

GC-MS/MS 法测定鞋中 19 种含氯苯酚含量

GCMSMS-393

摘要：本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了鞋中 19 种含氯苯酚的检测方法。在 10~400 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 R 均达到 0.999 以上，仪器检出限在 0.01~0.68 $\mu\text{g/L}$ 之间。取浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 值均小于 3.68 %。样品加标浓度 50 $\mu\text{g/kg}$ 时，19 种含氯苯酚的平均回收率在 91.5~116.0 % 之间。该方法定量准确、灵敏度高，适用于 GB/T 46183-2025 中 19 种含氯苯酚的含量测定。

关键词：三重四极杆气质联用仪 鞋 含氯苯酚

技术特点：

- ❖ 此方法参照 GB/T 46183-2025《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱 - 串联质谱法》，完全满足标准要求。
- ❖ MRM 模式具有高灵敏度和高选择性，能有效排除杂质干扰，提高分析准确性。

含氯苯酚是一类具有显著生物毒性、环境持久性及潜在致癌、致畸、致突变（“三致”）风险的有机污染物，曾被广泛用作鞋材（如皮革、纺织品、胶粘剂及合成革）中的防腐剂、防霉剂和抗菌整理剂。鞋作为日常消费品，在长期贴身接触、汗渍浸润及微环境温度湿度变化时，含氯苯酚会发生迁移，从而对消费者皮肤接触安全与生态环境构成潜在威胁。

含氯苯酚极性较强、挥发性低、热稳定性差，直接进样进行 GC-MS/MS 分析时易在进样口或色谱柱中发生吸附或降解，导致峰形拖尾、响应信号弱、定

量不准确，因此，化学衍生化是实现其准确定量的前提和关键环节。乙酸酐衍生化是一种经典且广泛应用的前处理手段，在弱碱催化下，乙酸酐可选择性地与酚羟基发生 O-乙酰化反应，生成热稳定、易挥发的含氯苯酚乙酸酯，从而有效提升检测灵敏度和准确性。

本文参考 GB/T 46183-2025《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱 - 串联质谱法》，利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了鞋中 19 种含氯苯酚的检测方法。该方法灵敏度高，结果准确，可为鞋中含氯苯酚的测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱	: SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm	
柱 温 条 件	: 60°C _20°C /min_150°C _5°C /min_175°C _40°C /min_250°C (1 min)	
进 样 口 温 度	: 250°C	离 子 源 温 度 : 230°C
进 样 方 式	: 不分流进样	色 谱 质 谱 接 口 温 度 : 250°C
载 气 控 制 模 式	: 恒线速度 (36.5 cm/s)	检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.8 kV
进 样 量	: 1 μL	采 集 模 式 : MRM, 化合物信息见表 1。

■ 样品前处理

称取1 g样品于50 mL离心管中，加入10 mL 氢氧化钾水溶液（2 mol/L）和10 mL含内标（0.05 mg/L）甲醇溶液，70℃超声提取120 min，冷却至室温



加入2.5 mL乙酸酐，涡旋1 min



加入5 mL正己烷，振荡30 min



取上层溶液添加适量无水硫酸钠，过0.45 μm滤膜，上机分析

图1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

19种含氯苯酚标准品色谱图如图2所示，部分化合物的质量色谱图见图3。

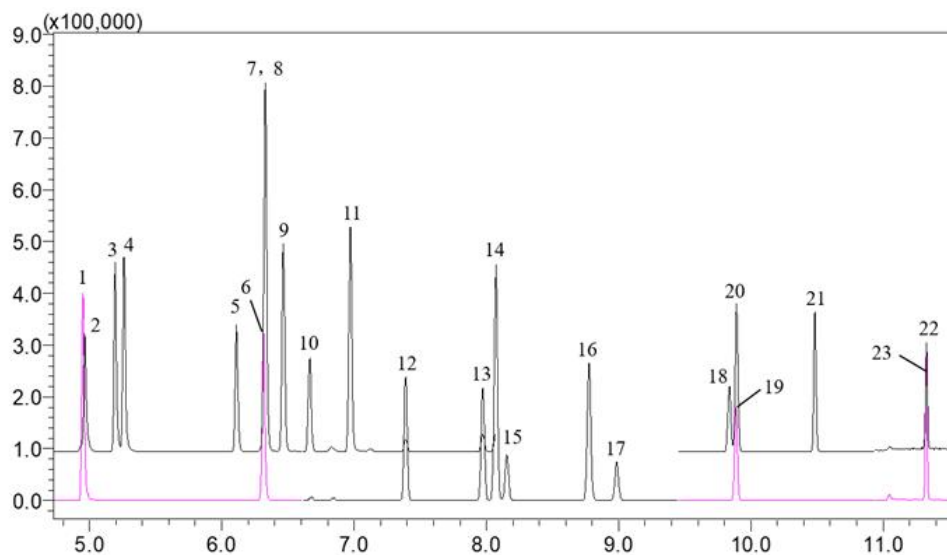
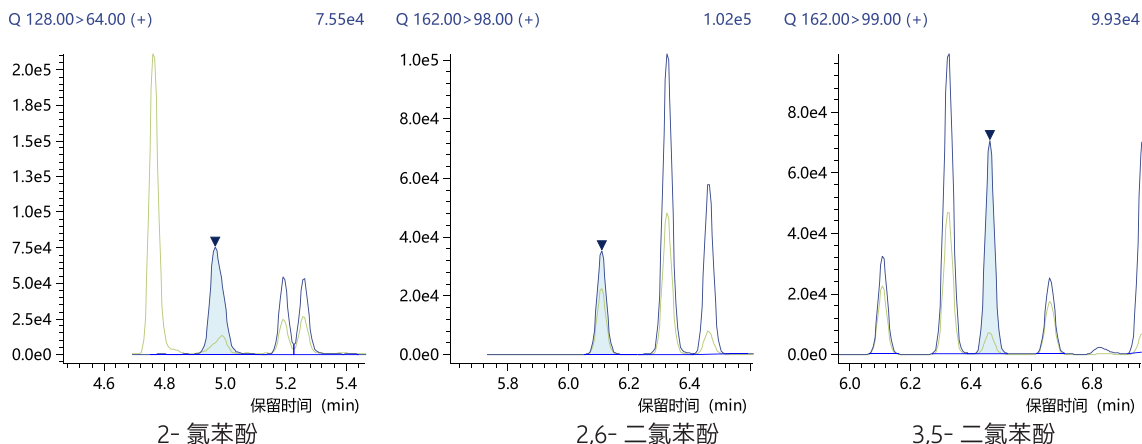


图2 19种含氯苯酚标准品色谱图（含氯苯酚 100 μg/L，内标 100 μg/L）

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 (V)
1	2- 氯苯酚 -d ⁴	2-Chlorophenol-d4	93951-73-6	4.951	132.00>66.00	40	132.00>96.00	15
2	2- 氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	4.966	128.00>64.00	20	128.00>100.00	10
3	3- 氯苯酚	3-Chlorophenol	108-43-0	5.194	128.00>65.00	25	128.00>100.00	10
4	4- 氯苯酚	4-Chlorophenol	106-48-9	5.261	128.00>65.00	25	128.00>100.00	10
5	2,6- 二氯苯酚	2,6-Dichlorophenol	87-65-0	6.111	162.00>98.00	20	162.00>63.00	40
6	2,4- 二氯苯酚 -d ³	2,4-Dichlorophenol-d3	93951-74-7	6.315	165.00>66.00	40	165.00>101.00	20
7	2,4- 二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	6.329	162.00>98.00	20	162.00>63.00	40
8	2,5- 二氯苯酚	2,5-Dichlorophenol	583-78-8	6.329	162.00>98.00	20	162.00>63.00	40
9	3,5- 二氯苯酚	3,5-Dichlorophenol	591-35-5	6.465	162.00>99.00	20	162.00>63.00	40
10	2,3- 二氯苯酚	2,3-Dichlorophenol	576-24-9	6.664	162.00>98.00	20	162.00>63.00	40
11	3,4- 二氯苯酚	3,4-Dichlorophenol	95-77-2	6.972	162.00>99.00	20	162.00>63.00	40
12	2,4,6- 三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	7.390	196.00>132.00	20	196.00>97.00	40
13	2,3,6- 三氯苯酚	2,3,6-Trichlorophenol	933-75-5	7.973	196.00>132.00	20	196.00>97.00	40
14	2,3,5- 三氯苯酚	2,3,5-Trichlorophenol	933-78-8	8.072	196.00>160.00	20	196.00>97.00	40
15	2,4,5- 三氯苯酚	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	8.156	196.00>132.00	20	196.00>97.00	40
16	2,3,4- 三氯苯酚	2,3,4-Trichlorophenol	15950-66-0	8.777	196.00>160.00	20	196.00>97.00	40
17	3,4,5- 三氯苯酚	3,4,5-Trichlorophenol	609-19-8	8.986	196.00>133.00	25	196.00>97.00	40
18	2,3,5,6- 四氯苯酚	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	935-95-5	9.838	232.00>168.00	20	232.00>133.00	40
19	2,3,4,6- 四氯苯酚 - ¹³ C ₆	2,3,4,6-Tetrachlorophenol-13C6	1246820-81-4	9.888	238.00>138.00	40	238.00>173.00	20
20	2,3,4,6- 四氯苯酚	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	58-90-2	9.892	232.00>168.00	20	232.00>133.00	40
21	2,3,4,5- 四氯苯酚	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	4901-51-3	10.484	232.00>133.00	40	232.00>196.00	20
22	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	11.327	266.00>167.00	35	266.00>202.00	20
23	五氯苯酚 - ¹³ C ₆	Pentachlorophenol-13C6	85380-74-1	11.327	272.00>172.00	35	272.00>207.00	20



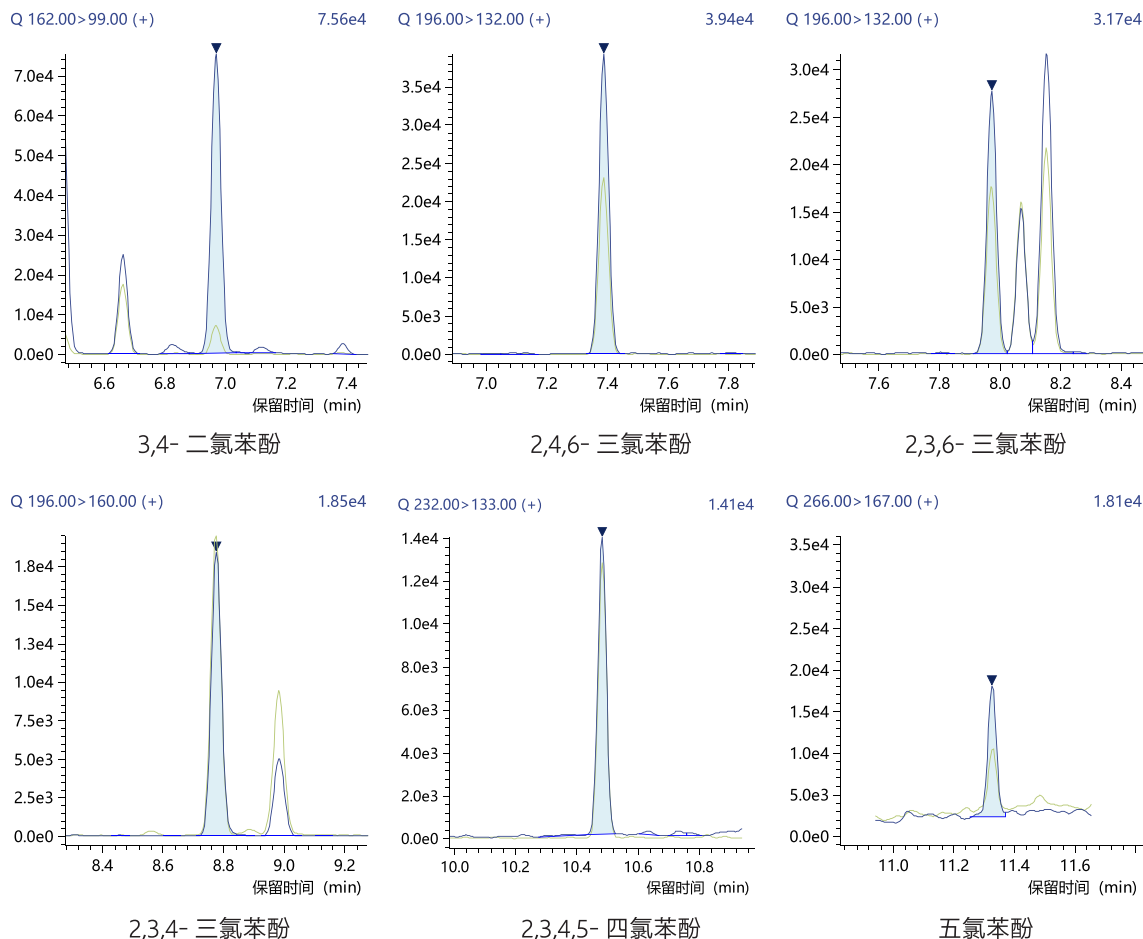
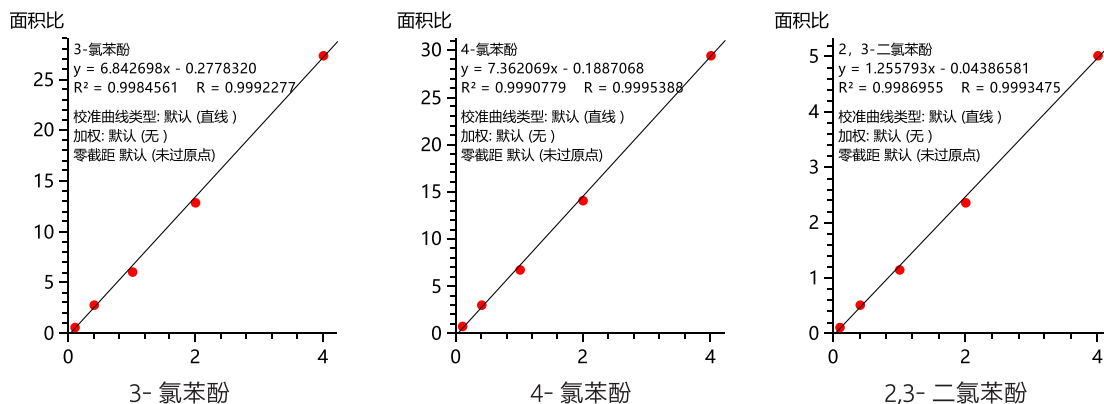


图3 部分含氯苯酚的质量色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)

3.2 标准曲线

分别准确移取一定体积的含氯苯酚混合标准溶液于 50 mL 离心管中，按照上述前处理步骤衍生化处理后，得到浓度 10、40、100、200、400 $\mu\text{g/L}$ 的含氯苯酚标准溶液，内标浓度 100 $\mu\text{g/L}$ 。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。根据 10 $\mu\text{g/L}$ 标准混合溶液数据，以 3 倍信噪比计算各化合物的仪器检出限，各组标准曲线线性相关系数及检出限见表 2。



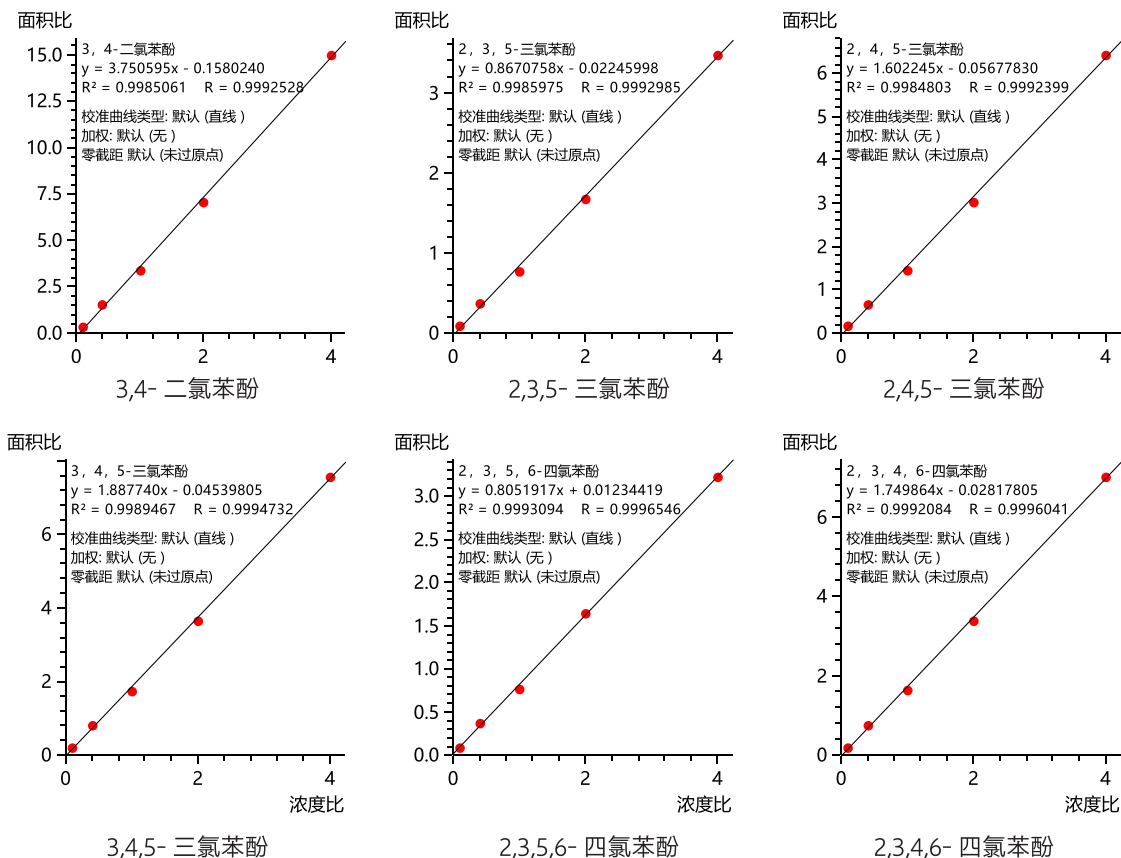


图 4 部分含氯苯酚标准曲线

表 2 含氯苯酚标准曲线相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/L)
1	2- 氯苯酚	0.9992	0.09	11	2,3,6- 三氯苯酚	0.9995	0.05
2	3- 氯苯酚	0.9992	0.05	12	2,3,5- 三氯苯酚	0.9993	0.01
3	4- 氯苯酚	0.9995	0.05	13	2,4,5- 三氯苯酚	0.9992	0.06
4	2,6- 二氯苯酚	0.9991	0.01	14	2,3,4- 三氯苯酚	0.9995	0.02
5,6	2,4- 二氯苯酚 2,5- 二氯苯酚	0.9992	0.01	15	3,4,5- 三氯苯酚	0.9995	0.03
7	3,5- 二氯苯酚	0.9990	0.06	16	2,3,5,6- 四氯苯酚	0.9997	0.23
8	2,3- 二氯苯酚	0.9993	0.21	17	2,3,4,6- 四氯苯酚	0.9996	0.10
9	3,4- 二氯苯酚	0.9993	0.04	18	2,3,4,5- 四氯苯酚	0.9992	0.05
10	2,4,6- 三氯苯酚	0.9993	0.04	19	五氯苯酚	0.9990	0.68

3.3 重复性测试

取浓度为 10 µg/L 的含氯苯酚标准混合溶液连续测定 6 次，考察仪器重复性，重复性结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	2- 氯苯酚	208505	218812	221093	223159	215974	220377	2.40
2	3- 氯苯酚	96029	98078	95122	100932	100848	102159	2.92
3	4- 氯苯酚	106460	107623	107267	111857	105044	108287	2.13
4	2,6- 二氯苯酚	70961	71610	70254	71484	68276	68993	1.95
5,6	2,4- 二氯苯酚 2,5- 二氯苯酚	209151	210677	207981	213764	204392	207543	1.51
7	3,5- 二氯苯酚	143158	147855	146025	147820	136043	141544	3.16
8	2,3- 二氯苯酚	54560	54162	53767	58521	55409	53998	3.24
9	3,4- 二氯苯酚	161107	163958	165688	168063	161488	162840	1.62
10	2,4,6- 三氯苯酚	81477	75093	77693	78351	77402	74013	3.39
11	2,3,6- 三氯苯酚	60343	58464	56648	59676	54526	58117	3.65
12	2,3,5- 三氯苯酚	38383	39166	37940	39196	40385	37983	2.41
13	2,4,5- 三氯苯酚	71508	70994	71930	74163	68201	69552	2.89
14	2,3,4- 三氯苯酚	41238	43072	41514	42024	40302	40842	2.33
15	3,4,5- 三氯苯酚	86391	86117	85796	86835	85412	86987	0.70
16	2,3,5,6- 四氯苯酚	22324	22421	21338	22491	21272	21965	2.48
17	2,3,4,6- 四氯苯酚	43473	42721	42514	45156	43575	40807	3.34
18	2,3,4,5- 四氯苯酚	24275	24753	24685	26868	24945	25572	3.68
19	五氯苯酚	29802	27950	28796	28502	30144	29628	2.92

3.4 样品测试

按照上述前处理步骤，对 3 个不同品牌的鞋样进行前处理并检测，测定结果如下所示。其中 1 号某品牌鞋样色谱图如下。

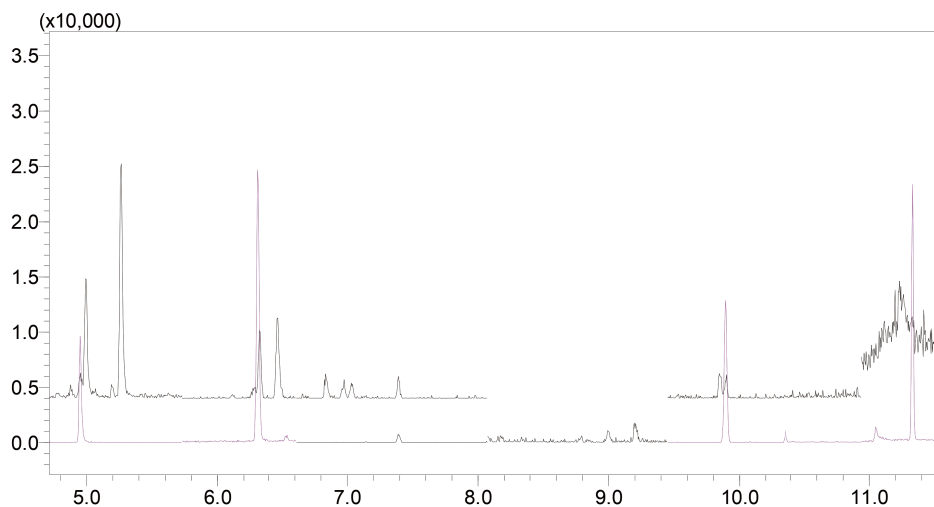


图 5.1 号样品色谱图

表 4 样品测定结果

No.	化合物名称	1 号样品浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	2 号样品浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	3 号样品浓度 ($\mu\text{g/kg}$)
1	2- 氯苯酚	33.75	38.22	26.69
2	3- 氯苯酚	N.D.	11.22	3.66
3	4- 氯苯酚	42.15	51.55	533.71
4	2,6- 二氯苯酚	0.76	1.13	1.53
5,6	2,4- 二氯苯酚	12.65	10.26	13.46
	2,5- 二氯苯酚			
7	3,5- 二氯苯酚	14.12	15.32	2.99
8	2,3- 二氯苯酚	N.D.	N.D.	N.D.
9	3,4- 二氯苯酚	1.96	2.55	14.21
10	2,4,6- 三氯苯酚	38.47	19.14	5.90
11	2,3,6- 三氯苯酚	0.30	N.D.	N.D.
12	2,3,5- 三氯苯酚	0.99	1.67	0.43
13	2,4,5- 三氯苯酚	2.81	3.55	3.05
14	2,3,4- 三氯苯酚	0.89	0.72	0.86
15	3,4,5- 三氯苯酚	1.81	2.16	1.04
16	2,3,5,6- 四氯苯酚	10.53	10.93	3.23
17	2,3,4,6- 四氯苯酚	3.13	4.42	0.68
18	2,3,4,5- 四氯苯酚	N.D.	2.44	N.D.
19	五氯苯酚	8.67	10.67	N.D.

注：N.D. 表示未检出

3.5 加标回收率

称取 1 号样品 1 g，添加含氯苯酚标样，使样品的加标浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ ，平行制备 3 份。按照上述前处理方法处理后上机测试，加标回收率结果见表 5。

表 5 加标回收率结果

No.	化合物名称	1 号样品浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	1 号样品加标后测定值 ($\mu\text{g/kg}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	2- 氯苯酚	33.75	79.25	87.16	80.71	97.3
2	3- 氯苯酚	N.D.	51.29	52.34	52.55	104.1
3	4- 氯苯酚	42.15	88.91	86.43	89.57	92.3
4	2,6- 二氯苯酚	0.76	55.45	51.77	56.63	107.7
5,6	2,4- 二氯苯酚	12.65	110.82	117.94	118.99	103.3
	2,5- 二氯苯酚					
7	3,5- 二氯苯酚	14.12	61.98	63.32	64.68	98.4
8	2,3- 二氯苯酚	N.D.	46.02	54.93	56.02	104.6

9	3,4- 二氯苯酚	1.96	44.55	52.35	52.38	95.6
10	2,4,6- 三氯苯酚	38.47	96.88	93.82	83.63	105.9
11	2,3,6- 三氯苯酚	0.30	55.20	50.85	47.12	101.5
12	2,3,5- 三氯苯酚	0.99	60.83	55.87	45.63	106.2
13	2,4,5- 三氯苯酚	2.81	65.72	59.00	52.80	114.6
14	2,3,4- 三氯苯酚	0.89	57.04	53.22	52.70	106.9
15	3,4,5- 三氯苯酚	1.81	61.18	57.94	54.30	112.0
16	2,3,5,6- 四氯苯酚	10.53	55.17	58.47	69.23	100.8
17	2,3,4,6- 四氯苯酚	3.13	49.98	48.63	50.19	92.9
18	2,3,4,5- 四氯苯酚	N.D.	58.31	58.80	56.83	116.0
19	五氯苯酚	8.67	54.69	50.02	58.58	91.5

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 建立了鞋中 19 种含氯苯酚的检测方法。10~400 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。10 $\mu\text{g/L}$ 的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 值均小于 3.68 %。样品加标浓度 50 $\mu\text{g/kg}$ ，平均回收率范围为 91.5% ~ 116.0%。该方法重复性好、灵敏度高，能够有效检测鞋中 19 种含氯苯酚的含量。

岛津应用云

