

微波辅助离子液体分散液-液微萃取 DART-Orbitrap 质谱法测定 环境水中的溴代阻燃剂

苏蕊¹, 汪亿晗¹, 陈长宝¹, 孙秀丽¹, 刘淑莹^{1,2}, 杨洪梅¹

(1. 长春中医药大学吉林省人参科学研究院, 长春 130117;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 采用微波辅助离子液体分散液-液微萃取(MA-IL/IL-DLLME)的方法提取了环境水样品中的溴代阻燃剂(BFRs),以 $[C_6MIM][PF_6]$ 为萃取剂, $[C_4MIM][BF_4]$ 为分散剂,辅以微波照射,在短时间内获得较高提取效率,并结合DART串联高分辨静电场轨道阱质谱仪(DART-Orbitrap MS)对环境水中的BFRs进行测定,建立了一种快速、灵敏、简便且准确测定环境水中BFRs的方法.通过对BFRs萃取条件及DART离子源参数进行优化,获得了最优实验条件.为进一步明确BFRs在DART-MS中的气相离子反应特征,讨论了5种BFRs的特征离子信息,确定了目标离子,明确了发生机理.实验结果表明,采用MA-IL/IL-DLLME萃取水样中的BFRs能够有效提高方法的灵敏度,结合DART离子源的耐盐效应,可将离子液体应用于质谱测定的同时,解决DART离子源灵敏度低的难题.在最优实验条件下,对环境水样进行分析,方法的回收率为80.7%~107%,RSD \leq 10.2%,检出限为0.212~1.82 $\mu\text{g/L}$.

关键词 微波辅助离子液体分散液-液微萃取; DART串联高分辨静电场轨道阱质谱仪; 溴代阻燃剂; 快速检测; 环境水

中图分类号 O654

文献标志码 A

溴代阻燃剂(BFRs)是目前世界上产量和用量最大的有机阻燃剂,具备生产工艺成熟、性质稳定及阻燃性能优越等特点,被广泛添加到电子元件及电子产品的塑料聚合物中以提高产品的阻燃性^[1-4].其中,多溴联苯醚(polybrominated diphenylethers, PBDEs)和四溴双酚A(TBBPA)的产量和消费量居于前列,是BFRs中的代表性化合物.近年来,电子工业的快速发展导致BFRs的大量消耗.据报道,世界各地(包括北极的陆地、海洋以及喜马拉雅山区)的不同环境介质中均已检测到PBDEs^[5];并且在动物(鱼、鸟、哺乳动物等)和人体血液、母乳中也均有PBDEs被检出^[6-9].由于BFRs具有亲脂性和生物富集性,能够通过环境介质或沿食物链蓄积富集到生物体内,并通过食物链的生物放大作用累积达到中毒浓度,故对食物链上级生物造成危害^[10-12].PBDEs可引起人体及动物体内甲状腺内分泌和神经系统受损^[13],TBBPA能干甲状腺激素分泌,对水生和哺乳动物细胞具有毒性.在环境和健康问题的推动下,世界卫生组织(WHO)发布了关于BFRs的环境卫生标准,阐述了BFRs对生物健康和环境的影响,并明确限制使用部分BFRs.虽然,目前世界各国加大了新型阻燃剂的研究力度,但由于全球阻燃剂需求增长快速,目前并没有一种环保的阻燃剂能够彻底取代BFRs.因此,对BFRs的有效监管和监测十分重要;而开发一种快速、准确测定环境样本中BFRs的分析方法对减少环境污染和保障人体健康具有重要的理论和现实意义.

实时直接分析离子源(DART)是2005年由Cody等^[14]首次提出的一种新型敞开式常压电离离子化

收稿日期: 2018-01-09. 网络出版日期: 2018-09-07.

基金项目: 吉林省科技厅重点科技攻关项目(批准号: 20160204027YY, 201603080YY, 201603003YY, 20170307028YY)资助.

联系人简介: 苏蕊,女,博士,副研究员,主要从事复杂基质的质谱分析研究. E-mail: sranalchem@163.com

杨洪梅,女,博士,副研究员,博士生导师,主要从事质谱分析研究. E-mail: yanghm@sina.cn

技术. 该技术无需引入大量的有机溶剂, 即可实现对气、液、固体样品进行快速分析, 并且受溶剂、基质及盐类的影响较小或基本无影响. 该技术具备所需样品量少、分析时间短(几秒或几十秒)和仪器污染小等优点. 将具有高选择性的静电场轨道阱高分辨质谱仪(Orbitrap-MS)与 DART 离子源联用, 能够获得化合物的精确质荷比信息, 并有效提高方法的灵敏度, 降低误判概率. 目前, DART-Orbitrap MS 技术已成为保障复杂样品原位分析准确度的有利工具^[15-19].

分散液-液微萃取(DLLME)技术属于微型化液相微萃取方法, 它能够快速提取、富集样品中的痕量目标化合物^[20]. 该方法具有提取溶剂用量少、操作简便、富集倍数高且绿色环保的特点, 已被广泛用于提取复杂基质中的无机物和有机物^[21,22]. 但传统 DLLME 所用的萃取剂以高毒性有机溶剂为主, 且选择性差. 离子液体(IL)是一类熔点低于或接近 100 °C 的盐类, 常将其与液相微萃取结合, 代替有毒的疏水相有机溶剂作为萃取剂, 以降低对环境和操作人员的伤害^[23,24].

本文将动态微波辅助萃取与离子液体相结合, 对环境水样中的 PBDEs 和 TPPBA 进行了快速提取和富集. 实验使用了 2 种 ILs, 以疏水的 IL 作为萃取剂, 亲水的 IL 作为分散剂. 当微波照射到样品溶液时, ILs 能够吸收微波并分散到溶液中快速形成亚微粒液滴, 使 2 种非混相液体的接触面明显增大, 发生均相乳化现象, 加速了目标物从水相到萃取剂相的传质过程, 短时间内显著提高了萃取效率; 并结合 DART-Orbitrap MS 技术对目标化合物进行了测定. 较高的富集倍数能够弥补 DART 离子源灵敏度低的缺点. 同时, 由于 IL 属于盐类, 不能应用于电喷雾离子源(ESI), 而 DART 离子源具有极强的耐盐特性, 能够将离子液体和质谱技术有效结合.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BFRs 标准品 TBBPA、十溴联苯醚、3,3',4'-三溴联苯醚、2,2',4,4'-四溴联苯醚和 2,2',4,4',6-五溴联苯醚均购于美国 AccuStandard 公司, 图 1 示出了其化学结构式及分子量; 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₂MIM][BF₄])、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄MIM][BF₄])、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₄MIM][PF₆])、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₆MIM][PF₆])、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₈MIM][PF₆])和六氟磷酸铵(NH₄PF₆, 98.0%)均购于上海成捷离子液体公司; 甲醇(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 高纯 He, Ar 和 N₂气(纯度>99.999%, 长春巨洋氧气厂).

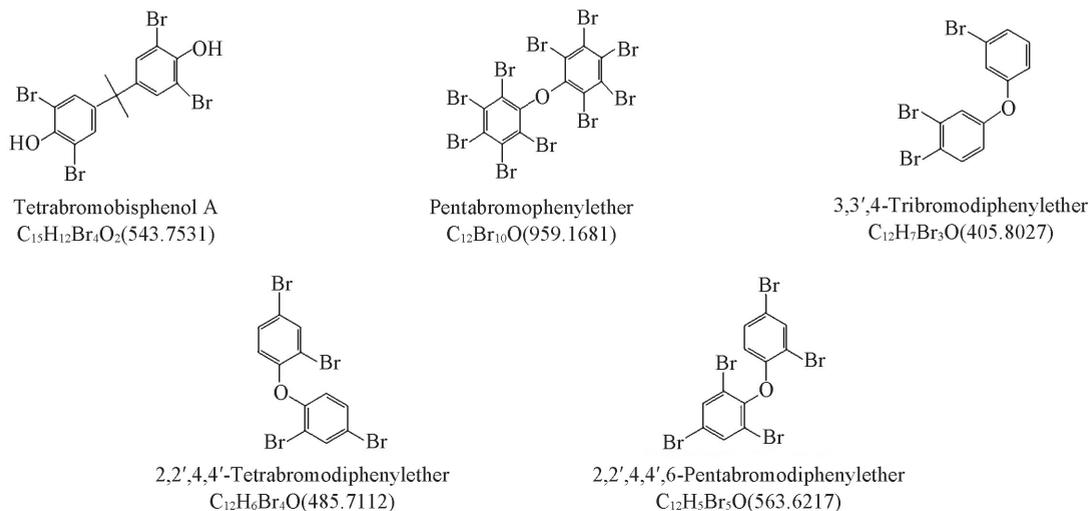


Fig.1 Structures of BFRs

DART 离子源, 配备点样筛网的十孔载样器(美国 Ion Sense 公司); Orbitrap MS 质谱仪(Q Exactive)和 Xcaliber 工作站(美国赛默飞世尔公司).

1.2 环境水样

分别采集吉林省境内的松花江、锡林河、招苏台河和东辽河 4 个位置的水样, 沉淀水中的颗粒物,

取上层清液进行分析.

1.3 萃取过程

量取 10.0 mL 水样置于 25 mL 离心管中, 加入 100 μL $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 和 130 μL $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$, 密闭后涡旋 1 min. 在分散剂 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 作用下, 萃取剂 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 能够分散到溶液中快速形成亚微粒液滴 (见图 2). 将离心管置于 200 W 微波能量下照射 100 s. IL 吸收微波并均相乳化, PBDEs 通过亲水的分散剂进入疏水的萃取剂 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 中, 随后向离心管中加入 0.200 g $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, 振摇 1 min, 使亲水的 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 获得 PF_6^- 转变成疏水相 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$. 以 14000 r/min 转速离心 10 min, 使 IL 沉积在离心管底部. 弃掉上层溶液, 用微量注射器抽取 50 μL 离子液体相, 与 50 μL 甲醇混合, 作为待测溶液. 吸取 10 μL 待测溶液, 置于十孔载样器的点样筛网上, 将载样器置于 DART 离子源陶瓷帽和质谱进样口的陶瓷管中间, 设置机械臂速度为 0.4 mm/s, 进行自动测定, 实验流程如图 2 所示.

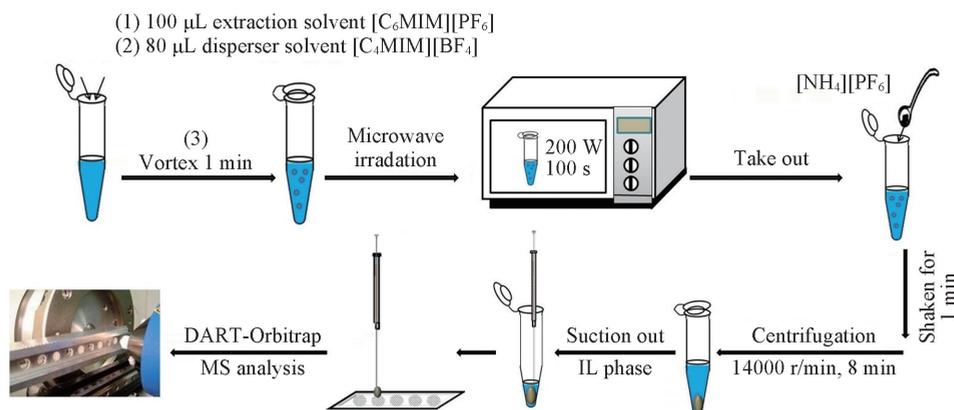


Fig.2 Schematic procedure of MA-IL/IL-DLLME DART-Orbitrap MS

1.4 质谱条件

DART 离子源条件: 离子源温度为 350 $^{\circ}\text{C}$, 操作气体分别为 He, Ar 和 N_2 气, 气体压力 0.5 MPa, 载气流速 0.3 mL/min, 毛细管电压 3.5 kV, DART 离子源与质谱仪之间的距离为 2.6 cm. Orbitrap 质谱条件: 负离子 Full-MS 扫描模式, 扫描范围 m/z 100~1000, 反吹气流量为 2, 分辨率为 70000, AGC (离子自动增益控制) 为 1×10^6 , 毛细管温度为 320 $^{\circ}\text{C}$, S-lens-RF level 为 60.

2 结果与讨论

2.1 扫描模式的选择和特征离子的产生机理

待测目标化合物在 DART-Orbitrap MS 的正离子扫描模式下无特征离子的响应信号; 在负离子模式下, TBBPA 以 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 的基峰形式存在; PBDEs 主要以 $[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ 的基峰形式存在, 特征明显, 规律性强; 因此选择在负离子模式下进行测定.

$[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ 特征负离子的产生机理: 在 DART 离子源中, 激发态的高能载气 (He^* , 19.8 eV) 轰击样品分子表面产生电离, $\text{He}^* + \text{surface} \longrightarrow \text{He} + \text{surface}^{+\cdot} + \text{e}^-$; 电子 e^- 和空气中的 O_2 作用生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 即 $\text{O}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$; PBDEs 与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作用并丢掉芳香氢 (H) 或丢掉 Br 产生酚盐阴离子. 值得注意的是, 在 PBDEs 的 DART-MS 负离子谱中, $[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ 离子成为基峰. PBDEs 的 DART-MS 负离子谱图特征与 Song 等^[25] 报道的 DART-MS 负离子机理中芳香醚的特征一致.

2.2 负离子模式下 BFRs 的 DART-MS 谱图特征

BFRs 在负离子模式下测得的全扫描高分辨 DART-MS 谱图如图 3 和图 4 所示. 可见, 5 种 BFRs 在 DART-MS 中的气相离子反应均会产生丰度很强的 $[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ 离子, 以及 M 和 M-Br 的系列氧化物. 如在 3,3',4-三溴联苯醚的 DART-MS 高分辨谱图中可观察到 $[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ (m/z 340.8810) 的基峰离子, 由于分子中 3 个 Br 的贡献, 得到一簇 m/z 340.8810~345.8802 的离子峰, 其丰度分布范围为 6.43%~

100% [如图 3(A) 中插图所示], 与标准谱图一致. 此外, 还观察到 $[M-Br+2O-H]^-$ (m/z 355.8689) 的离子峰和 M 的氧化产物 $[M-H+O]^-$ (m/z 418.7921) 的离子峰及多氧化产物 $[M+5O+2H-H]^-$ (m/z 484.5860) 的离子峰.

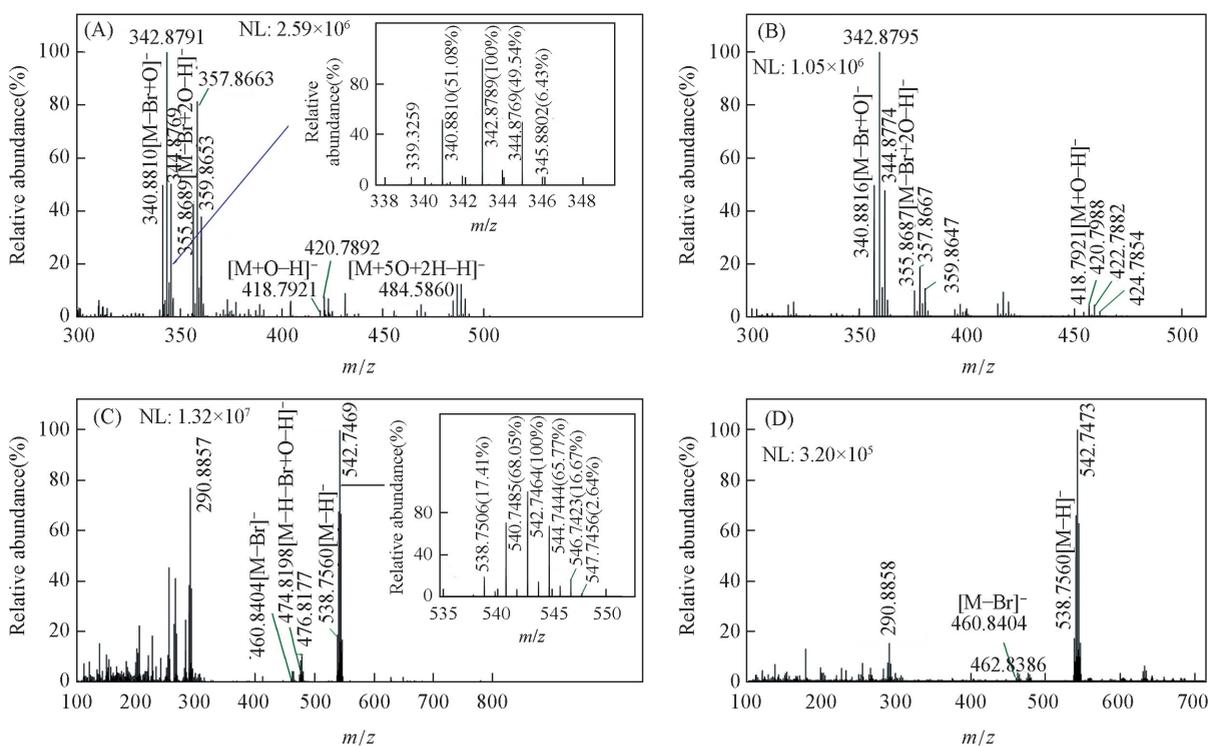


Fig.3 Mass spectra of 3,3',4-tribromodiphenyl ether (A, B) and tetrabromobisphenol A (C, D) obtained using helium (A, C) and argon nitrogen (B, D) as DART carrier gas

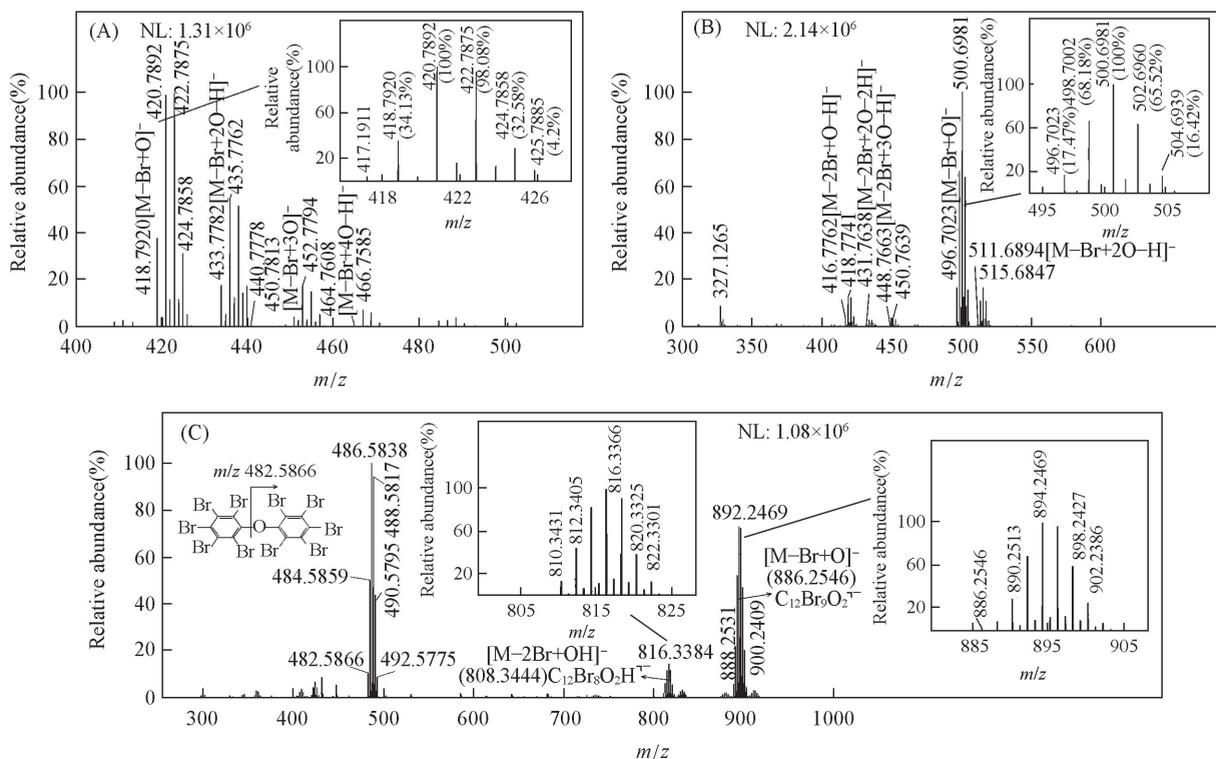


Fig.4 Ar-DART Orbitrap mass spectra of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (A), 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether (B) and pentabromophenyl ether (C) in negative ion mode

在 2,2',4,4'-四溴联苯醚的 DART-MS 谱图[图 4(A)]中,可观察到 $[M-Br+nO]^{-}$ ($n=1,3$)的离子峰,分别为 m/z 418.7920 和 450.7813,以及 $[M-Br]$ 的氧化物峰 $[M-Br+nO-H]^{-}$ ($n=2,4$),分别为 m/z 433.7782 和 464.7608.

在 2,2',4,4',6-五溴联苯醚的 DART-MS 谱图[图 4(B)]中, $[M-Br+O]^{-}$ (m/z 496.7023)的离子峰为基峰,同时存在氧化物 $[M-Br+2O-H]^{-}$ (m/z 515.6847)的离子峰和 $[M-2Br+nO-H]^{-}$ ($n=1\sim 3$)的离子峰.在十溴联苯醚的高分辨谱图中,Br 取代苯环和氧之间的单键会断裂,生成 m/z 482.5866 的离子峰,由于 5 个溴的贡献,在谱图中可观察到 m/z 482.5866~490.5795 的一簇离子峰.

在十溴联苯醚的 DART-MS 谱图[图 4(C)]中,亦可观察到 $[M-Br+O]^{-}$ (m/z 886.2546)的一簇离子峰[如图 4(C)中插图所示,与标准谱图离子峰丰度分布一致].此外,在 DART-MS 的高分辨谱图中还观察到氧化物 $[M-2Br+H+O]^{-}$ (m/z 808.3444)的一簇离子峰(m/z 808.3444~822.3301).

在 TBBPA 的高分辨 DART-MS 谱图[图 3(C)]中, $[M-H]^{-}$ (m/z 538.7560)的离子峰为基峰,由于 4 个 Br 的贡献,产生一簇离子峰,丰度分布如图 3(C)中插图所示. $[M-Br]^{-}$ (m/z 460.8404)的离子峰表现为一簇响应信号强度较低的峰,并观察到 $[M-2H-Br+O]^{-}$ (m/z 474.8198)的离子峰.

因此,选择 PBDEs 的 DART-MS 高分辨谱图中以 $[M-Br+O]^{-}$ 作为定性定量分析的离子,TBBPA 谱图以 $[M-H]^{-}$ 的离子峰作为以下实验的定性定量分析的依据.

2.3 DART-Orbitrap 实验条件的优化

2.3.1 离子源温度的优化 DART 离子源的温度会影响样品的离子化效率.因此,考察了 150~550 °C 范围内,温度对待测组分响应信号强度的影响,每个样品重复测定 3 次.实验结果表明,温度为 150 和 200 °C 时,样品的离子化效率较低,背景干扰大.当温度升高至 450 °C 时,由于离子源温度过高,离子液体会迅速烧焦,出现干扰信号.当离子源温度为 350 °C 时,待测组分响应信号强度高且稳定,杂质信号少.因此,实验选择离子化温度为 350 °C.

2.3.2 操作气体及辅助溶剂的选择 考察了采用 He, Ar 和 N_2 气 3 种气体作为 DART 离子源的操作气体时,对被分析物样品响应信号强度的影响.3 种操作气体的电离机理均已有报道^[14,25,26].从离子强度和碎片离子数量考虑,比较了 He-DART, Ar-DART 和 N_2 -DART 的高分辨质谱图(图 3).当采用 N_2 气作为操作气体时,由于 N_2 气的电离能较低,未发现被测物的电离产物离子.当以 He 气为操作气体时,离子信号强度好,灵敏度高,但谱图碎片离子多且复杂,这是由于激发态 $He^*(2s^3)$ 的内能为 19.8 eV,能量大,待测物碎裂较为彻底.当 Ar 气为操作气体时,Ar 原子激发态($3p^0$ 11.55 eV, $3p^2$ 11.72 eV)的内能均小于 He,由图 3 可见,碎片离子数量少,谱图中以待测物离子的氧化产物 $[M-Br+O]^{-}$ 和准分子离子 $[M-H]^{-}$ 为主;同时,从 Ar-DART 谱图中可以看到离子的信号强度与 He-DART 谱图的信号强度保持在同一个数量级或略低,灵敏度亦可以满足实验的需求.因此,选用成本较低的 Ar 作为操作气体.

为了增强待测组分的离子化效率,提高方法的灵敏度,分别用甲苯、乙腈、甲醇、丙酮和异丙醇作为辅助溶剂,对 BFRs 进行测定,实验结果(图 5)表明,当加入甲醇作为辅助溶剂后,待测物的响应信

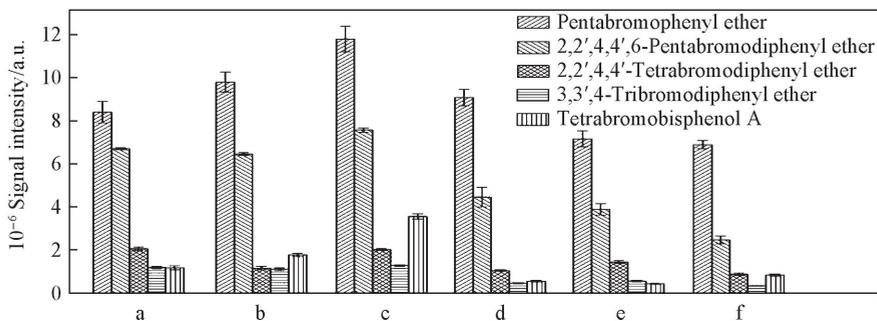


Fig.5 Influence of six solvents on signal intensities obtained for BFRs in negative ion mode

a. Methylbenzene; b. acetonitrile; c. methanol; d. acetone; e. water; f. isopropanol. Data points are mean values of three determinations.

号较其它溶剂作辅助溶剂时响应信号明显增强,因此选择甲醇作为辅助溶剂。

2.4 萃取条件的优化

实验考察了离子液体种类、体积、微波作用时间和功率及样品溶液 pH 值对萃取效率的影响。每个样品平行分析 3 次。

2.4.1 萃取剂的种类和体积 离子液体烷基链的长度直接影响离子液体的物理和化学性质,对溶解度和黏度的影响尤为显著^[27]。阴离子为 Cl^- , BF_4^- 和 CF_3SO_3^- 短烷基链的 IL 为亲水性离子液体,易与水混溶,而阴离子为 PF_6^- 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 的短烷基链 IL 则为疏水性离子液体^[28]。

选择合适的萃取剂对微波辅助离子液体分散液-液微萃取 (MA-IL/IL-DLLME) 至关重要,作为萃取溶剂的 IL 需要具备较大的密度、较小的溶解度、良好的微波吸收能力及对目标化合物高的萃取效率。实验中考察了不同长度烷基链的 3 种咪唑类磷酸盐疏水性 IL ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$) 对 BFRs 萃取效率的影响,结果如图 6 所示。可见, $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 的萃取率高于 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$, PBDEs 所得 $[\text{M}-\text{Br}+\text{O}]^-$ 的峰最高, TBBPA 所得 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰强度最高,其原因是 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 在水中的溶解度 (1.88 g/100 mL) 大于 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ (0.75 g/100 mL) 和 $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ (0.20 g/100 mL), 随着 IL 阳离子取代基碳原子数的增加,离子液体的黏度增大,密度变小。因此,选择萃取效率高、密度较大的 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 作为萃取剂。

考察了不同萃取剂体积 (50, 80, 100, 120 和 150 μL) 对萃取效率的影响,当萃取剂体积增加时,萃取效率呈现增大趋势,当萃取剂体积 > 100 μL 时, BFRs 特征离子的响应信号强度随萃取剂体积的增加变化不大,故选择 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 体积为 100 μL 。

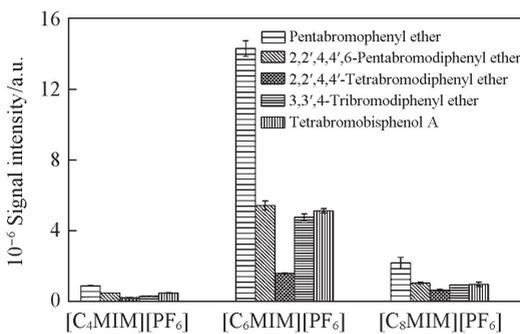


Fig.6 Effect of type of extraction solvent on signal intensities of BFRs in negative ion mode

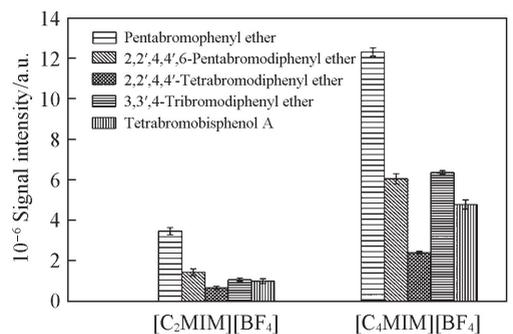


Fig.7 Effect of type of dispersant on signal intensities of BFRs in negative ion mode

2.4.2 分散剂的种类和体积 适用于 MA-IL/IL-DLLME 体系的 IL 分散剂应既能溶于水相又能够与有机相混溶,因此选择亲水的 IL 作为分散剂。分散剂的体积直接影响萃取剂在水溶液中的溶解度,合适体积的分散剂不仅能增大传质作用,还能提高萃取效率。实验考察了 $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 对 BFRs 萃取效率的影响,如图 7 所示。当 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 体积为 130 μL 时,5 种 BFRs 的特征离子响应信号峰值较高,萃取效率高,因此选择分散剂为 130 μL 的 $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 。

2.4.3 微波萃取功率及萃取时间的影响 温度是影响传质速度的重要因素,考察了微波功率 (60~300 W) 及微波辐射时间 (50~150 s) 对萃取效率的影响。结果表明,当微波功率为 200 W,微波辐射时间为 100 s 时,萃取率较好。

2.5 方法评价

2.5.1 工作曲线、线性范围和检出限 在最优实验条件下,配制一系列不同浓度的 BFRs 加标水溶液,分别建立 5 种 BFRs 的工作曲线,每一浓度平行测定 3 次,所得结果如表 1 所示。由表 1 可见,本方法的线性关系良好,相关系数 $r > 0.997$,检出限 (LOD, $S/N=3$) 为 0.212~1.82 $\mu\text{g/L}$,表明该方法提高了 DART 离子源的灵敏度,可以满足测定环境水中 BFRs 的分析要求。

2.5.2 样品分析 为考察方法的准确性和适用性,对 4 种环境水样品进行分析,均无目标化合物被检出。对环境水样品 1 进行不同浓度水平的加标测定,在最优实验条件下每个样品平行测定 6 次,实验

结果如表 1 所示, RSD 和回收率分别为 4.74%~10.2% 和 80.7%~107%.

Table 1 Analytical performance of the proposed method, and recoveries obtained for analysis of the five BFRs spiked in environmental water sample

Analyte	10^{-2} Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Regression equation *	Correlation coefficient	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Spiked sample concentration/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery (%, $n=6$)	RSD(%, $n=6$)
Pentabromophenyl ether	0.500—1.00	$y=36673c+15343$	0.999	0.212	5.0	86.1	8.16
					50.0	90.4	4.74
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	5.00—2.50	$y=17073c-4522$	0.998	1.73	5.0	92.3	5.65
					50.0	0.0101	7.43
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	5.00—2.50	$y=1938c+6688$	0.997	1.82	5.0	80.7	8.51
					50.0	0.0107	9.26
3,3',4-Tribromodiphenyl ether	5.00—2.50	$y=3925c+3761$	0.998	1.55	5.0	90.6	10.20
					50.0	94.4	6.48
Tetrabromobisphenol A	5.00—2.50	$y=17491c+8981$	0.998	1.78	5.0	85.7	7.84
					50.0	91.9	8.60

* y : signal intensity of analyte; c : concentration of analyte in $\mu\text{g}/\text{L}$.

3 结 论

采用 MA-IL/IL-DLLME 技术萃取了环境水样中的 BFRs, 并使用 DART-Orbitrap MS 对其进行测定; 将离子液体与常压质谱技术结合, 建立了环境水样中 BFRs 的快速检测方法. 实验结果表明, 在最优化实验条件下, 待测组分特征离子的响应信号强度提高了 20 倍, 显著提高了方法的灵敏度. 对 BFRs 在 DART-MS 中产生的特征碎片离子进行研究, 探讨了其产生机理. 该方法与传统的色谱方法相比, 具有特征离子信号显著、辨识度高、易操作、省时且环保(无需或仅需微量有机溶剂)的优点, 为环境水样中 BFRs 的快速监控提供了一种有效手段.

参 考 文 献

- [1] Damerud P. O., Eriksen G. S., Jóhannesson T., Larsen P. B., Viluksela M., *Environ. Health Persp.*, **2001**, 109(Suppl. 1), 49—68
- [2] Wania F., Dugani C. B., *Environ. Toxicol. Chem.*, **2003**, 22(6), 1252—1261
- [3] Shao M. W., Wei C., Jia Y. J., Dai X. H., Fang X., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 5154—5159
- [4] Alaee M., Arias P., Sjodin A., Bergman A., *Environ. Int.*, **2003**, 29, 683—689
- [5] de Wit C. A., Herzke D., Vorkamp K., *Sci. Total Environ.*, **2010**, 408(15), 2885—2918
- [6] de Wit C. A., *Chemosphere*, **2002**, 46(5), 583—624
- [7] Hites R. A., *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(4), 945—956
- [8] Qu W. Y., Bi X. H., Sheng G. Y., Lu S. Y., Fu J. M., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(7), 1015—1017(屈伟月, 毕新慧, 盛国英, 陆少游, 傅家谟. 分析化学, **2007**, 35(7), 1015—1017)
- [9] Covaci A., Voorspoels S., de Boer J., *Environ. Int.*, **2003**, 29(6), 735—756
- [10] Cheung K. C., Zheng J. S., Leung H. M., Wong M. H., *Chemosphere*, **2008**, 70(9), 1707—1720
- [11] Kelly B. C., Ikonou M. G., Blair J. D., Gobas F. A., *Sci. Total Environ.*, **2008**, 401(1—3), 60—72
- [12] Li Y. M., Jiang G. B., Wang Y., Wang P., Zhang Q. H., *Chinese Science Bulletin*, **2008**, 53(2), 165—171(李英明, 江桂斌, 王亚, 王璞, 张庆华. 科学通报, **2008**, 53(2), 165—171)
- [13] Turyk M. E., Persky V. W., Imm P., Knobeloch L., Chatterton R., Anderson H. A., *Environ. Health Persp.*, **2008**, 116(12), 1635—1641
- [14] Cody R., Laramie J., Durst H., *Anal. Chem.*, **2005**, 77(8), 2297—2302
- [15] Kern S. E., Lin L. A., Fricke F. L., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2014**, 25, 1482—1488
- [16] Dane A. J., Cody R. B., *Analyst*, **2010**, 135, 696—699
- [17] Romão W., Tose L. V., Vaz B. G., Sama G. S., Lobinski R., Giusti P., Carrier H., Bouyssiere B., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2016**, 27(1), 182—185
- [18] Ren L. M., Han Y. H., Zhang Y. H., Zhang Y. F., Meng X. H., Shi Q., *Energ. Fuel.*, **2016**, 30(6), 4486—4493
- [19] Costa C. D., Whitmarsh S., Lynch T., Creaser C. S., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2016**, 405, 24—31
- [20] Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M. R. M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S., *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116(1), 1—9

- [21] Dai L., Cheng J., Matsadiq G., Liu L., Li J. K., *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 674(2), 201—205
- [22] Berijani S., Assadi Y., Anbia M., Hosseini M. R. M., Aghaei E., *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1123(1), 1—9
- [23] Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A. Z., *Chem. Rev.*, **2002**, 102(10), 3667—3692
- [24] López-Darias J., Pino V., Ayala J. H., Afonso A. M., *Microchim. Acta*, **2011**, 174, 213—222
- [25] Song L., Dykstra A. B., Yao H., Bartmess J. E., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2009**, 20, 42—50
- [26] Yang H., Wan D., Song F., Liu Z., Liu S., *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 1305—1309
- [27] Zafarani-Moattar M. T., Hamzehzadeh S., *Calphad*, **2005**, 29, 1—6
- [28] Chen L., Ding L., Jin H., Song D., Zhang H., Li J., Zhang K., Wang Y., Zhang H., *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 589, 239—246

Determination of Brominated Flame Retardants in Environmental Water by Microwave-assisted Ionic Liquid/ionic Liquid Dispersive Liquid-liquid Microextraction Coupled with DART-Orbitrap Mass Spectrometry[†]

SU Rui^{1*}, WANG Yihan¹, CHEN Changbao¹, SUN Xiuli¹, LIU Shuying^{1,2}, YANG Hongmei^{1*}

(1. Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A new method termed microwave-assisted ionic liquid/ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with DART-Orbitrap mass spectrometry (MA-IL/IL-DLLME) was developed for the determination of selected five brominated flame retardants (BFRs) in environmental water. Instead of using hazardous organic solvents, two kinds of ionic liquids (ILs), hydrophobic IL ($[C_6MIM][PF_6]$) and hydrophilic IL ($[C_4MIM][BF_4]$), were used as extraction solvent and dispersion agent, respectively, in this method. In the extraction procedure, BFRs were extracted entirely into the $[C_6MIM][PF_6]$ from environmental water samples with the help of $[C_4MIM][BF_4]$. After extraction, IL phase containing analytes was analyzed by direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS). Several experimental parameters that might affect the extraction efficiency were investigated and optimized. Under the optimized experimental conditions, low limits of detection (LODs, 0.212—1.82 $\mu\text{g/L}$) were obtained. The present method also provides good recoveries (80.7%—107%) and acceptable precision (RSDs < 10.2%). In addition, the negative ionization characteristics of 5 different BFRs were investigated using DART-Orbitrap MS. The experimental results demonstrated that the developed method contains the advantages including easy-to-use, high speed and high sensitivity for the analysis of BFRs in environmental water samples, showing potential application in the environmental science and environment pollution protection.

Keywords Microwave-assisted ionic liquid/ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction; DART-Orbitrap MS; Brominated flame retardant; Rapid detection; Environmental water

(Ed.: N, K)

[†] Supported by the Project of Science and Technology Department of Jilin Province, China (Nos. 20160204027YY, 201603080YY, 20170307028YY, 201603003YY).