

分析与监测

吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定水中的双环戊二烯

王姗姗

(沈阳水务集团有限公司, 辽宁 沈阳 110005)

摘要: 建立了测定水中双环戊二烯(DCPD)的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用方法。对吹扫捕集测定条件进行了考察和优化,确定的最佳实验条件如下,吹扫气流速为 40 mL/min,吹扫时间为 11 min,解吸温度为 250 ℃,解吸时间为 2.0 min。选用选择离子模式(SIM)进行检测,在 2.0~200.0 ng/L 范围内,DCPD 浓度与仪器响应值间的线性相关系数为 0.999 1,方法的测定下限为 2.0 ng/L;地下水、地表水和出厂水中三种不同浓度加标水平(2.0、100.0、180.0 ng/L)的平均回收率为 103.30%~108.77%,相对标准偏差 < 5% ($n=6$)。利用本方法测定的含有汽油味的水中的 DCPD 含量分别为地下水 685.921、5 380.327 ng/L,地表水 84.589、151.157 ng/L 和饮用水 12.277、10.924 ng/L。

关键词: 吹扫捕集; 气相色谱-质谱; 双环戊二烯

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)16-0111-05

Determination of Dicyclopentadiene in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Purge and Trap

WANG Shan-shan

(Shenyang Water Group Co. Ltd., Shenyang 110005, China)

Abstract: The analysis method was established for the determination of dicyclopentadiene (DCPD) in water by gas chromatography-mass spectrometry with purge and trap (P & T-GC-MS). The optimum experimental conditions were as follows: purge gas flow rate was 40 mL/min, purge time was 11 min, the desorption temperature was 250 ℃, and desorption period was 2.0 min. Under the selective ion monitoring (SIM) mode, a good linear relation was observed between the concentration of DCPD and the response of the signal within the range of 2.0~200.0 ng/L, the correlation coefficient was 0.999 1. The lower limit of detection was 2.0 ng/L. The relative standard deviation was less than 5% ($n=6$). The average recovery of DCPD ranged from 103.30%~108.77% in the spiked concentration levels of 2.0 ng/L, 100.0 ng/L and 180.0 ng/L, respectively. Finally, the method established in the present study was examined by the gasoline-flavored water samples analysis. The content of DCPD detected was 685.921 ng/L and 5 380.327 ng/L for ground water, 84.589 ng/L and 151.157 ng/L for surface water, 12.277 ng/L and 10.924 ng/L for drinking water, respectively.

Key words: purge and trap (P & T); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); di-

cyclopentadiene (DCPD)

生活饮用水卫生标准的多项指标中,异嗅异味是消费者对饮用水质量好坏最直观的判断,亦是供水机构最关心的水质指标之一。近些年,众多研究者对水中嗅味物质的研究主要集中在对自然发生的嗅味物质方面^[1~5],对人为产生的嗅味物质研究,文献报道甚少。而有关水中异嗅异味的分析技术已成为国内外水环境研究热点之一^[6~14]。

实验室前期对含有汽油味的地下水样品开展了吹扫捕集-气质全扫描、顶空固相微萃取-气质全扫描以及二氯甲烷萃取气质全扫描的分析,通过对谱图上大量色谱峰的谱库检索和质谱图特征鉴定,并结合相关的文献报道^[15],初步确定双环戊二烯(DCPD)是造成地下水含有汽油味的致嗅味物质之一。

鉴于此,本实验室开发了水中 DCPD 的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析方法,并应用该技术对含有汽油味的水样开展了 DCPD 定量研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Stratum Purge & Trap 9800 型吹扫捕集仪(美国 TELEDYNE TEKMAR 公司),配 AQUATek 100 自动进样器和 Vocarb 3000 捕集阱;7890A-7000B 型气相色谱-质谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),配 EI 源和四极杆质量分析器。

双环戊二烯纯品(95%,北京百灵威科技有限公司);甲醇(色谱纯,99.8%,德国 Merck 公司);超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Milli-Q Academic 系统);高纯 He 和高纯 N_2 (99.999%)。

1.2 实验条件

1.2.1 吹扫捕集条件

高纯 He 为吹扫载气;吹扫温度为室温,吹扫流量为 40 mL/min ,吹扫时间为 11.0 min ;解吸温度为 250°C ,时间为 2.0 min ;烘烤温度为 280°C ,时间为 4.0 min ; 40 mL 样品瓶, 5 mL 样品定量环,自动进样。

1.2.2 色谱-质谱条件

DB-5MS 毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, 美国 Agilent 公司);载气:高纯 He,流速为 1.0 mL/min ;碰撞气:高纯 N_2 ,流速 1.5 mL/min ;升温程序:初始温度为 80°C (2 min),以 20°C/min 升至

150°C ,再以 35°C/min 升至 200°C 。进样方式:分流进样,分流比为 $30:1$;进样口温度为 170°C ;接口温度为 200°C 。

离子源:EI 源,电子能量为 70 eV ;离子源温度为 230°C ;四极杆温度为 150°C ;扫描方式:选择离子扫描(SIM);溶剂延迟 1.5 min 。

DCPD 保留时间为 4.508 min ,定量离子(m/z) 66.1 ,定性离子(m/z) $132.1, 115$ 。

1.3 测定步骤

1.3.1 空白实验

实验分析前,需检验实验所用超纯水的空白,以确保在整个实验过程中不引入污染。

1.3.2 标准溶液的配制

准确量取 DCPD 纯品 100 mg ,用甲醇定容到 100 mL ,配制成浓度为 1000 mg/L 的标准储备液。再吸取一定体积的标准储备液配制成浓度为 1 mg/L 的标准工作液。分别吸取不同体积该标准工作液到 100 mL 容量瓶中配制成浓度分别为 $2.0, 4.0, 8.0, 20.0, 80.0, 160.0, 200.0 \text{ ng/L}$ 的系列标准溶液。

1.3.3 样品的采集与测定

将 40 mL 棕色采样瓶洗净,于烘箱内 120°C 烘烤 2 h ,冷却备用;采样时,用水样冲洗采样瓶 $2 \sim 3$ 次,滴加 $1:1$ (体积比) 盐酸使水样 $\text{pH} < 2$,水样注满容器,避免气泡。样品在 4°C 避光冷藏保存,可放置 24 h 。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

在其他色谱条件一致的情况下,考察同一浓度的 DCPD 在不同进样口温度下的响应值,结果见图 1。

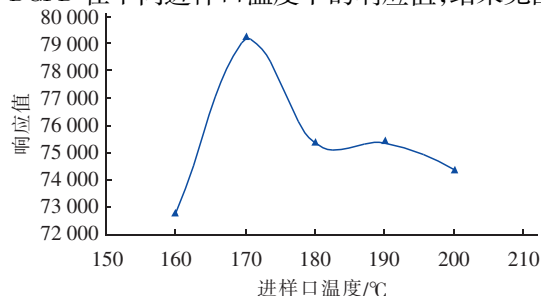


图1 进样口温度与 DCPD 响应值的关系

Fig. 1 Relationship between inlet temperature and DCPD response

由图 1 可见,当进样口温度为 170 ℃ 时,DCPD 的响应值最大。因此,选择气相色谱进样口温度为 170 ℃。

2.2 吹扫捕集条件的优化

2.2.1 吹扫流速

将吹扫时间设置为 11 min,考察同一浓度的 DCPD 在不同吹扫流速下的峰面积,结果见图 2。

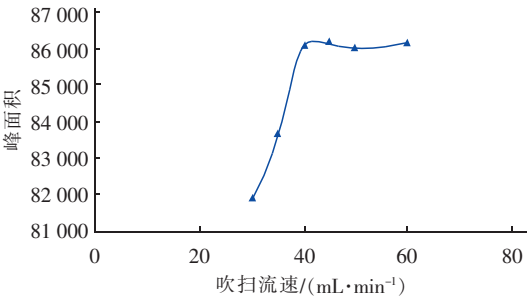


图 2 吹扫流速与峰面积的关系

Fig. 2 Relationship between purge flow rate and peak area

可见,当流速大于 40 mL/min 时,峰面积几乎不再随流速的增加而发生改变,说明在此情况下水体中 DCPD 几乎完全被吹出。因此,选择 40 mL/min 为水体中 DCPD 的最佳吹扫流速。

2.2.2 吹扫时间

选择吹扫流速为 40 mL/min,考察不同吹扫时间下,同一浓度 DCPD 的峰面积,结果表明,吹扫 11 min 后,峰面积趋于稳定,此时水中的 DCPD 已经完

全被吹出。因此,本研究选择 11 min 作为 DCPD 的最佳吹扫时间。

2.2.3 解吸时间

设置吹扫流速为 40 mL/min,吹扫时间为 11 min,预解吸温度为 240 ℃,解吸温度为 250 ℃,考察不同解吸时间下,同一浓度 DCPD 的峰面积,结果表明,解吸时间为 2.0 min 时,峰面积最大,2.0 min 后峰面积趋于稳定,此时水中的 DCPD 已经完全被解吸出。因此,将解吸时间设置为 2.0 min。

2.3 工作曲线与测定下限

将标准系列溶液按上述优化条件进行分析。在测定的实验浓度下(2.0 ~ 200.0 ng/L),DCPD 浓度与峰面积间的线性相关系数(r)为 0.999 1,工作曲线为 $y = 258.928\ 427x + 208.017\ 211$ 。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)规定的方法计算测定下限^[16]。该分析方法的测定下限为 2.0 ng/L。

2.4 准确度与精密度

分别添加低(2.0 ng/L)、中(100.0 ng/L)、高(180.0 ng/L)三个浓度级别的 DCPD 至地表水、地下水和出厂水中,各测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差,即为测定方法的准确度和精密度,结果见表 1。可见,平均回收率为 103.30% ~ 108.77%, RSD 为 1.15% ~ 4.87%。

表 1 准确度和精密度实验结果

Tab. 1 Results of accuracy and precision tests

项目	加标浓度 2.0 ng/L			加标浓度 100.0 ng/L			加标浓度 180.0 ng/L		
	实测值/ (ng · L ⁻¹)	RSD/%	平均回 收率/%	实测值/ (ng · L ⁻¹)	RSD/%	平均回 收率/%	实测值/ (ng · L ⁻¹)	RSD/%	平均回 收率/%
地表水	2.169, 2.235, 1.996, 2.197, 1.999, 2.173	4.87	106.40	107.299, 109.677, 108.951, 99.678, 99.999, 106.111	4.18	105.29	200.135, 194.816, 197.366, 198.195, 196.355, 187.889	2.18	108.77
地下水	1.996, 2.186, 2.139, 2.071, 1.976, 2.027	4.01	103.30	103.761, 110.633, 108.241, 111.894, 107.111, 109.009	2.63	108.44	189.345, 195.816, 197.664, 191.195, 196.710, 192.650	1.72	107.72
出厂水	1.997, 2.103, 2.100, 2.172, 2.063, 2.112	2.78	104.56	107.612, 107.533, 100.425, 107.231, 104.234, 106.111	2.66	105.52	190.523, 191.780, 192.582, 188.597, 194.710, 193.650	1.15	106.65

2.5 实际水样的测定

对某含有汽油味的地下水、地表水、饮用水样品进行3次平行检测,结果见表2,可见,DCPD的RSD($n=3$) $<5\%$,表明该方法的重现性较好,适合实际样品分析。

表2 实际水样中DCPD的测定结果

Tab.2 Determination results of DCPD in actual water samples

项 目	测定值/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD/%
地下水1	678.554,688.982,690.227	685.921	0.93
地下水2	5 318.319,5 432.987, 5 389.675	5 380.327	1.08
地表水1	145.112,152.987,155.372	151.157	3.55
地表水2	87.376,81.093,85.298	84.589	3.78
饮用水1	12.98,11.87,11.982	12.277	4.98
饮用水2	10.372,11.302,11.098	10.924	4.47

3 结论

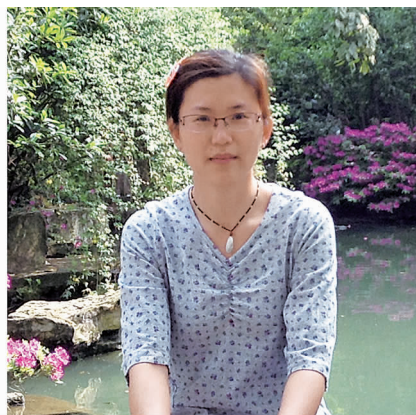
建立了水中DCPD的吹扫捕集-气质联用分析方法。该方法的检出限达到 ng/L 水平,样品不需前处理,操作便捷,准确度高,适用于水中DCPD的分析测定。

鉴于上述研究,建议将吹扫捕集-气质联用的分析方法作为对水中异嗅异味物质分析的首选方法。

参考文献:

- [1] Le H, Sivret E C, Parsi G, *et al.* Stability of Volatile Sulfur Compounds (VSCs) in sampling bags - impact of temperature[J]. *Water Sci Technol*, 2013, 68(8): 1880 - 1887.
- [2] Rudelle E, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T, *et al.* Kinetics of aerobic oxidation of volatile sulfur compounds in wastewater and biofilm from sewers[J]. *Water Sci Technol*, 2013, 68(11): 2330 - 2336.
- [3] Sedighi M, Vahabzadeh F, Zamir S M, *et al.* Ethanethiol degradation by *Ralstonia eutropha*[J]. *Biotechnol Bio-process Eng*, 2013, 18(4): 827 - 833.
- [4] 鹿文慧, 马继平, 肖荣辉, 等. 环境水体中致嗅有机物分析的样品前处理技术研究进展[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(5): 621 - 626.
Lu Wenhui, Ma Jiping, Xiao Ronghui, *et al.* Progress in pre-treatment techniques for analysis on odorous compounds in environmental water[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(5): 621 - 626 (in Chinese).
- [5] Suffet M, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. *Water Sci Technol*, 1999, 40(6): 1 - 13.
- [6] 许冬梅, 许俊鸽, 苑宝玲, 等. 稳定性同位素稀释吹扫捕集-气质联用法测定水中典型臭味物质[J]. *分析化学*, 2011, 39(2): 248 - 252.
Xu Dongmei, Xu Junge, Yuan Baoling, *et al.* Determination of typical odorous compounds in water using purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry combined with stable isotope dilution[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(2): 248 - 252 (in Chinese).
- [7] 林麒, 李俊荣, 林坚, 等. 稳定性同位素内标-吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析水中硫化物[J]. *分析化学*, 2014, 42(5): 678 - 682.
Lin Qi, Li Junrong, Lin Jian, *et al.* Determination of sulfide in water by purge and trap GC-MS coupled with stable isotope internal standard[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(5): 678 - 682 (in Chinese).
- [8] 毛敏敏, 张可佳, 张土乔, 等. 大体积浓缩-固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水样中6种典型臭味物质[J]. *分析化学*, 2013, 41(5): 760 - 765.
Mao Minmin, Zhang Kejia, Zhang Tuqiao, *et al.* Determination of six typical taste and odor compounds using large volume concentration, solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(5): 760 - 765 (in Chinese).
- [9] 马康, 张金娜, 何雅娟, 等. 顶空固相微萃取-气质联用测定环境水样中7种痕量土霉味物质[J]. *分析化学*, 2011, 39(12): 1823 - 1829.
Ma Kang, Zhang Jinna, He Yajuan, *et al.* Determination of seven musty odor compounds in water by gas chromatography mass spectrometry with headspace phase micro-extraction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(12): 1823 - 1829 (in Chinese).
- [10] 方菲菲, 于建伟, 杨敏, 等. 顶空固相微萃取法用于测定水中二甲基三硫醚[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(6): 86 - 89.
Fang Feifei, Yu Jianwei, Yang Min, *et al.* Determination of dimethyl trisulfide in water by headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(6): 86 - 89 (in Chinese).
- [11] 辛晓东, 王明泉, 赵清华, 等. 饮用水臭味物质检测与控制技术研究进展[J]. *中国给水排水*, 2013, 29

- (14):13-15.
- Xin Xiaodong, Wang Mingquan, Zhao Qinghua, *et al.* State-of-the-art of detection and control technologies of odorous compounds in drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(14):13-15 (in Chinese).
- [12] 冯桂学, 刘莉, 顿咪娜, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定水中10种臭味物质的含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2017, 53(5):502-506.
- Feng Guixue, Liu Li, Dun Mina, *et al.* SPE-GC-ME determination of 10 odorous materials in water[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(5):502-506 (in Chinese).
- [13] 寇立娟, 梁春实, 魏树龙, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中痕量2-甲基异冰片和土臭素[J]. *分析化学*, 2011, 39(12):1932-1933.
- Kou Lijuan, Liang Chunshi, Wei Shulong, *et al.* Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(12):1932-1933 (in Chinese).
- [14] 陈飒, 李志梅, 吴颖娟, 等. 顶空固相微萃取-气质法测定水中臭味物质[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(12):137-142.
- Chen Sa, Li Zhimei, Wu Yingjuan, *et al.* Determination of odorous compounds in water by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(12):137-142 (in Chinese).
- [15] Pavlova A. Sensitive method for determination of dicyclopentadiene in gasoline by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Oxid Commun*, 2004, 27(2):292-297.
- [16] HJ 168—2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- HJ 168-2010, *Environmental Monitoring—Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards*[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010 (in Chinese).



作者简介:王姗姗(1981-), 女, 辽宁兴城人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为水质检测新方法及风险评价, 共发表中英文文章20篇, 专利2个, 曾获得沈阳市自然科学学术成果——企业技术创新类二等奖一项, 沈阳科学学术年会论文一等奖一项、三等奖一项, 参与国家、省市科研课题10余项。

E-mail: wss_1108@163.com

收稿日期:2018-03-09

积极践行人与自然和谐共生理念
全面加强水生态文明建设