

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019082203

黄林艳, 鲁炳闻, 赵彦辉, 等. 高效液相色谱分析四溴双酚 A 标准样品方法优化及应用[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3524-3530.

HUANG Linyan, LU Bingwen, ZHAO Yanhui, et al. Optimization and application of HPLC method for tetrabromobisphenol A reference material analysis[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3524-3530.

高效液相色谱分析四溴双酚 A 标准样品方法优化及应用*

黄林艳 鲁炳闻 赵彦辉 赵亚娴 陈星羽 房丽萍**

(国家环境保护污染物计量与标准样品研究重点实验室, 生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 北京, 100029)

摘 要 本文通过优化液相色谱柱、流动相和波长等条件, 建立了高效液相色谱分析甲醇中四溴双酚 A (TBBPA) 标准样品的方法. 结果表明, 固定相为氰基的色谱柱, 在 80% 乙腈+20% 的 0.1% 氨水的流动相和 212 nm 波长条件下, TBBPA 能获得峰型最好、响应最高的色谱峰. 建立的高效液相色谱分析方法, 在 5.0—50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内, 线性及精密度均良好, 检出限为 0.69 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 满足甲醇中 TBBPA 标准样品分析要求. 将优化的仪器分析方法用于甲醇中 TBBPA 标准样品的均匀性检验和稳定性研究中, 结果表明, 研制的甲醇中 TBBPA 标准样品满足均匀性要求, 且在 17 个月内室温和 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏条件均能稳定保存. 本研究建立的高效液相色谱法也可用于其他 TBBPA 相关样品的分析中.

关键词 四溴双酚 A (TBBPA), 高效液相色谱法 (HPLC), 方法优化, 标准样品.

Optimization and application of HPLC method for tetrabromobisphenol A reference material analysis

HUANG Linyan LU Bingwen ZHAO Yanhui ZHAO Yaxian CHEN Xingyu FANG Liping**

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials,
Institute for Environmental Reference Materials, Environmental Development Centre of the Ministry of Ecology and
Environment, Beijing, 100029, China)

Abstract: In this paper, a high performance liquid chromatography (HPLC) method for the determination of tetrabromobisphenol A (TBBPA) reference material (RM) in methanol was established by optimizing the kind of column, the condition of mobile phase and wavelength. The results showed that TBBPA exhibited the best peak type and the highest response under the following condition: mobile phase of 80% acetonitrile +20% 0.1% ammonia, and the wavelength of 212 nm. The established HPLC method had good linearity and precision within the concentration range of 5.0—50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and the detection limit was 0.69 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, which met the analysis requirements of TBBPA RM in methanol. The optimized method was used to test the homogeneity and stability of TBBPA RM in methanol. The results showed that the developed TBBPA RM was homogeneous and could be stored stably both at room temperature and 4 $^{\circ}\text{C}$ for 17 months. The established HPLC method in this study could also be used in the analysis of other TBBPA samples.

Keywords: tetrabromobisphenol A (TBBPA), high performance liquid chromatography (HPLC), method optimization, reference material.

2019 年 8 月 22 日收稿 (Received: August 22, 2019).

* 环境发展中心立项科技项目 (ZZ-2016-08) 资助.

Supported by the Science and Technology Project of Environmental Development Center (ZZ-2016-08).

* ** 通讯联系人, Tel: 010-84665740, E-mail: fang.liping@ierm.com.cn

Corresponding author, Tel: 010-84665740, E-mail: fang.liping@ierm.com.cn

四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球应用最广泛的一种溴代阻燃剂,主要用于纺织、电子产品中的塑料高聚物中^[1]。研究表明,TBBPA 是一种类似于持久性有机污染物 (POPs) 的潜在环境激素,会干扰动物体内正常的内分泌系统,并具有致畸、致癌和致突变作用,目前已成为健康和环境领域的研究热点之一^[2-6]。2017 年,TBBPA 被美国加利福尼亚州的第 65 号法案(即《1986 年饮用水安全与毒性物质强制执行法》)增列入致癌物质清单。我国在多种环境介质中检出了 TBBPA^[7-9]。因此,建立准确、灵敏的 TBBPA 仪器分析方法,并研制用于我国环境中 TBBPA 分析的标准样品尤为重要。

目前,国内环境分析领域还未有 TBBPA 相关的标准方法,文献报道的仪器分析方法主要有气相色谱/质谱法 (GC-MS)^[7, 10]、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)^[11-12] 和高效液相色谱法 (HPLC)^[13-14]。其中,GC-MS 法需要衍生化,LC-MS/MS 法仪器设备昂贵、操作复杂,主要用于环境中微/痕量 TBBPA 的分析。TBBPA 溶液标准样品研制过程中的均匀性检验和稳定性研究对仪器分析方法的准确度、灵敏度要求很高,且 TBBPA 溶液标准样品无复杂基质干扰,样品浓度相对较高,故本文优化了设备较普及、操作相对简单的 TBBPA 分析的 HPLC 方法,并将其用于甲醇中 TBBPA 标准样品的均匀性检验和稳定性研究中。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 主要仪器与试剂

XP240 型精密电子天平(精密度为 0.01 mg,瑞士 Mettler-Toledo 公司);HPLC-1260 高效液相色谱仪 (Agilent 公司);FPS2-SS 安瓿瓶自动灌封机(美国 Cozzoli 公司);DN64 烘箱(日本 Yamato 公司);容量瓶、移液管(德国 Brand 公司)。以上仪器和器皿均经中国计量科学研究院检定,且全部检定合格并在有效期内。

TBBPA(纯度 99%,美国 Accustandard 公司);甲醇中 TBBPA 标准溶液($50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,美国 CIL 公司);甲醇(HPLC 级,美国 J.T.Baker 公司)。

1.2 样品制备

本试验标准样品采用称量法配制。根据纯品纯度,目标浓度以及配制体积等参数计算所需称量质量。在(20 ± 1) °C 的超净间内,将准确称量的 TBBPA 纯品 0.01050 g 置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并完全转移至预先加入 50 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度线并充分摇匀。配制过程需用甲醇多次清洗容量瓶以确保转移完全。标准溶液置于低温冰柜-18 °C 冷冻约 1 h,后将其分装于 2 mL 棕色安瓿瓶中,分装体积约 1.2 mL。

1.3 仪器分析

本研究采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定 TBBPA 纯品纯度,以及进行甲醇中 TBBPA 标准样品的均匀性和稳定性等研究。

HPLC 方法如下:色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB-CN (4.6 mm×150 mm, 5.0 μm);流动相:80%乙腈+20% 0.1%氨水溶液;流速: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量:1 μL ;波长:212 nm。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 甲醇中 TBBPA 仪器分析方法优化

不同固定相、柱长和膜厚的色谱柱对目标组分的响应、峰型和分离等会产生很大影响,本研究选择了 4 种常用的、且对碱性化合物有较好分离效果和峰型的色谱柱,分别为:固定相为氰基的 ZORBAX Eclipse XDB-CN 柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm) 和固定相为 C18 的 InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 柱 (4.6 mm×150 mm, 2.7 μm)、ZORBAX Eclipse Plus C18 柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 和 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱 (4.6 mm×150 mm, 3.5 μm)。不同色谱柱在流动相为 80%乙腈+20%的 0.1%氨水溶液和波长为 212 nm 条件下检测甲醇中 TBBPA 标准溶液的色谱图如下图 1 所示。通过对比各色谱峰的响应强度和峰型,发现 InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 柱条件下 TBBPA 响应相对较弱,且出现鬼峰,不同膜厚和

柱长的两种 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱条件下的 TBBPA 的峰型较宽,而 ZORBAX Eclipse XDB-CN 柱条件下的 TBBPA 色谱峰峰型更尖锐、峰型更好,且响应最高.这可能与 TBBPA 为极性化合物,而 ZORBAX Elipse XDB-CN 柱的固定相为氰基,对极性化合物有很好的保留有关.因此,本研究选择 ZORBAX Elipse XDB-CN 柱为后续 TBBPA 检测分析用色谱柱.

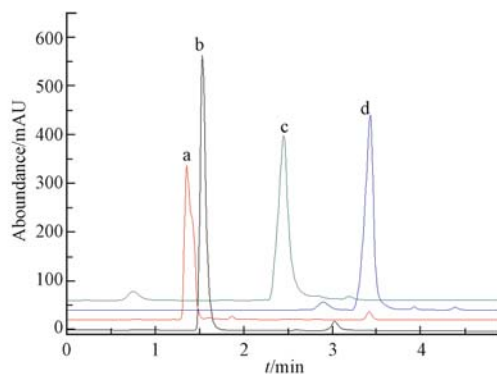


图 1 甲醇中 TBBPA 标准样品在不同色谱柱条件下的色谱图

(a: InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 4.6 mm×150 mm, 2.7 μ m; b: ZORBAX Eclipse XDB-CN, 4.6 mm×150 mm, 5 μ m;
c: ZORBAX Eclipse Plus C18, 4.6 mm×150 mm, 3.5 μ m; d: ZORBAX Eclipse Plus C18, 4.6 mm×250 mm, 5 μ m)

Fig.1 Chromatograms of TBBPA RM under different kinds of column

考察了 4 种流动相条件下甲醇中 TBBPA 的响应与峰型,其他仪器条件相同,均采用 ZORBAX Elipse XDB-CN 柱,波长为 212 nm. TBBPA 为离子型化合物,流动相的酸碱性会影响 TBBPA 的解离^[15],从而影响其在液相色谱中的响应.如下图 2 所示,当流动相中水相为纯水时,如 80%乙腈+20%水和 80%甲醇+20%水, TBBPA 的响应比较低,这与 TBBPA 具有弱酸性,在水相中会发生微弱的水解有关.另外, TBBPA 与甲醇的色谱峰分不开,从而影响 TBBPA 的定量.当采用流动相为 80%乙腈+20%的 0.2%乙酸溶液时,由于乙酸的加入会抑制 TBBPA 的解离,从而提高其响应.然而,酸性流动相条件下色谱峰出现一个较大的倒峰,且基线不平,不利于组分的准确定量.当流动相为 80%乙腈+20%的 0.1%氨水溶液时,碱性流动相促进了 TBBPA 的解离,提高了响应,且色谱峰峰型尖锐、与甲醇峰不重叠、基线较平.因此,最终选择 80%乙腈+20%的 0.1%氨水溶液为分析甲醇中 TBBPA 标准样品的流动相体系.

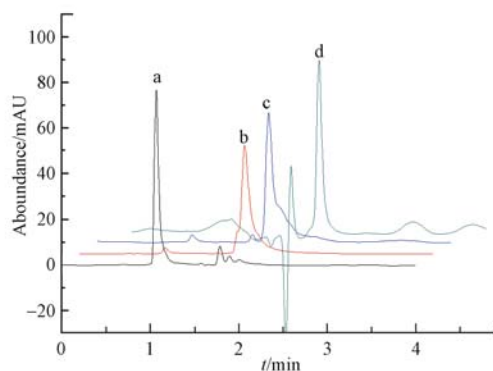


图 2 甲醇中 TBBPA 标准样品在不同流动相条件下的色谱图

(a: 80%乙腈+20%的 0.1%氨水溶液; b: 80%乙腈+20%水; c: 80%甲醇+20%水; d: 80%乙腈+20%的 0.2%乙酸溶液)

Fig.2 Chromatograms of TBBPA RM under different mobile phase condition

(a: 80% acetonitrile +20% 0.1% ammonia solution; b: 80% acetonitrile +20% water;
c: 80% methanol +20% water; d: 80% acetonitrile +20% 0.2% acetic acid solution)

紫外吸收波长会影响目标组分的响应强度.在色谱柱为 ZORBAX Elipse XDB-CN、流动相为 80%乙腈+20%的 0.1%氨水溶液的条件下,本研究考察了不同紫外吸收波长条件下 TBBPA 的色谱峰.由 TBBPA 全扫描波长的谱图可知,其最大吸收波长出现在 212 nm 处,因此分别考察了 208、212、216 nm 等 3 个波长,结果如图 3 所示.波长为 216 nm 时 TBBPA 的响应相对较低,波长为 208 nm 和 212 nm 时

TBBPA 的响应均较高.值得注意的是,随着检测波长的增加,甲醇溶剂峰的响应也增加.因此,综合考虑 TBBPA 的响应和甲醇溶剂峰的干扰,最终选择检测波长为 212 nm.

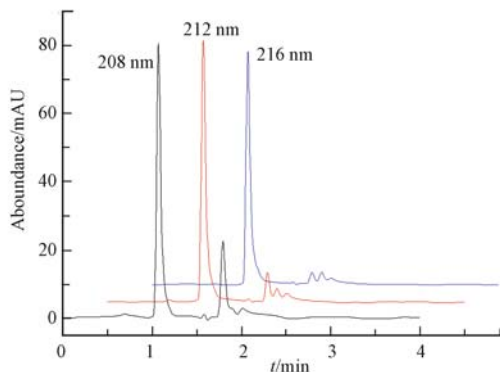


图 3 甲醇中 TBBPA 标准样品在不同检测波长下的色谱图
Fig.3 Chromatograms of TBBPA RM at different detection wavelengths

2.2 方法的线性范围、精密度和检出限

以 CIL 的 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 甲醇中 TBBPA 标液为母液,分别配制浓度为 5.0 、 10 、 25 、 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 系列的梯度溶液,按照优化的仪器条件进行测试.样品峰面积用 y 表示,其浓度用 x 表示,得到线性回归方程为 $y=31.465x+9.9524$,相关系数 r 为 0.9998 .结果表明在 $5.0\text{—}50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内,TBBPA 的峰面积与浓度的线性关系良好.

按照优化后方法对同一瓶浓度为 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醇中 TBBPA 标准溶液平行测定 10 次,依据分析结果计算标准偏差和相对标准偏差.统计结果显示,TBBPA 平行测定 10 次的 SD 和 RSD 分别为 $0.13\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 0.52% ,表明该方法精密度良好.

本研究对浓度为 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醇中 TBBPA 标准溶液在 1.3 节分析条件下平行测定 10 次,以分析结果的 3 倍标准偏差作为方法的检测限.结果表明,TBBPA 的检出限为 $0.69\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

表 1 方法的线性范围、相关系数、相对标准偏差和检出限

Table 1 Linear range, correlation coefficient, relative standard deviation and detection limit of the method				
化合物 Compounds	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient (r)	RSD/%	检出限 Detection limit/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
TBBPA	5.0—50	0.9998	0.52	0.69

2.3 纯品纯度验证

采用高效液相色谱法对所购 TBBPA 纯品进行纯度分析,分析方法同 1.3 节.通过色谱面积归一法计算组分的纯度值,6 次测定结果的均值为 99.00% ,与证书纯度一致,结果见表 2.

表 2 TBBPA 纯品纯度测定结果
Table 2 TBBPA purity determination results

分析次数 Times	1	2	3	4	5	6	平均值 Mean value/%	RSD/%
纯度 Purity/%	99.03	98.94	98.98	99.02	98.96	99.04	99.00	0.041

2.4 均匀性研究

根据 GB/T 15000 系列《标准样品工作导则》,对批量制备的标准样品,为了检验样品是否均匀,通常随机抽取一定数量的样品,选择具有精度高和足够灵敏度的测量方法在重复性实验条件下对其进行测定,以完整反映样品间的差异.溶液标准样品的均匀性主要受目标组分在溶剂中的混匀程度,以及样品在分装过程中溶剂挥发等影响.按照 GB/T 15000.3—2008 的要求^[16],采用分层随机抽样方法,在样品

分装的前、中、后期随机抽取样品共 10 支,按照本研究优化的仪器分析方法,对每支抽检样品重复测定 3 次,以单因素方差分析法对检测数据进行统计和评价^[17].根据自由度(v_1, v_2)及显著性水平 α ,查得临界的 $F_\alpha(v_1, v_2)$ 值,若统计计算的 $F < F_\alpha(v_1, v_2)$,则认为组内和组间无明显差异,样品均匀.

甲醇中 TBBPA 标准样品的均匀性检验的测定结果和方差分析结果分别见表 3 和表 4.方差统计结果显示,标准样品分析结果的方差统计值 F 小于临界值 $F_{0.05(9, 20)}$,可判定制备的标准样品瓶间组分浓度无显著性差异,表明甲醇中 TBBPA 标准样品是均匀的.

表 3 甲醇中 TBBPA 标准样品均匀性检验测定结果($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Table 3 Homogeneity test results of TBBPA RM($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

编号 Number	重复测定结果 Repeated test result			均值 Mean value	总均值 Grand mean
	1	2	3		
1	104.2	104.7	106.8	105.3	105.1
2	107.6	106.5	105.8	106.6	
3	106.4	107.6	104.6	106.2	
4	107.1	104.3	104.0	105.1	
5	103.8	104.1	106.7	104.9	
6	101.4	104.9	104.8	103.7	
7	105.1	104.4	103.2	104.3	
8	102.1	105.1	104.1	103.8	
9	104.9	105.3	103.4	104.5	
10	106.4	104.9	107.9	106.4	

表 4 甲醇中 TBBPA 标准样品均匀性统计结果

Table 4 Statistical results of homogeneity test of TBBPA RM

化合物 Compound	瓶间 Between bottle		瓶内 Within bottle		统计量 F Statistic F	$F_{0.05(9, 20)}$
	平方和 Sum of square	均方 Mean square	平方和 Sum of square	均方 Mean square		
TBBPA	30.08	3.34	42.13	2.11	1.59	2.39

2.5 稳定性研究

标准样品的稳定性是指当长时期储存时,其特性量值不受外界环境条件影响的能力,稳定性检验的目的是确定标准样品在制备后的不稳定性.在完成了溶液标准样品配制和分装后,将样品分成两部分,分别置于室温避光和 4 °C 冷藏避光两个条件下保存,分别考察两种保存方式对标准样品特性量值稳定性的影响.

在一定的时间间隔内,对溶液标准样品进行稳定性检验.每次随机抽取室温避光和 4 °C 冷藏避光条件下样品各 3 支,采用优化的仪器分析方法对抽检样品进行检测分析,每支测定 3 次,以 3 瓶样品测定值的总平均值作为单次稳定性测定值^[17].

不同保存条件下的甲醇中 TBBPA 样品长期稳定性趋势见图 4,长期稳定性监测统计检验结果见表 5.从图 4 可见,在室温、4 °C 冷藏两种保存条件下,甲醇中 TBBPA 标准样品的特性量值随时间均没有明显变化.由统计计算结果可得,在室温和 4 °C 冷藏两种保存条件下,甲醇中 TBBPA 标准样品统计计算斜率 $|b_1|$ 均小于 $t_{(\alpha, n-2)} \times s(b_1)$.上述结果表明,在 17 个月的监测时间内,研制的甲醇中 TBBPA 标准样品的在室温、4 °C 冷藏保存条件下稳定性均良好.

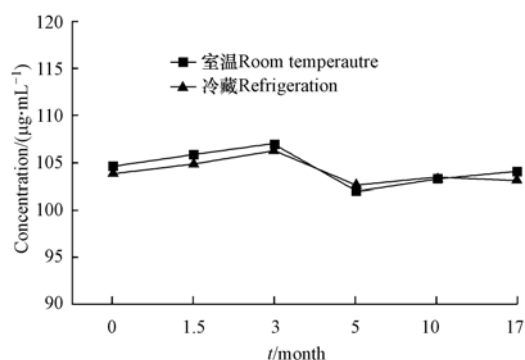


图 4 甲醇中 TBBPA 标准样品稳定性随时间变化趋势

Fig.4 The trend of TBBPA RM stability with time

表 5 甲醇中 TBBPA 溶液标准样品稳定性检验结果($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)Table 5 Stability test results of TBBPA RM ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

统计结果 Stability test results	室温 Room temperature	4 °C 冷藏 Refrigeration at 4 °C
b_0	104.8	104.7
b_1	-0.0962	-0.1081
$s(b_1)$	0.1203	0.0897
$t_{0.95,n-2}$	2.78	2.78
$s(b_1) \times t_{0.95,n-2}$	0.3344	0.2494

3 结论(Conclusion)

本文优化建立了甲醇中 TBBPA 标准样品的高效液相色谱分析方法.结果显示,固定相为氰基的色谱柱,在 80%乙腈+20%的 0.1%氨水的流动相和 212 nm 波长条件下,TBBPA 的峰型最好、响应最高.建立的仪器分析方法在 5.0—50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内线性和精密度均良好,检出限为 0.69 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.将优化的仪器分析方法用于甲醇中 TBBPA 标准样品的均匀性检验和稳定性研究中,结果表明,研制的甲醇中 TBBPA 标准样品是均匀的,且在 17 个月室温和 4 °C 冷藏条件均能稳定保存.本研究建立的高效液相色谱法也可用于其他 TBBPA 样品的分析中.

参考文献(References)

- [1] LIU K, LI J, YAN S J, et al. A review of status of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in China[J]. Chemosphere, 2016, 148: 8-20.
- [2] 孙国新, 王杰琼, 周成智, 等. 四溴双酚 A 在近岸海水中的光降解动力学研究[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 8-15.
SUN G X, WANG J Q, ZHOU C Z, et al. Photodegradation kinetics of tetrabromobisphenol A in coastal water[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 8-15 (in Chinese).
- [3] 夏炎, 韩伟立, 马安德. 广东省农耕土壤中四溴双酚 A 与六溴环十二烷的含量调查及其蓄积水平估算[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1328-1334.
XIA Y, HAN W L, MA A D. Contents, distribution and composition of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in agricultural soils of Guangdong[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1328-1334 (in Chinese).
- [4] BOAS M, FELDT-RASMUSSEN U, MAIN K M. Thyroid effects of endocrine disrupting chemicals [J]. Molecular & Cellular Endocrinology, 2012, 355(2): 240-248.
- [5] COVACI A, VOORSPOELS S, ABDALLAH M A E, et al. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(3): 346-363.
- [6] 刘红玲, 刘晓华, 王晓伟, 等. 双酚 A 和四溴双酚 A 对大型溞和斑马鱼的毒性[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1784-1787.
LIU H L, LIU X H, WANG X W, et al. Toxicity of BPA and TBBPA to *Daphnia magna* and Zebrafish *Brachydanio rerio* [J]. Environmental Science, 2007, 28(8): 1784-1787 (in Chinese).
- [7] 孙翠香, 田宇, 谢倩, 等. 气相色谱/质谱测定电子垃圾拆解区土壤中四溴双酚 A 的方法[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1717-1720.
SUN C X, TIAN Y, XIE Q, et al. Determination of tetrabromobisphenol-A in the electronic waste area soil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(10): 1717-1720 (in Chinese).
- [8] YANG S W, WANG S R, LIU H L, et al. Tetrabromobisphenol A: Tissue distribution in fish, and seasonal variation in water and sediment of Lake Chaohu, China[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2012, 19(9): 4090-4096.
- [9] NI H G, ZENG H. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 458/460(3): 15-19.
- [10] XIE Z, EBINGHAUS R, LOHMANN R, et al. Trace determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in the atmosphere by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 584(2): 333-342.
- [11] 丁洁, 张圣虎, 刘济宁, 等. 液相色谱-串联质谱法测定污水处理厂水样中双酚 A、四溴双酚 A 及烷基酚类化合物[J]. 色谱, 2014, 32(5): 529-534.
DING J, ZHANG S H, LIU J N, et al. Determination of bisphenol A, tetrabromobisphenol A and Alkylphenols in water samples of sewage treatment plant Using liquid chromatography and analytical methods[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(5): 529-534 (in Chinese).

- [12] INTHAVONG C, HOMMET F, BORDET F, et al. Simultaneous liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of brominated flame retardants (tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane diastereoisomers) in French breast milk[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 762-769.
- [13] KANG H, WANG X, ZHANG Y, et al. Simultaneous extraction of bisphenol A and tetrabromobisphenol A from milk by microwave-assisted ionic liquid microextraction[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(19): 14631-14636.
- [14] 王小红, 董社英, 张帅鹏, 等. 超声辅助-分散液相微萃取/高效液相色谱法测定沉积物中双酚 A 及其衍生物[J]. *分析试验室*, 2015, 34(8): 878-881.
- WANG X H, DONG S Y, ZHANG S P, et al. Rapid determination of Bisphenol A and its main derivatives in sediment using ultrasound-dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(8): 878-881 (in Chinese).
- [15] 毛丽, 余益军, 孙兆海, 等. 四溴双酚 A 的水溶性与辛醇/水分配系数及其影响因素初探[J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 583-587.
- MAO L, YU Y J, SUN Z H, et al. Water solubility and octanol/water partition behavior of tetrabromobisphenol A[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(4): 583-587 (in Chinese).
- [16] 国家质量监督检验检疫总局. 标准样品工作导则(3) 标准样品定值的一般原则和统计方法: GB/T 15000.3—2008/ISO guide 35 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- National Quality Supervision and Inspection and Quarantine. Directives for the work of reference materials(3)-Reference materials-General and statistical principles for certification: GB/T 15000.3—2008/ISO guide 35 [S]. Beijing: Chinese Specification Press, 2008 (in Chinese).
- [17] 环境保护部. 环境标准样品研复制技术规范: HJ/T 173—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- Ministry of Environmental Protection. Technical specifications for development of environmental reference materials: HJ/T 173—2017[S]. Beijing: China Environment Press, 2017 (in Chinese).