

LC/MS/MS 法分析自来水中的酚类物质

Analysis of Phenols in tap water by LC/MS/MS

日本厚生劳动省公告第 261 号附表第 29 条, 规定自来水中酚类物质 (苯酚和氯酚) 的检测方法采用 “溶剂萃取-衍生化-气相色谱-质谱联用法”。但是该方法尚存在一些问题, 如需要衍生化 (三甲基甲硅烷)、固相柱脱水时氮气吹扫时间长等。因此, 日本厚生劳动省又在公告第 56 号附表第 29 条方法 2 中追加了 “固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法” (2015 年 4 月 1 日起开始适用)。

中国目前相关标准只有《GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》, 采用衍生化气相色谱法测定 2,4,6-三氯酚。

本报告介绍了参照上述公告中追加的检测方法, 对自来水中酚类物质的进行分析的实例。并规定酚类物质的总含量检测限为 5.0 µg/L。

分析条件如表 1 所示。分析柱采用了 TSKgel ODS-100V 3µm, 通过水和甲醇的梯度洗脱进行分离。检测器采用了适合芳香族化合物离子化的 APCI 离子源。

图 1 显示了自来水样品的前处理过程。通过采用疏水性的固相萃取柱, 将分析物浓缩至 50 倍。图 2 所示为添加了各种分析物标准物质的自来水的色谱图。加标浓度为 0.08 µg/L, 即检测限 1/10 的 1/6。

表 2 所示为依照该分析法测定的校准曲线的浓度范围、重现性以及自来水 (加标样品) 的回收率、重现性。所有分析物在 0.1~5.0 µg/L 浓度范围内, 呈良好的线性关系, 相关系数为 $r^2 = 0.997$ 以上。另外, 添加了浓度为 0.08 µg/L 标准物质的自来水样品的回收率为 96~101%、变动系数 (RSD、n=5) 在 3.0% 以下, 结果良好。

表 1 分析条件

Column : TSKgel ODS-100V 3µm (2.0 mm I.D. × 150 mm, 3 µm)	
Eluent : A; H ₂ O	
B; CH ₃ OH	
Gradient : B conc. (0 min) 40 % → (10-11 min) 100 % → (11.1-21 min) 40 %	
Flow rate : 0.3 mL/min	
Column temp. : 40 °C	
Injection volume : 20 µL	
Instrument : TripleTOF 5600+ (SCIEX)	
Ionization : APCI	
Polarity : Negative	
Temperature: 500 °C	
m/z :	Phenol 93/65
	2-chlorophenol(2-CP) 127/35
	4-chlorophenol (4-CP) 127/35
	2,4-dichlorophenol(2,4-DCP) 161/35
	2,6-dichlorophenol(2,6-DCP) 161/35
	2,4,6-trichlorophenol(2,4,6-TCP) 195/35

样品水 500mL
 调节 pH 至 2.0 (盐酸)
 固相萃取微型柱
 (InertSep SlimJPPLS-3 (GL Science))
 + 事先清洗; 甲醇 5mL
 + 事先清洗; 纯水 5mL
 样品水通液
 清洗; 纯水 5 mL
 干燥 (氮气通风) 10 分钟
 洗脱; 甲醇 2 mL
 纯水定容至 10 mL
 ↓ LC/MS/MS

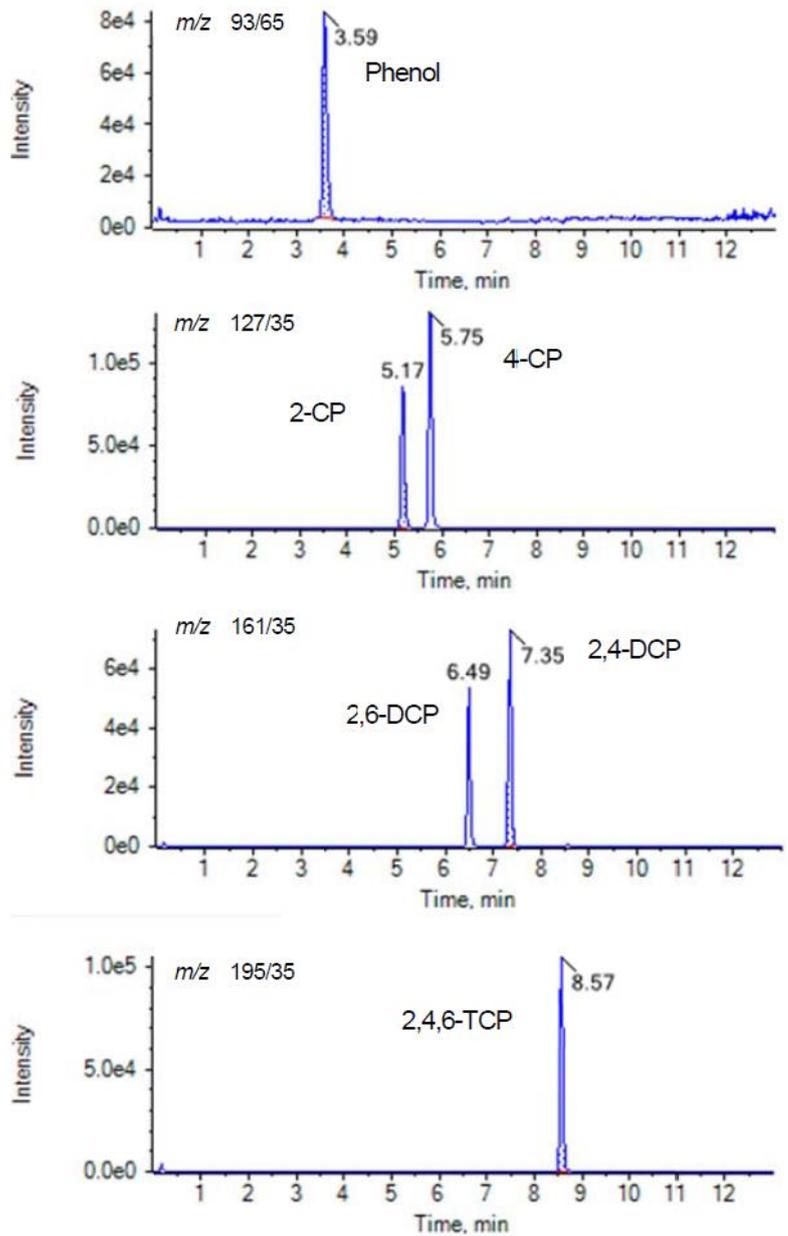


图 1 自来水样品的前处理

图 2 自来水样品 (加标样品) 的色谱图
 加标 (0.08 $\mu\text{g/L}$) 自来水样品前处理浓缩后进行测定

表 2 校准曲线的浓度范围、重现性以及自来水的加标试验结果

Analytes	Standard sample		Tap water (spiked)		
	Calibration curve		0.05 $\mu\text{g/L}$	0.08 $\mu\text{g/L}$	
	Range ($\mu\text{g/L}$)	r^2	RSD (n=5)	Recovery (%)	RSD (n=5)
Phenol	0.1-5.0	0.999	1.5	101	2.8
2-Chlorophenol	0.1-5.0	0.998	1.2	96	2.4
4-Chlorophenol	0.1-5.0	0.999	1.3	97	2.3
2,4-Dichlorophenol	0.1-5.0	0.997	1.5	98	2.7
2,6-Dichlorophenol	0.1-5.0	0.998	1.7	96	2.1
2,4,6-Trichlorophenol	0.1-5.0	0.999	1.1	98	1.7