熊茂富, 任敏, 杜伊,等. 顶空固相微萃取 – 气相色谱 – 质谱联用法同时测定湖库水中 12 种氯苯甲醚的条件优化[J]. 岩矿 测试,2019,38(6):724 – 733.

XIONG Mao – fu, REN Min, DU Yi, et al. Simultaneous Determination of 12 Chloroanisoles in Lake Reservoir Waters by Headspace Solid Phase Microextraction – Gas Chromatography – Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6):724 – 733.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201901210016]

顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用法同时测定湖库水中 12 种氯苯甲醚的条件优化

熊茂富¹,任敏¹,杜伊¹,赵高峰²,王晓燕^{1*}
(1.首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048;
2.水利部信息中心,北京 100053)

摘要:氯苯甲醚类化合物(CAs)是地表水中普遍存在的嗅味物质,在世界各地水环境中均可发现 CAs 的存 在,CAs 易在食物链中富集和放大,且随着氯原子取代数增加其毒性逐渐增强。水体中 CAs 属于痕量物质, 检测时需要先对其进行富集处理,以往研究大多是对单个物质进行检测。本文建立了采用顶空固相微萃取 结合气相色谱 - 质谱联用技术同时测定湖库水中 12 种 CAs 的方法。对顶空固相微萃取过程中的萃取纤 维、萃取温度、离子强度、萃取时间及搅拌速率等实验条件进行对比和优化,确认了最佳萃取条件为:萃取温 度 80℃,离子浓度0.35g/mL,萃取时间40min,搅拌速率1150r/min,样品体积10mL(15mL 萃取瓶)。采用气 相色谱 - 质谱选择性离子扫描方式进行定量分析,方法的线性范围为1~50ng/L,检出限为0.045~0.185 ng/L,回收率为95.5%~115.1%,相对标准偏差≤13.02%。该方法相较于固相萃取及吹扫捕集法的检出 限更低,对于样品浓度的变化感应度高,实验仪器的精密度优于其他方法。

关键词:氯苯甲醚;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱法;萃取条件

要点:

(1) 对湖库水中12种CAs进行同时萃取和检测。

(2) 采用顶空固相微萃取法富集水体中 CAs, 给出了各因素的最佳萃取条件。

(3) GC - MS 对 CAs 的检出限更低,检测结果更准确。

中图分类号: P641; 0657.63 文献标识码: A

氯苯甲醚类化合物(CAs)是茴香醚苯环上的氢 原子被氯取代而形成的一氯至五氯代苯甲醚。该类 物质具有较低的挥发性和较高的沸点,水溶性差、亲 脂性强等物理性质^[1-3]。CAs 是水中土霉味的主要 来源之一^[4],其中主要以4-氯苯甲醚(4-CA)、 2-氯苯甲醚(2-CA)、2,4-二氯苯甲醚(2,4-DCA)、2,6-二氯苯甲醚(2,6-DCA)、2,3,6-三 氯苯甲醚(2,3,6-TCA)及2,4,6-三氯苯甲醚 (2,4,6-TCA)对水中土霉味贡献较大。如 Nystrom 等^[5]在检测瑞典的地表水时发现 2,4,6-TCA 普遍 存在,湖水中的 2,4,6-TCA 是湖水土霉味的主要 来源;毛敏敏等^[6]对我国某湖泊的研究中发现 2,4, 6-TCA 的浓度值为 4.35ng/L,说明这类物质虽然 广泛存在,但其浓度值很低,属于痕量物质。CAs 类 物质在水中具有很低的嗅阈浓度^[7],一般在 1 ~ 50ng/L 范围,尤其是 TCA 的土霉味最为严重,其嗅

收稿日期: 2019-01-21;修回日期: 2019-06-10;接受日期: 2019-07-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21377168,41271495);北京市自然科学基金委员会 - 北京市教育委员会联合资助项目 (KZ201810028047)

作者简介: 熊茂富,硕士研究生,环境科学专业。E-mail: 15516186738@163.com。

通信作者:王晓燕,教授,主要从事非点源污染、环境微生物等方面研究。E-mail: wangxy@ cnu. edu. cn。

阈值小于 4ng/L, 很难对其进行检测。TCA 也是葡 萄酒中的主要污染物, 人类对葡萄酒中 TCA 的排斥 值小于 3. 1ng/L^[8]。然而该类物质并未在工业上大 量生产, 在地表水中其主要是有氧条件下微生物降 解五氯酚(PCP) 及其钠盐(Na – PCP)的产物; 饮用 水中来自氯的消毒过程中, 与水中的茴香醚反应, 取 代苯环上的氢原子, 生成 CAs。CAs 在沿食物链传 播过程中, 容易在生物体中富集, 特别是对于人类这 一食物链顶端物种, 它的危害性更易被放大, 其中 五氯苯甲醚(PCA) 的毒性最大, 近几年 PCA 已被列 入持久性有机污染物之一^[9]。

CAs 在水中的含量极低(ng/L 水平),但该类物 质带来的危害大,在国际上已备受关注^[10-11]。而关 于 CAs 在水中的限值目前国际上并未给出,对于其 前体物挥发性酚类在我国生活饮用水标准中规定不 能超过 0.002mg/L。对于性质相似的一氯苯,世界 卫生组织(WHO)和我国饮用水质量标准限值均为 0.3mg/L。目前,国际标准化组织(ISO)也仅给出了 软木塞中 2,4,6 - TCA 的检测标准^[12],水中 CAs 的 检测也大多以单个物质为目标或代表物,而对于水 体中 CAs 类污染物的方法研究较少,也未给出一致 的标准方法。

实验室在检测水中痕量物质时,一般先把目标 物质富集之后再进行检测^[13]。对于前处理富集技 术,国内外学者为了提高富集倍数,提出了很多方 法,如吹扫捕集、固相萃取(SPE)、固相微萃取 (SPME)。吹扫捕集技术是 Bellar 等^[14]提出的测定 水中挥发性物质的富集方法,其原理是使用气流将 待测物质吹脱后进入气相色谱仪进行定量分析,然 而这种方法的浓缩限值为 20~200ng/L,高于一些 嗅味物质的嗅阈值,因此,对于嗅阈值较低的物质如 CAs 不太合适。SPE 技术是利用一种特殊的填料装 置,在真空机的抽取作用下,样品被吸附到填料上, 随后在有机溶剂的作用下样品被重新溶解^[15],进而 达到富集的目的。其缺点是整个萃取过程所需时间 较长,同时所用的萃取填料柱为一次性使用,成本较 高。SPME 技术是加拿大 Arthur 等^[16]于 1990 年研 发在固相萃取的基础上演变而来的,萃取时只需将 萃取纤维暴露在样品中,检测样品被吸附到纤维上, 再进行样品的解离后进入相应的仪器中进行检测分 析。该技术操作比较简单,耗时少,检出限低且准确 度高,萃取过程中无需使用有机溶剂,同时避免了 SPE 容易堵塞和产生沟流等缺点。王丹华等^[17]利 用新型固相微萃取涂层准确检测了水中8种多环芳 烃。顶空固相微萃取(HS - SPME)实现了将采集、 进样萃取及分析过程一体化,无需溶剂,大幅提高了 检测效率。Kristiana 等^[18]在检测饮用水中含氮消 毒副产物时使用了 HS - SPME 方法,检出限在 0.9 ~80ng/L;余胜兵等^[19]使用 HS - SPME 法对饮用水 中单个 TCA 进行富集,取得了较好的检出效果。

水体中 CAs 一般是以多种痕量同时存在,建立 水中 CAs 的检测方法是分析水中异味物质来源的 基础。对于 CAs 的检测方法,已有气相色谱 - 质谱 法(GC - MS)^[20-23]、气相色谱 - 原子发射光谱联用 技术(GC - AES)^[24]和生物传感器法^[25],其中 GC -MS 的定性能力强,在浓度较低时仍有较好的响应 值^[26],同时该方法也具有较好的选择性^[27-29]。但 已有的研究大多是以单个 CAs 为目标物,没有给出 同时对多种 CAs 类物质的最佳检测条件。本文在 前人研究的基础上,考察了 HS - SPME 对多种 CAs 的富集效果,首先采用 HS - SPME 对水中目标物质 进行萃取,再用 GC - MS 对萃取物质进行检测,建立 了湖库水中 12 种 CAs 同时测定的检测方法。研究 结果可为后续 CAs 及水体中痕量物质的检测提供 技术条件参考。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

气相色谱 - 质谱仪(6890GC/5975MS, Agilent 公司,美国);色谱柱 DB - 5MS(30m × 0.25mm × 0.25μm, Agilent 公司,美国)。萃取头包括:CAR/ PDMS(85μm 羧乙基/聚二甲基硅氧烷, Supelco 公 司,美国);50/30μm DVB/CAR/PDMS(1cm,57328 - U, Supelco,美国); PA(85μm, 57305, Agilent 公司,美国)。PC - 420D 数字型磁力加热搅拌装置 (Corning 公司,美国);15mL 固相微萃取专用样品瓶 (Supelco 公司,美国)。

电子天平(称重范围 220g;精度 0.01mg, Sartorius 公司,德国);马弗炉(余姚市亚星仪器仪表 有限公司)。

1.2 标准样品和溶液配制

12 种 CAs 标准样品(纯度 ≥ 98%, Dr. Ehrenstorfer 公司,德国);甲醇为农残级(J. T. Baker 公司,美国);氯化钠为分析纯(国药集团化学试剂 有限公司),使用前置于 400℃的马弗炉中烘干 2h, 干燥器中密闭保存、备用;超纯水(经 Milli – Q 系统 纯化,电阻率为 18.2M Ω ・cm)。

分别称取 1mg(精确到 0.01mg)的 3 - 氯苯甲

醚(3-CA)、4-CA、2-CA、2,6-CA、3,5-氯苯 甲醚(3,5-CA)、2,4-CA、2,3-氯苯甲醚(2,3-CA)、2,4,6-TCA、2,3,6-TCA、2,3,4-三氯苯甲 醚(2,3,4-TCA)、五氯苯甲醚(PCA)固体标准物 质,以甲醇溶解定容至100mL,得到上述11种物质 的标准溶液(10mg/L)。2,3,5,6-四氯苯甲醚 (2,3,5,6-TeCA)为液体标样(10mg/L)。

准确量取上述 11 种 CAs 的混合标准溶液和 2,3,5,6-TeCA的标准溶液各 1mL 于 100mL 容量 瓶中,用甲醇定容至 100mL,配制成 100µg/L 的 12 种 CAs 的混合标准溶液,摇匀置于 4℃冰箱,避光保存。

1.3 样品前处理

取 10mL 标准溶液于 15mL 萃取瓶(Supelco) 中,加入 3.5g 氯化钠和磁性搅拌子(PTFE 包覆, 2mm×10mm),拧紧瓶盖(衬有 PTFE 瓶垫),对磁力 搅拌器(转速为 1150r/min)进行升温,待水浴温度 达到恒定 90℃时,将萃取瓶置于水浴中,使瓶身 2/3 的深度没入水中,并将附有 85µm CAR/PDMS 萃取 纤维的手动萃取针插入瓶内(距水面约 0.5mm),萃 取 40min,立即转移至 GC 进样口,于 300℃下解吸 附 2min。由保留时间、特征离子定性,外标法定量。

1.4 气相色谱 - 质谱条件

GC 条件:载气为高纯氦气,纯度不小于 99.999%,恒流模式,流速1.5mL/min;进样方式为 不分流进样;升温程序初始温度50℃,保持1min,以 5℃/min 升温至180℃,保持1min,以20℃/min 升温 至285℃;解吸时间2min;进样口温度300℃。

MS条件:采用选择性离子扫描模式(SIM)下无 分流进样方式进行检测,电子轰击源(EI);电子能 量为70eV;离子源温度为230℃;传输杆温度为 250℃;溶剂延迟9min;扫描时间为9.0~33.25min。

1.5 质量控制

实验玻璃器皿依次用洗漆剂、重铬酸钾洗液浸 泡、自来水、去离子水漂洗,再用烘箱烘干,使用前分 别用甲醇、丙酮、二氯甲烷润洗。其中每隔 10 个样 品添加一个溶剂空白和程序空白,避免背景污染,在 探索每种因素对萃取效率的影响时,每组实验重复 三次以降低实验误差。在优化后的仪器条件下,各 物质色谱峰可以良好分离。12 种物质在1~50ng/L 范围内线性均良好,能够用于定量,以3 倍信噪比 (S/N)时的浓度为检出限,其中 CAs 在水中的检出 限为0.045~0.185ng/L,相关系数≥0.9978。使用 基质加标法测定样品中的回收率,样品回收率为 95.5%~115.1%,相对标准偏差(RSD)≤13.02%。

2 结果与讨论

对于 HS - SPME 来说,在萃取头涂层一定的条件下,目标化合物的吸附量主要取决于两相的分配 系数、目标物的传质速率和顶空体积等因素^[30]。本 文分别对转子转速、萃取温度、萃取时间、离子浓度 (氯化钠的用量)等条件进行优化。

2.1 萃取条件优化

2.1.1 SPME 萃取头的选择

不同的分析物具有不同的挥发性、极性和分子 量,在萃取时要尽可能多的吸附不同的目标物质,同 时目标物质又能在热解析时快速脱离萃取涂层^[31]。 本实验对不同的萃取头物化性质及应用范围进行比 较,主要考察了三种常用萃取头:CAR/PDMS、DVB/ CAR/PDMS、PA 的萃取效果。在温度为 80℃、0.35 g/mL离子浓度、顶空固相微萃取 40min 条件下,对 混合标准溶液进行萃取分析,结果见图1。从实验 数据看出,三种萃取头响应值大小并没有很明显的 分布规律,CAR/PDMS 萃取头对一氯和二氯苯甲醚 响应均值大于 5000, DVB/CAR/PDMS 萃取头对应 响应均值大于4000,两种萃取头对三、四及五氯苯 甲醚萃取响应值明显降低,PA 萃取头则更低。这与 目标物质随分子质量增加挥发性降低有关。 CAR/PDMS主要用于挥发性物质、胺类、硝基芳香类 化合物的萃取; DVB/CAR/PDMS 主要用于具有香 味的挥发性化合物;PA 萃取头主要用于极性较强的 挥发性物质。CAR/PDMS采用多孔渗水,是一种聚 合体材料,对极性和非极性化合物有较强的吸附能 力。在以往研究中,魏魏等^[32]在对水中包括 CAs 在 内的多种嗅味物质进行测定时选用了 CAR/PDMS 作为萃取头,对目标物质的吸附能力强,萃取效率 高,故后续分析实验均使用 CAR/PDMS 萃取头。

2.1.2 萃取温度优化

体系温度影响到整个萃取过程中的热力学和动力学。在一定温度下溶液体系达到气液平衡,气相组成与样品原来组成成正比关系。随体系温度升高,气相中目标分析物浓度变大,有利于纤维的吸附。但温度过高会降低分配系数,从而降低回收率^[33],因此需要对萃取温度进行优化。

取标准液 10mL 于 15mL 顶空瓶中,加入 3.5g 氯化钠,搅拌速率为 1150r/min,萃取时间 40min 条 件下。考察了萃取温度(20 ° 、40 ° 、60 ° 、80 ° 、 90 °)对 12 种 CAs 萃取效率的影响(图 2a)。当温 度从 20~60 ° 时,其响应值变化不大;当温度到达 80 ° 时响应值大幅增加,在 80 ° 之后其变化不明

— 726 —



图1 不同萃取头对萃取效果的影响



显,可能因为达到一定温度后,CAs发生了解析现 象。从图中的变化趋势可以看出温度大于80℃后, 大部分目标物质响应值都有所上升,而4-CA、 2-CA、2,6-DCA及2,4,6-TCA的响应值有少许下 降,可能原因是温度过高导致热解析,使目标物质从 萃取纤维上脱落下来,进而降低萃取效率。参考以往 研究,余胜兵等^[19]对水中嗅味物质研究中,选择萃取 温度为70℃;徐振秋等^[34]在测定饮用水中嗅味物质 时萃取温度为60℃。对于 CAs 可能随着 CAs 物质相 对分子质量的增加,对萃取温度的要求明显提升。因 此,为了充分萃取目标物质,选择萃取温度为80℃。

2.1.3 离子强度优化

样品中加入盐后,盐在水中电离出的离子占据 了有机物周围的水分子,降低了目标物质的溶解度, 使得目标物分子较多地挥发至顶部空间,从而有利 于 CAs 在萃取头上的吸附,提高了方法灵敏性^[35]。 本研究中选择 NaCl 增加离子浓度。在 15mL 的顶 空瓶中加入 10mL 标准溶液,萃取温度为 80℃,萃取 时间选择 40min,搅拌速率为 1150r/min。考察 NaCl 加入量(0、0.10、0.20、0.35、0.40g/mL)对 12 种 CAs 萃取效率的影响(图 2b)。结果表明,随着 NaCl 加入量的增加,大部分目标物的峰面积先减小再增 大后变化不明显。开始峰面积减小是由于加入少量 NaCl 对 CAs 的竞争吸附;然后峰面积增大是由于盐 析效应;最后峰面积变化不明显是由于 NaCl 在水中 溶解趋于饱和,盐析效应减小,此外过高的离子强度 对 CAs 分子竞争吸附的同时,也会破坏 CAs 的理化



图 2 萃取温度(a)、离子浓度(b)、萃取时间(c)和搅拌速度(d)对萃取效率的影响

Fig. 2 Effect of extraction temperature(a), ion concentration(b), extraction time(c) and mixing speed(d) on extraction efficiency

— 727 —

性质,从而降低 CAs 的传质速率^[36],影响萃取效率。 离子浓度为 0.35g/mL 时,达到饱和,各目标物的峰 面积最大,这与宋荣娜等^[37]采用相同的方法测定水 中异味物质时得出的最优离子浓度一致,所以本实 验选择离子浓度为 0.35g/mL。

2.1.4 萃取时间优化

萃取时间是判定待测物在基质和固定相之间达 到平衡的重要因素,选择合适的时间不仅能提高萃 取效率,还能减少样品由于长时间处于萃取环境中 而带来的纯度的降低,时间太短,萃取不完全,时间 过长,会延长分析时间,降低工作效率,萃取时间过 长,还可能发生目标物的脱附^[38]。本研究考察10、 20、30、40、50min不同萃取时间对12种CAs 萃取效 率的影响(图2c)。结果表明:10~40min,随萃取时 间增加,峰面积增加;40~50min,峰面积略有下降, 相似的趋势在以往相关研究中也有被发现^[39],萃取 过程中基质和固定相之间需达到同一动态平衡状 态,同一平衡状态不会对 SPME 的定量造成影响,同 时考虑到对目标物质的充分萃取,故选定萃取时间 为40min。

2.1.5 搅拌速率优化

对样品的搅拌有助于目标物和涂层间的传质, 使样品均匀,增加萃取针和目标物的接触,提高萃取 效率,同时还可以促进 NaCl 的溶解,使平衡时间缩 短。本研究考察了搅拌速度 0、200、400、600、800、 1150r/min 对 12 种 CAs 萃取效率的影响(图 2d)。 结果表明,随搅拌速率增加,响应值亦增加,当达到 仪器最大搅拌速度时,萃取效率也最高,本次实验没 有对后续搅拌速度进行对比分析,这一趋势与马康 等^[40]的研究结果一致,同时考虑到萃取纤维易变形 问题,因此选定 1150r/min 为实验最优搅拌速度。

2.1.6 样品体积优化

在萃取温度不变的情况下,体系的平衡常数维持不变^[41]。样品量一定时气相与液相的相比相同,因此样品体积是影响分析结果的重要因素之一。减小样品体积,可以增大顶空体积,使 CAs 在两相间的分配平衡偏向顶空气相,使更多的 CAs 挥发至顶空;然而顶空体积过大,也会造成 CAs 浓度的稀释, 使萃取效率降低^[42]。普遍认为,在萃取温度不变的情况下,随着顶空体积变小,萃取效率一般会变高。 本研究考察了在 15mL 样品瓶中加入 4、6、8、10mL 标准液对 12 种 CAs 萃取效率的影响(图 3)。结果 表明,样品体积在4~6mL时,随样品量的增加,峰 面积迅速增大;在样品体积为6~10mL时,峰面积 也在增加,但增加的幅度较小。当样品量高于10mL 时,可能会导致萃取纤维接触水相,破坏萃取纤维, 故选择样品量为10mL。



图 3 样品体积对萃取效率的影响



2.2 方法技术指标

2.2.1 检出限

本实验采用顶空固相微萃取技术,其中确定的 最优萃取条件为萃取时间40min,离子浓度 0.35g/mL,萃取温度80℃,样品用量10mL(15mL 瓶),解析时间2min。将100µg/L的混合标准母液 稀释为1、5、10、20、50ng/L的5种浓度12种物质的 混合标准水样,在优化后的仪器条件下,各物质色谱 峰可以良好分离。12种物质在1~50ng/L范围内 线性良好,相关系数在0.9978以上。当置信水平为 99%时,以3倍信噪比(S/N)时的浓度为检出限 (表1)。毛敏敏等^[6]采用固相微萃取法对水样中 TCA进行检测的检出限为0.24ng/L,本实验采用顶 空固相微萃取TCA的检出限均小于0.185ng/L。

2.2.2 准确度和精密度

准确度是指测定结果与真实值之间接近的程度,常用回收率评价方法的准确度,用相对标准偏差评价方法的精密度^[43]。依据样品加标回收率原理,用10、50ng/L两种组分混合标准溶液进行加标实验。按上述优化的萃取方法和仪器条件进行回收率实验,每个水平重复6次,结果见表2。表中对12种目标分析物进行回收率及相对标准偏差(RSD)

衣」 氯本甲醚的线性天杀相力法检出	邗根
-------------------	----

Table 1 Linear relationship and detection limits of CAs

目标分析物	保留时间 (min)	特征离子			线性范围 (ng/L)	相关系数 (R ²)	方法检出限 (ng/L)
3 – CA	10.370	142.0	98.9	111.9	1~50	0.9990	0.120
4 – CA	10.691	142.0	98.9	111.9	1~50	0.9978	0.125
2 – CA	11.051	142.0	127.0	126.9	1~50	0.9991	0.129
2,6 – DCA	13.240	176.0	134.8	177.9	1~50	0.9990	0.074
3,5 – DCA	14.629	176.0	134.8	177.9	1~50	0.9992	0.068
2,4 – DCA	15.682	176.0	134.8	177.9	1~50	0.9991	0.064
2,3 – DCA	16.532	176.0	134.8	177.9	1~50	0.9987	0.057
2,4,6 – TCA	16.775	210.0	168.8	211.8	1~50	0.9989	0.185
2,3,6 – TCA	17.907	211.8	211.8	211.8	1~50	0.9997	0.132
2,3,4 – TCA	21.212	211.8	211.8	211.8	1~50	0.9982	0.106
2,3,5,6 – TeCA	21.618	202.8	230.8	245.9	1~50	0.9999	0.086
PCA	26.009	264.6	277.6	281.8	1~50	0.9980	0.045

表 2 氯苯甲醚的回收率及相对标准偏差

Tal	ble	2	Recoveries	and	relative	standard	deviations	of	CAs	
-----	-----	---	------------	-----	----------	----------	------------	----	-----	--

미는사내에	加标浓度	检出浓值	平均回收率	RSD
目怀分竹物	(ng/L)	(ng/L)	(%)	(%)
2 64	10	10.77	107.7	10.73
3 – CA	50	50.51	101.0	0.46
4 . 6 4	10	11.51	115.1	7.56
4 – CA	50	47.82	95.6	4.13
2 64	10	9.55	95.5	8.96
2 – CA	50	48.91	97.8	3.26
	10	10.09	100.9	13.02
2,6 – DCA	50	49.93	99.9	0.51
2.5 DCA	10	10.38	103.8	7.90
3,5 – DCA	50	50.77	101.5	1.92
0.4 DC4	10	10.30	103.0	9.51
2,4 – DCA	50	49.12	98.2	3.04
	10	10.24	102.4	9.26
2,3 – DCA	50	49.91	99.8	0.46
	10	10.35	103.5	8.27
2,4,6 – ICA	50	50.08	100.1	0.29
	10	10.55	105.5	7.11
2,3,6 – ICA	50	49.99	100.0	0.46
0.0.4 TECA	10	10.37	103.7	1.57
2,3,4 – ICA	50	56.90	113.8	0.67
2256 704	10	9.93	99.3	11.25
2,3,3,0 - TeCA	50	49.36	98.7	0.25
DCA	10	10.14	101.4	2.57
PCA	50	56.17	112.3	1.87

分析,目标物平均回收率在95.5%~115.1%之间, 具有较好的准确度;RSD均值在5%以下,说明实验 的操作及仪器的精密度具有良好的可靠性。沈斐 等^[44]采用吹扫捕集结合GC-MS法测定饮用水中 嗅味物质时,加标回收率在71.0%~125.0%之间。 唐熙等^[45]使用甲醇超声萃取结合GC-MS测定软 木塞中土霉味物质的加标回收率在 88.4% ~ 97.6%之间。因此,本实验回收率(95.5% ~ 115.1%)表明该方法对于 CAs 的适用度更佳。

3 结论

本文针对湖库水体中 12 种 CAs 的 HS - SPME 萃取影响因素进行了优化,给出了最佳实验条件。 采用 HS - SPME 结合 GC - MS 法,实现了对水中 12 种 CAs 物质的同时、精确检测,提高了检测效率。 该方法的检出限、回收率及相对标准偏差均能满足 水体样品的检测要求,可以广泛地应用到水体样品 中 CAs 的检测。因实验中未考虑其他几种 CAs,后 续研究有必要探究其他几种物质对整个萃取检测过 程的影响。

以往研究只针对单个 CAs 为目标物,而实际水体中 CAs 是以多物质混合存在的,本研究能为后续 工作的开展以及水中痕量物质的检测提供很好的技术参考和实际应用潜力。

4 参考文献

- Fischer C, Fischer U. Analysis of cork taint in wine and cork material at olfactory subthreshold levels by solid phase microextraction [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1997, 45(6):1995 - 1997.
- [2] Polásková P, Herszage J, Ebeler S E. Wine flavor: Chemistry in a glass[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37 (11):2478 2489.
- [3] Ribéreau Gayon P, Glories Y, Maujean A, et al. Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

- Yu S, Xiao Q, Zhu B, et al. Gas chromatography mass spectrometry determination of earthy musty odorous compounds in waters by two phase hollow fiber liquid phase microextraction using polyvinylidene fluoride fibers
 [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1329 (3): 45 51.
- [5] Nystrom A, Grimvall A, Krantzrulcker C, et al. Drinking

 water off flavor caused by 2,4,6 trichloroanisole
 [J]. Water Science and Technology, 1992, 25 (2):
 241 249.
- [6] 毛敏敏,张可佳,张土乔,等.大体积浓缩-固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水样中6种典型嗅味物质[J].分析化学,2013,41(5):760-765.

Mao M M, Zhang K J, Zhang S Q, et al. Determination of six typical taste and odor compounds using large volume voncentration, solid phase micro – extraction and gas chromatography – mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(5):760–765.

- [7] Pizarro C, Pérez del Notario N, Súenz Mateo A, et al. A simple and sensitive vortex assisted liquid liquid microextraction method for the simultaneous determination of haloanisoles and halophenols in wines
 [J]. Talanta, 2014, 128:1 8.
- [8] Prescott J, Norris L, Kunst M, et al. Estimating a "consumer rejection threshold" for cork taint in white wine [J]. Food Quality and Preference, 2005, 16(4): 345-349.
- [9] 任敏,赵高峰,王晓燕,等.环境中氯苯甲醚类污染物研究进展[J].环境工程技术学报,2017,7(3):357-365. Ren M,Zhao G F,Wang X Y, et al. Research progress of chloroanisoles pollutants in the environment[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017,7(3): 357-365.
- [10] Lu X, Fan C, Shang J, et al. Headspace solid phase microextraction for the determination of volatile sulfur compounds in odorous hyper – eutrophic freshwater lakes using gas chromatography with flame photometric detection [J]. Microchemical Journal, 2012, 104: 26-32.
- [11] Cheng Y, Ekker M, Chan H M. Relative developmental toxicities of pentachloroanisole and pentachlorophenol in a zebrafish model (Danio Rerio) [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety,2015,112:7-14.
- International Standard Organization. Cork Stoppers— Determination of Releasable 2, 4, 6 - Trichloroanisole (TCA): ISO 20752—2007 [S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2007.
- [13] 孙静,王锐,尹大强.顶空固相微萃取 气质联用法
 730 —

同时测定城市水源水中的九种嗅味物质[J].环境化 学,2016,35(2):280-286.

Sun J, Wang R, Yin D Q. Simultaneous determination of nine taste and odor compounds in source water of Chinese cities by headspace solid phase micro – extraction combined with gas chromatography – mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35 (2):280 – 286.

- Bellar T A, Lichtenberg J J, Kroner R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters [J].
 Journal American Water Works Association, 1974, 66 (12):703 - 706.
- [15] 王园园,宋晓明,温玉娟,等. 固相萃取 衍生化 气相色谱 质谱联用测定不同水体中类固醇雌激素方法研究[J]. 岩矿测试,2017,36(5):519 528.
 Wang Y Y, Song X M, Wen Y J, et al. Determination of steroid estrogens in different water samples using SPE derivatization coupled with GC MS [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(5):519 528.
- [16] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Analytical Chemistry, 1990,62(19):2145-2148.
- [17] 王丹华,邢钧,吴采樱.用自制新型端羟基冠醚固相 微萃取涂层快速监测水中痕量多环芳烃[J].分析科 学学报,2003,19(2):109-112.
 Wang D H, Xing J, Wu C Y. Application of the novel benzon - 15 - crown - 5 sol - gel coating for solid phase microextraction in rapid determination of trace PAHs in water at nonequilibrium situatins[J]. Journal of Analytical Science,2003,19(2):109-112.
- [18] Kristiana I, Joll C, Heitz A. Analysis of halonitriles in drinking water using solid – phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A,2012,1225(1):45-54.
- [19] 余胜兵,朱炳辉,许瑛华,等. 顶空固相微萃取谱-气相色谱-质谱联用测定饮用水中6种致嗅化合物
 [J].分析试验室,2013,32(7):58-62.
 Yu S B, Zhu B H, Xu Y H, et al. Determination of six earthy musty odorous compounds in drinking water by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography mass spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2013,32(7):58-62.
- [20] Vestner J, Fritsch S, Rauhut D. Development of a microwave assisted extraction method for the analysis of 2,4,6 trichloroanisole in cork stoppers by SIDA SBSE GC MS[J]. Analytica Chimica Acta,2010,660 (1):76 80.
- [21] Pizarro C C, Súenz González N, Pérez del Notario,

et al. Development of a dispersive liquid – liquid microextraction method for the simultaneous determination of the main compounds causing cork taint and brett character in wines using gas chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromato – graphy A,2011,1218(12):1576 – 1584.

- [22] Martínez Uruñuela A, González Sáiz J M, Pizarro C. Optimisation of a headspace solid – phase microextraction method for the direct determination of chloroanisoles related to cork taint in red wine [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1056(1):49 – 56.
- [23] Pizarro C, Pérez del Notario N, González Sáiz J M. Multiple headspace solid – phase microextraction for eliminating matrix effect in the simultaneous determination of haloanisoles and volatile phenols in wines [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1166 (1):1-8.
- Yu S, Qin X, Zhu B, et al. Gas chromatography mass spectrometry determination of earthy musty odorous compounds in waters by two phase hollow fiber liquid phase microextraction using polyvinylidene fluoride fibers
 J. Journal of Chromatography A, 2014, 1329 (3): 45 51.
- [25] Apostolou T, Pascual N, Marco M, et al. Extraction less, rapid assay for the direct detection of 2, 4, 6 – trichloroanisole (TCA) in cork samples [J]. Talanta, 2014,125:336-340.
- [26] Chen X, Luo Q, Yuan S, et al. Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid – phase microextraction combined with gas chromatography – mass spectrometry [J]. Journal of Environmetal Sciences, 2013, 25(11):2313 – 2323.
- [27] 高松,邓银舟,李玉芹,等.闭合超声循环吹扫针捕集 动态提取-气相色谱法测定地下水中的4种有机磷 农药[J].岩矿测试,2015,34(4):480-486.

Gao S, Deng Y Z, Li Y Q, et al. Determination of organophosphorus pesticides in groundwater by gas chromatography coupled with closed ultrasound circulating purge needle trap [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4):480-486.

[28] 徐洁,鲜啟鸣.气相色谱-质谱法分析某阻燃剂生产 厂周边淡水鱼中的多溴联苯醚及其累积特征[J].岩 矿测试,2017,36(4):405-412.

Xu J, Xian Q M. Determination of polybrominated diphenyl ethers and bioaccumulation in freshwater fish surrounding a flame retardant manufacturing plant by gas chromatography – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4):405-412.

- [29] Giansante L, di Vincenzo D, Bianchi G. Classification of monovarietal Italian olive oils by unsupervised (PCA) and supervised (LDA) chemometrics [J]. Journal of Science of Food and Agriculture, 2003, 83 (9): 905-911.
- [30] Camino - Sánchez F J, Ruiz - García J, Zafra - Gómez desorption A. Development of а thermal gas – mass chromatography spectrometry method for quantitative determination of haloanisoles and halophenols in wineries' ambient air [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 13(5):259 - 266.
- [31] 吴采樱.固相微萃取[M].北京:化学工业出版社, 2012:85-107.
 Wu C Y. Solid Phase Microextraction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:85-107.
- [32] 魏魏,郭庆园,赵云云,等. 顶空固相微萃取 气质联用法测定水中7种致嗅物质[J]. 中国给水排水, 2014,30(18):131-135.
 Wei W, Guo Q Y, Zhao Y Y, et al. Simultaneous determination of seven fishy aldehydes in water samples using headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. China Water and Wastewater, 2014, 30(18):131-135.
- [33] 张哲琦,牟德华,李艳.优化 GC 检测 2,4,6-三氯苯 甲醚的萃取条件[J].食品工业科技,2014,35(24): 89-95.

Zhang Z Q, Mou D H, Li Y. Optimization of extraction conditions of 2,4,6 – trichloroanisole determination by gas chromatography[J]. Science and Technology of Food Industry,2014,35(24):89–95.

- [34] 徐振秋,张晓赟,徐恒省.顶空固相微萃取 气相色 谱 - 质谱法测定饮用水中 9 种嗅味物质[J].化学分 析计量, 2017,26(2):48 - 51.
 Xu Z Q, Zhang X Z, Xu H S. Detection of nine odor compounds in drinking water by headspace solid phase micro - extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry [J]. Chemistry Analysis and Meterage,2017,26(2):48 - 51.
- [35] Buchholz K D, Pawliszyn J. Optimization of solid phase microextraction conditions for determination of phenols [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(1):160 – 167.
- [36] Zalacain A, Alonso G L, Lorenzo C, et al. Stir bar sorptive extraction for the analysis of wine cork taint[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1033 (1): 173-178.
- [37] 宋荣娜,杨晓芳,吕明晗,等.HS-SPME-GC/MS同时测定污废水中多种 VOCs异味物质[J].环境化学, 2019,38(5):1047-1056.

Song R N, Yang X F, Lü M H, et al. Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HSSPME – GC/MS [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5):1047 – 1056.

- [38] 陈臣,李艳,牟德华.优化 GC 检测欧李酒香气成分的 萃取条件[J].食品工业科技,2014,35(6):81-86.
 Chen C, Li Y, Mou D H. Optimization extraction conditions for GC analysis of aromatic constituents in prunus humilis bunge wine[J]. Science and Technology of Food Industry,2014,35(6):81-86.
- [39] 范苓,秦宏兵,张晓赟.顶空固相微萃取 气相色谱/ 质谱法同时测定富营养化水体中9种异味物质[J].
 江南大学学报(自然科学版),2014,13(3): 355-359.

Fan L, Qin H B, Zhang X Z. Determination of nine off – flavor compounds in water by gas chromatography – mas spectrometry with headspace solid phase micro – extraction [J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition), 2014, 13(3):355 – 359.

[40] 马康,张金娜,何雅娟,等.顶空固相微萃取-气质联 用测定环境水样中7种痕量土霉味物质[J].分析化 学,2011,39(12):1823-1829.

> Ma K,Zhang J N, He Y J, et al. Determination of seven musty odor compounds in water by gas chromatography mass spectrometry with headspace solid phase micro – extraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011,39(12):1823 – 1829.

[41] Whitfield F B, Hill J L, Shaw K J. 2, 4, 6 - tribromoani-

sole: A potential cause of mustiness in packaged food
[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997,
45(3):889-893.

- [42] 赵英莲,牟德华,李艳,等. 顶空固相微萃取联合气相 色谱 - 质谱检测葡萄酒中 2,4,6 - 三氯苯甲醚[J]. 食品科学,2016,37(10):219-225.
 Zhao Y L, Mou D H, Li Y, et al. Optimization of headspace solid - phase microextraction coupled to gas chromatography - mass spectrometry for the determination of 2,4,6 - trichloroanisole in wine[J]. Food Science,2016,37(10):219-225.
- [43] 齐美玲. 气相色谱分析及应用[M]. 北京:科学出版 社,2012.
 Qi M L. Gas Chromatography Analysis and Application [M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [44] 沈斐,苏晓燕,许燕娟,等. 吹扫捕集 GC/MS 法测定 饮用水中致嗅物质[J]. 环境监测管理与技术,2010, 22(5):31-35.
 Shen F, Su X Y, Xu Y J, et al. Determination of odor materials in drinking water by GC/MS with purge and trap [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2010,22(5):31-35.
- [45] 唐熙,梁鸣,李小晶,等. 气相色谱 质谱法测定软木 塞中2种霉味物质[J]. 色谱,2012,30(7):733-737. Tang X, Liang M, Li X J, et al. Determination of two mouldy compounds in cork by gas chromatography - mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012,30(7):733-737.

Simultaneous Determination of 12 Chloroanisoles in Lake Reservoir Waters by Headspace Solid Phase Microextraction – Gas Chromatography – Mass Spectrometry

XIONG Mao - fu¹, REN Min¹, DU Yi¹, ZHAO Gao - feng², WANG Xiao - yan^{1*}

(1. College of Resources, Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China;

2. Information Center of the Ministry of Water Resources, Beijing 100053, China)

HIGHLIGHTS

- $(1)\ 12$ kinds of CAs in lake waters were extracted and detected simultaneously.
- (2) The CAs in the waters were preconcentrated by headspace solid phase microextraction, and the optimal extraction conditions for each factor were given.
- (3) GC MS had lower detection limits for CAs and more accurate analytical results.



ABSTRACT

BACKGROUND: Chloroanisoles (CAs) are odorous substances and can easily be found in surface waters. The CAs have been found in water environments worldwide. In the food chain, CAs are easily enriched and amplified. The toxicity increases with the number of chlorine atoms substituted. CAs in waters are trace substances which need to be preconcentrated before determination. Previous studies focused on the detection of individual substances.

OBJECTIVES: To establish a method which combines headspace solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry together, to simultaneously measure 12 CAs in waters.

METHODS: The conditions of extraction fiber, temperature, ionic strength, extraction time and stirring rate were compared and optimized in headspace solid phase microextraction. The optimal extraction conditions were confirmed by the results. Extraction temperature was 80°C, ionic strength was 0.35g/mL, extraction time was 40 minutes, stirring rate was 1150r/min, and sample volume was 10mL (15mL extraction bottle).

RESULTS: Quantitative analysis was performed by gas chromatography – mass spectrometry with selective ion scanning. The linear ranges of the method were 1 - 50 mg/L, and the recoveries were 95.5% - 115.1%. The detection limits were 0.045 - 0.185 mg/L and the relative standard deviation was less than 13.02%.

CONCLUSIONS: Compared with the solid phase extraction and the purge with trap method, this method has a lower detection limit and higher sensitivity of the sample concentration. Also, the precision of the experimental instrument is relatively better than other methods.

KEY WORDS: chloroanisoles; headspace solid phase microextraction; gas chromatography – mass spectrometry; extraction conditions