

关键字

2-甲基异坎醇

饮用水

气相色谱

卤素物质

GC/MS

土味素

吹扫捕集

挥发性物质

在 2002 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出, LA, 新奥尔良, 2002
年 3 月
17-22 日



采用吹扫捕集分析土味素和

2-甲基异坎醇

简介

土味素和 2-甲基异坎醇 (2-MIB) 是两种在饮用水中存在的导致令人厌恶的气味和口感的物质。它们是蓝绿藻类的代谢副产品, 在水中产生了一种发霉的味道或者土味; 有时, 它们也被称为“模子气味”物质。常规的水处理方法 (例如: 加氯或者臭氧) 不能够得到嗅味检测可接受的结果, 这些物质通常处于 10-20ppt。近来, 土味素和 2-甲基异坎醇在日本、欧洲和美国的西南部已经日益受到重视, 开发一个方法以萃取和检测极低浓度的这些物质, 已经变得益发重要了。

在大多数国家, 强制的检出浓度是 10ppt 或更低。在日本, 要求的检出限是 1ppt。低的检出限使常规的吹扫捕集萃取方法复杂化。这项研究的目标就是优化吹扫捕集和质谱的操作条件, 以便满足 1-ppt 的检出限, 并且当开发一个新的方法时, 执行通常要求的性能验证测试。

最大化吹扫效率的策略

本项目中使用的吹扫捕集仪器是 OI 分析仪器公司的 4560 型样品浓缩仪, 配置专利的红外线吹扫管样品加热器和旋风式除水装置, 显示于图 1。注意几个步骤使吹扫效率最大化并且优化整个的结果, 包括如下的内容:

- 使用最大的样品体积 25mL, 使检测器能够检测到最大化的样品质量,
- 使用 10% (w/v) 氯化钠 (NaCl) 溶液以增加萃取效率, 和
- 采用红外线吹扫管样品加热器加热样品至 80° C。

样品体积

大多数 USEPA 的吹扫捕集方法都采用 5-mL 的样品, 最低检出限为 0.5ppb (500ppt)。为了下降 500 倍以得到 1ppt 的最低浓度, 最大化传送到检测器的质量是十分必要的。增加样品体积从 5 mL 到 25 mL 并且采用 25-mL 的过滤式吹扫管。为了测试随样品体积的灵敏度的改变, 制备一份含有土味素和 2-甲基异坎醇的标样。在相同的吹扫捕集条件下, 分析三个不同的样品体积, 5 mL、10 mL 和 25 mL, 比较其峰高度。在 m/z 95 (保留时间为 15.7 分钟), 2-甲基异坎醇的峰高度从 5-mL 样品体积的 50 提高到 25-mL 样品体积的 240。表明当采用大的样品体积时, 传送到检测器的样品质量几乎增加了 5 倍。土味素的结果类似。在样品体积方面, 分析

物的回收率的结果显示于图 2。



图 1 OI 分析仪器公司的 4560 型样品浓缩仪，配置专利的红外线吹扫管样品加热器

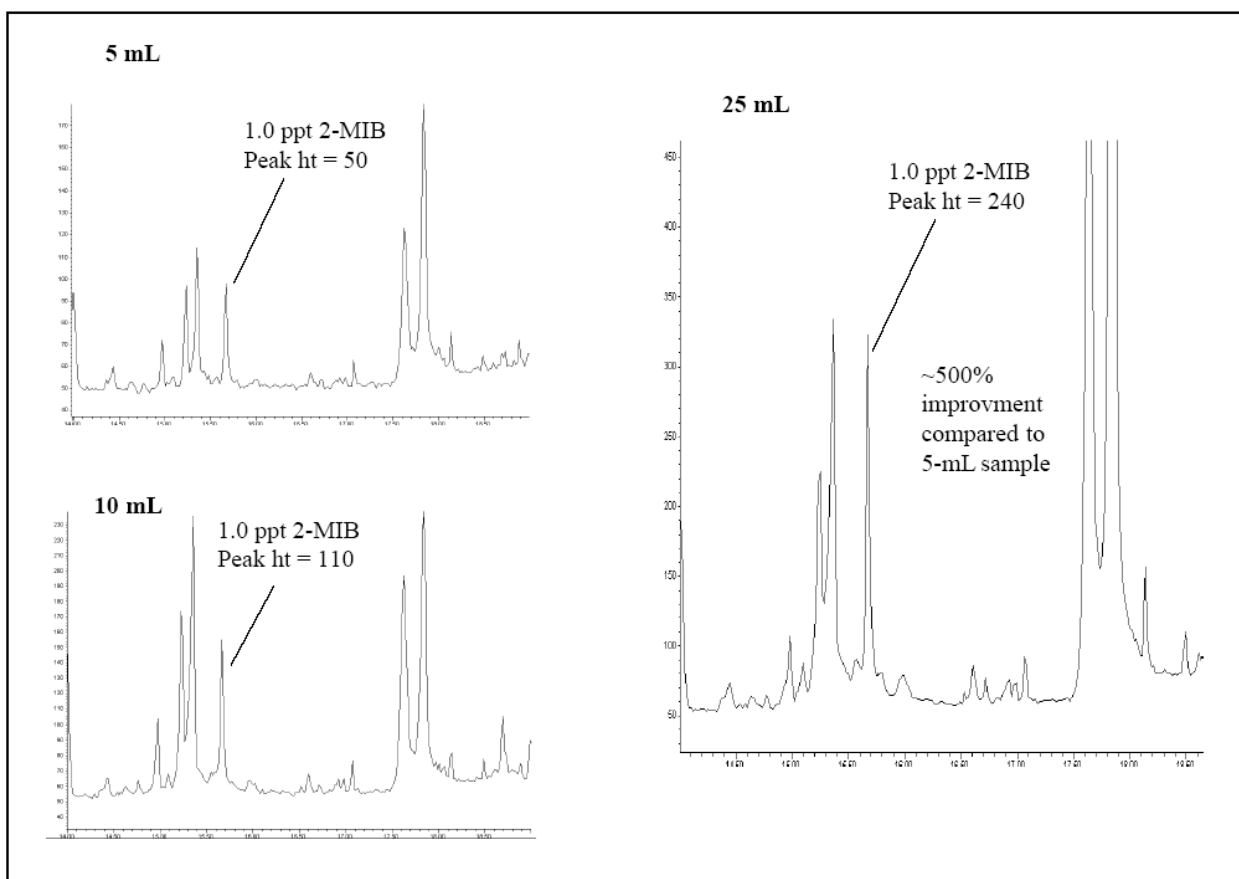


图 2 样品体积对于回收率的影响

亲水特性

土味素和 2-甲基异炭醇的结构和化学特性显示于图 3。两个物质都是饱和的叔醇；因此，它们是亲

水性的，不易被吹出来。对于水基体要得到最大的萃取效率，采用“盐化”技术。标样采用 10% (w/v) 的氯化钠溶液制备。样品分析之间，吹扫管和传输管线用清洗水清洗三次，因此没有发现腐蚀或者盐的沉积。

除了盐化，在吹扫阶段每个样品被加热到 80° C 以提高萃取效率。专利的红外线吹扫管样品加热器采用高强度的灯泡加热吹扫管中的样品。一根内置的样品热电偶提供直接的样品温度反馈给电气系统，能够准确地监测和控制 在 ±1° C 之内。样品能够被快速、准确和重复地加热到指定的温度。相比于通常的 40° C 样品温度，回收率提高了 38%到 44%，显示于图 4。

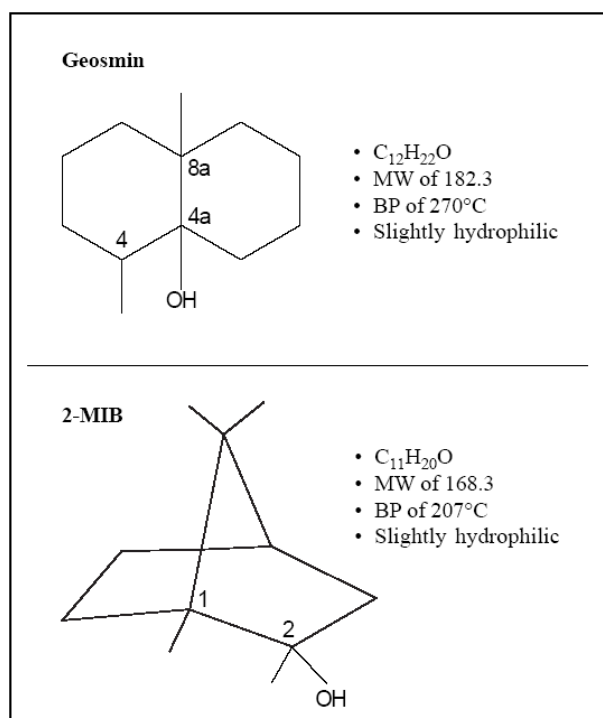


图 3 土味素和 2-甲基异炭醇的化学结构和物理特性。在正常的吹扫捕集条件下，两个物质都难以被吹出来。

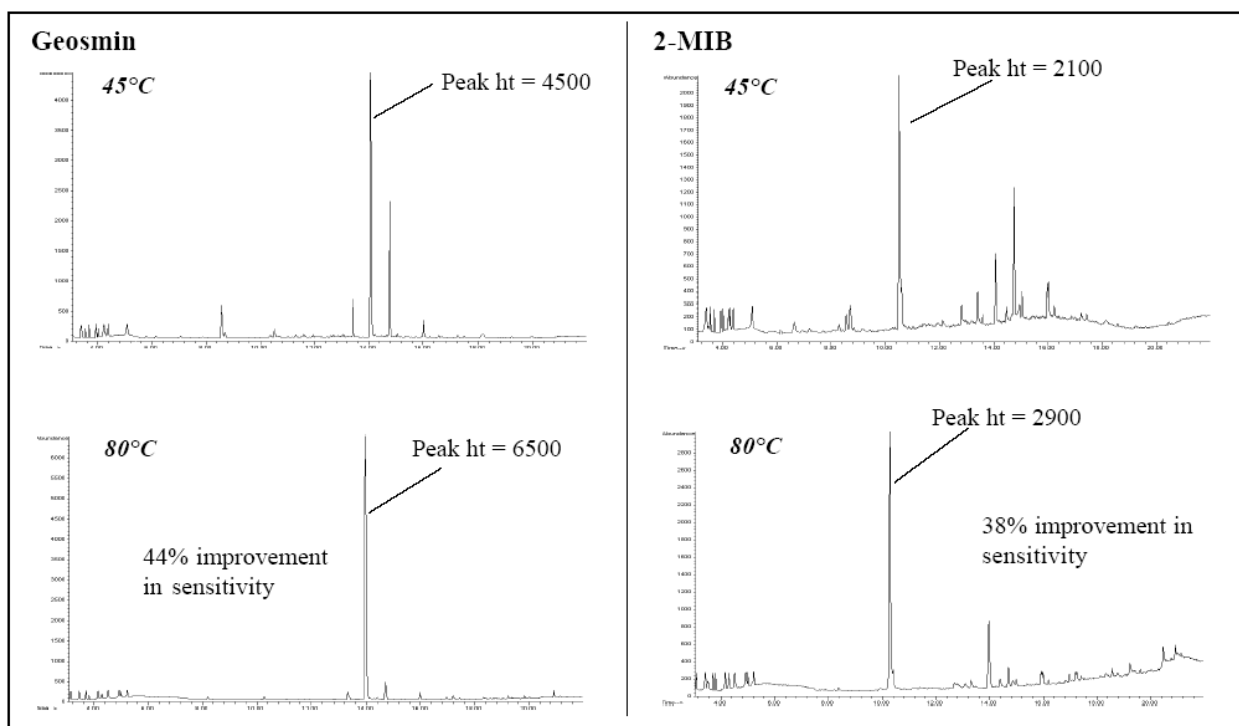


图 4 提高样品的温度，改进了吹扫效率

4560 型吹扫捕集的专利的旋风式除水系统在正常的 USEPA 方法 502.2 的时间和温度条件下，去除了除了 0.25μL (≈98%) 的水之外的几乎所有捕集到的水。在这里由于采用更高的样品吹扫温度，有必要考虑其它一些措施处理在吹扫阶段传输到捕集阱上的不寻常的大量的水。最终的方法中包括 3 分钟

额外的干吹扫作为标准参数，同时配以旋风式除水系统以去除掉这些水量。土味素和 2-甲基异坎醇的保留时间都处于多余的水产生的色谱问题区域之后；虽然如此，多余的水将潜在地使较早洗脱出来的物质难以被分析。不采用一个高效的除水配置，对于质谱仪将产生有害的影响。所有其它的吹扫捕集条件都是标准的 UPSPA 挥发性物质的检测方法，总结于表 1。

表 1 吹扫捕集条件总结

捕集阱	Tenax® (#7)
样品描述	25mL, 10% NaCl (w/v), 吹扫温度 80° C
干吹扫	3 分钟
捕集阱参数	
吹扫温度/时间	25° C, 11 分钟
脱附温度/时间	180° C, 3 分钟
烘焙温度/时间	190° C, 15 分钟
总循环时间	32 分钟

优化 GC/MS 的条件

优化 GC/MS 的操作条件主要集中在注入技术和质谱 (MS) 的获取参数。

注入技术

采用脉冲式分流注入技术，能够最大限度地传输分析物至 GC 的柱子。脉冲注入增加了在运行开始时刻的注入压力，在脱附阶段快速地推进载气流速，使样品能够更快地流出柱子。同时最小化了分析物在入口的分解，尤其是 2-甲基异坎醇，在高温下极易分解。峰形改善，且峰更加锐利。分流比设置为 5: 1，使到达检测器的质量更高。最后，传输管线直接连接到分流/不分流入口的载气管线，并且提供保温措施以消除冷凝点。隔垫吹扫排放口被堵住，以避免了额外的损失（见图 5）。

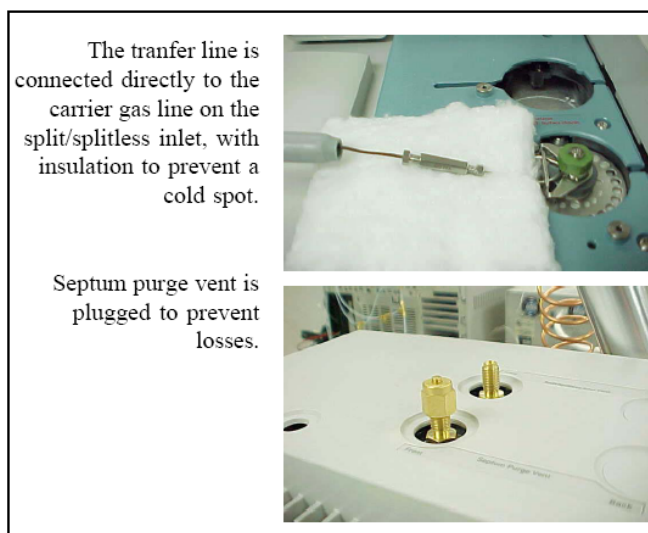


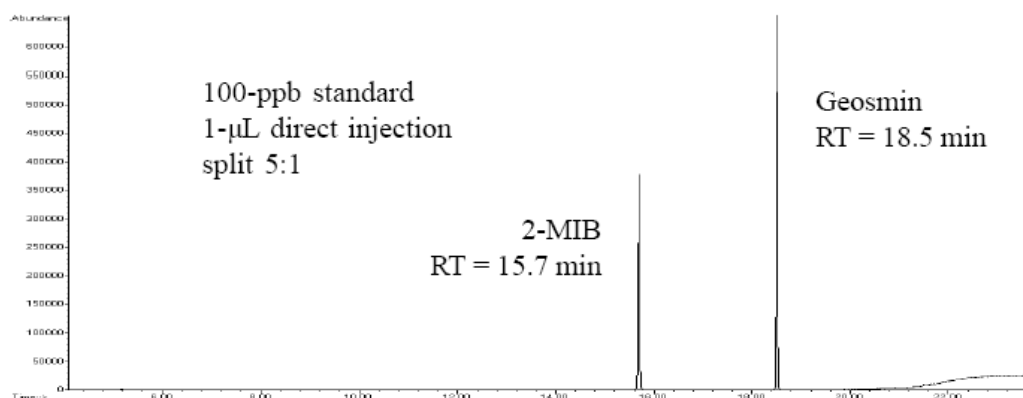
图 5 传输管线的连接处提供保温措施并且堵住隔垫吹扫排放口

质谱的获取

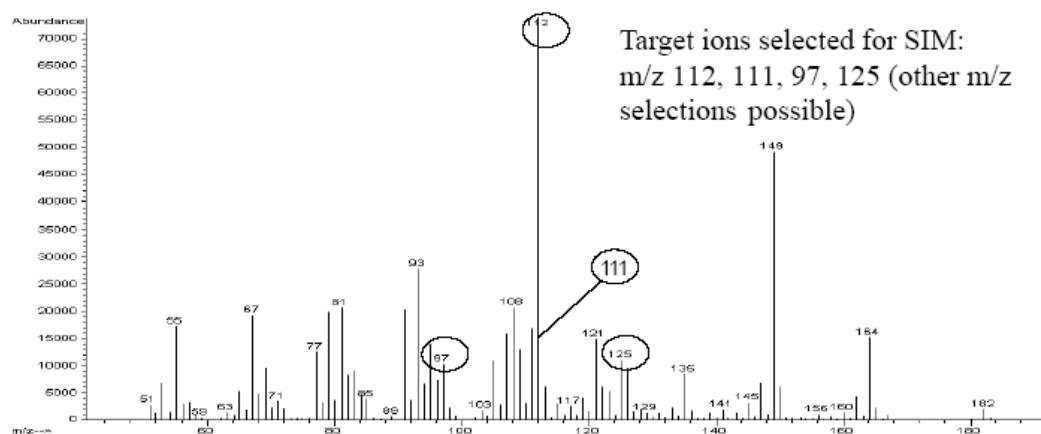
要获得最大的灵敏度，选择选定离子监测 (SIM) 获取模式。在 SIM 模式下，只有几个选定的离子碎片被监测，因此整个检测器的灵敏度大大提高。

直接注入制备好的 100-ppb 储备标样，MS 处于扫描模式，以决定分析物的保留时间和 SIM 所需要的最佳离子。检查整个的扫描质谱图形，对于土味素和 2-甲基异坎醇，选定一个主要和几个次要的离子。土味素的主要离子为 m/z 112。2-甲基异坎醇有两个潜在的选择， m/z 95 和 m/z 107。一些文献中报告在 m/z 95 处有潜在的干扰，因此每个离子都进行监测，并且验证几个离子的比较结果（见图 6）。

Direct Injection Using Scan Mode to Determine RTs and Best Ions for SIM



Full Scan Mass Spectrum of Geosmin



Full Scan Mass Spectrum of 2-MIB

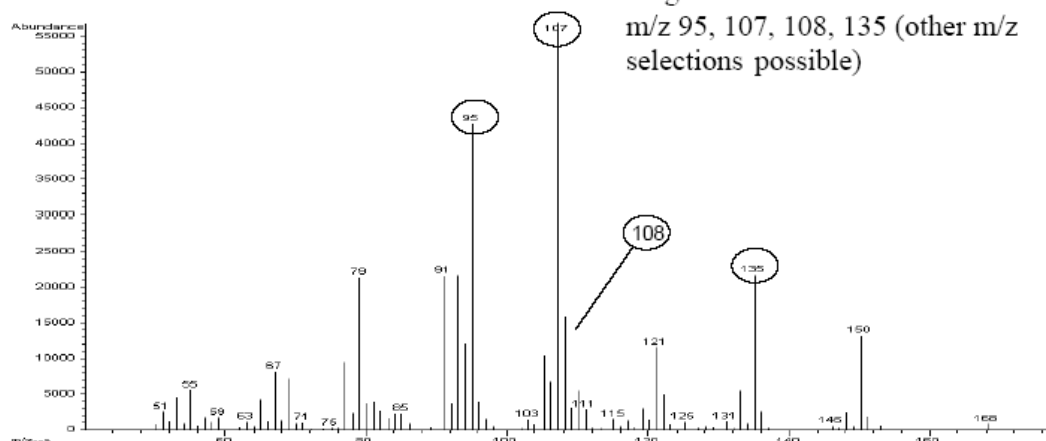


图 6 土味素和 2-甲基异炭醇的全谱扫描色谱图和质谱

用于土味素和 2-甲基异炭醇研究的 GC/MS 条件总结于表 2。

表 2 GC/MS 操作条件总结

注入	脉冲式分流 (23psi, 3 分钟) 分流比 5: 1 载气为氦气 注入口温度, 200° C
色谱	DB5-MS 柱子 (30 * 0.25mm 内径 * 0.25 μ m 膜厚) 炉温: 40° C 保持 3 分钟, 10° C/分钟至 160° C, 20° C/分钟至 280° C, 保持 2 分钟
质谱	SIM 获取模式 土味素 m/z: 112, 111, 97, 125 2-甲基异炭醇 m/z: 95, 107, 108, 135

分析结果

萃取效率

要检测萃取效率, 首先直接注入分析每种物质 50ng, 然后采用优化的条件执行吹扫捕集分析。比较两个不同分析物得到的峰面积并且计算其百分回收率。比较峰面积的数值显示, 土味素的回收率为 31% (使用 m/z 112), 2-甲基异炭醇的回收率为 28% (使用 m/z 95)。由于在水基体中吹扫亲水性物质困难这一内在性质的决定, 相比于厌水性物质而言, 回收率总是明显低于 100% (见图 7)。

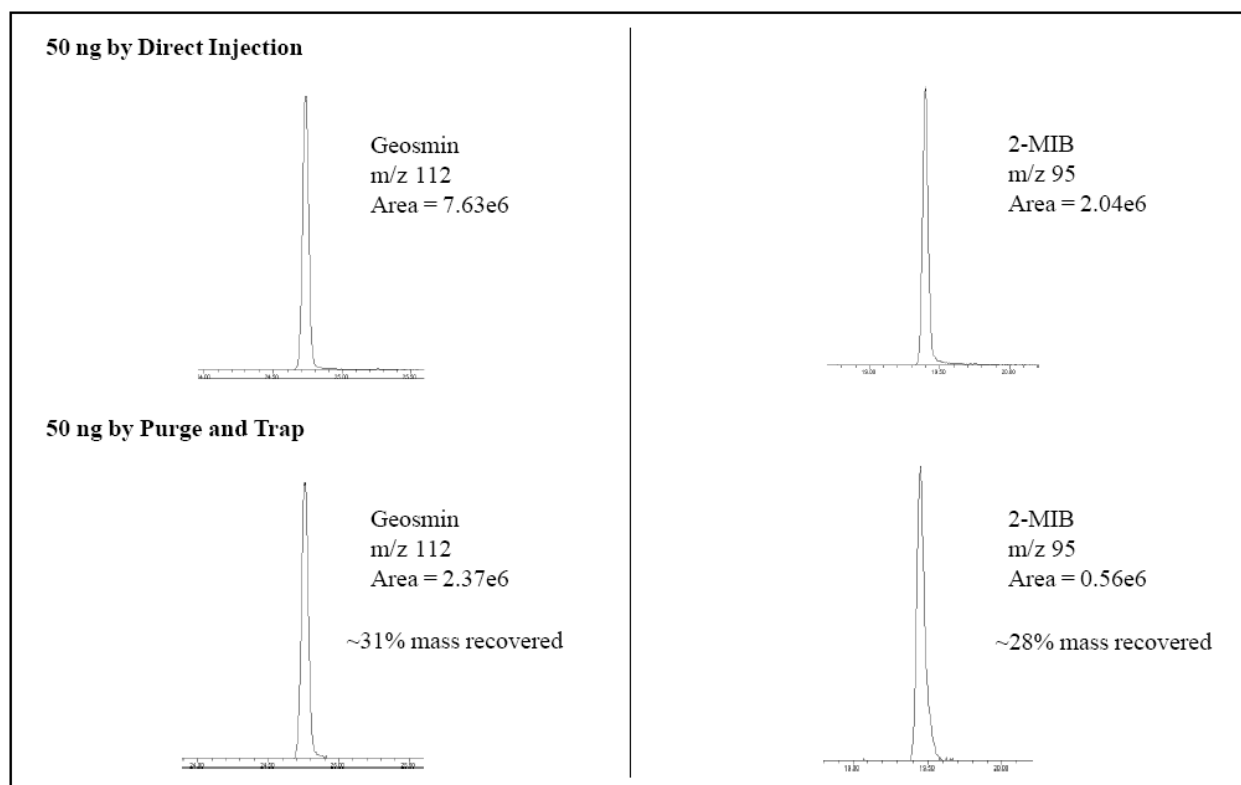


图 7 在优化的吹扫捕集操作条件下, 土味素和 2-甲基异炭醇的萃取效率

校准

通过分析 6 点的标样, 浓度分别为 1ppt、2ppt、5ppt、10ppt、50ppt 和 100ppt, 得到一条校准曲线。采用两个分析物的主要离子数据以及 2-甲基异炭醇的第二主要离子的数据进行曲线的绘制。土味

素和 2-甲基异炭醇的变异系数分别为 0.9993、0.9994 (m/z 95) 和 0.9997 (m/z 107) (见图 8)。

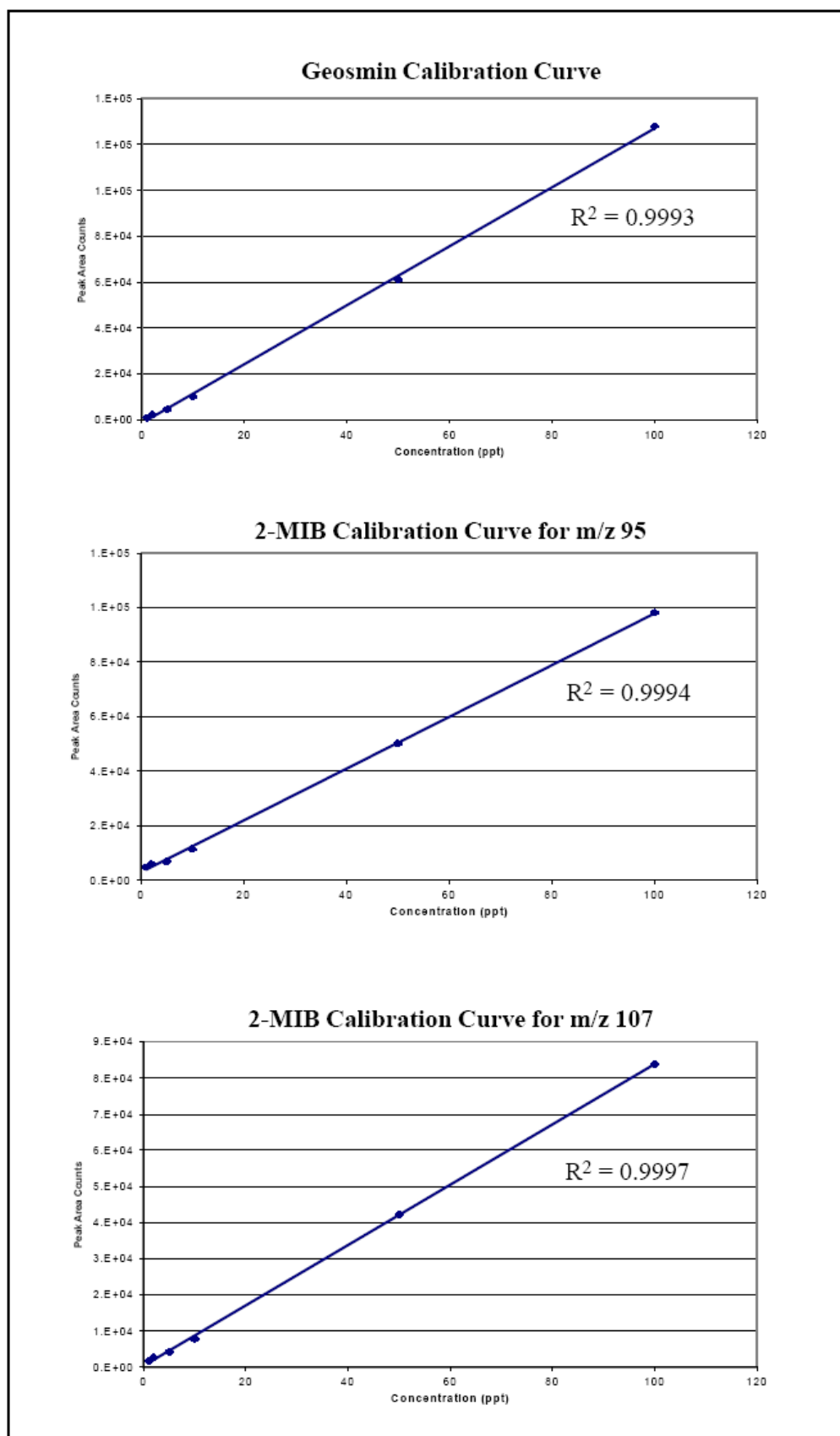


图 8 土味素采用主要离子得到的校准曲线以及 2-甲基异炭醇的主要离子和第二主要离子的校准曲线 (1-100ppt)

重复性

为了测试在优化条件下的重复性,制备 5-ppt 的标样重复分析 9 次。计算两个主要离子和一个第二主要离子的峰面积的百分相对标准偏差(%RSD)。土味素和 2-甲基异炭醇采用主要离子进行定量的%RSD 分别为 4.7%和 6.9%。2-甲基异炭醇的第二主要离子(m/z 107)的重复性为 9.1%。重复性数据列于表 3。9 次重复性测试的叠加的色谱图显示于图 9。

表 3 5-ppt 的土味素和 2-甲基异炭醇标样重复分析 9 次的峰面积的重复性结果

运行次数	峰面积		
	土味素 m/z 112	2-甲基异炭醇 m/z 95	2-甲基异炭醇 m/z 107
1	993	1031	589
2	1105	915	521
3	993	920	479
4	1009	1043	589
5	1080	1068	484
6	1034	991	524
7	1015	1043	515
8	958	910	463
9	1031	1105	512
平均值	1024	1003	520
%RSD	4.7	6.6	9.1

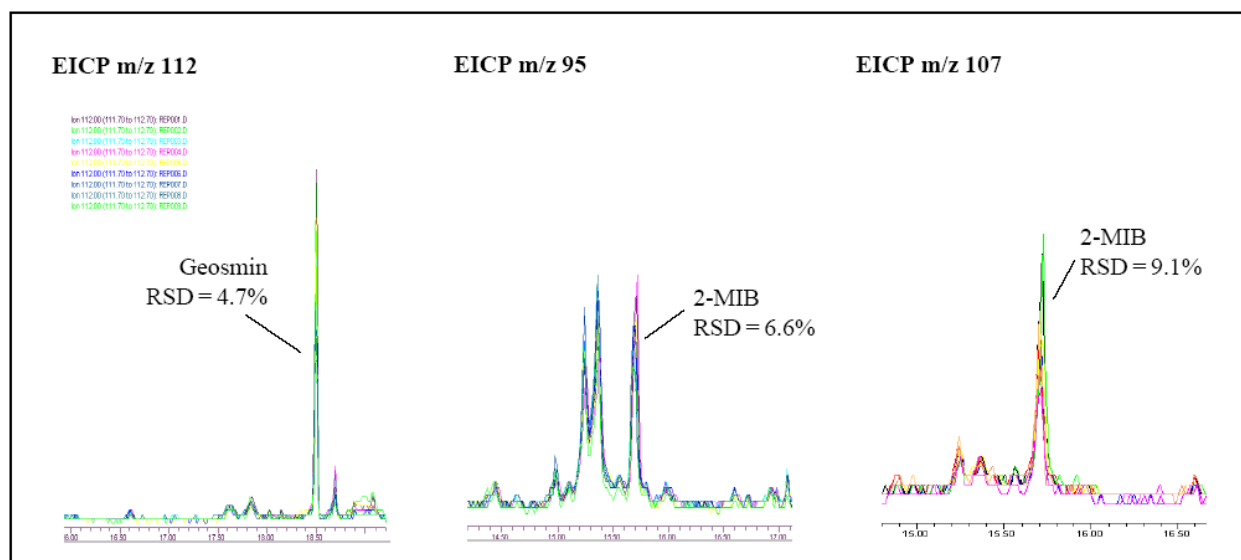


图 9 5-ppt 的土味素和 2-甲基异炭醇标样 9 次分析的叠加的色谱图

常规的仪器维护

当使用盐化技术用于提高分析的回收率时,常规维护的注意事项是必须的。必须注意每一个步骤中,盐不会沉积在样品流路中,导致堵塞或腐蚀。如上所述,推荐样品流路在每个样品分析完毕之后采用自动进样器的标准清洗步骤,至少用清洁水冲洗三次。另外,系统需要每天检查是否有盐沉积、堵塞、腐蚀或者泄漏的痕迹。当使用 4551A 型自动进样器时,需要每星期或者每天用清洁水反冲洗管线、阀、采样针和吹扫管,以避免沉积。从 4551A 型自动进样器到样品浓缩仪的整个样品传输流路,至少需要在每

年的常规维护中更换；如果需要更频繁的更换，表明盐的沉积或者腐蚀现象相当严重。

以 4552 型水/土壤自动进样器替代 4551A 型自动进样器并且操作于土壤模式，则明显减少了盐化基体导致的问题，虽然不能彻底解决所有的问题。当采用这个配置时，样品直接在 40-mL 的 VOA 小瓶中吹扫，只是直接接触到土壤采样针。样品不会通过管线或者阀进行传输，因此不存在盐的沉积或者腐蚀的问题。土壤采样探头或者针，需要每天或者每星期进行常规的维护。

结论

用于土味素和 2-甲基异炭醇的吹扫捕集和 GC/MS 的操作条件经过优化，相对于标准的 USEPA 方法，系统灵敏度已经提高了 500 倍，达到了要求的 1-ppt 的检出限。加大的 25-mL 样品体积以及在吹扫阶段准确地加热样品到 80° C，对于改进萃取的性能是十分必要的。有效地去除在吹扫捕集中传输到捕集阱上的大量的水，是这个方法成功的关键所在。每个物质的变异系数都优于 0.9993，在主要离子和第二离子处的 2-甲基异炭醇的 R^2 值都相当好。参与测试的 3 个离子在 5-ppt 浓度的重复性都低于 10%；虽然如此，2-甲基异炭醇的第二离子 (m/z 107) 的峰面积只有主要离子的一半，重复性的 %RSD 也稍差一些。最后，为了获得这里需要的极低浓度的检测，保持一个清洁的、不受到污染的分析系统是绝对必要的。

感谢

1. 非常感谢 Agilent 公司日本的应用化学家对于 GC/MS 优化的协助。
2. 更多的背景信息可以从 USEPA 网页中收集到，www.epa.gov。

旋风式除水系统受到美国专利号 5,250,093 的保护。

红外线吹扫管样品加热器受到美国专利号 5,337,619 的保护。

Tenax 是 Enka Research Institute Arnhem 的注册商标。



P.O. Box 9010
College Station, Texas 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com