



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107091899 A

(43)申请公布日 2017.08.25

(21)申请号 201710414356.3

(22)申请日 2017.06.05

(71)申请人 环境保护部华南环境科学研究所  
地址 510655 广东省广州市天河区员村西街7号大院

(72)发明人 于云江 李良忠 朱晓辉 向明灯  
于晓巍 鞠勇明 张小华 林必桂  
陈希超 李红艳

(74)专利代理机构 北京律谱知识产权代理事务所(普通合伙) 11457  
代理人 黄云铎

(51)Int. Cl.

G01N 30/88(2006.01)

G01N 30/08(2006.01)

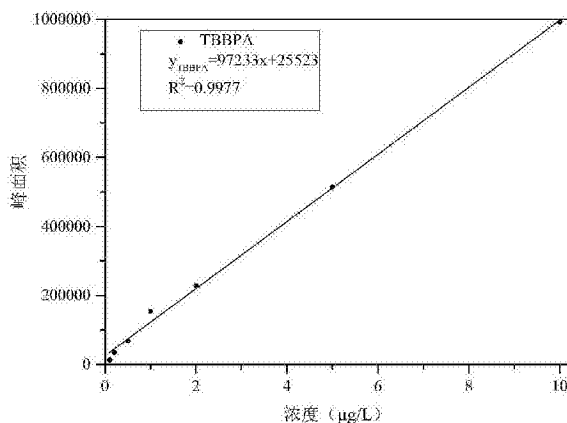
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法

## (57)摘要

本发明提供了一种环境水体中四溴双酚A的快速检测方法,其特征在于:该方法包括以下具体步骤:步骤1、对待测水样进行预处理;步骤2、对固相微萃取纤维头进行老化处理;步骤3、将固相微萃取纤维头浸入样品进行目标物四溴双酚A的分离富集;步骤4、将固相微萃取进样针插入固相微萃取-高效液相色谱联用接口;步骤5、进行动态解吸并完成色谱质谱分离和检测。水体中四溴双酚A的快速分析检测技术实现了集萃取、富集分离和进样为一体,分析快速、所需样品量和有机溶剂用量小,操作简便的效果。



1. 一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:该方法包括以下具体步骤:

步骤1、对待测水样进行过滤去除水体悬浮物,准确移取10mL水样于15mL棕色顶空样品瓶中,加入磁力搅拌子,置于操作平台,采用磁力加热搅拌器搅拌加热;

步骤2、对固相微萃取纤维头进行老化处理,老化过程中,流动相:5mM乙酸铵水溶液10%,甲醇90%;流速0.4mL/min,老化处理时间15min,从而得到附着有60 $\mu$ m PDMS/DVB涂层的固相微萃取纤维头;

步骤3、将步骤2老化后的固相微萃取纤维头插入顶空样品瓶中,并浸入样品,推出固相微萃取纤维头,在搅拌速度600~1200r/min,温度20~40 $^{\circ}$ C条件下萃取5~40min,收回固相微萃取纤维头;

步骤4、将固相微萃取 (SPME) 进样针插入固相微萃取-高效液相色谱联用 (SPME-HPLC) 接口,推出固相微萃取纤维头,扣紧固定扣;

步骤5、待高效液相色谱 (HPLC) 进样针吸入甲醇样,待高效液相色谱进样针吸入甲醇样响一声后,固相微萃取-高效液相色谱联用 (SPME-HPLC) 接口的六通阀从加载 (load) 位置扳到注射 (inject) 位置,开始动态解吸过程,流动相通过解吸室,开始冲洗固相微萃取纤维头,使富集的化合物洗脱下来,并随流动相进入色谱质谱进行分离和检测。

步骤6、解吸结束,将六通阀复位至加载 (load) 位置,打开固定扣,回拉固相微萃取 (SPME) 手柄推杆使固相微萃取纤维头缩回至穿刺隔垫针中,取下固相微萃取 (SPME) 手柄,润洗固相微萃取纤维头,进行下一次的萃取操作;

步骤7、绘制标准曲线,测定环境水体中四溴双酚A的含量。

2. 根据权利要求1所述的环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:步骤1中,采用磁力加热搅拌,温度20~40 $^{\circ}$ C,搅拌速度600~1200r/min。

3. 根据权利要求1所述的环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:步骤2中,收回萃取纤维固相微萃取纤维头做完一个样品需依次用甲醇,超纯水各洗15s。

4. 根据权利要求1所述的环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:步骤3中,吸附处理条件为搅拌速度800r/min,温度25 $^{\circ}$ C条件下萃取10min,收回固相微萃取纤维头。

5. 根据权利要求1所述的环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:步骤5中,检测条件为:

色谱柱:Agilent EC-C18,2.7 $\mu$ m;3.0 $\times$ 50mm,即色谱柱规格:长50mm,内径3.0mm,硅胶粒度2.7 $\mu$ m;

流动相:5mM乙酸铵水溶液,甲醇;流速0.4ml/min;

进样体积5 $\mu$ L;

柱温:30 $^{\circ}$ C;

碰撞气为氮气;

质谱条件设定:

电离方式:电喷雾离子源,负离子模式 (ESI $^{-}$ );三重四级杆质谱检测;

喷雾电压:-4500V;

质谱扫描方式:多反应离子监测 (MRM);

入口电压 $EP=-10V$ ,

碰撞室出口电压 $CXP=-15V$ 。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述环境水体中环境水体中四溴双酚A的快速测定方法的应用。

## 一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环境水体中有机污染物的快速检测分析技术,特别是涉及一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法。

### 背景技术

[0002] 四溴双酚A(Tetrabromobisphenol-A,TBBPA)是目前全球产量最大的溴代阻燃剂(BFRs),占BFRs总产量的60%左右,被广泛应用于塑料、电子产品、建筑材料和纺织品中。根据溴科学与及环境论坛(Bromine Science and Environmental Forum,BSEF)的统计,2004年TBBPA及其衍生物全球年消费量在12~15万吨。其中亚洲消费量最高,达8.94万吨/年,其次是美洲和欧洲,分别为2.5万吨/年和1.16万吨/年;2007年中国TBBPA生产量为2.5万吨。尽管有80%的TBBPA作为反应型阻燃剂使用,但是在产品中仍然有大量的非聚合的TBBPA存在,再加上作为添加型阻燃剂使用的TBBPA,均有可能在生产、使用和产品废弃过程中释放进入自然环境,进一步可能造成环境污染和危害人群健康。TBBPA污染水平随其使用量的增加呈现快速增长趋势,在世界不同地区环境水体均有检测出TBBPA的存在,因此有必要建立更快速高效环保的检测方法实现对水体中痕量四溴双酚A的快速检测。

[0003] 由于在环境水体中四溴双酚A含量普遍较低(ppb甚至ppt级),水体环境样品的基质干扰大,传统的液-液萃取、固相萃取法等方法,需要用大体积的水(500mL~1000mL)富集浓缩以保证达到检测限,前处理过程存在溶剂消耗量大(液液萃取需100~300mL有机试剂),操作繁琐耗时(每个样品经萃取、富集、浓缩等步骤,耗时约为8h)等极大的制约了相关环境监测和研究工作的开展。固相微萃取技术具有快速、高效、简便等优点,在水体、大气、土壤等环境样品中污染物的检测具有广泛的应用前景。本专利通过化学计量学策略优化参数条件,使水体中TBBPA的分析检测实现从采样-前处理-进样的一体化,分析快速、所需样品量和有机溶剂用量小,操作简便的效果

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对环境水体中四溴双酚A的前处理及检测存在的问题,提供一种操作简单快速、回收率高、灵敏度好、适用于处理痕量样品的分离富集技术,实现对环境水体中四溴双酚A定量分析的技术。本发明与现有技术的区别在于,利用固相微萃取技术分离富集水体中的四溴双酚A,并通过SPME-HPLC-MS串联技术对样品进行检测分析,实现了对环境水体中四溴双酚A的快速检测。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供了一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,其特征在于:该方法包括以下具体步骤:

[0006] 步骤1、对待测水样进行过滤去除水体悬浮物,准确移取10mL水样于15mL棕色顶空样品瓶中,加入磁力搅拌子,置于操作平台,采用磁力加热搅拌器搅拌加热;

[0007] 步骤2、对固相微萃取纤维头进行老化处理,老化过程中,流动相:5mM乙酸铵水溶液10%,甲醇90%;流速0.4mL/min,老化处理时间15min,从而得到附着有附着有60μm

PDMS/DVB涂层的固相微萃取纤维头；

[0008] 步骤3、将步骤2老化后的固相微萃取纤维头插入顶空样品瓶中，并浸入样品，推出固相微萃取纤维头，在搅拌速度600~1200r/min，温度20~40℃条件下萃取5~40min，收回固相微萃取纤维头；

[0009] 步骤4、将固相微萃取 (SPME) 进样针插入与高效液相色谱-质谱/质谱 (HPLC-MS/MS) 联用的固相微萃取-高效液相色谱联用 (SPME-HPLC) 接口，推出固相微萃取纤维头，扣紧固定扣；

[0010] 步骤5、待高效液相色谱 (HPLC) 进样针吸入甲醇样，待高效液相色谱进样针吸入甲醇样响一声后，固相微萃取-高效液相色谱联用 (SPME-HPLC) 接口的六通阀从负载 (load) 位置扳到喷射 (inject) 位置，开始动态解吸过程，流动相通过解吸室，开始冲洗固相微萃取纤维头，使富集的化合物洗脱下来，并随流动相进入色谱柱和质谱进行分离和检测。

[0011] 步骤6、解吸结束，将六通阀复位至负载 (load) 位置，打开固定扣，回拉固相微萃取 (SPME) 手柄推杆使固相微萃取纤维头缩回至穿刺隔垫针中，取下固相微萃取 (SPME) 手柄，润洗固相微萃取纤维头，进行下一次的萃取操作；

[0012] 步骤7、绘制标准曲线，测定环境水体中四溴双酚A的含量。

[0013] 进一步地，步骤1中，采用磁力加热搅拌，温度20~40℃，搅拌速度600~1200r/min。

[0014] 进一步地，步骤2中，收回萃取纤维固相微萃取纤维头做完一个样品需依次用甲醇，超纯水各洗15s。

[0015] 进一步地，步骤3中，吸附处理条件为搅拌速度800r/min，温度25℃条件下萃取10min，收回固相微萃取纤维头。

[0016] 进一步地，步骤5中，检测条件为：

[0017] 色谱柱：Agilent EC-C18, 2.7um; 3.0×50mm, 即色谱柱规格：长50mm, 内径3.0mm, 硅胶粒度2.7um；

[0018] 流动相：5mM乙酸铵水溶液，甲醇；流速0.4ml/min；

[0019] 进样体积5μL；

[0020] 柱温：30℃；

[0021] 碰撞气为氮气；

[0022] 质谱条件设定：

[0023] 电离方式：电喷雾离子源，负离子模式 (ESI-)；三重四级杆质谱检测；

[0024] 喷雾电压：-4500V；

[0025] 质谱扫描方式：多反应离子监测 (MRM)；

[0026] 入口电压EP=-10V，

[0027] 碰撞室出口电压CXP=-15V。

[0028] 进一步地，本发明还提供了一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法的应用。

[0029] 本方法所述环境水体四溴双酚A的前处理分析检测方法与传统方法相比较具有快速高效环保的特点。传统方法需要的前处理时间长，操作繁琐，且耗费大量的有机试剂，待测物易损失或污染。

[0030] 本发明的优点和积极的效果是：操作简便、快速、高效、灵敏、环保、成本低。可用于

江河、湖泊等水体中四溴双酚A的萃取分析,省去繁杂的实验室前处理,大大缩短了环境水体中四溴双酚A的检测分析时间。

### 附图说明

[0031] 图1为萃取时间与色谱峰面积相关性图;

[0032] 图2为标准曲线图。

### 具体实施方式

[0033] 下面结合实施例和附图1-2对本发明的技术方案进行详细说明。

[0034] 该实施例提供了一种环境水体中四溴双酚A的快速测定方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤1、对待测水样进行过滤去除水体悬浮物,准确移取10mL水样于15mL棕色顶空样品瓶中,加入磁力搅拌子,置于操作平台,采用磁力加热搅拌器搅拌加热;

[0036] 该步骤中,采用磁力加热搅拌,温度20~40℃,搅拌速度600~1200r/min。

[0037] 步骤2、对固相微萃取纤维头进行老化处理,老化过程中,流动相:5mM乙酸铵水溶液10%,甲醇90%;流速0.4mL/min,老化处理时间15min,从而得到附着有60μm PDMS/DVB涂层的固相微萃取纤维头。

[0038] 该步骤中,固相微萃取纤维头做完一个样品需依次用甲醇,超纯水各洗15s。

[0039] 步骤3、将步骤2老化后的固相微萃取纤维头插入顶空样品瓶中,并浸入样品,推出固相微萃取纤维头,在搅拌速度600~1200r/min,温度20~40℃条件下萃取5~40min,收回固相微萃取纤维头;

[0040] 优选地,该步骤中,吸附处理条件为搅拌速度800r/min,温度25℃条件下萃取10min,收回固相微萃取纤维头;

[0041] 步骤4、将固相微萃取(SPME)进样针插入与高效液相色谱-质谱/质谱(HPLC-MS/MS)联用的固相微萃取-高效液相色谱联用仪(SPME-HPLC)接口,推出固相微萃取纤维头,扣紧固定扣;

[0042] 步骤5、待高效液相色谱(HPLC)进样针吸入甲醇样,待高效液相色谱进样针吸入甲醇样响一声后,固相微萃取-高效液相色谱联用(SPME-HPLC)接口的六通阀从负载(load)位置扳到喷射(inject)位置,开始动态解吸过程,流动相通过解吸室,开始冲洗固相微萃取纤维头,使富集的化合物洗脱下来,并随流动相进入色谱柱和质谱进行分离和检测。

[0043] 该步骤中,将吸附完成后的固相微萃取纤维头直接进样进行动态解析,吸附完成后的萃取头直接进样进行动态解析,利用固相微萃取高效液相色谱质谱联用技术测定水样中的四溴双酚A,检测条件为:色谱柱:Agilent EC-C18,2.7μm;3.0×50mm,即色谱柱规格:长50mm,内径3.0mm,硅胶粒度2.7μm;流动相:5mM乙酸铵水溶液,甲醇;液相色谱梯度洗脱见表1;流速0.4ml/min;进样体积5μL;柱温:30℃;碰撞气为氮气;质谱条件设定:电离方式:电喷雾离子源,负离子模式(ESI<sup>-</sup>);三重四级杆质谱检测;喷雾电压:-4500V;质谱扫描方式:多反应离子监测(MRM);入口电压EP=-10V,碰撞室出口电压CXP=-15V,各化合物优化的保留时间,MRM离子对,碎裂电压,碰撞能量见表2。

[0044] 表1液相色谱梯度洗脱

[0045]

时间	流速 ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	A (%)	B (%)
0.0	400	10	90
3.0	400	10	90

[0046] 表2 TBBPA定性定量离子

类别	化合物名称	定量离子				
		母离子	子离子	DP	CE	RT
[0047] 目标 化合 物	TBBPA-1	542.8	417.9	-130	-55	1.0
	TBBPA-2	542.8	447.8	-130	-47	1.0

[0048] 步骤6、解吸结束,将六通阀复位至负载(load)位置,打开固定扣,回拉固相微萃取(SPME)手柄推杆使固相微萃取纤维头缩回至穿刺隔垫针中,取下固相微萃取(SPME)手柄,润洗固相微萃取纤维头,进行下一次的萃取操作;

[0049] 步骤7、绘制标准曲线,测定环境水样中四溴双酚A的含量。

[0050] 外标法定量时可按常规方式制作标准曲线,对实际样品进行测定,以保留时间定性,以测得目标峰面积值,代入标准曲线方程,求得样品中四溴双酚A的含量。

[0051] 该实施例中,在本方法的测定条件下,对该方法萃取头热稳定性、四溴双酚A的富集系数、线性相关系数、检出限、加标回收率及相对标准偏差进行了考察,试验结果表明,萃取头在 $50^{\circ}\text{C}$ 依然保持良好的热稳定性,四溴双酚A的富集因子为381~483,使用本发明所述方法对水体中四溴双酚A的线性范围为 $0.1\sim 10\text{ng}/\text{mL}$ ,且线性良好,线性相关系数 $R^2$ 为 $0.9963\sim 0.9977$ ,加标回收率为 $84.7\%\sim 101.6\%$ ,相对标准偏差为 $3.55\%\sim 5.38\%$ ,检出限为 $0.0154\sim 0.0300\text{ng}/\text{mL}$ ,以上数据说明,该方法具有较好的精密性、稳定性和重现性,可以用于水体中四溴双酚A成分的准确测定。

[0052] 该发明的检测方法的加标回收率如表3所示。

[0053] 表3本前处理方法的加标回收率

项目	回收率	
	平均值	RSD
[0054] 加标 5 ng, n=6	0.455	84.7%~101.6%
加标 50 ng, n=6	4.76	93.7%~96.7%

[0055] 虽然上面结合本发明的优选实施例对本发明的原理进行了详细的描述,本领域技术人员应该理解,上述实施例仅仅是对本发明的示意性实现方式的解释,并非对本发明包含范围的限定。实施例中的细节并不构成对本发明范围的限制,在不背离本发明的精神和范围的情况下,任何基于本发明技术方案的等效变换、简单替换等显而易见的改变,均落在本发明保护范围之内。

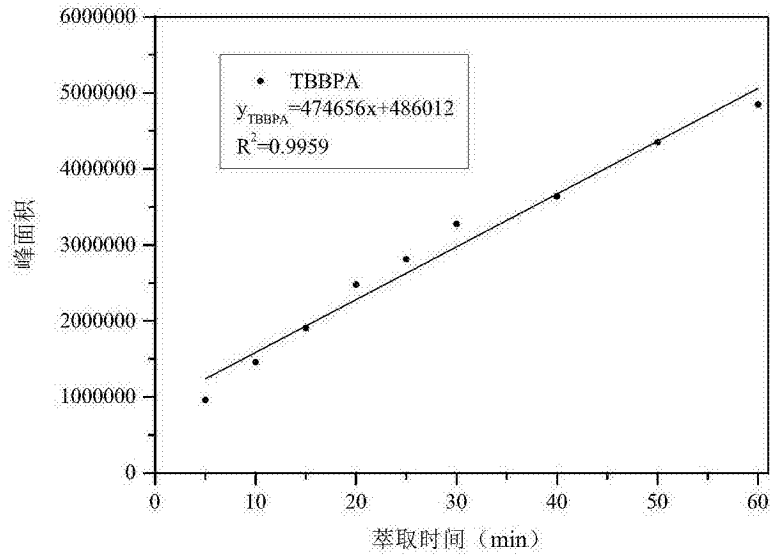


图1

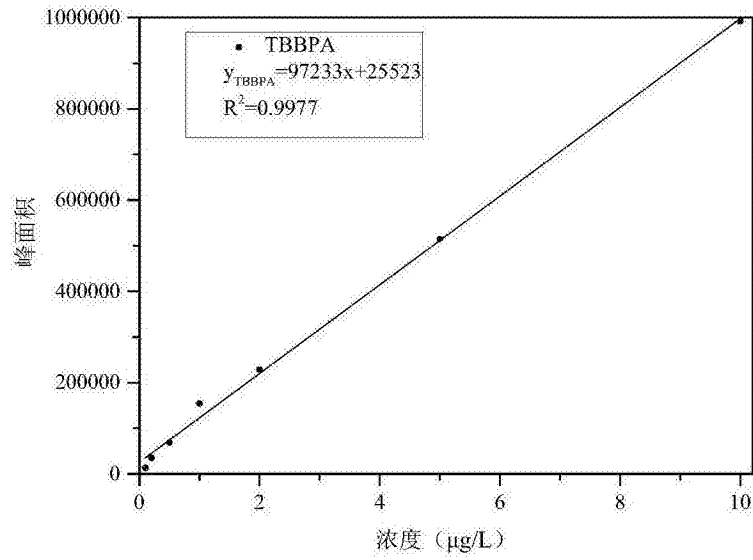


图2