

离子阱飞行时间串联质谱分析检测塑料制品中四种有害物质

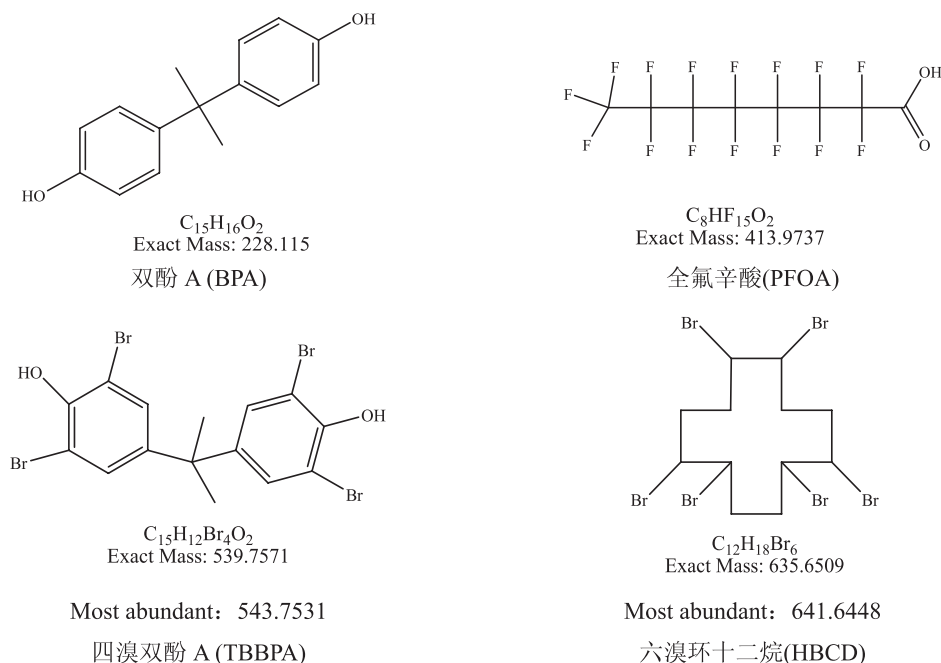
LCMS-IT-TOF-017

摘要：本文建立了液相色谱-离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)联用分析塑料制品中双酚A，四溴双酚A，全氟辛酸和六溴环十二烷的方法。采用丙酮为萃取溶剂，加速溶剂萃取的前处理方法。以甲醇和水为流动相，电喷雾离子化方式负离子模式检测，化合物的[M⁻H]提取离子流色谱图作为定量分析用。

关键词：液相色谱-离子阱飞行时间串联质谱 双酚A 四溴双酚A 全氟辛酸 六溴环十二烷

双酚A(BPA)，四溴双酚A(TBBPA)，全氟辛酸(PFOA)和六溴环十二烷(HBCD)是塑料制品中可能会含有的有害物质，挪威PoHS(Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products)草案中已经将这四种物质列入公开禁用的18类有害物质名单中。双酚A (bisphenol A, BPA)是一种重要的化工原料，主要用于生产环氧树脂、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等材料，用作酚醛树脂、杀菌剂、抗氧化剂、聚氯乙烯、染料等化工产品中的稳定剂。四溴双酚A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)和六溴环十二烷(HBCD)广泛用作合成材料中的阻燃剂，双酚A和四溴双酚A均广泛存在于塑料制品中。BPA和TBBPA是环境内分泌干扰物，并能在环境和生物体内积累，对环境和生物产生严重的影响。六溴环十二烷毒性较大，在190℃以上转化为溴化氢变得剧烈。溴化氢蒸汽的危害会更为显著。全氟辛酸是一类新的持久性有机污染物，其中最受关注的是全氟辛酸，作为表面活性剂用于工业中，这类物质具有生物累积和生物放大作用，同样被列入排斥化合物名单。

本文使用岛津LCMS-IT-TOF(液相色谱-离子阱飞行时间串联质谱仪)对四种物质同时进行分析，并且以电喷雾离子化方式负离子模式定量分析检测塑料制品有害物质含量。四种物质的结构式和分子式如图1。



材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂：甲醇和纯水，HPLC级

仪器：Shimadzu LCMS-IT-TOF，包括LC-20AD×2(输液泵)，SIL-20ACHT(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，SPD-M20A(二极管阵列检测器)，DGU-20A3(在线脱气机)，CBM-20A(控制器)，LCMS-IT-TOF(液相色谱 – 离子阱飞行时间串联质谱仪)，LCMSsolution Ver. 3.6(色谱工作站)。

1.2 色谱质谱条件

色谱柱：Inertsil ODS-SP，150 mmL×2.0 mm I.D.，5 μm；流速：0.25 mL/min；柱温：40℃；

流动相：水/甲醇(15/85，A/B，V/V)

梯度洗脱：

时间	单元	操作	值
0.00	Pumps	B.Conc	85
1.50	Pumps	B.Conc	95
5.50	Pumps	B.Conc	95
5.51	Pumps	B.Conc	85
12.00	Controller	Stop	

质谱：离子化模式ESI(-)，扫描范围m/z 200~700。雾化气流速1.5 L/min，干燥气流速12 L/min，CDL温度200℃，Heater Block温度200℃，检测器电压1.70 kV，自动调谐优化电压，外标法校正质量数。进样体积：3 μL

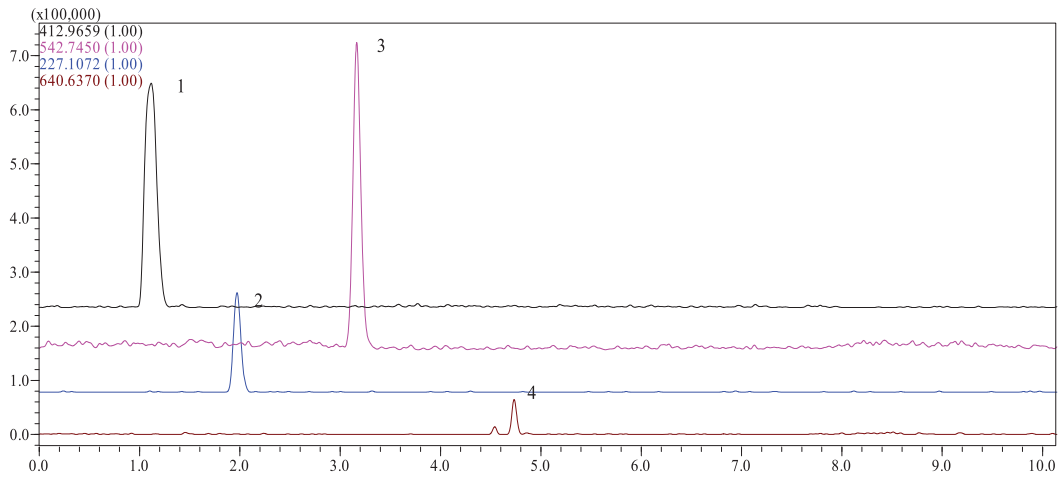
1.3 样品前处理

取塑料样品2 g，剪碎成5 mm×5 mm，放入加速溶剂萃取装置的萃取罐，用丙酮溶剂进行高温高压浸泡，循环萃取3次，每次循环10 min。从60 mL丙酮萃取液中取10 mL进行浓缩，浓缩后用1 mL甲醇复溶，甲醇复溶液经0.22 μm有机相滤膜过滤，滤液供分析。

结果与讨论

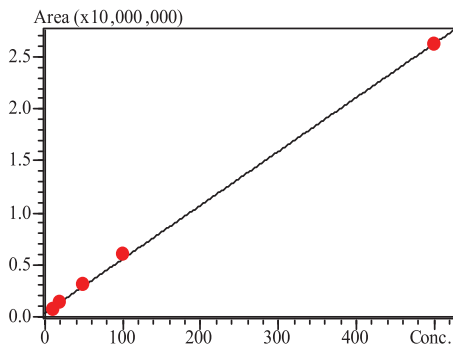
2.1 色谱图与标准曲线

以甲醇为溶剂，配制四个物质的混合标准品溶液。PFOA，BPA和TBBPA标准溶液浓度分别为10 μg/L，20 μg/L，50 μg/L，100 μg/L和500 μg/L。HBCD标准溶液浓度分别为25 μg/L，50 μg/L，125 μg/L，250 μg/L和1250 μg/L。标准品溶液质量色谱图如2所示。质量色谱图都是[MH]⁻的提取离子流色谱图。PFOA m/z 412.9659；BPA m/z 227.1072；TBBPA m/z 542.7450；HBCD m/z 640.6370。



(1=PFOA, 2=BPA, 3=TBBPA, 4=HBCD,)

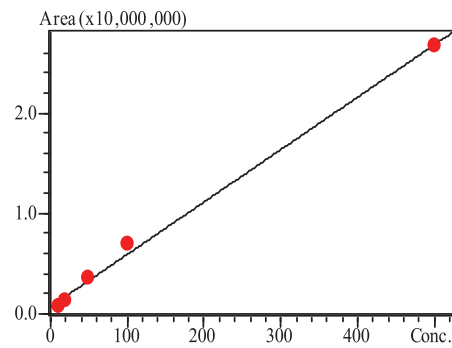
图 2 50 µg/L PFOA, BPA 和 TBBPA 及 125 µg/L HBCD 标准品溶液的质量色谱图, 四个物质的标准曲线分别如下(Y为峰面积, X为浓度):



TBBPA 标准曲线

$$Y=51,792.10X+397,019.1$$

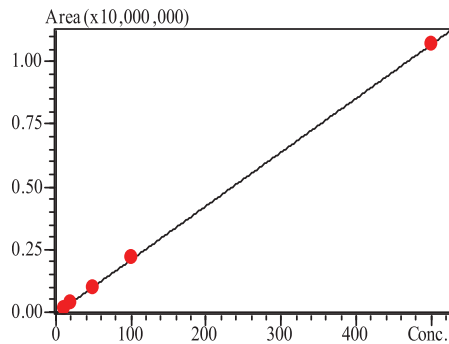
$$R=0.9997$$



PFOA 标准曲线

$$Y=52,114.07X+74,402.7$$

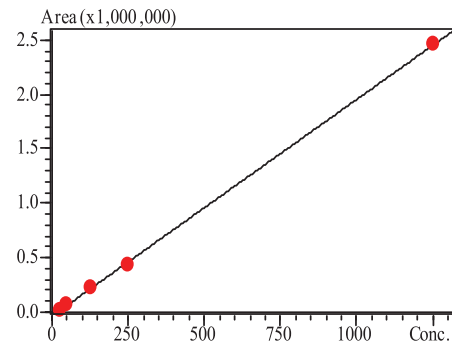
$$R=0.9984$$



BPA 标准曲线

$$Y=21,469.32X-53,612.83$$

$$R=0.9999$$



HBCD 标准曲线

$$Y=1,989.044X-35,580.97$$

$$R=0.9999$$

PFOA, BPA和TBBPA的检出限为1 µg/L, HBCD检出限为6 µg/L。

2.2 重现性数据

取浓度为50 µg/L全氟辛酸, 双酚A, 四溴双酚A和125 µg/L六溴环十二烷的标准溶样, 连续进样5次, 重现性结果如表1-4所示。

表1 PFOA 保留时间与峰面积的重现性

	保留时间(min)	峰面积
1	1.115	3597575
2	1.134	3503950
3	1.125	3637645
4	1.135	3645214
5	1.125	3670137
平均	1.127	3610904
RSD	0.72(%)	1.81(%)

表2 BPA 保留时间与峰面积的重现性

	保留时间(min)	峰面积
1	1.968	645096
2	1.979	637002
3	1.970	624796
4	1.967	629677
5	1.971	646252
平均	1.971	636565
RSD	0.24(%)	1.48(%)

表3 TBBPA 保留时间与峰面积的重现性

	保留时间(min)	峰面积
1	3.108	3117645
2	3.137	3173504
3	3.108	3183319
4	3.123	3156985
5	3.125	3207699
平均	3.120	3167830
RSD	0.40(%)	1.06(%)

表4 HBCD 保留时间与峰面积的重现性

	保留时间(min)	峰面积
1	3.108	3117645
2	3.137	3173504
3	3.108	3183319
4	3.123	3156985
5	3.125	3207699
平均	3.120	3167830
RSD	0.40(%)	1.06(%)

由表1-4结果可见, 本方法测定PFOA, BPA, TBBPA和HBCD时重现性结果良好。

2.3 样品谱图结果

实际样品谱图结果见下图

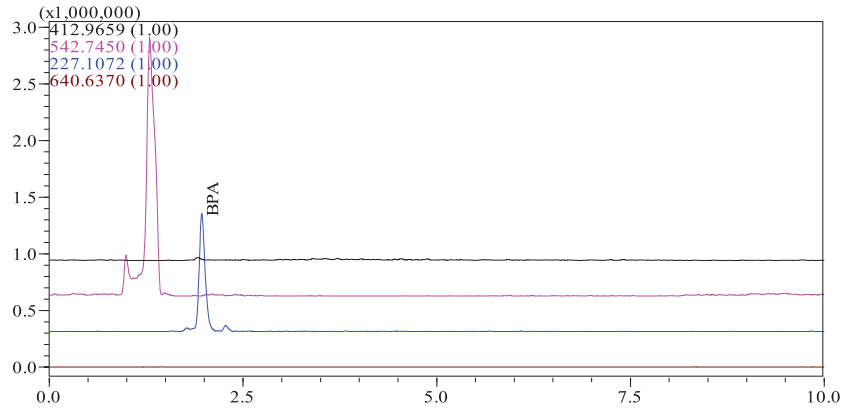


图 3. 实际样品中 PFOA, BPA、TBBPA 和 HBCD 的提取离子流色谱图

该样品含有双酚A 274 $\mu\text{g/L}$ ，不含全氟辛酸，四溴双酚A和六溴环十二烷。

■ 结论

岛津LCMS-IT-TOF仪器可以同时分析检测全氟辛酸，双酚A，四溴双酚A和六溴环十二烷。利用四种物质的[M-H]提取离子流色谱图进行定量分析并建立标准曲线，此方法可以对塑料制品经加速溶剂萃取后的样品进行检测。