

固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中双酚A

李英, 王楼明, 张琛, 叶锐均, 张昱, 刘丽, 刘志红

(深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045)

摘要: 基于固相微萃取技术 (SPME) 具有前处理方法操作简单、避免使用有机溶剂、回收率高等优点, 且容易与其它分析仪器联用, 建立了一种顶空衍生固相微萃取-气相色谱-质谱法 (SPME-GCMS) 测定水中双酚A的分析方法。通过优化SPME纤维头、萃取温度和时间、解吸时间、搅拌速度、pH值等萃取条件及衍生化温度和衍生化时间等衍生化条件, 实现了水中痕量双酚A的快速测定。结果表明: 用85 μm 的聚丙烯酸酯 (PA) 萃取涂层对水中的双酚A萃取效果很好, 双酚A在0.01~100 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内, 线性良好, 相关系数 > 0.999 , 方法的检测限为2.5 ng/L ($S/N = 3$), 相对标准偏差 ($n = 7$) 为3.13%, 回收率为86.3%~95.6%。

关键词: 固相微萃取; 气相色谱-质谱 (GCMS); 双酚A; 萃取条件; 衍生条件

中图分类号: O 657.63; O 625.323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)01-18-04

Determination of Bisphenol A in Water by Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Ying, WANG Louming, ZHANG Chen, YE Ruijun, ZHANG Yu, LI Li, LI Zhihong
(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: A new method for the determination of bisphenol A in water has been established by coupling solid-phase microextraction (SPME) with gas chromatography-mass spectrometry because of SPME with the characteristics of simple pretreatment procedure without organic, high recovery rate and easy to be coupled with other analytical instruments. Through optimizing extraction and derivatization conditions of SPME, such as fibers, extraction temperature and extraction time, desorption time, stirring rate, pH value, derivatization temperature and derivatization time, the rapid determination of trace bisphenol A in water was performed. The results showed that a SPME fiber with 85 μm polyacrylate coated was used to extract bisphenol A from water with satisfactory results. The linear ranges of bisphenol A were from 0.01 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$, the relative coefficient was above 0.999. The detection limits and the relative standard deviation were 2.5 ng/L ($S/N = 3$) and 3.13%, respectively. The recovery were from 86.3% to 95.6%.

Key words: solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; bisphenol A; extraction condition; derivation condition

双酚A 是生产聚碳酸酯、环氧树脂的重要原料^[1], 同时双酚A 又是近几年来新发现的一种破坏内分泌的化学物质(ECD)。由于该类物质具有类天然激素或抑制天然激素的作用, 可干扰神经、免疫及内分泌系统的正常调节功能, 对生态平衡及人类健康可能产生巨大影响, 已引起世界各国的关注, 并成为一类新的研究和监测的重要物质。由于水中双酚A 的含量很低, 目前, 双酚A 的测定主要采用液-液萃取、固相萃取(SPE)和固-液萃取等样品前处理方法^[2-3], 这些方法耗时较长, 待分析物容易损失, 尤其是液-液萃取和固-液萃取都必须使用大量的有毒有机溶剂。固相微萃取技术(SPM E)是上世纪90年代发展起来的一种新型样品预分离富集技术^[6], 这种技术既有固相萃取、液-液萃取和固-液萃取等前处理方法操作简单的优点, 又避免了使用有机溶剂、回收率低等缺点, 且容易与其它分析仪器联用, 是一种理想的样品前处理方法。本工作拟通过对SPM E萃取头、萃取温度和时间、解析时间、搅拌速度、pH 值等萃取条件及衍生化温度和时间、衍生化方式等衍生化条件等的研究, 建立一种应用顶空衍生固相微萃取-气相色谱-质谱法(SPM E-GC/M S)测定水中双酚A 的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器

GC3800-Saturn2000 气相色谱质谱联用仪: 美国瓦里安(V arian)公司产品, 配 Saturn GC/M S V ersion 5.5 工作站, N I S T 98 谱库; 手动固相微萃取装置: 美国 Supelco 公司产品, 配涂层为 85 μm 的聚丙烯酸涂层萃取头。

1.2 主要材料与试剂

双酚A: 纯度 99%, 美国 A ldrich 公司提供; N , O -双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA): 美国 A cros 公司提供; 甲醇: 色谱纯, 天津市协和昊鹏试剂有限公司提供; 实验所用水均为二次蒸馏水。

1.3 双酚A 标准配制

双酚A 标准储备液的配制: 准确称取适量的双酚A 溶解于甲醇中, 配制成浓度约为 1 mg/L 的标准储备液, 置于冰箱中保存。使用时再稀释至所需的浓度即可。

1.4 GC/M S 实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: DB-5M S 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 升温程序: 初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 4.8 min; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气(高纯 He) 流速 1.0 mL/min; 分流进样, 分流比为 5:1。

1.4.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 210 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度 170 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 m/z 40~450; 溶剂延迟时间 4.00 min。

1.5 实验方法

在萃取瓶中加入一微型磁转子和 10 mL 的水溶液(pH = 3), 盖上瓶盖, 将 SPM E 萃取头插入萃取瓶内, 保持 SPM E 头完全浸入水中, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌状态下(搅拌速度为 1 000 r/min)萃取 30 min。再将 SPM E 装置插入预先装有 5 μL BSTFA 的瓶中, 常温下衍生反应 20 min 后迅速转移至 GC/M S 的进样口, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 3 min。

2 结果与讨论

2.1 质谱定性分析

双酚A 是一种沸点较高的极性物质, 色谱行为为差。为了改善其气相色谱性质, 采用 SPM E 与衍生化相结合的方式前处理, 即先用 SPM E 萃取头直接萃取水中的双酚A, 再以 BSTFA 为衍生化试剂, 采用顶空衍生化方式将所萃取的双酚A 衍生化后进行 GC/M S 分析。双酚A 经 BSTFA 衍生化后, 苯羟基上的氢均被三甲基硅烷所取代, 其衍生化产物的特征离子峰为 m/z 357, 保留时间为 6.266 min。因此, 可以结合特征离子峰和保留时间进行定性分析。双酚A 及其 BSTFA 衍生物的结构式示于图 1。

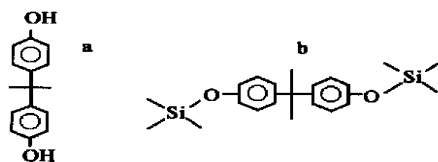


图 1 双酚A 及其BSTFA 衍生物的结构
Fig 1 Geometric structures of bisphenol A and its BSTFA derivative
a—双酚A (Bisphenol A);
b—BSTFA 衍生物 (BSTFA derivative)

2.2 SPM E 萃取头的选择

分别用 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDM S), 85 μm 聚丙烯酸酯 (PA) SPM E 萃取头萃取后进行比较。结果表明, 在相同的萃取和衍生化条件下, 85 μm PA 萃取头萃取量 (以峰面积计算) 比 100 μm PDM S 萃取头的萃取量明显大得多。因此, 选择 85 μm 的 PA 萃取头进行萃取。

2.3 解吸时间的选择

在同一温度下, 待测组分解吸完全程度与解吸时间直接相关, 解吸不完全不仅会影响方法的灵敏度, 而且会污染后续样品, 但长时间高温解吸会缩短萃取纤维的寿命。在解吸温度为 250 的条件下解析 3 min 后, 再将该萃取纤维进行第二次热解吸时未见色谱峰出现, 表明此时已解吸完全。

2.4 萃取条件的选择

2.4.1 萃取温度 温度升高, 分析物的扩散系数增大, 扩散速度也随之增大, 但是, 升温又同时会使分析物的分配系数减小, 在固相上的吸附量降低。为了考察萃取温度对萃取效率的影响, 保持其它萃取条件和衍生化条件不变, 改变萃取温度。结果表明, 双酚 A 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 萃取时峰面积最大, 如图 2 所示, 故选择萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

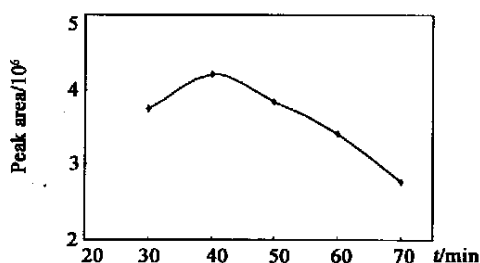


图 2 SPM E 萃取温度对双酚 A 萃取量的影响

Fig 2 Effect of SPM E temperature on the absorption of bisphenol A

2.4.2 萃取时间 用相同浓度的双酚 A 标准溶液考察不同萃取时间与萃取量的关系。结果表明, 萃取 30 min 后, 涂层对双酚 A 的萃取量基本保持不变, 故萃取时间选定为 30 min。

2.4.3 搅拌速度 搅拌效率是影响分析速度的重要因素。在直接固相微萃取模式中, 在不搅拌和搅拌不足的情况下, 分析物在液相中的扩散速度较慢, 更主要的是固相表面附有一层静止水膜, 难以破坏, 致使萃取时间很长。结果表明, 随

着搅拌速度的增加, 吸附量也不断增加, 故选择搅拌速度为 1 000 r/min。

2.4.4 pH 值 在其它条件相同时, 在不同的 pH 值下进行萃取。结果表明, pH = 2 时, 双酚 A 的萃取量最大, 但考虑到 pH 值太低, 会降低萃取头的使用寿命。因此, 选择萃取 pH = 3。

2.5 衍生化条件的选择

2.5.1 衍生化温度 提高衍生化反应温度, 有利于增加衍生化的产率, 但同时温度升高时, 由于溶剂化作用, 容易对高聚物涂层产生破坏, 从而缩短了 SPM E 头的使用寿命。因此, 衍生化温度不能过高。本实验选择在室温下进行衍生化。

2.5.2 衍生化时间 由于衍生化试剂是大大过量的, 因此衍生化试剂进入萃取头涂层中的速度也很快, 衍生化反应达到平衡的时间也较短。将不同的衍生化时间所得的衍生物的峰面积进行比较后发现, 衍生 20 min 后, 峰面积基本保持不变 (图 3), 衍生化反应基本达到平衡。

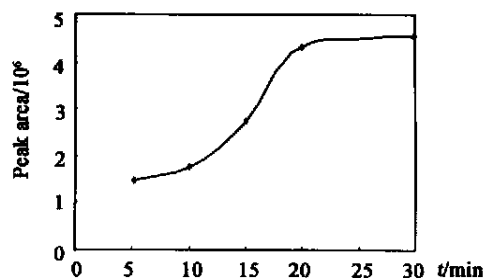


图 3 衍生化时间对衍生化效率的影响

Fig 3 Effect of derivatisation time on derivatisation yield

2.6 线性范围与检测限

按 1.5 项建立的实验方法进行萃取, 衍生后进行方法的线性及检测限测定。双酚 A 在 0.01~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浓度范围内, 线性良好, 相关系数 > 0.999, 检出限为 2.5 ng/L ($S/N = 3$)。图 4 为双酚 A 衍生后的总离子流图 (TIC)。

2.7 精密度及回收率

用质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液进行精密度实验 ($n = 7$), 测得的相对标准偏差 (RSD) 为 3.13%。另取 4 份水样, 其中一份作为空白, 另外 3 份分别加入浓度为 1、10 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液, 进行回收率实验, 测得方法的回收率分别为 86.3%、91.2% 和 95.6%。

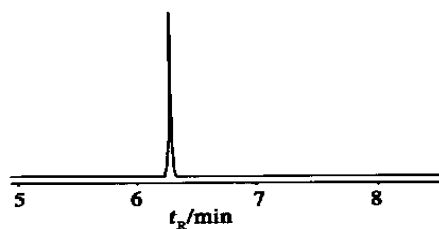


图 4 双酚A 衍生物的总离子流图

Fig 4 TIC of derivative of bisphenol A by GC/MS

3 小 结

建立了衍生化 SPM E/GC-MS 测定水中双酚A 的分析方法。以 PA 为萃取纤维,对萃取条件、衍生化条件进行了优化。该分析方法具有简便、快速、灵敏度高等特点,适用于水中痕量双酚A 的快速测定。

参考文献:

[1] 《实用精细化学品手册》编写组 实用精细化学品手册(有机卷)[M] 北京: 化学工业出版社, 1996 398

[2] 施钧慧, 黄业茹, 全 浩 水环境中内分泌扰乱化学物质检测方法研究-烷基酚、氯代酚和双酚A 的 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报, 2001, 20(增刊): 159~ 160

[3] De l'Orno M, Gonzalez-Casado A, Navas NA, et al Determination of Bisphenol A (BPA) in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1997, 346(1): 87~ 92

[4] 张学俊, 吴仁安 高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物[J]. 色谱, 1998, 16(6): 530~ 531

[5] 李金昶, 石 晶 高效液相色谱法测定废水中双酚A 和苯酚的研究[J]. 中国环境监测, 1994, 10(4): 22~ 23

[6] Berlar di R, Paw lyszyn J. The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and Their Rapid Transfer to Capillary Columns [J]. Water Pollution Research J Canada, 1989, 24: 179.

(上接第 48 页)

参考文献:

[1] 刘 欣, 徐友宣, 张亦农, 等 GC/HRMS 在兴奋剂检测中的应用研究[J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 66~ 70

[2] 张亦农, 刘 欣, 张长久, 等 雄烯二酮特征代谢物的质谱分析[J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 76~ 79

[3] 崔凯荣, 张亦农, 刘 欣 人尿中Caphedone 的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2004, 25(3): 166~ 168

[4] Lee ST, Lam TJ, Tan CH. Increased 21-hydroxylase and Shutdown of C (17, 20) Lyase Activities in Testicular Tissues of the Grouper (Epinephelus coioides) During 17 α -methyltestosterone-induced Sex Inversion[J]. Gen Comp Endocrinol, 2002, 126(3): 298~ 309

[5] Kuuranne T, Vahemo M, Leinonen A, et al Electrospray and Atmospheric Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometric Behavior of Eight Anabolic Steroid Glucuronides[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2000, 11(8): 722~ 730

[6] Stanley SMR, Smith L, Rodgers JP. Bio transformation of 17-alkylsteroids in the Equine: Gas Chromatographic-Mass Spectral Identification of Ten Intermediate Metabolites of Methyltestosterone[J]. J Chromatogr B, 1997, 690(1): 55~ 64

[7] Dumasia MC. In Vivo Bio transformation of 17 α -methyltestosterone in the Horse Revisited: Identification of 17-hydroxymethyl Metabolites in Equine by Capillary Gas Chromatographic-Mass Spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2003, 17(4): 55~ 56

[8] Dumasia MC. In vivo Bio transformation of 17 α -methyltestosterone in the Horse Revisited: Identification of 17-hydroxymethyl Metabolites in Equine by Capillary Gas Chromatographic-Mass Spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2003, 17(4): 55~ 56