

液相色谱-高分辨质谱检测电子产品塑料中 13 种卤代有机添加剂

郑锐芬¹, 祝亦哲¹, 刘 灵¹, 马仕荣¹, 何俊贤¹, 唐才明^{1,2}

(1. 东莞理工学院, 生态环境工程技术研发中心, 广东 东莞 523808;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 本研究建立了液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(LC-Q-Orbitrap-HRMS)法同时测定电子产品塑料中 13 种卤代有机添加剂(HOAs)。将电子产品塑料剪碎后研磨成粉末, 用甲醇-乙腈(1:1, *V/V*)溶剂提取, 联合涡旋超声处理以及低温高速离心净化, 上清液经氮吹浓缩后复溶, 最后进行液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS)分析。采用电喷雾电离源负离子模式(ESI⁻), 全扫描和数据依赖采集模式采集数据, 梯度洗脱, 同位素内标法定量分析。结果表明, 在 1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 各 HOAs 的线性关系良好 ($R^2>0.9909$)。以多种电子产品塑料混合粉末为基质, 在 80、800 和 8 000 ng/g 加标水平下, 13 种 HOAs 的加标回收率大部分在 62.5%~107.8%之间, 相对标准偏差(RSD)均小于 10%。使用该方法测定 11 种常见的市售电子产品塑料中 HOAs, 发现均含有 HOAs, 含量在未检出~64 686.0 ng/g 之间, 其中, 四溴双酚 A 的浓度和检出率(81.8%)最高。该方法灵敏度高、准确度高, 可快速筛查和定量检测电子产品中 HOAs。

关键词: 液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS); 卤代有机添加剂(HOAs); 电子产品; 塑料添加剂

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)03-0312-13

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0174

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0174

Determination of 13 Halogenated Organic Additives in Plastics of Electronic Products by Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry

ZHENG Rui-fen¹, ZHU Yi-zhe¹, LIU Ling¹, MA Shi-rong¹, HE Jun-xian¹, TANG Cai-ming^{1,2}

(1. Research Center for Eco-environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808,

China; 2. Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of

Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Halogenic organic additives (HOAs) are widely used in plastic components of electronic products to improve product properties. Aiming at environmental and public health issues, a method of ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC-HRMS) was developed for determination of 13 HOAs in plastics of electronic products. The sample extraction, purification procedures, and the detection parameters of LC-HRMS were optimized. The plastic samples were washed with ultrapure water firstly to remove dust from the surface, and then cut into small pieces and ground into fine powder. The plastic powder (0.10 g for each sample) was

国家自然科学基金(U23A2056); 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515140049, 2021B1515140019); 广东省省级科技计划项目(2023B1212060049)

本文通信作者唐才明

accurately weighed, followed by addition of isotope labeled internal standards. The sample mixture was allowed to stay still for 5 min in a glass tube for equilibration of the extraction internal standards with the sample mixture. Thereafter, 3 mL methanol-acetonitrile (1:1, *V/V*) was added into the glass tube, followed by vortex mixing and ultrasonication treatment. After ultrasonication, the sample mixture was centrifugated, and the supernatant was transferred to a clean glass tube. The extraction process was repeated twice more, and all the extracts were merged. The sample extract was blown to near-dryness with a gentle nitrogen stream at 40 °C. Before LC-HRMS analysis, the sample residue was redissolved with 1 mL H₂O-methanol (1:1, *V/V*). Chromatographic separation was conducted with an ACQUITY UPLC BEH C18 column. A gradient elution program was performed with the mobile phases of acetonitrile and H₂O containing 2 mmol/L ammonium acetate. Negative electrospray ionization was applied, and full scan under data-dependent acquisition mode was utilized for HRMS analysis, isotopic internal method was used for quantitative analysis. The results indicated that all the investigated HOAs have excellent linear relationship in the range of 1-1 000 µg/L ($R^2>0.9909$). The limits of quantification of the HOAs are 10 ng/g. The method was validated with mixed plastic samples of electronic products in the spiked concentrations of 80, 800 and 8 000 ng/g. The recoveries of the 13 HOAs range from 62.5% to 107.8%, with the relative standard deviations are not more than 10%. This method is accurate and precise, and is suitable for rapid detection of HOAs in electronic product plastics. The quantitative analysis of 13 HOAs in 11 plastic samples collected from commonly used electronic products was performed by this method. The results showed that all the electronic products plastics contain various concentrations of HOAs, and the concentrations of individual HOAs in these plastics range from undetectable to 64 686 ng/g. The concentration of tetrabromobisphenol is the highest, and its detection frequency is also the highest (81.8%). The method exhibits good sensitivity and high accuracy, and can be used as a high-throughput screening and quantitative analysis method for HOAs in electronic product plastics.

Key words: liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC-HRMS); halogenated organic additives (HOAs); electronic products; plastic additives

近年来,电器和电子设备已成为日常生活中不可或缺的组成部分^[1]。为提高电子产品的性能,一些卤代有机化合物被添加到电子产品塑料中,包括溴代阻燃剂、氯代阻燃剂、氯代有机磷阻燃剂和氯代增塑剂等^[2-5]。然而,电子产品的不当处理使卤代有机添加剂(HOAs)释放至环境中,可能导致严重的环境污染问题^[6-8]。大量研究表明,HOAs会对动植物和人类健康造成严重危害^[9-10],多溴联苯醚、多氯联苯等HOAs已被列入《斯德哥尔摩公约》的持久性有机污染物清单^[11]。三氯生和“氯酚”类抗菌剂作为主要的防霉剂,具有耐酸碱、耐高温、在溶液中不易电离、抗菌谱广、起效迅速、灭菌能力强等特点,已广泛应用于塑料领域^[12-13]。四溴双酚A和四氯双酚A是电子产品中常见的阻燃剂,对人体健康和环境均存在潜在危害,它们的暴露可诱导细胞癌变^[14]。

其中,四溴双酚A年产量超过200万吨,约占全球溴化阻燃剂市场份额的60%。

目前,关于HOAs的检测方法有气相色谱-三重四极杆质谱^[15-16]、液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱^[17]、液相色谱-四极杆飞行时间质谱^[18]、气相色谱-电子捕获检测器^[19]、气相色谱-双聚焦扇形磁场高分辨质谱^[20]和离子体发射光谱^[21]等。其中,液相色谱-质谱法能够简化样品前处理步骤,提高准确性和灵敏度;高分辨质谱(HRMS)可通过测量化合物的精确质量鉴定化合物,已成为环境分析^[22]、药物代谢研究^[23]、蛋白质组学^[24]和代谢组学^[25]等领域的重要工具。

本研究基于HOAs特性和电子产品塑料基质特点,建立液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法同时检测电子产品中13种HOAs,旨

为电子电器产品行业和电子垃圾处理行业中的HOAs检测提供可行、可靠的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

U300RSLC 高效液相色谱仪、四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪:美国赛默飞公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及 Xcalibur 数据处理系统;VM-300 涡旋混匀仪:中国群安仪器实验有限公司产品;ME2002E 电子分析天平:上海梅特勒-托利多有限公司产品;DTC-15J 超声机:湖北鼎泰生化科技设备制造有限公司产品;H1650R 离心机:湖南湘仪实验室仪器开发有限公司产品;TurboVap 智能氮吹仪:瑞典 Biotage 公司产品;NB-Wonbio-C 冷冻切割式研磨仪:南北仪器有限公司产品;移液器:德国艾本德公司产品。

1.2 样品与试剂

乙酸铵、甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、四氯双酚 A(TCBPA)、4-溴-2-碘苯酚(4-B-2-IDP):上海麦克林生化科技公司产品;双氯酚(DCP):上海金穗生物科技有限公司产品;5-溴-2,4-二羟基苯酸(B-DHDBA):美国赛默飞公司产品;硫氯酚(BHL)、苜氯酚(BLCP)、双酚 A-D₁₆(BPA-D₁₆)、四溴双酚 A-D₁₀(TBBPA-D₁₀):德国 Dr.Ehrenstorfer 公司产品;三氯生(TCS)、氯乙酸(CAA)、六氯酚(HCP)、五氯酚(PCP)、2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP):美国 Stanford Chemicals 公司产品;溴氯酚(BCP):美国 PANPHY Chemicals Corporation 公司产品;四溴双酚 A(TBBPA):上海阿拉丁生化科技公司产品;五氯酚-¹³C₆(PCP-¹³C₆)、三氯生-D₃(TCS-D₃)、三氯卡班-D₄(TCC-D₄):加拿大 C/D/N Isotopes 公司产品;纯净水:杭州娃哈哈集团产品;聚四氟乙烯滤头(0.22 μm):天津市津腾实验设备公司产品。

1.3 标准溶液配制

准确称量适量的标准品,用甲醇溶解,得到 10 g/L HOAs 标准储备液。分别准确移取 13 种 HOAs 标准储备液于进样瓶中,用甲醇稀释,配制成 10 mg/L 混合标准工作液,涡旋混匀后于 -20 ℃ 冰箱保存。根据实验需要,用甲醇配制成不同浓度的混合标准工作液,现用现配。

准确称量同位素内标标准品,加入甲醇溶解,得到 10 g/L 内标储备液。分别精确移取 5

种同位素内标储备液于容量瓶中,用甲醇稀释,配制成 1 mg/L 同位素萃取内标工作溶液和 5 mg/L 同位素进样内标工作液;其中,同位素萃取内标为 TCS-D₃、TCC-D₄、TBBPA-D₁₀,同位素进样内标为 BPA-D₁₆ 和 PCP-¹³C₆;将内标工作液于 -20 ℃ 冰箱避光封口保存,现用现配。

1.4 样品前处理

取部分电子塑料称重后剪切成细块,使用低温研磨机磨成粉末,准确称取 0.10 g 塑料粉末,加入 10 μL 1 mg/L 萃取内标混合标准工作液,再加入 3 mL 甲醇-乙腈(1:1, V/V)溶剂,涡旋混匀,20 ℃ 超声提取 30 min,然后以 8 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。重复以上萃取步骤 2 次,合并 3 次萃取收集的上清液,氮吹浓缩至约 0.5 mL,控制氮吹速率 1 L/min,用约 0.5 mL 超纯水定容至 1 mL,使其有机相比比例约为 50%,准确加入 10 μL 5 mg/L 进样内标,使用注射器吸取适量样品后,过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜,待 LC-HRMS 分析检测。

1.5 分析条件

1.5.1 色谱条件 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相:A 为含 2 mmol/L 乙酸铵的水溶液,B 为乙腈;梯度洗脱程序:0~0.2 min(20%B),0.2~8 min(20%~80%B),8~10 min(80%~95%B),10~12 min(95%B),12~12.1 min(95%~20%B),12.1~15 min(20%B);流速 0.25 mL/min;进样量 5.0 μL;柱温 35 ℃。

1.5.2 质谱条件 电喷雾离子源负离子模式(ESI⁻),全扫描/数据依赖扫描模式,其中包括 1 次一级全扫描(分辨率 70 000),1 次数据依赖二级扫描(分辨率 35 000)。全扫描质量范围 m/z 70~1 050,最大注射时间 100 ms,碰撞能量 10、30、50 eV,喷雾电压 -3.5 kV,毛细管温度 320 ℃,加热器温度 350 ℃,射频水平 55%,鞘气流速 22.5 L/min,辅助气流速 5 L/min。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 色谱条件优化 甲醇-水体系和乙腈-水体系是反相液相色谱常用的流动相,梯度洗脱时,HPLC 级乙腈通常会产生较少的杂峰。在色谱柱内,不同种类的有机溶剂以及不同混合比例的流动相洗脱承受的压力具有较大差异。相比于

乙腈-水体系,具有相同组成比例的甲醇-水体系通常具有更高的柱压。本实验分别比较了甲醇-水体系和乙腈-水体系作为流动相时13种HOAs标准品和5种同位素内标的色谱响应,发现在甲醇-水体系下的整体响应不如乙腈-水体系,出峰时间整体偏后,并较为集中。因此,初步确定采用乙腈-水体系作为流动相。乙酸铵能够有效改善色谱峰形,提高分析物在负离子模式下的离子

化效率。本研究比较了乙腈-水、乙腈-水(含2 mmol/L 乙酸铵)、乙腈-水(含3 mmol/L 乙酸铵)作为流动相时13种HOAs标准品和5种同位素内标的峰形和色谱响应,结果表明,流动相中加入2 mmol/L 乙酸铵后,目标物的峰形及分离效果有所改善。因此,选择乙腈-水(含2 mmol/L 乙酸铵)作为色谱分离的流动相。13种HOAs(10 μ g/L)及5种同位素内标的提取离子色谱图示于图1。

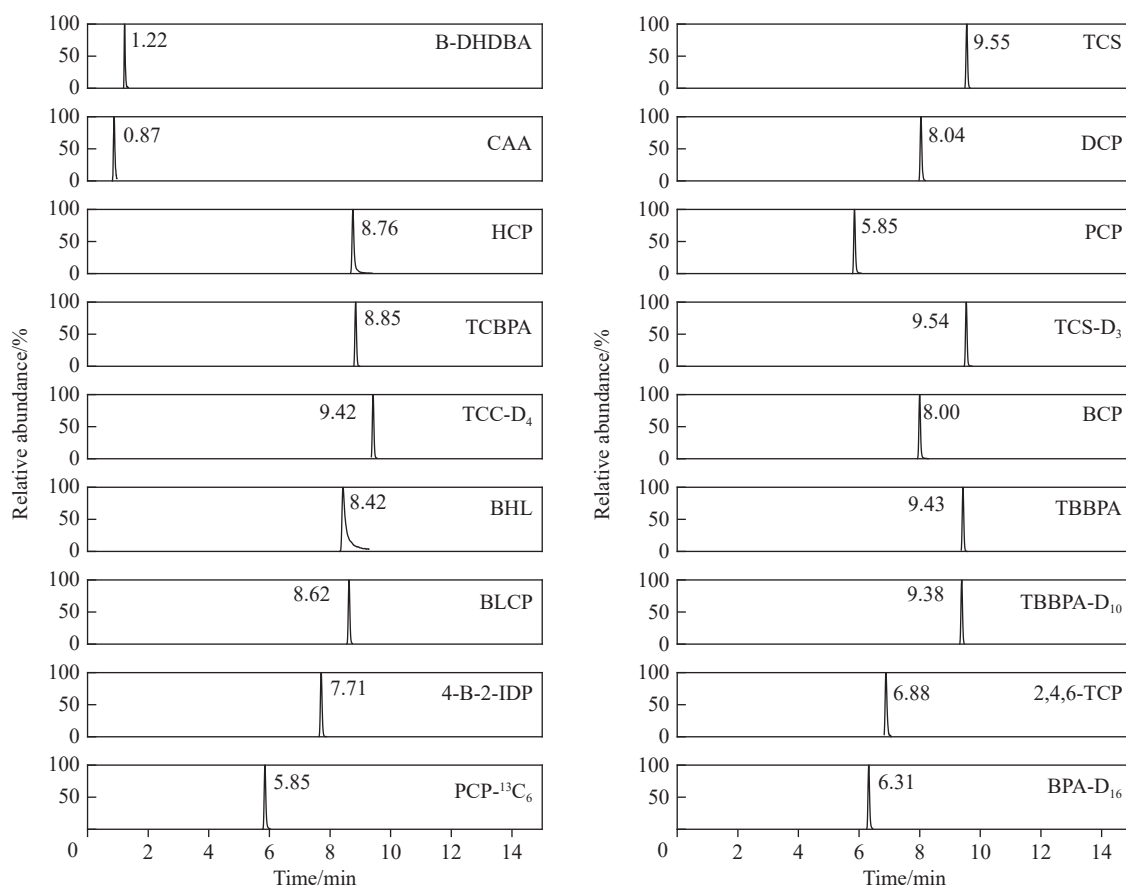


图1 13种卤代有机添加剂及5种同位素内标的提取离子色谱图

Fig. 1 Extraction ion chromatograms of 13 HOAs and 5 isotope-labeled internal standards

2.1.2 质谱条件优化 根据氯、溴元素的同位素分布,选择理论丰度最高的同位素异数体离子作为定量离子。13种HOAs和5种同位素内标的保留时间和质谱参数列于表1。

2.2 前处理方法优化

2.2.1 提取溶剂的选择 依据目标化合物的性质和样品的基质成分选择提取溶剂^[26-27]。本研究中的13种HOAs大多是氯酚类和双酚类化合物,由于酚类化合物含有极性基团,极性较强,可以用甲醇或乙腈进行萃取^[28]。本实验分别考察了甲醇、乙腈、乙酸乙酯和甲醇-乙腈(1:1, V/V)

对13种HOAs的回收率,结果示于图2。可见,乙酸乙酯对B-DHDBA的提取效果极差;氯乙酸属于强极性化合物,具有较强的水溶性^[29],用乙腈或乙酸乙酯提取时,回收率在70%以下,用甲醇提取可以达到100%;甲醇-乙腈(1:1, V/V)作为提取溶剂时,13种HOAs的回收率均在70%~100%之间。因此,选择甲醇-乙腈(1:1, V/V)作为提取溶剂。

2.2.2 提取溶剂体积优化 本实验考察了单次提取溶剂体积为3、4和5 mL时13种HOAs的回收率,示于图3。结果表明,回收率不会随着

表1 13种卤代有机添加剂及内标的分子式、保留时间、质谱信息及logP值
Table 1 Molecular formulas, retention time, mass spectrometric information and logP of
13 HOAs and 5 internal standards

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical exact mass (<i>m/z</i>) [M-H] ⁻	实测分子质量 Measured accurate mass (<i>m/z</i>) [M-H] ⁻	质量误差 Mass error/ ×10 ⁻⁶	保留时间 Retention time/min	油水分配系数 logP
1	B-DHDBA	C ₇ H ₅ BrO ₄	230.92984	230.92976	0.366	1.0	2.0
2	BHL	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O ₂ S	354.87403	354.87412	0.242	8.3	5.8
3	TCS	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	286.94389	286.94402	0.467	9.9	5.0
4	BLCP	C ₁₃ H ₁₁ ClO	217.04257	217.04249	0.350	8.9	4.0
5	BCP	C ₁₃ H ₈ Br ₂ Cl ₂ O ₂	424.81749	424.81739	0.228	7.9	5.8
6	CAA	C ₂ H ₃ ClO ₂	92.97488	92.97475	1.402	0.9	0.2
7	DCP	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ O ₂	266.99851	266.99861	0.381	8.4	4.3
8	HCP	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404.83967	404.83988	0.522	8.6	7.5
9	PCP	C ₆ HCl ₃ O	264.83678	264.83688	0.391	5.8	5.1
10	TCBPA	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ Cl ₄	364.94891	364.94896	0.127	9.1	6.5
11	4-B-2-IDP	C ₆ H ₄ BrIO	296.84174	296.84181	0.223	8.1	2.7
12	2,4,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	194.91767	194.91760	0.365	6.8	3.7
13	TBBPA	C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂	542.74571	542.74585	0.258	9.7	6.8
14	BPA-D ₁₆	C ₁₅ D ₁₆ O ₂	241.19563	241.19577	0.591	6.7	3.3
15	PCP- ¹³ C ₆	¹³ C ₆ HCl ₃ O	270.85691	270.85699	0.313	5.8	5.1
16	TBBPA-D ₁₀	C ₁₅ H ₂ D ₁₀ O ₂ Br ₄	552.80848	552.80865	0.312	9.7	6.8
17	TCS-D ₃	C ₁₂ H ₄ D ₃ Cl ₃ O ₂	289.96272	289.96281	0.324	9.9	5.0
18	TCC-D ₄	C ₁₃ H ₅ D ₄ Cl ₃ N ₂ O	316.99588	316.99584	0.115	9.8	5.3

注: logP值参考PubChem

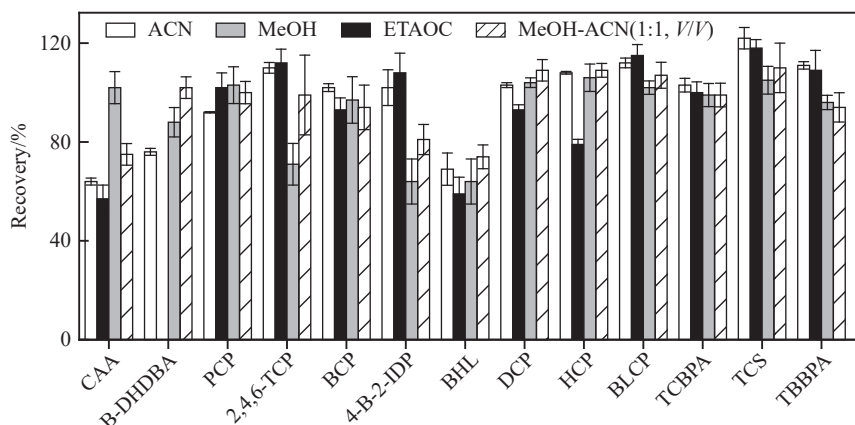


图2 不同提取溶剂时,13种卤代有机添加剂的回收率(*n*=3)
Fig. 2 Recoveries of 13 HOAs with different solvents (*n*=3)

提取溶剂用量的增加而持续提高。随着提取溶剂体积的增加,部分目标化合物的检测峰面积呈现减小的趋势,这可能是由于提取溶剂体积的增加导致提取的杂质质量相应增加,对目标化合物的检测造成了不利影响。此外,在实际操作过程

中,过量的提取溶剂可能引入额外的操作步骤,如多次样品转移,每次操作都可能引起样品损失。当单次提取溶剂体积为3 mL时,13种HOAs的回收率均在70%以上,且大部分接近100%。因此,选择单次提取溶剂体积为3 mL。

2.2.3 超声时间和次数优化 本实验考察了超声时间 20、30 和 40 min 时 13 种 HOAs 的回收率,示于图 4。可见,大部分 HOAs 的回收率随着超声时间的增加而增加,但超声时间的增加并不

会使 HOAs 的回收率逐步提升。综合考虑实验时长与回收率等因素,选择超声时间 30 min。在此基础上,对超声次数进行优化,分别考察超声 2、3 和 4 次时 13 种 HOAs 的回收率,示于图 5。

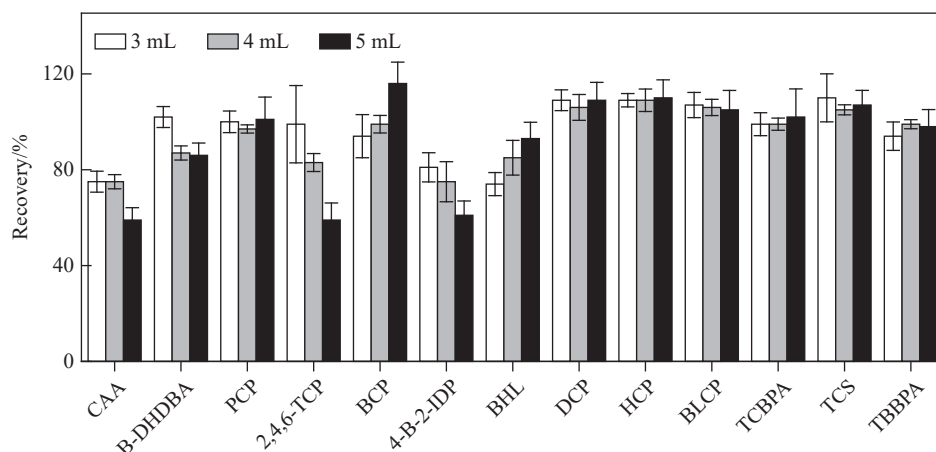


图3 不同提取体积时,13种卤代有机添加剂的回收率($n=3$)

Fig. 3 Recoveries of 13 HOAs with different extraction volumes ($n=3$)

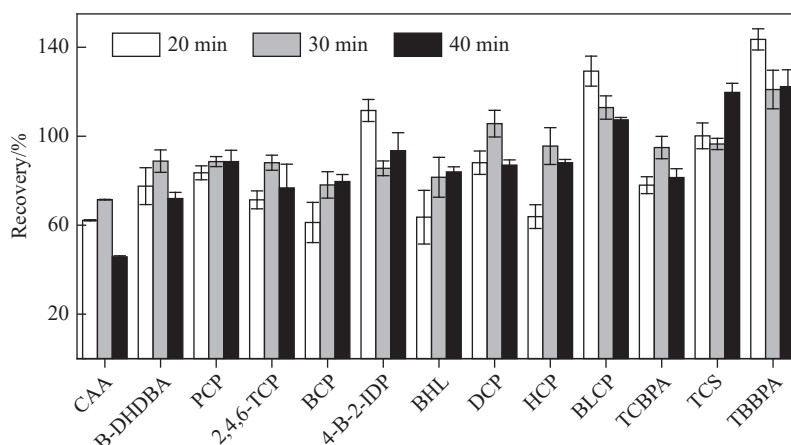


图4 不同超声时间下,13种卤代有机添加剂的回收率($n=3$)

Fig. 4 Recoveries of 13 HOAs with different ultrasonic time ($n=3$)

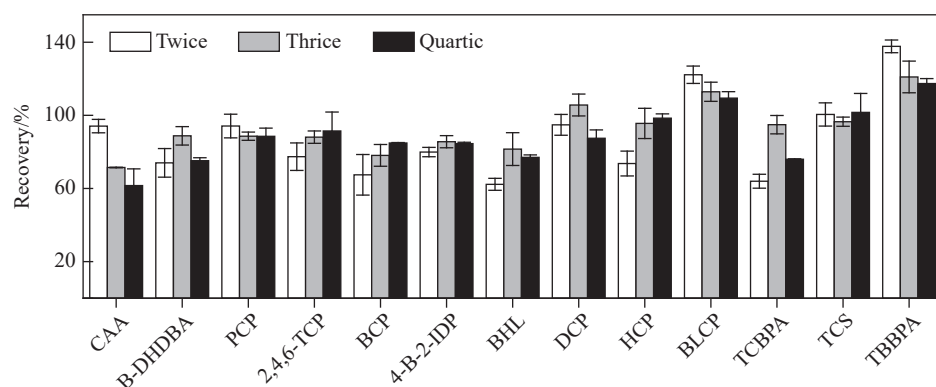


图5 不同超声次数下,13种卤代有机添加剂的回收率($n=3$)

Fig. 5 Recoveries of 13 HOAs with different ultrasonic treatment times ($n=3$)

表2 13种卤代有机添加剂的定量范围和线性方程

Table 2 Quantification ranges and linear equations of 13 HOAs

化合物名称 Compound	定量范围 Quantification range/($\mu\text{g/L}$)	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)
B-DHDBA	1.0~1000.0	$y=0.006463x-0.0013201$	0.9996
BHL	1.0~1000.0	$y=0.042989x+0.0050529$	0.9939
TCS	1.0~1000.0	$y=0.013675x+0.0129209$	0.9976
BLCP	1.0~1000.0	$y=0.077413x-0.0400585$	0.9984
BCP	1.0~1000.0	$y=0.222722x-0.0284213$	0.9995
CAA	1.0~1000.0	$y=0.006693x-0.0060763$	0.9965
DCP	1.0~1000.0	$y=0.025727x+0.0601781$	0.9909
HCP	1.0~1000.0	$y=0.033213x-0.0073293$	0.9982
PCP	1.0~1000.0	$y=0.013010x-0.0001992$	1.000
TCBPA	1.0~1000.0	$y=0.0058086x-0.0014055$	0.9998
4-B-2-IDP	1.0~1000.0	$y=0.029370x-0.0291746$	0.9942
2,4,6-TCP	1.0~1000.0	$y=0.016542x-0.0317671$	0.9982
TBBPA	1.0~1000.0	$y=0.003100x+0.0006852$	0.9993

可见,当超声2次时,BHL和TCBPA的回收率在65%以下;大多数HOAs超声3次的回收率优于4次。综合考虑,选择超声3次。

2.3 方法验证

2.3.1 线性范围 分析不同浓度的标准溶液,将化合物峰面积与内标物峰面积之比作为纵坐标(y),质量浓度之比作为横坐标(x)进行线性回归拟合,得到线性方程和相关系数(R^2),列于表2。结果表明,13种HOAs在1.0~1 000.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性关系良好, R^2 均大于0.9909。基于标准曲线下限浓度(1.0 $\mu\text{g/L}$)得到电子产品塑料样品中HOAs定量限(LOQ)为10.0 ng/g。该方法参考了美国食品药品监督管理局(FDA)的行业指南^[30],灵敏度较好,能够满足检测要求。

2.3.2 加标回收率和精密度 向空白混合电子产品塑料样品中添加高(8 000 ng/g)、中(800 ng/g)、低(80 ng/g)3个水平的混合标准工作液,每个水平设置5个平行样品。使用优化的前处理条件对电子产品塑料样品提取后,根据萃取内标和进样内标与目标物峰面积计算加标回收率和精密度,用回收率样品中进样内标峰面积与质控样品中进样内标峰面积比对,再次校正目标物峰面积以减少在定容和进样时产生的微小误差。13种HOAs的加标回收率大部分在62.5%~107.8%之间,相对标准偏差均小于10%,结果列于表3。

表明本方法的重复性和稳定性较好。

2.3.3 提取效率和基质效应 本实验设置了8 000、800和80 ng/g 3个不同水平的加标浓度,每个水平制备5个平行样品,按照优化的前处理条件进行提取。

通过在样品基质中添加已知浓度的待测物和内标物,测定峰面积并计算提取效率,示于式(1):

$$EE = \frac{PrPA}{PoPA} \times 100\% \quad (1)$$

式中, EE 表示提取效率, $PrPA$ 表示前处理前进行加标的化合物峰面积, $PoPA$ 表示前处理后进行加标的化合物峰面积。实验结果列于表4,可见,在各浓度水平下,提取效率在74.9%~118.6%范围内,表明该方法的准确性较好。此外,还进行多次平行测定($n=5$),相对标准偏差均小于10%,表明方法的重现性较好。同时,通过引入内标物,有效校正了样品处理和仪器检测过程中的系统误差。内标物与待测物具有相似的物理化学性质,其信号比可以直接反映信号漂移或基质效应的影响,从而确保定量结果的准确性。随机误差的控制得益于方法的优化,包括仪器的稳定性测试和操作流程的标准化,均为重现性提供了保障。

提取后加标技术是评估基质效应^[29]的一种常用方法,基质效应的量化表述为:在进行样品

表3 3种加标水平下,13种卤代有机添加剂的加标回收率和精密度($n=5$)Table 3 Spiked recoveries and precisions of 13 HOAs at 3 spiking concentrations ($n=5$)

化合物 Compound	样品类型 Sample type	加标浓度 Spiked concentration/(ng/g)	实测浓度 Detected concentration/(ng/g)	加标回收率 Recovery/%	精密度 Precision RSD/%
CAA	HQC	8000	5961.5	74.5	7.0
	MQC	800	500.4	62.5	5.6
	LQC	80	67.6	84.5	6.5
B-DHDBA	HQC	8000	8086.8	101.1	4.6
	MQC	800	623.0	77.9	6.4
	LQC	80	58.8	73.5	6.4
PCP	HQC	8000	8159.7	102.0	6.9
	MQC	800	659.1	82.4	3.7
	LQC	80	73.9	92.4	6.1
2,4,6-TCP	HQC	8000	7991.1	99.9	5.8
	MQC	800	587.3	73.4	5.5
	LQC	80	59.1	73.9	6.6
BCP	HQC	8000	7324.8	91.6	7.5
	MQC	800	532.5	66.6	4.0
	LQC	80	60.5	75.7	7.3
4-B-2-IDP	HQC	8000	7491.6	93.6	5.3
	MQC	800	656.2	82.0	4.3
	LQC	80	68.5	85.6	7.2
BHL	HQC	8000	7461.1	93.3	6.8
	MQC	800	761.3	95.2	3.7
	LQC	80	80.9	101.2	1.6
DCP	HQC	8000	7621.1	95.3	7.3
	MQC	800	722.8	90.3	8.3
	LQC	80	62.4	78.0	7.1
HCP	HQC	8000	8626.7	107.8	5.6
	MQC	800	782.0	97.7	4.7
	LQC	80	84.2	105.3	9.8
BLCP	HQC	8000	6856.6	85.7	8.8
	MQC	800	533.0	66.6	4.4
	LQC	80	71.6	89.5	6.6
TCBPA	HQC	8000	8468.0	105.8	3.7
	MQC	800	624.0	78.0	4.5
	LQC	80	72.1	90.2	5.4
TCS	HQC	8000	7945.2	99.3	8.1
	MQC	800	528.9	66.1	2.0
	LQC	80	77.8	97.2	6.9
TBBPA	HQC	8000	7013.2	87.7	7.4
	MQC	800	556.1	69.5	3.2
	LQC	80	57.1	71.4	6.6

注: HQC、MQC、LQC分别表示高(8 000 ng/g)、中(800 ng/g)、低(80 ng/g)浓度的质量控制样品

表4 3个加标水平下,13种卤代有机添加剂的提取效率和基质效应($n=5$)Table 4 Extraction efficiencies and matrix effects of 13 HOAs at 3 spiking concentrations ($n=5$)

化合物名称 Compound	样品类型 Sample type	前加标峰面积 Peak area of pre-spiked	后加标峰面积 Peak area of post-spiked	纯溶剂峰面积 Peak area of pure solution	提取效率 Extraction efficiency/%	基质效应 Matrix effect/%
CAA	HQC	1.1×10^7	9.8×10^6	9.7×10^6	112.0(7.8)	101.6(6.1)
	MQC	5.9×10^5	6.6×10^5	7.9×10^5	89.2(8.5)	84.2(6.6)
	LQC	6.2×10^4	6.9×10^4	7.1×10^4	89.7(9.5)	97.2(5.3)
B-DHDBA	HQC	1.4×10^8	1.4×10^8	1.3×10^8	103.6(3.1)	108.6(2.9)
	MQC	1.3×10^7	1.2×10^7	1.6×10^7	108.6(3.9)	71.9(2.8)
	LQC	1.2×10^6	1.3×10^6	1.6×10^6	92.4(3.8)	83.7(5.6)
PCP	HQC	3.1×10^8	3.0×10^8	3.0×10^8	102.3(4.6)	102.9(3.1)
	MQC	2.9×10^7	3.6×10^7	3.6×10^7	78.9(4.3)	100.7(1.5)
	LQC	3.3×10^6	3.7×10^6	3.8×10^6	88.6(6.3)	98.6(3.4)
2,4,6-TCP	HQC	7.5×10^7	7.4×10^7	7.1×10^7	101.2(5.9)	105.5(2.7)
	MQC	5.1×10^6	6.6×10^6	6.5×10^6	76.9(6.0)	101.7(5.0)
	LQC	5.4×10^5	6.3×10^5	6.3×10^5	86.9(6.2)	99.2(4.5)
4-B-2-IDP	HQC	2.8×10^8	2.8×10^8	2.6×10^8	101.0(5.1)	108.9(2.6)
	MQC	2.0×10^7	2.5×10^7	2.5×10^7	76.8(5.4)	102.8(1.8)
	LQC	2.1×10^6	2.4×10^6	2.3×10^6	85.0(6.5)	104.4(3.3)
BCP	HQC	3.1×10^8	3.1×10^8	2.7×10^8	100.7(4.1)	114.2(1.4)
	MQC	3.1×10^7	4.1×10^7	3.9×10^7	76.5(6.4)	106.2(1.7)
	LQC	3.4×10^6	3.9×10^6	3.8×10^6	88.2(6.7)	103.7(2.7)
DCP	HQC	1.1×10^9	9.7×10^8	8.9×10^8	104.3(4.3)	109.9(3.2)
	MQC	1.3×10^8	1.5×10^8	1.4×10^8	82.2(4.1)	109.1(1.7)
	LQC	1.7×10^7	1.9×10^7	1.8×10^7	86.7(4.5)	104.4(3.9)
BHL	HQC	1.1×10^9	1.0×10^9	1.1×10^9	107.0(6.2)	92.3(5.4)
	MQC	8.2×10^7	9.9×10^7	1.0×10^8	83.4(9.7)	97.3(7.4)
	LQC	7.5×10^6	8.1×10^6	8.9×10^6	93.0(5.4)	90.8(5.3)
BLCP	HQC	4.5×10^9	4.2×10^9	3.9×10^9	107.6(5.9)	106.8(4.1)
	MQC	4.0×10^8	5.0×10^8	4.8×10^8	79.3(4.0)	103.5(2.2)
	LQC	4.5×10^7	5.1×10^7	4.8×10^7	87.8(5.9)	106.7(2.0)
HCP	HQC	5.1×10^8	5.0×10^8	4.5×10^8	101.6(6.1)	112.9(5.9)
	MQC	3.7×10^7	4.9×10^7	4.6×10^7	74.9(5.7)	105.3(2.2)
	LQC	4.4×10^6	4.6×10^6	4.5×10^6	96.2(5.9)	103.0(5.7)
TCBPA	HQC	2.4×10^8	2.1×10^8	1.6×10^8	109.0(4.6)	94.2(2.4)
	MQC	1.9×10^7	2.4×10^7	1.9×10^7	78.2(5.3)	97.3(2.0)
	LQC	2.4×10^6	2.4×10^6	1.9×10^6	94.5(7.9)	125.4(4.0)
TBBPA	HQC	2.2×10^7	1.9×10^7	1.9×10^7	118.6(6.0)	98.6(3.3)
	MQC	1.4×10^6	1.8×10^6	2.0×10^6	77.7(4.5)	92.8(4.8)
	LQC	1.5×10^5	1.7×10^5	1.7×10^5	84.2(5.7)	101.1(4.7)
TCS	HQC	5.2×10^8	4.9×10^8	4.5×10^8	108.0(5.1)	108.5(5.1)
	MQC	4.6×10^7	5.5×10^7	5.4×10^7	80.4(5.1)	102.9(1.8)
	LQC	5.2×10^6	5.8×10^6	5.5×10^6	89.6(5.9)	105.9(0.7)

注: 括号中为精密密度; HQC、MQC、LQC分别表示高(8 000 ng/g)、中(800 ng/g)、低(80 ng/g)浓度的质量控制样品

基质提取并加入标准溶液后所得到的峰面积与相应纯净标准溶液峰面积之间的比值^[31-32],示于式(2):

$$ME = \frac{PoPA}{SsPA} \times 100\% \quad (2)$$

式中, *ME* 表示基质效应, *SsPA* 表示标准溶液化合物峰面积。*ME*>100%表示电离增强, *ME*<100%表示电离抑制; *ME* 为 80%~120%是低基质效应; *ME* 为 50%~80%或 120%~150%是中等基质效应; *ME*<50%或>150%是强基质效应^[33]。

本研究综合评估的 13 种 HOAs 的基质效应为 71.9%~125.4%, 大多数为低基质效应。然而, 在低浓度加标条件下, TCBPA 的测量受较强基质效应的干扰, 可能由于在低浓度水平时, HOAs 信号易受样品基质中干扰物质的影响, 基

质中的干扰成分可能与 HOAs 发生竞争性吸附或离子化作用, 甚至直接影响检测系统的响应。

2.4 实际样品分析

利用本方法测定 11 种常见的电子产品及电子垃圾塑料中的 HOAs, 结果列于表 5。可见, 除 BHL、4-B-2-IDP 和 2,4,6-TCP 外, 其余 HOAs 均被检出。其中, BLCP、BCP 和 DCP 的浓度均低于定量限; B-DHDBA、CAA、HCP、PCPTCBPA 的浓度范围分别为未检出~32.3 ng/g、未检出~27.7 ng/g、未检出~1.9 ng/g、未检出~1.9 ng/g 和未检出~3.1 ng/g; TCS 的浓度范围为低于 LOQ~66.7 ng/g; TBBPA 的浓度最高, 电磁炉外壳样品稀释 10 倍后定量分析结果为 64 686 ng/g, 同时检出率也最高, 为 81.8%。

表 5 11 种电子产品塑料样品中 13 种卤代有机添加剂的含量
Table 5 Concentrations of 13 HOAs in 11 electronic product plastic samples

序号 No.	样品 名称 Sample name	含量 Content/(ng/g)												
		5-溴-2,4- 二羟基苯酸 B-DHDBA	硫氯酚 BHL	三氯生 TCS	苄氯酚 BLCP	溴氯酚 BCP	氯乙酸 CAA	双氯酚 DCP	六氯酚 HCP	五氯酚 PCP	四氯双酚 ATCBPA	4-溴-2- 碘苯酚 4-B-2-IDP	2,4,6- 三氯酚 2,4,6-TCP	四溴 双酚A TBBPA
1	键盘	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	1.9	ND	ND	ND	ND	<LOQ
2	空调内壳	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	保洁柜内壳	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ
4	保洁柜外壳	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ
5	电饭煲壳	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	31.7
6	电话外壳	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	1.9
7	电视机底盒	32.3	ND	66.7	<LOQ	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	ND	6954.1
8	风扇叶	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	27.7	ND	1.8	ND	ND	ND	ND	ND
9*	电磁炉壳	ND	ND	6.2	<LOQ	ND	ND	ND	ND	1.9	3.1	ND	ND	64686.0
10	电话话柄壳	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ
11	打印机壳	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LOQ

注: ND表示未检测到; <LOQ表示可检测但低于定量限; *表示样品经10倍稀释后定量分析

TBBPA、TCBPA 和 TCS 常作为阻燃剂和抗菌剂用于电子产品塑料中。TBBPA 对人体具有持久性、蓄积性、高毒性, 长期接触会对人体大脑和骨骼发育造成危害, 影响内分泌系统和荷尔蒙系统。有研究报道^[34], 在交流插座和电脑主机风扇中检出的 TBBPA 浓度分别为 214 和 281 ng/g; 本研究中检出的 TBBPA 高达 64 686 ng/g, 分别为交流插座和电脑主机风扇的 302 倍和 230 倍。欧盟委员会在“关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令”(RoHS)中, 将 TBBPA

列入消费品有害物质清单, 并规定其含量小于 0.1%^[35]。在本研究检测的 11 种电子产品中, TBBPA 浓度均低于该限值。

DCP、BHL、BLCP、BCP、HCP 是内分泌干扰物, 对生物体具有致癌、致畸和致突变的“三致”效应, 其性质稳定, 难以生物降解, 能在环境中持久存在, 且易通过食物链在生物体内富集, 对人体健康造成不利影响。我国《牙膏用原料规范(GB 22115-2008)》对几种氢酚类防腐剂有明确规定, DCP 为牙膏中限用组分, 最大允许使用

浓度为 0.5%, 且需在产品标签中注明; BCP 和 BLCP 作为牙膏中允许使用的防腐剂, 其最大使用浓度分别为 0.1%、0.2%。牙膏作为日常与人体口腔密切接触的产品, 对氯酚类化合物的限制更严格。因此, 参考牙膏中对氯酚类化合物的最大允许使用浓度, 本研究的 11 种电子产品均低于该限值。

PCP 通常用作杀菌剂、除草剂、除虫剂和木材防腐剂等, 在塑料添加剂中的使用相对罕见。有研究表明^[36], 环境中的老化塑料可能会吸附 PCP。本研究从 2 种电子产品的塑料部件中检出 PCP, 其浓度范围为未检出~1.9 ng/g。当前, 处理大部分电子垃圾的方式主要有直接焚烧、熔融和酸解等。氯酚是一种与二噁英和二苯并呋喃生成密切相关的前体物质, 在焚烧过程中, 电子产品中的氯酚会被释放出来, 促使形成二噁英/二苯并呋喃^[37]。

3 结论

本研究建立了一种通过超声萃取净化联合液相色谱-高分辨质谱同时测定电子产品塑料中 13 种 HOAs 的快速筛查及精准定量检测方法。采用甲醇-乙腈溶剂和超声辅助萃取, 结合低温高速离心净化技术, 实现了目标分析物的高效萃取和净化。采用全扫描和数据依赖采集模式, 对目标分析物进行准确定量分析。在 3 个加标水平下, 13 种 HOAs 的线性关系良好, 相关系数均大于 0.990 9, 加标回收率大部分在 62.5%~107.8%之间, 提取效率在 74.9%~118.6%之间, 基质效应在 71.9%~125.4%之间。利用本方法检测 11 种常见电子产品及电子垃圾塑料中的 HOAs, 除 BHL、4-B-2-IDP、2,4,6-TCP 外, 其余 HOAs 均被检出, 其中几种电子产品均检出多种 HOAs, 但浓度均在检出限以下。在 11 种电子产品的检测中, TBBPA 的检出浓度最高, 检出率最高, 达到 81.8%。本方法操作简便、实用性强, 可以为市场监管部门和相关电子产品企业提供有效的检测技术支持, 有助于确保电子产品塑料接触安全性和消费者健康。

参考文献:

- [1] CHAINE C, HURSTHOUSE A S, McLEAN B, McLELLAN I, McMAHON B, McNULTY J, MILLER J, VIZA E. Recycling plastics from WEEE: a review of the environmental and human health challenges associated with brominated flame retardants[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(2): 766.
- [2] XIONG P, YAN X, ZHU Q, QU G, SHI J, LIAO C, JIANG G. A review of environmental occurrence, fate, and toxicity of novel brominated flame retardants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13 551-13 569.
- [3] SALAMOVA A, HITES R A. Brominated and chlorinated flame retardants in tree bark from around the globe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 349-354.
- [4] CHIBWE L, de SILVA A O, SPENCER C, TEIXERA C F, WILLIAMSON M, WANG X, MUIR D C G. Target and nontarget screening of organic chemicals and metals in recycled plastic materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(8): 3 380-3 390.
- [5] GLÜGE J, WANG Z, BOGDAL C, SCHERINGER M, HUNGERBÜHLER K. Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins-A minimum scenario[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 573: 1 132-1 146.
- [6] United Nations Environment Programme. Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal[EB/OL]. [2024-10-11]. <https://www.bcrc.cn/atm/7/20200817215451642.English.pdf>.
- [7] ZENG X, DUAN H, WANG F, LI J. Examining environmental management of e-waste: China's experience and lessons[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 1 076-1 082.
- [8] YIN H, MA J, LI Z, LI Y, MENG T, TANG Z. Polybrominated diphenyl ethers and heavy metals in a regulated E-waste recycling site, Eastern China: implications for risk management[J]. *Molecules*, 2021, 26(8): 2 169.
- [9] 赵楚轩, 欧阳成政, 李英明, 张庆华. 卤代多环芳烃研究进展: 来源、毒性、环境概况和分析方法[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(8): 1 154-1 165.
ZHAO Chuxuan, OUYANG Chengzheng, LI Yingming, ZHANG Qinghua. Research advances of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicities, environmental profile, and analytical methods[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(8): 1 154-1 165(in Chinese).
- [10] QIN Y, LIU Y, WANG J, LU Y, XU Z. Emission of PAHs, PCBs, PBDEs and heavy metals in air, water and soil around a waste plastic recycling factory in an industrial park, Eastern China[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133 734.

- [11] Secretariat of the Stockholm Convention. Stockholm convention on persistent organic pollutants[EB/OL]. [2024-04-27]. <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>.
- [12] 向斌. 超高效液相色谱-质谱联用法测定塑料食品包装中防霉剂[J]. 中国包装, 2019, 39(12): 70-74.
XIANG Bin. Determination of anti-mildew agents in plastic food packaging by ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chin Packaging, 2019, 39(12): 70-74(in Chinese).
- [13] TU Y, LI H, XUE Y, XIE W, CHEN C, ZHONG Y, LIN Z, CAI Z. Fluorine-functionalized covalent organic framework coated solid-phase microextraction probe coupled with electrospray ionization mass spectrometry for monitoring triclosan, triclocarban, and chlorophenols in mice[J]. Talanta, 2024, 278: 126 503.
- [14] HAN Y, YANG H, LIU Z, HU C, LAMINE I, LIU Z, GAO P, SUI Y, ZHENG P, ZHANG H, JIA X. Tetrabromobisphenol a and its alternative tetrachlorobisphenol a induce oxidative stress, lipometabolism disturbance, and autophagy in the liver of male *Pelophylax nigromaculatus*[J]. Science of the Total Environment, 2023, 903: 166 421.
- [15] 裴德君, 连秋燕, 刘贵, 朱峰, 陈金泉, 杨瑜榕. 加速溶剂萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定纺织品中24种多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2018, 37(8): 940-944.
PEI Dejun, LIAN Qiuyan, LIU Gui, ZHU Feng, CHEN Jinquan, YANG Yurong. Determination of 24 polycyclic aromatic hydrocarbons in textiles by gaschromatography-triple quadrupole mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(8): 940-944(in Chinese).
- [16] SEI K, WANG Q, TOKUMURA M, MIYAKE Y, AMAGAI T. Accurate and ultrasensitive determination of 72 parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in a variety of environmental samples via gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2021, 271: 129 535.
- [17] 祝亦哲, 郑锐芬, 樊子昊, 刘灵, 叶靖瑶, 王凯, 唐才明. 超声辅助萃取-凝胶渗透色谱净化结合超高效液相色谱-高分辨质谱检测食用鱼肉中12种卤代有机污染物[J]. 色谱, 2025, 43(1): 68-77.
ZHU Yizhe, ZHENG Ruifen, FAN Zihao, LIU Ling, YE Jingyao, WANG Kai, TANG Caiming. Determination of 12 halogenated organic pollutants in edible fish by ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry combined with ultrasound-assisted extraction and gel permeation chromatography purification[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(1): 68-77(in Chinese).
- [18] QU G, LIU A, WANG T, ZHANG C, FU J, YU M, SUN J, ZHU N, LI Z, WEI G, DU Y, SHI J, LIU S, JIANG G. Identification of tetrabromobisphenol A allyl ether and tetrabromobisphenol A 2,3-dibromopropyl ether in the ambient environment near a manufacturing site and in mollusks at a coastal region[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4 760-4 767.
- [19] 李正刚, 邵大志, 张亦萌, 马彧, 马金刚. GC-ECD法测定地龙药材中17种有机氯类农药残留[J]. 中国民族民间医药, 2023, 32(18): 45-48.
LI Zhenggang, SHAO Dazhi, ZHANG Yimeng, MA Yu, MA Jin'gang. Determination of 17 organochlorine pesticide residue in pheretima by GC-ECD[J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2023, 32(18): 45-48(in Chinese).
- [20] TANG C, TAN J. Quasi-targeted analysis of halogenated organic pollutants in fly ash, soil, ambient air and flue gas using gas chromatography-high resolution mass spectrometry with isotopologue distribution comparison and predicted retention time alignment[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1 555: 74-88.
- [21] CHIBA K, HARAGUCHI H. Determination of halogenated organic compounds in water by gas chromatography/atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry with a heated discharge tube for pyrolysis[J]. Anal Chem, 2002, 55(9): 1 504-1 508.
- [22] TANG C, ZHENG R, ZHU Y, LIANG Y, LIANG Y, LIANG S, XU J, ZENG Y H, LUO X J, LIN H, HUANG Q, MAI B X. Nontarget analysis and comprehensive characterization of iodinated polyfluoroalkyl acids in wastewater and river water by LC-HRMS with cascade precursor-ion exclusions and algorithmic approach[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(44): 17 099-17 109.
- [23] DESCHAMPS E, CALABRESE V, SCHMITZ I, HUBERT-ROUX M, CASTAGNOS D, AFONSO C. Advances in ultra-high-resolution mass spectrometry for pharmaceutical analysis[J]. Molecules, 2023, 28(5): 2 061.
- [24] WETTERHALL M, ANDER M, BJÖRKMAN T, MUSUNURI S, PALMGREN R, RODRIGO G. Investigation of alkaline effects on Protein A affinity ligands and resins using high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2021, 1 162: 122 473.
- [25] ABDULLAH A M, SOMMERS C, RODRIGUEZ J D, ZHANG D, KOZAK D, HAWES J, SAPRU M, YANG K. Decoding complexity in synthetic oligonucleotides:

- unraveling coeluting isobaric impurity ions by high resolution mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(2): 904-909.
- [26] 王盼, 马继平, 李爽, 程嘉雯, 黄超因. 基于金属有机骨架多孔碳材料的分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中4种酚类内分泌干扰物[J]. *色谱*, 2024, 42(3): 264-274.
- WANG Pan, MA Jiping, LI Shuang, CHENG Jiawen, HUANG Chaonan. Determination of four phenolic endocrine-disrupting chemicals in water by dispersive solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on metal-organic skeleton porous carbon materials[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(3): 264-274(in Chinese).
- [27] YANG Y, LU L, ZHANG J, YANG Y, WU Y, SHAO B. Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1328: 26-34.
- [28] 丘秀珍, 郭会时, 陈步青. 固相萃取-微乳液相色谱法测定环境水体中的3种酚类化合物[J]. *色谱*, 2013, 31(8): 809.
- QIU Xiuzhen, GUO Huishi, CHEN Buqing. Determination of three phenolic compounds in water samples by solid phase extraction with microemulsion liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(8): 809(in Chinese).
- [29] 曹立峰, 李丹, 王敏捷, 范文耀. 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸[J]. *河南化工*, 2023, 40(10): 51-53.
- CAO Lifeng, LI Dang, WANG Minjie, FANG Wenyao. Determination of chloroacetic acid, dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in soil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Henan Chemical Industry*, 2023, 40(10): 51-53(in Chinese).
- [30] Food and Drug Administration. Guidance for industry: Bioanalytical method validation guidance for industry [EB/OL]. [2024-04-27]. <https://www.fda.gov/files/drugs/published/Bioanalytical-Method-Validation-Guidance-for-industry.pdf>.
- [31] van EECKHAUT A, LANCKMANS K, SARRE S, SMOLDERS I, MICHOTTE Y. Validation of bioanalytical LC-MS/MS assays: evaluation of matrix effects[J]. *Journal of Chromatography B*, 2009, 877(23): 2198-2207.
- [32] MATUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(13): 3019-3030.
- [33] FERRER C, LOZANO A, AGÜERA A, GIRÓN A J, FERNÁNDEZ-ALBA A R. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(42): 7634-7639.
- [34] TANG C, ZHENG R, HUANG Q, XIONG S, ZHU Y, LIANG Y, ZENG Y H, LUO X J, MAI B X. Nontarget and comprehensive analyses of halogenated organic additives in electrical product plastics by GC-NCI-Q-Orbitrap-HRMS and Cl/Br-screening algorithms[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(26): 10052-10060.
- [35] 胡苹, 王经逸, 吕明旭, 吴奇宗, 梁小来. 高效液相色谱-串联质谱法测定纺织品中四溴双酚A[J]. *印染*, 2022, 48(4): 70-73.
- HU Ping, WANG Jingyi, LYU Mingxu, WU Qizong, LIANG Xiaolai. Determination of tetrabromobisphenol A in textiles by HPLC-MS/MS method[J]. *China Dyeing Finish*, 2022, 48(4): 70-73(in Chinese).
- [36] 付正伟. 水中微塑料检测及对六种抗生素和三氯酚吸附行为的研究[D]. 南京: 东南大学, 2022.
- [37] PENG Y, CHEN J, LU S, HUANG J, ZHANG M, BUEKENS A, LI X, YAN J. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 398-414.

(收稿日期: 2024-10-11; 修回日期: 2024-12-04)