

朱超飞, 郭靖, 杨文龙, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水中的六溴环十二烷和四溴双酚 A [J]. 环境化学, 2022, 41(9): 3121-3124.
ZHU Chaofei, GUO Jing, YANG Wenlong, et al. Determination of hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol a in water by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (9): 3121-3124.

高效液相色谱-串联质谱法测定水中的 六溴环十二烷和四溴双酚 A*

朱超飞¹ 郭靖¹ 杨文龙¹ 殷也筑¹ 杨茜¹
范红利² 吕美玲² 杜兵^{1**}

(1. 国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 国家环境分析测试中心, 生态环境部环境发展中心, 北京, 100029;
2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘要 本文建立了同时测定水中六溴环十二烷(HBCDs)和四溴双酚A(TBBPA)的高效液相色谱-串联质谱方法. 酸化后的水样(pH=2—4)经二氯甲烷液液萃取, 硅胶固相萃取小柱净化后, 经LC-MS/MS检测, 采用同位素稀释法进行定量. 目标化合物的方法检出限在0.3—0.5 ng·L⁻¹之间, 不同水质样品平行添加的回收率为91.8%—117%, 相对标准偏差是3.1%—11.9%. 该方法灵敏度高、可靠性强, 能够适用于环境各类水体中痕量HBCDs和TBBPA的监测要求.

关键词 六溴环十二烷, 四溴双酚A, 液相色谱-串联质谱法, 水体.

Determination of hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol a in water by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry

ZHU Chaofei¹ GUO Jing¹ YANG Wenlong¹ YIN Yezhu¹ YANG Xi¹
FAN Hongli² LYU Meiling² DU Bing^{1**}

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Dioxin Pollution Control, National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029, China; 2. Agilent Technologies (China) Ltd., Inc., Beijing, 100102, China)

Abstract A method for simultaneous determination of hexabromocyclododecanes (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in waters was developed using LC-MS/MS. After being adjusted to pH=2—4, the water sample was subjected to liquid–liquid extraction using dichloromethane, and the extractant was then cleaned up by silica gel solid phase extraction (SPE) cartridge. The resultant sample was analyzed using LC-MS/MS and quantified by isotope dilution method. The limits of detection were in the range of 0.3—0.5 ng·L⁻¹, and spiking recoveries ranged from 91.8% to 117%, with relative standard deviations of 3.1%—11.9%. The established method was reliable, sensitive and was suitable for the determination of HBCDs and TBBPA in various types of water matrices.

Keywords hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, LC-MS/MS, water.

六溴环十二烷(HBCDs)和四溴双酚A(TBBPA)是两类广泛生产和使用的溴代阻燃剂. 因它们具有持久性、生物富集、毒性等特征, 当无意泄露进入环境中, 会对生态系统和生物体造成潜在危害. 在国内外各种环境介质和生物体中均有两种目标物的检出^[1-5]. 为了降低环境风险, 2013年, HBCDs被列入斯德哥尔摩公约附件A加以禁止生产和使

* 典型水体新污染物筛查、溯源和监测技术研究及应用示范”项目(JSZC-G2021-291)资助.

Supported by Research and Application Demonstration of Screening, Traceability and Monitoring Technologies for New Pollutants in typical Water Bodies (JSZC-G2021-291).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 010-84665760-801, E-mail: thudubing@hotmail.com

用,我国在 2021 年底也全面停止六溴环十二烷的生产和使用. HBCDs 是非极性化合物,而 TBBPA 具有一定的极性,目前两者的分析方法主要以液相色谱质谱法为主,但是国外尚未发布水体中同步测定 HBCDs 和 TBBPA 的分析方法,而国内的分析方法主要集中在单一目标物的总量分析. 为保护生态环境,服务我国履约监测的需要,本文基于硅胶固相萃取柱的前处理净化措施,建立了同步测定水中 HBCDs 和 TBBPA 的高效液相色谱-串联质谱同位素稀释法.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱-串联质谱仪(1290 Infinity II - 6470 LC-MS/MS, 美国 Agilent 公司), 有机溶剂二氯甲烷和正己烷(色谱纯, 美国 Honeywell 公司)、甲醇和乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 硅胶 SPE 小柱(1 g/6 mL, 美国 Agilent 公司); 标准品贮备液配制混合标准溶液($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 避光、冷藏保存.

1.2 仪器条件

色谱柱为 RRHD Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm , 美国 Agilent 公司); 流动相为水(A)和乙腈(B). 初始流动相 30%B, 2 min 至 70%B, 3 min 至 80%B 并维持 2 min, 8 min 升高至 85%B, 9 min 恢复初始比例, 5 min 柱平衡时间. 流速为 0.3 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 5.0 μL , 柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$. 采用鞘流电喷雾离子源(JetStream ESI), 以负离子多反应监测(MRM)模式进行测试, 目标物及其同位素内标的 MRM 采集参数见表 1. 采用同位素稀释法的平均相对响应因子对目标物进行定量分析.

表 1 HBCDs 和 TBBPA 及其同位素内标的 MRM 采集参数

Table 1 MRM mass spectrometric acquisition parameters of HBCDs and TBBPA

化合物 Compound	前体离子(m/z) Precursor ion	子离子(m/z) Product ion	碎裂电压/V Fragmentor	碰撞能/V Collision energy
α -HBCD	640.6	79*/81	80	17/10
β -HBCD	640.6	79*/81	80	17/10
γ -HBCD	640.6	79*/81	80	17/10
¹³ C ₁₂ - α -HBCD	652.6	79*/81	80	11/21
¹³ C ₁₂ - β -HBCD	652.6	79*/81	80	11/21
¹³ C ₁₂ - γ -HBCD	652.6	79*/81	80	11/21
D ₁₈ - α -HBCD	658.6	79*/81	80	11/21
TBBPA	542.7	417.7*/291	200	46/47
¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.7	430.7*/296.7	200	40/40

注: *指定量离子.

1.3 样品前处理

取 1 L 水样置于 1500 mL 分液漏斗中, 用稀盐酸水溶液调节 pH<4, 添加 20 ng 的 ¹³C₁₂- α -HBCD、¹³C₁₂- β -HBCD、¹³C₁₂- γ -HBCD 和 ¹³C₁₂-TBBPA 同位素替代物后, 加入 50 mL 二氯甲烷进行液液萃取. 震荡萃取 5—10 min, 静置 10 min 以上, 至有机相与水相充分分离, 收集有机相. 重复萃取 2—3 次, 合并有机相. 有机相经无水硫酸钠脱水, 浓缩转溶至正己烷后过硅胶固相萃取柱. 使用 10 mL 二氯甲烷与正己烷活化, 样品上样后, 用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂(1/1, 2/1)洗脱, 洗脱液浓缩转换至 1 mL 甲醇, 添加 20 ng D₁₈- α -HBCD, 经 0.20 μm 滤膜过滤, 转移至进样小瓶后上机测试.

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的选择

本研究选用液液萃取, 以加标量为 50 ng $\cdot\text{L}^{-1}$ 的地表水为研究对象, 考察 pH 值和萃取次数对回收率的影响. 图 1 展示的结果表明, pH2—4 时, 目标物回收率较高. 另外, 样品萃取 2 次和 3 次的回收率不存在显著差异. 为减少溶剂消耗以及提高处理效率, 本研究选择萃取次数为 2 次.

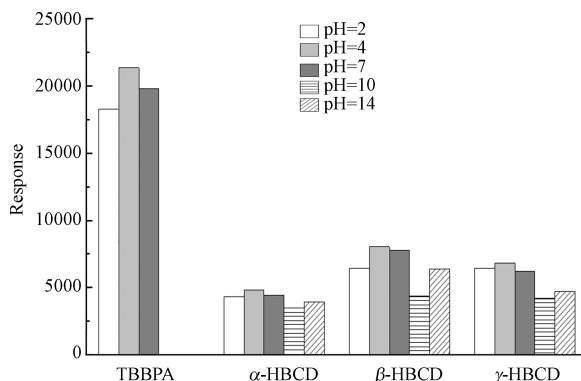


图 1 不同 pH 值下 HBCDs 和 TBBPA 萃取结果

Fig.1 Extraction results of HBCDs and TBBPA in different pH

2.2 洗脱溶剂的优化

以二氯甲烷-正己烷混合溶剂($V/V, 2/1$)为洗脱溶剂, 考察洗脱量的影响. 通过分析 TBBPA 及 HBCDs 的洗脱曲线(图 2), 5 mL 时目标化合物回收率基本达到 100%. 考虑不同批次固相萃取小柱的差异, 以 10 mL 为洗脱体积, 平行测试的回收率在 91.1%—107% 之间.

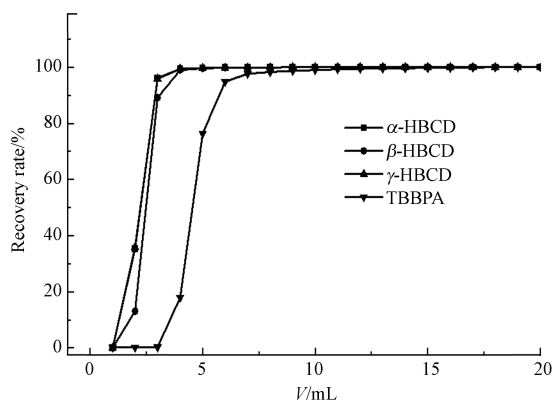


图 2 TBBPA 及 HBCDs 的洗脱曲线

溶剂为二氯甲烷/正己烷($V/V, 2/1$)

Fig.2 Elution curve of TBBPA and HBCDs

the solvent was dichloromethane/hexane ($V/V, 2/1$)

2.3 线性范围、检出限与定量下限

根据 HJ 168-2020 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法, 以 $2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样浓度作为检出限测定的浓度, 配制 7 份平行水样, 开展全流程分析测试. 计算标准偏差, 乘以 3.143 得到方法检出限, 定量限为方法检出限的 4 倍. TBBPA 及 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的方法检出限分别为 0.4、0.3、0.5、0.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 2).

表 2 HBCDs 和 TBBPA 的正己烷/二氯甲烷线性关系及检出限、定量限

Table 2 R^2 , LOD, LOQ and linear range of HBCDs and TBBPA different types of environmental water matrices

化合物 Compound	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range	平均相对响应因子 Average RRF	相对响应因子的相对标准偏差/% RSD of average RRF	LOD/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	LOQ/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
TBBPA	0.5—100	1.85	6.76	0.4	1.2
α -HBCD	0.5—100	1.21	11.5	0.3	1.2
β -HBCD	0.5—100	1.13	7.05	0.5	2.0
γ -HBCD	0.5—100	1.19	5.64	0.5	2.0

2.4 方法的准确度和精密度

采用如表 3 所示的不同水体基质, 分别向 1 L 水体基质中添加 $5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 按 1.4 节进行加标样的样品前处理, LC-MS/MS 进行测定. 上述方法进行样品基质加标实验, 所得结果见表 3. 由表 3 可看出, 4 种目标物的回收率为 91.8%—117% 之间, 测定结果的相对标准偏差在 3.1%—11.9% 之间, 表明该方法正确度与精密度高, 能够满足准确定量的要求.

表 3 不同水质基质加标的回收率和精密度数据

Table 3 Recoveries and RSD of HBCDs and TBBPA in different types of environmental water matrices

基质 Matrixes	添加水平/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$ Spiking levels	α -HBCD		β -HBCD		γ -HBCD		TBBPA	
		回收率/% Recovery	RSD/ %	回收率/% Recovery	RSD/ %	回收率/% Recovery	RSD/ %	回收率/% Recovery	RSD/ %
水空白	5	108	5.5	112	8.3	111	8.6	110	11.9
	20	94.0	9.6	97.0	7.4	96.1	10.2	96.5	6.1
	100	99.5	10.7	104	8.7	99.3	9.5	100	6.8
地下水	5	112	8.6	117	4.9	115	6.5	114	10.4
	20	100	10.1	103	8.4	100	9.6	97.5	6.7
地表水	5	117	6.0	115	6.4	111	7.8	110	11.9
	20	91.8	6.4	96.5	6.3	93.9	8.8	93.3	3.5
生活污水	20	103	4.5	100	5.0	97.4	5.6	98.4	3.1
	100	103	6.9	104	5.0	103	5.7	103	5.2
工业废水	20	94.7	4.0	95.8	4.9	93.8	6.6	92.4	3.9
	100	102	4.6	107	5.5	104	5.7	104	3.6
海水	5	107	7.7	106	3.5	109	6.5	102	6.7
	20	105	5.5	111	6.4	109	6.0	115	7.8

3 结论(Conclusion)

本方法采用同位素稀释法结合高效液相色谱和串联四极杆质谱技术,建立了同时分析水体中 HBCDs 和 TBBPA 溴代阻燃剂的定量检测方法,该方法具有灵敏度高、准确、重现性好的特点,且杂质干扰少,可用于各类水质中的日常监测。

参考文献 (References)

- [1] SHIN E S, JEONG Y, BARGHI M, et al. Internal distribution and fate of persistent organic contaminants (PCDD/Fs, DL-PCBs, HBCDs, TBBPA, and PFASs) in a Bos Taurus [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115306.1-115306.8.
- [2] ZHANG Y Q, LU Y L, WANG P, et al. Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 1213-1220.
- [3] RUAN Y, ZHANG X, QIU J W, et al. Stereoisomer-specific trophodynamics of the chiral brominated flame retardants HBCD and TBEC in a marine food web, with implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8183-8193.
- [4] KIM U J, OH J E. Mass-flow-based removal and transformation potentials for TBBPA, HBCDs and PBDEs during wastewater treatment processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 355: 82-88.
- [5] CAO X, LU Y, ZHANG Y, et al. An overview of hexabromocyclododecane (HBCDs) in environmental media with focus on their potential risk and management in China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 283-295.