

# LC-MS/MS 法测定水质中 11 种环境激素类化合物

LCMSMS-634

**摘要：** 本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了水质中 11 种环境激素的检测方法。实验结果表明，在 0.5-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数在 0.9961-0.9999 之间。曲线各标点准确度在 89.0-117.3% 之间。1 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.05-0.16% 和 1.6-3.5% 之间，方法精密度良好。1.0 ng/L、10 ng/L 和 50 ng/L 三个不同浓度加标回收率在 84.2-114.9% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.8-4.7% 之间。该方法简单、方便、准确，适用于生活饮用水及其水源中 11 种环境激素的检测。

**关键词：** 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 水质 环境激素

环境激素是指由于人类的生产、生活而释放到环境中的，影响人体和动物体内正常激素水平的外源性化学物质。环境激素进入生物体后，与正常分泌的激素竞争性地结合细胞中的激素受体，造成内分泌系统紊乱。其危害主要表现在发育障碍、生殖异常、器官病变、畸胎率增加、母乳减少、男性精子数下降、精神、情绪等多个方面的问题。水做为生命之源，伴随着经济社会的高速发展，不可避免的收到环境激素的污染。生活饮用水及其水源的安全面临着越来越多的威胁和

挑战。因此，加强水质中环境激素的监测迫在眉睫。

目前常见的水质中环境激素检测方法主要包括：气相色谱法，气相色谱 - 质谱法，高效液相色谱法，原子吸收法等。本文参考 DB37/T 4158-2020，采用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050，建立了生活饮用水及其水源中 11 种环境激素的分析方法，供相关检测人员参考，为水环境质量标准的提高提供依据。

## ■ 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-8050 联用系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

脱气机：DGU-20A5R

输液泵：LC-30AD×2

自动进样器：SIL-30ACMP

柱温箱：CTO-30A

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

### 1.2 分析条件

液相条件：

色谱柱：BEH C18 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.7 μm)

流动相：A 相 - 水；B 相 - 乙腈

进样器温度：15°C

流速：0.2 mL/min

进样量：10 μL

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 60%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	95
4.00	Pumps	Pump B Conc.	95
4.10	Pumps	Pump B Conc.	60
10.00	Controller	Stop	

质谱条件:

质谱仪: LCMS-8050

离子源: ESI, 负离子模式

雾化气: 氮气 3 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

加热气: 空气 10 L/min

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 350°C

扫描模式: MRM

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	17β- 雌二醇	50-28-2	271.20	183.10*	30.0	40.0	17.0
				145.00	14.0	40.0	13.0
2	17α- 炔雌醇	57-63-6	295.20	159.00*	15.0	35.0	15.0
				145.10	15.0	40.0	14.0
3	雌三醇	50-27-1	287.20	171.00*	15.0	38.0	17.0
				143.00	23.0	51.0	13.0
4	雌酮	53-16-7	269.20	183.00*	14.0	37.0	11.0
				145.00	30.0	37.0	28.0
5	己烯雌酚	6898-97-1	267.20	251.00*	14.0	25.0	17.0
				237.00	30.0	28.0	27.0
6	双酚 A	80-05-7	227.20	211.00*	12.0	29.0	21.0
				133.00	26.0	25.0	12.0
7	四溴双酚 A	79-94-7	538.80	443.80*	28.0	32.0	19.0
				415.90	28.0	39.0	27.0
8	三氯卡班	1322-40-3	313.00	160.00*	16.0	14.0	15.0
				126.00	16.0	22.0	22.0
9	三氯生	3380-34-5	287.00	35.00*	15.0	9.0	14.0
10	壬基酚	25154-52-3	219.20	147.00*	25.0	25.0	26.0
				133.00	24.0	28.0	12.0
11	4- 辛基酚	1806-26-4	205.20	106.00*	23.0	20.0	10.0

注: \* 表示定量离子

### 1.3 准准品溶液制备

混合标准储备液：精密量取 11 种环境激素标准品适量，用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中，制得 1 μg/mL 标准储备液。

混合标准系列工作溶液：从上述储备液中移取适量，用乙腈 / 水 (V:V=3:2) 配制成 0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL 标准系列工作溶液。

### 1.4 样品前处理

依次用 6 mL 甲醇、6 mL 高纯水对 HLB 固相萃取柱进行活化。量取 1000 mL 水样，加入硫酸调节 pH 为 5 左右，以 10 mL/min 流速通过活化后的固相萃取柱。用 10 mL 高纯水以 10 mL/min 流速淋洗萃取柱，用氮气吹干。用 10 mL 二氯甲烷 / 丙酮 (V:V=7:3) 以 1 mL/min 流速进行洗脱，对洗脱液氮吹至近干，用 1 mL 乙腈 / 水 (V:V=3:2) 定容，过 0.22 μm 滤膜过滤，取滤液上机。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

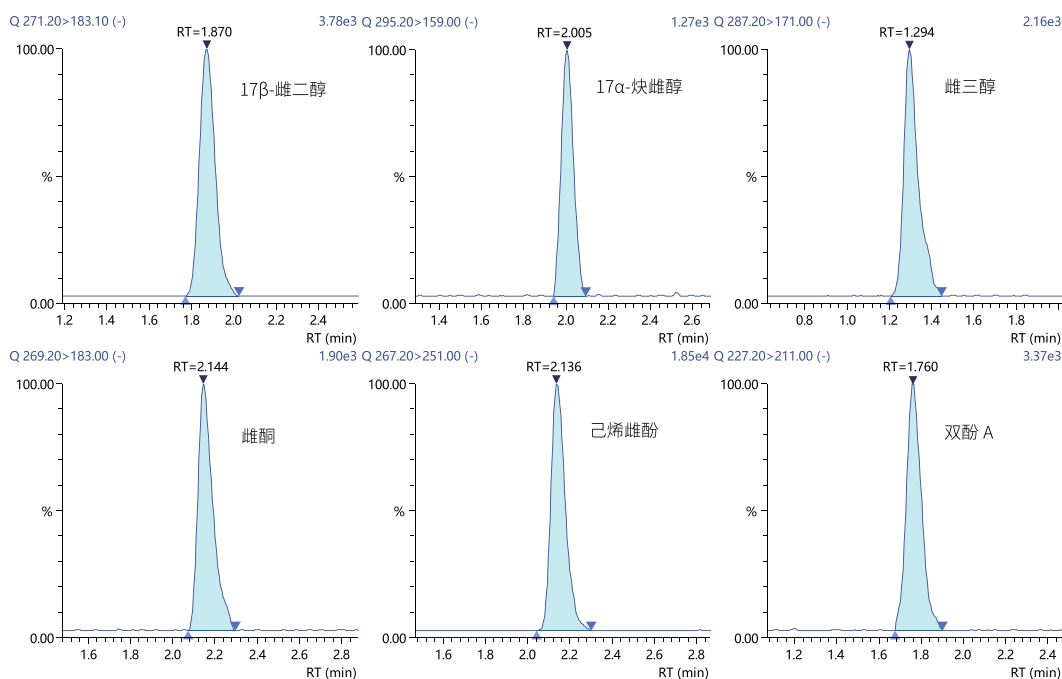


图 1 部分环境激素标准品溶液 (0.5 ng/mL) MRM 色谱图

### 2.2 线性范围

将 1.3 中制备的标准系列工作溶液，取 10 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，使用外标法拟合校准曲线。校准曲线见图 2。各浓度点线性回归的准确度、判定系数  $R^2$  等结果见表 3。

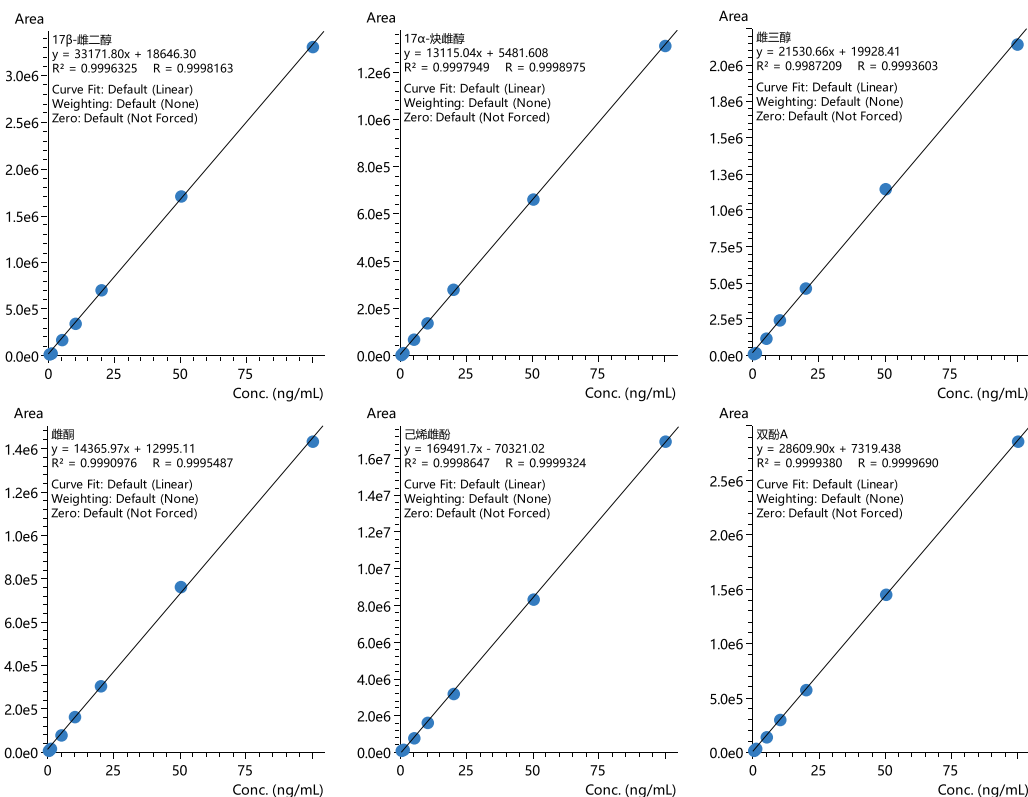


图 2 部分化合物校准曲线

表 3 校准曲线信息

No.	化合物	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	判定系数 R <sup>2</sup>
1	17β- 雌二醇	0.5-100	95.2-104.1	0.9996
2	17α- 炔雌醇	0.5-100	93.8-104.2	0.9998
3	雌三醇	0.5-100	91.0-107.2	0.9987
4	雌酮	0.5-100	92.4-105.9	0.9991
5	己烯雌酚	0.5-100	93.3-105.2	0.9999
6	双酚 A	0.5-100	98.4-104.0	0.9999
7	四溴双酚 A	0.5-50	91.2-106.0	0.9983
8	三氯卡班	0.5-50	89.8-109.4	0.9988
9	三氯生	0.5-50	89.0-109.4	0.9961
10	壬基酚	0.5-50	95.6-104.8	0.9987
11	4- 辛基酚	0.5-50	91.7-117.3	0.9999

### 2.3 重复性考察

1 ng/mL 浓度对照品溶液, 连续进样 6 次, 考察保留时间和峰面积的重复性, 结果如下表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.05-0.16% 和 1.6-3.5% 之间, 方法精密度良好。

表 4 1 ng/mL 标准溶液连续 6 针重复性结果

No.	化合物名称	RSD% (1 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	17β- 雌二醇	0.15	1.9
2	17α- 炔雌醇	0.12	2.8
3	雌三醇	0.14	3.1
4	雌酮	0.09	2.2
5	己烯雌酚	0.09	1.7
6	双酚 A	0.08	2.0
7	四溴双酚 A	0.08	2.8
8	三氯卡班	0.07	1.6
9	三氯生	0.16	2.4
10	壬基酚	0.08	3.5
11	4- 辛基酚	0.05	1.9

#### 2.4 加标回收率及重复性考察

按照 1.4 前处理方法，对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 1.0 ng/L、10 ng/L 和 50 ng/L。三水平加标回收率及重复性结果见表 5。

表 5 三浓度水平加标回收率及重复性计算结果 (n=3)

No.	名称	1.0 ng/L		10 ng/L		50 ng/L	
		回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
1	17β- 雌二醇	87.9	2.5	94.1	3.2	92.4	3.5
2	17α- 炔雌醇	93.2	3.4	93.3	4.1	90.7	2.4
3	雌三醇	91.5	3.6	107.5	2.5	102.3	3.9
4	雌酮	103.8	1.9	96.1	3.3	86.4	2.2
5	己烯雌酚	108.9	2.7	87.0	3.6	88.1	3.7
6	双酚 A	95.5	3.0	114.9	2.4	106.0	4.1
7	四溴双酚 A	89.4	4.2	92.4	3.9	97.3	4.3
8	三氯卡班	100.4	2.7	85.8	2.2	84.2	3.6
9	三氯生	103.6	3.6	90.2	4.0	102.9	2.9
10	壬基酚	98.2	2.7	94.6	4.5	94.1	3.8
11	4- 辛基酚	97.5	1.8	92.7	3.8	103.4	4.7

## ■ 结论

本文利用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8050 定量测定了水质中 11 种环境激素。实验结果表明, 在 0.5-100 ng/mL 浓度范围内, 方法线性良好, 线性相关系数在 0.9961-0.9999 之间。曲线各标点准确度在 89.0-117.3% 之间。1 ng/mL 标准溶液连续进样 6 次, 保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.05-0.16% 和 1.6-3.5% 之间, 方法精密度良好。1.0 ng/L、10 ng/L 和 50 ng/L 三个不同浓度加标回收率在 84.2-114.9% 之间, 平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.8-4.7% 之间。该方法灵敏, 准确, 稳定性好, 回收率高, 抗假阳性能力强, 适用于水质中 11 种环境激素的检测。

岛津应用云

