

分析与监测

# 饮用水中土霉味物质测定方法的优化

梁存珍<sup>1</sup>, 王东升<sup>2</sup>, 桑义敏<sup>1</sup>, 陈家庆<sup>1</sup>, 张利田<sup>2</sup>

(1. 北京石油化工学院 环境工程系, 北京 102617; 2 中国科学院 生态环境研究中心,  
北京 100085)

**摘要:** 采用固相微萃取与气相色谱—质谱联用测定饮用水中 5 种常见的土霉味物质, 研究了萃取温度、盐含量、萃取时间和溶液 pH 值等操作条件对分析方法的影响。得到的优化分析条件如下: 萃取温度为 65 °C、盐含量为 25%、萃取时间为 1 h。该方法的相对标准偏差 < 10%, 样品的加标回收率 ≥ 89%。

**关键词:** 饮用水; 土霉味物质; 固相微萃取; 气相色谱—质谱联用

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)10-0076-03

## Optimization of Determination Method of Earthy-Musty Odorants in Drinking Water

LIANG Cun-zhen<sup>1</sup>, WANG Dong-sheng<sup>2</sup>, SANG Yi-min<sup>1</sup>, CHEN Jia-qing<sup>1</sup>,  
ZHANG Li-tian<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** A sensitive method of solid phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was used for analyzing five kinds of common earthy-musty odorants. The effects of extraction temperature, salt content, extraction time, pH and other operation conditions on the analysis method were investigated. The resulting optimal conditions are 65 °C for the extraction temperature, 25% for salt concentration and 1 h for extraction time. The relative standard deviations of the method are below 10%. The recovery rate of standard addition in the sample is over 89%.

**Key words** drinking water; earthy-musty odorants; solid phase microextraction; gas chromatography/mass spectrometry

由于饮用水中的嗅味物质浓度很低 (ng/L 级), 很难对这些化合物进行准确测定<sup>[1]</sup>。前期的研究发现, 与闭路汽提分析和同时蒸馏萃取方法相比, 固

相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 方法更适合测定土霉味物质, 因此对固相微萃取与气相色谱—质谱联用测定方法进行了优化。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20577060); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601120)

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:HR690/5973 气相色谱-质谱联用仪(美国惠普公司);SPME仪,57348-U萃取头,萃取头吸附相材料是 Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane(美国 SUPELCO公司)。

试剂:MB和 Geosmin浓度为 10 mg/mL甲醇,化学纯度 $\geq 98\%$ (美国 Sigma-Aldrich公司);TCA化学纯度 $\geq 98\%$ (日本 Tokyo Kasei Kogyo公司);IPMP和 IBMP的化学纯度 $\geq 98\%$ (比利时 ACROS organics公司);NaCl为优级纯(北京化学试剂公司)。

### 1.2 模拟水样的配制

把标样先配成 1 000 mg/L的正己烷溶液作为储备液,然后将储备液用蒸馏水稀释成 1 mg/L的水溶液作为中间液。根据试验要求将 1 mg/L的中间液进一步稀释得到不同浓度的模拟水样。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 SPME富集

使用新的 57348-U萃取头时首先将其在 GC-MS进样口处,于 270 °C下老化 3 h在萃取样品时将萃取头置于 GC-MS进样口处,于 250 °C下老化 5 min。向 SPME专用的 40 mL样品瓶中加入 24 mL模拟水样、一定量的 NaCl 和一个磁力搅拌子,固定磁力搅拌子的转速和控制水样在一定的温度下把萃取头插入样品瓶顶空萃取,达到预定的萃取时间后取出萃取头,在 GC-MS进样口处热解吸 5 min后对目标化合物进行定性和定量分析。

#### 1.3.2 GC-MS条件

HP-5M毛细管柱:60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m;进样口温度为 250 °C,无分流进样;GC炉温采用程序升温,其升温程序为:40 °C下保持 2 min以 8 °C/min升温至 240 °C后保持 5 min。样品测定时采用 SM扫描模式,根据特征峰和保留时间进行定性分析,根据基峰面积进行定量分析。用于 MB、Geosmin、TCA、IPMP和 IBMP这 5种目标化合物定量的基峰分别是 m/z 95、m/z 112、m/z 195、m/z 137、m/z 124。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件的选择

#### 2.1.1 萃取温度对目标化合物富集的影响

在 36%的 NaCl 饱和溶液中加入 200 ng/L的目标化合物,控制水样的温度分别为 25、45、65、85 °C,

萃取 80 min后分别测定目标化合物基峰的相对峰面积,结果如图 1所示。

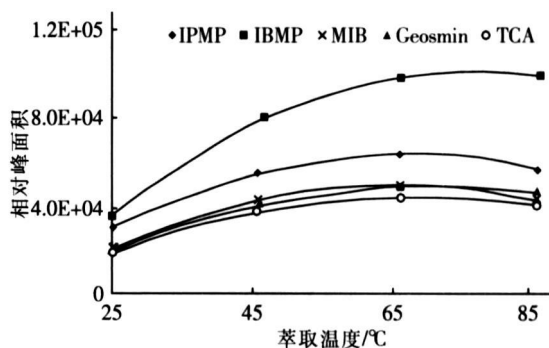


图 1 萃取温度对 SPME萃取效率的影响

Fig. 1 Effect of extraction temperature on SPME efficiency

由图 1可知,萃取温度为 65 °C时萃取效率最高。这是由于提高样品的温度可以增加臭味物质从溶液中解离的能量,从而加速传质过程,同时也会降低 SPME萃取头对臭味物质的吸附能力。但是当萃取温度达到 85 °C时,萃取头上附着的水柱会对非极性色谱柱造成损害。因此试验确定最佳萃取温度为 65 °C。

#### 2.1.2 盐效应对萃取效率的影响

在样品中加入强电解质,可利用“盐效应”降低臭味物质在溶液中的溶解度,从而促进臭味物质的挥发。因此在目标化合物浓度为 200 ng/L,萃取温度为 65 °C,萃取时间为 80 min的条件下,考察了 NaCl 投量分别为 0、10%、25%和 36%时盐效应对萃取效率的影响,结果如图 2所示。

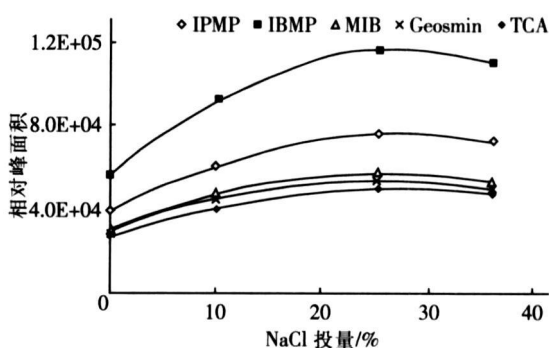


图 2 盐浓度对萃取效率的影响

Fig. 2 Effect of salt concentration on extraction efficiency

由图 2可知,当 NaCl 投量达到 25%时萃取效率基本达到了最大值,因此试验确定 NaCl 的最佳投量为 25%。

#### 2.1.3 萃取时间对萃取效率的影响

固相微萃取富集是一个目标物在液相、气相和

萃取头三相之间平衡分配的过程, 萃取时间是一个非常重要的影响因素。在目标化合物浓度为 200 ng/L, NaCl 投量为 25%、萃取温度为 65 °C 的条件下, 考察了萃取时间 (20、40、60 和 80 min) 对萃取效率的影响, 结果如图 3 所示。

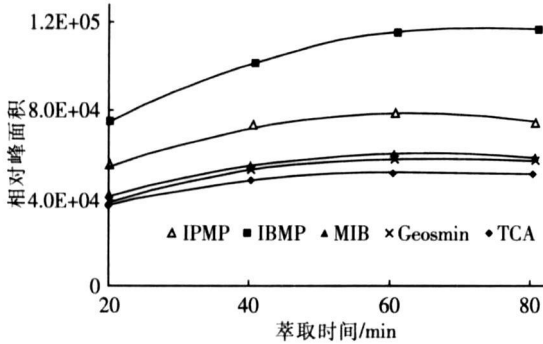


图 3 萃取时间对萃取效率的影响

Fig 3 Effect of extraction time on extraction efficiency

由图 3 可知, 萃取时间达到 60 min 时吸附基本达到平衡, 故确定萃取时间为 60 min。

### 2.1.4 溶液的 pH 值对萃取效率的影响

采用 0.1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值分别为 5、7 和 9 考察了溶液的 pH 值对萃取效率的影响。结果表明, 在优化萃取温度及时间条件下溶液的 pH 值对萃取效率无明显的影响。

### 2.2 方法的线性关系和检出限

采用试验得到的优化条件 (NaCl 投量为 25%、萃取温度为 65 °C、萃取时间为 60 min) 对不同浓度的标准溶液进行测定, 计算了方法的线性范围、相关系数、检出限 ( $S/N=3$ ) 及相对标准偏差, 结果如表 1 所示。

表 1 方法的线性范围、相关系数、检出限和精密度

Tab 1 Linear range, correlation coefficients, limit of detection and precision of the method

化合物	线性范围 / (ng·L <sup>-1</sup> )	相关系数	检出限 / (ng·L <sup>-1</sup> )	RSD/% (n=5)
MIB	2.5~200	0.9933	0.5	7.6
Geosmin	1~200	0.9959	0.2	7.9
TCA	1~200	0.9918	0.3	9.2
IPMP	0.5~200	0.9930	0.1	6.7
IBMP	0.5~200	0.9970	0.1	3.9

### 2.3 实际水样的测定

测定了密云水库原水中土霉味物质的含量及加标回收率, 结果如表 2 所示。

表 2 密云水库水样分析结果及回收率

Tab 2 Analysis results and recovery of Miyun Reservoir water sample

化合物	含量 / (ng·L <sup>-1</sup> )	加入量 / (ng·L <sup>-1</sup> )	实测值 / (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率 / %
MIB	45.1	50	90.3	90
Geosmin	未检出	10	9.3	93
TCA	未检出	10	8.9	89
IPMP	未检出	10	9.2	92
IBMP	未检出	10	9.6	96

由表 2 可知, 5 种目标化合物的加标回收率  $\geq 89\%$ , 表明该方法的测定结果较理想。此外, 试验还发现 MIB 是密云水库原水中主要的嗅味物质, 其峰值出现在每年的 5 月和 9 月, 这可能是这一期间环境条件适宜促进了蓝藻和放线菌的生长使之代谢产物 (MIB) 较多所致, 而且密云水库又处于相对的枯水期也加大了 MIB 的浓度。

### 3 结论

采用固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定水样中土霉味物质, 得到了该方法的优化分析条件: 萃取温度为 65 °C、NaCl 投量为 25%、萃取时间为 1 h。该方法的相对标准偏差  $< 10\%$ , 对密云水库原水的加标回收率  $\geq 89\%$ 。该方法可准确测定饮用水中的嗅味物质, 便于水厂及时地采取措施控制嗅味, 保障供水水质。

### 参考文献:

[1] Lloyd S W, Lea J M, Zimba P V et al. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. J. Water Res. 1998, 32 (7): 2140-2146

电话: 13683318663

E-mail: liangcunzher@163.com

收稿日期: 2006-11-17

节约用水 造福人类 利在当代 功在千秋