

液液萃取-气质联用法检测水中 IPMP 与 IBMP

安娜, 高乃云, 楚文海, 谢茴茴

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 对液液萃取(LLE)-气相色谱质谱(GC/MS)法测定饮用水中异嗅物质 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(2-methoxy-3-isopropyl pyrazine, IPMP)及 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(2-methoxy-3-isobutyl pyrazine, IBMP)的方法进行了探讨, 确定了最佳萃取条件, 萃取时间为 4 min, NaCl 加入量为 $60\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 4 左右. 在选定条件下, IPMP 和 IBMP 在 $20 \sim 500\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内具有良好的线性关系, 相关系数 $r > 0.995$; 方法回收率为 $72.0\% \sim 103.6\%$; 相对标准偏差 $R_{SD} < 8\%$.

关键词: 液液萃取; 气相色谱-质谱; 异嗅物质; 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪; 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

Determination of IPMP and IBMP in Water with Liquid-liquid Extraction by Gas Chromatography-mass Spectrometry

AN Na, GAO Naiyun, CHU Wenhai, XIE Huihui
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: An analytical method used for the detection of odorants—2-methoxy-3-isopropyl pyrazine (IPMP) and 2-methoxy-3-isobutyl pyrazine (IBMP) in drinking water with liquid-liquid extraction (LLE) by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was developed. The LLE was carried out in a solution of pH 4 with a dosage of 0.2 and $60\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, respectively. The extraction lasted for 4 min. Good relativity ($r > 0.9954$) was obtained when the linear range was $20 \sim 500\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The recoveries of IPMP and IBMP were $72.0\% \sim 103.6\%$. The relative standard deviations were less than 8% .

Key words: liquid-liquid extraction; gas chromatography-mass spectrometry; odorants; 2-methoxy-3-isopropyl

pyrazine; 2-methoxy-3-isobutyl pyrazine

随着生活水平和环境意识的普遍提高, 居民对水质要求也不断提升. 严重影响水质感觉和评价的异嗅物质近年来已经逐渐成为水质改善研究的热点, 嗅、味成为世界各国和 2, 4, 6-三氯苯甲醚(TCA)是异嗅物质中最为常见的, 特别是 GSM 和 2-MIB 已经引起了学者的广泛关注, 国内外有大量的针对该 2 种物质的学术报道^[1], 但对嗅阈值(OTC)更低、痕量存在即可引起感官上的强烈不适的 IPMP 和 IBMP 的研究却很匮乏, 国内尚没有专门针对该 2 种物质的详细报道, 笔者对这 2 种物质的特性及检测方法进行了研究. 其分子结构式见图 1.

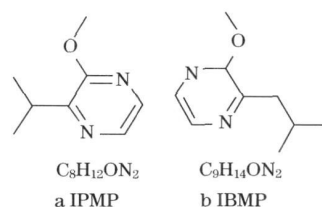


图 1 IPMP 和 IBMP 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of IPMP and IBMP

IPMP 及 IBMP 的嗅阈值非常低, 大约为 $2\text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此即使是痕量存在, 也能产生土、霉味及烂土豆和辛辣味, 极易被人感知并引起感官上的不悦. 目前, 对水中嗅味物质的检测方法可分感官分析法和仪器分析法. 感官分析法^[3-6]是指用人的嗅觉、味觉直接对水中嗅味进行测定的方法, 该方法虽然快速方便, 但受测试人员的嗅觉和水质及其他杂质等因素的影响较大, 测量结果无法量化表征. 仪器分析法^[7-9]主要是利用各种分析检测仪器对物质进行

收稿日期: 2010-05-13

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家“八六三”高技术研究发展计划(2008AA06A412)

第一作者: 安娜(1979-), 女, 讲师, 博士生, 主要研究方向为饮用水深度处理. E-mail: anna@tongji.edu.cn

通讯作者: 高乃云(1950-), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail: tjgaonaiyun@126.com

测量,气相色谱-质谱法(GC/MS)是分析痕量挥发性和半挥发性有机物的有效手段.此法测定结果的选择性强、灵敏度高,故在美国和日本等国家普遍采用^[10].本文采用GC/MS方法对IPMP和IBMP 2种物质进行检测.

由于臭味物质多为挥发或半挥发性有机物,而且在饮用水中又常是以 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级痕量存在,因此对该类物质的检测具有一定的难度,一般要进行较好的浓缩萃取分离后才能对其进行精确的定量检测.由于IPMP和IBMP是非极性有机物质,其在水相和有机相中的分配系数差异较大,利用合理的有机溶剂可以将目标物质进行萃取浓缩,故本文采用了液液萃取(LLE)的预处理方法,并研究了萃取条件对物质检测的影响.

表 1 IPMP 和 IBMP 的理化性质及分子结构
Tab.1 Physical and chemical characters and structures of IPMP and IBMP

中文名称	英文名称	英文缩写	分子量	溶解度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$5\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
2- 甲氧基- 3- 异丙基吡嗪	2-methoxy-3-Isopropyl pyrazine	IPMP	152. 19	2 438	0. 996
2- 甲氧基- 3- 异丁基吡嗪	2-methoxy-3-Isobutyl pyrazine	IBMP	166. 22	1 034	0. 990

甲醇、1- 氯辛烷及正己烷为色谱纯,购自Sigma-Adrich公司,纯度不低于95%;实验用水为Millipore超纯水机制备,NaCl, KCl及 Na_2SO_4 为分析纯,使用前经 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干.

1.2 气相色谱- 质谱条件

载气为高纯氦气;载气流量控制方式为压力控制;柱头压为 90 kPa (压力过高或过低都会导致信噪比降低);进样量为 $1.0\text{ }\mu\text{L}$;进样方式为无分流进样;数据采集和处理采用GC/MS solution软件工作站.进样口温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$;质谱检测器离子源温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源为电子轰击离子源(EI);检测模式为选择离子检测(SIM).溶剂延迟 6.5 min .升温程序为初始温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 10 min ,再以 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 4.75 min ;IPMP的特征离子为124, 137, 152, 出峰时间为 13.055 min ;IBMP的特征离子为124, 151, 出峰时间为 13.533 min .

1.3 标准储备液的制备

使用微量进样器精确量取一定量的IPMP和IBMP,将其溶解于甲醇中配制成浓度较高的初级母液,再用超纯水逐级稀释,配制成 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液.基于该标准储备液,配制质量浓度分别为 $20, 50, 100, 200$ 和 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的IPMP和IBMP使

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC/MS: QP2010S 气相色谱- 质谱联用仪(日本岛津公司);RTX- 5 MS 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$);AOC- 20i 自动进样器;GC/ECD- QP2010 气相色谱- 电子捕获检测器(日本岛津公司);HP- 5 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$);旋涡混合器(上海医科大学仪器厂,型号XW- 80A).

IPMP 和 IBMP 标准品购自 Sigma-Adrich 公司,纯度不低于98%;IPMP 及 IBMP 的物理化学性质及分子结构见表 1.

用液,用于标准工作曲线的建立.

1.4 萃取过程

用 5 ml 移液枪移取 5 ml 水样,置于 10 ml 具塞比色管中,操作过程中使水样沿瓶壁流下,尽量避免搅动造成的曝气.根据实验需要加入一定量盐密闭后轻微震荡使之溶解,然后加入 1 ml 正己烷溶液,密闭震荡萃取一定时间,静置 4 min 后,取上层正己烷溶液,GC/MS 进样分析.

2 结果与讨论

2.1 液液萃取最佳条件的选定

目前,应用于分析水体中臭味物质样品的前处理方法主要有液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)、闭循环吹脱法(CLSA)、开循环吹脱法(OLSA)等^[11].本试验采用的样品前处理技术为LLE.该方法是利用水体中臭味物质在水相和有机相中的分配系数差异,将臭味有机物浓缩到有机溶剂中.该方法又可分为常规液液萃取、连续液液萃取、逆流萃取、萃取夹技术、在线萃取和自动液液萃取等^[12- 13].实验中采用 10 ml 具塞比色管及试管振荡器为液液萃取装置,研究了萃取过程中多个因素对萃取效率的影响,从而选定了最优的萃取条件.

2.1.1 萃取时间对萃取效果的影响

配置相同初始浓度的 IPMP 及 IBMP 的溶液, 不加入任何盐类物质, 超纯水的 pH 值为 7.68, 萃取时间分别选取 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 和 8 min, 结果如图 2 所示. IPMP 和 IBMP 的测得浓度随着萃取时间的增加不断增大, 在 4 min 时都达到最大值, 之后测得的浓度值有所降低, 这是因为 IPMP 和 IBMP 为半挥发性物质, 震荡萃取过程过长可能会导致已经萃出的物质在剧烈震荡中挥发, 从而降低了回收率. 因此选取萃取时间为 4 min.

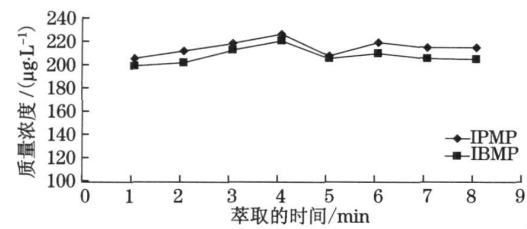


图 2 萃取时间对萃取效果的影响

Fig.2 Influence of extraction time on extraction efficiency of IPMP and IBMP

2.1.2 不同种类盐加入量对萃取效果的影响

设定萃取时间为 4 min, 超纯水的 pH 值为 7.59, 选取 NaCl, KCl 及 Na_2SO_4 三种盐, 各种类盐的加入量分别选定 0~ 100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 进行萃取实验, 结果如图 3 所示. 结果分析可知, NaCl 和 Na_2SO_4 的加入可一定程度提高 IPMP 和 IBMP 的回收率, 其中 NaCl 对这 2 种物质的盐析作用最明显. 当 NaCl 的加入量达到 60 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, IPMP 和 IBMP 的回收率都达到最高, 达到了较为理想的萃取效果. 但当 NaCl 和 Na_2SO_4 的加入量进一步增加, 2 种物质的回收率却逐渐降低, 这由于盐加入量过多后造成萃取震荡的水利条件变差, 使萃取的效果反而变得更差. KCl 的加入对 2 种物质的萃取效果影响不明显. 因此选取加入 NaCl, 且其加入量为 60 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

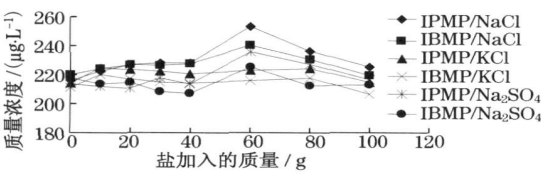


图 3 NaCl, KCl 及 Na_2SO_4 加入量对萃取效果的影响

Fig.3 Influences of NaCl, KCl and Na_2SO_4 dosage on extraction efficiency of IPMP and IBMP

2.1.3 pH 值对萃取效果的影响

设定萃取时间为 4 min, NaCl 的加入量为 0.3 g, 调节水样 pH 值分别为 2, 4, 7, 9 和 11, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见, 在酸性条件下, IPMP 和 IBMP 的回收率略微高于中性条件及碱性条件, 且在 pH 值为 4 时出现回收率的最高值.

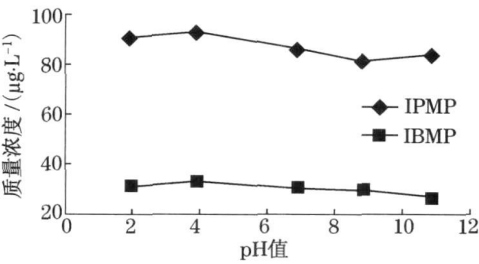


图 4 pH 值对萃取效果的影响

Fig.4 Influence of pH value on extraction efficiency of IPMP and IBMP

2.2 标准曲线

配制质量浓度分别为 20, 50, 100, 200 和 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 IPMP 和 IBMP 使用液, 以实验所确定的最佳条件进行检测, 以目标物与内标物峰面积比值为纵坐标 (y), 目标物质量浓度为横坐标 (x, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 用 1- 氯辛烷 (500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 为内标物, 用内标法绘制 IPMP 和 IBMP 的标准曲线, 见表 2. 可见, 在 10~ 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内使用该种检测方法测得 IPMP 和 IBMP 2 种物质的峰面积与对应的实际浓度存在较好的线性关系.

表 2 以 1- 氯辛烷为内标的 IPMP 和 IBMP 的标准曲线
Tab.2 Calibration curve of IPMP and IBMP with 1-chlorooctaneas internal standard

目标物	标准曲线	相关系数 r
IPMP	$y= 9.423\ 621\ x$	0.995 4
IBMP	$y= 10.716\ 93\ x$	0.999 7

2.3 精密度和检出限

采用 7 个超纯水配置的高低 2 组不同浓度的样品进行平行测定, 分别计算 IPMP 和 IBMP 的标准偏差 (standard deviation) S_D 及相对标准偏差 (relative standard deviation) R_{SD} , 结果如表 3 所示. 可见利用该方法测定的不同浓度 (IPMP 为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, IBMP 为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 IPMP 及 IBMP 的相对标准偏差为 4.2%~ 7.4% (自由度 $n = 7$). 该方法测得 IPMP 的

重复性好于 IBMP.

根据 U. S. EPA 标准方法, 方法检出限 (method detection limit) M_{DL} , $M_{DL} = S_D \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$, 其中 $t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ 是自由度 $n-1$ 、可信度为 99% 时的 t 分布函数, $n=7$ 时, $t=3.143$; 国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 规定 10 倍空白标准偏差相对应

的浓度值作为测定限, 也称不合格质量水平 (rejecton quality level) R_{QL} , 约为 M_{DL} 的 3.3 倍, 置信水平为 90%, 即 $R_{QL} = 3.3M_{DL}$. 计算可得 IPMP 的 M_{DL} 为 $9.256 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, R_{QL} 为 $30.545 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; IBMP 的 M_{DL} 为 $4.672 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, R_{QL} 为 $15.417 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 可见相同条件下 IBMP 的检测灵敏度更高.

表 3 精密度测定结果
Tab 3 Determination result of precision

目标物	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)									$S_D/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R_{SD}
	初始值	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	测定值 5	测定值 6	测定值 7	测定平均值		
IPMP	50	48.4	56.9	50.8	51.8	55.3	54.8	54.0	53.14	2.94	5.54
	300	270.9	247.4	260.7	268.4	259.0	241.5	251.6	257.07	10.82	4.21
IBMP	25	21.9	17.2	19.8	20.0	21.1	20.8	20.3	20.16	1.49	7.37
	250	180.3	192.9	181.7	207.1	219.2	201.5	185.6	195.47	14.48	7.41

2.4 标准加入的回收率

使用超纯水和自来水分别进行加标回收试验. 用超纯水配制浓度为 $125 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的本底水样, 用自来水配制浓度约为 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的本底水样, 加入适量混合标准储备液, 配制成加标量分别为 10, 100 和 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样, 测定其回收率, 结果如表 4 所示.

表 4 水中 IPMP 和 IBMP 的加标回收率
Tab.4 Recoveries of IPMP and IBMP in water

物质	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)			回收率/%
	本底值	加标量	测定值	
超纯水	125.7	10	138.22	101.8
	125.7	100	209.91	93.0
	125.7	1 000	947.98	84.2
	128.2	10	142.72	103.3
	128.2	100	212.02	92.9
	128.2	1 000	961.74	85.2
自来水	83.7	10	76.89	82.1
	83.7	100	161.87	88.1
	83.7	1 000	1 122.72	103.6
	80.2	10	64.90	72.0
	80.2	100	137.24	76.2
	80.2	1 000	1 114.95	103.2

由结果可知, 本实验超纯水和自来水中的回收率为 72.0%~13.6%, 控制在 U.S. EPA552.3 要求的 30% 之内, 可见本实验方法的准确度被标准认可, 且自来水

中存在的部分有机物对 2 种物质的回收没有明显干扰. 数据分析中发现, 回收率在高加标量样品中偏离期望值程度远远小于低加标量样品, 低加标量样品中 IPMP 的回收率偏离期望值程度小于 IBMP, 而高加标量样品中 2 种物质的回收率的偏离非常接近.

3 结论

- (1) 确定了用 GC/MS 检测 IPMP 及 IBMP 的最佳液液微萃取 (LLME) 条件为: 萃取时间为 4 min, NaCl 加入量为 0.3 g, pH 值为 4 左右.
- (2) 在确定的最佳萃取条件下, IPMP 和 IBMP 在 20~500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内线性关系良好, 相关系数分别为 0.995 4 和 0.999 7.
- (3) 在选定的萃取条件下, 2 种物质在高低不同浓度下的相对标准偏差控制在 4.21%~7.41%, 并且 IPMP 的相对标准偏差在高低不同浓度范围中都小于 IBMP, 说明该方法对于 IPMP 的检查重现性好于 IBMP, 但对于 IBMP 的检测灵敏度要好于 IPMP.
- (4) 本方法对于 2 种物质在超纯水和自来水中的加标回收率为 72.0%~103.6%, 自来水中的有机物对 2 种物质的回收没有明显干扰; 回收率在高加标量时偏离程度很小; 2 种物质在高加标量时偏离度接近, 但在低加标量时 IPMP 的回收率高于 IBMP.

(下转第 1192 页)

- [15] Weng L, Hodgson S N B. Sol-gel processing of tellurite materials from tellurium ethoxide precursor [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 87(1): 77.
- [16] Greenwood N N, Strauham B P, Wilson A E. Behaviour of tellurium (IV) chloride, bromide and iodine in organic solvents and the structures of the species present [J]. *Journal of the Chemical Society A*, 1968: 2209.
- [17] Hugo E Götthlieb, Shmaryahu Hoz, Iris Elyashiv, et al. Ligand exchange processes in tetraalkoxytelluranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33: 808.
- [18] Denney D B, Denney D Z, Hammond P J, et al. Preparation and NMR studies of tetraalkoxyselenuranes and tetraalkoxytelluranes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103: 2340.
- [19] Fleischer H, Dienes Y, Schollmeyer D. Alkoxides derived from β -donor alcohols [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002(8): 2073.
- [20] 杜新民, 高航. $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 溶胶-凝胶过程的 NMR 研究 [J]. *无机材料学报*, 1991, 6(4): 495.
DU Xinmin, GAO Hang. NMR Study of sol-gel Transition of $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1991, 6(4): 495.
- [21] Hodgson S N B, Weng L. Sol-gel processing of tellurium oxide and suboxide thin films with potential for optical data storage application [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2000, 18: 145.
- [22] Josef Louh. The oxides and oxyacids of tellurium [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1993, 58: 1717.
- [23] Mekki A, Khattak G D, Wenger L E. Structural and magnetic properties of $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 2493.
- [24] Kalampounias A G, Papatheodorou G N, Yannopoulos S N. A temperature dependent Raman study of the $x\text{LiCl}-(1-x)\text{TeO}_2$ glasses and melts [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68: 1029.

(上接第 1180 页)

参考文献:

- [1] Liang C Z, Wang D S, Yang M, et al. Removal of earthy-musty odorants in drinking water by powdered activated carbon [J]. *Journal of Environmental Science and Health—Part A*, 2005, 40 (4): 767.
- [2] Ho L, Newcomb G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation [J]. *Water Research*, 2005, 39 (15): 3668.
- [3] Krasner S W, Mccu Irem J, Ferguson V B. Taste and odors: the flavor profile method [J]. *Journal American Water Works Association*, 1985, 77: 3.
- [4] Jeroen H M, Bartel S, Brady B M, et al. Training panelists for the flavor profile analysis method [J]. *Journal American Water Works Association*, 1987, 79: 1.
- [5] Young J M, Trask B J. The sense of smell: genomics of vertebrate odorant receptors [J]. *Human Molecular Genetics*, 2002, 11 (10): 1153.
- [6] Andrew J W, Andrea M D. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants [J]. *Water Research*, 2004, 38: 1604.
- [7] Lloyd S W, Lea J M, Zimba P V, et al. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase microextraction procedures [J]. *Water Research*, 1998, 32: 2140.
- [8] Rebecca M, Phillip P, Russell S, et al. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solidphase microextraction and gas chromatography-chemical ionisation/electron impact ionization-ion-trap mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1998, 123: 2155.
- [9] Watson S B, Brownlee B, Satchwill T, et al. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using head-space SPME [J]. *Water Research*, 2000, 34(10): 2818.
- [10] Diaz A, Ventura F, Galceran M T. Determination of odorous mixed chlorobromobenzenes in water by solidphase microextraction and gas chromatography-mass detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1064(1): 97.
- [11] Marczak M, Wolska L, Chrzanowski W, et al. Microanalysis of volatile organic compounds (VOCs) in water samples: methods and instruments [J]. *Microchim Acta*, 2006, 155(3-4): 331.
- [12] Shin H S, Ahn H S. Simple rapid and sensitive determination of odorous compounds in water by GC-MS [J]. *Chromatographia*, 2000, 59(1): 107.
- [13] ZHANG Lifeng, HU Ruikang, YANG Zhaoguang. Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet [J]. *Water Research*, 2006, 40(4): 699.