



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108572222 A

(43)申请公布日 2018.09.25

(21)申请号 201710148402.X

(22)申请日 2017.03.13

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 刘丽红 张庆华 江桂斌

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 吴胜周

(51)Int.Cl.

G01N 30/02(2006.01)

G01N 30/06(2006.01)

G01N 30/72(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂的方法

(57)摘要

一种用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂,如四溴双酚A、四溴双酚S及其衍生物的方法,所述方法采用高效液相色谱(HPLC)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术,其中HPLC通过以水和甲醇的混合液(优选含有甲酸或乙酸)为流动相进行梯度洗脱以完成对有机溴代阻燃剂的定性检测,同时利用ICP-MS通过检测溴的含量对所述有机溴代阻燃剂进行定量测定。本发明的方法可以实现样品中的痕量有机溴代阻燃剂的分离与检测,并且对所述四溴双酚A、四溴双酚S及其衍生物的检出限低至0.12~0.19ng/mL。而且,本发明的方法具有操作简单、检测灵敏度高、特异性好、重现性高等优点,并能够应用于大气环境如水样品中的痕量有机溴代阻燃剂的检测。

1. 一种用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂的方法,其特征在于,所述方法基于高效液相色谱HPLC与电感耦合等离子体质谱ICP-MS的在线联用体系并且对所述有机溴代阻燃剂的检出限低至0.12~0.19ng/mL,所述方法包括:

(a) 测试样品制备:用有机溶剂对所述样品进行萃取以得到含有所述有机溴代阻燃剂的萃取液;

(b) HPLC分离:将步骤(a)中得到的萃取液进样到HPLC中将以所述有机溴代阻燃剂与其他组分分开,其中以甲醇和水的混合物作为流动相并且采用梯度洗脱法对所述有机溴代阻燃剂进行在线分离,同时根据与标准样品的保留时间对照,完成对所述有机溴代阻燃剂的定性分析;

(c) ICP-MS检测:使步骤(b)中分离的所述有机溴代阻燃剂进入ICP-MS进行在线检测,并且利用ICP-MS的碰撞反应模式来检测所述有机溴代阻燃剂的中溴的含量,同时利用外标法完成对所述有机溴代阻燃剂的定量分析,

其中,所述有机溴代阻燃剂是四溴双酚A、四溴双酚S、四溴双酚A-双烯丙醚、四溴双酚A-双(2,3-二溴丙基)醚、四溴双酚A-双(2-羟乙基)醚、四溴双酚A-双缩水甘油醚和四溴双酚S-双烯丙醚中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(a)中,在对所述样品进行萃取之后,对得到的萃取液进行旋转蒸发和氮气吹扫以得到浓缩的萃取液。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(b)中,所述甲醇和水的混合物含有0.1~0.2体积%的甲酸或乙酸。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(b)中进样量为10~100 μ L,并且所述流动相洗脱的梯度为:0~3分钟内,甲醇/水的体积比从80:20匀速变化至90:10;3~12分钟内,甲醇/水的体积比从90:10匀速变化至100:0;12~15分钟内,甲醇/水的比例保持为100:0;15~16分钟内;甲醇/水的体积比从100:0匀速变化至80:20;16~20分钟内,甲醇/水的体积比保持为80:20。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(c)中,所述碰撞反应模式所使用的碰撞反应气为氢气或氦气,并且所述碰撞反应气的流速为2~6L/min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(c)中,ICP-MS使用的载气为氩气并且所述载气的流速为0.3~0.5L/min,监测的质量数m/z为79 (^{79}Br),积分时间为0.1~2秒。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(c)中,ICP-MS还使用氧气或含有10~30体积%的氧气的氩气/氧气混合气作为可选气体,在位于进样系统的雾化室与炬管之间的连接管处将所述可选气体通入ICP-MS,并且所述可选气体流速为0.2~0.3L/min。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂为二氯甲烷、正己烷或其混合物。

用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学检测分析技术领域,并且具体涉及一种用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂的新方法。

背景技术

[0002] 四溴双酚A (TBBPA)、四溴双酚S (TBBPS) 及其衍生物是目前应用最广泛的有机溴代阻燃剂,主要应用于印刷电路板、塑料、建材、涂层、聚氨酯泡沫、电线电缆和电子电器元件等材料或产品中。TBBPA和TBBPS的衍生物主要包括四溴双酚A-双烯丙醚 (TBBPA-BAE)、四溴双酚A-双(2,3-二溴丙基)醚 (TBBPA-BDBPE)、四溴双酚A-双(2-羟乙基)醚 (TBBPA-BHEE)、四溴双酚A-双缩水甘油醚 (TBBPA-BGE) 和四溴双酚S-双烯丙醚 (TBBPS-BAE)。TBBPA和TBBPS及其衍生物生产和使用量大,容易释放到环境中。研究发现,TBBPA和TBBPS及其衍生物已在土壤、水体、沉积物、灰尘、生物样品等多种环境介质中被检出。然而,经过相关毒性评价研究发现,TBBPA和TBBPS及其衍生物具有神经毒性、免疫抑制毒性、内分泌干扰效应和生殖发育毒性等效应,对环境和生物体具有潜在的毒性效应。为了研究TBBPA和TBBPS及其衍生物在环境中的分布、行为和毒性效应,迫切需要建立灵敏的分析方法。

[0003] 目前关于TBBPA和TBBPS及其衍生物的分析方法的研究仍然比较有限,尤其是缺少环境中的痕量TBBPA和TBBPS及其衍生物的分析方法。高效液相色谱-串联质谱联用法 (HPLC-MS/MS) 和气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 是常用于TBBPA/S及其衍生物的分析方法。但是TBBPA和TBBPS及其衍生物热稳定性差,在GC-MS的程序升温过程中易解离,不适宜直接用GC-MS进行检测;而对于HPLC-MS/MS来说,由于TBBPA和TBBPS及其衍生物分子的极性弱、电子亲和能小,普通的HPLC-MS/MS难以实现这些衍生物的电离,需要使用特殊的方法来检测,例如大气压化学电离质谱 (APCI-MS/MS) 和大气压光电电离源质谱 (APPI-MS/MS);同时,目前的HPLC-MS/MS方法仍很难实现TBBPA/S与其多种衍生物的同时分离和检测。因此,目前这些方法对环境中的痕量TBBPA和TBBPS及其衍生物的检测仍很困难,尤其是TBBPA-BAE和TBBPA-BDBPE,由于普通质谱方法难以电离,因而常用紫外检测器 (UV) 或者二极管阵列 (DAD) 检测器对其进行定量。但是UV或DAD检测器属于非特异性检测,这种方法基质干扰大,且灵敏度较低。总之,目前仍缺乏环境中的痕量TBBPA和TBBPS及其衍生物的灵敏的分析方法。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题是针对目前仍缺乏痕量的TBBPA和TBBPS及其衍生物的分析检测方法,提供一种快速分离和灵敏检测TBBPA和TBBPS及其多种衍生物的分析方法。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案如下:

[0006] 本发明提供了一种用于检测样品中的痕量有机溴代阻燃剂的方法,其特征在于,所述方法基于高效液相色谱HPLC与电感耦合等离子体质谱ICP-MS的在线联用体系并且对所述有机溴代阻燃剂的检出限低至0.12~0.19ng/mL,所述方法包括:

[0007] (a) 测试样品制备:用有机溶剂对所述样品进行萃取以得到含有所述有机溴代阻燃剂的萃取液;

[0008] (b) HPLC分离:将步骤(a)中得到的萃取液进样到HPLC中以将所述有机溴代阻燃剂与其他组分分开,其中以甲醇和水的混合物作为流动相并且采用梯度洗脱法对所述有机溴代阻燃剂进行在线分离,同时根据与标准样品的保留时间对照,完成对所述有机溴代阻燃剂的定性分析;

[0009] (c) ICP-MS检测:使步骤(b)中分离的所述有机溴代阻燃剂进入ICP-MS进行在线检测,并且利用ICP-MS的碰撞反应模式来检测所述有机溴代阻燃剂的中溴的含量,同时利用外标法完成对所述有机溴代阻燃剂的定量分析,

[0010] 其中,所述有机溴代阻燃剂是四溴双酚A、四溴双酚S、四溴双酚A-双烯丙醚、四溴双酚A-双(2,3-二溴丙基)醚、四溴双酚A-双(2-羟乙基)醚、四溴双酚A-双缩水甘油醚和四溴双酚S-双烯丙醚中的一种或多种。

[0011] 优选地,在步骤(a)中,在对所述样品进行萃取之后,对得到的萃取液进行旋转蒸发和氮气吹扫以得到浓缩的萃取液。

[0012] 优选地,在步骤(b)中,所述甲醇和水的混合物含有0.1~0.2体积%的甲酸或乙酸。

[0013] 优选地,在步骤(b)中进样量为10~100 μ L,并且所述流动相洗脱的梯度为:0~3分钟内,甲醇/水的体积比从80:20匀速变化至90:10;3~12分钟内,甲醇/水的体积比从90:10匀速变化至100:0;12~15分钟内,甲醇/水的比例保持为100:0;15~16分钟内;甲醇/水的体积比从100:0匀速变化至80:20;16~20分钟内,甲醇/水的体积比保持为80:20。

[0014] 优选地,在步骤(c)中,所述碰撞反应模式所使用的碰撞反应气为氢气或氦气,并且所述碰撞反应气的流速为2~6L/min。

[0015] 优选地,在步骤(c)中,ICP-MS使用的载气为氩气并且所述载气的流速为0.3~0.5L/min,监测的质量数m/z为79(⁷⁹Br),积分时间为0.1~2秒。

[0016] 优选地,在步骤(c)中,ICP-MS还使用氧气或含有10~30体积%的氧气的氩气/氧气混合气作为可选气体,在位于进样系统的雾化室与炬管之间的连接管处将所述可选气体通入ICP-MS,并且所述可选气体流速为0.2~0.3L/min。

[0017] 优选地,所述有机溶剂为二氯甲烷、正己烷或其混合物。

[0018] 本发明的有益效果包括但不限于:本发明采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术,以高效液相色谱分离不同的四溴双酚A、四溴双酚S及其衍生物,并用ICP-MS对溴进行监测对目标化合物进行定性定量分析,实现TBBPA、TBBPS及多种衍生物的在线分离和检测。

[0019] 本发明采用ICP-MS通过检测溴的含量对四溴双酚A/S及其衍生物进行定量,提高了检测的灵敏度,有效地降低了复杂基质对检测结果的影响,是一种新的、快速、高灵敏的四溴双酚A、四溴双酚S及其衍生物的分​​离定量技术。

附图说明

[0020] 图1是利用根据本发明的HPLC-ICP-MS方法分离和检测四溴双酚A、四溴双酚S及它们的5种衍生物的标准样品混合液的谱图。

[0021] 图2是自来水样品(a)及添加标准样品的自来水样品(b)中的TBBPA和TBBPS及其衍生物的HPLC-ICP-MS的谱图。

[0022] 图3是海水样品(a)及添加标准样品的海水样品(b)中的TBBPA和TBBPS及其衍生物的HPLC-ICP-MS的谱图。

[0023] 其中,在图1-3中:1代表TBBPS;2代表TBBPA-BHEE;3代表TBBPA;4代表TBBPA-BGE;5代表TBBPA-BAE;6代表TBBPS-BDBPE;7代表TBBPA-BDBPE;在图2和图3中,添加标准样品的样品萃取后得到的萃取液中化合物的浓度为10ng/mL;在图1-3中,CPS表示每秒的信号响应值(Counts per Second)。

具体实施方式

[0024] 本发明提出了TBBPA和TBBPS及其衍生物的快速、灵敏的检测分析方法。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是一种特异性元素检测器,具有高灵敏度、高选择性、线性范围宽、多元素同时检测等优点。目前ICP-MS主要被应用于检测痕量或超痕量的无机元素,但是利用ICP-MS对TBBPA和TBBPS及其衍生物进行检测的研究仍未见报道。通过条件优化,可以利用HPLC对TBBPA和TBBPS及其衍生物进行分离,利用ICP-MS通过检测化合物中溴的含量对溴代阻燃剂进行定量,从而建立基于HPLC-ICP-MS联用技术的TBBPA和TBBPS及其衍生物的灵敏的分析方法。

[0025] 本发明以高效液相色谱为分离技术,以电感耦合等离子体质谱为检测器,建立了一种HPLC-ICP-MS在线联用技术分离检测TBBPA、TBBPS及其衍生物的分析方法。经过条件优化,通过保留时间对化合物定性,通过检测化合物中溴的含量利用外标法对TBBPA、TBBPS及其五种衍生物进行定量,实现TBBPA和TBBPS及其衍生物的快速分离和灵敏检测。

[0026] 在一个具体实施方案中,所述方法包括以下步骤:

[0027] (a) 样品提取步骤:用有机溶剂如二氯甲烷提取待测样品中的TBBPA和TBBPS及其衍生物,任选地经过旋转蒸发和氮气吹扫步骤后,得到浓缩的样品萃取液;

[0028] (b) 高效液相色谱分离:选用合适的例如C18色谱柱,以甲醇和水的混合液为流动相,对流动相比率和梯度等条件进行优化,分离TBBPA和TBBPS及其衍生物,例如将无机溴化合物和有机溴代阻燃剂分离开。

[0029] (c) 电感耦合等离子体质谱检测:使步骤(b)中分离的所述有机溴代阻燃剂进入ICP-MS,并且利用ICP-MS的碰撞反应模式来检测所述有机溴代阻燃剂的中溴的含量,同时利用外标法完成对所述有机溴代阻燃剂的定量分析。

[0030] 通常,由于ICP-MS检测溴代阻燃剂存在以下两个问题:(1) HPLC流动相中有大量的有机试剂进入到ICP-MS中,会导致等离子体不稳定或熄火,同时会在炬管和锥上产生大量积碳;(2) 利用ICP-MS对溴的两种同位素 ^{79}Br ($m/z=79$) 和 ^{81}Br ($m/z=81$) 进行检测,容易产生多原子 $^{38}\text{Br}^{40}\text{Br}^1\text{H}$ ($m/z=79$) 和 $^{40}\text{Br}^{40}\text{Br}^1\text{H}$ ($m/z=81$) 的干扰,严重影响检测的灵敏度。为此,优选但不必需地,本发明可以对ICP-MS的检测条件进行优化,其中的流动相被载气(例如氦气)雾化进入ICP-MS的雾化室后,在位于进样系统的雾化室与炬管之间的连接管处通入氧气或含氧气的氦氧混合气作为可选气体,其中氧气的加入使有机试剂在炬管处被充分燃烧,保证了等离子体的稳定,减少了积碳,由此可以解决上述问题(1)。另外,利用ICP-MS的碰撞反应模式,选取氢气或氦气作为碰撞反应气,通过碰撞反应消除检测中的多原子干

扰,由此解决上述问题(2)。在这样的检测条件优化改进后,利用ICP-MS对目标化合物中的溴(^{79}Br , $m/z=79$)进行监测,利用外标法对四溴双酚A/S及其衍生物的含量进行定量。

[0031] 优选地,在一个具体实施方案中,提取步骤(a)具体为将水样通过孔径为约 $0.45\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜,用例如约 1mol/L 的盐酸调节pH至4-5之间,准确量取约 200mL 水样加入分液漏斗中,然后将约 100mL 的二氯甲烷分三次加入到水样中,对样品进行液液萃取。所述萃取完成后,将下层萃取液合并至例如 150mL 的旋蒸玻璃瓶中,旋转蒸发浓缩到约 1mL ,并用氮气吹扫至快干的程度,再用约 1mL 的甲醇/水($v:v=80:20$)溶解,从而得到用于检测的试样溶液。

[0032] 下面结合实施例对本发明做进一步详细的描述,但本发明范围不限于此。

[0033] 标准品和试剂:四溴双酚A(97%)、TBBPA-BHEE(98%)、TBBPA-BGE、TBBPA-BAE(99%)和TBBPA-BDBPE(99%)购自美国Sigma-Aldrich公司。四溴双酚S(98%)和TBBPS-BDBPE(99%)购自北京APIS生物科技有限公司。所有的标准储备液(200mg/kg)由标准品溶解在甲醇中得到,使用时用甲醇/水溶液逐级稀释到所需浓度,储备液避光保存于 4°C 。甲醇和二氯甲烷试剂(美国J.T.Baker公司)纯度为HPLC级别。超纯水(DDW, $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)是来自Milli-Q Advantage A10 system(Millipore公司,美国)。

[0034] 高效液相色谱操作条件:HPLC高效液相色谱仪(HPLC 1200,安捷伦公司,德国),色谱柱为ZORBAX Eclipse Plus C18 column, $150\times 4.6\text{mm}$, $5\mu\text{m}$ (安捷伦公司)。流动相为甲醇和水的混合液:A,甲醇(含 0.1% 乙酸);B,超纯水(含 0.1% 乙酸)。流动相流速为 1mL/min ,流动相洗脱梯度为: $0\sim 3$ 分钟,A和B的体积比从 $80:20$ 匀速变化至 $90:10$; $3\sim 12$ 分钟内,A和B的体积比从 $90:10$ 匀速变化至 $100:0$;A和B的比例为 $100:0$ 时保持3分钟,然后在1分钟内匀速降至比例为 $80:20$,保持4分钟。样品进样体积为 $50\mu\text{L}$ 。

[0035] ICP-MS系统及操作条件:8800型ICP-MS(安捷伦公司,美国)。入射功率为 1600W ,载气为氦气,载气流速为 0.40L/min ,雾化室后的连接管处通入可选气体氦/氧气(其中氧气含量为 20%)作为可选气体,氦/氧气流速为 0.3L/min ,雾化室温度为 -5°C ,监测质量数为 $m/z=79$ (^{79}Br),采集方式为时间分辨模式,积分时间为 0.5 秒。

[0036] 流动相的优化:流动相的组成为甲醇和水的混合溶液,并对目标化合物进行梯度洗脱。实验考察了不同的甲醇/水比例进行梯度洗脱时对分离的影响,最后选择初始浓度为 80% 的甲醇。考察了流动相中添加酸如甲酸或乙酸和不添加酸时对分离的影响,当在流动相中添加酸如添加 0.1 体积%的乙酸后,能够提高四溴双酚A、四溴双酚S及衍生物的分度,且能够和无机的溴化合物实现基线分离,故选择其作为流动相。

[0037] 实施例1

[0038] 利用上述HPLC-ICP-MS联用系统对四溴双酚A、四溴双酚S及其5种衍生物进行分离和检测,检测结果如图1所示,具体实施过程如下:用 80% 的甲醇溶液配置浓度为 100ng/mL 的TBBPA、TBBPA-BHEE、TBBPA-BGE、TBBPA-BAE、TBBPA-BDBPE、TBBPS和TBBPA-BDBPE等七种化合物的标准品混合溶液。将标准品混合液自动进样 $50\mu\text{L}$,用甲醇/水流动相对目标化合物进行梯度洗脱和分离,利用ICP-MS通过监测 ^{79}Br ($m/z=79$)对化合物进行检测,检测结果由信号采集装置记录,得到7种化合物的HPLC-ICP-MS谱图(见图1)。

[0039] 实施例2

[0040] 以自来水样品为例,对其中的四溴双酚类物质进行了分离检测和添加的标准品的

回收实验。

[0041] 首先,向自来水样品中添加7种目标化合物的标准品混合溶液,添加后目标化合物的浓度为0.05ng/mL,然后按照如下步骤进行测试:

[0042] 1. 样品提取:将自来水样品或添加的标准品后的自来水样品过0.45 μ m的玻璃纤维滤膜,用1mol/L的盐酸调节pH至4-5之间,准确量取200mL自来水样加入分液漏斗中。先加入40mL二氯甲烷溶剂,对样品进行液液萃取,静置后取下层萃取液;再在分液漏斗中加入30mL二氯甲烷溶剂,进行第二次提取,静置后取下层萃取液;最后再在分液漏斗中加入30mL二氯甲烷溶剂,进行第三次提取,静置后取下层萃取液。将上述三次萃取得到的下层溶液混合到旋蒸玻璃瓶中,旋转蒸发至1mL,并用氮吹至快干,再用1mL的甲醇/水(v:v=80:20)溶解。溶解的到的样品可以直接进行分析测定。

[0043] 2. HPLC-ICP-MS联用系统及操作条件:

[0044] (1). HPLC条件:HPLC高效液相色谱仪(HPLC 1200,安捷伦公司,德国),色谱柱为ZORBAX Eclipse Plus C18 column,150 \times 4.6mm,5 μ m(安捷伦公司)。流动相为甲醇和水的混合液:A,甲醇(含0.1%乙酸);B,超纯水(含0.1%乙酸)。流动相流速为1mL/min,洗脱梯度为:0~3分钟,A和B的体积比从80:20匀速变化至90:10;3~12分钟内,A和B的体积比从90:10匀速变化至100:0;A和B的比例为100:0时保持3分钟,然后在1分钟内匀速降至比例为80:20,保持4分钟。样品进样体积为50 μ L。

[0045] (2). ICP-MS系统及操作条件:8800型ICP-MS(安捷伦公司,美国)。入射功率为1600W,载气为氩气,载气流速为0.40L/min,雾化室后的连接管处通入氩/氧气(其中氧气含量为20%)作为可选气体,氩/氧气流速为0.3L/min,雾室温度为-5 $^{\circ}$ C,监测质量数为m/z=79(79 Br),采集方式为时间分辨模式,积分时间为0.5秒。

[0046] 3. 定性和定量

[0047] (1). 定性

[0048] 在采集得到的HPLC-ICP-MS谱图上,通过色谱图上样品峰与标准品峰的保留时间的比较,确定样品中是否检出以及检出何种目标化合物。

[0049] (2). 定量

[0050] 标准品溶液的配制与标准曲线的绘制:用甲醇/水(v:v=80:20)溶液配置浓度分别为5、10、20、50、100和200ng/mL的7种目标化合物的标准品混合液,自动进样50 μ L,利用HPLC-ICP-MS方法进行分析。在得到的谱图上,利用保留时间对目标化合物进行定性,对目标化合物的峰面积与相对应的浓度绘制标准曲线,利用外标法对样品峰的浓度进行定量。并将100ng/mL的标准品混合液连续重复进样5次,计算峰面积和保留时间的相对标准偏差,结果见下表1。

[0051] 表1 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用方法的分析性能

化合物	线性范围 (ng/mL)	相关系数	检出限 (ng/mL)	RSD (%)	
				峰面积	保留时间
TBBPA	5-200	0.9991	0.12	2.0	0.2
TBBPA-BHEE	5-200	0.9993	0.14	1.5	0.2
TBBPA-BGE	5-200	0.9995	0.19	1.8	0.2
TBBPA-BAE	5-200	0.9995	0.14	2.2	0.1
TBBPA-BDBPE	5-200	0.9996	0.12	1.9	0.1
TBBPS	5-200	0.9994	0.17	1.7	0.2
TBBPS-BDBPE	5-200	0.9996	0.13	1.9	0.1

[0053] 对样品峰的峰面积进行计算,利用外标法和上述建立的标准品曲线对目标化合物进行定量,并计算样品中目标化合物的浓度。结果显示,在自来水中检测出3.78ng/L的TBBPA-BHEE(图2),且添加的标准品的回收率在74.0%至106%之间。

[0054] 实施例3

[0055] 以海水样品为例,对其中的四溴双酚类物质进行了分离检测和添加的标准品的回收实验。

[0056] 首先,向海水样品中添加7种目标化合物的标准品混合溶液,添加后目标化合物的浓度为0.05ng/mL,然后按照如下步骤进行测试:

[0057] 1. 样品提取:将海水样品或添加的标准品后的海水样品过0.45 μ m的玻璃纤维滤膜,用1mol/L的盐酸调节pH至4-5之间,准确量取200mL海水样品加入分液漏斗中。先加入40mL二氯甲烷溶剂,对样品进行液液萃取,静置后取下层萃取液;再在分液漏斗中加入30mL二氯甲烷溶剂,进行第二次提取,静置后取下层萃取液;最后再在分液漏斗中加入30mL二氯甲烷溶剂,进行第三次提取,静置后取下层萃取液。将上述三次萃取得到的下层溶液混合到旋蒸玻璃瓶中,旋转蒸发至1mL,并用氮吹至快干,再用1mL的甲醇/水(v:v=80:20)溶解。溶解的到的样品可以直接进行分析测定。

[0058] 2. HPLC-ICP-MS联用系统及操作条件:

[0059] (1). HPLC条件:HPLC高效液相色谱仪(HPLC 1200,安捷伦公司,德国),色谱柱为ZORBAX Eclipse Plus C18 column,150 \times 4.6mm,5 μ m(安捷伦公司)。流动相为甲醇和水的混合液:A,甲醇(含0.1%乙酸);B,超纯水(含0.1%乙酸)。流动相流速为1mL/min,洗脱梯度为:0~3分钟,A和B的体积比从80:20匀速变化至90:10;3~12分钟内,A和B的体积比从90:10匀速变化至100:0;A和B的比例为100:0时保持3分钟,然后在1分钟内匀速降至比例为80:20,保持4分钟。样品进样体积为50 μ L。

[0060] (2). ICP-MS系统及操作条件:8800型ICP-MS(安捷伦公司,美国)。入射功率为1600W,载气为氩气,载气流速为0.40L/min,雾化室后的连接管处通入氩/氧气(其中氧气含

量为20%)作为可选气体,氩/氧气流速为0.3L/min,雾室温度为-5℃,监测质量数为 $m/z=79$ (^{79}Br),采集方式为时间分辨模式,积分时间为0.5秒。

[0061] 3. 定性和定量

[0062] (1). 定性

[0063] 在采集得到的HPLC-ICP-MS谱图上,通过色谱图上样品峰与标准品峰的保留时间的比较,确定样品中是否检出以及检出何种目标化合物。

[0064] (2). 定量

[0065] 对样品峰的峰面积进行计算,利用标准品曲线外标法对目标化合物进行定量,并计算样品中目标化合物的浓度。结果显示,在海水中检测出8.41ng/L的TBBPA和11.0ng/L的TBBPA-BHEE(图3),且添加的标准品的回收率在86.2%至113%之间。

[0066] 结论:从以上实施例可以看出,本发明方法可快速、灵敏的测定水样中的痕量的四溴双酚A、四溴双酚S及其衍生物的含量。

[0067] 以上已对本发明进行了详细描述,但本发明并不局限于本文所描述具体实施方式。本领域技术人员理解,在不背离本发明范围的情况下,可以作出其他更改和变形。本发明的范围由所附权利要求限定。

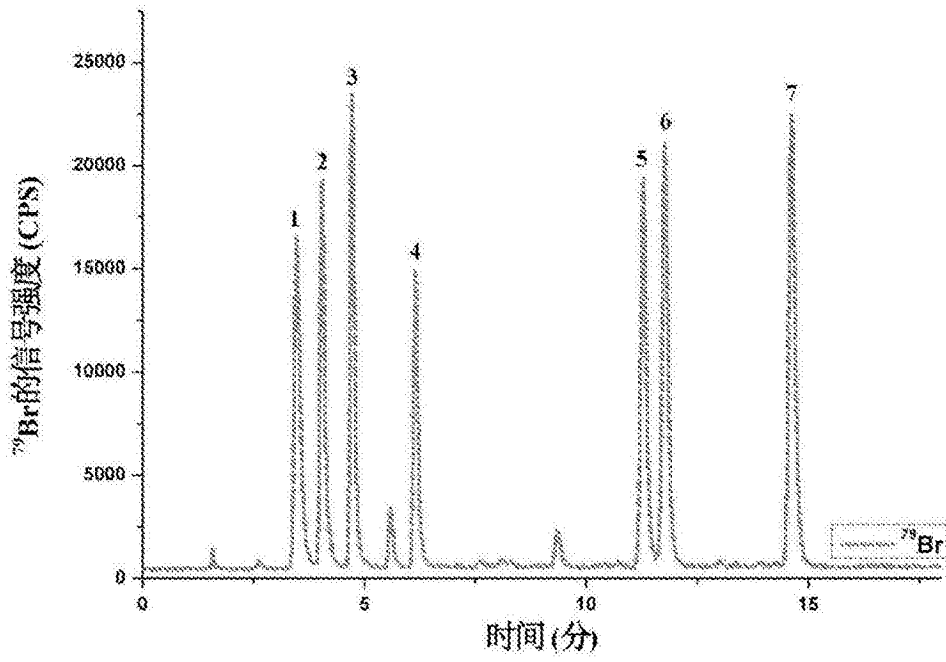


图1

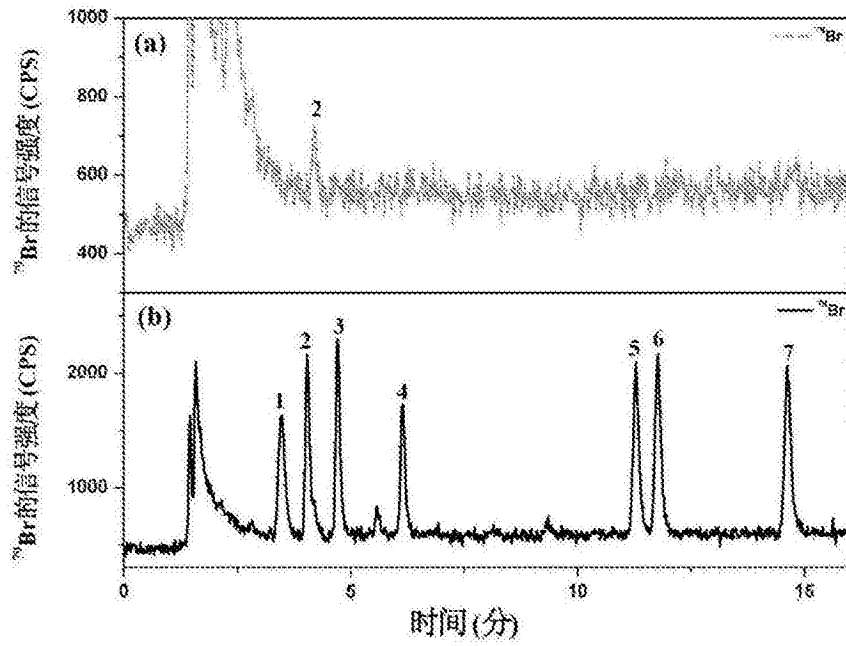


图2

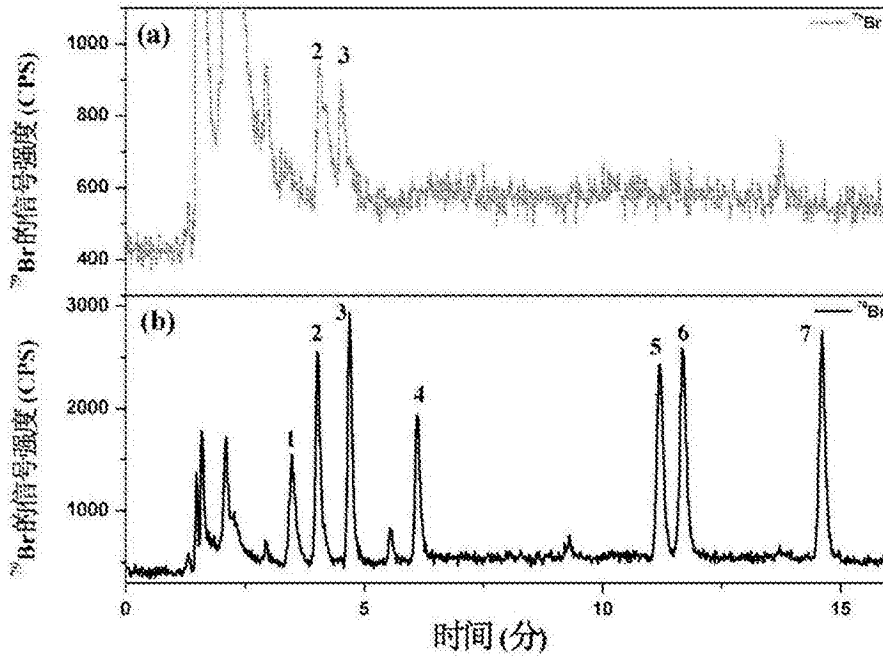


图3