

沉积物中多溴联苯醚的测定*

陈社军 麦碧娴** 曾永平 罗孝俊 向同寿 傅家谟 盛国英

(中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

摘 要 采用索氏抽提、多层硅胶氧化铝复合柱净化和 GC-NCI-MS 检测对沉积物中的多溴联苯醚 (PBDEs) 进行定量分析, 以建立沉积物中多溴联苯醚的分析方法. 指示物回收率为 69.1%—118.3%, 绝大多数目标化合物的回收率为 65%—114%, 沉积物样品的平均标准偏差为 12.7%.

关键词 多溴联苯醚, 沉积物, 检测, GC-NCI-MS.

多溴联苯醚 (PBDEs) 是一种广泛使用的阻燃剂^[1]. 多溴联苯醚具有疏水性、持久性和生物富集性^[2], 易吸附于大气颗粒和沉积物中. 因此, 对环境中 PBDEs 的相关研究显得十分必要. 对环境中 PBDEs 的测定国外已有一些研究, 但仍需进一步提高^[3], 并且 PBDEs 同系物组成不同分析方法也有所不同^[3].

本研究使用索氏抽提、多层硅胶氧化铝复合柱净化和 GC-NCI-MS 检测, 对沉积物中 PBDEs 进行定量分析, 建立了一种对沉积物中 PBDEs 的检测方法.

1 分析方法

1.1 实验材料

PBDEs 混合标样 (Accustandards, USA): 三溴联苯醚 BDE28 (IUPAC 命名), 四溴联苯醚 BDE47, BDE66, 五溴联苯醚 BDE85, BDE99, BDE100 和六溴联苯醚 BDE138, BDE153, BDE154; 七溴联苯 BDE183, 十溴联苯醚 BDE209. 内标:¹³C-PCB208, 回收率标样:¹³C-PCB141, PCB209 (Cambridge Isotope Laboratories).

1.2 样品处理

沉积物样品在 -20℃ 冷冻干燥 24h, 然后研磨, 过 75 目筛, 贮存在棕色磨口瓶中, 避光保存. 用丙酮/正己烷 (1:1) 混合溶剂对约 10g 沉积物样品进行索氏抽提 48h, 抽提前样品中加入回收率指示物¹³C-PCB141 (20μl × 1μg · ml⁻¹), PCB209 (20μl × 0.5μg · ml⁻¹), 并在底瓶中加入铜片用于脱硫. 将抽提液旋转蒸发浓缩至 1—2ml, 加 10ml 正己烷进行溶剂转换, 再旋转蒸发至 1—2ml, 然后过多层硅胶氧化铝复合柱. 依次用 30ml 的正己烷、60ml 的 1:1 混合的正己烷-二氯甲烷淋洗. 淋洗液旋转蒸发浓缩至 1ml, 转入 1.8ml 的小瓶中, 柔和 N₂ 吹至 200μl 于正己烷中. 仪器分析前添加内标 (10μl × 200ng · ml⁻¹).

1.3 仪器分析

岛津气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu GCMS-QP2010), 负化学电离 (NCI), 色谱柱为 DB-XLB (30m × 0.25mm × 0.25μm, J&W Scientific). 升温程序: 从 110℃ (1 min) 以 8℃ · min⁻¹ → 180℃ (1 min), 以 2℃ · min⁻¹ → 240℃ (5 min), 以 2℃ · min⁻¹ → 280℃ (25 min), 以 5℃ · min⁻¹ → 290℃ (13min). 其它条件: 载气为高纯氮, 反应气为甲烷; 柱流速为 1.0ml · min⁻¹, 离子源温度 200℃, 界面温度 280℃, 进样量 1μl, 无分流进样; 对 BDE209 的分析采用另一根短色谱柱 (12.5m, CP-Sil 13 CB, Varian), 升温程序: 从 110℃ 以 8℃ · min⁻¹ → 300℃ (20min), 柱流速为 1.5ml · min⁻¹, 无分流高压进样. 扫描离子: 三溴—七溴联苯醚为 m/z = 79, 81; 十溴联苯醚为 m/z = 79, 81, 486.7 和 488.7; 回收率指示物¹³C-PCB141 为 m/z = 372, 374, PCB209 为 m/z = 498, 500; 内标¹³C-PCB208

2004 年 10 月 1 日收稿.

* 973 项目 (2003CB415002), 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX3-SW-429), 广东省自然科学基金项目 (04002139).

** 通讯联系人: naneymai@gig.ac.cn.

为 $m/z = 476, 478$.

2 PBDEs 分析

按设定的仪器参数和分析条件 (GC-NCI-MS) 得到良好的分离效果, PBDEs 的保留时间随着溴数量的增加而增加 (图 1). 三溴一七溴联苯醚的特征离子为 $m/z 79, m/z 81$ ($[\text{Br}]^-$), 两者强度为 1:1; BDE209 为 $m/z = 79, 81, 486.7$ 和 488.7 ($[\text{M} - \text{C}_6\text{Br}_5]^+$), 486.7 和 488.7 为主峰.

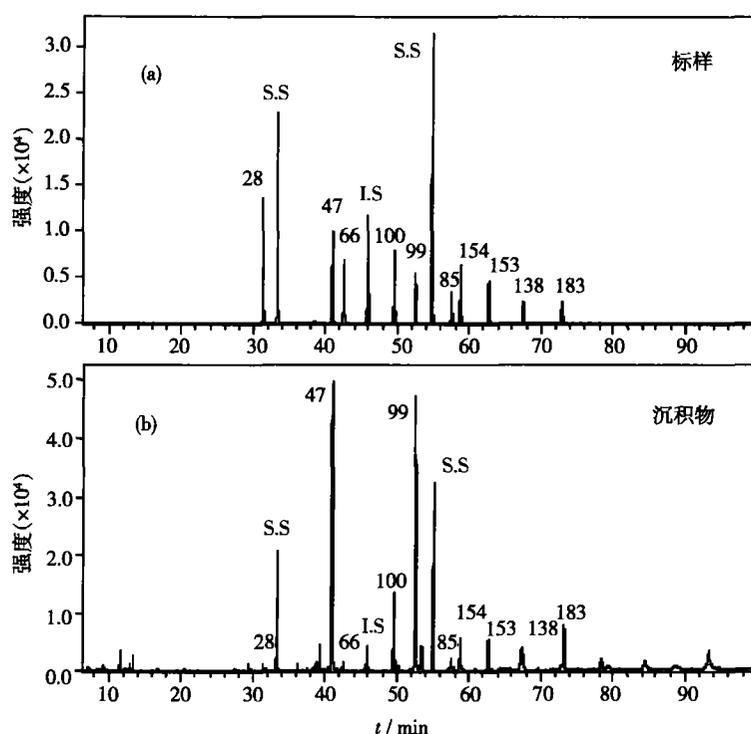


图 1 低溴联苯醚 GC-NCI-MS 色谱图 (DB-XLB: 30m × 0.25mm × 0.25 μ m)

Fig. 1 GC-NCI-MS chromatograms of lower brominated BDEs (DB-XLB, 30m × 0.25mm × 0.25 μ m)

负化学电离 (NCI) 对 PBDEs 有很高的灵敏度, 但是 NCI 对 PBDEs 的选择性相对较低, 因为除 BDE209 之外, 三溴一七溴联苯醚的特征离子仅为 79 和 81, 因此, 检测过程可能会出现其它含溴化合物对 PBDEs 的干扰 (共溢出). GC-MS-EI (电子轰击电离) 检测的是与化合物结构相关的碎片峰, 可以避免其它含溴化合物对 PBDEs 可能的干扰, 因此, 用 NCI 和 EI 结合可以对 PBDEs 更加准确的定性. 但相对于 NCI 来说, EI 灵敏度较低, 并且可能受到 PCBs 的干扰, 本实验采用 NCI 对 PBDEs 进行分析.

对 PBDEs 的定量采用了 6 个浓度系列, 对每个目标化合物用内标法建立校正曲线, 由公式 (1) 得到每个目标化合物的校正因子 K_x , 再由公式 (2) 得到样品中每个目标化合物的浓度 $C_{\text{sam},x}$. 公式中, A 代表峰面积, C 代表浓度, i 代表内标, x 代表目标化合物, std. 代表标样, sam. 代表样品. 低溴 PBDEs 定量用 $m/z = 79$ 色谱峰, BDE209 用 $m/z = 486.7$, 曲线拟合度 (R^2) > 0.992 .

$$A_{\text{std},i}/C_{\text{std},i} = K_x(A_{\text{std},x}/C_{\text{std},x}) \quad (1)$$

$$A_{\text{sam},i}/C_{\text{sam},i} = K_x(A_{\text{sam},x}/C_{\text{sam},x}) \quad (2)$$

3 仪器检测限和方法检测限

仪器检测限定义为 3 倍信噪比 ($3 \times S/N$), 低溴联苯醚为 0.05—0.2ng, BDE209 为 2ng; 方法检测限: 基于 10g 沉积物 (定容 200 μ l), 低溴联苯醚为 5—20 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, BDE209 为 200 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$.

4 空白试验

方法空白是用来控制整个实验流程中是否有人为或环境因素带来的污染。在两个方法空白中仅 BDE47 和 BDE99 被检测出, 分别为 0.24ng, 0.47ng 和 0.21ng, 0.54ng, 远低于样品中的含量, BDE209 也有检出, 其检出量低于仪器检测限 (2ng)。

空白加标 (溶剂、包样滤纸加目标化合物及回收率指示物) 用来控制实验过程的准确性, 基质加标 (沉积物加入标样后平衡 12h) 是考虑基质在抽提过程中对目标化合物的影响, 同时也用来控制整个实验过程的准确性。在运行基质加标时, 同时运行基质本身样品, 计算回收率时扣除基质本身的含量。表 1 列出了空白加标和基质加标的实验结果。空白加标 (SB1、SB2、SB3) 中目标化合物的回收率为 61.8%—114.2%, 基质加标 (SM1, SM2, SM3) 中目标化合物的回收率为 58.7%—103.6%, 目标化合物的回收率绝大多数为 65%—114%; 回收率指示物标样的回收率为 69.1%—118.3%。

表 1 空白加标和基质加标的回收率及相对标准偏差 (%)

Table 1 Recoveries and relative standard deviations of spiked blanks and spiked matrices (%)

化合物	SB1	SB2	SB3	RSD	SM1	SM2	SM3	RSD
BDE28	108.8	96.0	93.8	8.1	65.4	68.9	91.2	18.6
BDE47	104.1	114.2	101.4	6.2	103.6	72.2	87.7	17.9
BDE66	111.3	100.8	90.4	10.4	63.0	74.3	87.1	16.1
BDE100	102.4	88.2	93.2	7.6	67.8	69.8	81.7	10.3
BDE99	98.4	100.9	102.1	1.9	101.7	78.4	84.7	13.7
BDE85	102.5	90.8	83	10.7	58.7	71.7	76.0	13.1
BDE154	92.1	76.8	77.3	10.6	80.2	76.4	70.0	6.8
BDE153	90.0	79.3	75.7	9.1	76.4	78.8	65.4	9.7
BDE138	92.8	81.3	71.4	13.1	71.1	72.4	64.3	6.3
BDE183	82.6	73.0	61.8	14.4	62.5	80.3	62.0	15.3
BDE209	71.2	67.6	66.4	3.7	69.8	77.6	65.8	8.4
¹³ C-PCB141	109.2	118.3	105.5	5.9	86.4	74.8	99.6	14.3
PCB209	69.1	110.3	78.5	25.1	75.6	97.5	91.1	12.8

5 沉积物平行样

选取了东江 (D1, D2) 和珠江 (Z1, Z2) 的两组沉积物平行样品对其进行 PBDEs 的分析, 表 2 列出了分析结果。回收率指示物的回收率 83.8%—112.2%, 平均 102.0%; 绝大多数目标化合物呈现良好的重复性 (平均 RSD = 12.7%)。

表 2 沉积物平行样分析结果的重现性和回收率

Table 2 PBDEs concentrations and surrogate recoveries in duplicate sediments

化合物	D1/ng · g ⁻¹	D2/ng · g ⁻¹	RSD/%	Z1/ng · g ⁻¹	Z2/ng · g ⁻¹	RSD/%
BDE28	0.23	0.21	6.6	0.3	0.29	1.5
BDE47	10.9	9.81	7.9	2.86	2.61	6.6
BDE66	0.44	0.39	8.3	0.29	0.24	15.2
BDE100	3.67	3.21	9.5	0.39	0.44	8.5
BDE99	17.6	15.25	10.5	3.29	3.74	9.1
BDE85	1.43	1.21	11.9	0.49	0.67	21.1
BDE154	1.83	1.47	15.5	0.45	0.4	8.4
BDE153	2.35	1.98	12.2	1.29	1.07	13.4
BDE138	4.45	2.37	43.3	0.4	0.35	9.7
BDE183	0.55	0.75	20.6	2.03	1.36	27.9
BDE209	21.3	22.2	3.1	1338.8	1156.9	10.3
回收率指示物	回收率/%		RSD/%	回收率/%		RSD/%
¹³ C-PCB141	112.2	105.7	4.2	110.1	83.8	19.2
PCB209	120.3	96.6	15.5	102.4	84.6	13.5

6 BDE209 的分析

由于 BDE209 可能会在紫外光下光解, 因此在分析的过程中应尽可能避光, 样品的保存应使用棕色瓶. 由于采用常规色谱柱子对 BDE209 的 GC-MS 分析需要很长时间, 采用与三溴—七溴联苯醚相同的时间 (180min). 因此, 实验采用短色谱柱对 BDE209 进行单独的 GC-MS 检测, 并采用高压进样以缩短时间 (图 2). 推荐采用 $\leq 15\text{m}$ 的色谱柱.

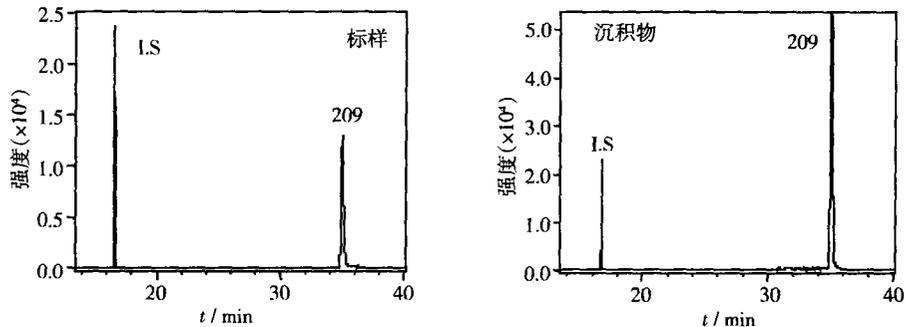


图 2 BDE209 的 GC-NCI-MS 色谱图 (CP-Sil 13 CB, Varian)

Fig. 2 GC-NCI-MS chromatograms of BDE209 (CP-Sil 13 CB, Varian)

参 考 文 献

- [1] Rahman H, Langford K H, Scrimshaw M D, Polybrominated Diphenyl Ethers Flame Retardants. *Science of the Total Environment*, 2001, **275**: 1—17
- [2] Zegers B N, Lewis W E, Booij K et al. , Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 3803—3807
- [3] De Bore J, Cofino W P, First World - Wide Interlaboratory Study on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Chemosphere*, 2002, **46**: 625—633
- [4] Eljarrat E, de la Cal A, Potential Chlorinated and Brominated Interferences on the Polybrominated Diphenyl Ether Determinations by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2003, **1008**: 181—192

DETERMINATION OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) IN SEDIMENTS

CHEN She-jun MAI Bi-xian EDDY Y Zeng LUO Xiao-jun
XIANG Tong-shou FU Jia-mo SHENG Guo-ying

(State key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640)

ABSTRACT

A method for the determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments was developed. The method based on Soxhlet extraction, multilayer silica and alumina column for clear-up and GC-NCI-MS for final determination. Satisfactory recoveries and replicabilities were obtained. The recoveries of surrogates and the target compounds ranged from 79.6%—118.3% and 61.8%—114.2%, respectively, and the average relative standard deviations (RSD) for the replicate analyses of PBDEs in two sediment samples were 12.7%.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers, sediment, determination.