

分析与监测

## 固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中12种氯苯类化合物

张泾凯, 顾雪华, 鄢姝恺, 李霞, 朱丽菊, 顾雅婷  
(苏州见远检测技术有限公司, 江苏 苏州 215000)

**摘要:** 建立了顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法同时测定地表水和生活饮用水中12种氯苯类化合物的新方法。对比了不同类型萃取头的萃取效果,优化了萃取时间和温度等萃取条件。最佳试验条件为10 mL样品中加入1.5 g氯化钠,采用65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB萃取头,在50  $^{\circ}\text{C}$ 下萃取25 min,并于250  $^{\circ}\text{C}$ 下进样口解吸5 min。该方法氯苯线性范围为0.01~2  $\mu\text{g/L}$ ,相关系数( $r$ )为0.998 5,其余氯苯类化合物线性范围均可达0.01~10  $\mu\text{g/L}$ ,相关系数( $r$ )均不小于0.999 0,检出限均为0.002 5  $\mu\text{g/L}$ 。纯水高、低两个浓度的加标回收率为92.2%~106%,相对标准偏差为2.6%~7.6%;实际水样高、低两个浓度的加标回收率为89.6%~110%,相对标准偏差为3.2%~8.7%。该方法具有操作简单、灵敏度高、线性范围宽等特点,可以满足水质检测的要求。

**关键词:** 氯苯类化合物; 固相微萃取; 气相色谱/质谱

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)06-0112-05

### Determination of Twelve Chlorobenzenes in Water by Headspace Solid-phase Microextraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHANG Jing-kai, GU Xue-hua, YAN Shu-kai, LI Xia, ZHU Li-ju, GU Ya-ting  
(Suzhou Jianyuan Detection Technology Co. Ltd., Suzhou 215000, China)

**Abstract:** A new method for simultaneous determination of twelve chlorobenzenes in the surface water and drinking water by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry was established. The extraction effects of different types of extraction fibers were compared, and the extraction conditions such as extraction time and temperature were optimized. The optimal test conditions were obtained as follows: 10 mL water sample containing 1.5 g sodium chloride, usage of 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB fiber, 25 minutes extraction under 50  $^{\circ}\text{C}$ , and desorption for 5 min at 250  $^{\circ}\text{C}$ . The results indicated that the proposed method allowed the measurement of chlorobenzene over the range of 0.01~2  $\mu\text{g/L}$  with a correlation coefficient of 0.998 5, the other chlorobenzene compounds could reach the range of 0.01~10  $\mu\text{g/L}$ , the correlation coefficients were not less than 0.999 0 and all detection limits were 0.002 5  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries of pure water with high and low concentrations were 92.2% to 106%, with the relative standard deviation from 2.6%~7.6%; Recoveries of the actual water samples with high and low concentrations were 89.6%~110%, with the the relative standard deviation (RSD) of 3.2%~8.7%. This method had the advantages such as simple operation, high sensitivity and wide linear range. It could meet the monitoring requirements of water quality detection.

**Key words:** chlorobenzenes; solid-phase microextraction; gas chromatography/mass spectrometry

氯苯类化合物(Chlorobenzenes,简称CBs)是重要的化工原料,具有高毒性、难降解和脂溶性等特点,可抑制人体神经中枢,损害肝脏和肾脏<sup>[1]</sup>,欧盟和美国已经将其列为危险化合物“黑名单”和优先控制污染物<sup>[2-3]</sup>。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定了1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯(总量)和六氯苯的限值,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)也规定了氯苯类化合物的限值。

目前,氯苯类化合物分析方法有气相色谱法<sup>[4-5]</sup>、液相色谱法<sup>[6]</sup>和气相色谱-质谱法<sup>[7-8]</sup>。前处理方法主要采用吹扫捕集<sup>[7-8]</sup>、固相萃取<sup>[6,9]</sup>、液液萃取<sup>[10-12]</sup>、固相微萃取<sup>[5,13]</sup>等,在上述方法中,液液萃取和固相萃取通常使用有机溶剂作为萃取剂,容易造成环境的二次污染,操作比较繁琐;吹扫捕集虽然是一种环境友好型预处理方法,但对于沸点较高的六氯苯存在残留<sup>[7]</sup>。

笔者将顶空固相微萃取与气相色谱质谱法联用,建立了同时测定地表水和饮用水中12种氯苯类化合物的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B - 5977C 气相色谱/质谱仪; Gerstel MPS2型多功能自动进样器(含固相微萃取); Supelco 50/30  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷/活性炭/二乙烯苯(DVB/CAR/PDMS)、100  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(PDMS)、65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB)、85  $\mu\text{m}$  聚丙烯酸酯涂层纤维(PA)固相微萃取纤维头; Millipore Direct - Q8 纯水器。

甲醇中12种氯苯类(氯苯,1,4-二氯苯,1,3-二氯苯,1,2-二氯苯,1,2,3-三氯苯,1,2,4-三氯苯,1,3,5-三氯苯,1,2,3,4-四氯苯,1,2,3,5-四氯苯,1,2,4,5-四氯苯,五氯苯,六氯苯)混标浓度为100 mg/L(北京坛墨质检科技有限公司);甲醇为色谱纯(美国Tedia试剂公司);盐酸、氯化钠为分析纯(国药集团化学试剂公司)。

### 1.2 仪器条件

顶空固相微萃取条件:加热温度为50  $^{\circ}\text{C}$ ;萃取时间为25 min;萃取头插入瓶深度为25 mm;解吸时间为5 min;加热器转速为500 r/min。

色谱条件:DB - 624 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  1.4  $\mu\text{m}$ ,美国Agilent公司);高纯氮

(99.999%),流速1.0 mL/min;柱温:起始温度为40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持2 min,10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至220  $^{\circ}\text{C}$ ,保持10 min;进样口温度:260  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流进样。

质谱条件:EI源电子能量为70 eV;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;采集方式:全扫描(SCAN)定性,选择离子(SIM)模式定量;溶剂延迟:5 min。

### 1.3 试验方法

向20 mL顶空瓶中加入1.5 g氯化钠,然后取待测水样10 mL,盖上瓶盖密封,置样品瓶于多功能自动进样器样品盘上进行预处理,并进行气相色谱质谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件选择

#### 2.1.1 萃取头的选择

选择50/30  $\mu\text{m}$ 的DVB/CAR/PDMS、100  $\mu\text{m}$ 的PDMS、65  $\mu\text{m}$ 的PDMS/DVB和85  $\mu\text{m}$ 的PA四种类型萃取头,选取1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 氯苯类化合物标准溶液进行试验,分别对其优化,得到各自最佳萃取量的条件,然后在各自最佳条件下,比较每种萃取头对氯苯类化合物萃取量,研究表明PDMS/DVB涂层的萃取头萃取效率最高。

因此,选择65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB萃取头作为试验用萃取头。

#### 2.1.2 萃取温度的影响

考察温度对萃取效率的影响,从30  $^{\circ}\text{C}$ 起每间隔10  $^{\circ}\text{C}$ 增加一个试验点至70  $^{\circ}\text{C}$ ,结果表明:随温度升高,氯苯、二氯苯萃取量与温度成反比,逐渐下降;三氯苯受温度影响较小;四氯苯、五氯苯和六氯苯刚好相反,萃取量与温度成正比,且随着苯环上氯的增多,影响增大。

经综合考虑,最终选择50  $^{\circ}\text{C}$ 作为试验最佳萃取温度。

#### 2.1.3 萃取时间的影响

试验考察了5、15、25、35、45 min下的萃取效率,结果表明:在15 min时,氯苯已达到最大;在25 min时,其他氯苯类化合物基本达到萃取平衡。

因此,最终将25 min作为试验最佳萃取时间。

#### 2.1.4 离子强度对萃取的影响

试验分别在10 mL溶液中加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g氯化钠,考察其对萃取效果的影响。结果表明,随着含盐量的增加,氯苯类化合物的

萃取效率逐渐升高。当加入 1.0 g 氯化钠时,三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯萃取量已达到最大;当氯化钠达到 2.5 g 时,氯苯和二氯苯萃取量也不再增加。

综合考虑,选择 1.5 g 氯化钠作为试验条件。

### 2.1.5 pH 值的影响

试验考察了溶液 pH 值从 2~8 变化对萃取量的影响,结果表明氯苯类化合物各组分受溶液 pH 值的影响较小,与文献<sup>[14]</sup>报道一致。

## 2.2 色谱分离情况

在优化选定的试验条件下对氯苯类化合物进行选择离子扫描,采用 DB-624 (30 m × 0.25 mm × 1.4 μm) 毛细管色谱柱实现了目标化合物较好的分离。

色谱图见图 1。

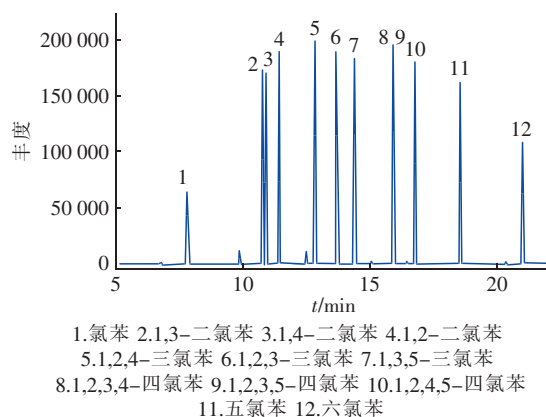


图1 氯苯类化合物的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of chlorobenzenes

## 2.3 线性范围、线性方程、相关系数及检出限

氯苯类化合物的定量离子、线性范围、线性方程、相关系数及检出限见表 1。

表1 方法的线性范围、线性方程、相关系数及检出限

Tab. 1 Linear range, linear regression equations, correlation coefficients and detection limits of the detection method

项目	定量离子( $m/z$ )	线性范围/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回归方程	相关系数	方法检出限/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
氯苯	112	0.01 ~ 2	$y = 250\ 659x + 6\ 000$	0.998 5	0.002 5
1,3-二氯苯	146	0.01 ~ 10	$y = 385\ 027x + 30\ 413$	0.999 0	0.002 5
1,4-二氯苯	146	0.01 ~ 10	$y = 394\ 155x + 19\ 239$	0.999 2	0.002 5
1,2-二氯苯	146	0.01 ~ 10	$y = 374\ 236x + 33\ 333$	0.999 0	0.002 5
1,2,4-三氯苯	179.9	0.01 ~ 10	$y = 449\ 911x - 8\ 565$	0.999 2	0.002 5
1,2,3-三氯苯	179.9	0.01 ~ 10	$y = 443\ 990x - 16\ 848$	0.999 3	0.002 5
1,3,5-三氯苯	179.9	0.01 ~ 10	$y = 435\ 285x - 14\ 349$	0.999 1	0.002 5
1,2,3,4-四氯苯	215.9	0.01 ~ 10	$y = 466\ 913x - 19\ 777$	0.999 6	0.002 5
1,2,3,5-四氯苯	215.9	0.01 ~ 10	$y = 476\ 930x - 34\ 858$	0.999 4	0.002 5
1,2,4,5-四氯苯	215.9	0.01 ~ 10	$y = 468\ 230x - 23\ 591$	0.999 7	0.002 5
五氯苯	249.9	0.01 ~ 10	$y = 429\ 898x - 26\ 088$	0.999 5	0.002 5
六氯苯	283.8	0.01 ~ 10	$y = 328\ 861x - 12\ 979$	0.999 6	0.002 5

表 1 的试验条件:取 100 mg/L 氯苯类化合物混合标准溶液,用纯水稀释 1 000 倍,配成 100 μg/L 标准使用液,然后再配成 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 μg/L 系列浓度,测定样品并绘制工作曲线。

当氯苯浓度大于 2 μg/L 时,峰面积增幅放缓,线性相关系数明显降低,因此,以 2 μg/L 作为氯苯工作曲线的最高点,方法线性范围为 0.01 ~ 2 μg/L,相关系数( $r$ )为 0.998 5;其余氯苯类化合物线性范围均可达 0.01 ~ 10 μg/L,相关系数( $r$ )均不小于 0.999 0。

以信噪比  $S/N = 3$  计算出方法检出限,均能达到 0.002 5 μg/L。

## 2.4 实际水样分析及精确度和精密度试验

将该方法用于生活饮用水及其水源水中氯苯类化合物的测定,水样取自太湖水和某自来水厂出水。水样采集后加入氯化钠待测,并进行加标试验。在太湖水和某自来水厂出水中均未检测出 12 种化合物。在纯水、饮用水、地表水中分别加入高、低 2 个浓度水平(分别为 1 或 5、0.05 μg/L)的氯苯类化合物,平行测定 7 次进行精确度与精密度试验,测定结果见表 2。可见,纯水中加标回收率为 92.2% ~ 106%,相对标准偏差为 2.6% ~ 7.6%;饮用水中加标回收率为 91.5% ~ 106%,相对标准偏差为 3.2% ~ 6.2%;地表水中加标回收率为 89.6% ~ 110%,相对标准偏差为 3.8% ~ 8.7%。

表 2 精确度、精密度试验结果  
Tab.2 Results of accuracy and precision experiments

项目	加标值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	纯水/%		饮用水/%		地表水/%	
		平均回收率	RSD( $n=7$ )	平均回收率	RSD( $n=7$ )	平均回收率	RSD( $n=7$ )
氯苯	0.05	92.2	7.6	91.5	6.2	89.6	8.7
	1	102	4.7	95.4	4.3	96.7	6.5
1,3-二氯苯	0.05	96.5	5.2	106	4.8	103	5.6
	5	98.2	3.6	99.3	3.2	104	4.5
1,4-二氯苯	0.05	101	4.7	96.7	5.3	97.5	5.8
	5	97.4	4.1	98.5	4.1	102	4.2
1,2-二氯苯	0.05	96.7	4.3	103	3.2	110	6.1
	5	98.2	3.9	97.6	3.6	104	5.7
1,2,4-三氯苯	0.05	95.3	4.6	94.6	5.6	97.2	5.9
	5	103	3.2	101	4.3	96.7	6.7
1,2,3-三氯苯	0.05	104	5.1	97.3	4.2	96.1	5.1
	5	102	3.6	103	3.9	104	4.6
1,3,5-三氯苯	0.05	103	4.4	96.7	4.5	103	4.9
	5	98.6	3.8	95.7	3.9	105	3.8
1,2,3,4-四氯苯	0.05	95.2	4.1	102	4.9	98.7	5.6
	5	98.9	2.9	101	3.5	99.2	4.3
1,2,3,5-四氯苯	0.05	102	3.9	97.9	4.6	103	4.7
	5	103	3.1	94.3	5.1	94.6	5.6
1,2,4,5-四氯苯	0.05	96.4	3.3	105	4.9	103	4.3
	5	97.8	2.8	98.6	4.3	95.6	3.9
五氯苯	0.05	97.6	3.7	106	4.2	103	4.3
	5	102	3.2	95.6	3.6	102	3.8
六氯苯	0.05	106	2.9	98.4	3.5	103	4.2
	5	97.4	2.6	102	4.2	104	5.3

3 结论

采用顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法同时测定水中 12 种氯苯类化合物,该方法操作简便、准确、灵敏度高、线性范围宽,满足地表水和生活饮用水的检测要求。采用该方法测定太湖水和某自来水厂出水水样,12 种氯苯类化合物均未检出。

参考文献:

[ 1 ] 杨丽莉,母应锋,姚诚,等. 毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物[J]. 环境监测管理与技术,2007,19(2):34-35,38.  
Yang Lili,Mu Yingfeng,Yao Cheng,*et al.* Determination of chlorobenzenes in water by gas chromatography[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2007,19(2):34-35,38(in Chinese).  
[ 2 ] 戴之希,田立勋,王国栋,等. 超声辅助分散液液微萃取-气相色谱检测污泥中氯苯[J]. 中国环境科学,2015,35(2):471-477.

Dai Zhixi,Tian Lixun,Wang Guodong,*et al.* Optimized ultrasonic assisted extraction dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-electron capture detector for extraction and determination of chlorobenzenes in sludge[J]. China Environmental Science,2015,35(2):471-477(in Chinese).  
[ 3 ] Meharg A A,Wright J,Osborn D. Chlorobenzenes in rivers draining industrial catchments[J]. Sci Total Environ,2000,251/252:243-253.  
[ 4 ] 胡红美,郭远明,李铁军,等. 静态顶空-气相色谱法测定养殖用水中 11 种氯苯类化合物[J]. 理化检验:化学分册,2015,51:25-30.  
Hu Hongmei,Guo Yuanming,Li Tiejun,*et al.* GC determination of 11 chlorobenzenes in aquaculture water with static headspace[J]. PTCA(Part B:Chem Anal),2015,51:25-30(in Chinese).  
[ 5 ] 裴永强,樊占春,赵静,等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中氯苯类化合物[J]. 环境监测管理与技术,2014,26(6):39-41,45.



- Pei Yongqiang, Fan Zhanchun, Zhao Jing, *et al.* Determination of chlorobenzenes in water by method of head space solid phase micro extraction and gas chromatography[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(6): 39 - 41, 45 (in Chinese).
- [6] 张琦,董慧茹. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中的对二氯苯与六氯苯[J]. 分析试验室, 2009, 28(1): 88 - 91.
- Zhang Qi, Dong Huiru. Simultaneous determination of paradichlorobenzene and hexachlorobenzen in water by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(1): 88 - 91 (in Chinese).
- [7] 田艳,黄宁,梁柳玲,等. 吹扫捕集-气相色谱质谱法测定地表水中12种氯苯类有机物[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 111 - 114.
- Tian Yan, Huang Ning, Liang Liuling, *et al.* The determination of twelve chlorobenzenes in surface water by purge and trap - GC/MS analysis[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(3): 111 - 114 (in Chinese).
- [8] 陆文娟. 吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定地表水中6种氯苯类化合物[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 59 - 62.
- Lu Wenjuan. Determination of 6 kinds of chlorobenzenes compounds in surface water by purge and trap gas chromatography - mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(6): 59 - 62 (in Chinese).
- [9] 刘琳娟,吴鹏,於香湘,等. 磁性分散固相萃取-气相色谱法测定水中氯苯类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(4): 42 - 44.
- Liu Linjuan, Wu Peng, Yu Xiangxiang, *et al.* Magnetic dispersive solid-phase extraction technique for the determination of chlorobenzenes in environmental water samples [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(4): 42 - 44 (in Chinese).
- [10] 缪建军,张宝,张颖,等. 液液小体积萃取 GC - MS 方法快速测定地表水中的氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2010, 26(1): 12 - 15.
- Miao Jianjun, Zhang Bao, Zhang Ying, *et al.* Rapid determination of chlorobenzenes in surface water by liquid-liquid small volume extraction combined with gas chromatography - mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(1): 12 - 15 (in Chinese).
- [11] GB 5750.8—2006,生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- GB 5750.8 - 2006, Standard Examination Methods for Drinking Water—Organic Parameters [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
- [12] HJ 621—2011,水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2011.
- HJ 621 - 2011, Water Quality—Determination of Chlorobenzenes—Gas Chromatography [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2011 (in Chinese).
- [13] 赖永忠. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水源水中1,3,5-三氯苯[J]. 理化检验:化学分册, 2012, 48: 550 - 551, 555.
- Lai Yongzhong. GC - MS determination of 1, 3, 5 - trichlorobenzene in drinking source water with sample treatment by head-space solid phase micro-extraction [J]. PTCA (Part B: Chem Anal), 2012, 48: 550 - 551, 555 (in Chinese).
- [14] 黄卫,万群,符哲,等. SPME - GC 同时测定地表水环境质量标准特定项目中硝基苯类和氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2011, 27(3): 14 - 16.
- Huang Wei, Wan Qun, Fu Zhe, *et al.* Simultaneously determination of nitrobenzene and chlorobenzenes compounds in specific project of surface water environmental quality standard by SPME - GC [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(3): 14 - 16 (in Chinese).



作者简介:张涇凯(1980 - ),男,安徽六安人,硕士,高级工程师,从事环境监测及水技术研究工作。

E-mail: zjk - 6@163.com

收稿日期: 2018 - 11 - 07