

三重四极杆质谱测定环境水中的四溴双酚 A

LCMSMS-048

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境水中四溴双酚 A 的方法。样品经液液萃取，超高效液相色谱 LC-30A 分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 外标法进行定量分析。四溴双酚 A 在 5~200 μg/L 浓度范围内线性良好，相关系数可达 0.9995；对 5 μg/L、50 μg/L 和 100 μg/L 标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%，仪器精密度良好；参照标准 HJ168 进行检出限测试，本方法的检出限为 1.33 ng/L，定量限为 5.31 ng/L；平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品 2 份，回收率分别为 93.49% 和 83.10%，方法可靠。

关键词：四溴双酚 A 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球用量最大的一种溴代阻燃剂。主要用于纺织、家电以及工业产品中降低其燃烧性能。随着工业的发展含 TBBPA 的产品的使用越来越广泛，而在这些产品的生产、使用和废弃过程中 TBBPA 均可能进入环境，对环境物种产生毒性作用。2010 年 12 月 TBBPA 在欧盟化学品注册、评估、许可和限制制度 (REACH) 下注册，2011 年 6 月开始实施。目前为止，我国暂无检测环境水中 TBBPA 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用，建立了快速准确测定地表水中 TBBPA 的方法，供相关检测人员参考。

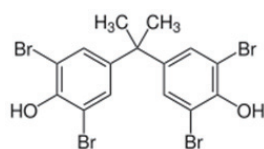


图 1 四溴双酚 A 结构图

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A₃ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. × 50 mm L., 1.6 μm

流动相：A - 0.01% 氨水；B - 乙腈；A / B = 20 / 80 (v/v)

流速：0.4 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：40°C

洗脱方式：等度洗脱，

质谱条件

分析仪器：LCMS-8040

离子源：ESI，负离子扫描

离子源接口电压：-3.5 kV

雾化气：氮气 2.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250°C

加热模块温度：400°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：100 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 1

表 1 MRM 参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
TBBPA	542.70	448.00*	40.0	40.0	10.0
		419.75	40.0	35.0	26.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

称量 10.0 mg TBBPA 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈稀释得到 1 mg/L 的标准溶液, 用于 MRM 优化; 用 50% 甲醇水溶液将 1 mg/L 的标准溶液逐级稀释成浓度为 200, 100, 50, 10, 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液, 用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下:

将待测水样过滤后, 取 800 mL 于 1 L 的分液漏斗中, 加入 50 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集于 100 mL 细口瓶中。再加入 30 mL 二氯甲烷振荡萃取 30 min, 静置分层, 将下层液体收集, 合并。向萃取液中加入 3~5 g 无水硫酸钠, 振荡 1 min, 过滤, 收集滤液于 100 mL 旋蒸瓶中, 旋蒸至近干 (压力 250 hPa, 150 rpm, 40 $^{\circ}\text{C}$), 放通风柜中自然晾干, 加入 1 mL 甲醇溶解残渣, 过滤后进样。

结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的 MRM 色谱如图 2 所示, 定性离子占定量离子的 82.46%。

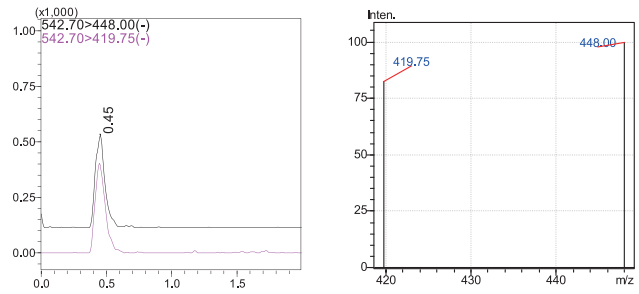


图2 10 $\mu\text{g/L}$ TBBPA 标准品的 MRM 色谱图 (左) 和质谱图 (右)

2.2 线性关系

浓度为 200, 100, 50, 10 和 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。TBBPA 在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 线性方程为 $Y = (120.953)X + (6.58518)$, 相关系数可达 0.9995。

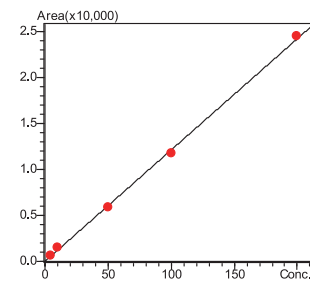


图3 TBBPA 的校准曲线

2.3 方法检出限和定量限

将浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 标准样品连续进 7 针, 对上述测定结果剔除离群值后, 将测定结果计算其标准偏差 S, 此时仪器检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143 = 1.06 \mu\text{g/L}$, 考虑到前处理过程样品浓缩了 800 倍, 本方法的检出限为 1.33 ng/L。参照标准 HJ168, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限, 定量限为 5.31 ng/L。测定结果如表 2 所示。

表2 TBBPA 的仪器检出限和定量限

名称	平行样 / ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差(S)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
TBBPA	5.73	6.47	5.64	5.66	5.89	6.12	6.35	4.09	0.33	1.06	4.25

2.4 精密度实验

对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%, 仪器精密度良好, 详细结果见表 3。

表3 保留时间和峰面积重复性结果

No.	5 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
1	646	0.45	5,557	0.45	11,630	0.46
2	636	0.45	5,718	0.45	11,651	0.45
3	637	0.45	5,677	0.46	11,499	0.46
4	665	0.45	5,655	0.45	11,335	0.45
5	694	0.44	5,667	0.45	11,458	0.46
6	721	0.45	5,739	0.45	11,441	0.46
Aver.	655.60	0.448	5654.80	0.452	11502.33	0.457
RSD%	3.72	0.91	1.05	0.90	1.04	1.13

2.5 样品回收率

平行制备浓度为 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品各 2 份，按照 1.3 步骤进行处理，考察方法回收率。加标样品的平均回收率结果如表 4 所示。

表4 空白水加标回收率结果

样品加标浓度	回收率(1)	回收率(2)	平均回收率
12.5 ng/L	88.18	98.80	93.49
125 ng/L	80.21	86.00	83.10

2.6 地表水样品

地表水取自上海某河水，水样品按照 1.3 步骤进行处理，进样测试，检测到微量的 TBBPA，定性离子占定量离子的 84.21%，与标准品相近。

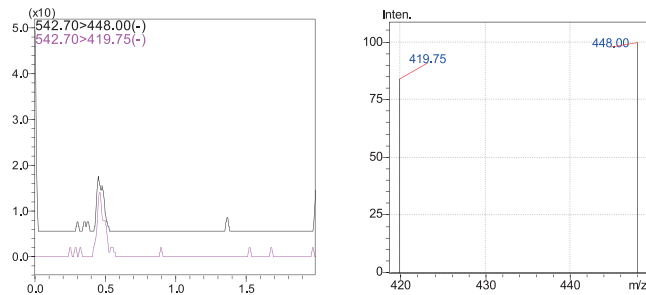


图4 地表水样品的MRM色谱图(左)和质谱图(右)

结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定环境水中四溴双酚 A 的方法，结论如下：

- 1) 线性良好：四溴双酚 A 在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数可达 0.9995；
- 2) 仪器精密度良好：对 5 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 3.72%、1.05%、1.04% 和 0.91%、0.90%、1.13%；
- 3) 方法可靠：本方法采用液液萃取的方法，测试 12.5 ng/L 和 125 ng/L 的空白水样品，方法回收率分别为 93.49% 和 83.10%；
- 4) 本方法的检出限为 1.33 ng/L，定量限为 5.31 ng/L；
- 5) 上海某河水中检出痕量的四溴双酚 A。