

# 顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 串联质谱法测定水中 2,4,6 - 三氯酚

刘斌, 孙红梅, 陈山, 朱玉梅

(江苏省盐城环境监测中心, 江苏 盐城 224002)

**摘要:**建立了顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 串联质谱法(HS - SPME - GC - MS - MS)测定水中2,4,6 - 三氯酚的方法。优化条件下,在1.00 ~ 50.0  $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性响应良好( $r^2 = 0.9991$ );检出限0.224  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限0.896  $\mu\text{g/L}$ ;加标样相对标准偏差(RSD)为4.15% ~ 6.24%;加标回收率为81.0% ~ 115%;单个样品检测总时间 < 40 min。该方法萃取与气相色谱 - 串联质谱分析在线一步完成,操作简便、灵敏度高、抗干扰性强,适用于地表水、生活饮用水、工业废水等水体中2,4,6 - 三氯酚的检测。

**关键词:**顶空固相微萃取;气相色谱 - 串联质谱;2,4,6 - 三氯酚;正交试验

中图分类号:X832;O657.7<sup>+</sup>

文献标志码:B

文章编号:1674 - 6732(2019)03 - 0036 - 04

## Determination of 2,4,6-Trichlorophenol in Water by HS - SPME-GC - MS - MS

LIU Bin, SUN Hong-mei, CHEN Shan, ZHU Yu-mei

(Jiangsu Province Yancheng Environmental Monitoring Center, Yancheng, Jiangsu 224002, China)

**Abstract:** The determination method of 2,4,6-trichlorophenol in water was established by headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry (HS - SPME - GC - MS - MS). After the conditions were optimized, the linear relationship was good enough ( $r^2 = 0.9991$ ) from 1.0 to 50.0  $\mu\text{g/L}$ . The method detection limit was 0.224  $\mu\text{g/L}$  and the method quantification limit was 0.896  $\mu\text{g/L}$ . The RSDs of the spiked water were 4.15% ~ 6.24%, and the recovery rates were 81.0% ~ 115%. The total detection time of each sample is less than 40 minutes. The extraction and GC - MS - MS analysis of the proposed method are done online in one step. The method is easily operational, highly sensitive and strong anti-interference. The method is suitable for the determination of 2,4,6-trichlorophenol in surface water, drinking water, industrial wastewater and so on.

**Key words:** Headspace solid-phase micro-extraction; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; 2,4,6-Trichlorophenol; Orthogonal test

环境中2,4,6 - 三氯酚(2,4,6 - trichlorophenol, 2,4,6 - TCP)主要来自工业污染,为细胞原浆毒物,对皮肤和黏膜有强烈的腐蚀作用,影响鱼类和微生物生长,可在体内残留和富集<sup>[1]</sup>,许多国家将2,4,6 - 三氯酚列为优先控制污染物。世界卫生组织(WHO)规定饮用水中2,4,6 - 三氯酚的允许限值为0.3 mg/L,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定其允许限值为0.2 mg/L,允许限值均处于痕量水平。因此,建立水中2,4,6 - 三氯酚的高性能检测方法尤为重要。

氯酚类化合物检测的前处理方法主要有液液萃取<sup>[2]</sup>、固相萃取<sup>[3]</sup>、分散液液微萃取<sup>[4]</sup>等。液液萃取和固相萃取有机溶剂使用量较大、步骤繁琐、

耗时耗力<sup>[5]</sup>;分散液液微萃取虽具有较高的富集倍数,但仍需消耗一定量有机溶剂,且大部分步骤需人工操作<sup>[6]</sup>。顶空固相微萃取(HS - SPME)<sup>[7]</sup>作为固相微萃取技术的一种,集萃取、富集、解吸、进样等功能于一体,不使用有机溶剂,萃取头使用寿命长,易实现自动化进样,适用于挥发性、半挥发性有机物的色谱、质谱分析,不少研究者采用该技术对氯酚类化合物进行了检测<sup>[6,8-10]</sup>。串联质谱(MS - MS)相对单级质谱(MS),背景干扰小、选择

收稿日期:2019 - 03 - 04;修订日期:2019 - 04 - 06

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(0910)

作者简介:刘斌(1967—),男,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

性好、灵敏度高、定性定量准确<sup>[11-12]</sup>,适用于各类复杂样品中有机污染物的检测。现研究建立了顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 串联质谱法 (HS - SPME - GC - MS - MS)测定水中 2,4,6 - 三氯酚的方法,并采用正交试验等方法获取最佳萃取条件。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:7890B - 7000C 串联三重四级杆气相质谱联用仪(美国 Agilent 公司),配置集自动加热、振荡、萃取和进样于一体的 PAL 自动进样器及 MassHunter Workstation 数据处理系统;DB - 5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);超高惰性脱活进样口衬管(SPME 专用);聚丙烯酸酯(PA)固相微萃取头(85 μm,美国 Supelco 公司),初次使用时于气相进样口以 270 °C 老化 1 h; Milli - Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

试剂:2,4,6 - 三氯酚标准溶液(100 mg/L,美国 o2si 公司),以甲醇为介质;甲醇(HPLC 级,美国 TEDIA 公司);氯化钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司),用前于 400 °C 烘干 2 h;盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 GC - MS - MS 条件

#### 1.2.1 GC 条件

进样口温度:260 °C;进样方式:不分流进样;柱流速:恒流模式,1.2 mL/min;程序升温:初始柱温 50 °C,以 10 °C/min 升至 150 °C,再以 20 °C/min 升至 210 °C,共计 13 min。

#### 1.2.2 MS - MS 条件

扫描方式:多反应监测(MRM)模式;离子源:电子轰击电离(EI)源,温度 280 °C;溶剂延迟时间:10 min;四极杆温度:150 °C;传输线温度:280 °C;淬灭气:高纯氦气,2.25 mL/min;碰撞气:高纯氮气,1.5 mL/min。

### 1.3 试验方法

用盐酸调节水样至 pH 值 = 2,取 10.0 mL 置于 20 mL 专用螺纹口顶空瓶中,加入 3.0 g 氯化钠;将顶空瓶置于 PAL 样品盘中,由 PAL 自动抓取至振荡器,按预先设置的孵化温度、时间预热;在振荡条件下将萃取头插入瓶内进行顶空萃取;后将萃取头转入 GC 进样口进行解吸,萃取物脱附后随载气进入色谱柱分离,MS - MS 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HS - SPME 条件选择

影响 HS - SPME 萃取效果的主要因素有萃取头种类、离子强度(加盐量)、pH 值、萃取温度、萃取时间、搅拌速度、解吸温度、解吸时间等。查阅相关文献,多采取单因素变换因素法获得最佳萃取条件,该方法只是简单地将各影响因素进行孤立化处理,忽略了多因素叠加效应对检测结果的影响,选择结果不一定最佳。正交试验法是研究多因素多水平对试验结果影响的一种有效手段,它从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验<sup>[13-14]</sup>。在文献成果的基础上,固定萃取头种类、离子强度、pH 值、解吸温度等因素,选取萃取温度、萃取时间、搅拌速率为试验因素,进行正交试验,获得了 2,4,6 - 三氯酚的最佳萃取条件。

#### 2.1.1 萃取头种类

萃取头涂层的种类和厚度均会影响 HS - SPME 的效率,聚丙烯酸酯涂层纤维(PA)较适合于酚类化合物等极性半挥发性物质的萃取,选择 85 μm PA 涂层萃取头进行试验<sup>[6,10]</sup>。

#### 2.1.2 离子强度(加盐量)

水样在萃取过程中,加入 NaCl 等强酸强碱无机盐,可增加溶液的离子强度,降低目标物的溶解度,提高萃取效率<sup>[13]</sup>,按 30% 比例加入 NaCl。

#### 2.1.3 pH 值

2,4,6 - 三氯酚具有弱酸性,在水中会发生微量 H<sup>+</sup> 电离,降低 pH 值有利于降低其电离程度,提高气/液分配系数和吸附效率;但酸性过强会对涂层纤维造成损害。选定 pH 值 = 2 作为最佳酸度<sup>[10]</sup>。

#### 2.1.4 解吸温度

温度越高,脱附越充分,但易损害萃取头甚至污染仪器;PA 萃取头老化温度为 280 °C,2,4,6 - 三氯酚沸点为 246 °C,综合考虑脱附效率与萃取头使用安全,选择进样口脱附温度为 260 °C,可确保目标物快速完全解吸。

#### 2.1.5 解吸时间

解吸时间过短不能使目标物完全释放,过长又会使萃取头涂层在高温环境下流失降解,权衡考虑选定解吸时间为 5 min。

#### 2.1.6 萃取温度、萃取时间、搅拌速率正交试验

提升萃取温度可增加目标物的挥发性,同时降低目标物在纤维固定相上的分配系数;萃取需要一

定时间才会使目标物富集充分并趋于平衡;搅拌能加快目标物的挥发,使其尽快达到气/液平衡,增加萃取纤维吸附机会。萃取温度、萃取时间、搅拌速度 3 个因素处于同一封闭体系,其对检测结果的作用具有一定交叉影响性。

选取萃取温度、萃取时间和搅拌速率,进行三因素三水平正交分析试验  $L_9(3^4)$ ,见表 1。

表 1  $L_9(3^4)$  影响因素水平

水平	HS-SPME 影响因素		
	A. 萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	B. 萃取时间/min	C. 搅拌速率/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$
1	60	20	300
2	70	30	400
3	80	40	500

正交试验数据见表 2。由表 2 可见,2,4,6-三氯酚在试验 9 的条件下响应最大。根据极差 R 分析,三因素对结果影响的大小按萃取温度、萃取时间、搅拌速率依次降低,最优组合为 A3B3C2;因此,选择试验 9 的条件作为 HS-SPME 的最佳检测条件。

表 2 响应影响正交表试验表及分析结果<sup>①</sup>

试验序号	HS-SPME 影响因素			峰面积
	A. 萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	B. 萃取时间/min	C. 搅拌速率/ $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	
1	A1:60	B1:20	C1:300	18 400 900
2	A1:60	B2:30	C2:400	14 767 005
3	A1:60	B3:40	C3:500	17 350 336
4	A2:70	B1:20	C2:400	12 820 459
5	A2:70	B2:30	C3:500	10 012 574
6	A2:70	B3:40	C1:300	13 817 358
7	A3:80	B1:20	C3:500	18 683 694
8	A3:80	B2:30	C1:300	14 778 264
9	A3:80	B3:40	C2:400	19 746 604

<sup>①</sup> 数据由测定  $10.0 \mu\text{g/L}$  2,4,6-三氯酚加标水溶液获得。

综上所述,SPME 优化后的试验条件是:10 mL 水中加盐量为 3 g,pH 值 = 2,萃取温度和解吸温度分别为  $80^{\circ}\text{C}$  和  $260^{\circ}\text{C}$ ,萃取时间和解吸时间分别为 40 min 和 5 min,搅拌速度为 400 r/min。

## 2.2 MS-MS 条件选择

根据质谱响应优选母离子、产物离子和碰撞能量,建立了 2,4,6-三氯酚的 MRM 方法,见表 3。全扫描(SCAN)、选择离子扫描(SIM)和 MRM 结

果谱图见图 1(a)(b)(c)。

表 3 检测离子参数<sup>①</sup>

母离子 ( $m/z$ )	产物离子 ( $m/z$ )	驻留时间/ms	碰撞能量/eV
196	97	100	40
	132	100	20

<sup>①</sup> 数据由测定  $10.0 \mu\text{g/L}$  2,4,6-三氯酚加标水溶液获得。

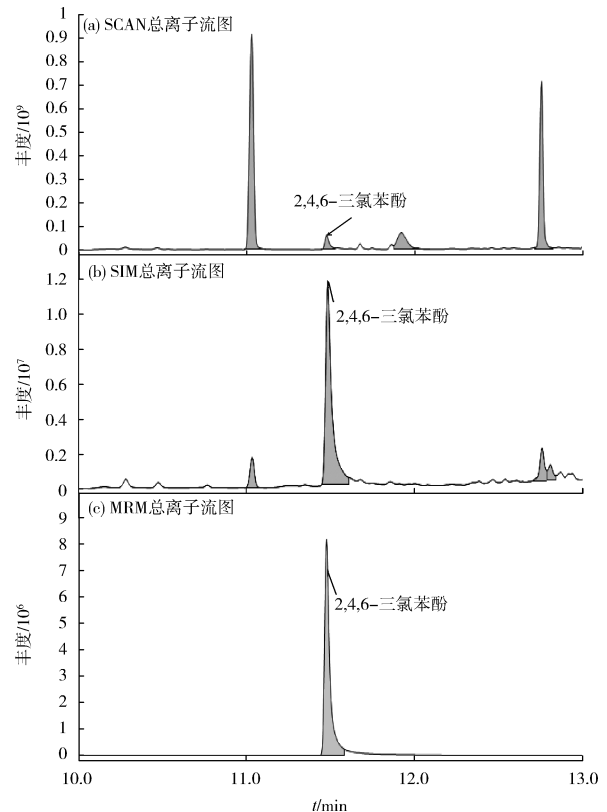


图 1 SCAN、SIM 及 MRM 总离子流图

由图 1 可见,SCAN 模式的灵敏度相对较低,杂峰较多,部分杂峰响应甚至大大超过目标峰,基线噪音较大,对目标物的测定造成显著干扰;SIM 模式虽出现明显杂质峰,但对目标物的测定干扰已明显降低;而 MRM 模式仅出现目标峰,无明显干扰峰出现。因此 MRM 模式具有更好的抗干扰性、更高的信噪比和更可靠的定性结果,适合于复杂水体中痕量有机污染物的检测。

## 3 方法主要性能指标

### 3.1 线性范围、检出限和测定下限

在优化条件下,绘制 2,4,6-三氯酚的标准曲线。结果表明:在  $1.00 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$  的测定范围

内,方法对2,4,6-三氯酚具有良好的线性,线性方程为 $y = 10^6 x + 4.027 \times 10^5$ ,  $r^2 > 0.999$ 。配置7份质量浓度为1.0  $\mu\text{g/L}$ 的2,4,6-三氯酚水样进行重复测定。根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)计算方法检出限和测定下限,检出限 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ ( $S$ 为7次平行测定结果的标准偏差),测定下限为4倍检出限浓度,方法检出限为0.224  $\mu\text{g/L}$ ,低于文献[15]中气相色谱-质谱法给出的检出限2.7  $\mu\text{g/L}$ 。

### 3.2 精密度和准确度

在优化条件下,测定2种不同浓度水平的加标样,并进行精密度和准确度试验,平行测定3次,相对标准偏差(RSD)为4.15%~6.24%,加标回收率为81.0%~115%,结果见表4。

表4 精密度和准确度试验结果( $n=3$ )<sup>①</sup>

水样	加标量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测得量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标回 收率/%	RSD/ %
1# (盐城市城东 水厂取水口)	2.00	1.83	91.5	6.24
	2.00	1.69	84.5	
	2.00	1.62	81.0	
	20.0	22.3	112	4.15
	20.0	21.1	106	
2# (盐城市城西水 厂取水口)	2.00	2.03	102	6.18
	2.00	1.85	92.5	
	2.00	1.81	90.5	
	20.0	18.5	92.5	5.77
	20.0	20.6	103	
20.0	18.9	94.5		

①本底值均未检出。

## 4 结论

建立了HS-SPME-GC-MS-MS法测定水中2,4,6-三氯酚的方法。实验表明:在1.00~50.0  $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性良好;加标样RSD为4.15%~6.24%;加标回收率为81.0%~115%;检出限0.224  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限0.896  $\mu\text{g/L}$ ;单个样品的检测总时间 $<40$  min。该方法前处理简便、灵敏度高、抗干扰性强,萃取前处理与GC-MS-MS分析在线一步完成,效率较高,适用于地表水、生活

饮用水、工业废水等水体中2,4,6-三氯酚的检测。

### [参考文献]

- [1] 邵昌松,赵萍,吴振宏,等. 顶空固相微萃取气相色谱法测定水中2,4,6-三氯酚的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(1):58-59.
- [2] ABRAHAMSSON K, XIE T M. Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water [J]. Journal of Chromatography A, 1983, 279(25):199-208.
- [3] 马云云,李红莉,时杰,等. C18固相萃取-气相色谱法检测水中氯酚类[J]. 中国环境监测,2009,25(4):46-48.
- [4] FATTAHI N, ASSADI Y, HOSSEINI M R M, et al. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157(1-2):23-29.
- [5] 周丽新,陈晓红,金米聪,等. 氯酚的分析技术研究进展[J]. 卫生研究,2014,43(4):685-692.
- [6] 姚远,宋维涛,张洋,等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中氯酚类化合物[J]. 环境监控与预警,2015,7(6):25-28.
- [7] ZHANG Z Y, PAWLISZYN J. Headspace solid-phase microextraction [J]. Analytical Chemistry, 1993, 65(14):1843-1852.
- [8] 朱惠芳,胡美华,胡贵祥. 自动顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用同时测定饮用水中的4种氯酚[J]. 现代预防医学, 2015, 7(6):22-25.
- [9] 张岚,李淑敏,岳银玲,等. 顶空固相微萃取气相色谱法测定饮水中氯酚[J]. 卫生研究,2006,35(1):92-94.
- [10] 张泾凯,顾青清,许小燕,等. 顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中氯酚[J]. 中国给水排水,2015,31(21):138-141.
- [11] 肖文,姜红石. MS/MS的原理和GC/MS/MS在环境分析中的应用[J]. 环境科学与技术,2004,27(5):26-30.
- [12] 林华影,李一丹,张伟,等. 水中23种半挥发性有机物三重四级杆气相色谱质谱联用测定法[J]. 职业与健康,2017,33(24):3344-3349.
- [13] 孙红梅,朱玉梅,周军. HS/SPME-GC/MS/MS法测定水中痕量2-甲基苄醇和土臭素[J]. 环境监控与预警,2017,9(6):40-44.
- [14] 蔡灏兢,陈广银,夏飞. 柱前衍生化-固相萃取-气相色谱法快速测定水中五氯酚[J]. 环境监控与预警,2018,10(5):22-25.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版(增补版). 北京:中国环境科学出版社,2002.

栏目编辑 周立平