

doi: 10.12452/j.fxcxb.26061006

UPLC-MS/MS测定土壤中甲基八溴醚、十溴二苯乙烷和六溴环十二烷

洪明慧^{1,2}, 许可微^{1,2}, 许慕舰¹, 周瑞娟³, 孔德洋¹, 张悦清^{1*}

(1. 生态环境部南京环境科学研究所 生态环境部农药与新污染物环境风险管控重点实验室, 江苏 南京 210042;
2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210024; 3. 宁夏回族自治区生态环境监测中心, 宁夏 银川 750001)

摘要: 针对土壤中甲基八溴醚(TBBPA-DBMPE)、十溴二苯乙烷(DBDPE)及六溴环十二烷(HBCD)3种溴代阻燃剂的同步测定需求, 该研究通过比较加速溶剂萃取与超声萃取的提取效果, 优化萃取溶剂及复合硅胶柱净化条件, 并结合目标物分离效果和质谱响应进一步优化色谱-质谱参数, 建立了土壤中TBBPA-DBMPE、DBDPE及HBCD的3种主要非对映异构体的超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)测定方法。TBBPA-DBMPE和HBCD浓度在2~500 ng·mL⁻¹、DBDPE浓度在10~2 500 ng·mL⁻¹范围内, 目标物响应具有良好线性关系, 相关系数(r^2)大于0.999。当土壤样品量为20 g、进样量为5 μ L时, 方法检出限为0.004~0.02 ng·g⁻¹, 定量下限为0.02~0.05 ng·g⁻¹。TBBPA-DBMPE、DBDPE及HBCD在3个加标水平下的加标回收率分别为103%~114%、103%~118%和73.3%~118%, 相对标准偏差分别为7.1%~7.9%、5.7%~9.7%和5.8%~16%。应用该方法对采集自山东溴化工企业周边4个表层土壤样品进行分析, TBBPA-DBMPE的检出量为<0.05~16 ng·g⁻¹, DBDPE为52~85 ng·g⁻¹, HBCD为24.4~120.4 ng·g⁻¹。该方法灵敏度高、重现性好, 可满足实际环境土壤样品中痕量溴代阻燃剂的定量分析需求。

关键词: 溴代阻燃剂; 土壤; 甲基八溴醚; 十溴二苯乙烷; 六溴环十二烷; 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱

中图分类号: O657.7; X132 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2026)10-2128-08

Determination of Tetrabromobisphenol A-Bis(2, 3-dibromo-2-methylpropyl ether), Decabromodiphenyl Ethane, and Hexabromocyclododecane in Soil by Ultra-performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

HONG Ming-hui¹, XU Ke-wei^{1,2}, XU Mu-jian¹, ZHOU Rui-juan³,
KONG De-yang¹, ZHANG Yue-qing^{1*}

(1. Key Laboratory of Environmental Risk Prevention and Control of Pesticides and New Pollutants, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, China; 3. Eco-Environmental Monitoring Center of Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan 750001, China)

Abstract: To meet the need for the simultaneous determination of three brominated flame retardants in soil, namely tetrabromobisphenol A-bis(2,3-dibromo-2-methylpropyl ether)(TBBPA-DBMPE), decabromodiphenyl ethane(DBDPE), and hexabromocyclododecane(HBCD), this study compared the extraction efficiencies of accelerated solvent extraction and ultrasonic extraction, optimized the extraction solvent and purification conditions of the composite silica-gel column, and further optimized the chromatographic and mass spectrometric parameters based on the separation performance and mass spectrometric responses of the target analytes, thereby developing an ultra-performance liquid chromatography-tandem triple-quadrupole mass spectrometry(UPLC-MS/MS) method for the determination of TBBPA-DBMPE, DBDPE, and the three major diastereoisomers of HBCD in soil. In

收稿日期: 2026-06-10; 修回日期: 2026-08-06

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3706803); 国家自然科学基金(42407558); 宁夏回族自治区重点研发计划(2024BEG02003); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(GYZX20260103)

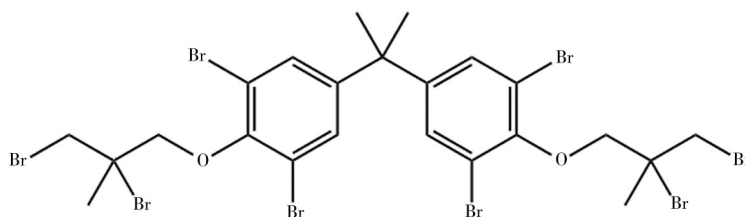
* 通讯作者: 张悦清, 博士, 副研究员, 研究方向: 新污染物环境过程和风险评估, E-mail: zhangyueqing@nies.org

网络首发日期: 2026-09-04

the concentration range of 2–500 ng·mL⁻¹ for TBBPA-DBMPE and HBCD and 10–2 500 ng·mL⁻¹ for DBDPE, the linearity exhibited correlation coefficients (r^2) > 0.999. When the soil sample mass was 20 g and injection volume 5 μ L, the detection limits of the method were 0.004–0.02 ng·g⁻¹, and the quantitation limits were 0.02–0.05 ng·g⁻¹. At the spiked levels of 0.1, 0.5, and 1.0 ng·g⁻¹ for TBBPA-DBMPE and HBCD, and 1, 5, and 10 ng·g⁻¹ for DBDPE, the recoveries of TBBPA-DBMPE, DBDPE, and HBCD were 103%–114%, 103%–118%, and 73.3%–118%, respectively, with relative standard deviations of 7.1%–7.9%, 5.7%–9.7%, and 5.8%–16%, respectively. The proposed method was used to analyze four surface-soil samples collected around a brominated flame-retardant production enterprise in Shandong Province. The concentrations were <0.05–16 ng·g⁻¹ for TBBPA-DBMPE, 52–85 ng·g⁻¹ for DBDPE, and 24.4–120.4 ng·g⁻¹ for HBCD. This method is sensitive and reproducible, and suitable for the quantitative trace analysis of brominated flame retardants in environmental soil samples.

Key words: brominated flame retardants; soil; TBBPA-DBMPE; DBDPE; HBCD; UPLC-MS/MS

溴代阻燃剂因阻燃效率高, 长期以来被广泛添加于电子电器外壳、纺织品、建筑保温材料等高分子聚合物中, 以降低材料燃烧风险。然而, 部分溴代阻燃剂具有持久性、生物蓄积性和潜在毒性, 生产、使用和废弃处置过程可能导致其进入环境介质并产生长期暴露风险, 受到国内外广泛关注^[1]。多溴联苯醚和六溴环十二烷(HBCD)已被列入《斯德哥尔摩公约》管控范围。随着传统溴代阻燃剂的限制使用, 四溴双酚 A 双(2, 3-二溴-2-甲基丙基)醚(TBBPA-DBMPE, 商品名“甲基八溴醚”, 图 1)作为 HBCD 的新型替代品正在扩展生产和工业应用, 十溴二苯乙烷(DBDPE)也作为十溴二苯醚的替代品在高分子材料阻燃体系中广泛应用^[2–4]。



TBBPA-DBMPE

1,1'-(Isopropylidene)bis[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromo-2-methylpropoxy)benzene]

CAS No. 97416–84–7 Molecular formula C₂₃H₂₄Br₈O₂

Molecular weight 971.67 Boiling point (685.3 ± 55.0) °C

图 1 TBBPA-DBMPE 的分子结构和理化性质

Fig. 1 Molecular structure and physicochemical property of TBBPA-DBMPE

TBBPA-DBMPE、DBDPE 和 HBCD 均属于高溴代、强疏水性有机污染物, 易吸附于土壤有机质及河流、湖泊底部沉积物中, 在水相中通常以较低浓度赋存^[5]。因此, 土壤既是此类污染物的重要汇, 也可能在扰动、迁移过程中成为二次释放来源。已有研究发现 TBBPA-DBMPE 具有生殖毒性^[6]和脂质代谢影响^[7], 但针对这一新型溴代阻燃剂的环境分析方法尚未及时跟进, 其在土壤等环境介质中的监测评估几近空白; DBDPE 在土壤和沉积物中的检出浓度及频率也呈上升趋势, 经光解或热降解后可能产生毒性更强的低溴代产物, 其潜在的环境归趋与生态风险引发关注^[8–9]。因此, 建立一种能够准确、灵敏测定环境基质中 TBBPA-DBMPE、DBDPE 与 HBCD 的分析方法, 对于识别替代型和历史残留型溴代阻燃剂的环境赋存特征具有重要意义。

针对土壤基质中溴代阻燃剂的分析, 目前国内外已建立了较为成熟的前处理与仪器检测体系^[10–13]。在前处理环节, 加速溶剂萃取、索氏提取及超声提取是土壤样品常用的提取手段, 净化流程则多依赖凝胶渗透色谱和多层复合硅胶柱技术, 以有效去除土壤有机质及极性共萃取物的干扰。已有研究采用加速溶剂萃取–液相色谱–质谱对土壤中的多溴联苯醚、 α -HBCD 和四溴双酚 A 进行同步测定, 表明该技术路线可用于多类溴代阻燃剂的同步分析^[14]。然而, 随着传统溴代阻燃剂受到管控, TBBPA-DBMPE 和 DBDPE 等替代型高溴代阻燃剂的环境关注度不断提高, 针对 TBBPA-DBMPE、DBDPE 及 α -

β 、 γ -HBCD 三种主要非对映异构体的同步分析方法仍未见报道。TBBPA-DBMPE、DBDPE、HBCD 三者的理化性质存在差异,为同步分析带来了挑战。DBDPE 多采用气相色谱-质谱分析^[15-16],HBCD 多采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)测定^[17];而TBBPA-DBMPE 分子量大、饱和蒸气压低,在气相色谱高温进样条件下易发生热脱溴降解,常规方法难以兼顾三类目标物的同步准确定量。相比之下,基于大气压化学电离源(APCI)的UPLC-MS/MS能够规避高温降解问题,是TBBPA-DBMPE 等高溴代、弱极性目标物检测的适宜技术手段^[18-19]。

考虑到HBCD 历史残留与TBBPA-DBMPE、DBDPE 等替代品可能在生产、使用和废弃处置影响区域共同赋存,分别采用不同方法测定不仅增加样品消耗和分析时间,也不利于不同目标物之间的数据比较。因此,本研究针对土壤基质中HBCD 三种主要非对映异构体、DBDPE 及TBBPA-DBMPE,建立了基于加速溶剂萃取、复合硅胶柱净化和APCI源UPLC-MS/MS检测的同步分析方法,以实现三类目标物的同步提取、净化、分离与准确定量,为替代型与淘汰类溴代阻燃剂的土壤环境赋存识别和风险评估提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

TSQ Altis Plus 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(美国赛默飞世尔科技公司),ME55/02 分析天平(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司),R-300 真空旋转蒸发器(瑞士步琦公司),MGS-2200 氮吹仪(日本东京理化器械株式会社),J-E 离心机(美国贝克曼库尔特公司),VORTEX-5 旋涡混匀仪(海门市其林贝尔仪器制造有限公司),KH-700DE 超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司),SCIENTZ-10N/C 冷冻干燥机(宁波新芝冻干设备股份有限公司),Flex-HPSE 加速溶剂萃取仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

1.2 材料与试剂

TBBPA-DBMPE 标准品(广东元丰化学试剂有限公司),DBDPE、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDPE、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 标准溶液(加拿大惠灵顿实验室),HPLC 级正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈(德国 Merck 公司),浓硫酸、分析纯无水硫酸钠、25~50 目分析纯石英砂(国药集团化学试剂有限公司),300~400 目分析纯中性硅胶、40~60 目硅藻土(上海麦克林生化科技股份有限公司),N-乙基吡咯烷酮-二乙基苯共聚物(HLB)净化材料(美国 Waters 公司)。

1.3 溶液配制及标准曲线

TBBPA-DBMPE 标准品用四氢呋喃溶解,配制成 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准储备液,用乙腈稀释成 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准使用液。DBDPE、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDPE、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 标准溶液用乙腈稀释成 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准使用液。

使用乙腈配制梯度浓度的标准工作溶液,其中TBBPA-DBMPE、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 浓度梯度分别为 2、10、50、100、200、500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,DBDPE 浓度梯度分别为 10、50、250、500、1 000、2 500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,其中同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDPE 浓度 500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 浓度 50 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。本研究未获得TBBPA-DBMPE 同位素内标,考虑到TBBPA-DBMPE 与DBDPE 均为高溴代、弱极性化合物,且分子量接近,故采用 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDPE 对TBBPA-DBMPE 的样品前处理和仪器分析过程进行校正。以目标化合物与对应内标物的浓度比和峰面积比进行线性回归,得到目标化合物的标准曲线及线性范围。

1.4 土壤基质样品

土壤样品采集于山东溴代阻燃剂生产基地,土壤类型为滨海盐碱土,成土母质以海相沉积物与河流冲积物为主,质地以粉砂质壤土居多,土壤呈碱性,pH 值介于 8.0~8.5 之间,表层土壤含盐量 0.3%~1.0%。每个采样点在 10 m 范围内采集 0~20 cm 表层土壤的 4 个子样品,混合后得到约 1 kg 土壤,装入密封袋保存。运输到实验室后避光晾干并过 60 目筛保存。

1.5 土壤样品前处理方法

对比超声萃取和加速溶剂萃取两种萃取方法的加标回收率。超声萃取:准确称取 2 g 土壤于 50 mL 玻璃离心管中,加入同位素内标 10 $\text{ng } ^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD、100 $\text{ng } ^{13}\text{C}_{12}$ -DBDPE,待溶剂完全挥发后加入 10 mL

正己烷/二氯甲烷溶液(体积比 1:1), 超声萃取 30 min 后 $2\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 将有机相转入圆底烧瓶, 再加入 5 mL 提取溶剂重复上述步骤, 合并两次提取液, 用氮气浓缩至 1 mL。加速溶剂萃取: 准确称取 20 g 土壤置于三角瓶中, 加入同位素内标 $10\text{ ng }^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ 、 $100\text{ ng }^{13}\text{C}_{12}\text{-DBDPE}$, 待溶剂完全挥发后加入 2 g 硅藻土混合均匀, 装入含 0.3 g HLB 净化材料的不锈钢萃取池中, 并用硅藻土填满。HLB 用于萃取过程中的池内原位初步净化, 以降低部分共萃取基质对后续处理的负荷, 与复合硅胶柱构成分级净化过程。萃取溶剂为正己烷/二氯甲烷(1:1), 温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 $1.0\times 10^7\text{ Pa}$ (1 500 psi), 加热 5 min, 静态萃取 10 min, 冲洗 70%, 氮气吹扫 120 s, 循环 2 次, 旋蒸浓缩至 1 mL。

使用复合硅胶柱净化萃取液, 玻璃层析管(长度 30 cm, 内径 22 mm)由下到上依次装填 2 g 无水硫酸钠、2 g 中性硅胶、10 g 酸性硅胶、2 g 中性硅胶、2 g 无水硫酸钠、5 g 石英砂, 用 30 mL 正己烷活化, 用 60 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1)洗脱, 旋蒸浓缩至 1 mL, 用 1 mL 正己烷润洗 3 次, 氮吹浓缩至近干, 用 200 μL 乙腈复溶, 超声辅助溶解 10 min 后进行测定。

1.6 仪器检测方法

液相色谱分离采用 Agilent Eclipse Zorbax C_{18} ($1.8\text{ }\mu\text{m}$, $2.1\text{ mm}\times 100\text{ mm}$) 色谱柱, 柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。流动相 A 为 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液, 流动相 B 为甲醇, 流速 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。梯度洗脱程序如下: 1~3 min, 40%~75% B; 3~5 min, 75%~85% B; 5~10 min, 85% B; 10~12 min, 85%~100% B; 12~19 min, 100% B; 19~20 min, 10% B。进样体积 $5\text{ }\mu\text{L}$ 。

质谱检测条件: APCI 源, 负离子模式, 多反应监测(MRM)模式, 负离子释放电流 $60\text{ }\mu\text{A}$, 离子传输管温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 汽化温度 $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, 鞘气 50 Arb, 辅助气 10 Arb, 吹扫气 0 Arb。表 1 列出了目标化合物的离子对、碰撞能(CE)、离子聚焦透镜电压(RF lens)、驻留时间(Dwell time)和对应同位素内标。

表 1 目标化合物的质谱参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of the target compounds

Compound	Precursor ion Q1(m/z)	Product ion Q3(m/z)	CE/V	RF lens /V	Dwell time/ms	Internal standard
TBBPA-DBMPE	923. 7	708. 6/80. 8 [*]	26/28	97	18	$^{13}\text{C}_{12}\text{-DBDPE}$
DBDPE	908. 3	748. 4/486. 5 [*]	30/37	133	18	$^{13}\text{C}_{12}\text{-DBDPE}$
$\alpha\text{-HBCD}$	640. 5	78. 8/80. 8 [*]	19	60	18	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
$\beta\text{-HBCD}$	640. 5	78. 8/80. 8 [*]	19	60	18	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
$\gamma\text{-HBCD}$	640. 5	78. 8/80. 8 [*]	19	60	18	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$
$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$	652. 5	78. 8	19	60	18	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-DBDPE}$	920. 3	762. 4	30	133	18	—

*qualifier ion

1.7 质量保证与质量控制

为避免交叉污染和背景干扰, 器具采用玻璃材质, 使用前用正己烷/二氯甲烷(1:1)溶剂润洗 2~3 次, 使用后采用清洁剂和超声清洗。每批次样品(12 个)设置 1 个全程空白样, 并随机插入 1 个平行样。设置全程序空白试验, 所有目标化合物均未检出。设置 3 个浓度水平、3 个平行的空白基质加标实验(TBBPA-DBMPE 和 HBCD 为 0.1 、 0.5 、 $1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, DBDPE 为 1 、 5 、 $10\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 考察方法回收率和相对标准偏差(RSD)。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品萃取条件优化

为优化土壤样品中目标化合物的提取条件, 比较了超声萃取和加速溶剂萃取两种方法的提取效果。加标回收率采用同位素内标校正后计算, 其中 TBBPA-DBMPE 和 DBDPE 以 $^{13}\text{C}_{12}\text{-DBDPE}$ 校正, HBCD 三种异构体以 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ 校正。结果表明, 加速溶剂萃取条件下 5 个目标化合物的加标回收率为 $87.0\%\sim 118\%$, 相对标准偏差为 $6.6\%\sim 14\%$; 超声萃取条件下 5 个目标化合物的加标回收率为 $66.9\%\sim 84.9\%$, 相对标准偏差为 $5.9\%\sim 14\%$ (表 2)。TBBPA-DBMPE、DBDPE 和 HBCD 疏水性强, 易与土壤有机质及矿物颗粒表面结合。超声萃取主要依赖空化作用和常压条件下的溶剂扩散, 对土壤孔隙内部及强吸附位点中目标物的解吸能力有限; 加速溶剂萃取在较高温度和压力条件下可增强萃取溶剂对土壤颗粒和孔隙结构的渗透, 提高目标物在土壤基质中的解吸和传质效率。与超声萃取相比, 加速溶剂萃

取对 TBBPA-DBMPE 等高溴代、弱极性化合物表现出更高的提取效率和更好的回收效果, 因此本研究选择加速溶剂萃取作为土壤样品提取方法。

表2 超声萃取和加速溶剂萃取的加标回收率

Table 2 Spiked recoveries of the target compounds obtained by ultrasonic and accelerated solvent extraction

Compound	Spiked level/(ng·g ⁻¹)	Internal standard	Ultrasonic extraction recovery±RSD/%	Accelerated solvent extraction recovery±RSD/%
α-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	72.8±14	87.0±14
β-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	70.1±5.9	96.1±13
γ-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	84.9±9.1	114±6.6
TBBPA-DBMPE	0.5	¹³ C ₁₂ -DBDPE	67.8±8.9	103±7.7
DBDPE	5.0	¹³ C ₁₂ -DBDPE	66.9±7.8	118±6.7

为进一步优化提取效率, 对比了正己烷/二氯甲烷(1:1)、正己烷/丙酮(1:1)、二氯甲烷/丙酮(1:1) 3种溶剂体系在加速溶剂萃取中的提取效果(表3)。结果表明, 采用上述3种萃取溶剂体系时目标化合物的加标回收率分别为87%~120%、78%~130%和84%~120%。正己烷选择性高, 作为非极性溶剂, 对烷烃和弱极性组分的亲和力好, 对溴代阻燃剂具有较好的溶解性, 提取液中土壤有机质溶出量极少, 但单独使用时难以克服矿物表面的吸附能, 对极性较强的低溴代阻燃剂回收率偏低。二氯甲烷对高分子量物质具有极强的溶解能力, 是EPA 3545A 加压流体萃取方法等标准方法^[20]的核心溶剂, 且沸点极低, 旋蒸或氮吹速度极快, 但对深层粘土颗粒内部的洗脱能力较弱。丙酮为强极性溶剂, 能有效破坏土壤有机质与矿物间的氢键, 提取效果稳定, 且在高温高压下化学性质相对温和, 不易导致高溴代联苯醚脱溴降解, 但丙酮会溶解大量腐殖酸和色素, 导致后续净化柱负荷过大, 基质干扰严重, 且浓缩步骤耗时。加速溶剂萃取使用二元混合体系发挥协同效应, 如HJ 952-2018《土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》^[21]也采用正己烷/二氯甲烷作为风干土壤样品的加压流体萃取溶剂。因此, 本研究选用正己烷/二氯甲烷(1:1)作为萃取溶剂。

表3 加速溶剂萃取中3种萃取溶剂体系的加标回收率

Table 3 Spiked recoveries of the target compounds obtained using three solvent systems in accelerated solvent extraction

Compound	Spiked level/(ng·g ⁻¹)	Internal standard	<i>n</i> -Hexane/dichloromethane (1:1), Recovery±RSD/%	<i>n</i> -Hexane/acetone(1:1), Recovery±RSD/%	Dichloromethane/acetone (1:1), Recovery±RSD/%
TBBPA-DBMPE	0.5	¹³ C ₁₂ -DBDPE	100±7.7	110±16	120±16
DBDPE	5.0	¹³ C ₁₂ -DBDPE	120±6.7	96.0±10	110±3.5
α-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	87.0±14	90.0±8.7	120±22
β-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	96.0±13	78.0±9.7	84.0±11
γ-HBCD	0.5	¹³ C ₁₂ -γ-HBCD	110±6.6	130±16	110±14

2.2 复合硅胶柱净化洗脱条件优化

复合硅胶柱用30 mL正己烷活化后上样, 以正己烷/二氯甲烷(1:1)为洗脱液, 测定40~100 mL范围内的洗脱效率并绘制洗脱曲线。由图2可见, 随着洗脱体积增加, 各目标化合物的洗脱量总体呈上升后趋于平稳的趋势。其中, β-HBCD的洗脱较其他目标物略有滞后。综合5个目标化合物的整体洗脱效果和溶剂用量, 60 mL洗脱液已可满足目标物的净化洗脱要求, 因此本研究选取洗脱体积为60 mL。

2.3 液相色谱分离条件优化

对比测定6个梯度浓度(2、10、50、100、200、500 ng·mL⁻¹)的TBBPA-DBMPE在2 mmol·L⁻¹氟化铵水溶液-乙腈、2 mmol·L⁻¹氟化铵水溶液-甲醇、2 mmol·L⁻¹乙酸铵水溶液-乙腈、2 mmol·L⁻¹乙酸铵水溶液-甲醇4种流动相体系下的质谱峰面积。结果显示, 在2 mmol·L⁻¹乙酸铵水溶液-甲醇流动相条件下, 6个梯度浓度TBBPA-DBMPE的质谱峰面积均最高, 甲醇体系下的质谱响应可达乙腈体系的2倍, 该流动相条件有利于其电离效率的提升与检测灵敏度的优化。

以2 mmol·L⁻¹乙酸铵水溶液-甲醇为流动相, 进一步优化了液相色谱条件以实现TBBPA-DBMPE、DBDPE以及α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD三种异构体的分离。在“1.6”所示液相分离条件下目标化合物的总离子流图如图3所示。

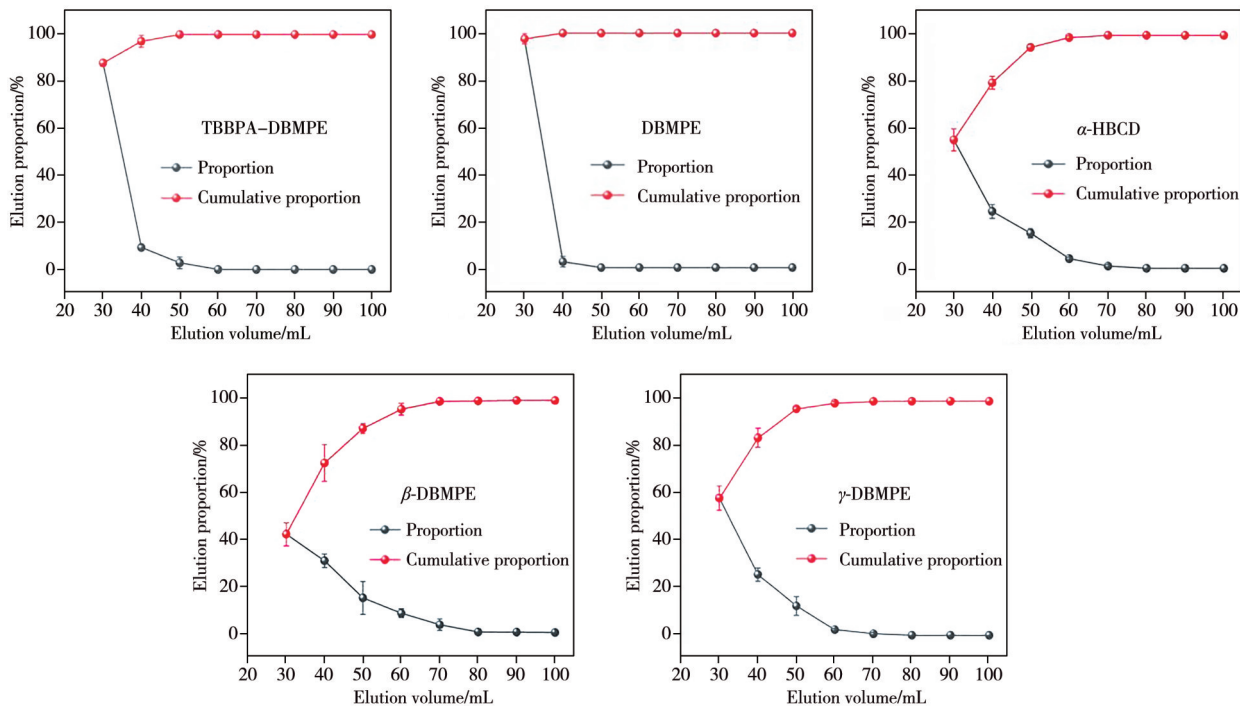


图2 目标化合物在复合硅胶柱上的溶剂洗脱体积

Fig. 2 Elution volumes of the solvents for the target compounds in the silica column

2.4 质谱检测条件优化

为确定 3 类目标物的 MRM 检测条件, 本研究在 APCI 负离子模式下开展母离子和子离子筛选。首先采用全扫描模式对目标物母离子进行筛选, 再通过子离子扫描获得特征碎片离子, 并结合响应强度、峰形稳定性和选择性确定定量离子与定性离子。TBBPA-DBMPE 在全扫描模式下获得丰度较高的母离子 m/z 923.7; 子离子扫描结果显示, 其主要碎片离子包括 m/z 708.6、80.8、842.4、161.8、493.8 等, 其中 m/z 708.6 响应较高且稳定性较好, 确定为定量离子, m/z 80.8 作为定性离子, 这是文献中首次报道 TBBPA-DBMPE 的靶向检测离子对。DBDPE 和 HBCD 则结合标准品响应和已有检测经验确定特征离子对, 最终质谱参数见表 1。在离子对确定后, 进一步优化碰撞能、离子聚焦透镜电压及离子源参数。优化后, TBBPA-DBMPE、DBDPE 和 HBCD 均获得较好的信号响应和重复性。最终离子源条件为: APCI 源, 负离子扫描模式, 负离子释放电流 60 μ A, 离子传输管温度 300 $^{\circ}$ C, 汽化温度 275 $^{\circ}$ C, 鞘气 50 Arb, 辅助气 10 Arb, 吹扫气 0 Arb。

上述结果表明, APCI 负离子模式能够兼顾 TBBPA-DBMPE、DBDPE 和 HBCD 的质谱响应, 这与 3 类目标物的理化性质有关。TBBPA-DBMPE 分子量大、极性弱, 在电喷雾电离源中的离子化效率较低; APCI 源通过电晕放电使溶剂或反应气优先带电, 并经气相电荷转移促进弱极性化合物离子化, 因此有利于 TBBPA-DBMPE 获得稳定响应。DBDPE 与 TBBPA-DBMPE 性质相近, 以往多采用气相色谱-质谱检测, 但电子轰击电离源检测时灵敏度和信号稳定性易受进样系统影响, 负化学电离源虽对含卤素化合物的响应较好, 但对色谱柱、进样口温度要求较高。HBCD 则在高温条件下易发生热重排及异构体转化, 气相色谱-质谱分析中容易出现峰形展宽和异构体分辨不足等问题。相比之下, APCI 源 UPLC-MS/MS 既可避免气相色谱高温进样可能造成的热降解和异构体转化, 又能通过色谱分离和质谱离子对监测实现 3 类目标物的同步检测, 因此适用于本研究中 TBBPA-DBMPE、DBDPE 和 HBCD 的同步分析。

2.5 线性范围、检出限与定量下限

采用内标法定量, 以目标物与内标物的浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标进行线性拟合。所有

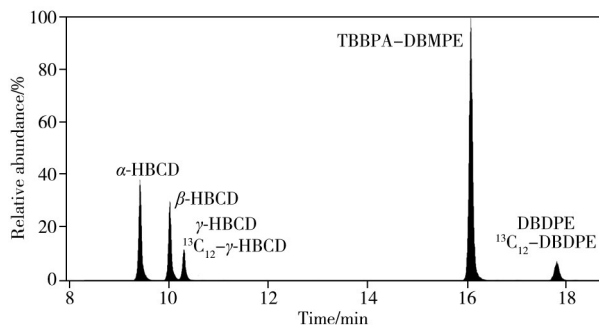


图3 目标化合物的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of the target compounds

目标化合物在标准系列范围内(TBBPA-DBMPE和HBCD为2~500 ng·mL⁻¹, DBDPE为10~2 500 ng·mL⁻¹)均具有良好的线性关系, 相关系数(r^2)均大于0.999, 表明该方法能够满足定量分析要求。分别按信噪比为3和10确定检出限和定量下限。仪器检出限(LOD)和仪器定量下限(LOQ)以标准溶液直接进样结果确定, 反映仪器对目标化合物的最低响应水平; 方法检出限(MDL)和方法定量下限(MQL)以空白土壤经加标、萃取、净化、浓缩和复溶等全流程处理后的测定结果确定, 并换算为土壤质量浓度。

进样量为5 μ L时, 各目标化合物的LOD为0.08~0.30 ng·mL⁻¹, LOQ为0.30~1.0 ng·mL⁻¹; MDL为0.004~0.02 ng·g⁻¹, MQL为0.02~0.05 ng·g⁻¹(表4), 能够满足土壤样品中痕量溴代阻燃剂的检测需求。

表4 目标化合物的检出限、定量下限和加标回收率

Table 4 Detection limits, quantification limits and spiked recoveries of the target compounds

Compound	LOD/(ng·mL ⁻¹)	LOQ/(ng·mL ⁻¹)	MDL/(ng·g ⁻¹)	MQL/(ng·g ⁻¹)	Spiked/(ng·g ⁻¹)	Recovery/%	RSD/%
TBBPA-DBMPE	0.10	0.40	0.02	0.05	0.1, 0.5, 1.0	114, 103, 105	7.9, 7.5, 7.1
DBDPE	0.30	1.0	0.02	0.05	1, 5, 10	118, 118, 103	9.7, 5.7, 7.5
α -HBCD	0.08	0.30	0.009	0.03	0.1, 0.5, 1.0	87.6, 87.0, 83.2	16, 16, 8.5
β -HBCD	0.10	0.40	0.008	0.03	0.1, 0.5, 1.0	73.3, 96.1, 98.4	12, 14, 15
γ -HBCD	0.20	0.50	0.004	0.02	0.1, 0.5, 1.0	118, 114, 106	7.0, 5.8, 5.8

2.6 方法准确度

为评价所建方法的准确度, 以空白土壤样品为基质进行3个浓度水平的加标回收实验。TBBPA-DBMPE和HBCD三种异构体的加标水平为0.1、0.5、1.0 ng·g⁻¹, DBDPE的加标水平为1、5、10 ng·g⁻¹, 每个浓度水平设置3个平行样。准确称取20 g空白土壤样品, 按“1.5”加速溶剂萃取条件和复合硅胶柱净化步骤进行处理。以加标回收率评价方法准确度, 以RSD评价方法精密度, 结果见表4。

5个目标化合物在3个加标水平下的回收率为73.3%~118%, RSD为5.7%~16%。其中, TBBPA-DBMPE在0.1、0.5、1.0 ng·g⁻¹3个加标水平下的回收率分别为114%、103%和105%, RSD为7.1%~7.9%, 表明在本研究土壤基质及方法条件下, 采用¹³C₁₂-DBDPE进行替代校正可获得较好的定量准确度。DBDPE在1、5、10 ng·g⁻¹3个加标水平下的回收率分别为118%、118%和103%, RSD为5.7%~9.7%。在0.1、0.5、1.0 ng·g⁻¹3个加标水平下, HBCD的总体回收率为73.3%~118%, RSD为5.8%~16%, 3种异构体的回收率存在一定差异: α -HBCD为83.2%~87.6%, β -HBCD为73.3%~98.4%, γ -HBCD为106%~118%。 α 、 β 、 γ -HBCD为非对映异构体, 空间构型差异可能导致其在复合硅胶柱上的保留及洗脱行为不同, 由图2可见, β -HBCD的洗脱趋势相较于 α -HBCD和 γ -HBCD更为滞后, 因而在0.1 ng·g⁻¹加标水平下表现出较低回收率; 随着加标水平升高, 回收率提高至96.1%和98.4%。此外, 不同HBCD异构体在液相色谱-质谱分析中的响应及基质效应可能存在差异, 该因素亦可能对回收率产生影响。总体而言, 上述差异并未影响方法对各HBCD异构体的整体定量性能。结合5个目标化合物在不同加标水平下的回收率和重复性结果, 本方法具有良好的准确度, 可满足土壤样品中痕量溴代阻燃剂的赋存调查和定量分析需求。

2.7 实际土壤样品测试

采用本方法对山东某溴代阻燃剂生产企业周边4份土壤样品进行测定, 结果如表5所示。在溴代阻燃剂生产企业及其周边不同距离的环境土壤中, 除样品3中TBBPA-DBMPE低于方法定量下限外, 其余目标物均实现定量检出。其中TBBPA-DBMPE的最高含量16 ng·g⁻¹, DBDPE最高为85 ng·g⁻¹, Σ HBCD最高为120.4 ng·g⁻¹, 其中 γ -HBCD占比超过85%。该检测方法能够有效评估土壤中新型溴代阻燃剂和淘汰溴代阻燃剂的环境赋存情况。

表5 实际土壤样品中目标化合物浓度

Table 5 Concentrations of the target compounds in the environmental soil samples

Soil sample	Content/(ng·g ⁻¹)					
	TBBPA-DBMPE	DBDPE	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	Σ HBCD
Sample 1	16	78	4.1	3.2	110	117.3
Sample 2	11	85	5.9	4.5	110	120.4
Sample 3	<0.05*	52	3.1	6.6	58	67.7
Sample 4	3.3	73	1.6	1.8	21	24.4

* <0.05 indicates that the content of TBBPA-DBMPE was below the MQL(0.05 ng·g⁻¹)

3 结 论

本研究建立了土壤中高溴代阻燃剂TBBPA-DBMPE、DBDPE、HBCD的加速溶剂萃取-复合硅胶柱净化-UPLC-MS/MS同步测定方法。采用正己烷/二氯甲烷混合溶剂进行加速溶剂萃取,可有效提取土壤中的TBBPA-DBMPE、DBDPE和HBCD;采用复合硅胶柱结合正己烷/二氯甲烷洗脱,可有效净化萃取液。APCI源UPLC-MS/MS能够准确定量高溴代阻燃剂TBBPA-DBMPE和DBDPE,并同步检测HBCD三种主要非对映异构体。

该方法线性关系好,TBBPA-DBMPE及HBCD在2~500 ng·mL⁻¹、DBDPE在10~2 500 ng·mL⁻¹范围内线性良好,相关系数均大于0.999。当样品量为20 g、最终复溶体积为200 μL、进样量为5 μL时,方法检出限为0.004~0.02 ng·g⁻¹。3种浓度加标水平下,各目标化合物的加标回收率为73.3%~118%,RSD为5.7%~16%,表明该方法具有较好的准确度,可用于实际土壤样品中TBBPA-DBMPE、DBDPE及HBCD的精准测定。

参考文献:

- [1] Wang R, Cheng H G, Bian Z Y. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 480: 136298.
- [2] Yang M S, Qian L J, Wang J Y, Tao M W, Xi B A, Zhao Z. *New Chem. Mater.* (杨木森, 钱立军, 王靖宇, 陶梦伟, 席保安, 赵震. 化工新型材料), **2023**, 51(5): 164-169.
- [3] Shen K H, Li L, Liu J Z, Chen C K, Liu J G. *Environ. Pollut.*, **2019**, 250: 79-86.
- [4] Chen A N, Chen C K, Zhang S X, Li L, Zhang Z, Chen J Z, Jing Q N, Liu J G. *Environ. Pollut.*, **2023**, 327: 121536.
- [5] Sun H, Ye L J, Yang M K, Su G Y. *Water Res.*, **2025**, 283: 123783.
- [6] Li Y Y, Xiong Y M, Zhang S Y, Deng J L, Xue Q, Hou X W, Liu W B, Li X H, Qin Z F. *Environ. Health*, **2023**, 1(3): 168-179.
- [7] Chen X Y, Li Y Y, Lv L, Xiong Y M, Qin Z F. *Environ. Pollut.*, **2024**, 341: 122895.
- [8] Wang R, Cheng H G, Gong Y W, Huang T. *Environ. Pollut.*, **2023**, 334: 122121.
- [9] Liu Z H, Alimu T, Wu Y W, Sun Y T, Wu L J, Ding Q, Sun R L. *Environ. Res.*, **2026**, 288: 123180.
- [10] An Q, Yang L N, Yang S C, Wang Y T, Shi L, Aamir M, Liu W P. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 446: 130631.
- [11] Xian H, Hao Y F, Lv J Y, Wang C, Zuo P J, Pei Z G, Li Y M, Yang R Q, Zhang Q H, Jiang G B. *Environ. Pollut.*, **2021**, 291: 118252.
- [12] Liu Z Y, Zhang Y Q, Li F F, Zhong H F, Liu R Z, Zhang Q, Shi R G, Wang Y J, Wang Y W. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 952: 175836.
- [13] Luo K L, Qiao Z H, Liang W Y, Lu C, Fu M R, Zhou S Q, Han Y N, Peng C, Zhang W. *Environ. Pollut.*, **2023**, 334: 122160.
- [14] Li Z Y, Lin C Q, Song Y L, Ye X. *Environ. Chem.* (李钟瑜, 林长青, 宋玉玲, 叶辛. 环境化学), **2014**, 33(3): 535-538.
- [15] Jiang Y S, Zhu L, Peng J L, Song J Y, Liu Y, Lin X S, Kong L Q, Zhuo L, Zhang J Q. *J. Instrum. Anal.* (蒋友胜, 朱路, 彭金铃, 宋嘉宜, 刘源, 林晓仕, 孔令权, 卓兰, 张建清. 分析测试学报), **2024**, 43(8): 1273-1279.
- [16] Liu M, Zhang G X, Zhang X L, Sun L P, Yang X C, Li Y M, Zhang Q H. *Environ. Chem.* (刘美, 张高信, 张晓莉, 孙丽鹏, 杨晓春, 李英明, 张庆华. 环境化学), **2023**, 42(5): 1502-1508.
- [17] Zhu C F, Guo J, Yang W L, Yin Y Z, Yang Q, Fan H L, Lü M L, Du B. *Environ. Chem.* (朱超飞, 郭靖, 杨文龙, 殷也筑, 杨茜, 范红利, 吕美玲, 杜兵. 环境化学), **2022**, 41(9): 3121-3124.
- [18] Shi Z Y, Liu W B, Mao T A, Yin F, Chen Z H, Chen C C, Sun Y Q. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1766: 466572.
- [19] Xie Y H, Fu S H, Shi Z, Chen X, Liu Q, Gong X Y, Zhang Y, Ai L. *Environ. Chem.* (谢永洪, 付淑惠, 史箴, 陈西, 刘强, 龚新颖, 张渝, 艾莲. 环境化学), **2025**, 44(9): 3304-3317.
- [20] EPA Method 3545A(SW-846). Pressurized Fluid Extraction(PFE). United States Environmental Protection Agency.
- [21] HJ 952-2018. Soil and Sediment—Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers—Gas Chromatography Mass Spectrometry. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China(土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法. 中华人民共和国生态环境部).

(责任编辑: 丁 岩)