

地表水中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测

Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated fire retardants in surface water

谢永洪¹, 艾莲¹, 陈西², 刘强¹, 杨总², 刘冰洁²

Xie yonghong¹, Ai lian¹, Chen xi², Liu qiang¹, Yang zong², Liu bingjie²

¹ 四川省生态环境监测总站; ² SCIEX中国

¹ Sichuan Province Ecological Environment Monitoring Station; ² SCIEX China

Key words: polybrominated diphenyl ethers; novel brominated fire retardants; surface water; Triple Quad

前言

溴代阻燃剂是一类含溴的有机阻燃剂, 由于其耐久性好、廉价和不降低合成材料性质等优点, 被广泛应用于建筑材料、塑料、家用产品和电子产品等领域^[1]。多溴联苯醚 (PBDEs) 是全球三大溴代阻燃剂之一, 由于其环境持久性、生物富集性和生物毒性, 四溴、五溴、六溴、七溴、八溴和十溴取代的PBDEs 于2009年被列入斯德哥尔摩公约POPs 清单^[2], 其中十溴联苯醚 (BDE-209) 于2017 年被世界卫生组织国际癌症研究机构列入三类致癌物清单。在我国, 国务院办公厅印发了《新污染物治理行动方案》, 十溴联苯醚被列入《重点管控新污染清单 (2023 版)》, 禁止生产和限制使用^[3]。在此背景下, 新型溴代阻燃剂 (NBFRs) 作为PBDEs的替代物被大量投入使用。然而, NBFRs与传统溴代阻燃剂化学结构高度相似, 可能导致类似的环境残留、生物蓄积及健康风险问题^[4]。因此, 对环境中的PBDEs 和NBFRs 进行监测具有重要意义。

PBDEs 和NBFRs在环境介质中的含量较低 (一般仅 pg/L ~ ng/L ^[5-6]), 极性较弱, 常常浓缩后再使用气相色谱串联质谱 (GC-MS) 进行检测。但由于溴代阻燃剂沸点跨度较大 (约 350~800 °C), 易导致色谱分离时间延长、分析效率降低, 且部分化合物如十溴二苯乙烷 (Decabromodiphenyl Ethane, DBDPE)、BDE-209 在高温条件下稳定性较差, 进一步增加检测难度。本文基于SCIEX Triple Quad™液质联用系统, 利用APCI离子源, 使用同位素稀释内标法对地表水中8 种PBDEs 和11 种NBFRs 进行同时检测, 为履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公

约》和新污染物治理行动背景下新污染物普查大量地表水样品的分析提供了方法基础。

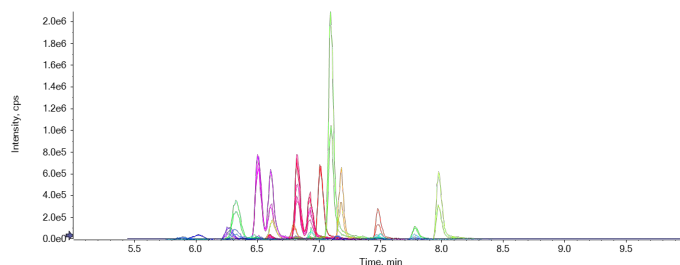


图1. 19种溴代阻燃剂和6种内标的提取离子流色谱图

本方案技术特点和优势:

1、高通量

一针进样, 11 min 内可同时分析19 种溴代阻燃剂, 适合大量样本分析。

2、高灵敏度

本方案使用大气压化学电离 (APCI) 源, 离子源更换不需要工具, 1 min内即可完成。利用经验证的前处理方法, 能使达到 1~40 pg/L之间的检出限, 方法灵敏度高, 能满足水样中pg/L级的目标化合物检测需求。

3、同位素稀释内标法定量

使用同位素稀释内标法进行定量, 可有效校正基质效应和提取过程带来的偏差, 使定量结果更准确。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: C8 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm);

流动相: A相: 水 B相: 甲醇

流速: 0.3 mL/min;

色谱柱温度: 40℃;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	40	60
6.0	2	98
8.5	2	98
8.6	70	30
11.0	70	30

2. 质谱方法:

电离模式: APCI, 负离子模式

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 35 psi 源温度 TEM: 300℃

电晕针电流: 3 μA

3. 样品制备

量取1 L 经水相微孔滤膜过滤后的地表水样品至洁净的棕色玻璃瓶中, 加入30 mL 甲醇, 轻微震摇; 再加入提取内标, 采用 Oasis HLB 固相萃取小柱对水样中的目标物进行富集; 10 mL 二氯甲烷/正己烷 (9:1, v/v) 洗脱, 收集洗脱液, 氮吹至近干; 0.1 mL 甲醇复溶后15000 r/min离心, 移取45 μL (单位之间空格) 上清液至具150 μL 内衬管的进样瓶中; 加入5 μL ¹³C₁₂-BDE-206 进样内标, 上机分析。

结果与讨论

1. 电离形式

由于APCI源的电离特性需要较高流速才能有更好的电离效率, 使用三通进样方式对化合物的质谱条件优化。即针泵低流速输送标准溶液, 液相以0.3 mL/min输送流动相, 二者在三通处汇

合, 共同进入离子源。溴代阻燃剂类化合物电离方式比较特殊, 不是常规的[M+H]⁺和[M-H]⁻, 因此通过含Br化合物的同位素分布特征来确认母离子的质荷比(m/z)。

为了探究推导溴代阻燃剂的电离方式, 使用SCIEX X500R QTOF 高分辨质谱APCI离子源进行全扫描, 通过精确质量数和同位素分布进行了验证。由表1可以看出, 监测的溴代阻燃剂在APCI离子源中可能发生如下物理或化学变化来形成带电离子:

- (1) 直接脱H⁺带负电;
- (2) 加和一个O₂带负电;
- (3) 其中一个或多个Br被OH取代;
- (4) 脱去一分子HBr;
- (5) 其他苯环上的官能团发生源内裂解。

在实际过程中, 不同溴代阻燃剂类化合物还可能在电离过程中发生以上1个或多个变化, 形成最终的母离子。如研究的TBBPA-DAE为脱去一个HBr再加和一个O₂带负电。值得注意的是, 这类化合物在实测时可能是多个电离形式并存, 如其中TBBPA-DAE正是 [M-HBr+O₂]⁻和[M-Br+O]⁻两种并存的电离形式均表现出优势电离而同时被关注到的结果。由图2可以看到化合物的理论质荷比和同位素分布模式 (图2A) 模式与实际扫描结果 (图2B) 高度一致, 质荷比质量偏差在-1.6~1.6 ppm之间。

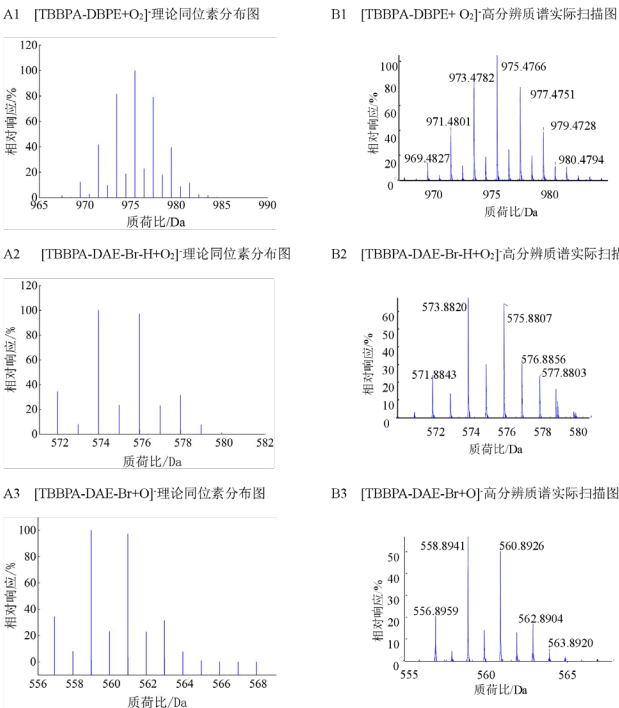


图2. 典型化合物理论同位素分布和实际高分辨全扫描图

表1. 各化合物质谱参数及电离模式

	化合物名称	母离子 (Da)	子离子 (Da)	DP (V)	CE (V)	电离形式
目标化合物	2,4,4'-三溴联苯醚 (BDE-28)	342.8	79.0/81.0	-55	-53	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47)	422.7	81.0/79.0	-20	-35	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5-五溴联苯醚 (BDE-99)	500.8	81.0/79.0	-60	-65	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',6-五溴联苯醚 (BDE-100)	500.9	79.0/81.0	-50	-45	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (DE-153)	578.8	79.0/81.0	-80	-70	[M-Br+O] ⁻
	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚 (BDE-154)	578.7	79.0/81.0	-70	-55	[M-Br+O] ⁻
	2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯醚 (BDE-183)	658.6	81.0/79.0	-60	-75	[M-Br+O] ⁻
	十溴联苯醚 (BDE-209)	894.3/896.3	734.9/736.8	-80	-40	[M-Br+O] ⁻
	六氯二溴辛烷 (HCDBCO)	571.9	79.0/81.0	-30	-35	[M+O ₂] ⁻
	二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (EHTBB)	485.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5,6-五溴乙苯 (PBEB)	436.7	79.0/81.0	-45	-60	[M-Br+O] ⁻
	2,3,4,5-四溴-苯二羧酸双(2-乙基己基)酯 (TBPH)	641.1	79.0/81.0	-120	-81	[M-Br+O] ⁻
	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)	330.8	81.0/79.0	-45	-54	[C ₆ Br ₃ H ₂ O] ⁻
	六溴苯 (HBB)	356.7/358.7	79	-25	-45	[M-Br+O] ⁻
	1,4-二甲基-2,3,5,6-四溴苯 (pTBX)	356.7/358.7	79	-25	-45	[M-Br+O] ⁻
	八溴S醚 (TBBP-DBPE)	964.6	81.0/79.0	-30	-57	[M-H] ⁻
	2,2-双(4-烯丙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷 (TBBPA-DAE)	573/558.9	532.9/517.9	-70	-20	[M-HBr+O ₂] ⁻ / [M-Br+O] ⁻
	十溴二苯乙烷 (1,2-Bis(DBDPE)	906.4	79.0/81.0	-50	-85	[M-Br+O] ⁻
	双(2,3-二溴丙氧基)四溴双酚 (TBBPA-DBPE)	975.8	81.0/79.0	-70	-50	[M+O ₂] ⁻
	3,3',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-77)	420.9	79.0/81.0	-65	-75	[M-Br+O] ⁻
提取内标	2,2',3,3',4,4'-六溴odiphenyl联苯醚 (BDE-128)	578.6	79.0/81.0	-70	-75	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ 六溴苯 (¹³ C ₁₂ -HBB)	492.6	79.0/81.0	-50	-69	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (¹³ C ₁₂ -EHTBB)	508.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻
	¹³ C ₁₂ -十溴联苯醚 (¹³ C ₁₂ -BDE-209)	906.5	746.4/748.4	-60	-40	[M-Br+O] ⁻
进样内标	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚 (¹³ C ₁₂ -BDE-206)	828.7	79.0/669.5	-60	1.7	[M-Br+O] ⁻

2. 灵敏度及线性范围

为了验证样品处理过程是否会引入干扰，用纯水空白代替实际样品进行全程序空白的测定，空白测定结果均低于定量限。本文采用同位素稀释内标法定量，以¹³C₁₂-BDE-206为进样内标，提取内标

及线性方程见表2，所有待测物在定量下限~200 µg/L范围内均呈良好的线性关系 (r≥0.998)。所有待测物的检出限均在1~40 pg/L之间，方法灵敏度高，能满足水样中pg/L级的目标化合物检测需求。

表2. 各待测物线性方程及对应提取内标

目标化合物 Target compounds	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	提取内标 Extract internal standards
BDE-28	y=0.8666x + 0.0089	0.9998	BDE-77
BDE-47	y=1.821x + 0.0157	0.9992	
BDE-99	y=3.133 x + 0.0881	0.9992	
BDE-100	y= 3.299 x +0.0494	0.999	
BDE-153	y=1.330 x + 0.0217	0.999	BDE-128
BDE-154	y=3.430 x + 0.0353	0.9993	
BDE-183	y=3.562x + 0.0440	0.9991	
BDE-209	y=3.663 x + 0.0018	0.9994	
HCDBCO	y = 0.5120 x + 0.0042	0.998	BDE-128
EHTBB	y = 0.9634x + 0.0078	0.9996	¹³ C ₁₂ -EHTBB
PBEB	y = 1.909 x + 0.0104	0.9997	BDE-77
TBPH	y = 3.038 x + 0.0114	0.9991	BDE-128
BTBPE	y = 9.395 x + 0.0858	0.9995	¹³ C ₁₂ -EHTBB
HBB	y = 1.485 x + 0.0109	0.9998	¹³ C ₁₂ -HBB
pTBX	y = 0.2281 x + 0.0014	0.9994	¹³ C ₁₂ -EHTBB
TBBP-DBPE	y = 0.4996 x + 0.0208	0.9992	
TBBPA-DAE	y = 0.2612 x -0.0027	0.9994	
DBDPE	y = 0.6910 x + 0.0094	0.998	
TBBPA-DBPE	y = 0.2497 x -0.0025	0.998	

3. 加标回收率

1L地表水样品中分别加入0.5 ng和10 ng目标化合物，每个浓度水平配制多个样本，得到样品测定值和加标测定值，以此计算平均回收率。如表3所示，0.5 ng和10 ng加标浓度下，回收率分别为63.3%~118%（n=5）和40.2%~90.7%（n=6），低浓度加标回收率高于高浓度。其中，BDE-209、DBDPE、TBBPA-DBPE、BDE-183高浓度回收率稍低，为40%左右，且低浓度时重复性稍差，这可能是与前处理小柱和洗脱溶剂选择有关。其余化合物平均回收率在50 %以上，与其他采用同位素内标法定量的国家生态环境保护标准方法^[7,8]相当。

4. 实际样品分析

采集沱江流域26个不同点位地表水样品进行测定，目标化合物的浓度水平和检出情况如图3所示。19种BFRs均有不同程度检出，检出率在18.5%~92.6%之间，多溴联苯醚主要的检出物质为BDE-99，新型溴代阻燃剂主要检出DBDPE和pTBX。

表3. 地表水加标回收率

化合物	加标回收率 %		化合物	加标回收率 %	
	0.5 ng (n=5)	10 ng (n=6)		0.5 ng (n=5)	10 ng (n=6)
BDE-28	95.3	79.2	PBEB	69.2	61
BDE-47	93.9	76.1	TBPH	94.9	82.5
BDE-99	101	86	BTBPE	87.1	52.4
BDE-100	100	86.3	HBB	82.5	53.3
BDE-153	71.8	65.5	pTBX	94.2	70.7
BDE-154	84.5	63.3	TBBP-DBPE	118	67.8
BDE-183	90.3	40.3	TBBPA-DAE	109	90.7
BDE-209	63.3	41	DBDPE	98	44.8
HCDBCO	100	67	TBBPA-DBPE	109	40.2
EHTBB	118	53	/	/	/
TBBPA-DBPE	92.6	92.1			116

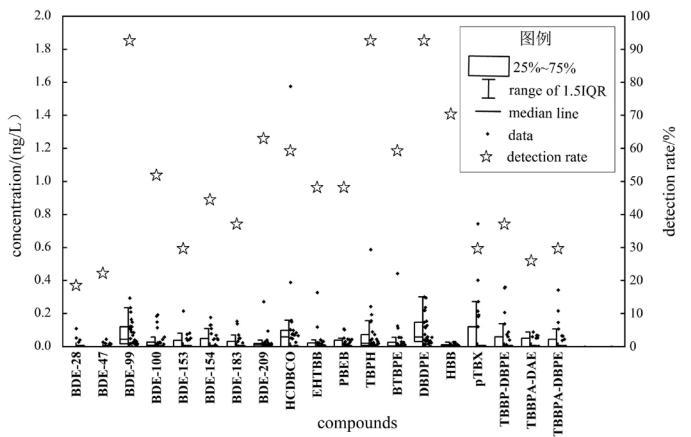


图3. 四川沱江流域地表水中8种PBDEs和11种NBFRs的含量水平

总结

本方案基于SCIEX Triple Quad™ 建立了SPE-HPLC-MS/MS一针进样同时测定地表水中8种PBDEs和11种NBFRs的分析方法。该方法采用APCI源进行电离，并使用同位素稀释内标法定量，结果稳定、可靠，灵敏度高，有利于生态环境标准的形成，为履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》和研究BFRs类新污染在环境介质中“筛、评、控”提供方法支撑。

参考文献

- [1] 吴玉丽, 肖羽堂等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚A 在环境中污染现状的研究进展[J]. 环境化学, 2021.
- [2] Sahlstrom L M O, Sellstrom U, De Wit C A, Lignell S, Darnerud P O. Estimated intakes of brominated flame retardants via diet and dust compared to internal concentrations in a Swedish mother-toddler cohort[J]. Int J Hyg Environ Health, 2015.
- [3] 谢永洪, 廖乾邑等. 高效液相色谱串联三重四极杆质谱法同时测定地表水中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂[J]. 分析试验室, 2025.
- [4] Zhou S, Fu M, Luo K, Qiao Z, Peng C, Zhang W. Fate and toxicity of legacy and novel brominated flame retardants in a sediment-water-clam system: Bioaccumulation, elimination, biotransformation and structural damage[J]. Sci Total Environ, 2022.
- [5] Jafarabadi A R, Dashtbozorg M, Raudonyt-Svirbutaviien E, Bakhtiari A R. First report on polybrominated diphenyl ethers in the Iranian Coral Islands: Concentrations, profiles, source apportionment, and ecological risk assessment[J]. Chemosphere, 2020,.
- [6] Liu B L, Ding L J, Lv L Y, Yu Y, Dong W H. Organophosphate esters (OPEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs) in indoor dust: A systematic review on concentration, spatial distribution, sources, and human exposure[J]. Chemosphere, 2023.
- [7] HJ 1333-2023 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法[S].
- [8] HJ 952-2018 土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法[S].

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-35077-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017
官方微信: [SCIEX-China](#)