

# 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 C<sub>18</sub>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 C<sub>18</sub> 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<sup>[1-2]</sup>,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)<sup>[3]</sup>。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<sup>[4-5]</sup>。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 C<sub>18</sub>(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<sup>-</sup>),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

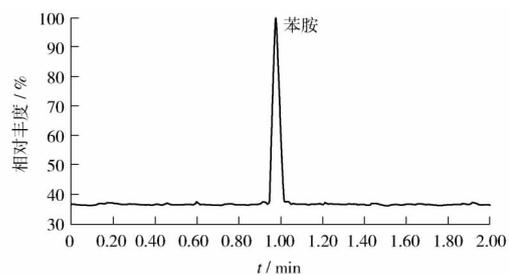


图 1 实际水样加标(1.00 μg/L)总离子流

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.