

固相萃取 / 固相微萃取 - 气相色谱法测定 饮用水中多溴联苯醚

何迎春¹, 王正虹², 李 林^{1,*}, 周倩如²

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400716; 2. 重庆市疾病预防控制中心, 重庆 400042)

摘 要: 目的: 建立固相萃取 / 固相微萃取 - 气相色谱法测定饮用水中多溴联苯醚(BDE-47 和 BDE-99)含量的新方法。方法: 固相萃取 - 气相色谱直接取水样 100mL, 过 LC-C₁₈ 柱, 经正己烷洗脱, 洗脱液于 80℃ 水浴挥干, 异辛烷定容至 1mL, 直接进样 1μL 测定, 该法对 BDE-47 和 BDE-99 的检出限分别为 0.0008 μg/L 和 0.0009 μg/L, 回归方程相关系数分别为 0.9996 和 0.9997, RSD($n=6$)分别为 1.0%~4.9% 和 0.96%~4.4%; 固相微萃取 - 气相色谱直接取水样 10mL 置于 15mL 固相微萃取瓶中, 于 40℃ 条件下固相微萃取吸附 25min 后, 纤维头经风干, 立即进样测定。该法对 BDE-47 和 BDE-99 的检出限分别为 0.0000 μg/L 和 0.0044 μg/L, 回归方程相关系数分别为 0.9996 和 0.9992, RSD($n=6$)分别为 6.7%~11.4% 和 6.0%~10.1%。结果: 随机抽样某市 52 个水样进行检测, 均未检出 BDE-47 和 BDE-99。结论: 建立饮用水中多溴联苯醚固相萃取 / 固相微萃取 - 气相色谱检测的新方法, 两种方法操作简便、快速, 精密度、准确度及回收率均令人满意。

关键词: 固相萃取; 固相微萃取; 气相色谱; 多溴联苯醚; 饮用水

Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Drinking Water by Solid Phase Extraction or Solid-phase Micro-extraction Combined with Gas Chromatography

HE Ying-chun¹, WANG Zheng-hong², LI Lin^{1,*}, ZHOU Qian-ru²

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. Chongqing Center for Disease Prevention and Control, Chongqing 400042, China)

Abstract: Objective: To establish a novel method for determining the contents of polybrominated diphenyl ethers (BDE-47 and BDE-99) in drinking water by solid phase extraction (SPE) or solid phase micro extraction (SPME) combined with gas chromatography (GC). Methods: In the SPE-GC method, 100 mL of water sample was purified by LC-C₁₈ SPE column chromatography through elution with hexane. The eluent was evaporated to dryness in water bath at 80℃, and the remaining residue was re-dissolved with isooctane and made up to 1 mL. Finally, 1 μL of the solution was injected into GC for the determination. The limits of detection (LOD) for BDE-47 and BDE-99 were 0.0008 μg/L and 0.0009 μg/L ($R_{SN}=6$), respectively, the regression equations showed good linearity with a correlation coefficient of 0.9996 and 0.9997, respectively, and the RSDs for 6 replicate determinations were in the range of 1.0%—4.9% and 0.96%—4.4%, respectively. In the SPME-GC method, 10 mL of water sample was placed into a 15-mL SPME bottle and adsorbed by solid-phase micro-extraction for 25 min at 40℃ with a rotation speed of 1150 r/min. Then, the fiber was air-dried, immediately followed by GC analysis. The LODs of the SPME-GC method for BDE-47 and BDE-99 were 0.0000 μg/L and 0.0044 μg/L ($R_{SN}=6$), respectively, the linear correlation coefficients were 0.9996 and 0.9992, respectively, and the RSDs for 6 replicate determinations varied in the range of 6.7%—11.4% and 6.0%—10.1%, respectively. Results: BDE-47 and BDE-99 were undetected in 52 samples randomly collected from a certain city. Conclusion: Both analytical methods are characterized by simplicity, rapidity, high precision, good accuracy and satisfactory recovery rate.

Key words: solid phase extraction; solid phase micro-extraction; gas chromatography; polybrominated diphenyl ethers; drinking water

中图分类号: R282.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)08-0236-05

收稿日期: 2011-04-24

作者简介: 何迎春(1985—), 男, 硕士, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: jl2641@126.com

* 通信作者: 李林(1957—), 男, 研究员, 本科, 研究方向为食品安全与质量。E-mail: lilinlqc@163.com

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种性能优良的溴代阻燃剂,目前广泛应用于电子电气产品、塑料制品和室内装饰材料中,因其高检出率、高毒性、持久性和蓄积性成为学者们的研究热点。环境中PBDEs主要来源于生产和制造PBDEs的工厂、电子产品、工业废水、生活垃圾及医院或其他机构塑料类制品等。PBDEs研究主要集中在土壤或沉积物^[1-2]、环境水源^[3-4]、生物体^[5-6]、人体^[7-8]、血液^[9]、母乳^[10]、牛奶^[5,9]、空气^[11]等。环境水样前处理方法有固相萃取(solid phase extraction, SPE)^[12]、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)^[13-14]、分散液相微萃取法(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)^[12,15]、搅拌子吸附萃取法(stir bar sorptive extraction, SBSE)^[16]等。PBDEs主要的检测方法有气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法^[17-20], 该法一般需配备NCI离子源, 价格昂贵; 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)法^[15,21]对PBDEs灵敏度不理想。目前我国还没有饮用水中多溴联苯醚的卫生标准和检测标准。本实验拟建立一种操作快速、简便, 回收率和精密度较为理想的饮用水中PBDEs检测方法, 既为制定国家卫生标准的建立提供参考, 也便于各级监测机构对饮用水中PBDEs污染进行调查工作, 预防饮用水受到污染而引发的中毒事件。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

多溴联苯醚标准品(BDE-47、BDE-99, 50 $\mu\text{g/mL}$) 美国 Accustandard 公司; 异辛烷(色谱纯) 美国 Tedia 公司; 二氯甲烷(色谱纯) 美国 Sigma 公司; 甲醇、乙腈、正己烷(色谱纯) 天津市四友精细化学品有限公司; 环己烷(色谱纯) 天津市光复精细化工研究所; 丙酮(色谱纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氯化钠(优级纯) 天津光复科技发展有限公司。

1.2 仪器与设备

7890A 气相色谱仪[配有微池电子捕获检测器(μECD)] 美国 Agilent 公司; 固相萃取仪、SupelcleanTM LC-C₁₈ 柱(6mL, 500g) 固相萃取柱、PDMS(厚度 100 μm) 美国 Supelco 公司; 数字型磁力加热搅拌装置(PC-420D) 美国 Corning 公司; HWS28 型电热恒温水浴锅 上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

随机抽取某市自来水样品 17 个、二次供水样品 17 个、市售矿泉水样品 14 个、桶装水样品 2 个、管材浸泡水样品 2 个共 52 个样品, 其中自来水和二次供水采样于某市区部分宾馆、酒店、饭店、血站; 矿泉水购

自某市区超市; 桶装水为实验室自制三级水; 管材浸泡水为水样于实验室利用 PPR 管浸泡 24h 后测定。

1.3.2 色谱条件

SPE-GC 色谱条件: 色谱柱: J&W HP-5 毛细管柱(30m \times 0.32mm, 0.25 μm); 升温程序: 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1min, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3min; 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 载气(N_2)流速: 2.5mL/min; 进样量: 1 μL ; 不分流进样; 检测器温度: 290 $^{\circ}\text{C}$; 尾吹气流量(N_2): 30mL/min。

SPME-GC 色谱条件: 解吸温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 手动进样; 其他同 SPE-GC 色谱条件。

1.3.3 样品前处理

SPE-GC 前处理: 水样直接取 100mL, 过 LC-C₁₈ 柱, 正己烷洗脱, 洗脱液于 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴挥干, 异辛烷定容至 1mL, 直接进样 1 μL 测定; SPME-GC 前处理: 水样直接取 10mL 置于 15mL 固相微萃取瓶中, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 SPME 吸附 25min 后, 纤维头经风干, 立即进样测定。

1.3.4 标准曲线(工作曲线)的绘制

SPE-GC: 分别准确取 BDE-47 和 BDE-99 50 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液适量配制成 0.0、1.0、10.0、50.0、100.0、500.0、1000.0 $\mu\text{g/L}$, 每个质量浓度平行测定 3 次, 以质量浓度为 X 轴, 峰面积均值为 Y 轴, 绘制标准曲线; SPME-GC: 分别准确取 BDE-47 和 BDE-99 50 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液适量配制成 0.0、10.0、20.0、50.0、100.0、500.0、1000.0ng/L, 每个质量浓度平行测定 3 次, 以质量浓度为 X 轴, 峰面积平均值为 Y 轴, 绘制工作曲线。

2 结果与分析

2.1 SPE 样品前处理条件优化

2.1.1 洗脱剂种类与体积选择

PBDEs 极性介于非极性到中等极性之间, 根据相似相容原理, 选择从非极性到极性 7 种不同洗脱剂, 即环己烷、正己烷、二氯甲烷-正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈、甲醇, 该条件下采用二氯甲烷 2mL + 甲醇-水(1:1, V/V)5mL 活化; 流速约 20 滴/min 进行加标回收率实验, 结果表明正己烷作为洗脱剂洗脱效率高于其他 6 种洗脱剂。

从 1~5mL 检验洗脱剂的洗脱效果, 结果显示 2mL 洗脱剂就能将吸附于 SPE 柱填料上的目标物洗脱。

2.1.2 活化剂种类与体积选择

以正己烷为洗脱剂, 流速约 20 滴/min, 对二氯甲烷 2mL + 甲醇-水(1:1)5mL、甲醇 7mL、二氯甲烷 2mL + 甲醇-水(2:1) 5mL、二氯甲烷 2mL + 甲醇-水(3:2) 5mL、甲醇-水(2:1)7mL、甲醇-水(3:2)7mL、二氯甲烷 7mL、二氯甲烷 2mL + 甲醇 5mL 8 种活化剂配比进行选择, 结果表明: 二氯甲烷+甲醇回收率效果优于其他 7 种活化

剂,因此选择二氯甲烷(2mL)+甲醇(5mL)作为活化剂。

活化剂一般用量在10mL以下,过多将降低回收率。本实验分别以二氯甲烷1mL+甲醇3mL、二氯甲烷2mL+甲醇5mL和二氯甲烷3mL+甲醇7mL 3种混合比例对SPE柱活化。结果显示,二氯甲烷2mL+甲醇5mL活化效果最好。

2.1.3 SPE柱流速优化

流速直接影响待测物洗脱效率,流速过快目标物与SPE填充材料没有充分作用,洗脱效果较差;流速过慢,导致作用时间过长,无法洗脱待测物,所以必须选择合适的流速来保证最佳洗脱效果。采用Supelco固相萃取仪来进行SPE实验,由于流速不能全自动控制,只能手动控制流速。实验表明,约30滴/min流速对BDE-47和BDE-99洗脱效果最佳。

2.2 SPME前处理条件优化

2.2.1 SPME解吸温度及时间优化

固相微萃取解吸温度直接影响纤维头吸附的目标物解吸是否彻底,温度过低解吸不完全,过高可能超过纤维头的最高温度,导致纤维萃取头使用寿命大大缩短。选择250~280℃,根据峰面积与解吸温度的相关性来选择解吸温度,SPME其他条件:萃取温度常温(21℃)、萃取时间20min、转速1150r/min、解吸时间3min。从250~270℃BDE-47和BDE-99灵敏度显著升高,270~275℃BDE-47和BDE-99灵敏度没有显著变化,至280℃达最高值。另外PDMS萃取头最高承受温度为280℃,如果纤维头温度过高,将显著缩短萃取头使用寿命,所以应该选择低于280℃的解吸温度。因此选择270℃作为解吸温度。

PBDEs解吸一般在前3min完成。本研究选择1~5min范围,根据BDE-47和BDE-99在此范围的峰面积来选择最短最适合的解吸时间,其他条件:解吸温度270℃、萃取温度常温(21℃)、萃取时间20min、转速1150r/min。在3min左右目标物解吸已经比较完全,在此后4~5min峰面积没有显著增加,因此本实验选择3min解吸。

2.2.2 SPME萃取温度及时间优化

固相微萃取与温度之间存在明显正相关,一般随萃取温度升高,待测物峰面积都有升高。本实验选择常温(21℃)、30、40、50℃检验BDE-47和BDE-99峰面积随萃取温度变化情况。SPME其他条件:解吸温度270℃、解吸时间3min、萃取时间20min、转速1150r/min;随温度的升高,BDE-47和BDE-99灵敏度显著升高,在40~50℃达到较高的响应值,介于在50℃时没有明显高于40℃时BDE-47和BDE-99的峰面积,因此选择萃取温度为40℃。

SPME是一个动态萃取过程,随纤维萃取头毛细管浸入试样中,试样中目标待测物不断萃取到纤维头中。选择0~35min来考察纤维头的萃取效果,其他条件:解吸温度270℃、解吸时间3min、萃取温度40℃、转速1150r/min、在0~25min范围内BDE-47和BDE-99峰面积显著升高,随时间进一步增加至30、35min它们各自峰面积没有明显变化。综合考虑,选择萃取时间为25min。

2.2.3 SPME转速优化

通常搅拌子转速对待测物峰面积有极为显著的影响,选择转速0~1150r/min来优化最佳转速,其他条件:解吸温度270℃、解吸时间3min、萃取温度40℃、萃取时间25min。在转速500r/min时BDE-47和BDE-99灵敏度十分低,随转速的增加它们各自的峰面积灵敏度明显提升,至1150r/min达到最大值。由于选择的磁力搅拌器最大转速为1150r/min,并有研究证明,转速高于1500r/min重复性不理想,故本实验转速选择1150r/min。

2.2.4 SPME离子强度(盐)影响实验

固相微萃取通常在加入盐的情况下有利于待测物的萃取。有研究显示,NaCl添加量在4%以下对萃取效率没有影响^[13]。本研究选择0~30% NaCl加入量来考察PBDEs萃取效率(峰面积变化)是否受离子强度的影响。随离子强度剂(NaCl)加入量的增加,BDE-47和BDE-99峰面积明显降低,即NaCl的加入会大大降低BDE-47和BDE-99的响应,具体机理还待进一步研究。本实验过程中选择不加盐(NaCl)。

2.2.5 助溶剂甲醇加入量对萃取效率的影响

表1 多溴联苯醚的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和RSD值

Table 1 Linear range, regression equation, correlation coefficient, limit of detection (LOD) and relative standard deviation (RSD) for BDE-47 and BDE-99

方法	多溴联苯醚	线性范围/(μg/L)	回归方程	相关系数(r)	检出限/(μg/L)	RSD/% (n=6)
SPE-GC	BDE-47	0~1000.0	$y = 355.5x + 265.67$	0.9996	0.0008	1.0~4.9
	BDE-99	0~1000.0	$y = 248.7x - 34.832$	0.9997	0.0009	0.96~4.4
SPME-GC	BDE-47	0~1.0	$y = 102.57x + 750.6$	0.9996	0.000	6.7~11.4
	BDE-99	0~1.0	$y = 118.62x + 308.2$	0.9992	0.0044	6.0~10.1

有研究显示甲醇的加入会使萃取效率明显提高, 本实验选择从0~30% 分别加入不同量甲醇, 根据 BDE-47 和 BDE-99 峰面积与甲醇加入量的关系来确定甲醇加入量。随甲醇量加入的增加, BDE-47 和 BDE-99 峰面积明显降低, 与已有研究结果不符, 所以本实验选择不加助溶剂。

2.3 标准品的色谱测定

采用 SPE-GC 法、SPME-GC 法分离测定 BDE-47 和 BDE-99, 标准样品色谱见图 1。

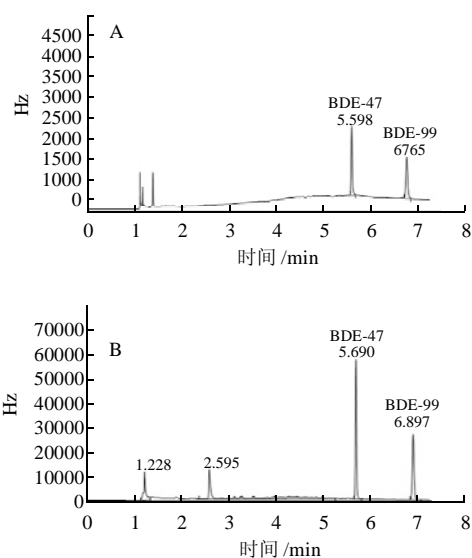


图1 BDE-47 和 BDE-99 标准 SPE-GC(A)和 SPME-GC 色谱图(B)
Fig.1 SPE-GC and SPME-GC chromatograms of mixed BDE-47 and BDE-99 standards

2.4 标准曲线(工作曲线)、回归方程、相关系数、检出限、RSD

在最佳条件下, 对加标样品进行测定, 绘制标准曲线结果见表 1。

SPE-GC 法测定结果表明: BDE-47 和 BDE-99 在 0~1000.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内呈良好的线性关系, 线性相关系数分别为 0.9996、0.9997; 检出限(水样取 100mL)分别为 0.0008、0.0009 $\mu\text{g/L}$ ($R_{\text{SN}} = 6$); RSD($n = 6$)分别为 1.0%~4.9%、0.96%~4.4%。

SPME-GC 法测定结果表明: BDE-47 和 BDE-99 在 0~1.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内呈良好的线性关系, 线性相关系数分别为 0.9996、0.9992; 检出限(水样取 10mL)分别为 0.0008、0.0044 $\mu\text{g/L}$ ($R_{\text{SN}} = 3$); RSD($n = 6$)分别为 6.7%~11.4%、6.0%~10.1%。

2.5 加标回收实验

由表 2 可见, 对矿泉水样进行加标 0.02、0.1、0.5 $\mu\text{g/L}$ 的 SPE-GC 法加标实验, 各测定 6 次, 该法 BDE-47 和 BDE-99 回收率分别为 91.5%~103.0%、90.7%~102.0%。对矿泉水样进行加标 1、10、50 $\mu\text{g/L}$ 的 SPME-

GC 法加标实验, 各测定 6 次, 该法 BDE-47 和 BDE-99 回收率分别为 81.1%~91.8%、82.0%~94.8%。

表 2 回收率实验

Table 2 Results of recovery tests

方法	本底值 / ($\mu\text{g/L}$)	加标物质	加标量 / ($\mu\text{g/L}$)	平均测量峰面积	加标回收率 / %
SPE-GC	< 0.0008(检出限)	BDE-47	1	816.2	81.1
	< 0.0009(检出限)	BDE-99	1	1652.5	82.0
	< 0.0008(检出限)	BDE-47	10	3111.7	85.2
	< 0.0009(检出限)	BDE-99	10	3537.0	84.1
	< 0.0008(检出限)	BDE-47	50	16207.1	91.8
	< 0.0009(检出限)	BDE-99	50	16588.6	94.8
SPME-GC	< 0.0008(检出限)	BDE-47	0.02	4015.7	91.5
	< 0.0044(检出限)	BDE-99	0.02	4144.6	90.7
	< 0.0008(检出限)	BDE-47	0.1	11450.8	92.4
	< 0.0044(检出限)	BDE-99	0.1	9073.1	93.7
	< 0.0008(检出限)	BDE-47	0.5	59536.5	103.0
	< 0.0044(检出限)	BDE-99	0.5	62201.8	102.0

2.6 实样测定

随机抽取 52 个水样按照 SPE 前处理和 SPME 前处理方法进行处理后, 分别采用 SPE-GC 和 SPME-GC 检测 BDE-47 和 BDE-99 含量, 两种方法均没有检出 BDE-47 和 BDE-99。

3 结 论

3.1 本实验采用 SPE/SPME-GC- μECD 测定饮用水中 BDE-47 和 BDE-99 含量, 两种方法均具有良好线性、回收率和精密度, 干扰实验结果显示不存在干扰。

3.2 采样嘉陵江上、中、下游源水, 利用两种方法测定其中 PBDEs 含量, 干扰实验结果显示不存在其他杂质干扰, 且均未检出 BDE-47 和 BDE-99, 表明嘉陵江水源目前没有受到 PBDEs 污染。加标回收率结果显示良好回收率, 因此两种方法均可用于源水中 BDE-47 和 BDE-99 的测定。

3.3 实验发现玻璃容器对 PBDEs 存在显著吸附作用。

参考文献:

- [1] WANG Jing, MA Yunjuan, CHEN Shejun, et al. Brominated flame retardants in house dust from e-waste recycling and urban areas in South China: implications on human exposure[J]. Environment International, 2010, 36(6): 535-541.
- [2] YUSA V, PARDO O, PASTOR A, et al. Optimization of a microwave-assisted extraction large-volume injection and gas chromatography-ion trap mass spectrometry procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in sediments[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 557(1/2): 304-313.
- [3] FONTANA A R, MARIA F, SILVA M F, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(20): 4339-

- 4346.
- [4] FONTANALS N, BARRI T, BERGSTROM S, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in environmental waters using hollow-fiber microporous membrane liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1133(1/2): 41-48.
- [5] GOMARA B, GARCIARUIZ C, GONZALEZ M J, et al. Fractionation of chlorinated and brominated persistent organic pollutants in several food samples by pyrenyl-silica liquid chromatography prior to GC-MS determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 565(2): 208-213.
- [6] FUJITA H, HONDA K, HAMADA N, et al. Validation of high-throughput measurement system with microwave-assisted extraction, fully automated sample preparation device, and gas chromatography-electron capture detector for determination of polychlorinated biphenyls in whale blubber[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(8): 1069-1078.
- [7] GOMARA B, HERRERO L, GONZALEZ M J. Feasibility of electron impact and electron capture negative ionization mass spectrometry for the trace determination of tri- to decabrominated diphenyl ethers in human samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597(1): 121-128.
- [8] COVACI A, VOORSPOELS S. Optimization of the determination of polybrominated diphenyl ethers in human serum using solid-phase extraction and gas chromatography-electron capture negative ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2005, 827(2): 216-223.
- [9] TAKASUGA T, SENTHILKUMAR K, TAKEMORI H, et al. Impact of fermented brown rice with *Aspergillus oryzae* (FEBRA) intake and concentrations of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in blood of humans from Japan[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 795-811.
- [10] BORDAJANDIL, ABAD E, JOSEGONZALEZ M. Occurrence of PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and DDTs in Spanish breast milk: enantiomeric fraction of chiral PCBs[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 567-575.
- [11] SJTKLIN A, CARLSSON H, THURESSON K, et al. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(3): 448-454.
- [12] LIU Xiujuan, LI Jianwang, ZHAO Zhixu, et al. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination for polybrominated diphenyl ethers in different environmental matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(12): 2220-2226.
- [13] WANG Junxia, JIANG Dongqing, GU Zhiyuan, et al. Multiwalled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1137(1): 8-14.
- [14] MONTES R, RODRIGUES I, RUBI E, et al. Suitability of polydimethylsiloxane rods for the headspace sorptive extraction of polybrominated diphenyl ethers from water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143(1/2): 41-47.
- [15] LI Yanyan, WEI Guohui, HU Jia, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 615(1): 96-103.
- [16] LLORCAPORCEL J, MARTINEZSANCHEZ G, LVAREZ B, et al. Analysis of nine polybrominated diphenyl ethers in water samples by means of stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chim Acta*, 2006, 569(1/2): 113-118.
- [17] LCPEZ P, BRANDSMA S A, LEONARDS P E G, et al. Methods for the determination of phenolic brominated flame retardants, and by-products, formulation intermediates and decomposition products of brominated flame retardants in water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 334-345.
- [18] TOLLBACK P, BJORKLUND J, OSTMAN C. Large-volume programmed-temperature vaporiser injection for fast gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 991(2): 241-253.
- [19] KORYTAR P, COVACI A, LEONARDS P E, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1100(2): 200-207.
- [20] SANCHEZ A J, BONET J, VELASCO G, et al. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a municipal wastewater treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(13): 4157-4167.
- [21] FRANSCICO V, AMPARO R G, SIGBRITT K. Microwave-assisted extraction for qualitative and quantitative determination of brominated flame retardants in styrenic plastic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE)[J]. *Talanta*, 2009, 78(1): 33-39.