



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102253156 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110110307. 3

(22) 申请日 2011. 04. 28

(71) 申请人 中国科学院水生生物研究所
地址 430072 湖北省武汉市武昌区东湖南路
7号

(72) 发明人 谢平 邓绪伟 梁高道 陈隽
齐敏 姜艳 马志梅

(74) 专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001
代理人 王敏锋

(51) Int. Cl.
G01N 30/72(2006. 01)
G01N 30/06(2006. 01)

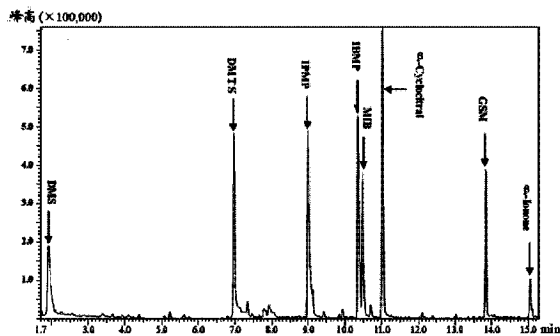
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种同时测定八种水体异味物质的方法

(57) 摘要

本发明属于天然环境水体质量监测技术领域,公开了一种利用吹扫捕集-气质联用的方法同时测定八种常见的水体异味物质。该方法能同时定量测定甲硫醚(DMS)、二甲基三硫醚(DMTS)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、2-甲基异冰片(MIB)、beta-环柠檬醛(β -Cyclocitral)、土嗅素(GSM)和beta-紫罗兰酮(β -Ionone)这八种常见的水体异味物质。目前尚未有对上述八种物质采用一种方法一次测定的报道,本发明方法填补了这一空白,一次性定量分析了上述八种水体异味物质,大大提高了检测效率。



1. 一种同时测定八种水体异味物质的方法,其特征在于步骤如下:

(1) 仪器的连接及其设置

A、连接:全自动吹扫捕集样品浓缩仪与气相色谱-质谱联用仪的气相色谱的气路连接;

B、仪器设置:

a、吹扫捕集样品浓缩仪:选用美国 OI 分析仪器公司的 7 号捕集阱,填料为 TENAX,25 毫升吹扫管,40 毫升/分钟高纯度氮气吹扫 12 分钟,高纯氮气脱附 4 分钟;样品加热至 55℃;吹扫管固定装置 80℃;六通阀 250℃;水管理器在吹扫时 110℃,脱附时 0℃,烘焙时 240℃;捕集阱吹扫时 30℃,预脱附时 170℃,脱附时 180℃,烘焙时 200℃;传输管线 270℃,吹扫结束后,仪器自动清洗三次;

b、气相色谱-质谱联用仪:HP-5MS UI 毛细柱:30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,载气为氦气;气相条件设置如下:进样口 270℃,总流量 14 毫升/分钟,柱流量 1 毫升/分钟,分流比 10:1;炉温程序如下:50℃保持 2 分钟,10℃/分钟升温至 150℃,然后 5℃/分钟升温至 220℃;质谱条件如下:离子源温度 200℃,接口温度 250℃,容积切除时间 1.69 分钟,电子轰击源 70eV,其余条件通过仪器自动调谐生成;

仪器连接设置完成后首先使用八种水体异味物质的混合标准溶液在全扫描模式下测定保留时间和确定选择离子,再在质谱条件中设置选择离子和保留时间;

所述的八种水体异味物质为甲硫醚、二甲基三硫醚、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异冰片、beta-环柠檬醛、土嗅素和 beta-紫罗兰酮;

(2) 标准曲线的制作

a、分别称取甲硫醚、二甲基三硫醚、beta-环柠檬醛、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪和 beta-紫罗兰酮六种物质的标准品各 0.01 克溶于 100 毫升甲醇,制备成浓度为 100 微克/毫升的混合标准溶液 A;

配制 2-甲基异冰片和土嗅素各浓度均为 100 微克/毫升的混合标准溶液 B,溶剂为甲醇;

混合标准溶液 A、B 均密封 4℃保存;

b、将混合标准溶液 A 和 B 等体积混合后用超纯水进行定量稀释,得到八种物质浓度均为 10 微克/升的标准储备液二;

c、用超纯水将标准储备液二稀释成浓度分别为 1、5、10、50、100、200、300、500 纳克/升的系列标准溶液制作标准曲线;

d、仪器检测后,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,分别绘制八种异味物质的标准曲线;

(3) 水样的检测

a、水样制备及保存:水样经过滤膜过滤以除去颗粒物,滤液转入 40 毫升样品瓶;

所述的滤膜为英国 whatman 公司生产的玻璃纤维滤纸 GF/C,孔径 1.2 μm,厚度 260 μm;

b、检测:滤液直接用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用仪分析这八种水体异味物质;

(4) 利用标准曲线计算这八种水体异味物质的浓度。

一种同时测定八种水体异味物质的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及天然环境水体质量监测技术领域,具体涉及一种同时测定八种水体异味物质的方法。

背景技术

[0002] 异味物质因为其恶臭味,对自来水和水产品有重大的影响,并导致巨大的经济损失。近年来,人们对景观水体、自来水和水产品的投诉日趋增多,尤其是在藻类水华爆发期间。除了备受关注的 2-甲基异冰片、土嗅素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪和 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪外,在藻类分解腐烂过程中产生的甲硫醚、二甲基三硫醚、beta-环柠檬醛和 beta-紫罗兰酮等也越来越受到关注。由于这些异味物质经常同时爆发,关于这些异味物质的来源、生物转化和养殖场中异味的去除在水环境领域逐渐受到广泛关注。因此,找到一种有效的检测的方法是相当重要的。

[0003] 目前,有大量的关于水体异味物质富集浓缩技术的报道。比如,利用溶剂萃取浓缩能够分析 2-甲基异冰片、土嗅素、beta-环柠檬醛和 beta-紫罗兰酮,并且能够达到纳克/升的检出限(P. B. Johnsen, J. C. Kuan, J. Chromatogr. 409(1987)337, M. L. Bao, K. Barbieri, D. Burrini, O. Griffini, F. Pantani, Water Res. 31(1997)1719, H. J. Kim, K. Kim, N. S. Kim, D. S. Lee, J. Chromatogr. A 902(2000)389)。然而这种技术却因为大多数溶剂的沸点要高于甲硫醚的沸点(37℃),因此难以适用于对甲硫醚的富集。闭合环剥离技术广泛应用于水环境中痕量异味物质的分析,该方法对于水体中 2-甲基异冰片和土嗅素的分析已经相当成熟,但是,该方法太浪费时间,操作繁琐,且对于甲硫醚的分析又存在溶剂干扰。膜萃取技术同样也可以对 2-甲基异冰片和土嗅素进行痕量分析(M. J. Yang, S. Harms, Y. Z. Luo, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 66(1994)1339, A. K. Zander, P. Pingert, Water Res. 31(1997)301)。尽管该技术相对于闭合环剥离技术而言,在检出限和分析时间上有很大改善,但是对于低沸点的甲硫醚仍然不适用。固相萃取技术同样广泛应用于异味物质的提取,但是同样因为提取过程太长,分析效率低下,对于低沸点的物质也不适用。随着科学技术的发展,固相微萃取和顶空固相微萃取成为目前最为流行的水中异味物质萃取技术。这两种技术都简便、快速、便宜适用,也不需要溶剂。固相微萃取在分析二甲基三硫醚、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异冰片、土嗅素、beta-环柠檬醛和 beta-紫罗兰酮时也都相当出色。然而,选择一个合适的吸附材料能同时分析大多数异味物质就相当的困难,对于低沸点的异味物质的灵敏度也相当低。吹扫捕集作为一个不需要溶剂的萃取技术,可以同时简单快速地分析多种异味物质。

[0004] 目前关于采用吹扫捕集法萃取水体中异味物质的报道还很少,更没有报道用吹扫捕集同时检测水华爆发时产生的二甲基三硫醚、beta-环柠檬醛和 beta-紫罗兰酮。例如 K. Awaji, in R. Briggs(Eds), Instrumentation, Control and Automation of Water and Wastewater Treatment and Transport Systems, Pergamon Press Ltd, Oxford, 1990, pp. 639; M. W. Buettner, G. A. Schelk, Water Quality Technology

Conference, Proceedings-PTS1 AND 2-Advances in Water Analysis And Treatment, Amer. Water Works Assoc., Denver, 1992, pp. 1083 ;S. W. Lloyd, J. M. Lea, P. V. Zimba, C. C. Grimm, Water Res. 32(1998)2140 ;A. Salemi, S. Lacorte, H. Bagheri, D. Barcelo, J. Chromatogr. A 1136(2006)170. 报道的,用吹扫捕集浓缩水中的 2- 甲基异冰片和土嗅素。W. Wardencki, J. Microcolumn Sep. 7(1995)51. 和 X. H. Cheng, E. Peterkin, Water Environ. Res. 79(2007)571. 应用吹扫捕集浓缩甲硫醚, A. Salemi, S. Lacorte, H. Bagheri, D. Barcelo, J. Chromatogr. A 1136(2006)170) 报道了用吹扫捕集浓缩分析 2- 异丙基 -3- 甲氧基吡嗪和 2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪。在 A. Salemi, S. Lacorte, H. Bagheri, D. Barcelo, J. Chromatogr. A 1136(2006)170) 的报道中,将 20 毫升水中加入 5 克氯化钠,然后在 35 毫升 / 分钟的氦气流量下吹扫 20 分钟,在该条件下,2- 异丙基 -3- 甲氧基吡嗪、2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪、2- 甲基异冰片、土嗅素的检出限在 2ng/L。但是缺点是很明显的,氯化钠能够被吹扫气带到吹扫管的顶部,然后被冲进管路和阀,经常会导致管路的堵塞和阀芯磨损。同样,样品温度没有考虑,不同的样品温度对于吹扫的效率影响显著。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术中存在的不足,提供了一种利用吹扫捕集 - 气质联用的方法同时测定八种常见的水体异味物质。该方法能同时定量测定甲硫醚 (DMS)、二甲基三硫醚 (DMTS)、2- 异丙基 -3- 甲氧基吡嗪 (IPMP)、2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪 (IBMP)、2- 甲基异冰片 (MIB)、beta- 环柠檬醛 (β -Cyclocitral)、土嗅素 (GSM) 和 beta- 紫罗兰酮 (β -Ionone) 这八种常见的水体异味物质。现有技术对上述八种物质需要根据各自不同的性质 (极性、沸点) 采用不同的方法分几次测定,目前尚未有对上述八种物质采用一种方法一次测定的报道,本发明方法填补了这一空白,一次性定量分析了上述八种水体异味物质,大大提高了检测效率。

[0006] 因此,基于这一发明目的,一种利用全自动吹扫捕集 - 气相色谱质谱联用同时测定八种水体异味物质的方法步骤如下:

[0007] (1) 仪器的连接及其设置

[0008] A、连接:全自动吹扫捕集样品浓缩仪与气相的通讯连接,参见 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪的操作手册 (版本 2.0),第 22 页至第 24 页。吹扫捕集样品浓缩仪与气相的气路连接,参见 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪操作手册 (版本 2.0),第 48 页至第 50 页。

[0009] B、仪器设置:

[0010] a、吹扫捕集样品浓缩仪:选用 7 号捕集阱 (美国 OI 分析仪器公司,填料为 TENAX(2,6-diphenylene oxide polymer,比表面积:35m²/g,非极性,可承受的最高温度为 350℃,24cm),25 毫升吹扫管,40 毫升 / 分钟高纯度氦气 (纯度 99.999%) 吹扫 12 分钟,高纯氦气 (纯度 99.999%) 脱附 4 分钟;样品加热至 55℃;吹扫管固定装置 80℃;六通阀 250℃;水管理器在吹扫时 110℃,脱附时 0℃,烘焙时 240℃;捕集阱吹扫时 30℃,预脱附时 170℃,脱附时 180℃,烘焙时 200℃;传输管线 270℃。吹扫结束后,仪器自动清洗三次。

[0011] b、气质联用仪:岛津 GCMS-QP2010Plus(日本岛津公司),HP-5MS UI 毛细柱 (30m×0.25mm×0.25μm,美国安捷伦公司)载气为氦气。气相条件设置如下:进样口 270℃,总流量 14 毫升 / 分钟,柱流量 1 毫升 / 分钟,分流比 10 : 1;炉温程序如下:50℃保

持 2 分钟, 10℃ / 分钟升温至 150℃, 然后 5℃ / 分钟升温至 220℃。质谱条件如下: 离子源温度 200℃, 接口温度 250℃, 容积切除时间 1.69 分钟, 电子轰击源 (70eV)。其余条件通过仪器自动调谐生成。

[0012] 仪器连接设置完成后首先首先使用八种水体异味物质的混合标准溶液 (即后文所述的标准储备液二稀释至 500 纳克 / 升) 在全扫描模式下测定保留时间 (见附图 1) 和确定选择离子 (见附表 1), 再在质谱条件中设置选择离子和保留时间。

[0013] (2) 标准曲线的制作

[0014] a、标准品:

[0015] 甲硫醚 (纯度 > 99.0%, 日本 TCI 公司, 东京);

[0016] 二甲基三硫醚 (纯度 > 98.0%, 日本 TCI 公司, 东京);

[0017] beta- 环柠檬醛 (纯度 > 90.0%, 希格玛, 上海);

[0018] 2- 异丙基 -3- 甲氧基吡嗪 (纯度 > 98.0%, J&K, 北京);

[0019] 2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪 (纯度 > 99.0%, Acros Organics, 美国);

[0020] beta- 紫罗兰酮 (纯度 > 96.0%, Acros Organics, 美国)。

[0021] 分别称取以上六种物质各 0.01 克溶于 100 毫升甲醇, 制备成浓度为 100 微克 / 毫升的混合标准溶液 A。

[0022] 2- 甲基异冰片 (纯度 > 99.8%, 希格玛, 上海);

[0023] 土嗅素 (纯度 > 99.9%, 希格玛, 上海);

[0024] 用上述两种物质配制成 2- 甲基异冰片和土嗅素浓度均为 100 微克 / 毫升的混合标准溶液 B (溶剂为甲醇)。

[0025] 混合标准溶液 A、B 均密封 4℃ 保存。

[0026] b、分别取混合标准 A 和 B 各 50 微升, 用超纯水定容至 10 毫升, 混匀后再取 1 毫升用超纯水定容至 50 毫升, 得到八种物质浓度均为 10 微克 / 升的标准储备液二。标准储备液二在使用前配制。

[0027] c、用超纯水将标准储备液二稀释成浓度分别为 1、5、10、50、100、200、300、500 纳克 / 升的系列标准溶液制作标准曲线。

[0028] d、仪器检测后, 以浓度为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 分别绘制八种异味物质的标准曲线。

[0029] 附图 2 为 2- 甲基异冰片 (MIB) 的标准曲线。

[0030] (3) 水样的检测

[0031] a、水样制备及保存: 水样经过滤膜 (英国 whatman 公司生产的玻璃纤维滤纸 GF/C, 孔径 1.2 μm, 厚度 260 μm) 过滤以除去颗粒物, 滤液转入 40 毫升样品瓶 (40 毫升, 旋盖, PTFE 面硅胶膜垫片 (均是美国 OI 分析仪器公司生产), 美国 OI 分析仪器公司生产)。用标准储备液二分别向滤液中标 20 和 300 纳克 / 升, 滤液和加标液 4℃ 保存;

[0032] b、检测: 滤液和加标后的滤液直接用吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用仪分析这八种水体异味物质:

[0033] 表 1 八种异味物质的选择离子

[0034]

名称	选择离子
甲硫醚	62 ^a ,47
二甲基三硫醚	126 ^a ,79,111
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	137 ^a ,152,124
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	124 ^a ,94,151
2-甲基异冰片	95 ^a ,108,135
β -环柠檬醛	137 ^a ,152,123,109
土嗅素	137 ^a ,152,123,109
β -紫罗兰酮	177 ^a ,91,135

[0035] a- 定量离子

[0036] (4) 利用标准曲线计算这八种水体异味物质的浓度。

[0037] 本发明方法的优点和有益效果如下：

[0038] 1. 本发明方法的自动化程度高,用于样品富集的吹扫捕集和用于水体异味物质检测的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)之间有同步机制,样品中的异味物质经吹扫吸附、热解吸再传送至GC-MS进行检测均是同步连续进行的,而其他的方法中除全自动的固相微萃取外,样品处理和上GC-MS检测都是分开进行的,检测效率很低。

[0039] 2. 本发明方法的灵敏度高,八种水体异味物质的检出限均在该异味物质的嗅觉阈值以下,因此,本发明方法可测出感官难以觉察到的异味物质。

[0040] 3. 本发明方法基于吹扫捕集-气质联用的方法同时测定水体中八种异味物质,既不需要溶剂,又简便快速,同时对于这八种物质均具有很高的灵敏度。最重要的是,这个方法能够同时测定水华爆发时产生的八种具有不同挥发性和极性的异味物质。本发明方法以期广泛应用于检测爆发水华的天然水体中八种异味物质的动态变化。

附图说明

[0041] 图1为利用异味物质标准品在全扫描模式下的总离子流图。甲硫醚(DMS)、二甲基三硫醚(DMTS)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、2-甲基异冰片(MIB)、 β -环柠檬醛(β -Cyclocitral)、土嗅素(GSM)和 β -紫罗兰酮(β -Ionone)的保留时间依次为1.897min、6.957min、8.997min、10.354min、10.471min、11.017min、13.835min、15.039min。

[0042] 图2为2-甲基异冰片(MIB)的标准曲线。

[0043] 图3为东湖水体中八种异味物质甲硫醚(DMS)、二甲基三硫醚(DMTS)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)、2-甲基异冰片(MIB)、 β -环柠檬醛(β -Cyclocitral)、土嗅素(GSM)和 β -紫罗兰酮(β -Ionone)在选择离子扫描下的总离子流图。

具体实施方式

[0044] 下面结合具体的实施例对本发明方法做进一步的详细说明：

[0045] 一种同时测定八种水体异味物质的方法，其步骤如下：

[0046] (1) 仪器的连接及其设置

[0047] A、连接：全自动吹扫捕集样品浓缩仪与气相的通讯连接，参见 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪操作手册（版本 2.0），第 22 页至第 24 页。吹扫捕集样品浓缩仪与气相的气路连接，参见 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪操作手册（版本 2.0），第 48 页至第 50 页。

[0048] B、仪器设置：

[0049] a、吹扫捕集样品浓缩仪：选用 7 号捕集阱（美国 OI 分析仪器公司，填料为 TENAX(2,6-diphenylene oxide polymer)，比表面积： $35\text{m}^2/\text{g}$ ，非极性，可承受的最高温度为 350°C ，长度 24cm），25 毫升吹扫管，40 毫升 / 分钟高纯度氮气（纯度 99.999%）吹扫 12 分钟，高纯氮气（纯度 99.999%）脱附 4 分钟；样品加热至 55°C ；吹扫管固定装置 80°C ；六通阀 250°C ；水管理器在吹扫时 110°C ，脱附时 0°C ，烘焙时 240°C ；捕集阱吹扫时 30°C ，预脱附时 170°C ，脱附时 180°C ，烘焙时 200°C ；传输管线 270°C 。吹扫结束后，仪器自动清洗三次。

[0050] b、气质联用仪：岛津 GCMS-QP2010Plus（日本岛津公司），HP-5MS UI 毛细柱（ $30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ ，美国安捷伦公司）载气为氦气。气相条件设置如下：进样口 270°C ，总流量 14 毫升 / 分钟，柱流量 1 毫升 / 分钟，分流比 10 : 1；炉温程序如下： 50°C 保持 2 分钟， 10°C / 分钟升温至 150°C ，然后 5°C / 分钟升温至 220°C 。质谱条件如下：离子源温度 200°C ，接口温度 250°C ，容积切除时间 1.69 分钟，电子轰击源（70eV）。其余条件通过仪器自动调谐生成。

[0051] 首先使用标准品在全扫描模式下测定保留时间（见附图 1）和确定选择离子见附表 1，再在质谱条件中设置选择离子和保留时间。

[0052] (2) 标准曲线的制作

[0053] a、标准品：

[0054] 甲硫醚（纯度 $> 99.0\%$ ，日本 TCI 公司，东京）；

[0055] 二甲基三硫醚（纯度 $> 98.0\%$ ，日本 TCI 公司，东京）；

[0056] beta- 环柠檬醛（纯度 $> 90.0\%$ ，希格玛，上海）；

[0057] 2- 异丙基 -3- 甲氧基吡嗪（纯度 $> 98.0\%$ ，J&K，北京）；

[0058] 2- 异丁基 -3- 甲氧基吡嗪（纯度 $> 99.0\%$ ，Acros Organics，美国）；

[0059] beta- 紫罗兰酮（纯度 $> 96.0\%$ ，Acros Organics，美国）。

[0060] 分别称取以上六种物质各 0.01 克溶于 100 毫升甲醇，制备成浓度为 100 微克 / 毫升的混合标准溶液 A。

[0061] 2- 甲基异冰片（纯度 $> 99.8\%$ ）和土嗅素（纯度 $> 99.9\%$ ）浓度均为 100 微克 / 毫升的甲醇混合标准溶液 B（希格玛，上海）。

[0062] 混合标准溶液 A、B 均密封 4°C 保存。

[0063] b、分别取混合标准溶液 A 和 B 各 50 微升，用超纯水定容至 10 毫升，混匀后再取 1 毫升用超纯水定容至 50 毫升，得到浓度为 10 微克 / 升的标准储备液二。标准储备液二在使用前配制。

[0064] c、用超纯水将标准储备液二稀释成浓度分别为 1、5、10、50、100、200、300、500 纳克 / 升的系列标准溶液制作标准曲线。

[0065] d、仪器检测后,以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制八种异味物质的标准曲线。

[0066] 八种异味物质的标准曲线的线性关系均良好:

[0067] 甲硫醚 $R = 0.99967$

[0068] 二甲基三硫醚 $R = 0.99971$

[0069] 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪 $R = 0.99989$

[0070] 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 $R = 0.99937$

[0071] 2-甲基异冰片 $R = 0.99999$

[0072] Beta-环柠檬醛 $R = 0.99993$

[0073] 土嗅素 $R = 0.99993$

[0074] Beta-紫罗兰酮 $R = 0.99986$

[0075] 附图 2 为 2-甲基异冰片 (MIB) 的标准曲线。

[0076] (3) 水样的检测

[0077] a、水样制备及保存:取武汉东湖 (2010 年 8 月取样) 水样过滤膜 (英国 whatman 公司生产 GF/C 膜,孔径 $1.2\mu\text{m}$,厚度 $260\mu\text{m}$) 过滤以除去颗粒物,滤液转入 40 毫升样品瓶 (40 毫升,旋盖,PTFE 面硅胶膜垫片,美国 OI 分析仪器公司)。来自东湖的水样滤液,用标准储备液二分别向滤液中加标 20 和 300 纳克 / 升,滤液和加标液 4°C 保存;

[0078] b、检测:滤液和加标后的滤液直接用吹扫捕集-气相色谱 / 质谱联用仪分析这八种水体异味物质:

[0079] 附图 3 为东湖水样中八种异味物质甲硫醚 (DMS)、二甲基三硫醚 (DMTS)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪 (IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (IBMP)、2-甲基异冰片 (MIB)、beta-环柠檬醛 (β -Cyclocitral)、土嗅素 (GSM) 和 beta-紫罗兰酮 (β -Ionone) 的总离子流图。

[0080] (4) 利用标准曲线计算这八种水体异味物质的浓度。

[0081] 东湖水样中甲基醚 (DMS) 的浓度为:13ng/L;

[0082] 二甲基三硫醚 (DMTS) 的浓度为:1ng/L;

[0083] 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪 (IPMP) 的浓度为:未检出;

[0084] 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (IBMP) 的浓度为:未检出;

[0085] 2-甲基异冰片 (MIB) 的浓度为:3ng/L;

[0086] β -环柠檬醛 (β -Cyclocitral) 的浓度为:4ng/L;

[0087] 土嗅素 (GSM) 的浓度为:1ng/L;

[0088] β -紫罗兰酮 (β -Ionone) 的浓度为:16ng/L。

[0089] (5) 方法的验证

[0090] 对本发明的吹扫捕集气相质谱联用仪检测方法的线性、精确度、重复性和检出限进行了验证。同时应用于湖水样品的分析,包括基质效应,稳健性和回收率。

[0091] a、标准曲线,重复性和检出限:线性范围从 1 到 500 纳克 / 升,设置了八个浓度梯度。八种物质的标准曲线计算表明,线性相关系数 (R) 都大于 0.999,残差范围在 83% 到 124%。重复性在 100 纳克 / 升时小于 7.72% (6 个重复),在 2 纳克 / 升时小于 8.59% (6 个重复),满足精度需求。在信噪比等于 3 时,检出限在 0.08 ~ 1.5 纳克 / 升 (标液浓度为

10 纳克 / 升), 见表 2。

[0092] b、湖泊水样的分析应用: 为检验该方法的实用性, 基质效应是必须考虑的。经过湖水和湖水加标样进行了比较 (东湖水样), 没有明显的干扰存在。因而不存在基质效应。回收率同样需要验证。将东湖湖水水样过滤后分别加标 20 和 300 纳克 / 升, 检测后分别计算其加标回收率, 结果表明加标回收率在 80.54% ~ 114.91% 之间, 在 20 纳克 / 升时, RSD 小于 10.5%, 300 纳克 / 升时 RSD 小于 5.5%, 见表 3。来自中国不同地区的 10 个湖泊的分析结果见表 4。

[0093] 表 2: 检出限 (信噪比等于 3), 相对标准偏差均 (六次重复)

名称	检出限(ng/L)	相对标准偏差 (RSD%)	
		2ng/L	100ng/L
甲硫醚	0.2	4.64	5.39
二甲基三硫醚	1.5	6.77	5.94
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	0.5	7.74	4.74
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	0.3	8.05	6.55
2-甲基异冰片	1.4	7.6	7.32
β -环柠檬醛	0.7	8.59	7.72
GSM 土嗅素	0.08	6.14	3.38
β -紫罗兰酮	1.1	7.51	4.32

[0095] 表 3: 东湖水样加标的相对标准偏差 (5 次重复), 回收率 and 不确定度

[0096]

名称	相对标准偏差 RSD (%) (n=5)		加标回收率%		不确定度 (%)	
	20 ng/L	300 ng/L	20 ng/L	300 ng/L	20 ng/L	300 ng/L
	甲硫醚	3.03	5.49	102.97	106.42	7.13
二甲基三硫醚	8.08	5.34	96.03	95.55	13.58	7.54

[0097]

2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	6.14	3.26	109.33	108.74	9.34	4.61
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	9.72	3.19	114.91	105.36	15.73	4.51
2-甲基异冰片	5.39	4.59	87.53	86.66	9.59	6.49
β -环柠檬醛	10.45	3.92	103.56	96.76	16.14	5.54
GSM 土嗅素	1.76	2.18	104.8	103.32	7.88	3.08
β -紫罗兰酮	8.06	3.81	83.77	80.54	18.95	5.39

[0098] 表 4: 十个富营养化湖泊中异味物质浓度

[0099]

湖泊	DMS	DMTS	IPMP	IBMP	MIB	β -Cyclocitral	GSM	β -Ionone
鄱阳湖	-	295	-	-	2	-	3	-
龙感湖	766 ^a	13	-	-	109	7	65	80
洪湖	842 ^a	6	-	-	129	16	32	-
南漪湖	7	10	1	2	-	84	4	21
漉湖	13	1	-	65	-	42	-	1
赤湖	458	4	-	-	37	8	22	154
赛城湖	-	109	-	-	7	4	8	252
太泊湖	-	632 ^a	-	-	-	17	3	233
南阳湖	8	5	10	19	4	35	4	122
东湖	13	1	-	-	3	4	1	16

[0100] “a”表示超过标准曲线上限,然后经过稀释再次检测后计算得到的样品浓度,

[0101] “-”表示未检出。

[0102] c、结果表明该方法适合湖水中痕量异味物质的分析。

[0103] 不确定度的计算:最大的潜在不确定度为标样的配制和样品的处理,由于其它的不确定度很小,可以忽略,只需考虑重复性 $u(F)$,回收率 $u(R)$ 和相对残差 $u(E)$ 的不确定度。依据 Urachem/Citac Guide 的统计方法,结果见于表 3,计算公式如下:

$$[0104] \quad U = [u(F)^2 + u(R)^2 + u(E)^2]^{1/2} \times 100\%$$

[0105] 其中, $u(E) = (X - X_i) / X$, x 为配制的标样浓度; X_i 通过曲线计算的标样浓度。

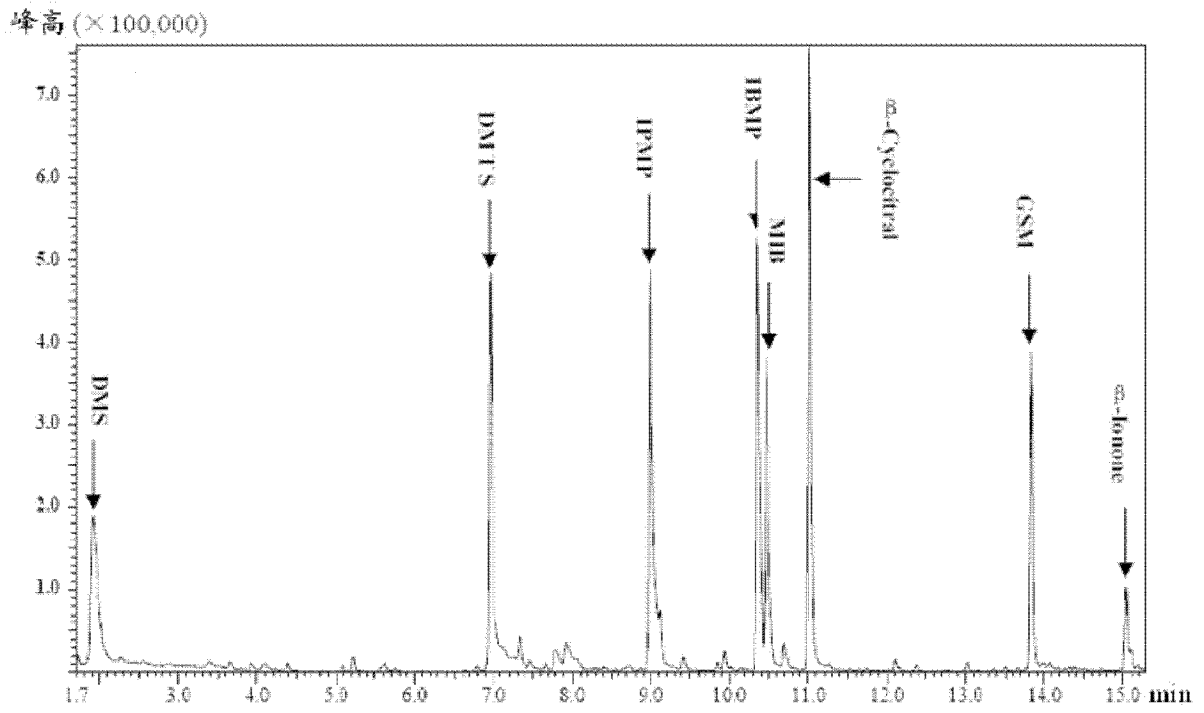


图 1

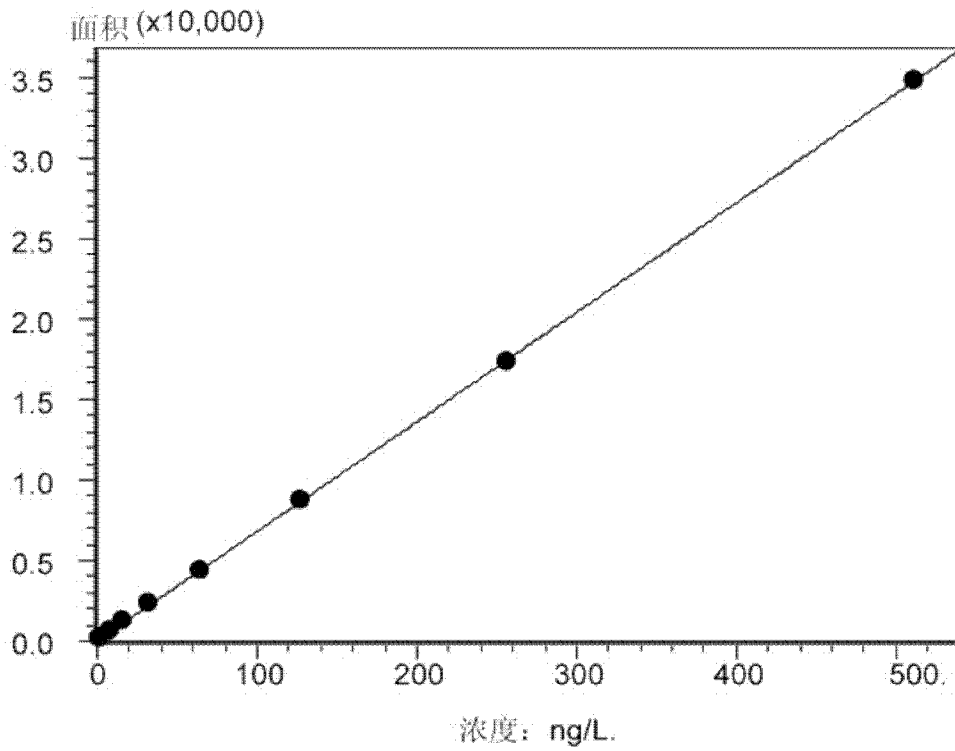


图 2

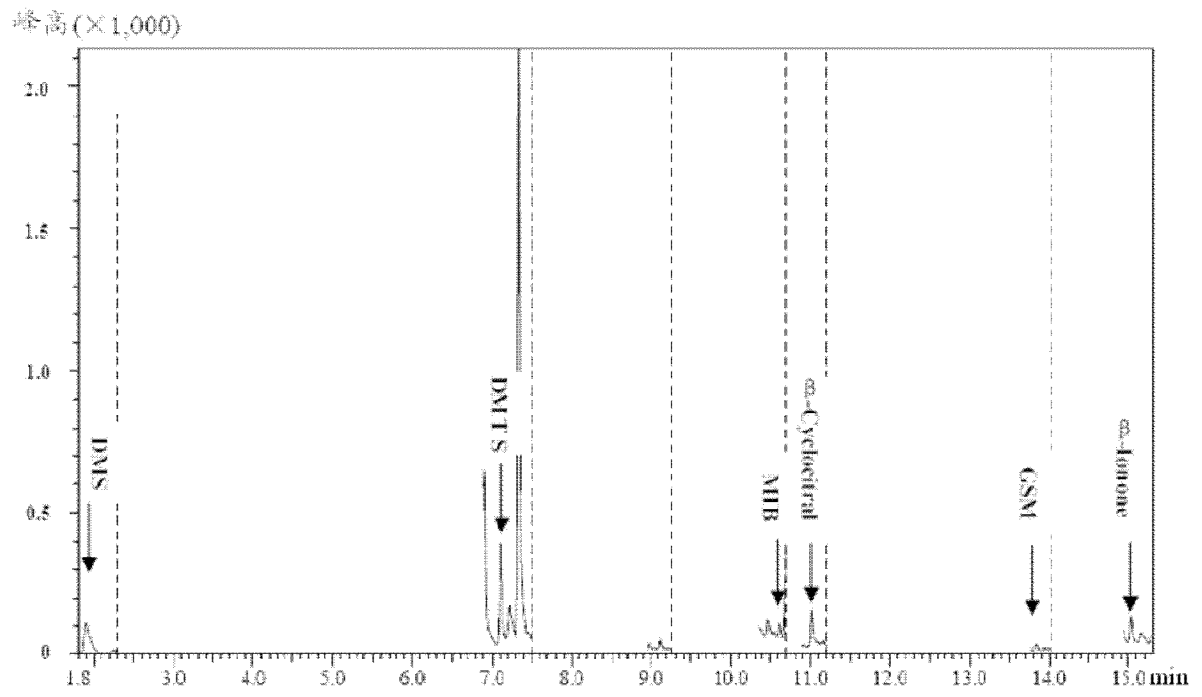


图 3