

GCMSMS 法检测环境水中 7 种多溴二苯醚

GCMSMS-145

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，结合 Smart database 数据库，建立了 HJ909-2017 标准中规定的水中 7 种多溴二苯醚（PBDEs）的检测方法。选取自来水为代表物，样品经二氯甲烷液液萃取后蒸干，正己烷复溶。在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立标准曲线，7 种 PBDEs 线性关系良好，相关系数大于 0.99，检出限低于 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，六次重复进样的相对标准偏差小于 7.5%。在 4 ng/L 浓度水平下，加标回收计算回收率，均在 74.54~102.79% 之间。该方法简便快捷，抗干扰能力强，能够满足 HJ909-2017 标准检测要求。

关键词：三重四极杆气相色谱质谱联用仪 多溴二苯醚 水

多溴二苯醚（PBDEs, Polybrominated Diphenyl Ethers），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不同，PBDEs 总共有 209 种异构体。多溴二苯醚因其独特的结构性质，最大的用途是作为阻燃剂添加到复合材料中。PBDEs 已被广泛用于电子电器设备。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 具有难降解性、生物蓄积性和远距离迁移性的特征，主要通过工业、城市废水向河、湖、沿岸水体中排放等方式进入水体。HJ909-2017 标准规定了水体中 PBDEs 的检测方法，并于 2018 年 4 月 1 日正式实施。本文使用液液萃取法对水样进行浓缩，建立了在 GCMS-TQ8050 三重四极杆串联气相色谱质谱仪上检测 7 种 PBDEs 的仪器检测方法，实现了水中 PBDEs 的快速检测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm
 \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$
(1 min)_10 $^{\circ}\text{C}$ /min_60 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}$
/min_320 $^{\circ}\text{C}$ (4.33 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

进样量：1 μL

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (51.6 cm/sec)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：320 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM

1.3 样品前处理

量取 1000 mL 水样于 2 L 分液漏斗，用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节 PH 至中性。加入 100 mL 二氯甲烷，摇动萃取 5 min（注意放气），静置 5 min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作一次，合并萃取液。将萃取液于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下旋蒸至尽干，1 mL 正己烷复溶过 0.22 μm 有机滤膜待 GC-MS/MS 分析。

■ 结果与讨论

2.1 MRM 参数

使用岛津环境污染物数据库结合 HJ909-2017 标准推荐条件建立仪器方法，需先采集 7 种 PBDEs 全扫描数据，得到 PBDEs 的 TIC 图如图 1 所示。

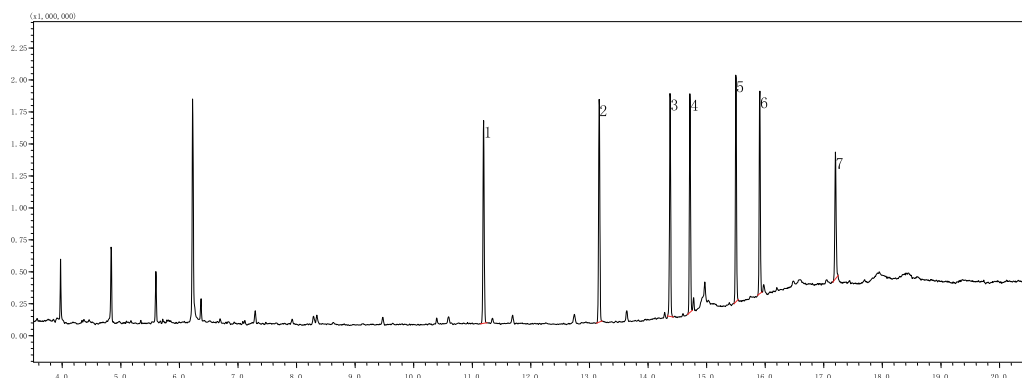


图1 7种PBDEs全扫描谱图

结合全扫描数据得出的保留时间，利用 Smart Database 数据库自动生成 MRM 方法（MRM 参数见表 1）。

表1 MRM采集参数

No.	化合物名称	保留时间(min)	定量离子	CE	定性离子	CE
1	BDE-28	11.190	405.80>245.90	20.00	407.80>247.90	20.00
2	BDE-47	13.165	485.70>325.70	24.00	487.70>327.70	24.00
3	BDE-100	14.375	563.60>403.70	26.00	565.60>405.70	26.00
4	BDE-99	14.715	563.60>403.70	26.00	565.60>405.70	26.00
5	BDE-154	15.500	643.60>483.70	26.00	645.60>485.70	26.00
6	BDE-153	15.905	643.60>483.70	26.00	645.60>485.70	26.00
7	BDE-183	17.195	721.40>561.60	30.00	723.40>563.60	30.00

2.2 标准溶液色谱图

0.5 $\mu\text{g/L}$ 的 7 种 PBDEs 标准溶液 MRM 图如图 2 所示，7 种化合物 MRM 质量色谱图如图 3 所示。

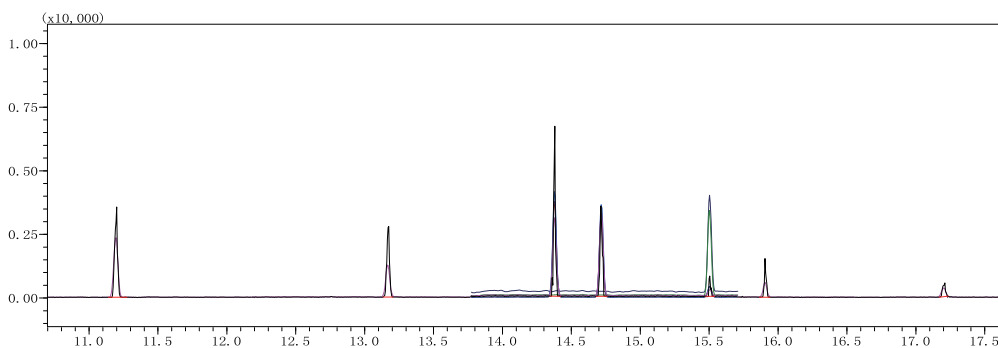


图2 0.5 $\mu\text{g/L}$ 7种PBDEs总离子流色谱图

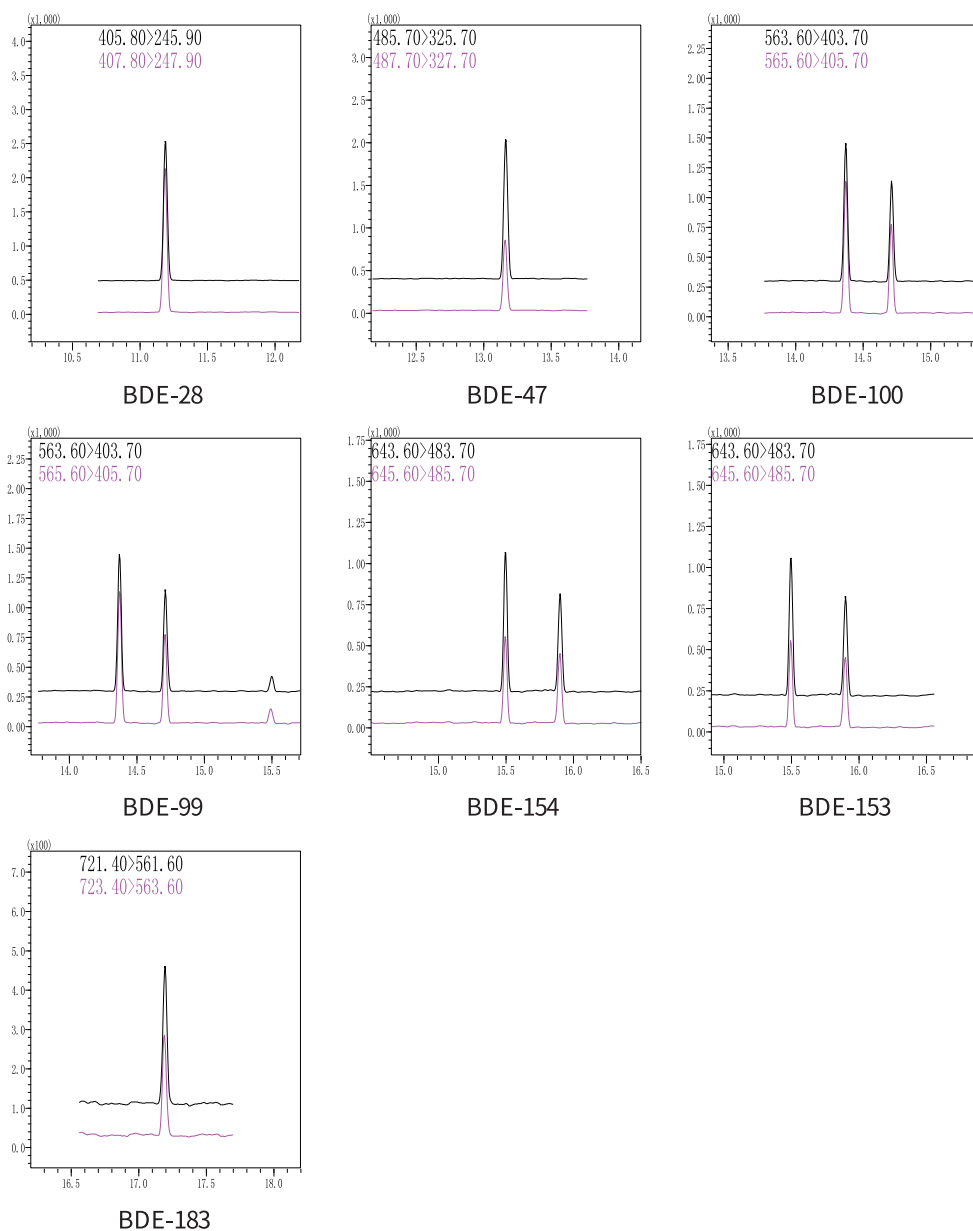


图3 0.7种PBDEs (0.5 µg/L) MRM谱图

2.3 重复性结果

对 5 µg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，各组峰面积及 RSD，见表 2。

表2 7种PBDEs重复性试验结果

No.	化合物名称	峰面积						峰面积 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BDE-28	55923	55495	53161	53976	53460	52288	2.60%
2	BDE-47	47050	45385	44266	43979	44265	44093	2.67%
3	BDE-100	31620	29807	29405	29114	29997	27100	4.97%
4	BDE-99	24541	22468	21953	21060	21079	21368	6.00%
5	BDE-154	3669	3920	3474	3911	3842	3569	5.04%
6	BDE-153	16843	15906	14455	14410	14163	14137	7.49%
7	BDE-183	7512	8121	7320	6591	7279	6987	7.04%

2.4 标准曲线

使用正己烷分别配制浓度为 0.5、1、2、5、10、20 和 50 $\mu\text{g/L}$ 的 7 种 PBDEs 标准溶液，过 0.22 μm 微孔滤膜，供 GC-MS/MS 分析。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线并计算最低检测限 (LOD)。标准曲线如图 4 所示，7 种 PBDEs 标准曲线的相关系数、最低检测限 (LOD) 见表 3。

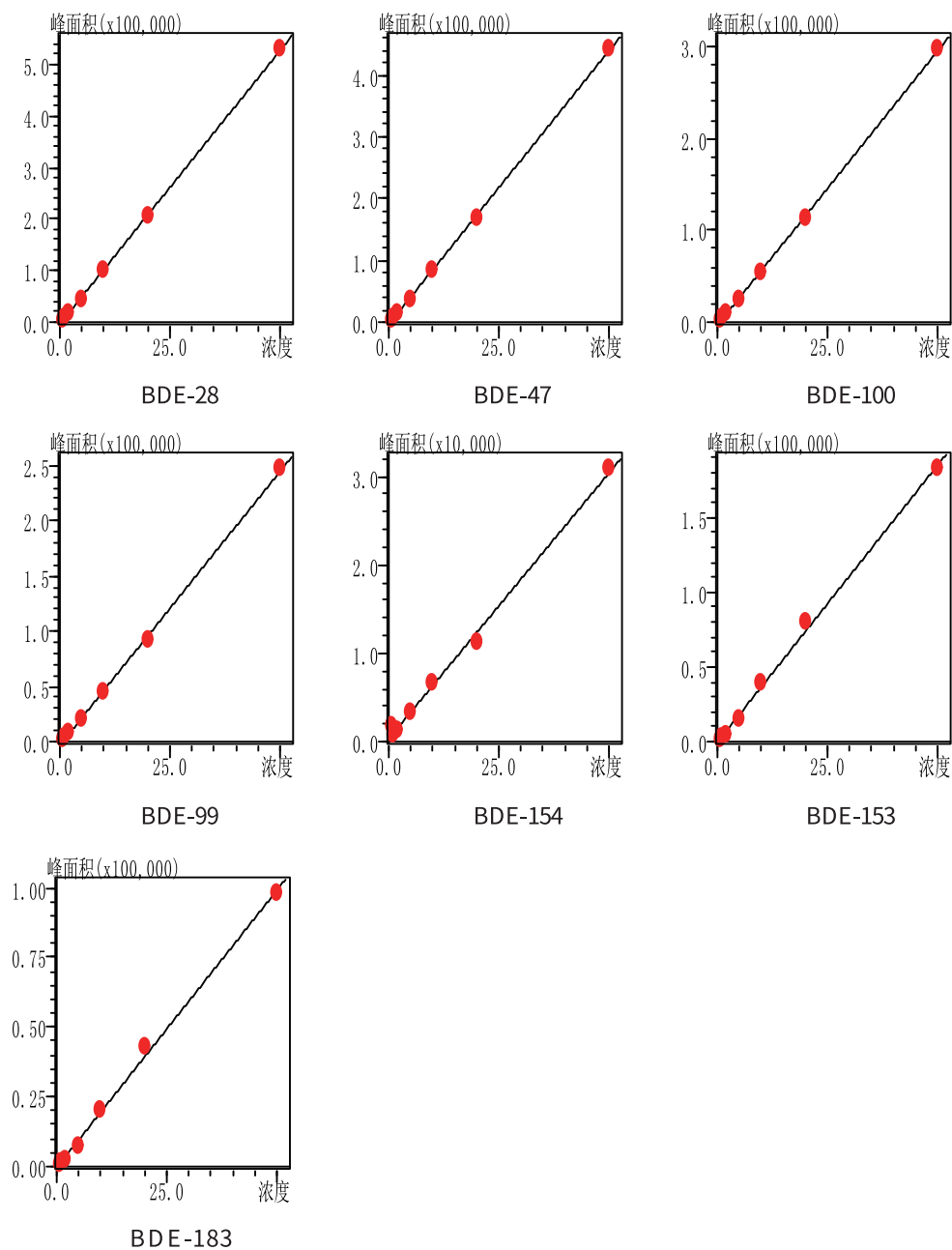


图4 7种PBDEs化合物标准曲线

表3 7种PBDEs标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)

No.	化合物名称	相关系数 R ²	曲线方程	LOD (μg/L)
1	BDE-28	0.9987	Y = 9840.4X + 2633.806	0.008
2	BDE-47	0.9984	Y = 7778.367X + 2165.928	0.009
3	BDE-100	0.9980	Y = 5169.455X + 2118.749	0.010
4	BDE-99	0.9985	Y = 4414.313X + 426.0412	0.016
5	BDE-154	0.9990	Y = 643.9432X - 133.2823	0.021
6	BDE-153	0.9966	Y = 3204.181X + 2311.844	0.029
7	BDE-183	0.9966	Y = 1880.652X + 790.3268	0.061

2.5 回收率测试

在空白样品中加入 PBDEs 混标, 添加浓度为 4 ng/L, 按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 6 份, 7 种 PBDEs 的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 4。

表4 7种PBDEs加标回收率

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	BDE-28	74.54	7.26
2	BDE-47	90.63	8.51
3	BDE-100	100.25	9.04
4	BDE-99	102.63	7.03
5	BDE-154	98.08	7.00
6	BDE-153	102.79	8.98
7	BDE-183	86.63	10.27

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 分析自来水中多溴二苯醚 (PBDEs), 在 0.5~50 μg/L 标准曲线范围内, 相关系数 R² 均在 0.99 以上, 连续进样 6 针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 7.5% 以下, 在 4 ng/L 的加标水平下, 各组分的价表回收率分别在 74.54~102.79% 之间, 此方法操作简单, 方便, 可以为水中 PBDEs 测定提供参考。