

GCMS 法测定动物性食品中 20 种多溴联苯及多溴联苯醚含量

GCMS-587

摘要：本研究使用岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪测定 20 种多溴联苯和多溴联苯醚。使用 PCB 209 为定量内标，在 5~400 ng/mL 浓度下，PBBs 和 PBDEs 的相关系数均大于 0.9975，5 ng/mL 和 20 ng/mL 的 PBBs 和 PBDEs 连续进样 6 针，峰面积比的 RSD% 小于 6.26%，在 25 µg/kg 水平下研究了肉制品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的加标回收情况，回收率在 68.77~94.98 % 之间，满足分析的要求，为动物性食品中 PBBs 和 PBDEs 的检测提供稳定可靠的方法。

关键词：气相色谱质谱联用仪 多溴联苯 多溴联苯醚 内标 动物性食品

技术特点：

- ❖ 一针进样，同时实现动物性食品中 20 种 PBBs 与 PBDEs 分析。
- ❖ SIM 采集方式结合检测器程序升压功能，提升高沸点组分响应值，灵敏度高。

多溴联苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs) 和多溴联苯 (polybrominated biphenyls, 简称 PBBs) 因其具有良好阻燃效果作为阻燃剂被广泛应用于塑料制品和纺织品中，伴随着溴化阻燃剂大量使用，在大气、土壤、沉积物、水体以及生物体内已检测到多溴联苯和多溴联苯醚的存在。这类化合物具有持久性、稳定性、富集性和长距离迁移性，一旦进入周围环境中，即可能对人类的健康构成威胁。据报道在人类血清、头发、水源、土壤、果蔬

和动物源性食品已有检出。目前常用的检测方法有气相色谱质谱法、气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法等。

本研究采用气相色谱质谱法，使用二氯甲烷与正己烷 (1+1) 进行提取，以硅胶柱作为净化手段，研究了干制肉制品基质中的 20 种 PBDEs 和 PBBs 含量，为动物性食品中的多溴联苯和多溴联苯醚检测方法提供了检测依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件：

色 谱 柱：DB-5 HT, 12 m×0.25 mm×0.1 µm

柱 温 程 序：90°C (1 min)_20°C /min_320°C (3 min)_30°C /min_350°C (1 min)

进 样 口 温 度：280°C

离子化方式：EI

载气控制方式：线速度

离子源温度：230°C

线 速 度：58.5 cm/s

接 口 温 度：300°C

进 样 方 式：不分流进样

采 集 模 式：SIM, 离子碎片信息见表 1

进 样 量：1 µL

检测器电压：3.50 min-10.20 min 1.20 kV

高 压 进 样：250 kPa (1 min)

10.20 min-15.00 min 1.40 kV

1.3 样品前处理

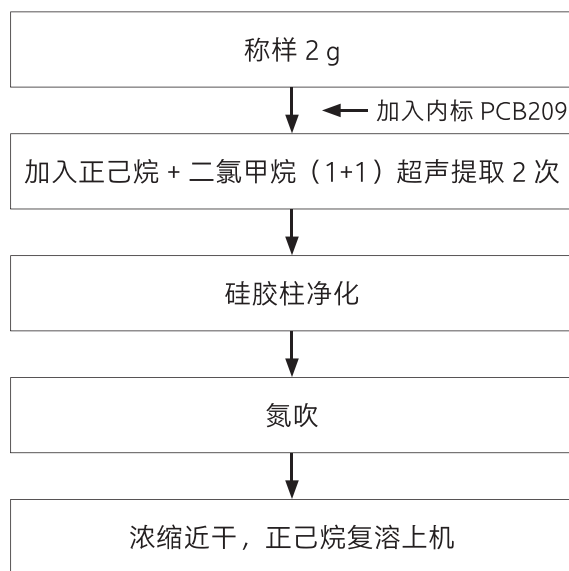


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

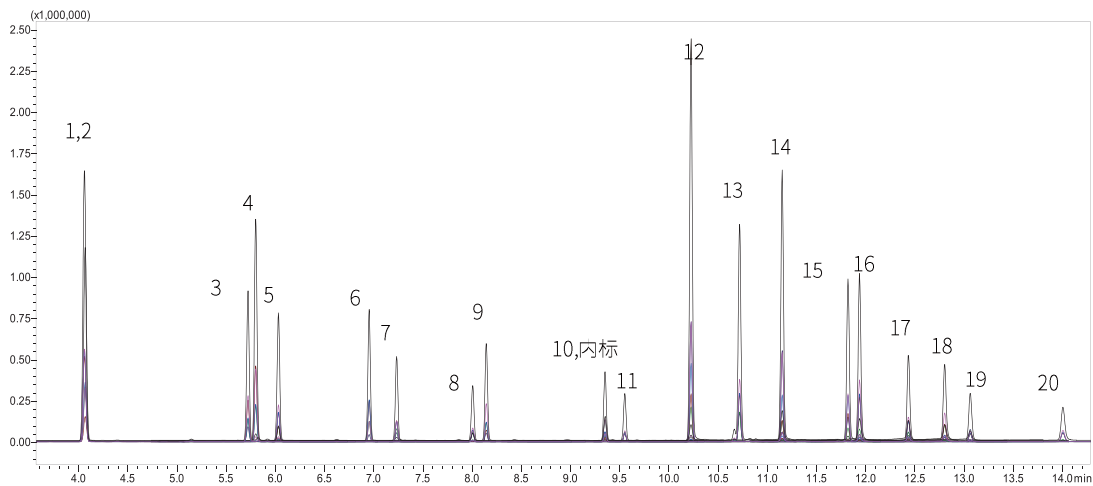


图 2 PBBs 与 PBDEs 混合标液色谱图 (400 ng/mL)

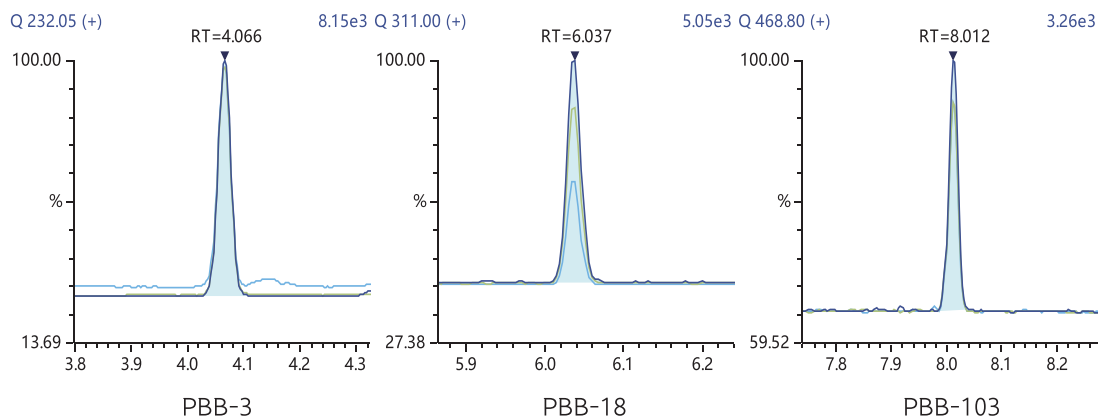
表 1 20 种 PBBs 及 PBDEs 和内标化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	4- 溴联苯	PBB-3	92-66-0	4.064	232	234,152
2	3- 溴联苯醚	BDE-2	6876-00-2	4.072	250	169,248
3	3,4'- 二溴联苯醚	BDE-13	83694-71-7	5.726	328	326;330
4	4,4'- 二溴联苯	PBB-15	92-86-4	5.804	312	310;314

5	2,2',5- 三溴联苯	PBB-18	59080-34-1	6.036	311	390;392
6	2,4,4'- 三溴联苯醚	BDE-28	41318-75-6	6.959	406	408;404
7	2,2',5,5'- 四溴联苯	PBB-52	59080-37-4	7.237	391	470;468
8	2,2',4,5',6- 五溴联苯	PBB-103	59080-39-6	8.012	469	548;550
9	2,3',4,4'- 四溴联苯醚	BDE-66	189084-61-5	8.149	326	324;486
10	2,2',3,4,4',- 五溴联苯醚	BDE-85	182346-21-0	9.356	406	566;564
11	2,2',4,4',5,5'- 六溴联苯	PBB-153	59080-40-9	9.557	628	626;630
12	2,2',3,4,4',5'- 六溴联苯醚	BDE-138	182677-30-1	10.232	484	644;646
13	2,2',3,4,4',5,5'-- 七溴联苯	PBB-180	67733-52-2	10.726	627	625;706
14	2,3,3',4,4',5,6- 七溴联苯醚	BDE-190	189084-68-2	11.16	564	722;724
15	2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴联苯	PBB-194	67889-00-3	11.826	705	707;786
16	2,3,3',4,4',5,5',6- 八溴联苯醚	BDE-205	446255-56-7	11.943	642	644;802
17	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴联苯	PBB-206	69278-62-2	12.442	784	863;865
18	2,2',3,3',4,4',5,5',6,- 九溴联苯醚	BDE-206	63387-28-0	12.808	720	879;881
19	十溴联苯	PBB-209	13654-09-6	13.071	943	941;945
20	十溴联苯醚	BDE-209	1163-19-5	14.012	799	797;959;961
内标	十氯联苯 (内标)	PCB-209	2051-24-3	9.358	498	500;496

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂进行稀释，配制浓度为 5、10、20、50、80、100、200、400 ng/mL 的 PBBs 和 PBDEs 的标准溶液，其中化合物 PBB-3 到 BDE-190 线性范围为 5~400 ng/mL，PBB-194 到 BDE-206 的线性范围为 10~400 ng/mL，PBB-209 和 PBDE-209 的线性范围为 20~400 ng/mL 定量内标 PCB-209 的浓度为 100 ng/mL，部分 PBBs 和 PBDEs 的质量色谱图见图 3，其中 BDE-206 和 BDE-209 的质量色谱图为 20 ng/mL，其他化合物的质量色谱图为 5 ng/mL 浓度，校准曲线见图 4，线性相关系数见表 2。



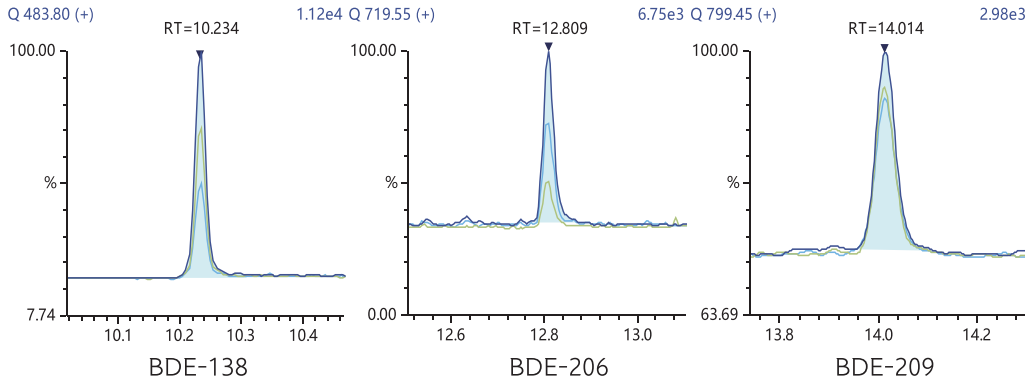


图 3 部分 PBBs 和 PBDEs 的质量色谱图 (浓度 5 ng/mL~20 ng/mL)

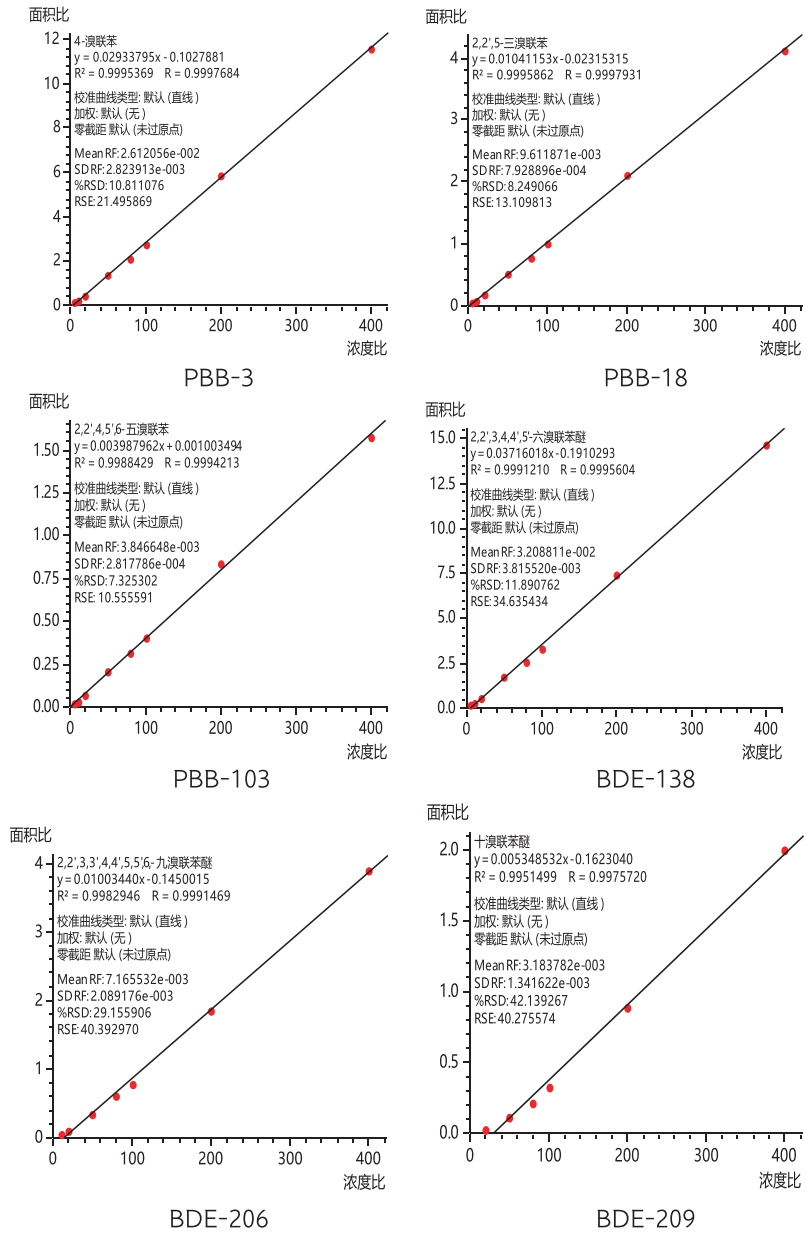


图 4 部分 PBBs 和 PBDEs 的标准曲线图

表 2 20 种溴类化合物标准曲线信息和检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积比 RSD (%)	检出限 (ng/mL)
1	PBB-3	0.9997	1.93	0.32
2	BDE-2	0.9997	2.42	0.31
3	PBB-15	0.9998	2.37	0.19
4	BDE-13	0.9997	2.22	0.30
5	PBB-18	0.9997	2.22	0.23
6	BDE-28	0.9997	2.82	0.27
7	PBB-52	0.9997	3.01	0.18
8	BDE-66	0.9998	2.99	0.55
9	PBB-103	0.9994	5.20	0.20
10	BDE-85	0.9997	2.40	0.38
11	PBB-153	0.9996	3.91	0.47
12	BDE-138	0.9995	2.09	0.29
13	PBB-180	0.9996	3.09	0.58
14	BDE-190	0.9991	3.23	0.76
15	PBB-194	0.9996	3.17	1.09
16	BDE-205	0.9987	3.40	1.54
17	PBB-206	0.9995	3.52	1.06
18	BDE-206	0.9991	5.44	1.81
19	PBB-209	0.9996	6.26	2.19
20	BDE-209	0.9975	5.87	2.72

2.3 重复性与检出限

PBBs 和 PBDEs 测试中, PBB-3 到 BDE-205 选择浓度为 5 ng/mL, PBB-206 到 BDE-209 选择 20 ng/mL 标液连续进样, 平行测试 6 次, 考察各目标物峰面积的重复性, 以 3 倍信噪比为仪器检出限, 重复性结果及检出限见表 2。

2.4 样品测试

按照 1.3 步骤处理干制肉制品的样品, 该样品色谱图如图 5 所示, 样品中未检出 20 种目标物。

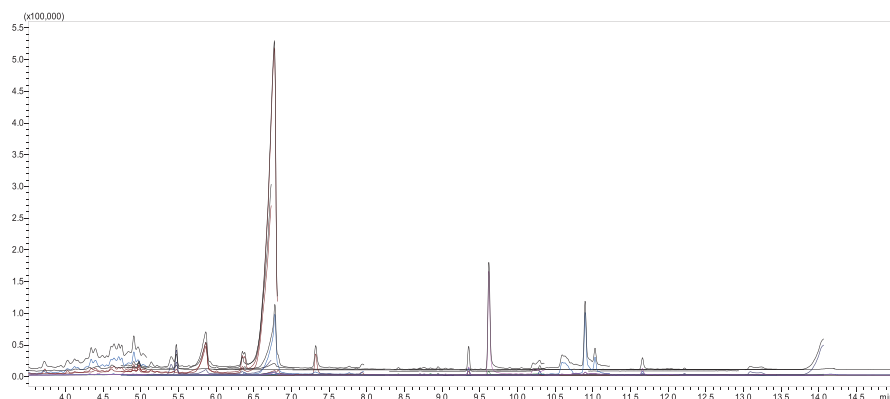


图 5 干制肉样品色谱图

2.5 加标回收率

对该干制肉样品进行加标回收实验，加标量为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，具体回收率结果见表 3。

表 3 样品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的加标回收结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

No.	化合物名称	样品含量	添加量			平均回收率 (%)
			加标结果 1	加标结果 2	加标结果 3	
1	PBB-3	N.D.	21.425	21.725	21.867	86.69
2	BDE-2	N.D.	22.692	23.042	23.185	91.89
3	PBB-15	N.D.	21.678	21.955	21.699	87.11
4	BDE-13	N.D.	21.656	22.181	22.275	88.15
5	PBB-18	N.D.	20.426	20.827	21.025	83.04
6	BDE-28	N.D.	21.864	21.976	22.086	87.90
7	PBB-52	N.D.	18.245	18.655	18.453	73.80
8	BDE-66	N.D.	20.632	21.039	21.520	84.25
9	PBB-103	N.D.	17.605	17.720	18.070	71.19
10	BDE-85	N.D.	23.419	24.042	23.779	94.98
11	PBB-153	N.D.	17.508	17.720	16.920	69.53
12	BDE-138	N.D.	21.360	21.425	21.473	85.68
13	PBB-180	N.D.	17.272	17.230	17.079	68.77
14	BDE-190	N.D.	21.238	21.680	21.464	85.84
15	PBB-194	N.D.	19.527	19.546	19.389	77.95
16	BDE-205	N.D.	19.087	18.671	19.004	75.68
17	PBB-206	N.D.	18.492	19.529	18.732	75.67
18	BDE-206	N.D.	17.728	17.949	18.484	72.21
19	PBB-209	N.D.	16.931	16.939	17.919	69.05
20	BDE-209	N.D.	22.421	21.864	22.356	88.85

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050，建立了动物性食品中 20 种 PBBs 和 PBDEs 的分析方法。PBB-3 到 BDE-190 线性范围为 5~400 ng/mL，PBB-194 到 BDE-206 的线性范围为 10~400 ng/mL，PBB-209 和 PBDE-209 的线性范围为 20~400 ng/mL，20 种化合物的标准曲线线性关系均较佳，线性相关系数在 0.9975 以上，方法检出限在 0.18~2.72 ng/mL 之间。取浓度为 5 和 20 ng/mL PBBs 和 PBDEs 连续进 6 次平行样，RSD 小于 6.26%。在 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平下进行加标实验，平均回收率为 68.77~94.98 % 范围内，该方法灵敏度高，重复性良好，可用于动物性食品中 PBBs 和 PBDEs 的测定。

岛津应用云

