

狄欣宜. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质[J]. 净水技术, 2024, 43(3):194-203.

DI X Y. Trace level quantitative of four cyclic acetals odorous compounds in water by use of headspace SPME followed by GC-MS [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3):194-203.

顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质

狄欣宜*

(上海城投原水有限公司, 上海 200125)

摘要 文章采用顶空固相微萃取-气质联用技术,建立了水中 2,2-二甲基-1,3-二氧环戊烷(22-DMD)、2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环(2-EMD)、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环(2E2MD)、2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧杂环乙烷(2-EDD) 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质的检测方法。方法中固相微萃取前处理过程使用 85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维,萃取温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 25 min,盐析剂氯化钠添加的质量分数为 20%,色谱分离过程使用 Agilent DB-5MS 气相色谱柱(60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.00 \mu\text{m}$),内标物使用 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪。22-DMD、顺式 2-EMD、反式 2-EMD、2E2MD、2-EDD 的方法检出限分别为 1.6、0.6、0.5、1.0、0.3 ng/L ,纯水、水源水、水厂出厂水和管网水平行加标样品中 4 种环状缩醛类物质的相对标准偏差为 1.6%~8.6%,加标回收率为 94%~117%,方法特性指标均满足水中痕量环状缩醛类异嗅物质的测定需要。

关键词 顶空固相微萃取 环状缩醛 嗅味物质 痕量分析 气质联用法

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)03-0194-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.03.024

Trace Level Quantification of Four Cyclic Acetals Odorous Compounds in Water by Use of Headspace SPME Followed by GC-MS

DI Xinyi*

(Shanghai SMI Raw Water Co., Ltd., Shanghai 200125, China)

Abstract A detection method had been established for trace level analysis of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (22-DMD), 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane (2-EMD), 2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolane (2E2MD), 2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane (2-EDD), totally four cyclic acetals odorous compounds in water by use of headspace SPME followed by GC-MS. In SPME pretreatment period, 85 μm Carboxen/PDMS fiber was selected, the extraction was performed on 60 $^{\circ}\text{C}$ for 25 minutes, the concentration of salting-out agent NaCl was 20%. In chromatographic process, Agilent DB-5MS column (60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.00 \mu\text{m}$) was applied for component separation. 2-isobutyl-3-methoxy-pyrazine was chosen to be internal standard. The MDLs of 22-DMD, cis-2-EMD, trans-2-EMD, 2E2MD, 2-EDD were 1.6, 0.6, 0.5, 1.0, 0.3 ng/L respectively. The RSDs of target compounds in parallel spiked samples of pure water, raw water, finished water and distribution system water were 1.6% to 8.6%, the recovery rates were 94% to 117%. The method characteristic indices all met the determination requirements of trace level of cyclic acetals compounds in water.

Keywords headspace SPME cyclic acetals odorous compounds trace level analysis GC-MS

饮用水嗅味是评价水质的重要感官指标。化工厂化学品泄漏及排放的工业废水是饮用水水源中异嗅物质的常见来源。根据国外已有报道,异嗅物

质 2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环(2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane, 2-EMD)和 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧杂环乙烷(2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxane, 2-EDD)引发的污染事件在美国宾夕法尼亚州俄亥俄河、西班牙巴塞罗那、南美洲等地区皆有发生。这两种化合物大环中含有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基团,为环状缩醛类化合物,两者被认为是树脂在酸催化聚合

[收稿日期] 2023-05-25

[通信作者] 狄欣宜(1991—),女,硕士,主要从事原水中有有机污染物检测工作, E-mail: xinyi_d@163.com。

过程中二元醇所形成的副产物,经工业排放进入水体^[1-3]。通过气味描述分析(FPA)发现,两种化合物的嗅阈值都在5~10 ng/L水平^[4-5]。我国中科院生态环境研究中心在对全国98个水厂的调查中发现,2-EMD在水源水中的检出率为12.2%^[6]。

目前,上海全市自来水原水已全部实现由水库集中取水,但现有四大饮用水水源地取水口位于长江和太湖流域下游,上游来水水质尚不稳定,突发性水污染事件时有发生,水源地取水口存在遭遇上游工业污水污染的可能。为了对上述环状缩醛类污染物构建有效的预警监测体系,需要对其建立高灵敏度的分析方法以适应低嗅阈值污染物的检测需要。

现有对2-EMD和2-EDD等环状缩醛类物质的检测主要通过闭环捕集法(CLSA)、液液萃取法(LLE)、顶空进样法(HS)、吹扫捕集法(P & T)、固相萃取法(SPE)对水样中的嗅味物质浓缩富集后,再由气相色谱法(GC-FID)、气相色谱质谱联用法(GC-MS)、气相色谱串联三重四级杆质谱法(GC-MS/MS)对待测物质进行分离与定性定量检测^[1-3,7]。近年来,一种新型的顶空固相微萃取(HS-SPME)前处理技术逐渐为人所熟知,相较传统方法,顶空固相微萃取技术拥有萃取效率高、操作简单、无需使用溶剂萃取等诸多优势,已在水中2-甲基异茨醇、土臭素等藻源性嗅味物质的分析中拥有广泛应用。GC-MS/MS相较GC-FID和GC-MS拥有更强的抗背景干扰能力与更高的检测信噪比,但目前实验室的普及率尚有限。本文研究了使用全自动顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法对2,2-二甲基-1,3-二氧环戊烷(22-DMD)、2-EMD、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环(2E2MD)、2-EDD 4种环状缩醛类物质进行痕量分析的可行性,同时对前处理条件、色谱与质谱的分析条件也进行了讨论和优化。

1 试验仪器、试剂与方法

1.1 仪器

仪器:Agilent 7890B/5977B 气相色谱质谱联用仪,配备分流/不分流进样口,Extractor EI 离子源(美国Agilent公司);Agilent PAL RSI 自动样品前处理平台,配备孵化炉(Agitator)、SPME 老化模块(美国Agilent公司)。

1.2 试剂和耗材

2-EMD、2-EDD 混合标准品(2-EMD 为顺反异

构体混合物,顺反异构体浓度比例为58:42,1 000 mg/L,1.2 mL,上海安普瑾世标准技术服务有限公司);22-DMD 标准品($\geq 98\%$,5 mL,上海安普试验科技股份有限公司);2E2MD 标准品($\geq 98\%$,5 mL,上海安普试验科技股份有限公司);2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(IBMP)标准溶液(100 mg/L,1 mL,美国o2si公司);氯化钠(优级纯,经450℃烘烤2h后置于干燥器内备用);乙腈(色谱纯);超纯水(使用时现取);螺口顶空瓶(20 mL,配18 mm带隔垫螺口瓶盖);氦气(纯度 $\geq 99.999\%$)。

1.3 SPME 参数设置

量取10.0 mL水样加入已称取2.0 g氯化钠的20 mL螺口顶空瓶中,在瓶中加入内标物IBMP后旋紧瓶盖并摇匀,将氯化钠充分溶解,放置于样品盘上等待测试。设置SPME孵化炉温度为60℃,转速为450 r/min,样品孵化5 min后萃取纤维在顶空瓶上方气相中顶空萃取25 min,萃取深度为22 mm,萃取完成后萃取纤维在气质联用仪进样口解吸5 min,进样深度为55 mm。萃取使用85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维,新萃取纤维在进行分析前需在300℃下老化30 min,之后每次分析前在300℃下老化1 min。

1.4 GC-MS 分析条件

色谱条件:色谱柱使用Agilent DB-5MS(60 m \times 0.25 mm \times 1.00 μm)石英毛细管柱,载气为氦气,恒流模式,柱流速为1.0 mL/min,不分流模式进样,进样口温度为250℃,程序升温设置为在35℃下保持2 min,然后以8℃/min的速率升至120℃保持2 min,最后以25℃/min的速率升至250℃保持9 min,传输线温度为280℃。

质谱条件:离子源EI源,离子源温度为230℃,离子化能量为70 eV,四级杆温度为150℃,扫描方式选择离子扫描(SIM),溶剂延迟9.0 min,选择离子参数如表1所示。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱选择

在本文研究的4种环状缩醛类化合物中,2-EMD存在顺反异构体,2E2MD为2-EMD的同分异构体,3种化合物性质相似、色谱峰的保留时间相近。在气质联用分析中,对于保留时间相近、色谱峰存在重叠的不同化合物可以通过提取质谱离子化过

表 1 化合物名称、保留时间、定量离子、定性离子
Tab. 1 Compound Name, Retention Time, Quantitative Ions, Qualitative Ions

序号	化合物名称	简称	类型	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	2,2-二甲基-1,3-二氧环戊烷	22-DMD	目标化合物	11.454	87	43,72
2	2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环	2-EMD	目标化合物	14.107/14.378	87	59,72
3	2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环	2E2MD	目标化合物	14.459	101	87,57
4	2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧杂环乙烷	2-EDD	目标化合物	17.771	115	56,69
5	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	IBMP	内标物	21.149	124	94,151

程中形成的化合物的特征碎片离子并将其设置为化合物定性定量离子的方式使各化合物得以区分并准确定量。

经过对化合物 NIST 谱库质谱图的分析,适宜选作 2-EMD 定性定量离子的离子质荷比(m/z)为 87、59、72,2E2MD 为 87、101、57。对于 2-EMD,87 离子峰为基峰,同时 87 也是 2-EMD 适宜选用的定性定量离子 87、59、72 中的最大值,受杂质干扰的可能性最小,因此 87 是 2-EMD 最适合的定量离子,但由于 87 离子峰同时也是 2E2MD 的基峰,如果使用 87 作为 2-EMD 的定量离子,2-EMD 和 2E2MD 的色谱峰需要达到一定的分离度,否则 2-EMD 的定量将会受到 2E2MD 的干扰;对于 2E2MD,87 和 101 都是适合的定量离子,101 离子峰的丰度小于 87 离子峰,101 作为 2E2MD 定量离子时的检测灵敏度相对 87 为定量离子时的更小。

本试验测试了 2-EMD 和 2E2MD 的 87 选择离子色谱峰在部分水质分析中常用的色谱柱上的分离情况,测试结果表明,DB-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)能将难以分离的反式 2-EMD 和 2E2MD 完全分离,但顺式 2-EMD 另外会受到三氯甲烷的干扰,当使用 DB-WAX(60 m×0.25 mm×0.25 μm)时,三氯甲烷与顺式 2-EMD 的 87 选择离子色谱峰依然高度重叠。三氯甲烷作为含氯消毒剂产生的主要消毒副产物在水厂出厂水及管网水中普遍存在,在水源水中也有部分检出,三氯甲烷对 2-EMD 的检测影响无法忽略,试验使用的 DB-WAX 固定相的色谱柱无法作为本试验的分析柱。试验另外测试了 DB-624(60 m×0.25 mm×1.4 μm)和 DB-5MS(60 m×0.25 mm×1.0 μm)两色谱柱对 2-EMD 和 2E2MD 的 87 选择离子色谱峰的分离效果,结果表明:若以分离度 $R \geq 1.5$ 作为相邻两峰完全分离的评价标准,反式 2-EMD 与 2E2MD 在两种色谱柱上均无法得到

完全分离。根据美国 EPA 524.2 方法,在使用气质联用仪对水中挥发性有机物进行检测时,当拥有相似质谱图的同分异构体在色谱柱上无法完全分离,如果两异构体色谱峰重叠部分的峰谷高度在两异构体平均峰高的 25% 以下,则两峰的分离度可以接受,两种同分异构体可以分别定量,否则需将两异构体视为一组报告两者总量^[8]。试验在上述两色谱柱使用优化后的升温程序对质量浓度为 100 ng/L 的 2-EMD 和 2E2MD 进行分离,结果显示反式 2-EMD 和 2E2MD 在两色谱柱上的分离情况满足 EPA 524.2 方法中的分离度要求,反式 2-EMD 和 2E2MD 可以分别报告定量结果。鉴于反式 2-EMD 和 2E2MD 未完全分离以及 2-EMD 除 87 外没有更合适的定量离子,本试验使用 87 作为 2-EMD 的定量离子,101 作为 2E2MD 的定量离子。在试验过程中还发现,当使用 DB-624 固定相的色谱柱时,顺式 2-EMD 和反式 2-EMD 的 87 选择离子色谱峰另外会受到来自固相微萃取纤维本身的硅氧烷类物质六甲基环三硅氧烷的干扰。该干扰在样品顶空萃取完成后,萃取纤维进入气质联用仪进样口的解吸过程中随着纤维上被吸附的挥发性组分一同进入色谱柱,在每个样品中均稳定存在。虽然在 DB-624(60 m×0.25 mm×1.4 μm)上该干扰可以通过程序升温设置将其出峰时间限制在两个 2-EMD 异构体的色谱峰之间,但其造成的基线抬升依然会对低浓度 2-EMD 样品的检测带来负面影响。考虑到两色谱柱对反式 2-EMD 与 2E2MD 的分离效果相近,本试验选择 DB-5MS(60 m×0.25 mm×1.0 μm)为本文研究的 4 种环状缩醛类化合物的分析柱。

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 萃取纤维及萃取温度的选择

固相微萃取技术中不同涂层材质的萃取纤维对不同化合物的吸附能力不同,萃取纤维的选择应从

被分析物的分子质量、挥发性、极性、浓度级别等方面进行考量。本文分析的环状缩醛类化合物为痕量小分子的极性挥发性异味物质,试验比较了 85 μm Carboxen/PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm Polyacrylate、100 μm PDMS 5 种萃取纤维对 4 种环状缩醛类化合物的吸附效果,结果表明 85 μm Carboxen/PDMS 和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 这两种萃取纤维对目标环状缩醛类化合物的吸附效果较好。

在顶空分析中,平衡温度越高,被分析物在气液两相中的分配系数 K 越小,顶空中被分析物的含量越大,检测灵敏度越高。但对于顶空 SPME 分析,被分析物在顶空与萃取纤维的涂层中存在新的分配。同时,对水分析而言,平衡温度越高,萃取纤维涂层吸收的水分越多,对后续的分析仪器与检测结果也会产生一定影响。为确认不同萃取纤维对环状缩醛类化合物的最佳平衡温度,本试验对 85 μm Carboxen/PDMS 和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 两种萃取纤维在 40~70 $^{\circ}\text{C}$ 平衡温度下 4 种环状缩醛类化合物的峰面积响应进行了比较,结果如图 1~图 2 所示。85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维相对 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维获得的峰面积响应更高,除 2-EDD 的响应随温度的升高而升高外,其余 3 种化合物都在 60 $^{\circ}\text{C}$ 有最高响应,考虑到平衡温度高时萃取纤维吸附的水分的影响,本试验选择使用 85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维,以 60 $^{\circ}\text{C}$ 作为 4 种环状缩醛类化合物的平衡温度。

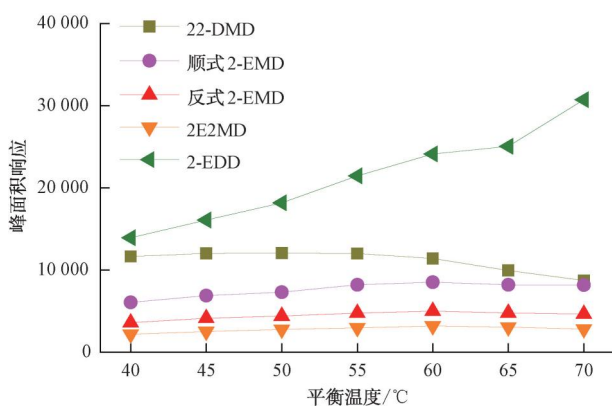


图 1 85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维在不同平衡温度下目标化合物的峰面积响应变化

Fig. 1 Variations of Target Compounds Peak Area under Different Extraction Temperature by 85 μm Carboxen/PDMS SPME Fiber

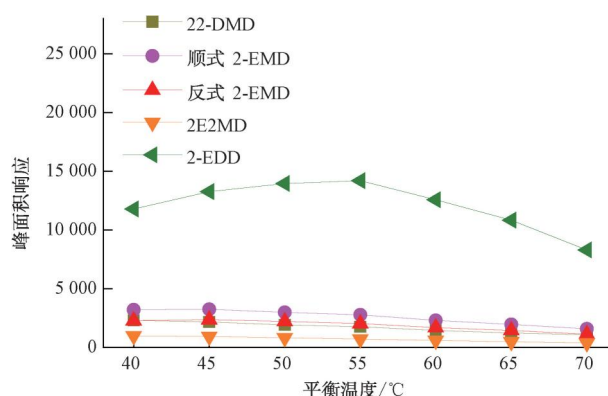


图 2 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维在不同平衡温度下目标化合物的峰面积响应变化

Fig. 2 Variations of Target Compounds Peak Area under Different Extraction Temperature by 50/30 μm DVB/CAR/PDMS SPME Fiber

2.2.2 样品体积、萃取深度、孵化时间及震摇速度的选择

顶空分析中,对于固定容积的顶空瓶,更大的取样量对应更低的相比率 β ,更低的相比率通常会使检测的灵敏度增加。本试验使用 20 mL 容积顶空瓶,取样量为 10 mL,萃取纤维为 1 cm 长度的 85 μm Carboxen/PDMS,对应的萃取深度为 22 mm,孵化时间设置为 5 min。

本试验测试了孵化器不同振摇速度对目标化合物的峰面积响应的影响,结果如图 3 所示。振摇速度达到 450 r/min 后,4 种环状缩醛类化合物的峰面积响应不再有显著变化,本试验选择 450 r/min 作为孵化器的振摇速度。

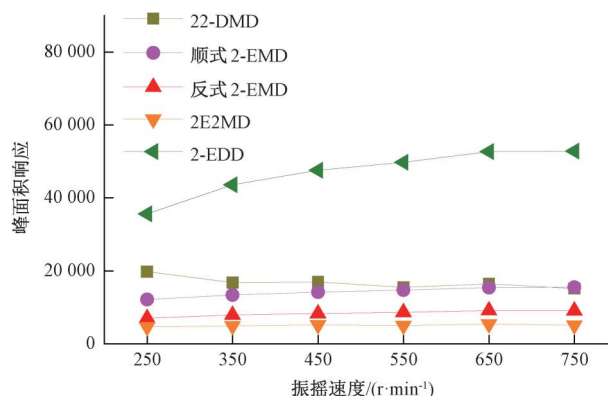


图 3 不同孵化器振摇速度对目标化合物的峰面积响应影响

Fig. 3 Effect of Different Agitator Speed on Target Compounds Peak Area

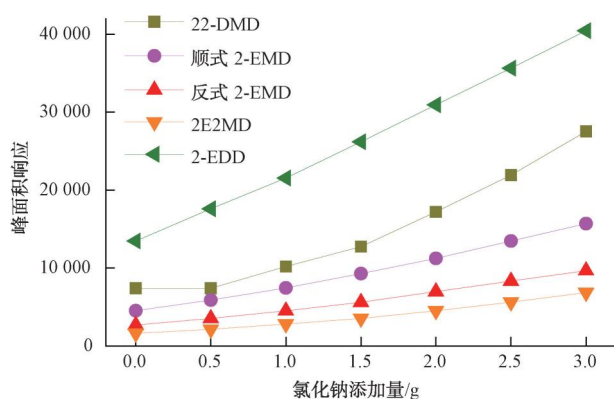


图 4 不同氯化钠添加量对目标化合物的峰面积响应影响
Fig. 4 Effects of Different NaCl Dosage on Target Compounds Peak Area

2.2.3 盐析作用的影响

顶空分析中,利用盐析作用即在水溶液中加入无机盐以降低被分析物在气液两相中的分配系数 K 也是提高顶空气相中被分析物含量的有效手段。本试验使用氯化钠为盐析剂,测试了不同添加量的氯化钠对目标化合物峰面积响应的影响,结果如图 4 所示。4 种环状缩醛类化合物的峰面积响应均随着氯化钠添加量的增加而增加。当取样量为 10 mL 时,考虑到氯化钠添加量对溶液体积变化的影响及日常分析中氯化钠在水中溶解的难易程度,本试验在 10 mL 水样中添加 2.0 g 氯化钠,即水样中添加的氯化钠的质量分数为 20%。

2.2.4 进样深度的选择

试验发现,萃取纤维在进样口解吸时的进样深度对目标化合物的峰型及峰面积响应也会产生影响。当进样深度较浅,不分流进样的低载气流量造成了待测组分在进样口的扩散,少量组分随后从分流出口流出造成损失,峰面积响应也随之降低。本试验比较了 4 种目标化合物在不同进样深度下的峰面积响应,结果如图 5 所示。当进样深度达到 55 mm 时,目标化合物的峰面积响应不再随进样深度的增加而发生显著变化。本试验选择 55 mm 为解吸时的进样深度。

2.2.5 萃取时间的选择

在顶空 SPME 分析中,被分析物存在气液两相平衡及顶空气相与萃取纤维涂层之间的平衡两组平衡分配,当萃取纤维对顶空气相中的挥发性组分萃取一定时间后,吸附在萃取纤维上的被分析物含量将达到相对恒定值。本试验研究了 60 °C 的平衡温

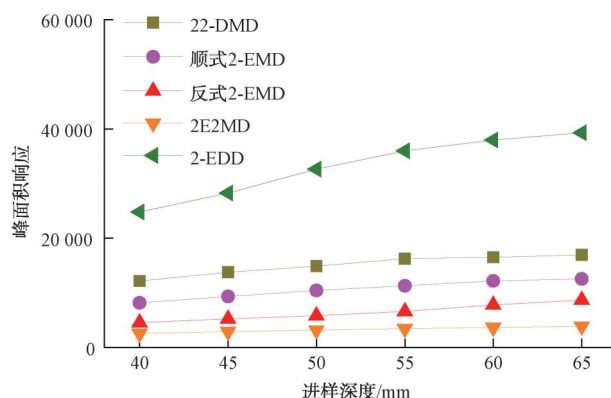


图 5 不同进样深度对目标化合物的峰面积响应影响
Fig. 5 Effects of Different Inlet Penetration Depth on Target Compounds Peak Area

度下,不同的萃取时间对 4 种环状缩醛类化合物的峰面积响应影响,结果如图 6 所示。对于 22-DMD、2-EMD、2E2MD 3 种化合物,当萃取时间超过 25 min 时,峰面积响应不再显著增加,萃取在 25 min 时基本达到平衡;对于 2-EDD,萃取在 35 min 时基本达到平衡。综合考虑试验效率及长时间萃取造成的萃取纤维中水分增多的影响,本试验选择的萃取时间为 25 min。

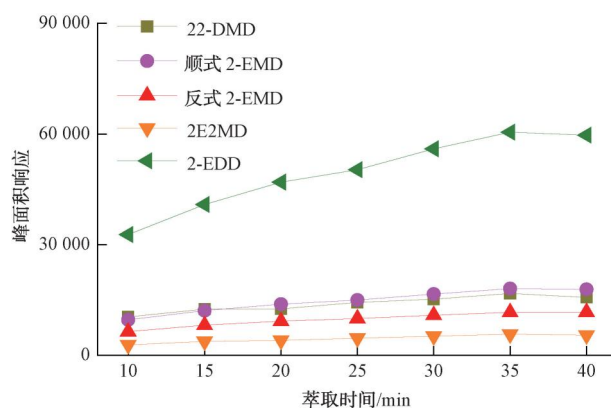


图 6 不同萃取时间对目标化合物的峰面积响应影响
Fig. 6 Effects of Different Extraction Time on Target Compounds Peak Area

2.3 内标物选择

试验比较了 4 种目标化合物与氟苯、氯苯- d_5 、1,2-二氯苯- d_4 、IBMP 4 种内标物在前述 2.2.3 小节和 2.2.5 小节中的峰面积响应变化情况,结果如图 7、图 8 所示。相对于氟苯、氯苯- d_5 及 1,2-二氯苯- d_4 、IBMP 与 4 种环状缩醛类化合物的峰面积响应变化趋势更趋于一致,在试验条件发生变化时目标化合物与 IBMP 的峰面积响应比值能相对保持恒

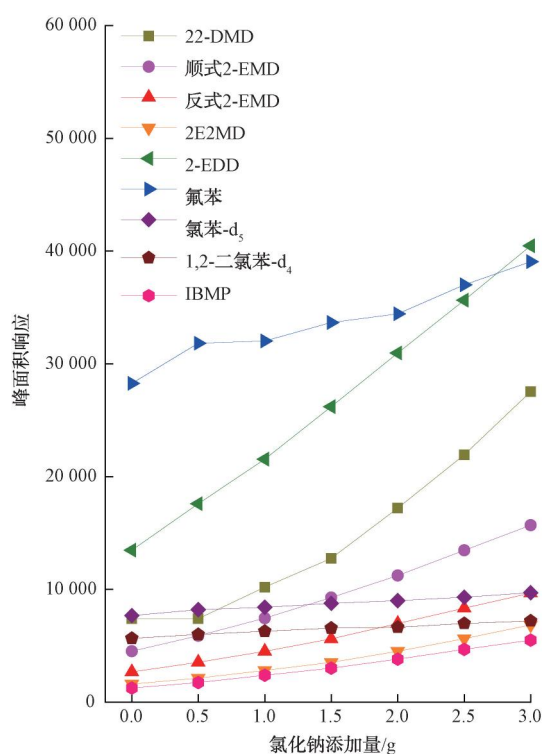


图7 目标化合物和内标物的峰面积响应在盐析作用影响下的变化

Fig. 7 Peak Area Variation of Target Compounds and Internal Standards under Different NaCl Dosage

定,从而将试验条件的变化对检测带来的影响降至最低,故本试验选择使用 IBMP 为内标物。

2.4 方法评价

2.4.1 标准曲线

配制 22-DMD 质量浓度为 25、50、125、250、375、500 ng/L, 2-EMD、2E2MD、2-EDD 质量浓度为 5、10、25、50、75、100 ng/L, 内标物 IBMP 质量浓度为 20 ng/L 的标准溶液系列,按照优化后的条件将上述标准溶液按浓度由低至高的顺序依次进样分析。目标化合物与内标物的色谱图及各化合物定量离子色谱图如图 9~图 14 所示。

以标准溶液系列中目标化合物与内标物的浓度比值为横坐标,峰面积响应比值为纵坐标,用最小二乘法建立校准曲线,曲线的线性相关系数 r 均大于 0.995,曲线在对应的浓度范围内线性良好。各目标化合物的校准曲线方程、线性相关系数、线性范围如表 2 所示。

2.4.2 方法检出限与测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》

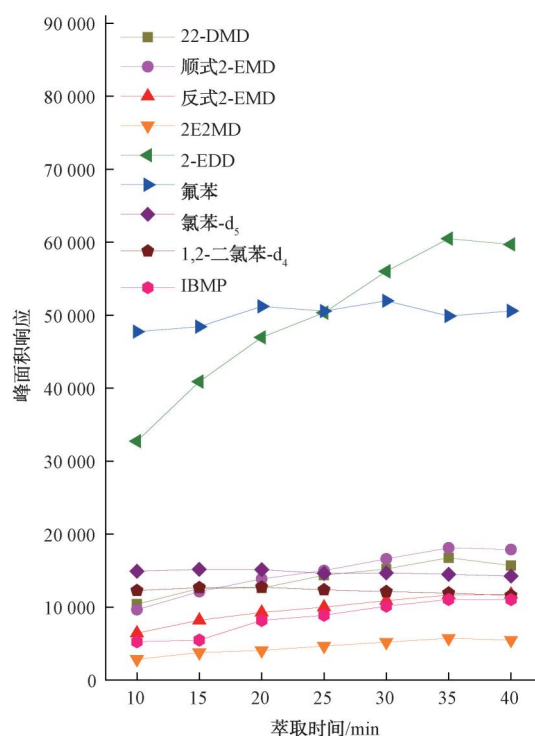


图8 目标化合物和内标物的峰面积响应在不同萃取时间下的变化

Fig. 8 Peak Area Variation of Target Compounds and Internal Standards under Different Extraction Time

(HJ 168—2020)附录 A 中对方法检出限的确定方法^[9],按优化后的试验条件平行测定 7 次加标浓度为估计方法检出限值 3~5 倍的纯水加标样品,实际配制的加标溶液质量浓度为 22-DMD 5 ng/L、2-EMD 5 ng/L、2E2MD 5 ng/L、2-EDD 1 ng/L、内标物 IBMP 20 ng/L,检测后计算得到的各目标化合物的方法检出限与测定下限如表 2 所示,4 种环状缩醛类化合物的检出限为 0.3~1.6 ng/L,能够满足痕量级浓度水平样品的检测需要。

2.4.3 方法精密度与准确度

为评价方法的精密度与准确度,按优化后的方法对纯水、水源水、水厂出厂水和管网水水样分别进行低、中、高 3 种不同浓度的加标试验,不同本底和加标浓度各平行测定 6 次。加标质量浓度除 22-DMD 为 50、250、500 ng/L 外, 2-EMD、2E2MD、2-EDD 均为 10、50、100 ng/L, 内标物 IBMP 质量浓度均为 20 ng/L。加标试验中使用的水源水、水厂出厂水和管网水水样中 4 种环状缩醛类化合物的浓度均小于方法检出限。各目标化合物的相对标准偏差和回收率结果如表 3~表 6

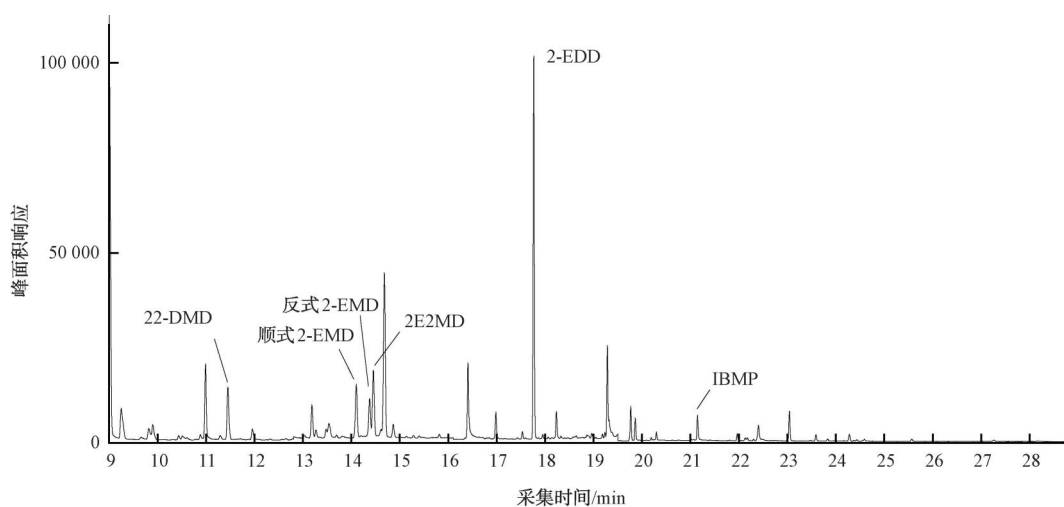


图9 TIC图(SIM方式)(22-DMD,2-EMD,2E2MD,2-EDD,IBMP分别为500,100,100,100,20 ng/L)

Fig.9 TIC (SIM mode) (22-DMD,2-EMD,2E2MD,2-EDD,IBMP were 500,100,100,100,20 ng/L)

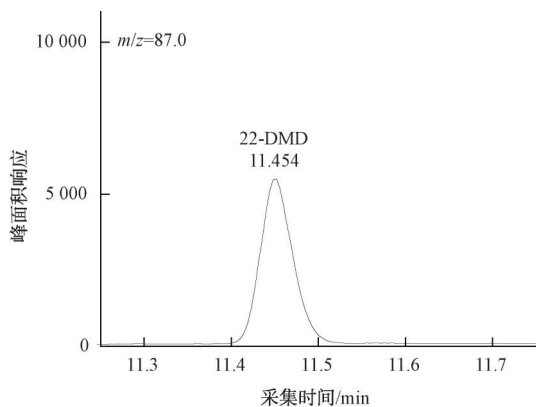


图10 500 ng/L 22-DMD定量离子色谱图

Fig. 10 Quantitative Ion Chromatogram of 500 ng/L 22-DMD

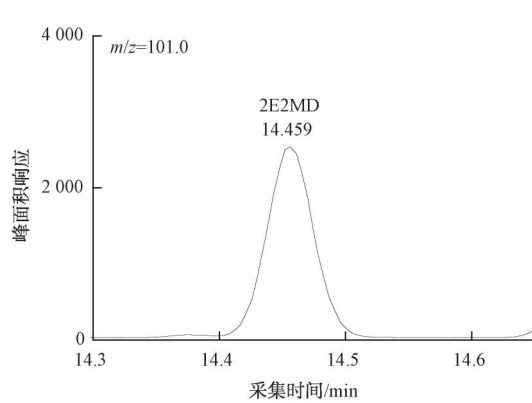


图12 100 ng/L 2E2MD定量离子色谱图

Fig. 12 Quantitative Ion Chromatogram of 100 ng/L 2E2MD

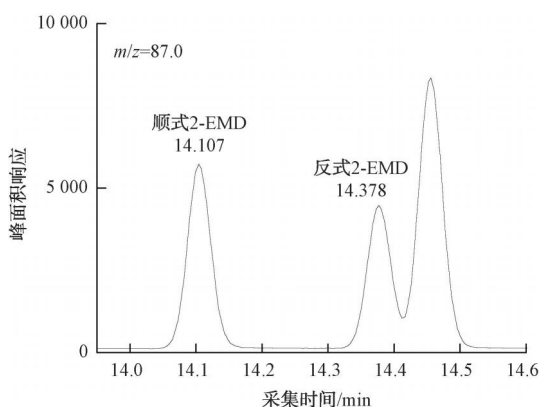


图11 100 ng/L 2-EMD定量离子色谱图

Fig. 11 Quantitative Ion Chromatogram of 100 ng/L 2-EMD

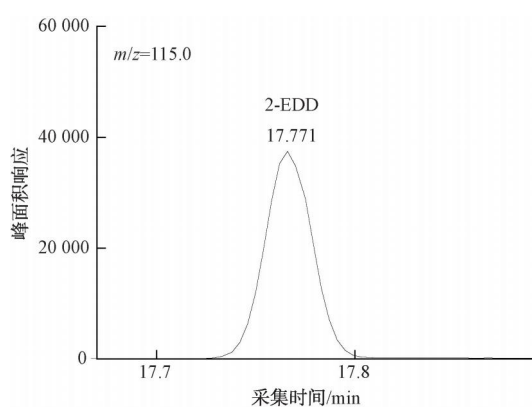


图13 100 ng/L 2-EDD定量离子色谱图

Fig. 13 Quantitative Ion Chromatogram of 100 ng/L 2-EDD

所示。纯水、水源水、水厂出厂水和管网水加标后测得的目标化合物的相对标准偏差分别为1.8%~8.2%、2.0%~8.5%、2.1%~7.5%和1.6%~

8.6%,回收率分别为94%~115%、101%~110%、98%~117%和99%~114%,方法精密度和准确度能够满足质量控制要求。

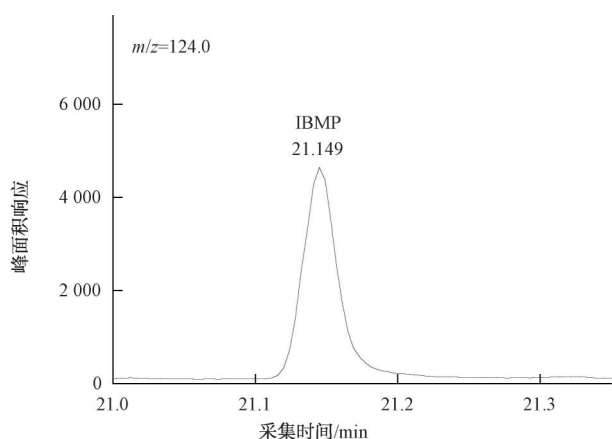


图 14 20 ng/L IBMP 定量离子色谱图

Fig. 14 Quantitative Ion Chromatogram of 20 ng/L IBMP

2.5 方法应用

按优化后的方法对长江和太湖流域下游水源中的 4 种环状缩醛类化合物浓度进行测定,测定结果如表 7 所示。

3 结论

本文采用顶空固相微萃取-气质联用技术,建立了水中 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质的检测方法。固相微萃取前处理过程使用 85 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维,水样在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下以 450 r/min 的速度孵化 5 min 后,顶空萃取 25 min,盐析剂氯化钠添加的质量分数为 20%,色谱柱使用 Agilent DB-5MS 石英毛细管柱(60 m \times 0.25 mm \times 1.00 μm),内标物使用 IBMP。

表 2 4 种环状缩醛类化合物校准曲线方程及相关参数

Tab. 2 Calibration Curves and Correlation Parameters of Four Cyclic Acetals Compounds

化合物	校准曲线方程	<i>r</i>	线性范围/(ng·L ⁻¹)	方法检出限/(ng·L ⁻¹)	测定下限/(ng·L ⁻¹)
22-DMD	$y=0.103546x+0.022292$	0.9978	25~500	1.6	6.4
顺式 2-EMD	$y=0.718390x+0.026433$	0.9986	2.9~58	0.6	2.4
反式 2-EMD	$y=0.830181x+0.023948$	0.9982	2.1~42	0.5	2.0
2E2MD	$y=0.184131x+0.013020$	0.9983	5~100	1.0	4.0
2-EDD	$y=1.580414x+0.081942$	0.9993	5~100	0.3	1.2

表 3 纯水中 4 种环状缩醛类化合物加标试验结果

Tab. 3 Spiking Test Results in Pure Water of Four Cyclic Acetals Compounds

化合物	加标质量浓度/(ng·L ⁻¹)	测定平均值/(ng·L ⁻¹)	相对标准偏差	回收率
22-DMD	50.0	53.3	6.0%	107%
	250.0	277.7	7.8%	111%
	500.0	470.4	6.8%	94%
顺式 2-EMD	5.8	6.6	8.2%	113%
	29.0	30.7	2.8%	106%
	58.0	58.3	4.7%	100%
反式 2-EMD	4.2	4.8	6.7%	115%
	21.0	20.9	3.1%	100%
	42.0	40.7	2.7%	97%
2E2MD	10.0	11.1	7.4%	111%
	50.0	50.9	6.4%	102%
	100.0	98.5	4.8%	99%
2-EDD	10.0	10.8	5.7%	108%
	50.0	48.4	2.6%	97%
	100.0	100.9	1.8%	101%

表 4 原水中 4 种环状缩醛类化合物加标试验结果

Tab. 4 Spiking Test Results in Raw Water of Four Cyclic Acetals Compounds

化合物	加标质量浓度/(ng·L ⁻¹)	测定平均值/(ng·L ⁻¹)	相对标准偏差	回收率
22-DMD	50.0	55.2	7.7%	110%
	250.0	263.8	6.2%	106%
	500.0	511.5	4.3%	102%
顺式 2-EMD	5.8	6.3	8.5%	108%
	29.0	30.2	6.7%	104%
	58.0	60.3	3.7%	104%
反式 2-EMD	4.2	4.6	7.2%	109%
	21.0	21.9	6.6%	104%
	42.0	43.0	3.6%	102%
2E2MD	10.0	10.6	6.5%	106%
	50.0	53.7	5.2%	107%
	100.0	104.4	2.9%	104%
2-EDD	10.0	10.5	5.2%	105%
	50.0	51.2	3.4%	102%
	100.0	100.8	2.0%	101%

表 5 水厂出厂水中 4 种环状缩醛类化合物加标试验结果

Tab. 5 Spiking Test Results in Finished Water of Four Cyclic Acetals Compounds

化合物	加标质量浓度/(ng·L ⁻¹)	测定平均值/(ng·L ⁻¹)	相对标准偏差	回收率
22-DMD	50.0	53.8	6.8%	108%
	250.0	280.0	5.8%	112%
	500.0	518.5	3.3%	104%
顺式 2-EMD	5.8	6.8	7.0%	117%
	29.0	28.3	6.8%	98%
	58.0	60.6	5.0%	105%
反式 2-EMD	4.2	4.5	7.5%	107%
	21.0	22.1	5.9%	105%
	42.0	42.8	3.9%	102%
2E2MD	10.0	11.3	7.4%	113%
	50.0	53.1	5.6%	106%
	100.0	103.1	2.6%	103%
2-EDD	10.0	10.6	7.2%	106%
	50.0	49.6	6.4%	99%
	100.0	100.9	2.1%	101%

表 6 管网水中 4 种环状缩醛类化合物加标试验结果

Tab. 6 Spiking Test Results in Distribution System Water of Four Cyclic Acetals Compounds

化合物	加标质量浓度/(ng·L ⁻¹)	测定平均值/(ng·L ⁻¹)	相对标准偏差	回收率
22-DMD	50.0	54.3	7.0%	109%
	250.0	270.3	5.2%	108%
	500.0	513.0	2.9%	102%
顺式 2-EMD	5.8	6.2	8.6%	106%
	29.0	29.3	5.2%	101%
	58.0	58.1	4.0%	100%

(续表6)

化合物	加标质量浓度/(ng·L ⁻¹)	测定平均值/(ng·L ⁻¹)	相对标准偏差	回收率
反式 2-EMD	4.2	4.8	7.9%	114%
	21.0	23.2	6.4%	111%
	42.0	41.7	3.0%	99%
2E2MD	10.0	11.2	6.3%	112%
	50.0	51.2	4.7%	102%
	100.0	103.2	4.2%	103%
2-EDD	10.0	10.5	5.6%	105%
	50.0	51.3	4.4%	102%
	100.0	101.4	1.6%	101%

表 7 原水中 4 种环状缩醛类化合物浓度测定结果

Tab. 7 Concentrations of Four Cyclic Acetals Compounds in Raw Water

水源水样品	22-DMD/(ng·L ⁻¹)	顺式 2-EMD/(ng·L ⁻¹)	反式 2-EMD/(ng·L ⁻¹)	2E2MD/(ng·L ⁻¹)	2-EDD/(ng·L ⁻¹)
太湖流域下游水源 1	<1.6	4.0	2.9	<1.0	1.6
太湖流域下游水源 2	<1.6	4.3	3.0	<1.0	0.5
长江流域下游水源 1	<1.6	<0.6	<0.5	<1.0	<0.3
长江流域下游水源 2	<1.6	1.5	1.2	<1.0	0.3

22-DMD 在 25 ~ 500 ng/L, 2-EMD、2E2MD、2-EDD 在 5 ~ 100 ng/L 的质量浓度内线性相关系数 r 均大于 0.995, 目标化合物的方法检出限在 0.3 ~ 1.6 ng/L。纯水、水源水、水厂出厂水和管网水平行加标样品中目标化合物的相对标准偏差为 1.6% ~ 8.6%, 回收率为 94% ~ 117%。本方法能够满足水中 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质的测定需要。

参考文献

[1] NOBLET J, SCHWEITZER L, IBRAHIM E, et al. Evaluation of a taste and odor incident on the Ohio River [J]. *Water Science & Technology*, 1999, 40(6): 185-193.

[2] ROMERO J, VENTURA F, CAIXACH J, et al. Identification of 1,3-dioxanes and 1,3-dioxolanes as malodorous compounds at trace levels in river water, groundwater, and tap water [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 206-216.

[3] BRUCHET A, HOCHEREAU C, CAMPOS C. An acute taste and odour episode solved by olfactory GC-MS [J]. *Water Science & Technology*, 2007, 55(5): 223-230.

[4] SCHWEITZER L, NOBLET J, RUTH E, et al. The environmental fate and mechanism of formation of 2-ethyl-5,5'-dimethyl-1,3-dioxane (2EDD) - A malodorous contaminant in drinking water [J]. *Water Science & Technology*, 1999, 40(6): 217-224.

[5] SCHWEITZER L, NOBLET J A, RUTH E. The formation, stability, and odor characterization of 2-ethyl-4-methyl-1, 3-

dioxolane (2-EMD) [J]. *Water Science & Technology*, 1999, 40(6): 293-298.

[6] 杨敏, 于建伟, 苏命, 等. 饮用水嗅味控制与管理技术指南 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022.

YANG M, YU J W, SU M, et al. Technical guidelines for odor control and management of drinking water [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2022.

[7] CARRERA G, VEGUÉL, BOLEDA M R, et al. Simultaneous determination of the potential carcinogen 1, 4 - dioxane and malodorous alkyl-1, 3 - dioxanes and alkyl-1, 3 - dioxolanes in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography*, 2017, 1487: 1-13. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.01.015.

[8] U. S. Environmental Protection Agency. EPA Method 524.2: Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [R]. Ohio: Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency, 1992.

[9] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020: 18-19.

Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards: HJ 168—2020 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020:18-19.