

GC-MS/MS 同位素内标法测定土壤中多溴联苯醚

GCMSMS-147

摘要：本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定土壤中包含 BDE-209 在内的 26 种多溴联苯醚 (PBDEs) 的分析方法。方法使用岛津 GCMS-TQ8050 结合 MRM 模式进行检测, 采用 ^{13}C 标记同位素内标法定量。针对 BDE-209 响应弱采用了检测器电压程序升高的方法, 在标样浓度范围内具有良好的线性 (线性相关系数 $R^2 > 0.999$)。最低浓度点连续进样 6 针各组峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 16% 以下。分析了五个环境土壤样品, 主要以 BDE-209 为主, 各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%。

关键词：GC-MS/MS 同位素稀释法 土壤 多溴联苯醚

多溴联苯醚 (PBDEs) 被广泛的用作阻燃剂, 根据溴代原子数和取代位置不同, 共有 209 种同系物。PBDEs 产品根据溴代程度的不同, 可以分成商用 - 五溴联苯醚 (PentaBDE), 商用 - 八溴联苯醚 (OctaBDE) 和商用 - 十溴联苯醚 (DecaBDE)。三种 PBDEs 产品均已被列入关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约。

和北美, 欧洲等发达地区相比, 中国 PBDEs 的历史生产和使用量并不高, 但是中国进口大量的电子废弃

物垃圾, 使得部分地区环境中的 PBDEs 含量非常高, 尤其是土壤和沉积物中的 BDE-209。

和其他 PBDE 同系物相比, BDE-209 沸点非常高 (430°C), 因此需要采用长度短, 膜厚薄的色谱柱进行分析, 但使用短柱会导致其他低溴同系物分离度下降, 因此有研究者采用两根色谱柱分别分析 BDE-209 和其他同系物, 工作量加大。本研究利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart Database 数据库, 建立了包含 BDE-209 在内的 26 种 PBDEs 的 MRM 分析方法。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪

1.2 样品前处理

样品前处理方法参考 EPA 1614 方法。取大约 10 g 土壤样品, 样品萃取前加入 MBDE-MXG (含 13 种同位素 PBDE 内标) 作为净化内标 (也称替代内标或定量内标), 采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 复合硅胶柱净化样品, 仪器上机分析前加入 MBDE-ISS-G (含 3 种同位素 PBDE 内标) 作为进样内标。

1.3 仪器条件

GCMS 分析参数:

色谱柱: DB-5MS (15 m \times 0.25 mm I.D.
 \times 0.10 μm)

进样口模式: 不分流进样

进样体积: 1 μL

高压进样: 300 kPa (2 min)

进样时间: 1 min

进样温度: 280°C

柱温程序: 95°C (1 min) \rightarrow ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 3
 25°C (6 min)

控制模式: 恒线速度

流量: 1.0 mL/min

离子化方式: EI

离子源温度: 250°C

接口温度: 280°C

采集模式: MRM 模式

CID 气: 氦气

CID 气压力: 200 kPa

检测器电压: 程序升高 5.26-11.25 min 1.2 kV
11.25-14.00 min 1.4 kV
14.00-16.00 min 1.6 kV

结果与讨论

2.1 色谱图

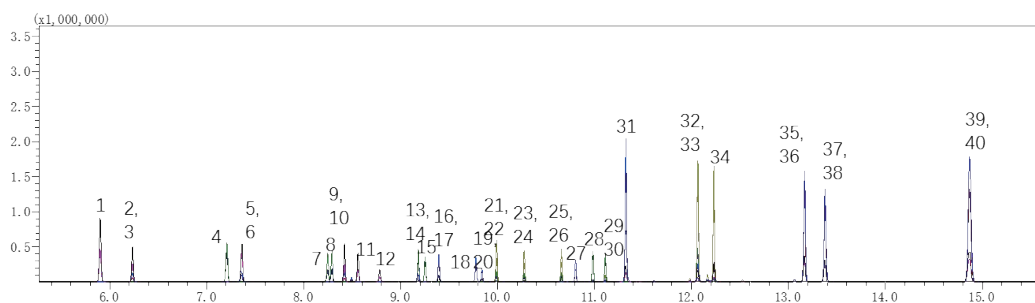


图1 PBDEs 的质量色谱图 (CS4浓度点, 100-500 ng/mL)

PBDEs 的同系物质量色谱图如图 1 所示。该方法中, 检测器电压为分段电压, 在 5.26-11.25 min 区间内 1.2 kV, 在 11.25-14.00 min 区间内 1.4 kV, 14.00-16.00 min 区间内 1.6 kV。采用分段电压可提高 BDE-209 最低点的灵敏度并且避免低溴 PBDEs 高浓度点信号过饱和。CS1 浓度点部分 PBDEs 同系物 MRM 谱图如图 2 所示:

表1 PBDEs同系物和¹³C标记同位素内标的保留时间及MRM参数

No.	分析物	保留时间(min)	前体离子>产物离子	CE	前体离子>产物离子	CE
1	BDE-7	5.90	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
2	BDE-15	6.23	327.90>168.10	18	325.90>168.10	18
3	¹³ C-BDE-15	6.23	339.90>180.10	18	337.90>180.10	18
4	BDE-17	7.21	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
5	BDE-28	7.37	405.80>245.90	20	407.80>247.90	20
6	¹³ C-BDE-28	7.37	417.80>257.90	20	419.80>259.90	20
7	BDE-49	8.25	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
8	BDE-71	8.29	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
9	BDE-47	8.42	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
10	¹³ C-BDE-47	8.42	497.70>337.70	24	499.70>339.70	24
11	BDE-66	8.57	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
12	BDE-77	8.79	485.70>325.70	24	487.70>327.70	24
13	BDE-100	9.19	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
14	¹³ C-BDE-100	9.19	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
15	BDE-119	9.26	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
16	BDE-99	9.40	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
17	¹³ C-BDE-99	9.40	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
18	BDE-85	9.78	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
19	BDE-126	9.84	563.60>403.70	26	565.60>405.70	26
20	¹³ C-BDE-126	9.84	575.60>415.70	26	577.60>417.70	26
21	BDE-154	9.99	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
22	¹³ C-BDE-154	10.00	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
23	BDE-153	10.28	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
24	¹³ C-BDE-153	10.28	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
25	BDE-138	10.66	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26

26	¹³ C-BDE-138	10.66	655.60>495.70	26	657.60>497.70	26
27	BDE-156	10.81	643.60>483.70	26	645.60>485.70	26
28	BDE-184	10.99	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
29	BDE-183	11.11	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
30	¹³ C-BDE-183	11.11	733.40>573.60	30	735.40>575.60	30
31	BDE-191	11.33	721.40>561.60	30	723.40>563.60	30
32	BDE-197	12.07	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
33	¹³ C-BDE-197	12.07	813.30>653.50	30	811.30>651.50	30
34	BDE-196	11.23	801.30>641.50	30	799.30>639.50	30
35	BDE-207	13.17	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
36	¹³ C-BDE-207	13.17	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
37	BDE-206	13.38	879.30>719.40	32	881.30>721.40	32
38	¹³ C-BDE-206	13.38	891.30>731.40	32	893.30>733.40	32
39	BDE-209	14.88	961.20>801.30	27	959.20>799.30	27
40	¹³ C-BDE-209	14.88	971.20>811.30	27	973.20>813.30	27

注：¹³C-BDE-138和¹³C-BDE-209为进样内标，其余同位素内标为净化内标

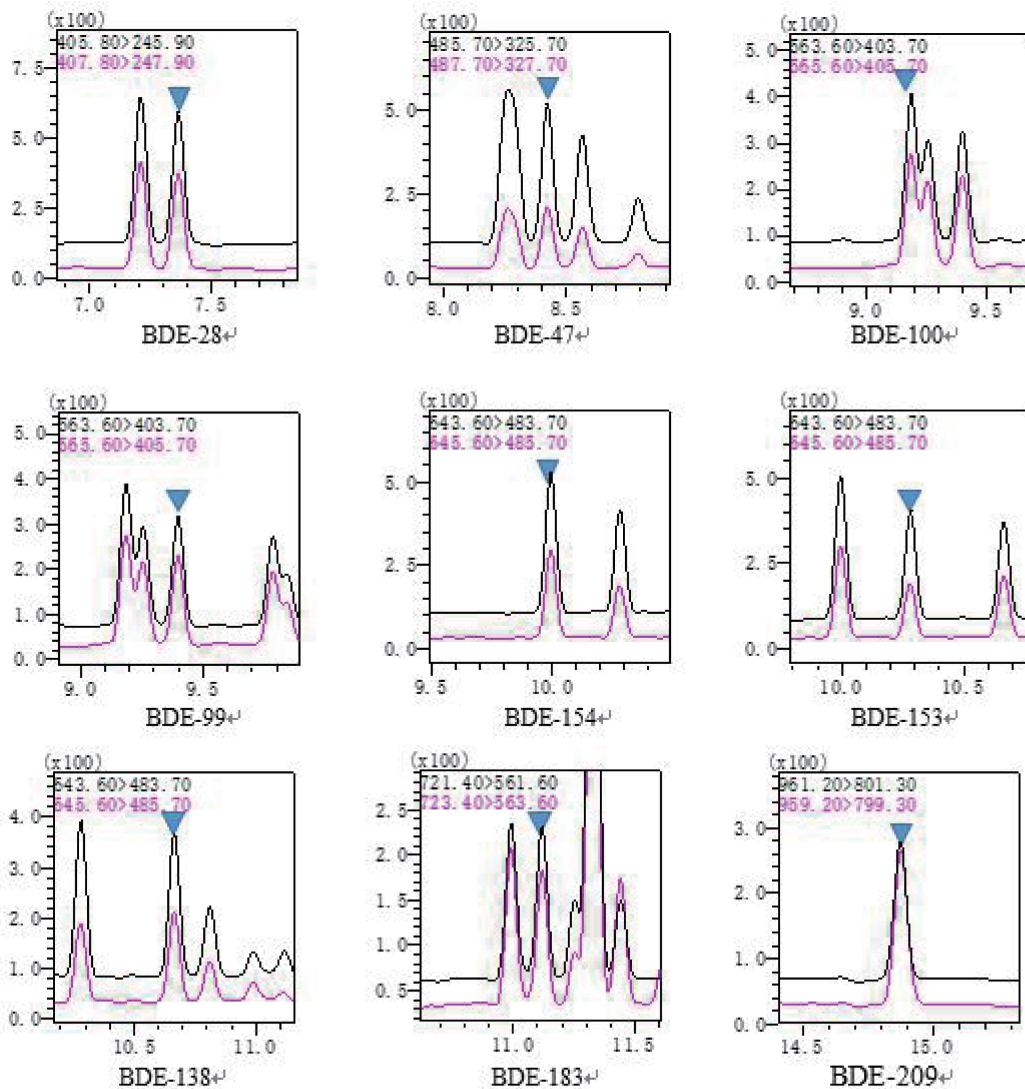


图2 CS1浓度点(1-5 ng/mL)部分PBDEs 同系物MRM谱图

2.2 标准曲线

使用 Wellington Laboratories 的 BDE-CVS-G 系列 (CS1-CS5) 制作标准曲线。进样量 1 μL 。所有化合物在标线范围内 1-400 ng/mL (二 - 五溴 PBDEs), 2-800 ng/mL (六 - 八溴 PBDEs), 5-2000 ng/mL (九 - 十溴 PBDEs) 线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。26 种 PBDEs 同系物的平均相对响应因子 (RRF) 见表 2。因篇幅所限, 图 3 仅列举了部分 PBDE 同系物的校准曲线。

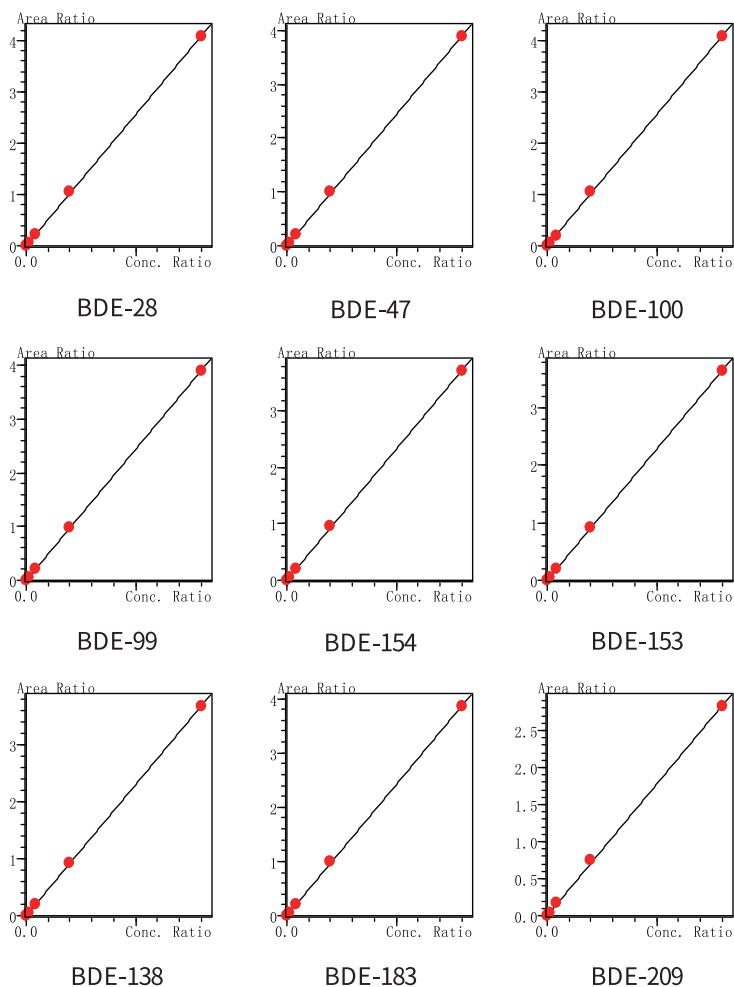


图3 部分PBDEs 同系物校准曲线

表2 PBDEs校准曲线的相关系数、平均响应因子和检出限 (ng/mL)

化合物	Br 数	定量内标	回归系数 (R ²)	平均 RRF	RRF %RSD	检出限
BDE-7	2	¹³ C-BDE-15	0.9999	1.90	5.1	0.05
BDE-15	2	¹³ C-BDE-15	0.9999	0.96	2.5	0.10
BDE-17	3	¹³ C-BDE-28	0.9999	1.10	2.9	0.33
BDE-28	3	¹³ C-BDE-28	0.9999	1.05	2.1	0.19
BDE-49	4	¹³ C-BDE-47	0.9999	1.42	1.5	0.36
BDE-71	4	¹³ C-BDE-47	0.9999	1.38	5.1	0.36
BDE-47	4	¹³ C-BDE-47	0.9999	1.00	1.7	0.23
BDE-66	4	¹³ C-BDE-47	0.9999	0.74	7.4	0.30
BDE-77	4	¹³ C-BDE-47	0.9999	0.30	6.6	0.88
BDE-100	5	¹³ C-BDE-100	0.9999	1.05	2.6	0.10
BDE-119	5	¹³ C-BDE-100	0.9999	0.68	4.4	0.15
BDE-99	5	¹³ C-BDE-99	0.9999	0.99	3.5	0.31
BDE-85	5	¹³ C-BDE-99	0.9999	0.86	8.7	0.12
BDE-126	5	¹³ C-BDE-126	0.9999	0.89	6.7	0.03
BDE-154	6	¹³ C-BDE-154	0.9999	1.00	6.9	0.23
BDE-153	6	¹³ C-BDE-153	0.9999	0.96	6.3	0.35
BDE-138	6	¹³ C-BDE-153	0.9999	0.99	7.5	0.06
BDE-156	6	¹³ C-BDE-153	0.9999	0.61	9.7	0.23
BDE-184	7	¹³ C-BDE-183	0.9999	1.08	4.7	0.45
BDE-183	7	¹³ C-BDE-183	0.9999	0.98	2.2	0.46
BDE-191	7	¹³ C-BDE-197	0.9994	1.00	6.8	0.16
BDE-197	8	¹³ C-BDE-197	0.9999	0.99	4.7	0.27
BDE-196	8	¹³ C-BDE-197	0.9999	0.95	9.7	3.02
BDE-207	9	¹³ C-BDE-207	0.9999	1.04	5.4	0.24
BDE-206	9	¹³ C-BDE-207	0.9999	1.03	3.8	0.28
BDE-209	10	¹³ C-BDE-209	0.9998	0.75	11.6	0.43

2.3 重复性考察

对 CS1 浓度点标准溶液进样 6 次，各同系物峰面积相对标准偏差在 16% 以内（表 3）：

表3 标样CS1浓度点（1-5 ng/mL）峰面积结果汇总

化合物名称	峰面积						峰面积 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
BDE-7	2553	2356	2543	2692	2732	2951	7.7
BDE-15	1265	1249	1263	1269	1531	1436	8.9
BDE-17	1342	1315	1307	1325	1386	1626	8.2
BDE-28	1368	1282	1356	1292	1374	1449	4.5
BDE-49	1782	1602	1782	1738	1850	1938	6.3
BDE-71	2079	1716	2068	2017	2160	2235	8.7
BDE-47	1295	1148	1335	1197	1286	1433	7.9
BDE-66	877	770	796	876	926	983	9.1
BDE-77	311	357	341	337	352	416	10.0
BDE-100	957	854	893	949	956	1105	9.0
BDE-119	586	608	592	590	638	654	4.6
BDE-99	723	736	768	687	801	777	5.5
BDE-85	636	566	653	671	741	626	8.9
BDE-126	219	250	272	284	258	311	11.8
BDE-154	1156	928	1115	1116	1068	1368	12.7
BDE-153	669	683	634	774	635	689	7.5
BDE-138	810	585	733	697	898	809	14.4
BDE-156	414	404	346	434	386	436	8.4
BDE-184	621	631	578	591	601	590	3.4
BDE-183	527	485	526	447	536	421	9.7
BDE-191	2678	2580	2128	2147	2346	2335	9.4
BDE-197	2219	2518	2152	2576	2821	2529	10.0
BDE-196	2058	1652	2264	2509	2546	2469	15.4
BDE-207	1532	1257	1413	1470	1504	1251	8.8
BDE-206	860	992	1099	1054	1067	816	11.9
BDE-209	1071	969	1387	1387	1040	1083	15.8

2.4 实际土壤样品分析及方法回收率

通过以上方法参数，分析了五个土壤样品，样品中的 PBDEs 同系物分布结果如下图 4 所示。土壤样品中主要的成分是 BDE-209，其质量浓度占总 PBDEs 的 90% 以上。

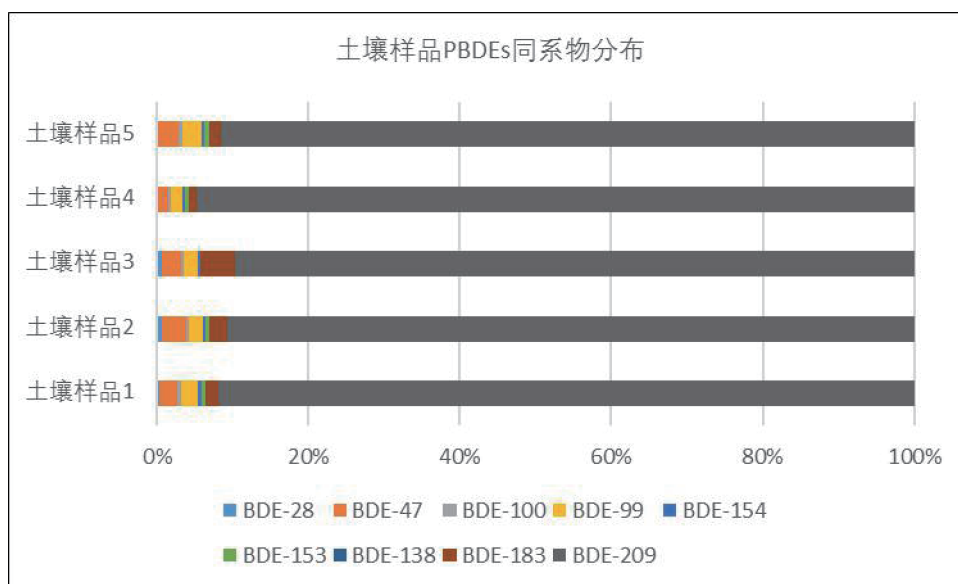


图4 土壤样品中的PBDEs同系物组分分布图

环境样品分析的回收率通常是由净化内标和进样内标计算所得。净化内标在样品前处理时加入，进样内标在仪器分析前加入，以考察整个前处理过程中净化内标的损失情况。土壤样品的各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%，具体结果如表 4 所示：

表4 土壤样品的回收率 (%)

	土壤样品 1	土壤样品 2	土壤样品 3	土壤样品 4	土壤样品 5	回收率平均值
¹³ C-BDE-28	106.4	112.5	114.9	98.9	105.3	107.6
¹³ C-BDE-47	67.4	69.2	66.8	75.4	80.4	71.8
¹³ C-BDE-100	52.3	57.1	54.1	64.6	73.3	60.3
¹³ C-BDE-99	96.7	96.2	96.3	101	101.8	98.4
¹³ C-BDE-126	86.6	82.0	81.7	91.2	94.4	87.2
¹³ C-BDE-154	95.3	99.3	94.8	98.5	102.5	98.1
¹³ C-BDE-153	103.8	103.2	103.0	99.0	105.9	103.0
¹³ C-BDE-183	76.8	84.3	77.4	85.3	89.8	82.7
¹³ C-BDE-209	81.8	96.8	85.4	80.5	73.4	83.6

注：其中净化内标¹³C-BDE-209的回收率由进样内标¹³C-BDE-206计算所得，其他净化内标的回收率由得出进样内标¹³C-BDE-138计算。

结论

使用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 建立了土壤中 26 种 PBDEs 的分析方法：在 1-400 ng/mL (二 - 五溴 PBDEs)，2-800 ng/mL (六 - 八溴 PBDEs)，5-2000 ng/mL (九 - 十溴 PBDEs) 标准曲线范围内，相关系数 R^2 均高于 0.999，最低浓度点连续进样 6 针各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 16% 以下。实际分析了五个土壤样品，样品中 PBDEs 主要以 BDE-209 为主，各净化内标的方法回收率范围 60.3-107.6%。该方法具有非常高的灵敏度、良好的线性和重复性，可用于环境土壤中 PBDEs 的检测分析。