



戴安 (DIONEX)
仪器分析园地

戴安针对水样中双酚 A 检测的解决方案

摘 要 样品前处理方法:采用大体积固相萃取仪 AutoTrace280 可对多达 20L 的的液体样品进行纯化、富集、浓缩;采用双三元液相色谱中的在线固相萃取功能直接对饮用水样品进行在线制备之后,进入分析流路进行检测. 液相分析方法:超高效液相-质谱联用方法分析饮用水中双酚 A 及系列表面活性剂降解产物. 针对复杂水体样品的前处理方式快速、操作简便、控制准确,样品处理结果稳定,效果让人满意. 超高效液相分析方法速度快,结果准确.

关键词 大体积固相萃取仪 AutoTrace, 双酚 A, 水样.

双酚 A 可让聚碳酸酯等塑料产品变得透明、耐用、防摔,被广泛用于矿泉水瓶、太空杯、塑料餐具、婴儿奶瓶等产品中. 食品盒及饮料瓶中的双酚 A 能够析出到食物和饮料当中,特别是在加热时. 而双酚 A 可能会发挥类似雌激素的作用,扰乱人体代谢过程. 大量研究表明:双酚 A 与先天性缺陷、癌症和早熟等一系列健康问题都有潜在关系. 目前,美国有多个州禁止在儿童食品容器中使用双酚 A,此外,还有 11 种常见酚进入了美国 EPA 优先控制污染物名单. 2010 年 11 月 25 日,欧盟食品链和动物健康委员会通过禁止使用含有化学物质双酚 A 的塑料生产婴儿奶瓶的决定.

辛基酚(OP)和壬基酚(NP)系广泛使用的非离子性表面活性剂——烷基酚聚氧乙烯醚的降解产物. 作为一种雌激素和毒性物质,其危害性远甚于其母体,相关研究屡见报道. EPA《水生生物环境水标准》对 NP 的限值为:新鲜水体之平均含量不得高于 $6.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 最近报道称,食品及其包装材料中亦有 NP 检出,这意味着公众对食品特别是食品包装予以更多关注.

就目前的技术而言,测定酚类化合物可以采用气相色谱—火焰离子化检测器法(GC-FID)或质谱检测器法(GC-MS),但是样品中的不挥发性物质具有毒化气相色谱柱的可能性,所以连接 UV/DAD、电化学和荧光检测器的液相色谱方法也屡见于文献. 水体中的检测目标含量极低(欧盟指令规定,人类饮用水中酚类之法定限值为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 日本厚生劳动省规定,饮用水中酚类污染物的最高水平不得高于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 美国环保局规定了五氯苯酚的限值为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,必须进行样品前处理.

BPA、OP、NP 等酚类通常经过衍生后由 GC-MS 测定,也可以通过液相利用不同检测器进行分析. 环境样品基体复杂、干扰物多,气相色谱法需要繁琐的衍生化步骤,耗时费力;而常规液相法需要长达 25 min 的测定时间,难以满足高通量分析之需求,近年兴起的 UHPLC 可极大提高分析效率. 水体中的检测目标含量极低,需要对大量的水样进行浓缩、富集,

戴安 AutoTrace 固相萃取仪提供了一种简便、快捷的大体积水样的前处理方法,准确控制流速和体积,浓缩样品中的组分. 超高效液相(UHPLC)极大的缩短分析时间,变色龙软件可轻松的将常规方法转换为快速(UHPLC)方法. 本方法采用 AutoTrace 大体积固相萃取仪对水样进行预处理、UHPLC-MS/MS 进行测定,操作简单、结果准确.

1 实验部分

1.1 仪器

AutoTrace 280 大体积固相萃取(美国戴安公司);UltiMate 3000 RSLC 超高效液相色谱,配 DGP-3600RS 双三元梯度泵(美国戴安公司);4000 Qtrap 质谱(AB 公司);Chromeleon 6.8 色谱工作站.

1.2 色谱/质谱条件

分离柱:Dionex 反相 Acclaim PolarAdvantage II (PA2) 快速色谱柱($2.1 \times 50 \text{ mm}$, $2.2 \mu\text{m}$);检测器:UV, 277 nm, 采样速率:2 Hz;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$, 流动相:A-甲醇,B-水,梯度条件见表 2. 质谱接口:TurboSpray 大气压化学离子;气帘气体(CUR):15;碰撞气体(CAD):Medium;雾化气体(NC):-4;温度(TEM):400;离子源气体 1(GS1):40.

1.3 样品前处理

预备 500 mL 饮用水待测样品;3 mL SPE 小柱,以 C8 或 C18 吸附剂封尾,甲基叔丁基醚(MTBE)及二氯甲烷溶液用作洗提液,该洗提液可通过无水硫酸钠进行在线干燥. 在 AutoTrace 上全自动化进行固相萃取的活化、上样、淋洗、洗脱的

过程,最后将 SPE 小柱上保留的被分析物洗脱下来,收集 5.0 mL 馏分到样品管中.

表 1 超高速液相梯度条件

梯度程序	Time/min:	-2	0.1	0.9	3.0
	B/%:	25	25	5	5

2 结果

采用 UHPLC⁺ 液相系统和 4000 QTRAP 进行分析,通过双重 MRM 扫描模式对 MRM 迁移离子进行定性和定量,分析谱图见图 1,方法的准确度及检出限见表 2.

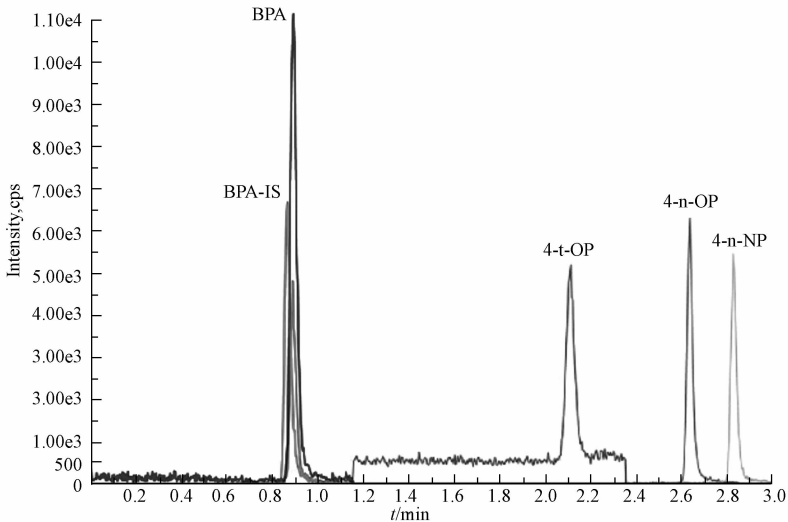


图 1 水样中双酚 A、辛基酚及壬基酚的超高效液相方法测定谱图

表 2 UHPLC-MS/MS 方法的准确度及检出限

分析物	R	拟合方式	加权	准确度 (0.5ppb 时)	RSD/%	方法检出限	准确度 (5ppb 时)
BPA	0.9998	Linear	1/x	1.062	5.07	0.04	0.994
4-t-OP	0.9995	Quadratic	1/x	1.046	15.61	0.103	0.97
4-n-OP	0.9975	Quadratic	1/x	0.758	8.38	0.045	1.554
4-n-NP	0.9993	Quadratic	1/x	1.04	7.32	0.057	0.996

3 结论

针对目标检测物含量极低的水样以及干扰物甚多的食品样品的检测,本文采用 AutoTrace 进行大体积液体/半固体样品中痕量污染物的提取,固相萃取过程全部自动化,采用独立的管路和泵系统,彻底避免了交叉污染,无手工操作的繁琐;而 ASE 与传统索氏提取、超生萃取及微波萃取等动辄耗时几小时甚至几十小时相比,操作简便、耗时少,这些样品前处理仪器控制准确,回收率均令人满意. UHPLC⁺ 则极大的提高了分析效率,通过变色龙软件能方便的将常规方法转换为快速(UHPLC)方法,结果稳定准确;UHPLC-MS/MS 联用即保证了高通量分析,又保证了理想的选择性和灵敏度. AutoTrace、ASE、UHPLC⁺ 为复杂样品痕量分析提供了准确方便可行的方法.