

# LCMS-8045 测定水中 3 种氯酚类化合物

## LCMSMS-403

**摘要:** 本文利用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用对水中 3 种氯酚类物质 (2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚和五氯酚) 进行了定量分析和方法学验证。2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚和五氯酚的检出限分别为 0.72、0.82 和 0.06  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限分别为 2.89、3.27 和 0.24  $\mu\text{g/L}$ 。2, 4- 二氯酚和 2, 4, 6- 三氯酚在 4-40  $\mu\text{g/L}$ , 五氯酚在 0.25-10  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好, 相关系数  $>0.995$ 。低 (2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚 4  $\mu\text{g/L}$ , 五氯酚 1  $\mu\text{g/L}$ )、中 (2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚 16  $\mu\text{g/L}$ , 五氯酚 4  $\mu\text{g/L}$ )、高 (2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚 32  $\mu\text{g/L}$ , 五氯酚 8  $\mu\text{g/L}$ ) 浓度空白样品加标 RSD  $<11\%$ 。实际水样 (地表水、地下水、饮用水) 低、中、高浓度加标回收率 95~114%。以上所有参数均满足标准验证要求。

**关键词:** LCMS-8045 液相色谱 - 三重四极杆质谱 氯酚 水环境标准

氯酚是苯酚上的氢被一到多个氯取代的一类物质, 共有 19 种同族体。这类物质曾长期在世界范围内作为杀虫剂、除草剂、防腐剂、消毒剂等被广泛使用 (如 2- 氯酚、2, 4, 6- 三氯酚、五氯酚)。此外, 它们还作为其它工业产品的原料被大量生产, 如 2, 4- 二氯酚作为除草剂 2, 4-D 的原料, 全球年产量曾达 40,000 吨。除了通过人为有意生产、使用和排放直接进入环境, 氯酚还是多种含氯污染物的降解产物, 如三氯生和二噁英等。目前已发现氯酚类物质具有致癌性、肝、肾、神经毒性。大量的使用和多样的来源使得其在环境中广泛被检出, 而其毒性也引起了越来越

多的健康和生态安全关注。更灵敏、方便的分析方法能够更好地帮助我们监测氯酚在环境中的存在情况。与现有标准的气相色谱法相比, 液相色谱 - 质谱法灵敏度更好, 且无需衍生化等复杂的前处理步骤, 可直接用于水样的分析, 该方法即将作为新的标准发布 (《水中氯酚类化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》)。本文利用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用对水中 2, 4- 二氯酚、2, 4, 6- 三氯酚和五氯酚进行定量分析和方法学验证, 可供相关工作人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置: LC-30AD $\times$ 2 输液泵, DGU-20A<sub>SR</sub> 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪配 ESI 离子源, LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC HSS T3 1.8  $\mu\text{m}$  2.1 $\times$ 50 mm

流动相: A: 水 (0.01% 乙酸); B: 甲醇

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 10  $\mu\text{L}$

柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, 时间程序见表 1。

表 1 液相梯度时间程序

Time(min)	%B
0.00	20.0
2.00	60.0
3.00	80.0
3.50	95.0
4.00	95.0
4.50	20.0
5.00	STOP

## 质谱条件

离子源: ESI (-)

离子源接口电压: -3.0 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

加热气: 空气 10 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 300°C

扫描模式: MRM 模式, 具体参数见表 2

表 2 MRM 参数

物质	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE (V)	Q3 Pre (V)
2,4- 二氯酚	161.00	125.00*	18	17	12
		34.90	20	36	11
2,4,6- 三氯酚	195.00	34.90*	25	22	12
		158.90	26	19	17
五氯酚	264.80	35.05*	14	26	13
		36.60	15	28	15

\* 定量离子对

## 1.3 样品前处理

地表水和地下水经 0.22 μm 滤膜过滤后, 装入 1.5 mL 进样小瓶, 直接上机检测; 自来水加 20 mg/L 的抗坏血酸除余氯保存, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 装入 1.5 mL 进样小瓶, 直接上机检测。

## ■ 结果与讨论

## 2.1 方法检出限与测定下限

按照《环境监测分析方法标准值修订技术导则》(HJ168-2010) 中空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法。以高纯水为空白基质, 配制低浓度 (2,4- 二氯酚和 2,4,6- 三氯酚 4 μg/L, 五氯酚 0.25 μg/L) 加标样品, 进行 7 次重复检测, 计算其实测浓度的标准偏差 (SD), 其方法检出限 (MDL) = 3.143\*SD, 测定下限为 4 倍的 MDL。

表 3 方法检出限、测定下限计算结果 (μg/L)

物质	测定值							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4- 二氯酚	4.14	4.34	4.19	4.07	3.73	4.15	4.47	4.16	0.23	0.72	2.89
2,4,6- 三氯酚	3.93	3.61	4.01	3.52	4.12	4.24	4.05	3.93	0.26	0.82	3.27
五氯酚	0.225	0.204	0.251	0.237	0.237	0.262	0.239	0.236	0.019	0.060	0.239

## 2.2 标准曲线

根据 2.1 测定的测定下限以及实际测定需要，配制三种物质的混标，标准浓度如表 4 所示。标准溶液色谱图、标准曲线分别如图 1、2 所示。

表 4 氯酚标准曲线浓度 (μg/L)

物质	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8
2,4-二氯酚	-	-	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
2,4,6-三氯酚	-	-	4.00	8.00	16.0	24.0	32.0	40.0
五氯酚	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

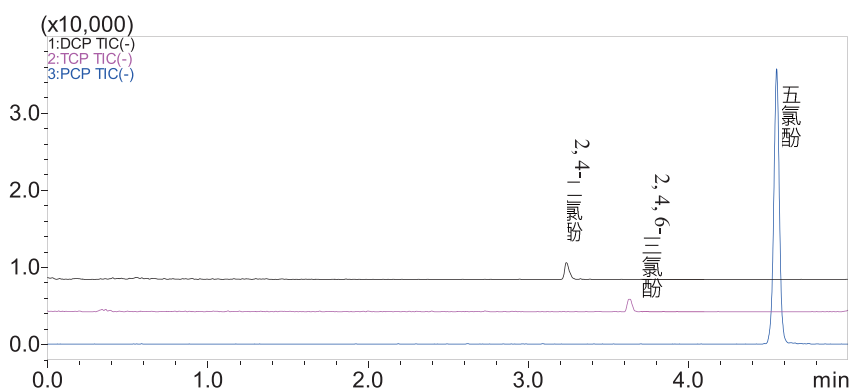


图 1 STD 5 标准溶液色谱图

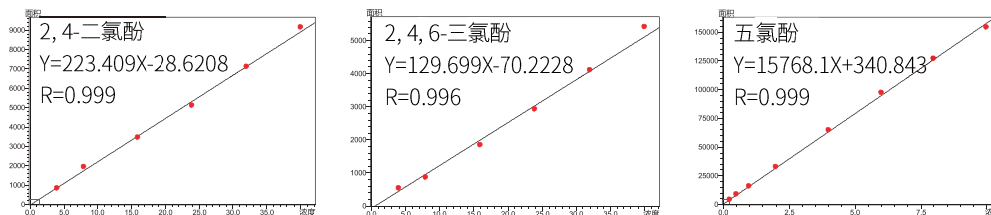


图 2 三种氯酚的标准曲线

## 2.3 方法精密度

分别以表 4 中 STD 3、STD 5 和 STD 7 为低、中、高浓度进行加标，重复 6 次测定，计算相对标准偏差 (RSD)。结果显示，三种物质、三个浓度水平 RSD 均小于 11% (表 5-7)。

表 5 低浓度空白加标精密度结果 (μg/L)

物质	测定值						平均	标准偏差	RSD (%)
2,4-二氯酚	3.84	3.58	3.84	3.61	3.99	3.87	3.79	0.16	4.25
2,4,6-三氯酚	3.88	3.88	3.46	3.53	4.11	4.23	3.85	0.31	7.95
五氯酚	1.07	1.03	0.98	1.00	1.06	1.08	1.04	0.04	3.65

表 6 中浓度空白加标精密度结果 (μg/L)

物质	测定值						平均	标准偏差	RSD (%)
2,4-二氯酚	13.7	14.5	13.6	16.4	15.5	14.8	14.8	1.07	7.3
2,4,6-三氯酚	14.8	13.3	16.0	17.5	13.2	15.3	15.0	1.64	10.9
五氯酚	3.79	3.79	3.92	3.86	3.83	3.78	3.83	0.05	1.40

表 7 高浓度空白加标精密度结果 (µg/L)

物质	测定值						平均	标准偏差	RSD (%)
2,4-二氯酚	29.5	29.1	32.7	32.8	32.5	30.0	31.1	1.75	5.63
2,4,6-三氯酚	35.7	32.3	34.6	33.1	33.5	29.5	33.1	2.14	6.47
五氯酚	7.88	7.85	7.71	7.99	7.84	7.82	7.85	0.09	1.15

#### 2.4 方法准确度

选取生活饮用水、地表水、地下水样品，0.22 µm 滤膜过滤后上机分析，三种氯酚浓度均低于方法检出限。分别以表 4 中 STD 3、STD 5 和 STD 7 浓度为低、中、高浓度进行加标，平行配制 6 份分别进行测定，分别计算加标回收率，如表 8-10 所示。

表 8 生活饮用水加标回收结果 (µg/L)

物质	加标浓度	测定值						平均值	加标回收率 (%)
2,4-二氯酚	4.00	3.33	3.95	3.68	4.67	4.68	3.70	4.00	100.1
	16.0	14.5	16.9	15.9	16.9	17.4	18.1	16.6	103.7
	32.0	33.4	36.1	36.6	32.4	35.4	35.4	34.9	109.0
2,4,6-三氯酚	4.00	4.52	4.24	4.29	4.66	4.48	4.63	4.47	111.7
	16.0	17.2	17.8	19.4	20.4	17.3	15.2	17.9	111.8
	32.0	35.4	34.7	34.8	34.9	38.4	36.0	35.7	111.5
五氯酚	1.00	1.05	1.06	1.04	1.12	1.09	1.10	1.08	107.7
	4.00	4.47	4.45	4.56	4.43	4.48	4.55	4.49	112.3
	8.00	8.57	8.57	8.43	8.74	8.62	8.79	8.62	107.7

表 9 地表水加标回收结果 (µg/L)

物质	加标浓度	测定值						平均值	加标回收率 (%)
2,4-二氯酚	4.00	3.99	4.34	4.13	3.24	3.80	4.24	3.96	98.9
	16.0	15.3	16.1	18.5	16.4	18.0	16.4	16.8	104.8
	32.0	34.6	32.6	33.1	33.6	36.1	34.0	34.0	106.3
2,4,6-三氯酚	4.00	4.94	4.46	3.97	5.14	4.46	4.32	4.55	113.7
	16.0	17.1	18.5	20.1	15.2	19.3	16.0	17.7	110.7
	32.0	35.2	35.7	36.5	34.9	35.7	34.9	35.5	110.9
五氯酚	1.00	1.03	1.05	1.09	1.10	1.03	1.10	1.07	106.8
	4.00	4.35	4.36	4.43	4.44	4.44	4.47	4.42	110.4
	8.00	8.47	8.48	8.52	8.42	8.59	8.44	8.49	106.1

表 10 地下水加标回收结果 (µg/L)

物质	加标浓度	测定值						平均值	加标回收率 (%)
2,4-二氯酚	4.00	4.69	3.91	3.66	3.60	3.81	3.26	3.82	95.5
	16.0	16.7	16.9	15.2	15.9	15.3	16.0	16.0	100.1
	32.0	29.0	33.0	32.8	33.3	32.5	32.3	32.1	100.4
2,4,6-三氯酚	4.00	3.99	4.77	3.65	3.89	3.57	3.66	3.72	98.0
	16.0	18.5	16.9	15.9	16.4	16.0	19.1	17.1	107.1
	32.0	34.2	33.2	32.2	34.2	30.0	30.5	32.4	101.2

	1.00	0.95	0.98	0.98	0.99	0.98	0.96	0.97	97.3
五氯酚	4.00	4.05	4.15	4.12	4.07	4.21	4.15	4.12	103.1
	8.00	7.91	7.84	8.07	7.92	7.98	7.91	7.94	99.2

## ■ 结论

本文建立了一种岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用分析水中 3 种氯酚的方法。2, 4- 二氯酚和 2, 4, 6- 三氯酚在 4-40  $\mu\text{g/L}$ ，五氯酚在 0.25-10  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好，空白加标实验精密度良好，实际水样加标实验回收率符合标准验证要求。该方法可供相关工作人员参考。

本文是参考即将发布的环境行业标准《水中氯酚类化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》初稿，依据要求，完成标准验证。

岛津应用云

