

LC-MS/MS 法测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A

LCMSMS-839

摘要：使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用系统建立了测定水源水中六溴环十二烷和四溴双酚 A 残留量的分析方法。水体样品经过二氯甲烷萃取，硅胶固相萃取柱净化后，使用 C18 色谱柱进行分离。采用负离子模式进行电离，通过多反应监测模式对目标化合物进行测定。结果表明：使用内标法定量，六溴环十二烷和四溴双酚 A 在 1.0 µg/L ~ 100.0 µg/L 浓度范围内线性良好，所得校准曲线线性相关系数在 0.999 以上，各校准点准确度在 86.5%~114.7% 之间，且精密度和不同浓度水平的加标回收率实验结果良好。

关键词：三重四极杆质谱 水源水 六溴环十二烷 四溴双酚 A

技术特点：

- ❖ 一针进样同时分析水样中六溴环十二烷和四溴双酚 A；
- ❖ 六溴环十二烷的三个同分异构体实现了较好地分离。

六溴环十二烷 (HBCDs) 和四溴双酚 A (TBBPA) 是目前世界上使用量最大的两类溴代阻燃剂，由于它们具有阻燃效率高、热稳定性好等优点，已广泛应用于电路板、塑料、橡胶、纺织品、聚苯乙烯类电气设备等方面。HBCD 在环境中具有迁移性和富集性，可引起生殖发育毒性、肝脏毒性等毒性效应；而 TBBPA 对生物体则具有持久性、蓄积性、高毒性，长期接触会妨碍人体大脑和骨骼发育，危害内分泌系统和荷尔蒙系统。这两类物质在被焚化处理时，均会释放出容易致癌的二噁英和呋喃。目前，关于 HBCDs 和 TBBPA 检测的方法，主要包括气相色谱 - 质谱联用法、液相色谱 - 质谱联用法及高效液相色谱 - 串联质谱法等。采用气相色谱 - 质谱联用法测定六溴

环十二烷，存在热不稳定的问题，而测定四溴双酚 A 则需要进行衍生化以提高灵敏度。

近年来，随着高效液相色谱 - 串联质谱 (LC-MS/MS) 技术的快速发展，LC-MS/MS 已成为环境中痕量新兴有机污染物含量测定的主流方法。本文基于岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用技术，针对环境水质样品，通过分析条件优化，建立了同时测定 HBCDs 和 TBBPA 两种溴代阻燃剂含量的高效液相色谱 - 同位素稀释串联质谱法。该方法可在 10 min 内完成 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA 4 种组分的定性定量分析，实现了 HBCDs 和 TBBPA 两种溴代阻燃剂的快速、痕量、同时检测分析。

实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-8045 三重四极杆液质谱联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R}
输液泵：	LC-30AD×2	自动进样器：	SIL-30AC
柱温箱：	CTO-20AC	检测器：	LCMS-8045
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.113		

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 µm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-32001-03)

流 动 相 : A 相 - 纯水; B 相 - 乙腈
流 速 : 0.20 mL/min
进 样 体 积 : 5 μ L
柱 温 : 40°C
洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 30%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
2.00	泵	B.Conc	70
3.00	泵	B.Conc	80
4.00	泵	B.Conc	80
7.00	泵	B.Conc	85
7.50	泵	B.Conc	85
7.60	泵	B.Conc	30
10.00	控制器	Stop	

质谱条件

离子化模式 : ESI-	接 口 温 度 : 300°C
接 口 电 压 : 4.0 kV	D L 温 度 : 150°C
雾化气流速 : 氮气 3.0 L/min	加 热 块 温 度 : 400°C
加 热 气 流 速 : 空气 10 L/min	驻 留 时 间 : 30 ms
干 燥 气 流 速 : 氮气 10 L/min	扫 描 模 式 : 多反应监测 (MRM)
碰 撞 气 : 氩气 230 kPa	M R M 参 数 : 见表 2

1.3 样品前处理方法

量取 500 mL 水样, 调节水样 pH 值为 3.9, 加入适量内标混合溶液后, 导入分液漏斗中, 加入 30 g 氯化钠, 振摇溶解后, 再加入 30 mL 二氯甲烷, 振摇萃取 5 min, 静置 10 min, 至有机相与水相充分分离, 收集有机相。重复萃取 1 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, 过硅胶固相萃取小柱。使用 10 mL 二氯甲烷与正己烷活化固相萃取小柱, 样品上样后, 用 10 mL 二氯甲烷 - 正己烷混合溶剂 (V/V, 2/1) 洗脱, 洗脱液浓缩至近干, 加入 1 mL 甲醇, 混匀、过 0.22 μ m 滤膜后上机 LC-MS/MS 分析。

1.4 校准曲线的制备

移取适量四溴双酚 A (TBBPA) 标准储备溶液和六溴环十二烷 (HBCDs) 标准储备溶液于容量瓶, 加入适量混合内标溶液, 用甲醇定容至 5 mL, 配制系列浓度分别为 1.00 μ g/L、2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L 的混合标准工作溶液, 其中内标浓度为 20.0 μ g/L。

表 2 TBBPA 和 HBCDs 及其同位素内标的 MRM 采集参数

No.	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais (V)	CE (V)	Q3 Pre Bais (V)
1	TBBPA	542.9	417.80*	20	45	38
			79.00	16	50	24
2	¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.9	428.85*	16	44	38
			430.80	16	46	36

3	α-HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30
4	¹³ C ₁₂ -α-HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28
5	β-HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30
6	¹³ C ₁₂ -β-HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28
7	γ-HBCD	640.75	79.00*	18	41	28
			81.10	16	17	30
8	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	652.75	79.00*	24	30	26
			81.10	16	16	28

注：* 表示定量离子对

■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

通过优化液相色谱条件,α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD 同分异构体得到了较好地分离,且α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD 和 TBBPA 4 种组分在 10 min 内完成分析,具体结果见图 1 和图 2。

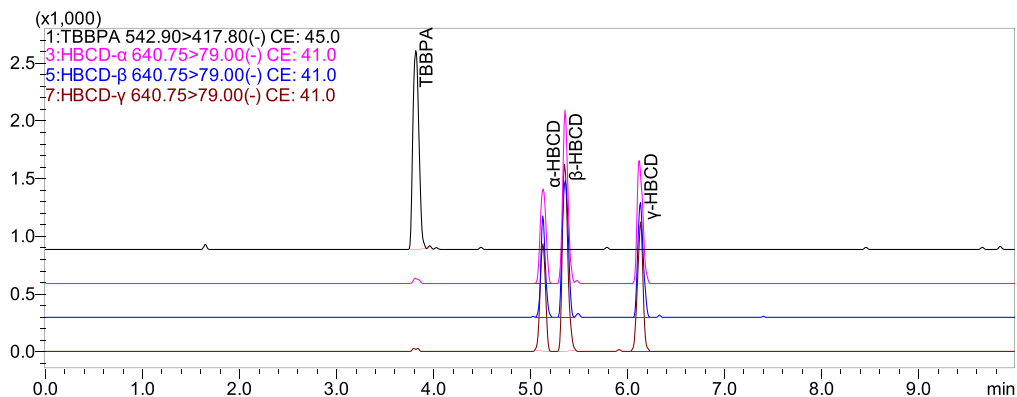


图 1 TBBPA 和 HBCDs(2.0 µg/L) 的 MRM 图谱

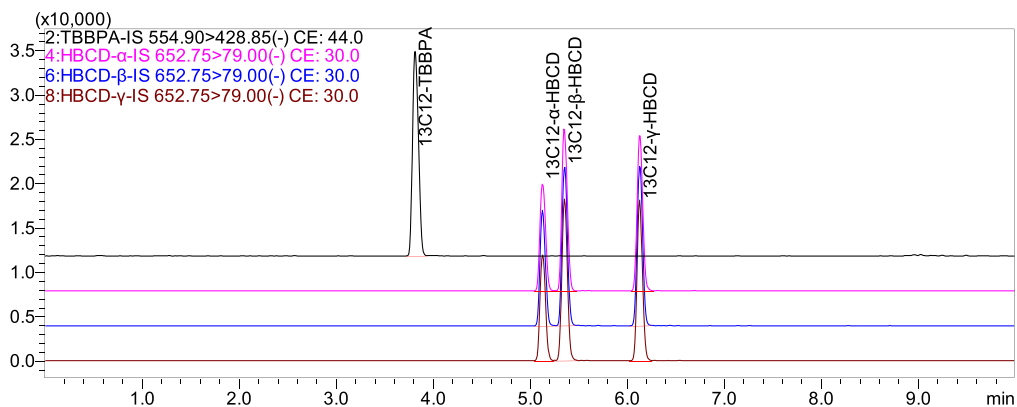


图 2 TBBPA 和 HBCDs 同位素内标 (20.0 µg/L) 的 MRM 图谱

2.2 线性范围

将浓度分别为 1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的 TBBPA 和 HBCDs 混合标准工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内标法定量。以目标物浓度与对应内标浓度的比值为横坐标，目标物的峰面积与对应内标的峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线如图 3 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。

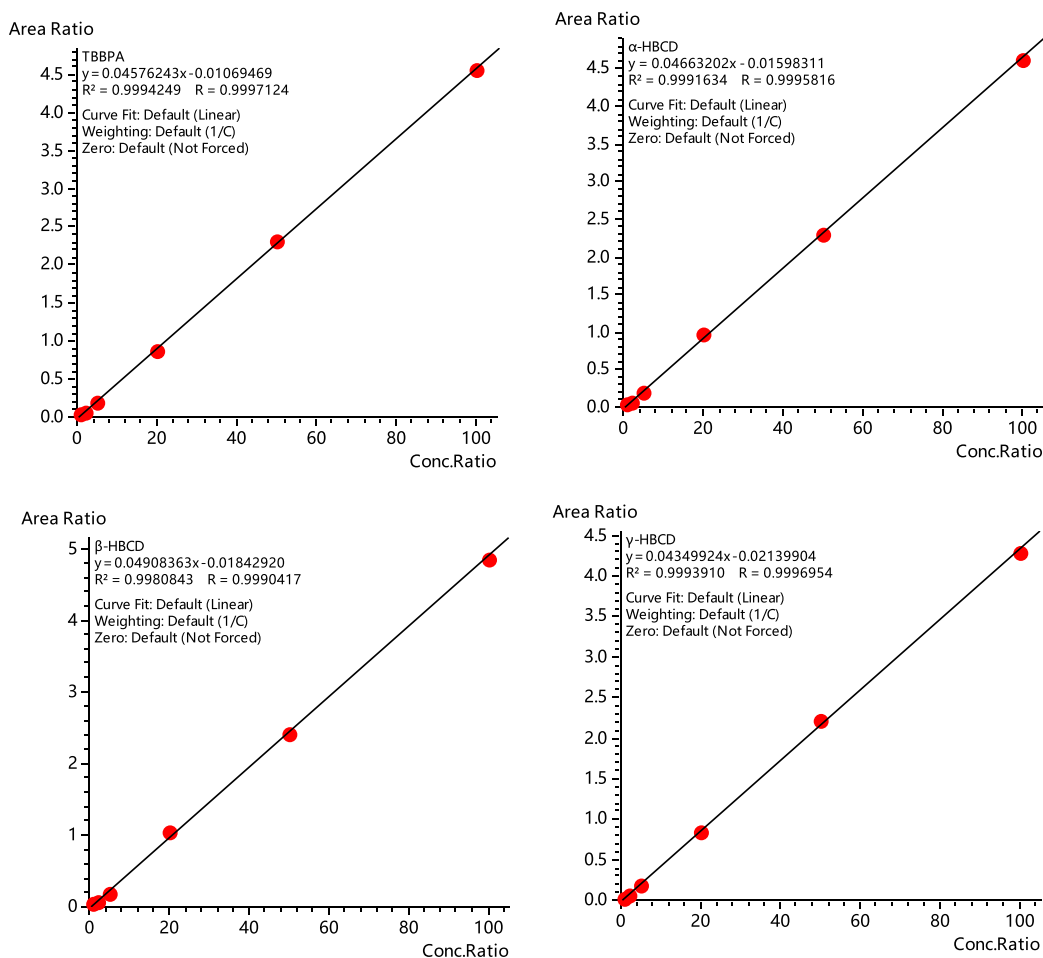


图 3 TBBPA 和 HBCDs 校准曲线

表 3 标准曲线信息

No.	化合物名称	校准曲线	相关系数 R	准确率 (%)
1	TBBPA	$Y = (0.0457624)X + (-0.0106947)$	0.9997	94.2~114.7
2	α-HBCD	$Y = (0.0466320)X + (-0.0159831)$	0.9995	90.2~111.9
3	β-HBCD	$Y = (0.0490498)X + (-0.0170506)$	0.9990	86.5~114.4
4	γ-HBCD	$Y = (0.0434992)X + (-0.0213990)$	0.9996	92.4~110.6

2.3 检出限与定量限

参考 HJ 168-2020 标准中空白实验未检出目标物质的检出限测定方法，以 1.00 µg/L 作为检出限测定的浓度，重复测定 7 次。以测定结果计算其标准偏差 S，仪器检出限 $IDL = S \times 3.143$ ，以 4 倍检出限确定目标物质的定量限。TBBPA 和 HBCDs 的检出限与定量限测定结果见表 4。

表 4 检出限与定量限信息

No.	化合物名称	标准偏差 (S)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	TBBPA	0.065	0.20	0.82
2	α -HBCD	0.088	0.28	1.11
3	β -HBCD	0.077	0.24	0.97
4	γ -HBCD	0.068	0.21	0.85

2.3 精密度实验

对 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 不同浓度的 TBBPA 与 HBCDs 混合标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示：TBBPA 与 HBCDs 的保留时间和峰面积相对标准偏差不高于 0.12% 和 7.86%，显示仪器精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	5 $\mu\text{g/L}$		20 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$	
		R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%	R. T. RSD/%	Aera RSD/%
1	TBBPA	0.12	4.87	0.08	3.08	0.08	2.06
2	α -HBCD	0.06	7.86	0.06	2.38	0.05	2.28
3	β -HBCD	0.08	4.15	0.05	2.73	0.05	1.96
4	γ -HBCD	0.10	3.81	0.04	2.31	0.04	1.84

2.4 加标回收率实验

取空白水样，加入适量 TBBPA 和 HBCDs 混合标准品储备溶液，使水样中添加浓度为分别为 10 ng/L 和 40 ng/L ，平行做 3 份。按照 1.3 样品前处理方法完成处理后上机分析，测定 TBBPA 和 HBCDs 的添加回收率，各化合物的平均加标回收率结果在 77.3% ~ 93.9% 之间（见表 6）。

表 6 TBBPA 和 HBCDs 加标回收率结果 (n=3)

No.	化合物名称	添加浓度水平		定量限 ($\mu\text{g/L}$)
		10 ng/L	40 ng/L	
1	TBBPA	91.7%	77.3%	
2	α -HBCD	88.4%	81.2%	
3	β -HBCD	93.9%	78.5%	
4	γ -HBCD	88.9%	77.7%	

■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统建立了测定水源水中溴代阻燃剂六溴环十二烷和四溴双酚 A 残留量的方法，其中 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 同分异构体得到了较好地分离，且 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 和 TBBPA 4 种组分在 10 min 内即可完成分析。该方法灵敏度高、精密度好、结果准确，且杂质干扰少，可应用于水源水质的日常监测分析。

岛津应用云

