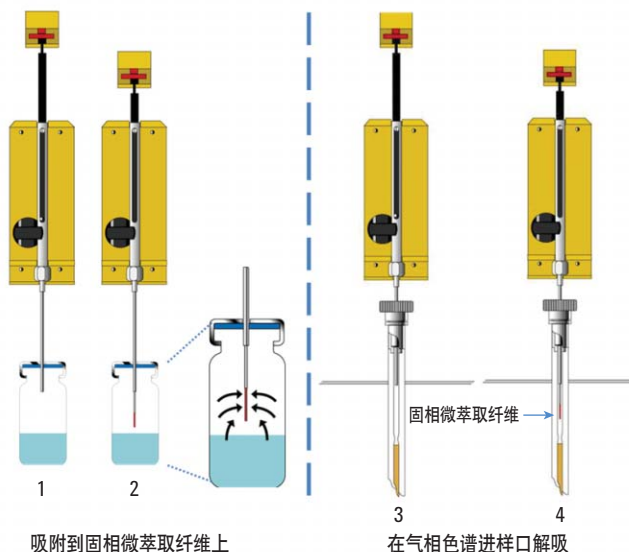


图 2. 固相微萃取 (SPME) 的吸附和解吸过程。外套保护纤维的针管首先穿透样品瓶的密封垫 (1), 推压进样杆使纤维直接暴露于样品中或进入样品上的顶空中, 有机组分被吸附到纤维涂层上 (2), 一旦达到热平衡, 纤维被拉回针管, 同时从样品瓶内取出, 将进样针/纤维组件导入到气相色谱进样器 (3), 纤维上吸附的组分通过热解吸进入到气相色谱进样口 (4)

## 结果和讨论

### 样品制备

本方法易于使用并且重现性良好的关键之处在于使用 PAL 自动进样器的自动固相微萃取 (SPME) 系统。此系统提供了三套进样器, 包括液体进样器、静态顶空进样器和本方法使用的固相微萃取组件。这种顶部安装的系统非常适合于安捷伦的仪器 (图 1)。因为无需进行液体萃取, 固相微萃取自动化操作的优势在于高通量萃取、低消耗和对环境的低污染。因为所有分析组分都被转移进入到了分析系统, 所以固相微萃取还提高了分析的灵敏度, 同时自动化操作也提高了分析的精密性。

### 分离和谱图

土臭素和 2-MIB 彼此之间以及和其他挥发性组分间可实现良好的谱峰分离, 如图 3 所示。各化合物的母离子的提取离子谱图都表现为单一的色谱峰。为了进行保留时间验证, 对扫描范围在  $m/z$  40 到  $m/z$  250 的所有离子进行了总离子流图的采集。

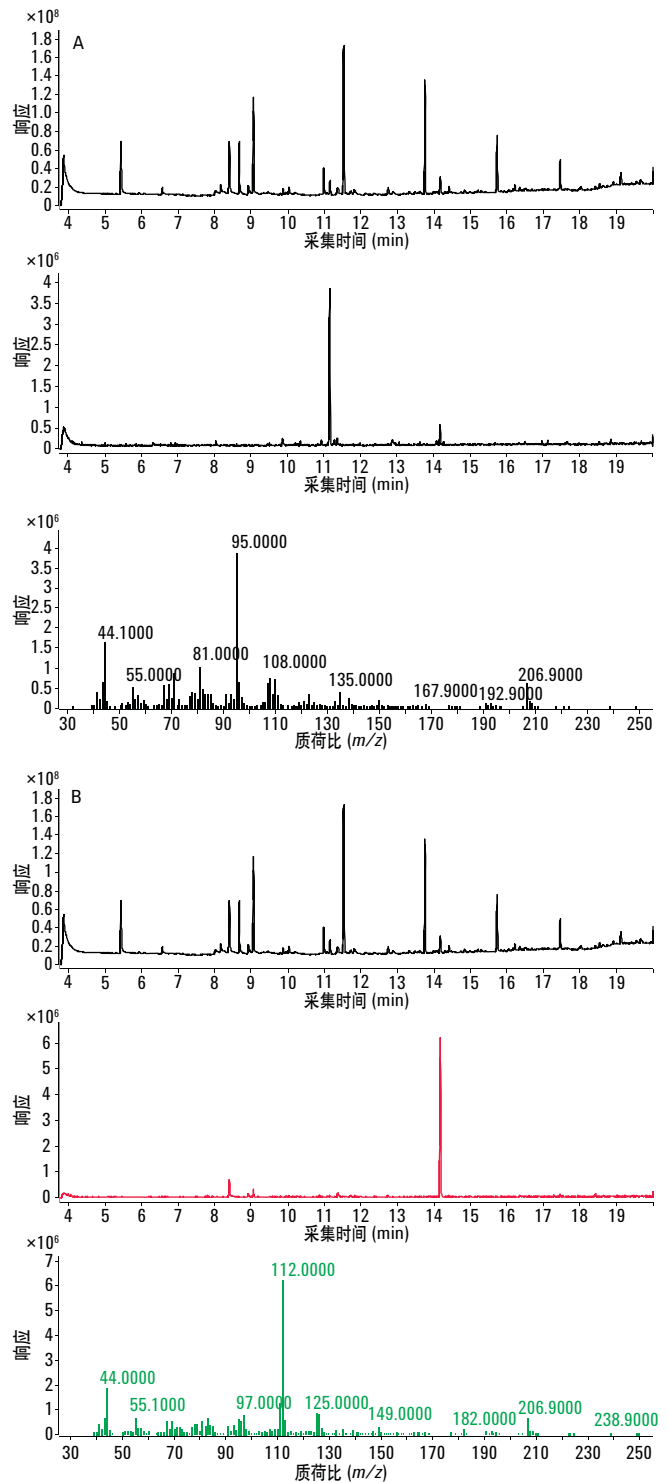


图 3. A) 2-MIB 总离子流图 (TIC), 提取离子流图 (EIC) ( $m/z$  95) 和质谱图 B) 土臭素总离子流图 (TIC), 提取离子流图 (EIC) ( $m/z$  112) 和质谱图

## 产物离子选择

对于目标化合物在多个碰撞能量 (CE) 下形成的产物离子扫描谱图, 选定 2-MIB 的母离子  $m/z$  95 的产物离子为  $m/z$  67 (CE 10V) 和  $m/z$  55 (CE 20V), 进行多反应监测 (MRM) 方法 (图 4)。选定土臭素的母离子  $m/z$  112 的产物离子为  $m/z$  97 (CE 10V) 和  $m/z$  83 (CE 10V)。

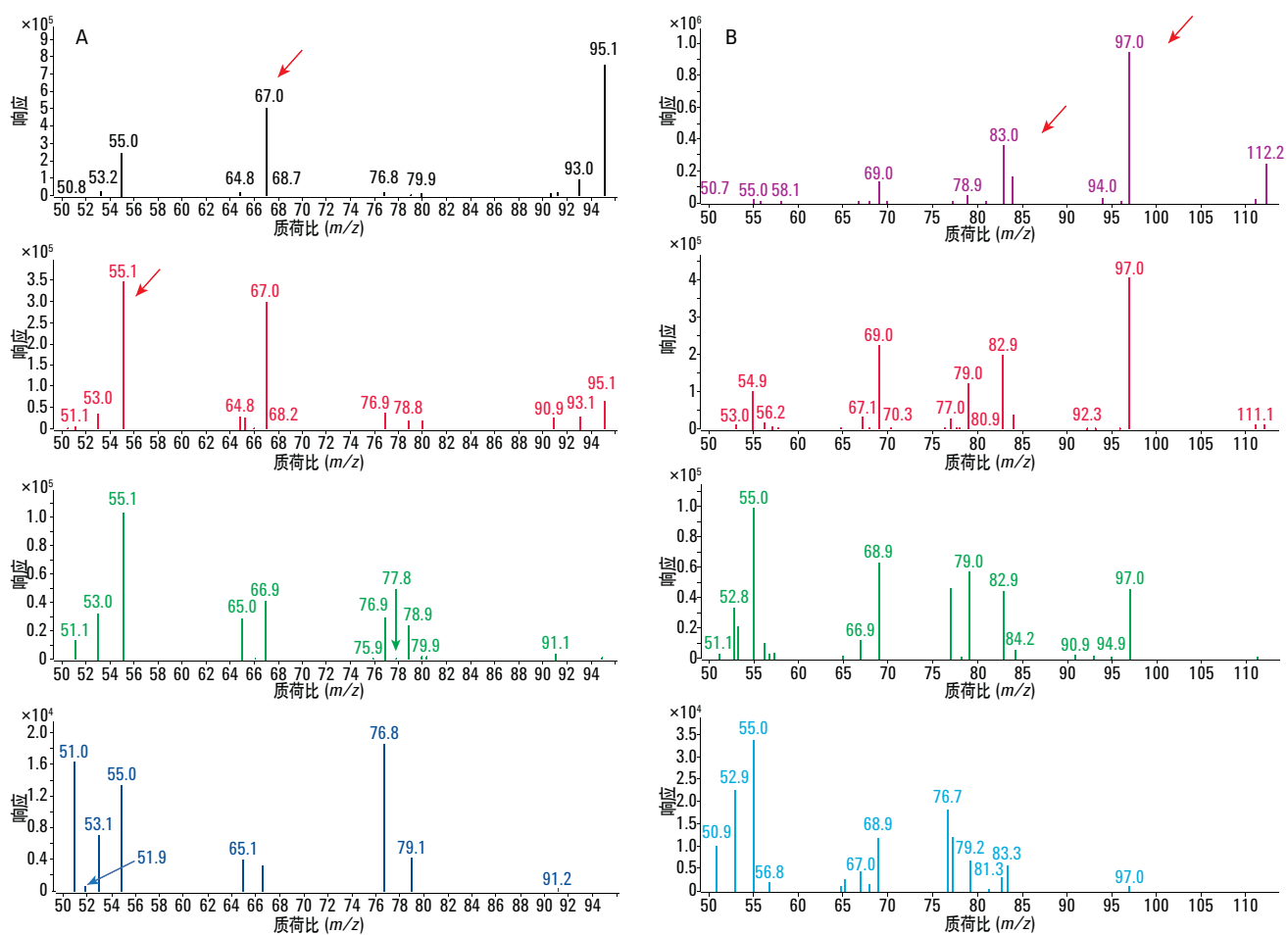


图 4. A) 2-MIB 产物离子谱图 (CE 10、20、30、40V) B) 土臭素产物离子谱图 (CE 10、20、30、40V)

## 定量的线性度

峰面积对浓度的曲线获得了完美的线性，两种目标物 7 个浓度系列的  $R^2 > 0.998$ ，浓度范围从 0.5 ppt (ppt; ng/L) 到 40 ppt (图 5)。

## 灵敏度

对浓度为 5 ppt 的各目标化合物分别进行 5 次重复测定，计算方法的检出限 (MDL) 和方法的定量限 (MQL)。方法检出限定义为 3 倍的 5 次重复测定的标准偏差，方法定量限为方法检出限的 3 倍。2-MIB 和土臭素的方法检出限分别为 0.1343 ppt 和 0.0937 ppt，方法定量限分别为 0.4029 ppt 和 0.2811 ppt (表 5)。

## 结论

本方法使用 7000 三重四极杆气质联用串联系统为饮水中恶臭化合物提供了简单、准确、灵敏的分析方法。PAL 自动进样器上的固相微萃取自动化萃取提供了快速、简便和可重复的样品制备技术。固相微萃取与多反应监测 (MRM) 的结合提高了萃取效率、降低了谱图中的化学干扰、提高了谱图的整体信噪比。方法检出限显著低于相应的液液萃取和质谱方法。本文介绍的方法测定土臭素和 2-MIB 的方法定量限可以达到亚 ppt 级水平，每个样品进行萃取和分析的总时间不超过 60 min。

## 致谢

在此，作者对来自安捷伦的应用科学家 Anthony Macherone 在技术方面的帮助表示感谢。

## 更多信息

此数据仅代表实验的典型结果。更多有关我们产品和服务的信息，请访问：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

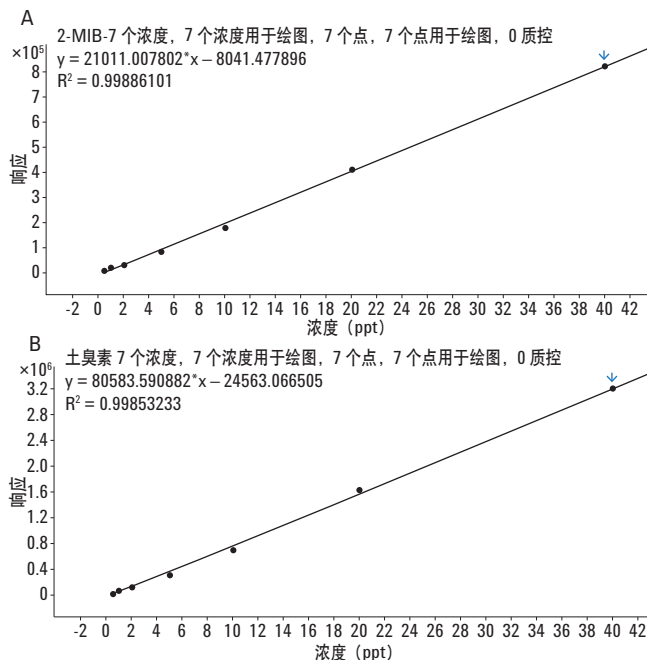


图 5. 2-MIB (A) 和土臭素 (B) 的校准曲线，范围从 0.5 ppt 到 40 ppt

表 5. 方法检出限的方法定量限的测定

	2-MIB (ng/L)	土臭素 (ng/L)
样品 1	5.2484	5.1347
样品 2	5.2835	5.1061
样品 3	5.2297	5.1906
样品 4	5.1752	5.1276
样品 5	5.2827	5.1435
均值	5.2439	5.1405
标准偏差	0.044764	0.031235
MDL	0.134291	0.093704
MQL	0.402874	0.281112

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年8月28日，中国印刷

5991-1031CHCN



**Agilent Technologies**