

## 水中六溴环十二烷和四溴双酚A的快速分析检测

### Rapid Determination of Hexabromocyclododecane and Tetrabromobisphenol A in Water

郭琳琳 (Guo Linlin), 刘冰洁 (Liu Bingjie), 李立军 (Li Lijun), 郭立海 (Guo Lihai)

SCIEX 应用支持中心

**Key words:** HBCDs; TBBPA; LC-MS/MS; Water、QTRAP

4500

#### 引言

六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCDs) 和四溴双酚A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前全球应用最为广泛的两种溴系阻燃剂, 大量应用于纺织、家电和工业品中。HBCDs被认定是一种持久性有机污染物 (POPs), 具有持久性、迁移性、生物蓄积性, 并且可导致血清甲状腺激素浓度下降、抑制神经递质正常吸收、引起肝组织病理学改变, 且具有致畸、致癌潜力, 因此, HBCDs正受到国际社会的广泛关注, 欧盟在《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令 (RoHS)》中将HBCDs定为管控物质; 欧洲化学品管理 (ECHA) 将HBCDs归类为高关注度物质; 同时持久性有机污染物审查委员会第六次会议通过对HBCDs风险简介草案的审查。TBBPA是一种类似于持久性有机污染物潜在环境内分泌干扰物, 能在环境和生物体内累积, 对环境和生物体产生严重影响, 已有研究表明TBBPA对藻类、软体动物、甲壳动物和鱼体有明显的毒性作用。

HBCDs有三种主要异构体, 在160 °C以上会发生热重排, 在240 °C以上将脱溴降解, 因此, 不适用于气相及气相质谱法。TBBPA的极性大于HBCDs, 在进行前处理和液相色谱分离是, TBBPA均表现出比HBCDs较强的亲水性, 所以在前处理的SPE柱选择和液相色谱梯度设置, 均需要兼顾二者的回收率和保留问题。因此, 需要开发快速、高选择性、准确定量, 适用于HBCDs和TBBPA的检测方法。

#### 本实验的优势和特点

1、快速高通量, 采用ESI负模式扫描, 一针5 min内完成TBBPA和HBCDs三个异构体的准确定量和定量。

- 2、灵敏度高, HBCDs的三个异构体线性范围为0.001-1 ng/mL, TBBPA的线性范围为0.005-1 ng/mL, r值均为0.995以上。
- 3、准确度高, 考察了自来水中HBCDs的0.001 ng/mL、0.01 ng/mL和1 ng/mL三个浓度, 以及TBBPA的0.005 ng/mL和0.01 ng/mL和1 ng/mL的三个浓度, 添加回收率均在85.5%-94.6%之间。
- 4、重现性好, 三个不同浓度下的多份质控样本的RSD在1.8%-3.9%范围内。
- 5、前处理方法简单, 水样经过SPE浓缩后上样, 快速易操作。

#### 实验方法

##### 1、样品前处理

取100 mL水样, 调节pH至2-3, 过Cleanert PEP固相萃取柱后, 用二氯甲烷淋洗, 在氮吹仪上吹干后, 用初始流动相定容至1 mL。转入自动进样小瓶中待测<sup>[1]</sup>。

##### 2、液相方法

色谱柱: Phenomenex C18, 2.6 μm, 3.0 mm × 50 mm

流动相: A: 水 (0.02%氨水)

B: 乙腈: 甲醇 (15:85)

进样量: 10 μL

梯度洗脱程序: 如表1所示

表1. 液相梯度设置。

Time/min	A/%	B/%
0.00	95	5
0.20	60	40
0.50	15	85
3.00	15	85
3.1	95	5
5	95	5

### 3. 质谱方法

质谱仪器：SCIEX QTRAP® 4500

扫描方式：MRM采集模式，负离子扫描

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压：-4500 V                      源温度 TEM: 200 °C

气帘气 CUR: 30 psi                      碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 45 psi                      辅助气 GS2: 60 psi

离子对参数如表2所示。

表2. 化合物离子对参数。

Compound	Q1	Q3	ID	RT(min)	DP	CE
-HBCDs	640.6	79.0	-HBCDs 1	1.74	-122	-50
	640.6	81.0	-HBCDs 2	1.74	-122	-50
-HBCDs	640.6	79.0	-HBCDs 1	1.87	-122	-50
	640.6	81.0	-HBCDs 2	1.87	-122	-50
-HBCDs	640.6	79.0	-HBCDs 1	1.98	-122	-50
	640.6	81.0	-HBCDs 2	1.98	-122	-50
-HBCDs-13C12	652.6	79.0	-HBCDs-13C12	1.74	-130	-50
-HBCDs-13C12	652.6	79.0	-HBCDs-13C12	1.87	-130	-50
-HBCDs-13C12	652.6	79.0	-HBCDs-13C12	1.98	-130	-50
TBBPA	542.6	417.5	TBBPA 1	0.80	-130	-55
	542.6	445.6	TBBPA 2	0.80	-130	-44

## 结果与讨论

1、总离子流图如图2所示，HBCDs的三个异构体均很好的分离，且保证了TBBPA良好的峰形。

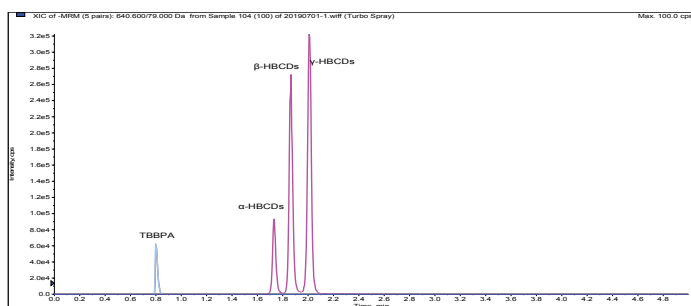


图2. HBCDs的三种异构体和TBBPA的总离子流图。

### 2. 自来水样本前处理回收率：

配置HBCDs浓度为0.001 ng/mL、0.01 ng/mL和1 ng/mL，且分别含有TBBPA的浓度为0.005 ng/mL和0.01 ng/mL和1 ng/mL的三个自来水水质控样本，按照样本前处理操作，每批次浓度三份，计算回收率，结果如表3所示：

表3. 自来水样本前处理回收率。

自来水加标回收率/%			
	0.001 ng/mL	0.01 ng/mL	1 ng/mL
α-HBCDs	88.0	93.9	89.5
β-HBCDs	87.2	88.6	90.6
γ-HBCDs	92.1	90.6	94.6
TBBPA	85.5	87.4	92.2

自来水加标回收率/%			
	0.005 ng/mL	0.01 ng/mL	1 ng/mL
TBBPA	85.5	87.4	92.2

### 3. 方法定量下限:

自来水中HBCDs的定量下限为0.001 ng/mL，TBBPA的定量下限为0.005 ng/mL。

### 4. 方法重现性：

配置HBCDs浓度为0.001 ng/mL、0.01 ng/mL和1 ng/mL的质控样本，且TBBPA的浓度分别为0.005 ng/mL和0.01 ng/mL和1 ng/mL的三个浓度的自来水水质控样本，按照样本前处理进行操作，每个浓度批次重复三次，计算相对标准偏差RSD，结果如下表所示：

表4. 方法重现性。

三个不同浓度重复三次RSD/%			
	0.001 ng/mL	0.01 ng/mL	1 ng/mL
α-HBCDs	3.2	2.3	3.0
β-HBCDs	3.8	2.9	2.4
γ-HBCDs	3.1	2.0	1.8

三个不同浓度重复三次RSD/%			
	0.005 ng/mL	0.01 ng/mL	1 ng/mL
TBBPA	3.9	3.2	2.6

## 5、基质样品线性范围

在自来水样品中，HBCDs的三个异构体在0.001-1 ng/mL的线性关系良好， $r > 0.995$ ，TBBPA在0.005-1 ng/mL的线性关系为 $r = 0.99699$ ，保证了不同浓度样品的定量准确性。

表5. 基质样品线性范围。

序号	中文名	线性范围(ng/mL)	相关系数r
1	$\alpha$ -HBCDs	0.001-1	0.99745
2	$\beta$ -HBCDs	0.001-1	0.99706
3	$\gamma$ -HBCDs	0.001-1	0.99899
4	TBBPA	0.005-1	0.99699

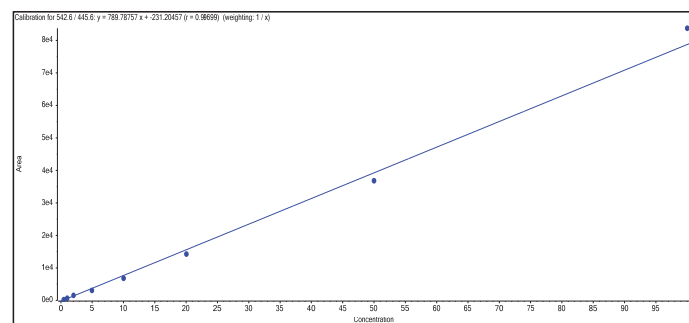
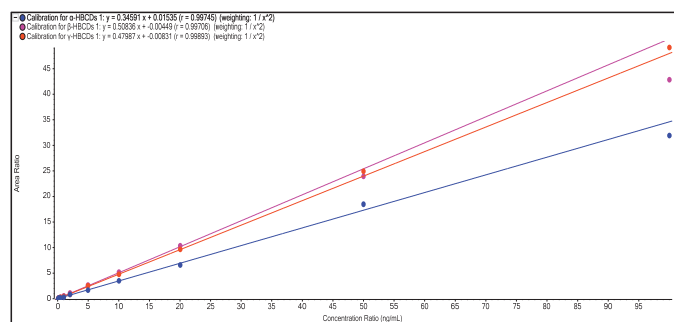


图3. HBCDs的三种异构体和TBBPA的线性关系图。

## 实际样品的检测

测试北京朝阳区自来水中HBCDs和TBBPA的含量，按照5中样品前处理过程操作，未检测出HBCDs和TBBPA。

## 总结

- 1、本文采用了SCIEX QTRAP 4500系统，建立了快速检测水中的HBCDs三种异构体和TBBPA方法；
- 2、SCIEX专利技术的TurboVTM离子源，专利离子源主动排废技术和极强的抗污染能力，保证了日常大批量样本检测的高灵敏度、稳定性和耐用性。
- 3、SCIEX专利的脉冲技术检测器技术，不仅具有更好的负离子灵敏度，且保证了质控样品和标准曲线在低浓度点的定量准确和稳定性。

## 参考文献：

- [1] 章勇，张蓓蓓，穆肃，等. 液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚A[J]. 环境科学与技术. 2014,37(4):107-112.

For Research Use Only. Not for use in Diagnostics Procedures.

AB Sciex is operating as SCIEX.

© 2019. AB Sciex. The trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd. or their respective owners. AB SCIEX™ is being used under license.

RUO-MKT-02-9998-ZH-A



### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390  
全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及亚太区应用支持中心  
地址：上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333  
网址：www.sciex.com.cn

广州分公司  
地址：广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835  
微博：@SCIEX