

LC-MS/MS 法测定水样中双酚类化合物的含量

LCMSMS-777

摘要: 本文利用岛津三重四极杆液质联用仪,对水样中双酚类化合物进行测定。结果表明,在标准曲线浓度范围内,双酚类化合物的线性良好,相关系数均大于 0.999。取浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ (双酚 B、4-辛基酚浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$) 双酚类化合物加标溶液,连续进样 6 次,其峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 在 3.16%-6.55% 之间,重复性良好。本方法可为水样中双酚类化合物的测定提供参考。

关键词: 三重四极杆液质联用仪 双酚类化合物 同位素内标法

技术特点:

- ❖ 可应对 GB/T 5750.8-XXXX《LCMSMS 及 LC 测定饮用水双酚 A 类物质》征求意见稿。
- ❖ 使用 HLB 亲水 / 亲脂型固相萃取柱富集净化,有较好回收率。

双酚类化合物 (Bisphenols, BPs) 是合成碳酸聚酯、环氧树脂和聚丙烯酸酯等高分子聚合物的主要原料,在商业制造中广泛使用。经过度排放污染环境,其在各类环境水体中被普遍检出,并能通过食物链放大作用在动物和人体内蓄积。BPs 都是内分泌干扰物并具有细胞毒性、神经毒性、遗传毒性和生殖毒性等危害。因此,建立水样中双酚类的测定的检测方法有利对 BPs 的应用情况和在水体环境中可能的

来源途径提供技术支持。进而保障饮用水体的安全与健康。

本文根据中华人民共和国国家卫生健康委员会国家市场监督管理总局发布的 GB/T 5750.8-XXXX《LCMSMS 及 LC 测定饮用水双酚 A 类物质》征求意见稿的要求,使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050,建立了水样中双酚类的测定检测方法,该方法能有效地监控水样中双酚类的含量。

实验部分

1.1 仪器配置

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液相质谱联用系统。具体配置为:

系统控制器 :	CBM-20A	脱气机 :	DGU-20A _{5R}
输液泵 :	LC-30AD×2	自动进样器 :	SIL-30AC
柱温箱 :	CTO-20AC	质谱检测器 :	LCMS-8050
色谱工作站 :	LabSolutions Ver.4.5		

1.2 分析条件

液相色谱条件:

色谱柱 : Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.8 μm , 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-32001-03)

流动相 : A 相 0.01% 氨水; B 相: 甲醇

流速 : 0.3 mL/min

进样体积 : 10 μL

柱温 : 40°C

洗脱方式 : 梯度洗脱, B 相起始浓度为 60%, 时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	泵	B.Conc	95
5.00	泵	B.Conc	95
5.10	泵	B.Conc	60
8.00	控制器	Stop	

质谱条件:

离子源 :	ESI (+)	接口电压 :	4.0 kV
雾化气流速 :	3.0 L/min	加热模块温度 :	350°C
加热气流速 :	5.0 L/min	D L 温度 :	200°C
干燥气流速 :	5.0 L/min	接口温度 :	300°C
扫描模式 :	多反应监测 (MRM)	MRM 参数 :	详见表 2

表 2 双酚类 MRM 参数

No.	化合物名称	简称	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	双酚 A	BPA	80-05-7	227.10	212.10* 133.05	-11.0 -16.0	-17.0 -23.0	-16.0 -15.0
2	双酚 A-D ₁₆	BPA-D ₁₆	96210-87-6	241.20	223.15* 142.10	-12.0 -11.0	-19.0 -26.0	-26.0 -16.0
3	双酚 B	BPB	77-40-7	241.05	212.10* 93.00*	-20.0 -13.0	-15.0 -21.0	-20.0 -17.0
4	双酚 F	BPF	620-92-8	199.00	104.95 105.95*	-10.0 -10.0	-21.0 -20.0	-18.0 -20.0
5	4-正-壬基酚	4-n-NP	104-40-5	219.15	112.05*	-11.0	-21.0	-13.0
6	4-正-壬基酚-D ₈	4-n-NP-D ₈	-	227.25	105.95*	-10.0	-19.0	-12.0
7	4-辛基酚	4-n-OP	1806-26-4	205.10	200.20	-15.0	-23.0	-14.0

注: * 表示定量离子; BPA-D₁₆ 为 BPA、BPB、BPF 的内标; 4-n-NP-D₈ 为 4-OP、4-n-NP 的内标。

1.3 标准溶液配置

准确吸取适量 BPA、BPB、BPF、4-n-NP、4-n-OP 的标准使用溶液, 使用 50% 甲醇溶液稀释, 配制成 BPA、BPF 和 4-n-NP 浓度为 0.5 µg/L、1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L 及 BPB 和 4-n-OP 浓度为 0.1 µg/L、1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L。其中内标 BPA-D₁₆、4-n-NP-D₈ 添加浓度为 5.0 µg/L。

1.4 样品前处理方法

参照《LCMSMS 及 LC 测定饮用水双酚 A 类物质》征求意见稿

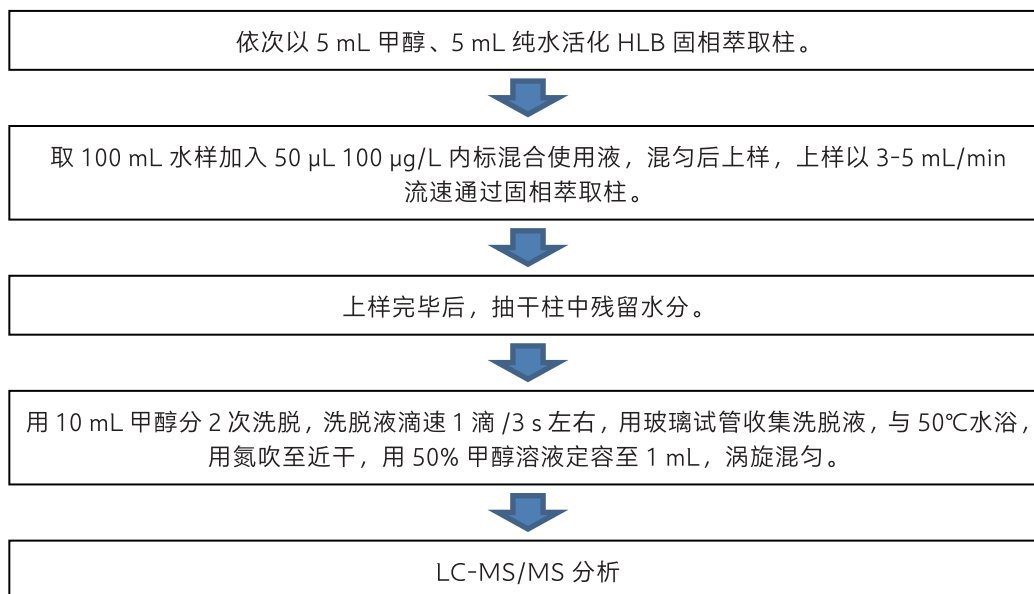
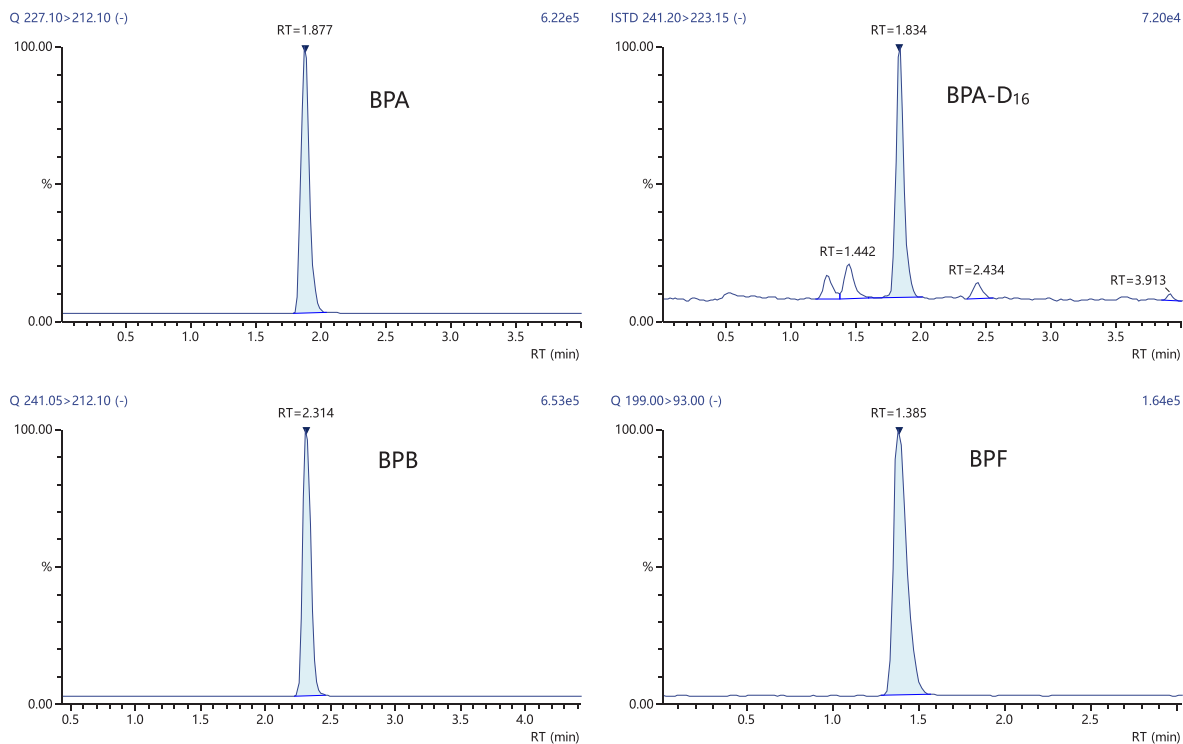


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

双酚类的标准溶液 MRM 色谱图如图 2 所示，相关化合物信息见表 3。



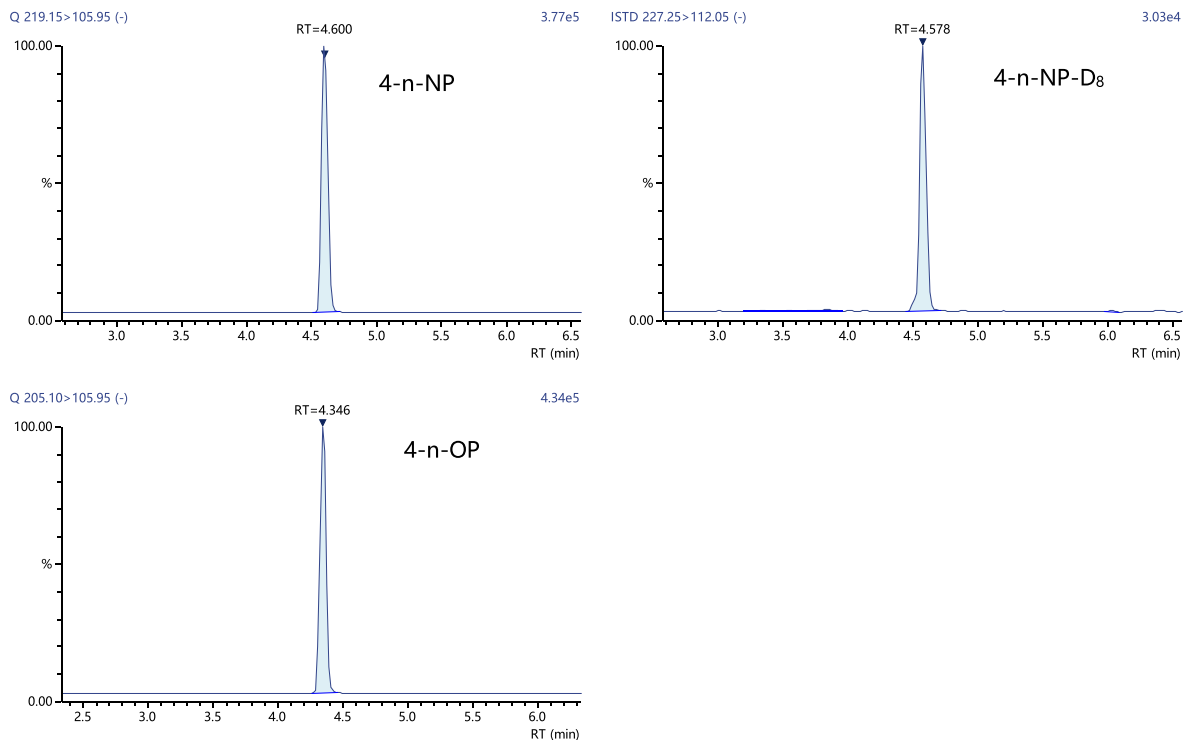


图 2 双酚类标准溶液 MRM 色谱图

表 3 标准溶液化合物信息

No.	化合物名称	化学式	CAS 号	保留时间 (min)
1	BPA	$C_{15}H_{16}O_2$	80-05-7	1.877
2	BPA-D ₁₆	$C_{15}H_{16}O_2$	96210-87-6	1.834
3	BPB	$C_{16}H_{18}O_2$	77-40-7	2.314
4	BPF	$C_{13}H_{12}O_2$	620-92-8	1.385
5	4-n-NP	$C_{15}H_{24}O$	104-40-5	4.600
6	4-n-NP-D ₈	$C_{15}H_{16}D_8O$	-	4.578
7	4-n-OP	$C_{14}H_{22}O$	1806-26-4	4.346

2.2 线性范围、检测限和定量限

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以各目标物与相应内标物的峰面积比值为纵坐标，其对应的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数均大于 0.999。曲线结果如下图 3，线性方程及相关系数如下表 4 所示。

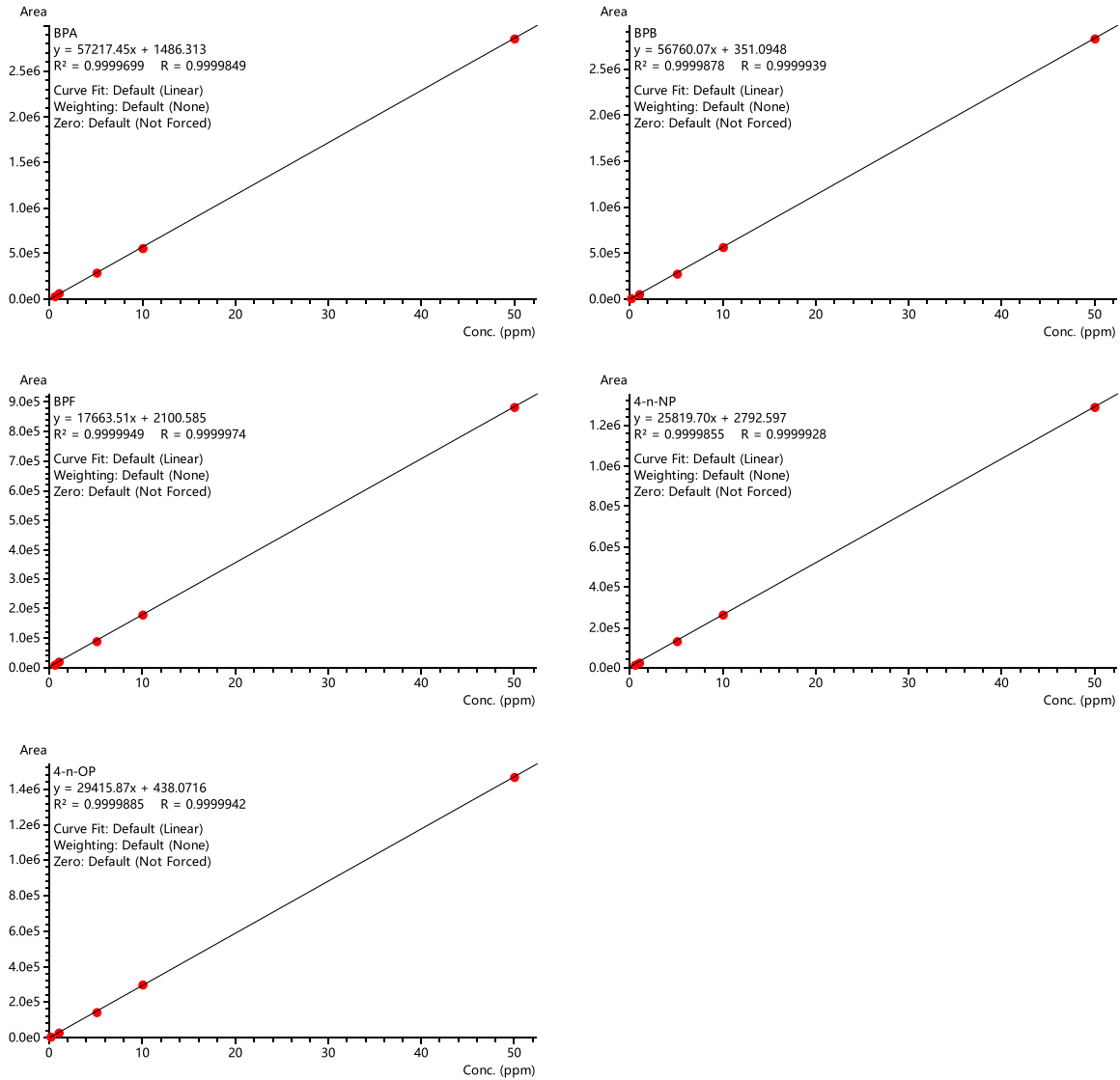


图3 各化合物的校准曲线

表4 双酚类化合物的校准曲线参数

No.	化合物名称	线性范围 (ng/mL)	相关系数 (r)	准确度 (%)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	BPA	0.5~50	0.9999	98.1-112.8	0.0015	0.005
2	BPB	0.15~50	0.9999	97.6-106.0	0.0003	0.0015
3	BPF	0.5~50	0.9999	96.0-106.4	0.0015	0.005
4	4-n-NP	0.15~50	0.9999	90.4-101.4	0.0015	0.0015
5	4-n-OP	0.5~50	0.9999	95.6-101.1	0.0003	0.005

2.3 精密度实验

以浓度为 5.0 µg/L (BPB、4-n-OP 浓度为 1.0 µg/L) 的加标溶液 (5 µg/L 内标), 连续进样 6 次, 考察分析方法保留时间和峰面积重复性。结果表明: 各目标物的保留时间的 RSD% 在 0.04%-0.72% 之间; 峰面积的 RSD% 在 3.16%-6.55% 之间, 方法重复性良好, 仪器精密度良好。结果见表 5。

表 5 重复性实验测试结果 (n=6)

No.	化合物名称	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
1	BPA	0.72	3.16
2	BPA-D ₁₆	0.75	4.76
3	BPB	0.51	4.81
4	BPF	0.35	6.02
5	4-n-NP	0.06	6.34
6	4-n-NP-D ₈	0.04	5.44
7	4-n-OP	0.08	6.55

2.4 样品加标回收率实验

取水样, 按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品, 进行回收率实验, 结果详见表 6。测试结果显示: 加标浓度为 0.005 µg/kg (BPB、4-n-OP 浓度为 0.001 µg/kg)、0.05 µg/kg、0.1 µg/kg 时, 分别配制 6 次, 各目标物加标回收率在 80%-120% 之间; RSD% 小于 8%, 符合检测要求。

表 6 样品加标实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	样品浓度 (µg/L)	加标 0.005 µg/kg		加标 0.05 µg/kg		加标 0.1 µg/kg	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	BPA	N.D.	98.81	5.43	98.54	3.18	96.92	2.99
2	BPB	N.D.	102.25	7.39	98.96	4.82	100.02	3.63
3	BPF	N.D.	93.24	6.40	98.79	6.16	93.29	2.30
4	4-n-NP	N.D.	95.49	5.99	109.98	6.36	106.24	3.51
5	4-n-OP	0.3207	88.18	6.12	111.02	4.47	105.73	6.03

N.D.: 表示未检出。

■ 结论

本文利用岛津公司的 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪, 参照 GB/T 5750.8-XXXX 《LCMSMS 及 LC 测定饮用水双酚 A 类物质》征求意见稿, 建立了水样中双酚类化合物含量的测定方法。该方法操作简捷, 本方法中检出限、线性、重复性等均优于标准相关要求。

岛津应用云

