在线自动稀释配制标准工作溶液快速检测水中双酚 A(BPA)

LCMSMS-024

摘要：本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中双酚 A (BPA)。使用 LC-30A 液相系统在线自动稀释配制标准工作溶液，对水中双酚 A 进行检测。双酚 A 在 0.98 ~ 490 μg/L 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数均在 0.999 以上；对 9.8 μg/L 和 98 μg/L 的双酚 A 标准溶液进行精密度实验，9.8 μg/L 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.16% 和 4.81%，98 μg/L 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.10% 和 2.78%，系统精密度良好。

关键词：水质污染　双酚 A　超高效液相色谱仪　三重四极杆质谱仪　在线自动稀释

双酚 A，也称为 BPA，是广泛使用的工业化合物之一，主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料。也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。医疗器械、食品包装中均有 BPA 的存在。动物实验表明，双酚 A 可模拟雌激素的效果，具有内分泌干扰作用；同时，双酚 A 还具有一定的胚胎毒性和致畸性。饮用水是人类暴露双酚 A 的主要途径之一，而水源污染直接影响饮用水中 BPA 的含量。本文对水中的双酚 A 进行三重四极杆液质联用方法的开发，建立其快速检测方法。同时，使用 LC-30A 在线自动稀释功能配制标准工作溶液，提高工作效率。

实验部分

1.1 液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统，包括 LC-30AD × 2(输液泵)，SIL-30AC (自动进样器)，CTO-30A (柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，DGU-20A$_5$(在线脱气机)，LCMS-8030(三重四极杆质谱)和 LabSolutions(工作站)。

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II
(2.0 mm I.D. × 75 mm L., 2.2 μm)

流动相：A – 水；B – 甲醇

流速：0.3 mL/min

进样体积：2 μL

柱温：40℃

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
0.10	Pumps	Pump B Conc.	60
1.50	Pumps	Pump B Conc.	100
1.70	Pumps	Pump B Conc.	100
1.80	Pumps	Pump B Conc.	60
4.00	Controller	Stop	

1.2 质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI(-)

离子源接口电压：-3.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：30 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表2 双酚A的MRM检测参数

ID#	Name	Ret. Time	Mode	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	双酚 A	1.369	-	226.80	133.25*	24.0	30.0	29.0
					212.10	26.0	20.0	14.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

用甲醇配制 980 mg/L 的标准储备液，使用 SIL-30AC 自动进样器的在线稀释功能，如图 1 所示，配制浓度分别为 0.98, 4.9,9.8, 49, 98, 196 和 490 μg/L 的标准工作溶液。

样品前处理方法：

取 2L 水样，用玻璃纤维滤纸过滤，过 C18 固相萃取柱 (1 g, 6 mL)。C18 固相萃取柱分别使用 6 mL 甲醇、6 mL 水进行活化。上样速度为 5-10 mL/min。用 8 mL 甲醇进行洗脱，洗脱液氮气吹干，用甲醇定容至 1 mL。

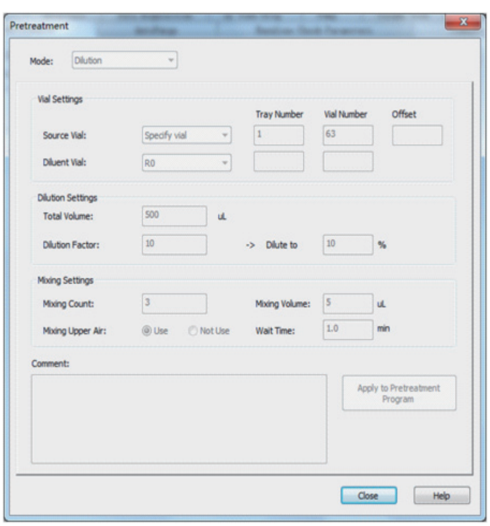

图1 在线自动稀释设置窗口

结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

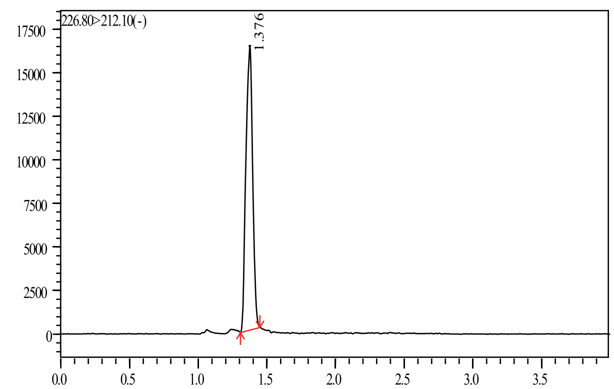

图2 双酚A(98 μg/L)的MRM色谱图

2.2 线性关系

将浓度为分别 0.98, 4.9, 9.8, 49, 98, 196 和 490 μg/L 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数如图 3 所示。

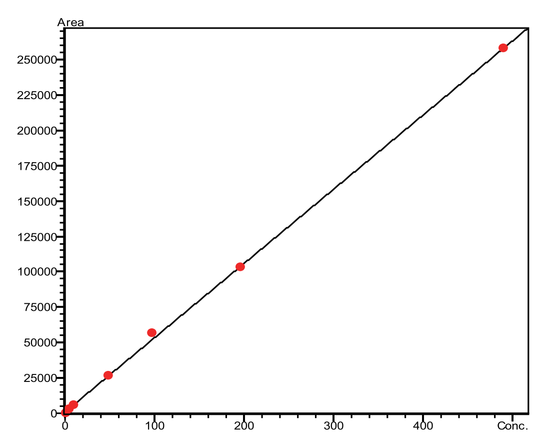

图3 双酚A校准曲线视图、线性方程及相关系数

Y = (524.565)X + (1141.51)

R=0.9998

2.3 精密度实验

表 3 9.8 μg/L 和 98 μg/L 双酚 A 标准溶液保留时间和峰面积重复性结果（n=6）

表3 9.8μg/L和98μg/L双酚A标准溶液保留时间和峰面积重复性结果（n=6）

ID	9.8 μg/L			98 μg/L		
	Data Filename	RT(min)	Area	Data Filename	RT(min)	Area
1	BPA-9.8ppb-1	1.373	5,893	BPA-98ppb-1	1.376	55,791
2	BPA-9.8ppb-2	1.378	5,668	BPA-98ppb-2	1.373	59,513
3	BPA-9.8ppb-3	1.375	5,920	BPA-98ppb-3	1.375	60,697
4	BPA-9.8ppb-4	1.372	5,573	BPA-98ppb-4	1.372	58,985
5	BPA-9.8ppb-5	1.376	5,448	BPA-98ppb-5	1.375	58,323
6	BPA-9.8ppb-6	1.376	5,211	BPA-98ppb-6	1.374	58,618
	Average	1.375	5,619	Average	1.374	58,654
	%RSD	0.159906	4.813544	%RSD	0.103510	2.783598

2.4 基质加标样品检测

在空白水样中添加双酚 A 标样，配制 4.9 μg/L 的样品。水中双酚 A(4.9 μg/L) 经检测，其信噪比为 195.06，样品 MRM 色谱图如图 4 所示。

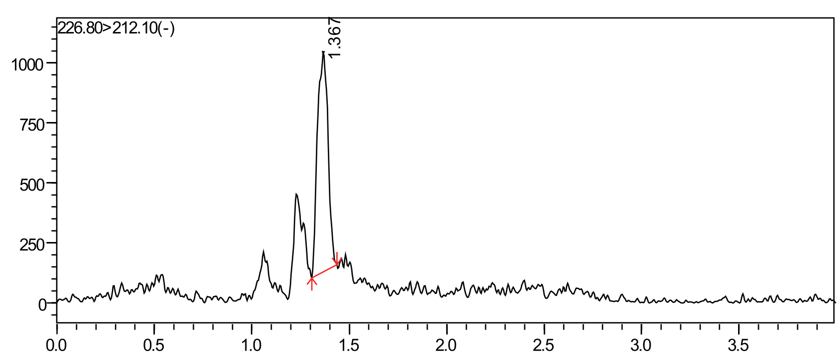

图4 4.9 μg/L双酚A样品MRM色谱图

结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定水中双酚 A 的方法。该方法分析速度快，精密度良好，可应用于饮用水及各种水体中双酚 A 的检测。使用 SIL-30AC 自动进样器进行在线自动样品稀释，配制标准工作溶液，检测结果线性良好，相关系数大于 0.999，满足定量检测要求。该方法极大的减少工作量，提高工作效率。