

# GCMS 同位素内标法测定土壤中多溴二苯醚

## GCMS-550

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了土壤中 8 种多溴二苯醚的测定方法。土壤样品加硅藻土研磨成流沙状，加入  $^{13}\text{C}$  同位素提取内标，经萃取、浓缩、更换溶剂、净化后加入  $^{13}\text{C}$  同位素进样内标、浓缩定容后上机进行分析，内标法进行定量。实验结果显示：在 2~100  $\mu\text{g/L}$ （BDE-209 浓度为 20~1000  $\mu\text{g/L}$ ）浓度范围内校准曲线线性良好，相对响应因子的  $\text{RSD}\% < 5.50\%$ 。次低浓度点标液连续进样 6 次，峰面积  $\text{RSD}\%$  范围在 5.15~7.42% 之间，精密度优良。加标实验中，加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/kg}$ （BDE-209 浓度为 5  $\mu\text{g/kg}$ ），各组分加标回收率在 97.96~133.56% 之间。本方法使用  $^{13}\text{C}$  标记的同位素内标定量，准确可靠，可用于土壤中多溴二苯醚的测定。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 土壤 多溴二苯醚

### 技术特点：

- ❖ 使用  $^{13}\text{C}$  标记的多溴二苯醚作内标，定量准确可靠。
- ❖ 采用 SIM 方式采集，能有效去除干扰杂质，提高检测灵敏度。

多溴二苯醚（Poly Brominated Diphenyl Ethers，简称 PBDEs），也叫多溴联苯醚，是一系列含溴原子的芳香族化合物，根据苯环上溴原子的个数和位置的不同，PBDEs 总共有 209 种异构体。

PBDEs 因其独特的结构性质，最大的用途是作为阻燃剂，在产品制造过程中添加到复合材料中，以提高产品的防火性能。研究表明，PBDEs 具有和 PCBs（多氯联苯）类似的神经毒性，会对肝脏和神经系统的发育造成毒害，同时干扰甲状腺内分泌，可能致癌或引

起生物性别错乱。PBDEs 是一类环境中广泛存在的全球性有机污染物，由于其具有环境持久性，远距离传输，生物可累积性及对生物和人体具有毒害效应等特性，已被列入《斯德哥尔摩公约》。

本文参考《HJ 952-2018 土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 建立了土壤中 8 种 PBDEs 的测定方法。该方法定量准确可靠，可用于土壤中多溴二苯醚的测定。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-1，15 m×0.25 mm×0.1  $\mu\text{m}$

升温程序：60°C (1 min)\_30°C /min\_200°C (1 min)\_10°C /min\_260°C \_20°C /min\_320°C (3 min)

载气控制方式：线速度

离子源温度：230°C

线速度：74.3 cm/sec

接口温度：300°C

进样方式：不分流

检测器电压：相对于调谐结果 +0.2 kV

离子化方式：EI

采集模式：SIM，离子信息见表 1

### 1.3 样品的前处理

样品前处理步骤如下流程图 1 所示。

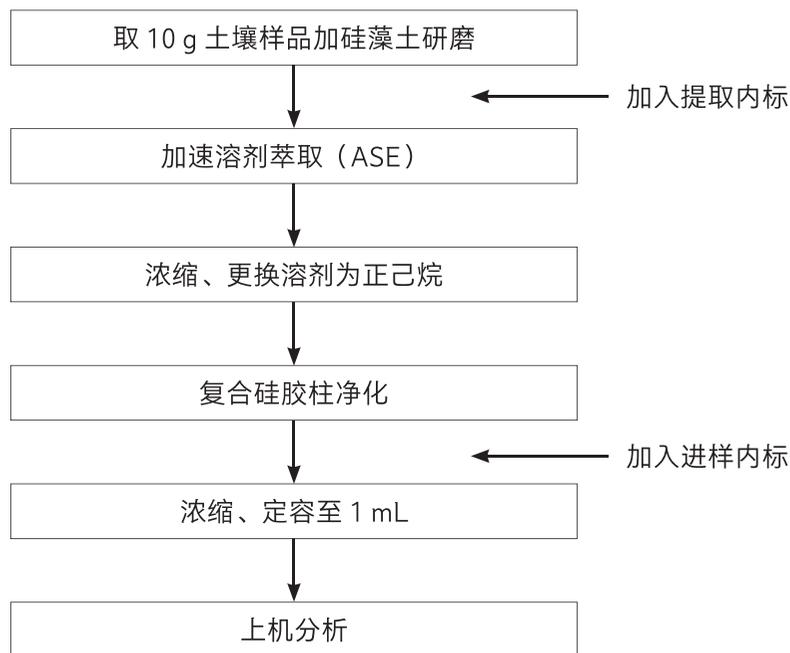


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液色谱图

多溴二苯醚混合标液色谱图如图 2 所示，各化合物信息详见表 1。

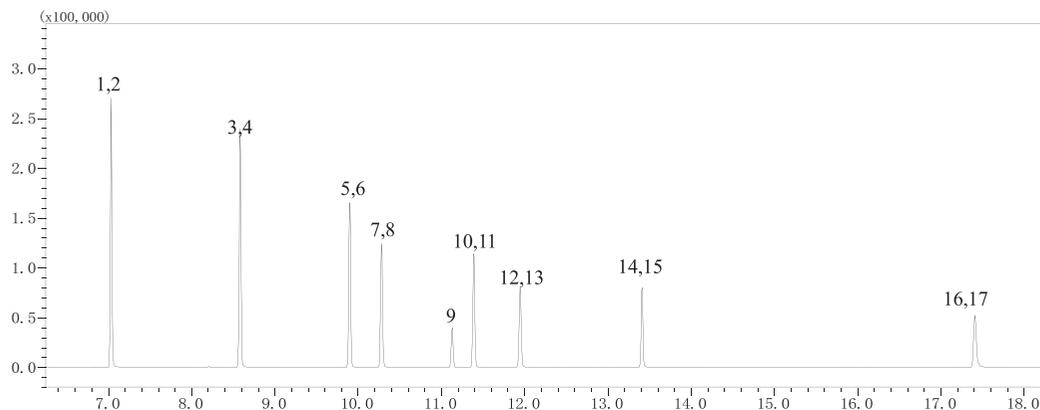


图 2 多溴二苯醚标液色谱图 (100 µg/L, BDE-209 1000 µg/L)

表 1 多溴二苯醚和 <sup>13</sup>C 标记同位素内标信息

No.	化合物名称	化合物简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	<sup>13</sup> C-2,4,4'-三溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-28	7.037	419.80	421.80

2	2,4,4'- 三溴二苯醚	BDE-28	7.038	405.85	407.80,403.80
3	<sup>13</sup> C-2,2',4,4'- 四溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-47	8.587	497.75	495.75
4	2,2',4,4'- 四溴二苯醚	BDE-47	8.588	485.75	487.80,483.75
5	<sup>13</sup> C-2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-100	9.900	577.65	575.65
6	2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	BDE-100	9.903	565.65	563.65,561.65
7	<sup>13</sup> C-2,2',4,4',5- 五溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-99	10.287	577.65	575.65
8	2,2',4,4',5- 五溴二苯醚	BDE-99	10.290	565.65	563.65,561.65
9	<sup>13</sup> C- 十氯联苯	<sup>13</sup> C-PCB-209	11.135	510.00	508.00
10	<sup>13</sup> C-2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-154	11.390	655.60	657.60
11	2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚	BDE-154	11.394	643.60	641.60,645.60
12	<sup>13</sup> C-2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-153	11.946	655.60	657.60
13	2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚	BDE-153	11.950	643.60	641.60,645.60
14	<sup>13</sup> C-2,2',3,4,4',5',6- 七溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-183	13.411	733.50	731.50
15	2,2',3,4,4',5',6- 七溴二苯醚	BDE-183	13.413	721.50	719.50,563.65
16	<sup>13</sup> C- 十溴二苯醚	<sup>13</sup> C-BDE-209	17.407	813.40	815.35
17	十溴二苯醚	BDE-209	17.409	799.35	797.35,795.40

注：<sup>13</sup>C-PCB-209 为进样内标，其余 <sup>13</sup>C 同位素内标为提取内标。

## 2.2 校准曲线

用正己烷分别配制浓度为 2、5、20、50 和 100 μg/L 的多溴二苯醚标准溶液（BDE-209 浓度为 20、50、200、500 和 1000 μg/L），提取内标的浓度为 20 μg/L（<sup>13</sup>C-BDE-209 浓度为 200 μg/L），进样内标的浓度为 50 μg/L。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立校准曲线（曲线拟合类型为平均 RF），表 2 给出了 8 种多溴二苯醚校准曲线的相对响应因子 RSD%。部分多溴二苯醚校准曲线和质量色谱图如图 3 所示。

表 2 多溴二苯醚校准曲线信息、重复性和检出限

No.	化合物名称	相对响应因子 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	检出限 (μg/L)
1	BDE-28	5.47	5.78	0.03
2	BDE-47	4.48	5.15	0.05
3	BDE-100	5.36	5.53	0.06
4	BDE-99	4.60	6.44	0.07
5	BDE-154	5.28	7.42	0.07
6	BDE-153	5.00	6.66	0.11
7	BDE-183	4.55	6.95	0.17
8	BDE-209	4.72	5.60	0.38

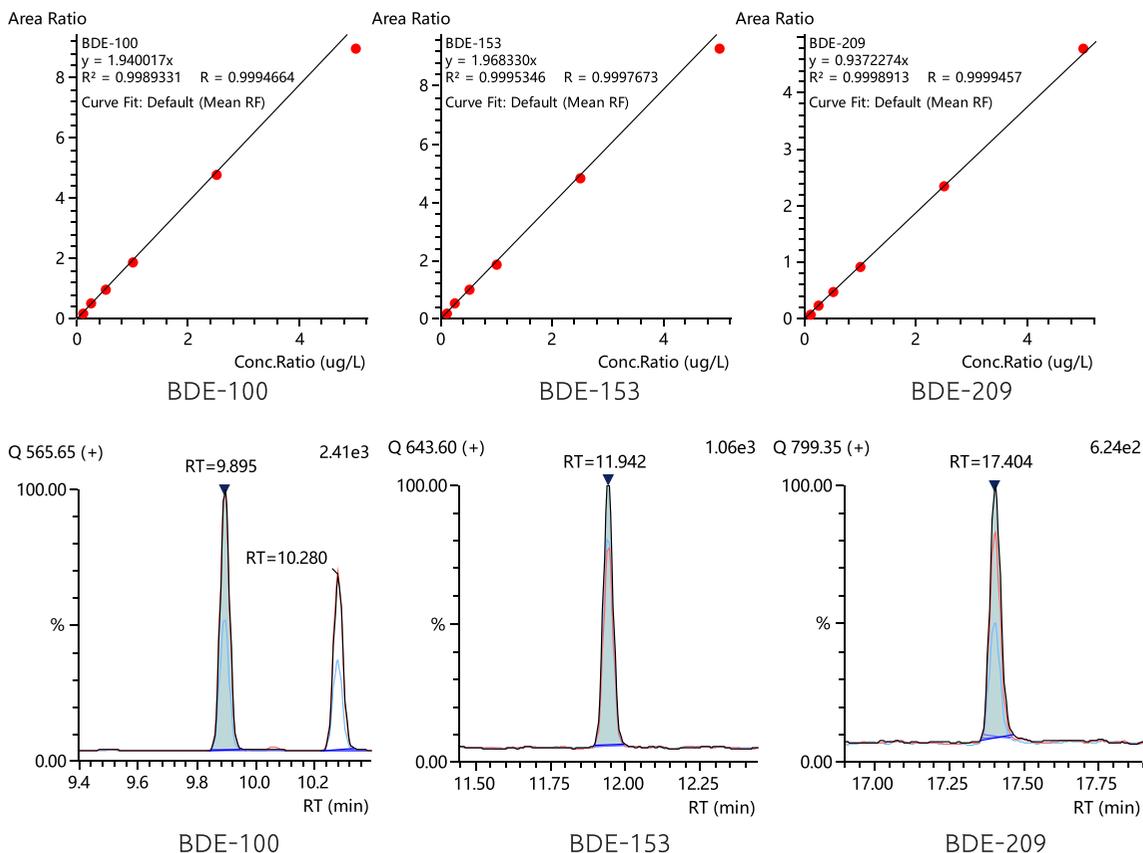


图3 部分化合物校准曲线及质量色谱图 (5  $\mu\text{g/L}$ )

### 2.3 重复性和检出限

浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  多溴二苯醚标准溶液连续进样 6 次，峰面积重复性结果如表 2 所示。根据 2  $\mu\text{g/L}$  标准溶液测定结果计算各化合物仪器检出限 ( $S/N=3$ )，检出限结果见表 2。

### 2.4 回收率实验

称取 10 g 空白样品，加入多溴二苯醚标准溶液，添加浓度为 0.5  $\mu\text{g/kg}$  (BDE-209 为 5  $\mu\text{g/kg}$ )，按照样品分析的全部步骤，平行处理 3 份，8 种多溴二苯醚的加标平均回收率见表 3。

表3 土壤样品加标回收率结果

No.	化合物名称	加标样测定浓度 ( $\mu\text{g/kg}$ )			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	BDE-28	0.47	0.47	0.53	97.96
2	BDE-47	0.49	0.51	0.55	103.02
3	BDE-100	0.49	0.49	0.53	100.50
4	BDE-99	0.49	0.50	0.54	101.95
5	BDE-154	0.48	0.49	0.51	98.81
6	BDE-153	0.49	0.49	0.52	100.17
7	BDE-183	0.47	0.50	0.52	99.23
8	BDE-209	6.52	6.26	7.26	133.56

## 2.5 样品测试

按照 1.3 进行样品前处理，样品色谱图如图 4 所示，样品测定结果见表 4。

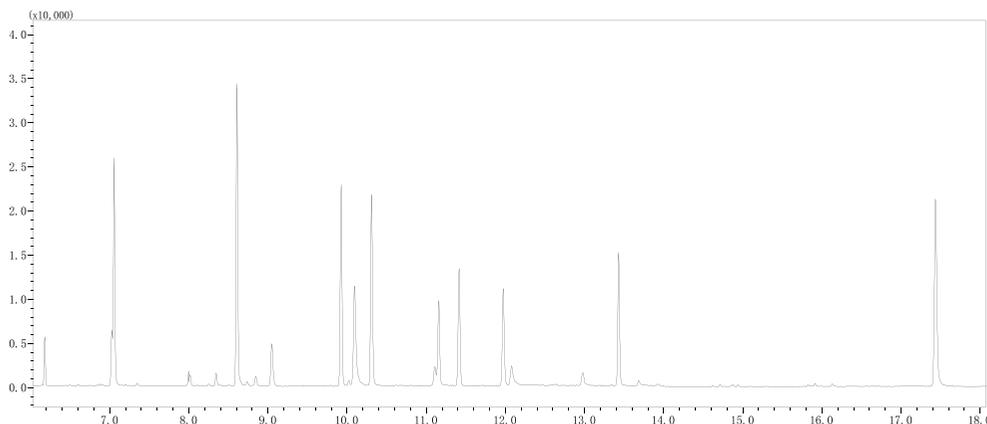


图 4 样品色谱图

表 4 样品中多溴二苯醚含量

No.	化合物名称	含量 (μg/kg)	No.	化合物名称	含量 (μg/kg)
1	BDE-28	N.D.	5	BDE-154	N.D.
2	BDE-47	0.23	6	BDE-153	N.D.
3	BDE-100	N.D.	7	BDE-183	N.D.
4	BDE-99	0.35	8	BDE-209	3.95

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本方法使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了土壤中 8 种多溴二苯醚的测定方法。在 2~100 μg/L (BDE-209 浓度为 20~1000 μg/L) 浓度范围内校准曲线线性良好，相对响应因子的 RSD% < 5.50%。取浓度为 5 μg/L (BDE-209 浓度为 50 μg/L) 标液，连续 6 次进样测试，各组分峰面积 RSD% 在 5.15~7.42% 之间，方法精密度良好。加标实验中，加标浓度为 0.5 μg/kg (BDE-209 浓度为 5 μg/kg)，各组分回收率在 97.96~133.56% 之间。该方法定量准确可靠，可用于土壤中多溴二苯醚的测定。

岛津应用云

