

潘萌, 佟玲, 田芹, 等. 加速溶剂提取-气相色谱-质谱法分析土壤和沉积物中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂 [J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1165-1176. doi: 10.15898/j.ykcs.202305110065.

PAN Meng, TONG Ling, TIAN Qin, et al. Determination of 15 Organophosphate Ester Flame Retardants in Soils and Sediments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1165-1176. doi: 10.15898/j.ykcs.202305110065.

加速溶剂提取-气相色谱-质谱法分析土壤和沉积物中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂

潘萌¹, 佟玲^{1*}, 田芹¹, 宋淑玲²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055)

摘要: 有机磷酸酯类阻燃剂广泛存在于环境中, 长期接触会对生物体的生殖系统、免疫系统造成破坏, 进而对人类健康产生影响, 调查研究其在环境中的污染水平非常有必要, 而多组分、同时、准确的分析技术是研究的基础, 目前已有的分析方法在化合物种类和提取效率方面还有待提高。本文建立了一种分析土壤和沉积物中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂的方法。新鲜样品采用加速溶剂萃取 (ASE) 直接提取, 提取液用复合填料的固相萃取柱进行净化, 再采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 进行定性、定量分析。为了改善提取效率和净化效果等问题, 针对土壤和沉积物样品基质的复杂性, 实验中主要优化了样品的提取、净化条件: 针对磷酸三 (2-氯乙基) 酯提取回收率低的问题, 改进了样品制备方式, 新鲜样品在有少量水的存在下直接提取, 使得有机溶剂更好地与样品颗粒进行接触, 显著提高了该化合物的提取效率; 采用石墨化碳和氨基硅胶复合填料的固相萃取小柱对样品提取液进行净化, 保障了复杂沉积物样品净化效果的有效性, 同时选用 5% 甲苯的洗脱溶剂体系, 能够提高磷酸三甲苯酯 (TCP) 在石墨化碳固相萃取柱上的洗脱效率, 保证了净化过程的回收率。结果表明, 目标化合物浓度在 10.0~500.0ng/mL 之间的标准曲线 R^2 大于 0.9962, 5 个添加水平下的平均回收率在 72.6%~112.9% 之间, 相对标准偏差 $RSD(n=4) \leq 25.3%$, 方法检出限为 0.17~1.21ng/g。采用该方法分析美国 NIST 有证标准物质, 测试结果均在不确定度范围内。通过 8 家实验室验证表明该方法的各项指标满足分析测试要求, 能够应用于土壤和沉积物等基质复杂的固体样品中有机磷酸酯类阻燃剂的分析。

关键词: 有机磷酸酯类阻燃剂; 土壤; 沉积物; 气相色谱-质谱法; 加速溶剂萃取

要点:

- (1) 含有一定水分的新鲜样品直接提取, 能够改善磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP) 的提取效率。
- (2) 石墨化碳和氨基硅胶复合材料的净化小柱对基质复杂的沉积物样品净化效果更佳。
- (3) 加入 5% 甲苯的洗脱溶剂体系, 能够提高磷酸三甲苯酯 (TCP) 在石墨化碳吸附材料上的洗脱效率。

中图分类号: S151.95; O657.63

文献标识码: A

有机磷酸酯 (OPEs) 是一类重要的有机磷阻燃剂 (OPFRs), 具有阻燃效果持久, 与聚合物基材相容性好, 耐水、耐候、耐热以及耐迁移等特点, 被广泛应

用于建材家装材料、纺织物品、化工以及电子电气设备中^[1-2]。作为多溴联苯醚类阻燃剂被限制使用后的潜在替代物, OPFRs 的使用量仍在继续增加。

收稿日期: 2023-05-11; 修回日期: 2023-06-06; 接受日期: 2023-06-15

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190475)

第一作者: 潘萌, 硕士, 工程师, 主要从事有机分析与检测。E-mail: spmile3629@163.com。

通信作者: 佟玲, 硕士, 正高级工程师, 主要从事环境有机污染物分析方法研究与应用。E-mail: winter_tl@sina.com

OPFRs 按照是否被卤化可分为: 卤化的 OPFRs 和非卤化的 OPFRs, 常用的品种大约有 13 种, 目前中国环境中检出率较高的化合物有 6 种: 磷酸三 (2-氯乙基) 酯、磷酸三 (2-氯丙基) 酯、磷酸三 (2, 3-二氯丙基) 酯、磷酸三苯酯、磷酸三 (丁氧基乙基) 酯、磷酸三正丁酯^[3]。有机磷阻燃剂性质十分稳定, 具有生物累积性, 长期与含磷阻燃剂接触会对生物产生不利影响^[4]。例如, 芳香基、氯代烷基取代的 OPFRs 对赖氨酸脱羧酶活性的抑制作用^[5]; 磷酸三 (2, 3-二氯丙基) 酯对斑马鱼胚胎/幼体中性腺轴的基因转录和甲状腺系统紊乱作用^[6]; 磷酸三 (1, 3-二氯异丙基) 酯、磷酸三苯酯对鱼的繁殖功能有干扰作用^[7], 同时也会抑制人体荷尔蒙水平, 显著降低男性精液质量^[7]; 磷酸三 (2-氯丙基) 酯在一定浓度作用下会延迟小鸡的孵化, 对生长发育也有抑制作用^[8]; 磷酸三苯酯可以通过呼吸或皮肤渗入对人体羧酸酯酶造成很强的抑制作用, 引起接触性皮炎^[9]; 磷酸三乙酯、磷酸三辛酯、磷酸三 (1, 3-二氯异丙基) 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯均具有显著的芳烃受体 (AhR) 或糖皮质激素受体抑制活性^[10]。随着毒理学方面的深入研究, 有机磷酸酯类阻燃剂作为一类新污染物, 其污染状况越来越多地被环境科学家所关注, 目前 OPFRs 已在水体^[11-15]、土壤^[16-17]、沉积物^[18-19]、灰尘以及大气^[20-21] 等各类环境介质中检出, 甚至在人体的尿液^[22-23]、血液^[24-25]、母乳^[26-27]、胎盘^[28] 等生物样品都有检出。中国作为有机磷酸酯类阻燃剂的生产 and 出口大国^[3], 其在环境中的残留问题已被学者关注。例如, 在北京、上海和广州等经济发达地区的土壤中检测到 OPEs, 其平均含量分别为 126、388、430ng/g(干重), 检出浓度最高的两个化合物是磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP) 和磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP)^[29]。而沉积物相对于土壤, 其中 OPEs 含量较低, 如太湖沉积物平均值为 7.88ng/g, 渤海沉积物平均值为 11.4ng/g, 海南近岸沉积物平均值为 16.6ng/g, 其中磷酸三 (丁氧基乙基) 酯 (TBEP)、磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP) 和磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP) 是主要污染物, 平均浓度分别为 14ng/g、4ng/g 和 2ng/g^[30]。

由于 OPEs 多数具有一定的挥发性, 目前分离仍以气相色谱 (GC) 为主, 为了不断地提高检测技术的灵敏度和准确度, 使分析方法更加快速、简便, 质谱作为定性准确、定量灵敏的检测技术越来越被普遍应用。气相色谱-质谱 (GC-MS) 和气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 是目前分析 OPEs 的主要方法。

对于二酯类和单酯类 OPEs, 液相色谱-质谱 (LC-MS) 具有更好的优势, 而液相色谱-串联质谱 (LC-MS/MS) 有更好的灵敏度和选择性^[31], 但是仪器成本更加昂贵。相比于环境水样, 土壤和沉积物样品前处理步骤是分析技术的难点。目前对于固体样品较成熟的提取技术——索氏提取法, 由于溶剂用量较大已经逐渐被微波提取、超声提取等技术所取代^[32]。如刘世龙等^[33]采用超声提取, 刘静等^[34]采用涡流振荡结合超声提取技术提取沉积物样品中常见的 8~9 种 OPEs。Luo 等^[35]采用加压溶剂萃取技术提取了土壤中 13 种 OPEs, 回收率在 81.7%~107% 之间。García-López 等^[36]采用加压溶剂萃取技术提取沉积物中 7 种 OPEs, 回收率能够达到 77%~111%。对于基质较为复杂的底泥、沉积物样品, 净化是必不可少的步骤。如鹿建霞等^[37]采用自填硅胶柱和氨基硅胶固相萃取柱结合的两步联合净化方式分析了土壤和沉积物样品中 7 种 OPEs, 方法定量限为 0.3~2.9ng/g。刘世龙等^[33]建立的检测沉积物中 8 种 OPEs 分析方法, 采用弗罗里硅土固相萃取柱净化样品提取液, 除磷酸三乙酯 (66.7%) 和磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (57.1%) 外, 其他 6 种目标物回收率为 80.2%~104.8%^[38]。陈攻宏等^[39]采用高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS) 分析沉积物中 12 种有机磷酸酯类化合物, 乙腈提取后采用亲水-亲油平衡型固相萃取小柱 (HLB) 进行富集, 大部分目标化合物的平均回收率为 65.9%~120.0%, 磷酸三乙酯和磷酸三 (2-氯乙基) 酯的回收率则小于 48%。可以看出, 目前已有的分析技术在目标物种类以及目标化合物的回收率等方面还需要进一步改进。

本文针对近年环境中不断涌现的新型有机磷酸酯类阻燃剂, 选取了 15 种代表性化合物作为目标分析物, 包括 3 种卤化的 OPEs 和 12 种非卤化的 OPEs。实验中重点优化了样品的提取过程, 提高了磷酸三 (2-氯乙基) 酯和三苯基氧磷的回收率。同时, 针对沉积物的基质复杂性, 选择了合适的净化吸附剂及最优条件, 建立了土壤和沉积物样品 GC-MS 分析方法。并采用实验室间比对和有证标准物质进行方法验证, 拟应用于土壤和沉积物样品中 OPEs 的监测工作, 为有机污染物分析提供有力的技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

气相色谱-质谱仪 (GCMS-QP2020 NX, 日本

Shimadzu 公司);加速溶剂萃取仪 (DIONEX ASE 200, 美国 Dionex 公司);全自动浓缩仪 (AutoVap S8 Plus, 美国 ATR 公司)。固相萃取装置 (12 位 VacElut, 美国 Agilent 公司);色谱柱 (DB-5MS, 30m×0.25mm×0.25μm, 美国 Agilent 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

目标化合物标准溶液为:甲苯中有机磷酸酯类阻燃剂单一有证标准物质 (浓度为 10.0~1000.0μg/mL)。具体 15 种化合物分别为:磷酸三乙酯 (TEP)、磷酸三丙酯 (TPPrP)、磷酸三异丁酯 (TiBP)、磷酸三正丁酯 (TnBP)、磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP)、磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP)、磷酸三 (1,3-二氯异丙基) 酯 (TDCP)、磷酸三 (丁氧基乙基) 酯 (TBEP)、磷酸三苯酯 (TPhP)、2-乙基己基二苯基磷酸酯 (DPEHP)、磷酸三辛酯 (TEHP)、三苯基氧磷 (TPPO)、邻位-磷酸三甲苯酯 (*o*-TCP)、间位-磷酸三甲苯酯 (*m*-TCP)、对位-磷酸三甲苯酯 (*p*-TCP)。2 种替代物标准溶液包括:乙腈中磷酸三丁酯-D₂₇(TBP-D₂₇)、乙腈中磷酸三苯酯-D₁₅(TPP-D₁₅),浓度为 100.0μg/mL;内标物标准溶液:二氯甲烷中萘-D₈、苊-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂,混合有证标准物质 (浓度为 2000.0μg/mL)。以上标准物质均购自美国 AccuStandard 公司。

丙酮 (AC)、正己烷 (HEX)、二氯甲烷 (DCM)、甲苯 (PhMe) 均为色谱纯,购自北京百灵威科技有限公司;无水硫酸钠、铜粉,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;硅藻土 (10~20 目, CNW)、Carb-NH₂ 固相萃取小柱 (500mg/500mg, 6mL, CNW), 购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 实验样品

方法精密度实验样品:来自于北京周边、山西、黑龙江等地的农田土壤,以及北京市内采集的河道沉积物样品。去除土壤或沉积物样品中的草根、叶片、石子等异物,充分混匀后放置于冰箱中。

方法检出限实验样品:采用不含待测物的石英砂代替。空白样品选用经高温烘烤的实际土壤样品。

方法准确度验证样品:采用美国国家标准与技术研究院 (NIST) 研制的生活污泥有证标准物质 (SRM 2585), 购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液配制

15 种有机磷酸酯类阻燃剂采用正己烷稀释,配制成浓度为 1.0μg/mL 的混合标准使用液,于 0~4℃ 下避光保存,使用时应恢复至室温并摇匀;替代物

TBP-D₂₇ 和 TPP-D₁₅ 加入适量丙酮后,采用正己烷进行稀释,得到浓度为 1.0μg/mL 的替代物混合中间使用液。内标物萘-D₈、苊-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂ 采用正己烷稀释后,得到浓度为 1.0μg/mL 的内标物中间使用液。

1.4.2 样品前处理

样品制备:称取 10.0g (准确至 0.01g) 新鲜样品,加入适量硅藻土搅拌均匀,研磨成颗粒状。

样品提取:将样品转移至 ASE 萃取池中 (沉积物样品需与约 2g 铜粉混合均匀用于除硫),加入 1μg/mL 标准替代物 50μL,正己烷-丙酮 (体积比 1:1) 提取。系统压力为 1500psi,温度为 80℃,加热时间 5min,静态时间 5min,冲洗体积 60%,循环提取 2 次。提取液用氮气浓缩至 2~3mL,如有明显水分则需进一步脱水。在提取液中加入适量的无水硫酸钠,静置 15min 后转移提取液至另一浓缩瓶中,并用少量正己烷润洗浓缩瓶,合并提取液。待下一步净化。

样品净化:分别用洗脱液 (5% 甲苯的正己烷-丙酮,体积比 8:2) 及正己烷各约 5mL 预淋洗固相萃取柱。将提取液转移至固相萃取柱中,用 10mL 洗脱液进行淋洗,洗脱液全部收集后浓缩至小于 1.0mL 的体积,并加入 50μL 内标物中间使用液,正己烷定容至 1.0mL,待分析。

1.4.3 仪器分析条件

气相色谱分析条件:进样口温度 260℃;氦气为载气,流速 1.0mL/min;不分流进样,进样量 1.0μL。初始温度 60℃,保持 2.0min;15℃/min 升至 210℃,保持 2.0min;30℃/min 升至 270℃,保持 8.0min;再以 40℃/min 升至 300℃,保持 5.0min。

质谱分析条件:接口温度 280℃;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;电离方式为电子轰击电离;电离能量 70eV;溶剂延迟 5min;选择离子监测 (SIM) 模式。

根据表 1 内标物的保留时间可以看出,萘-D₈、苊-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂ 这 4 种化合物的保留时间为 7.75~18.68min,能够兼顾 15 种 OPFRs 的出峰范围并与待测组分保留时间相近,因此选择这 4 种化合物作为定量内标。

各化合物保留时间及质谱参数见表 1。

1.4.4 测试数据质量控制

各分析指标的质控控制可以参考《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373—2007)。其中,本实验采用加入已知浓度的替代

表 1 各 OPFRs 目标化合物保留时间及质谱参数

Table 1 Retention times and mass spectrum parameters of target OPFRs .

化合物名称 (缩写) Compound name (Abbr.)	保留时间 Retention time (min)	定量离子 Quantitative ion (<i>m/z</i>)	定性离子 Qualitative ion (<i>m/z</i>)	内标分组 Internal standard grouping
磷酸三乙酯 (TEP)	6.875	155	99, 127	1
萘-D ₈	7.750	136	108, 137	1
磷酸三丙酯 (TPrP)	9.507	99	141, 183	1
萘-D ₁₀	10.625	162	164, 160	2
磷酸三异丁酯 (TiBP)	10.679	99	139, 155	2
磷酸三丁酯-D ₂₇ (TBP-D ₂₇)	11.627	167	103, 231	2
磷酸三正丁酯 (TnBP)	11.772	155	211, 99	2
磷酸三 (2-氯乙基) 酯 (TCEP)	12.760	249	143, 205, 223	3
磷酸三 (2-氯丙基) 酯 (TCPP)*	13.066	277	157, 201, 125	3
菲-D ₁₀	13.222	188	184, 160	3
磷酸三 (1, 3-二氯异丙基) 酯 (TDCP)	17.101	381	321, 191	3
磷酸三 (丁氧基乙基) 酯 (TBEP)	17.537	199	299, 153	3
磷酸三苯酯-D ₁₅ (TPP-D ₁₅)	17.582	341	339, 243, 223	3
磷酸三苯酯 (TPhP)	17.645	326	325, 215, 169	3
2-乙基己基二苯基磷酸酯 (DPEHP)	17.770	251	250, 170, 94	3
磷酸三辛酯 (TEHP)	17.893	99	113, 211	3
蒎-D ₁₂	18.347	240	236, 241	3
三苯基氧磷 (TPPO)	18.679	277	278, 199, 183	4
邻位-磷酸三甲苯酯 (<i>o</i> -TCP)	19.079	368	277, 165	4
间位-磷酸三甲苯酯 (<i>m</i> -TCP)	19.697	368	261, 165	4
对位-磷酸三甲苯酯 (<i>p</i> -TCP)	20.789	368	261, 165	4

注：“*”表示该化合物有两个色谱峰，需合并峰面积进行定量。

物对样品分析进行质量控制。替代物为磷酸三丁酯-D₂₇和磷酸三苯酯-D₁₅，样品分析中的替代物回收率控制要求在 70%~120% 之间，超出范围则需要重新分析该样品。空白的控制要满足要求，OPFRs 易受各种背景因素的干扰，实验过程中应检查所有溶剂空白，保证溶剂中这类物质的污染水平在检出限以下。

1.4.5 不同实验室间方法比对

为了验证方法的准确度和可靠性，除了本实验室外，另外选择 8 家实验室对本文建立的方法进行协作验证。8 家外协实验室包括：自然资源部杭州矿产资源检测中心、自然资源部南京矿产资源检测中心、中国农业科学院茶叶研究所、浙江省农业科学院农产品质量标准研究所、天津市地质矿产测试中心、安徽省地质实验研究所、中国计量科学研究院、北京市生态环境保护科学研究院。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的优化

有机分析的前处理过程是分析流程的重点步骤。本文针对土壤和沉积物样品基质复杂的特点，重点优化了样品的提取方式、提取溶剂、净化条件等前处理

过程的各项条件，在简便、绿色环保的前提下，达到提取效率高、净化较为彻底、分析结果准确可靠的目的。

2.1.1 样品制备方法

对含有一定水分的同一个新鲜样品，采用直接提取和干燥制备后提取进行实验对比。新鲜样品制备：均匀选取一定量样品与适量硅藻土搅拌均匀，研磨成颗粒状。干燥样品制备：对样品进行阴干处理后研磨，并过 0.25mm 孔径的筛。

分别称取不同方式制备的 10.0g 样品，加入一定量的待测物 (添加浓度水平为 5.0ng/g) 进行添加回收实验。添加标准溶液后平衡半小时，按照 1.4.2 节的步骤进行前处理实验，回收率数据见图 1。结果表明干燥后样品的 TCEP 和 TPPO 回收率明显偏低，最低达到了 40% 左右。分析其原因，可能是 TCEP 和 TPPO 具有较低的辛醇-水分配系数、水溶性较强^[34]，干燥研磨后的土壤颗粒对其有较强的吸附作用，而样品中存在少量水分时能够促进丙酮等中等极性试剂更好地与土壤颗粒接触，提高提取效率。因此，采用含有一定水分的新鲜样品进行直接提取的效果较好，如果样品比较干燥，则需要加入少量水 (10% 左右) 进行提取。新鲜样品在直接提取的条件

下, TCEP 的回收率能够达到 90% 以上, 相比文献 [33] 的回收率 86% 和文献 [39] 的回收率 31.2% ~ 48.9%, 该指标明显提升。TPPO 的回收率也达到 70% 以上, 能够满足分析需求。因此最终样品的制备方法见 1.4.2 节。

2.1.2 ASE 提取溶剂

土壤、沉积物样品基质复杂, 选择合适的提取溶剂有助于提高提取效率, 同时能够有效地减少共提杂质的提取。本文进一步比较了二氯甲烷(DCM)、正己烷-丙酮 (HEX-AC 体积比 1:1、1:4、4:1) 等溶剂体系对目标化合物的提取效率。空白样品中添加 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 50 μL , 每个溶剂条件下平行分析 2 次, ASE 提取浓缩后采用 GC-MS 进行分析测试。回收率结果见图 2, 结果表明, 二氯甲烷和正己烷-丙酮 (体积比 4:1) 条件下, TCEP 该化合物的回收率较低, 在 20% ~ 40% 之间, 不能达到提取完全的目的。正己烷-丙酮 (体积比 1:1) 对于低沸点化合物 (如 TEP、TPrP 和 TBP) 的回收率相对较好, 同时由于叶

绿素等杂质分子易溶于极性溶剂, 当丙酮含量过高时共提取的杂质量也较多。因此, 最终选择正己烷-丙酮 (体积比 1:1) 作为样品中 OPEs 的提取溶剂体系。

2.1.3 ASE 提取温度

在 ASE 提取过程中, 温度的升高有利于克服基体效应, 降低溶剂黏度, 加速溶剂分子向基体中扩散, 从而提高了提取效率及速度。本研究在固定其他提取条件不变的情况下, 比较了 4 种提取温度 (60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 和 120 $^{\circ}\text{C}$) 对提取效果的影响。空白样品中添加 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 50 μL , 每个溶剂条件下平行分析 2 次, ASE 提取后直接浓缩后, 再采用 GC-MS 进行分析测试, 结果见图 3。从结果可以看出, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 低沸点 TEP 的回收率相比其他条件较高, 因此, 选择温度较低的 80 $^{\circ}\text{C}$ 进行提取。

2.1.4 净化条件的优化

(1) 净化材料

沉积物样品的基质复杂, 色素及小分子杂质含量较高, 有效的净化步骤非常关键。根据文献报道,

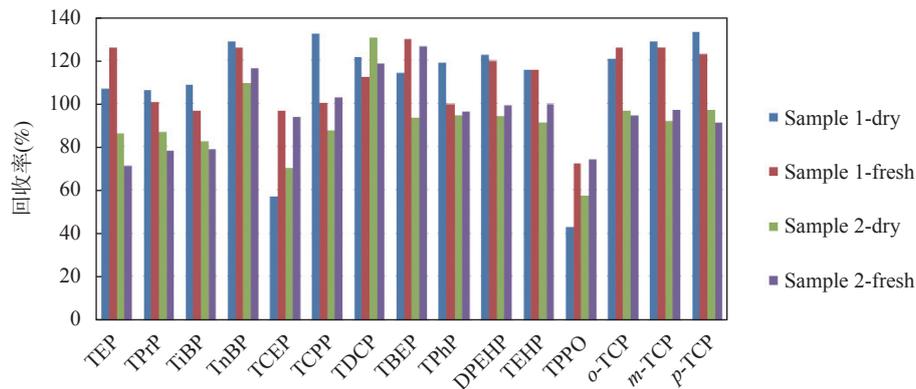


图1 不同样品制备方法提取回收率的比较

Fig. 1 Comparison of extraction recoveries of different sample preparation methods.

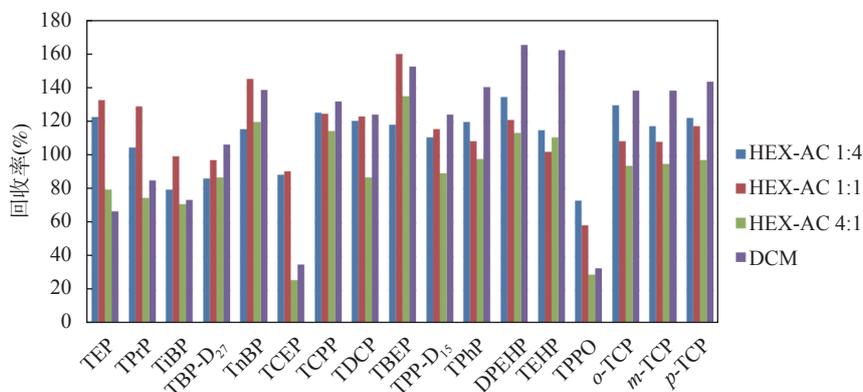


图2 不同提取溶剂条件下 OPFRs 目标化合物提取回收率比较

Fig. 2 Comparison of recoveries by different extraction solvents for target compounds of OPFRs.

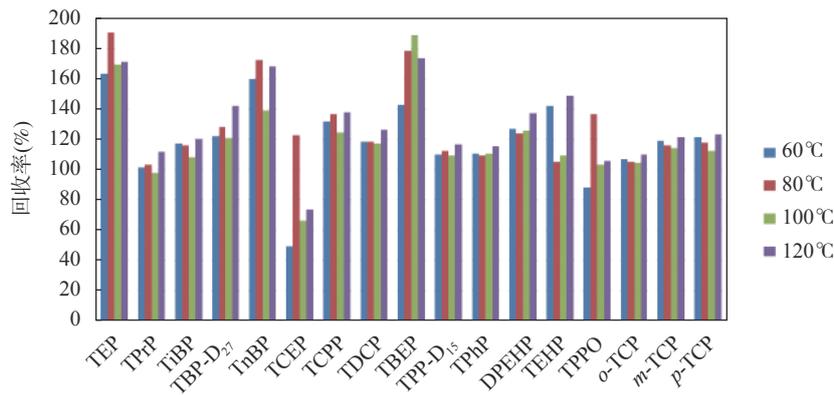


图3 不同提取温度下 OPFRs 目标化合物提取回收率比较

Fig. 3 Comparison of recoveries by different extraction temperatures for target compounds of OPFRs.

石墨化碳 (GCB) 和活性炭 (C) 对于色素的去除能力最强, 因此本研究比较了这两类吸附材料的净化效果和 OPFRs 目标物的回收率情况。采用 0.5g 石墨化碳或 0.5g 活性炭装填固相萃取小柱, 直接添加 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 50 μL 进行洗脱回收率实验, 洗脱溶剂为正己烷-丙酮 (体积比 1 : 1)。每个条件下平行分析 2 次, 平均回收率结果见表 2。从结果可以看出, 尽管活性炭对于色素等大分子杂质的吸附能力强, 但是对于一些目标待测物也产生了较强的吸附作用, 如导致 TPhP、*o*-TCP、*m*-TCP、*p*-TCP 的回收率均小于 10%, 且对于一些化合物存在严重干扰无法定量的现象。与活性炭相比, 石墨化碳的吸附能力要弱一些, 只是对于 *p*-TCP 这个化合物有较强吸附, 回收率仅为 59.1%。因此, 初步考虑石墨化碳作为净化吸附剂的常用材料, 可以除去沉积物样品中的大量色素, 但还需要进一步对洗脱溶剂进行优化, 以提高 *p*-TCP 的回收率。

(2) 洗脱溶剂

土壤和沉积物样品的基质复杂, 考虑到氨基 (NH_2) 硅胶在非极性溶剂中具有弱阴离子交换保留作用, 能够分离酸、脂质、醇类、糖类、类固醇和等物质, 因此采用石墨化碳复合 NH_2 硅胶的固相小柱对样品进行净化。

本研究比较了不同的溶剂体系对目标化合物的洗脱能力。采用商品 SPE 小柱, 直接添加 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液 50 μL , 用 10mL 洗脱溶剂洗脱后浓缩测定, 每个条件下平行分析 2 次, 比较了 9 种不同体积配比洗脱溶剂的洗脱能力: 正己烷-丙酮 (体积比 9 : 1、8 : 2、1 : 1), 不同甲苯含量 (1%、3%、5%) 的正己烷-丙酮 (体积比 8 : 2), 不同甲苯含量 (1%、3%、5%) 的正己烷-丙酮 (体积比 1 : 1)。洗脱溶剂加入少量甲苯, 可以降低带有苯环结构的化合物, 如磷酸三甲苯酯与石墨化碳之间产生的较强吸附性, 提高这类化合物的洗脱回收率。各条件下平均回收率数据见

表 2 不同净化吸附剂 OPFRs 目标化合物的回收率比较

Table 2 Comparison of the average recoveries by different adsorbents for target compounds of OPFRs.

化合物 Compounds	石墨化碳 (GCB) 回收率 Recovery of graphitized carbon (%)	活性炭 (C) 回收率 Recovery of activated carbon (%)	化合物 Compound	石墨化碳 (GCB) 回收率 Recovery of graphitized carbon (%)	活性炭 (C) 回收率 Recovery of activated carbon (%)
TEP	103.0	-	TPP-D ₁₅	103.6	4.5
TPrP	96.5	-	TPhP	93.1	6.1
TiBP	133.1	125.6	DPEHP	103.3	49.9
TBP-D27	85.0	119.8	TEHP	93.8	172.1
TnBP	94.5	125.1	TPPO	120.8	83.8
TCEP	96.9	126.0	<i>o</i> -TCP	84.6	7.2
TCPP	85.8	127.4	<i>m</i> -TCP	76.8	5.0
TDCP	116.2	127.8	<i>p</i> -TCP	59.1	3.8
TBEP	135.3	224.9			

注: “-”表示存在严重干扰, 无法给出定量结果。

表3。从结果可以看出,加入一定比例的甲苯可以改善TCP的洗脱情况。当采用加入5%甲苯的正己烷-丙酮(体积比8:2)洗脱溶剂时,*p*-TCP的回收率从5.5%增加到99.9%。各目标化合物的回收率范围在64.7%~123.6%之间,满足分析要求。针对含有大量色素的沉积物样品提取液进行过柱淋洗实验,发现丙酮含量的降低会减少色素杂质的共流出。因此,最终选择5%甲苯的正己烷-丙酮(体积比8:2)溶剂体系作为洗脱溶剂。

2.2 方法线性范围、检出限和精密度

以化合物浓度和其峰面积绘制标准曲线,考察方法的线性范围及标准曲线的 R^2 。将混合标准使用液用正己烷稀释成不同浓度的溶液,除TBEP线性范围在20~500ng/mL以外,其余化合物均为10~500ng/mL,所有待测目标物标准曲线的 R^2 均大于0.9962。

采用1.3节的实际样品进行精密度实验。在10.0g样品(干样的质量)中分别添加浓度为2.0、5.0、10.0、50.0、500.0ng/g混合标准溶液,按照优化后的方法进行前处理,每个浓度水平的样品进行4次重复实验,采用内标标准曲线法对目标化合物进行定量分析,计算回收率和相对标准偏差(RSD),具体见表4。可以看出各化合物的平均回收率为72.6%~112.9%,RSD范围为1.6%~25.3%。替代物回收率

范围为84.7%~114.3%。

方法检出限样品按照表4中的最低添加浓度进行方法检出限实验,按照EPA推荐方法计算得出方法检出限见表4。检出限计算公式为:

$$S \times t(n-1, 1-a=0.99)$$

式中: S 为 n 次加标测定浓度的标准偏差; t 为自由度为 $n-1$ 时的Student's t 值; $1-a$ 为置信水平; n 为重复测定的加标样品数, $n=7$ 时查表 $t=3.143$ 。计算得出,15种有机磷酸酯类阻燃剂的方法检出限在0.17~1.21ng/g(干样)之间。

2.3 实验室间方法比对

选择9家不同行业的实验室对方法进行比对验证。采用实际样品添加5个浓度水平(2.0、5.0、10.0、50.0、500.0ng/g)的目标化合物,对结果进行分析,依据《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2)的要求,经过格拉布斯(Grubbs)检验、科克伦(Conchran)检验、h-k检验后剔除离群值,保留歧离值参与统计后对数据的精密度、准确度进行评价,重复性限(r)和再现性限(R)统计结果见表5。可以看出,本方法得到结果的重复性和再现性基本一致,并无显著性差异。该方法能够满足土壤和沉积物中有机磷酸酯类阻燃剂分析要求。

表3 采用不同洗脱溶剂OPFRs目标化合物平均回收率

Table 3 Average recoveries by different elution solvents for target compounds of OPFRs.

化合物 Compounds	正己烷-丙酮(V/V)平均回收率 Recovery of HEX-AC(V/V)(%)			正己烷-丙酮(V/V, 8:2)平均回收率 Recovery of HEX-AC(V/V, 8:2)(%)			正己烷-丙酮(V/V, 1:1)平均回收率 Recovery of HEX-AC(V/V, 1:1)(%)		
	9:1	8:2	1:1	1% 甲苯 1% Toluene	3% 甲苯 3% Toluene	5% 甲苯 5% Toluene	1% 甲苯 1% Toluene	3% 甲苯 3% Toluene	5% 甲苯 5% Toluene
TEP	99.9	123.1	114.8	99.7	104.7	108.9	114.2	109.8	121.1
TPtP	51.3	84.5	84.9	67.2	78.5	87.2	79.3	77.8	85.1
TiBP	119.8	107.7	107.2	92.6	102.0	123.6	96.1	95.7	111.4
TBP-D27	91.3	106.7	106.3	81.2	100.1	108.7	99.9	96.8	106.8
TnBP	88.4	94.3	96.3	68.3	88.3	91.8	90.3	85.7	101.2
TCEP	131.4	128.3	133.3	107.2	120.6	121.4	125.3	115.5	130.4
TCEP	100.9	96.8	102.1	85.5	97.0	97.1	96.7	95.5	99.7
TDCP	98.9	106.1	101.4	78.8	100.9	95.7	98.6	87.9	99.8
TBEP	100.5	96.8	98.3	67.0	100.0	95.3	102.0	89.6	118.0
TPP-D15	93.1	103.7	100.9	77.4	93.1	91.9	97.7	84.8	96.8
TPhP	91.0	91.8	96.7	97.3	93.0	93.6	101.7	91.9	98.5
DPEHP	96.7	103.0	102.7	104.3	100.8	104.2	113.3	101.8	113.0
TEHP	117.4	118.9	109.9	100.1	109.9	127.1	117.3	100.5	120.0
TPPO	55.0	60.9	62.1	63.2	62.8	64.7	61.0	62.1	61.8
<i>o</i> -TCP	82.2	90.3	91.7	97.7	89.4	90.9	98.9	91.2	95.4
<i>m</i> -TCP	4.0	73.2	97.3	97.9	94.3	96.3	103.3	94.3	97.7
<i>p</i> -TCP	0.0	0.0	13.8	5.5	91.6	99.9	71.3	98.6	103.1

表 4 OPFRs 目标化合物精密度平均添加回收率、相对标准偏差及方法检出限

Table 4 Average recoveries, RSD and detection limits of the method for target compounds of OPFRs.

化合物 Compounds	平均添加回收率 (相对标准偏差) Average recovery and RSD (% ,n=4)					最低添加浓度 Minimum spiked level (ng/g)	方法检出限 MDL (ng/g, n=7)
	2.0ng/g	5.0ng/g	10.0ng/g	50.0ng/g	500.0ng/g		
TEP	84.6 (15.7)	89.6 (6.9)	72.6 (8.3)	95.7 (4.8)	89.7 (1.8)	2.0	0.99
TPrP	93.1 (11.4)	102.0 (4.1)	87.4 (4.1)	99.5 (5.1)	94.3 (2.6)	1.0	0.30
TiBP	92.5 (17.1)	99.5 (4.4)	88.6 (4.3)	93.6 (7.5)	87.6 (6.6)	2.0	1.19
TnBP	80.9 (25.3)	105.3 (12.2)	103.8 (11.7)	100.7 (5.8)	96.4 (3.4)	1.0	0.58
TCEP	84.4 (7.4)	98.3 (4.8)	83.5 (9.9)	93.1 (6.9)	89.0 (3.0)	2.0	0.51
T CPP	91.0 (18.3)	100.4 (9.9)	103.6 (8.7)	99.7 (5.3)	96.9 (1.6)	1.0	0.60
TDCP	77.6 (3.9)	97.4 (5.6)	102.4 (4.1)	106.0 (6.8)	103.8 (1.9)	2.0	1.21
TBEP	81.8 (5.1)	98.4 (7.7)	98.0 (6.2)	109.3 (14.9)	100.1 (5.6)	2.0	1.01
TPhP	84.4 (5.2)	95.3 (2.6)	87.7 (4.3)	104.6 (5.4)	108.0 (4.5)	2.0	0.60
DPEHP	88.2 (5.6)	97.7 (3.5)	95.5 (5.5)	112.9 (6.5)	95.8 (3.3)	1.0	0.21
TEHP	84.1 (7.5)	99.6 (3.7)	92.9 (8.3)	108.6 (5.3)	102.1 (3.4)	2.0	0.45
TPPO	85.6 (6.4)	75.7 (3.1)	74.1 (14.2)	111.5 (5.5)	99.2 (3.3)	2.0	0.40
<i>o</i> -TCP	85.1 (7.9)	98.1 (3.4)	88.7 (3.3)	104.4 (5.1)	100.2 (5.0)	1.0	0.17
<i>m</i> -TCP	87.4 (7.3)	95.3 (2.8)	91.0 (5.0)	105.3 (5.0)	93.8 (3.8)	1.0	0.35
<i>p</i> -TCP	90.0 (11.4)	87.5 (4.9)	92.4 (5.9)	109.6 (7.6)	98.2 (2.6)	1.0	0.27
TBP-D ₂₇	84.7 (9.1)	95.8 (3.5)	94.7 (6.3)	105.0 (4.8)	99.6 (3.3)	-	-
TPP-D ₁₅	90.0 (16.3)	91.9 (4.0)	90.1 (4.0)	114.3 (7.0)	102.1 (3.5)	-	-

注：“-”表示替代物无此项参数。

表 5 方法精密度统计结果

Table 5 Statistical results of precision test for the method.

化合物 Compounds	水平范围 <i>m</i>	重复性限	再现性限
	Range of the level (ng/g)	Repeatability limit <i>r</i>	Reproducibility limit <i>R</i>
TEP	1.79 ~ 423	$r=0.1926+0.0217m$	$R=0.3932+0.3338m$
TPrP	1.78 ~ 446	$r=0.2652-0.5820m$	$R=0.4164+0.1015m$
TiBP	1.95 ~ 439	$r=0.3811-0.9933m$	$R=0.3434+1.4979m$
TnBP	1.88 ~ 458	$r=0.2272+0.3410m$	$R=0.5256m^{0.9292}$
TCEP	1.91 ~ 441	$r=0.2384-0.5121m$	$R=0.3564-0.5632m$
T CPP	2.10 ~ 469	$r=0.3121+1.2603m$	$R=0.2780+1.2912m$
TDCP	1.93 ~ 449	$r=0.2008+0.5286m$	$R=0.3215+0.8002m$
TBEP	1.92 ~ 473	$r=0.2221+0.9032m$	$R=0.2694+2.2083m$
TPhP	1.85 ~ 442	$r=0.1651+0.4826m$	$R=0.3558+0.6809m$
DPEHP	1.94 ~ 452	$r=0.2017-0.0458m$	$R=0.2568+3.1222m$
TEHP	1.84 ~ 467	$r=0.2052-0.1792m$	$R=0.4434-0.8442m$
TPPO	1.80 ~ 426	$r=0.2599-0.0649m$	$R=0.5711+0.4568m$
<i>o</i> -TCP	1.94 ~ 436	$r=0.1616+0.5595m$	$R=0.2842+1.8740m$
<i>m</i> -TCP	1.94 ~ 435	$r=0.1579+0.5534m$	$R=0.2722+1.2441m$
<i>p</i> -TCP	1.88 ~ 447	$r=0.1967+0.3243m$	$R=0.3364+1.4465m$

注：表中 *m* 为 9 家实验室对 5 个样品测定所得的质量分数平均值。

2.4 实际样品的方法验证

为了考察方法的适用性和准确度, 本文采用美国国家标准与技术研究院 (NIST) 研制的生活污泥有证标准物质 (SRM 2585) 进行测试。本实验室该样品中的 TnBP、TCEP、T CPP、TPhP 含量三次结果的平均值分别为 278、786、1407、1117ng/g, 检测结果

均在不确定度范围内。参加协作验证的 9 家实验室对有证标准物检测结果统计见表 6, 所有实验室的检测结果均在接受范围内, 相对误差的绝对值小于 5.35%, 该方法能够适用于实际样品的分析。

3 结论

建立了土壤和沉积物样品中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂的加速溶剂萃取-固相萃取结合 GC-MS 检测的分析方法。方法采用新鲜样品直接提取, 使得有机溶剂能够更很好地与样品颗粒进行接触, 显著提高了 TCEP 的提取效率。采用石墨化碳和氨基硅胶复合填料的固相萃取小柱对样品进行净化, 能够很好地去除沉积物样品中的色素等杂质, 并优化得

表 6 方法正确度统计结果

Table 6 Statistical results of accuracy test for the method.

化合物 Compounds	推荐值 Recommended value (ng/g)	最小测量值	最大测量值	平均测量值	标准偏差 SD (ng/g)	相对误差 RE (%)
		Minimum measurement value (ng/g)	Maximum measurement value (ng/g)	Average measurement value (ng/g)		
TnBP	276±14	267	283	275	4.73	-0.26
TCEP	925±149	781	1044	910	95.9	-1.66
T CPP	1200±350	1018	1407	1257	117	4.78
TPhP	1190±130	837	1228	1126	116	-5.35

出加入一定量的甲苯能够改善固相萃取的洗脱效率, 使得石墨化碳针对有机磷酸酯类化合物作为净化吸附剂更为可行有效。本方法的平均添加回收率为 72.6% ~ 112.9%, 15 种化合物的方法检出限在 0.17 ~ 1.21 ng/g 之间。

9 家实验室对本研究建立的方法进行了比对验

证, 得到结果的重复性和再现性无显著性差异, 表明该方法准确可靠, 能够满足实际样品分析要求。同时采用 NIST 有证标准物质验证了方法的准确度, 结果均在不确定范围内, 表明该方法能够应用于实际样品的检测, 可为有机磷酸酯类阻燃剂的大规模调查研究工作提供技术支撑。

Determination of 15 Organophosphate Ester Flame Retardants in Soils and Sediments by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction

PAN Meng¹, TONG Ling^{1*}, TIAN Qin¹, SONG Shuling²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Command Center of Natural Resource Comprehensive Survey, Beijing 100055, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Directly extracting fresh samples containing an amount of water can improve the extraction efficiency of TCEP.
- (2) The purification column of graphitized carbon black combined NH₂ (GCB-NH₂) has the best purification effect on complex matrix sediment samples.
- (3) The addition of 5% toluene in the elution solvent system can improve the elution efficiency of TCP on GCB.

ABSTRACT

BACKGROUND: Organophosphate ester flame retardants have widely existed in the environment for several years, and long-term exposure will have an impact on human health. Therefore, it is necessary to investigate their pollution level in the environment, and a multi-component, simultaneous and accurate analysis method is the basis of research. The analytical methods still need to be improved in terms of the types of compounds and extraction efficiency. As a result, it is necessary to establish a rapid and accurate method for analyzing multiple types of organophosphate ester flame retardants in soil and sediment.

OBJECTIVES: To establish a rapid and accurate method for the analysis of 15 organophosphate ester flame retardants in soil and sediment.

METHODS: The pretreatment was optimized, including the preparation methods for soil and sediment samples, the extraction solvent and extraction temperature for accelerated solvent extraction (ASE), and various parameters of the purification process. The analysis procedure was as follows: Weigh 10.0g (accurate to 0.01g) of the fresh sample, add an appropriate amount of diatomite, stir evenly, and grind into particles. The samples were transferred to the ASE extraction tank, and a quantity of surrogates (tri-butyl phosphate-D₂₇ and tri-phenyl phosphate-D₁₅) were added. The samples were extracted by ASE with *n*-hexane/acetone (1 : 1, *V/V*). After concentrating the extract to a volume of 2-3mL, the extracts were removed from the water by adding anhydrous sulfuric acid. The purification was carried out using a GCB-NH₂ SPE column. The target compounds were eluted with 10mL eluent solution (5% toluene *n*-

hexane/acetone, 8 : 2, *V/V*). The eluents were concentrated and fixed to 1.0mL by *n*-hexane. The final extracts were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, and the target compounds were quantified by internal standard calibration curve method.

RESULTS: The extraction efficiency of dry and fresh samples was compared. It was found that the fresh samples with a small amount of water were extracted directly with the solvent, making the organic solvent more able to better contact with the sample particles, and significantly improving the extraction efficiency of the target compound. For example, the recovery of TCEP was greater than 90%, which was significantly higher than previous studies of 86%^[33] and 31.2%-48.9%^[39].

The sample was extracted twice using a solvent of *n*-hexane/acetone (1 : 1, *V/V*) at 80°C by accelerated solvent extraction (ASE) to obtain the best extraction effect. The solid phase extraction (SPE) columns of GCB combined NH₂ were used to purify samples. Large amounts of pigments and other small molecule substances such as acids, lipids, alcohols, sugars, steroids were removed by this method. *n*-hexane/acetone (8 : 2, *V/V*) with 5% toluene was selected as the elution solvent. The addition of 5% toluene could enhance the elution TCP from GCB solid-phase extraction column. The solid phase extraction recoveries of the target compound under this condition were between 64.7% and 123.6%.

The linear range of the method was 10-500ng/mL except for TBEP, which ranged from 20 to 500ng/mL. The linear correlation coefficients of the standard curves of all target compounds were greater than 0.9962. The precision experiments results showed that the average recoveries of five spiked levels (2.0, 5.0, 10.0, 50.0, and 500.0ng/g) ranged from 72.6% to 112.9%, and the RSD ranged from 1.6% to 25.3%. The recoveries of surrogates ranged from 84.7% to 114.3%. The method detection limits of 15 target compounds were 0.17-1.21ng/g.

Nine laboratories from different industries were selected to conduct a comparative validation of the method. The testing results of statistical analysis indicated that the repeatability and reproducibility were essentially consistent with no significant differences. In order to investigate the applicability and accuracy of the method, the certified standard material for domestic sludge (SRM 2585) developed by the National Institute of Standards and Technology (NIST) was used for testing. The results of 9 laboratories participating in the collaborative verification were all within the uncertainty range, and the absolute value of the relative error was less than 5.35%, which indicates that this method can be applied to the analysis of actual samples.

CONCLUSIONS: The results show that this method is simple and accurate, and is suitable for the detection of flame retardants in different types of soil and sediment samples. This method can provide technical support for the environmental investigation and research of these organophosphate ester flame compounds.

KEY WORDS: organophosphate ester flame retardants; soil; sediment; gas chromatography-mass spectrometry; accelerated solvent extraction

参考文献

- [1] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 1983-1992.
Wang X W, Liu J F, Yin Y G. The pollution status and research progress on organophosphate ester flame retardants[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(10): 1983-1992.
- [2] Veen I V D, Boer J D. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [3] 季麟, 高宇, 田英. 有机磷阻燃剂生产使用及我国相关环境污染研究现状[J]. *环境与职业医学*, 2017, 34(3): 271-279.

- Ji L, Gao Y, Tian Y. Review on production, application, and environmental pollution of organophosphate flame retardants in China[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2017, 34(3): 271–279.
- [4] 曾铭, 苏小东, 蒋小良, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法研究进展[J]. *化学试剂*, 2013, 35(5): 423–426, 463. Zeng M, Su X D, Jiang X L, et al. Progress of analytical method of organophosphorus flame retardants[J]. *Chemical Reagents*, 2013, 35(5): 423–426, 463.
- [5] 汪素芳, 杨郁, 郭良宏. 有机磷酸酯阻燃剂对赖氨酸脱羧酶活性的抑制效应研究[C]//中国化学会第29届学术年会摘要集——第20分会: 环境与健康, 2014. Wang S F, Yang Y, Guo L H. Structure-dependent inhibition of lysine decarboxylase activity by organophosphate esters[C]//Summary of the 29th Annual Academic Conference of the Chinese Chemical Society—Chapter 20: Environment and Health, 2014.
- [6] Wang Q, Liang K, Liu J, et al. Exposure of Zebrafish embryos/larvae to TDCPP alters concentrations of thyroid hormones and transcriptions of genes involved in the hypothalamic-pituitary-thyroid axis[J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 126: 207–213.
- [7] Liu X, Ji K, Jo A, et al. Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult Zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 134–135: 104–111.
- [8] Farhat A, Crump D, Chiu S, et al. *In ovo* effects of two organophosphate flame retardants—TCPP and TDCPP—On pipping success, development, mRNA expression, and thyroid hormone levels in chicken embryos[J]. *Toxicological Sciences*, 2013, 134(1): 92–102.
- [9] Saboori A M, Lang D M, Newcombe D S. Structural requirements for the inhibition of human monocyte carboxylesterase by organophosphorus compounds[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 1991, 80(3): 327–338.
- [10] Kojima H, Takeuchi S, Itoh T, et al. *In vitro* endocrine disruption potential of organophosphate flame retardants via human nuclear receptors[J]. *Toxicology*, 2013, 314(1): 76–83.
- [11] Zeng X, He L, Cao S, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(8): 1720–1725.
- [12] Li J, Yu N, Zhang B, et al. Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China[J]. *Water Research*, 2014, 54: 53–61.
- [13] Wang R, Tang J, Xie Z, et al. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, North China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 172–178.
- [14] 庄园. 有机磷酸酯阻燃剂在太湖及其周边河流水体中的分布和源解析[D]. 南京: 南京大学, 2015. Zhuang Y. Distribution and sources apportionment of organophosphorus ester flame retardants in water and sediments from Taihu Lake and surrounding rivers[D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- [15] Shi Y, Gao L, Li W, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 1–10.
- [16] He M J, Yang T, Yang Z H, et al. Occurrence and distribution of organophosphate esters in surface soil and street dust from Chongqing, China: Implications for human exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 73(3): 349–361.
- [17] Luo Q, Shan Y, Muhammad A, et al. Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 31752–31761.
- [18] Cao S, Zeng X, Song H, et al. Levels and distributions of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment from Taihu Lake, China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(7): 1478–1484.
- [19] Zheng J, Gao Z, Yuan W, et al. Development of pressurized liquid extraction and solid-phase microextraction combined with gas chromatography and flame photometric detection for the determination of organophosphate esters in sediments[J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(17): 2424–2430.
- [20] Tajima S, Araki A, Kawai T, et al. Detection and intake assessment of organophosphate flame retardants in house dust in Japanese dwellings[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478: 190–199.
- [21] Salamova A, Hermanson M, Hites R A. Organophosphate and halogenated flame retardants in atmospheric particles from a European Arctic site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6133–6140.
- [22] Feng L, Ouyang F, Liu L, et al. Levels of urinary metabolites of organophosphate flame retardants, TDCIPP, and TPHP, in pregnant women in Shanghai[J]. *Journal of Environmental and Public Health*, 2016,

- 9416054.
- [23] Sun Y, Gong X, Lin W, et al. Metabolites of organophosphate ester flame retardants in urine from Shanghai, China[J]. *Environmental Research*, 2018, 164: 507–515.
- [24] Zhao F, Wan Y, Zhao H, et al. Levels of blood organophosphorus flame retardants and association with changes in human sphingolipid homeostasis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8896–8903.
- [25] Ma Y, Jin J, Li P, et al. Organophosphate ester flame retardant concentrations and distributions in serum from inhabitants of Shandong, China, and changes between 2011 and 2015[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(2): 414–421.
- [26] He C, Toms L L, Thai P, et al. Urinary metabolites of organophosphate esters: Concentrations and age trends in Australian children[J]. *Environment International*, 2018, 111: 124–130.
- [27] Yusa V, Ye X, Calafat A M. Methods for the determination of biomarkers of exposure to emerging pollutants in human specimens[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 38: 129–142.
- [28] Ding J, Xu Z, Huang W, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in human placenta in eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 554-555: 211–217.
- [29] Wang Y, Yao Y, Li W, et al. A nationwide survey of 19 organophosphate esters in soils from China: Spatial distribution and hazard assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671(25): 528–535.
- [30] 王润梅. 环渤海主要入海河流有机磷酸酯阻燃剂的初步研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- Wang R M. Preliminary study of organophosphate ester flame retardants in rivers around the Bohai Sea[D]. Beijing: The University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [31] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(10): 904–915.
- [32] 胡晓辉, 仇雁翎, 朱志良, 等. 环境中有机磷酸酯阻燃剂分析方法的研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(12): 2076–2086.
- Hu X H, Qiu Y L, Zhu Z L, et al. Research progress on analytical methods of organophosphate ester flame retardants in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(12): 2076–2086.
- [33] 刘世龙, 张华, 胡晓辉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定沉积物中有机磷酸酯[J]. *分析化学*, 2016, 44(2): 192–197.
- Liu S L, Zhang H, Hu X H, et al. Analysis of organophosphate esters in sediment samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(2): 192–197.
- [34] 刘静, 曾祥英, 于志强, 等. 超声提取/固相萃取测定固体介质中合成麝香及有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(1): 61–67.
- Liu J, Zeng X Y, Yu Z Q, et al. Determination of synthetic musks and organophosphate flame retardants/plasticizers in solid phase by ultrasound-assisted extraction coupled with solid phase extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(1): 61–67.
- [35] Luo Q, Wang S, Sun L, et al. Simultaneous accelerated solvent extraction and purification for the determination of 13 organophosphate esters in soils by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 19546–19554.
- [36] García-López M, Rodríguez I, Cela R. Pressurized liquid extraction of organophosphate triesters from sediment samples using aqueous solutions[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(42): 6986–6993.
- [37] 鹿建霞, 季雯, 马盛韬, 等. 气相色谱/质谱法检测灰尘、土壤和沉积物中有机磷酸酯[J]. *分析化学*, 2014, 42(6): 859–865.
- Lu J X, Ji W, Ma S T, et al. Analysis of organophosphate esters in dust, soil and sediment samples using gas chromatography coupled with mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(6): 859–865.
- [38] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1305: 267–275.
- [39] 陈玫宏, 徐怀洲, 宋宁慧, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中12种有机磷酸酯类化合物[J]. *分析化学*, 2017, 45(7): 987–995.
- Chen M H, Xu H Z, Song N H, et al. Simultaneous determination of 12 kinds of organophosphates in water and sediment by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(7): 987–995.