

超高效液相色谱-串联质谱法测定水中痕量双酚A

郁蕾, 尹燕敏, 顾海东, 秦宏兵
(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘要: 采用超高效液相色谱-串联质谱法测定水中痕量双酚A, 水样经预处理后, 以 BEH C₁₈ 超高效液相色谱柱分离, 在质谱电喷雾离子源负离子多反应监测模式下测定。方法在 0.200 μg/L ~ 10.0 μg/L 范围内线性良好, 相关系数 r 为 0.999 2, 方法检出限为 0.06 μg/L, 空白及实际样品加标回收率为 87.4% ~ 114%, RSD 为 3.6% ~ 7.4%。

关键词: 双酚A; 超高效液相色谱-串联质谱法; 水质

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)02-0037-02

Determination of Bisphenol A in Water Samples by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

YU Lei, YIN Yan-min, GU Hai-dong, QIN Hong-bing
(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: A rapid analytical method for determination of bisphenol A (BPA) in water samples was developed. Water samples were pretreated and then analyzed by ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) in multiple reaction monitoring mode via negative electrospray ionization with BEH C₁₈ column (1.7 μm 2.1 mm × 50 mm) using acetonitrile and water as mobile phase in a gradient elution mode. The limit of determination was 0.06 μg/L. The average recoveries of blanks and real samples were at the range of 87.4% ~ 114% for the spiked levels of 0.200 μg/L and 10.0 μg/L. The relative standard deviations (RSDs) of spiked samples ($n=6$) were at the range of 3.6% ~ 7.4%.

Key words: Bisphenol A; Ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; Water quality

双酚A (BPA) 主要用于生产环氧树脂、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等, 该物质能影响生物体的内分泌系统^[1-2], 许多研究已经将 BPA 定为内分泌干扰物, 它的危害日益引起人们关注。为了更好地评价 BAP 对生态系统的影响, 选择对其进行快速、灵敏和高效分析的方法显得尤为重要。

测定 BAP 的传统方法有高效液相色谱法 (HPLC) 和气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[3]。液相色谱-串联质谱近年来发展迅速, 该方法灵敏度高, 可最大限度避免假阳性, 更能有效排除干扰, 进行快速、准确的测定^[4-5]。今采用超高效液相色谱-串联质谱法测定水体中痕量 BPA, 并应用于东太湖流域实际水样的测定, 对方法的精密度和准确度进行评价, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪 (UPLC-XEVO-TQMS), 色谱柱: UPLC BEH C₁₈ (1.7 μm 2.1 mm × 50 mm) 美国 Waters 公司。

1.00 g/L 的 BPA 标准溶液, Dr. Ehrenstorfer GmbH; 甲醇、乙腈 (色谱纯), 德国 Merck 公司。试验用水为蒸馏水或去离子水。

1.2 仪器条件

收稿日期: 2013-10-09; 修订日期: 2013-12-15

基金项目: 江苏省环保科研课题基金资助项目 (201128); 江苏省环境监测基金资助项目 (1006)

作者简介: 郁蕾 (1980—) 女, 江苏苏州人, 工程师, 本科, 从事环境有机污染物的监测与研究。

色谱条件: 柱温 40 °C; 流动相梯度洗脱程序: 初始为水 (60%) 和乙腈 (40%), 2.5 min 水 (10%) 和乙腈 (90%), 3.0 min 乙腈 (100%) 保持 0.5 min; 流动相流量 0.4 mL/min。

质谱条件: 离子源为负离子电喷雾离子源 (ESI⁻), 采用多反应监测 (MRM) 模式。去溶剂气为氮气 (纯度 >99.99%), 流量 13.5 L/min; 碰撞气为氩气 (纯度 >99.99%), 流量 0.15 mL/min。

1.3 水样采集及处理

采集前用水样将棕色玻璃磨口瓶洗涤二三次, 在瓶内注满水样赶出空气, 塞紧瓶塞, 尽快分析。如不能立即测定则需置于冰箱中 4 °C 下保存, 7 d 内分析完毕。

水样经 0.2 μm 滤膜过滤后, 移取 6.00 mL, 用甲醇定容至 10.0 mL, 直接进样测定, 进样体积为 5 μL。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

质量浓度为 1 mg/L 的标准样品经超高效液相色谱分离, 目标化合物以 Infusion 方式被引入三重四级杆质谱, 利用 MassLynx 软件 IntelliStart 功能自动选择子离子和优化锥孔电压、碰撞电压等参数。母离子 (m/z) 227.2, 子离子 (m/z) 93.1、133.2、212.2, 碰撞电压 24 V; 定性离子 (m/z) 133.2, 碰撞电压 24 V; 定量离子 (m/z) 212.2, 碰撞电压为 20 V。驻留时间 0.07 s, 锥孔电压 38 V。

2.2 标准曲线的绘制

用 40% 的甲醇水溶液将 BPA 标准溶液稀释成 0.200 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L 的标准系列, 并在 1.2 条件下测定。以特征定量离子的峰面积为纵坐标, 对应的质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线。回归方程为 $y = 660x + 37.4$, 相关系数 r 为 0.999 2。

2.3 方法检出限

以 2~5 倍基线噪声响应对应的质量浓度进行空白加标 (加标量为 0.200 μg/L), 计算 7 个测定结果的标准偏差 s 为 0.018 μg/L, 检出限按 $MDL = 3.143 \times s$ 计算, 得到检出限为 0.06 μg/L。

2.4 精密度与准确度

对实际饮用水源地水样进行加标回收试验, 结果见表 1。实际水样加标的总离子流见图 1。由表 1 可见, 回收率为 87.4%~114%, 测定结果的 RSD

为 3.6%~7.4%, 说明该方法的精密度、准确度良好。

表 1 空白及实际样品加标回收试验结果 ($n=6$)

Table 1 The recoveries of spiked bland and real samples

($n=6$)

序号	本底值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	测定均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
1(空白)	—	1	0.874	87.4	6.9
	—	5	5.08	102	3.8
2	—	1	1.14	114	7.4
	—	5	4.89	97.8	5.7
3	—	1	1.09	109	7.0
	—	5	4.65	93.0	3.6

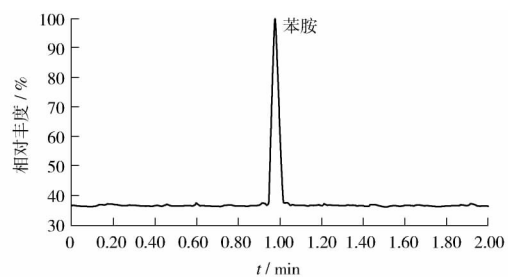


图 1 实际水样加标 (1.00 μg/L) 总离子流

Fig. 1 The total ion current chromatogram of spiked real samples

3 结语

采用超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法对水中 BPA 快速分析, 并对方法的回收率、精密度及检出限进行了验证, 结果令人满意。样品的前处理操作简便, 测定快速, 适用于地表水中痕量 BPA 的检测。

[参考文献]

- [1] 张奎文, 叶赛, 那广水, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定环境水体中双酚 A、辛基酚、壬基酚 [J]. 分析试验室, 2008, 27(8): 62-66.
- [2] 李延, 胡双庆, 尹大强, 等. 11 种取代酚类内分泌干扰活性的初步筛选与评价 [J]. 环境化学, 2003, 22(4): 385-389.
- [3] 李鱼, 刘建林, 王晓丽, 等. 分散液-液微萃取/高效液相色谱法测定水样中的痕量双酚 A [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(11): 2142-2148.
- [4] 顾海东, 尹燕敏, 秦宏兵. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法测定水中喹诺酮类抗生素 [J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3): 34-37.
- [5] 宋俊密, 丁海霞, 段爱玲, 等. 高效液相色谱-电喷雾电离质谱法测定地表水中微囊藻毒素 [J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(6): 65-67.