

GCMSMS 法测定土壤中的溴代二噁英含量

GCMSMS-178

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 14 种溴代二噁英 (PBDD/Fs) 的分析方法。使用岛津 GCMS-TQ8050 NX (MRM 采集模式) 建立分析方法, 采用 ^{13}C 标记同位素内标法定量。在标样浓度范围内 (EDF-5407 系列, CS2-CS5) 具有良好的线性 ($r > 0.995$, RRF RSD% < 20%)。分析了 3 个土壤样品, PBDFs 含量显著高于 PBDDs, 样品加标回收率在 81.4-119% 之间。该分析方法对于 PBDD/Fs 具有非常高的灵敏度, 良好的线性和回收率, 可用于土壤等复杂环境样品中痕量 PBDD/Fs 的检测分析。

关键词： GC-MS/MS PBDD/Fs 加标回收率 同位素稀释

多溴二苯并 - 对 - 二噁英和多溴二苯并呋喃 (溴代二噁英, PBDD/Fs) 是一类潜在的持久性有机污染物。因其结构与多溴联苯醚 (PBDEs) 和多氯二苯并 - 对 - 二噁英和多氯二苯并呋喃 (PCDD/Fs) 非常相似, 有 75 种 PBDDs 和 135 种 PBDFs 同系物 (图 1), 受到业内愈来愈多的关注。PBDD/Fs 的来源多样, 包括溴代阻燃剂生产过程中的副产物、电子垃圾拆解、金属冶炼和自然生成等。PBDD/Fs 在环境介质中的含量极

低, 对分析提出了挑战。HRGC-HRMS 作为分析二噁英的金标准, 其极高的灵敏度和选择性同样适合 PBDD/Fs 的分析。近年来随着三重四极杆技术的发展, 灵敏度有了很大的提升, 同样可以用来分析二噁英、溴代二噁英等痕量污染物。

本研究拟使用同位素稀释法结合 GCMS-TQ8050 NX (MRM 采集模式) 测定土壤中的 14 种溴代二噁英。

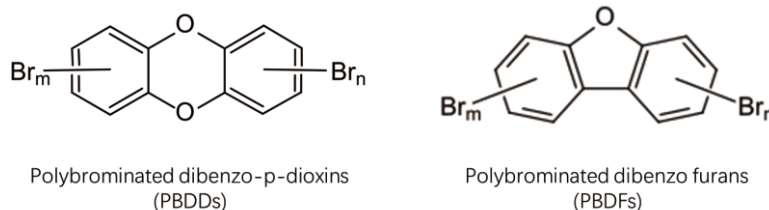


图 1 溴代二噁英 (PBDD/Fs) 结构式

■ 实验部分

1.1 试剂

PBDD/Fs 标准品及 ^{13}C 标记同位素内标购自 Cambridge Isotope Laboratories (EDF-5407、EDF-5408 系列)。

1.2 样品前处理

样品前处理方法参考 EPA 1613B 方法。取大约 10 g 土壤样品, 样品萃取前加入净化内标, 采用加速溶剂萃取 (ASE) 法提取后经过复合硅胶柱, 活性炭分散硅胶柱净化分离样品, 仪器上机分析前加入进样内标。

1.3 仪器条件

仪器型号: GCMS-TQ8050 NX

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS (15 m × 0.25 mm I.D. × 0.10 μm)

进样模式: 不分流进样

进样体积: 1 μL

进样口温度: 260°C

进样时间: 1 min

柱温程序: 90°C (1 min) -20°C /min-320°C (6 min)

检测器电压: 相对调谐电压 (+0.8 kV)

控制模式: 恒线速度

柱流量: 1.5 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

■ 结果讨论

2.1 PBDD/Fs 总离子流图和化合物信息

PBDD/Fs 的同系物色谱图如图 2 所示，化合物详细信息如表 1 所示：

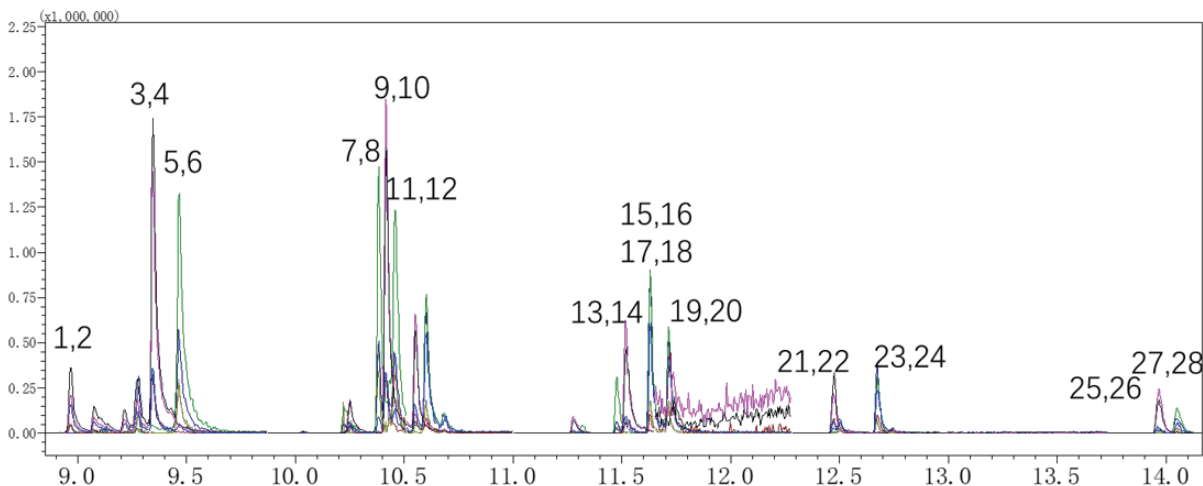


图 2 PBDD/F 谱图 (CS5 浓度点)，峰号对应目标物参见表 1

表 1 PBDD/Fs 同系物和 ^{13}C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

峰号	组分	保留时间	目标离子对	CE(V)	参考离子对	CE(V)
1	2468-TBDF	8.99	483.7>323.7	45	481.7>321.7	45
2	^{13}C -2468-TBDF	8.99	495.7>335.7	45	493.7>333.7	45
3	2378-TBDF	9.38	483.7>323.7	45	481.7>321.7	45
4	^{13}C -2378-TBDF	9.38	495.7>335.7	45	493.7>333.7	45
5	2378-TBDD	9.49	499.7>339.7	45	497.7>337.7	40
6	^{13}C -2378-TBDD	9.49	511.7>351.7	40	509.7>349.7	40
7	12378-PeBDF	10.45	563.6>403.6	45	561.6>401.6	40
8	^{13}C -12378-PeBDF	10.45	575.6>415.6	45	573.6>413.6	40
9	23478-PeBDF	10.58	563.6>403.6	45	561.6>401.6	40
10	^{13}C -23478-PeBDF	10.58	575.6>415.6	45	573.6>413.6	40
11	12378-PeBDD	10.63	579.6>419.6	35	577.6>417.6	45
12	^{13}C -12378-PeBDD	10.63	591.6>431.6	35	589.6>429.6	45
13	123478-HxBDF	11.54	641.5>481.5	35	639.5>479.5	45
14	^{13}C -123478-HxBDF	11.54	653.5>493.5	35	651.5>491.5	45
15	123478-HxBDD	11.65	657.5>497.5	35	655.5>495.5	40
16	^{13}C -123478-HxBDD	11.65	669.5>509.5	35	667.5>507.5	40
17	123678-HxBDD	11.65	657.5>497.5	35	655.5>495.5	40
18	^{13}C -123678-HxBDD	11.65	669.5>509.5	35	667.5>507.5	40
19	123789-HxBDD	11.74	657.5>497.5	35	655.5>495.5	40
20	^{13}C -123789-HxBDD	11.74	669.5>509.5	35	667.5>507.5	40

21	1234678-HpBDF	12.49	721.4>561.4	40	719.4>559.4	35
22	¹³ C-1234678-HpBDF	12.49	733.4>573.4	40	731.4>571.4	35
23	1234678-HpBDD	12.70	737.4>577.4	35	735.4>575.4	40
24	¹³ C-1234678-HpBDD	12.69	749.4>591.4	35	747.4>589.4	40
25	OBDF	14.00	799.3>639.3	40	797.3>637.3	45
26	¹³ C-OBDF	13.99	811.3>651.3	40	809.3>649.3	45
27	OBDD	14.08	815.3>655.3	45	813.3>653.3	40
28	¹³ C-OBDD	14.08	827.3>667.3	45	825.3>665.3	40

2.2 校准曲线的相关系数、平均响应因子（RRF）和 RRF 的变异系数

使用 Cambridge Isotope Laboratories（EDF-5407 系列，浓度水平 CS2-CS5）制作标准曲线，进样体积 1 μ L。14 种 PBDD/Fs 在标线范围内线性相关系数 $R > 0.999$ 、平均 RRF 在 0.74-1.27 范围内，RRF 的相对标准偏差均在 20% 以内，符合 EPA-1613B 的要求，详细结果见表 2。

表 2 PBDD/Fs 校准曲线的相关系数、同系物的平均响应因子和检出限（ng/mL）

No.	组分	R	平均 RRF	RRF %RSD
1	2468-TBDF	0.9999	1.05	17.1
2	2378-TBDF	0.9999	1.17	3.03
3	2378-TBDD	0.9995	1.01	11.0
4	12378-PeBDF	0.9993	0.89	17.4
5	23478-PeBDF	0.9990	/	18.6
6	12378-PeBDD	0.9999	1.27	4.25
7	123478-HxBDF	0.9967	0.90	15.0
8	123478/123678-HxBDD	0.9998	1.12	9.95
9	123789-HxBDD	0.9995	0.98	3.80
10	1234678-HpBDF	0.9996	0.74	16.9
11	1234678-HpBDD	0.9997	1.19	5.47
12	OBDF	0.9998	0.93	13.9
13	OBDD	0.9999	1.08	12.7

2.3 标准品重现性及仪器检出限

按照《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》，对标线最低点 CS2 的标准样品重复分析 7 次，考察重现性，并按照下行公式计算仪器检出限（表 3）。

$$IDL = t_{\alpha} \times RSD \times (\text{进样量})$$

其中：IDL 是仪器检出限（pg）；在 99% 的置信度，平行分析 7 次（自由度 6）时， t_{α} 取 3.143，进样体积 1 μ L，可结合 CS2 浓度换算进样量。

表 3 PBDD/Fs 的重现性及仪器检出限 (IDL)

No.	组分	CS2 ng/mL	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	RSD%	IDL pg
1	2468-TBDF	0.8	0.728	0.933	0.615	0.856	0.595	0.758	0.800	16.2	0.41
2	2378-TBDF	0.8	0.858	0.810	0.835	0.792	0.872	0.850	0.824	3.35	0.08
3	2378-TBDD	0.4	0.356	0.393	0.290	0.358	0.324	0.369	0.325	9.87	0.12
4	12378-PeBDF	1.6	2.511	2.605	2.342	2.597	2.469	2.610	2.466	3.92	0.20
5	23478-PeBDF	1.6	2.464	2.722	2.816	2.500	2.874	2.604	2.474	6.42	0.32
6	12378-PeBDD	0.8	0.961	0.789	0.790	0.809	0.782	0.771	0.793	8.10	0.20
7	123478-HxBDF	2.4	3.150	3.338	3.337	3.364	3.384	2.970	3.358	4.72	0.36
8	123478/123678-HxBDD	2.4	2.984	2.942	3.284	3.156	2.897	3.064	2.949	4.56	0.34
9	123789-HxBDD	2.4	2.591	2.472	2.189	2.542	2.397	2.568	2.282	6.27	0.47
10	1234678-HpBDF	3.0	4.237	4.286	4.783	4.188	5.587	4.502	3.669	13.4	1.27
11	1234678-HpBDD	3.0	2.974	3.125	3.111	3.221	2.988	3.180	2.561	7.38	0.70
12	OBDF	4.0	2.848	3.106	2.555	3.024	3.069	2.833	4.297	18.0	2.26
13	OBDD	4.0	3.818	4.096	3.185	3.760	3.340	3.517	3.569	8.50	1.07

2.4 样品加标回收率

取 2 g 石英砂作为空白基质, 添加 100 μLCS2 浓度目标物 (EDF-5408 系列, 0.4~4 $\text{pg}/\mu\text{L}$), 按照样品前处理流程平行处理 3 份, 使用同位素内标定量, 14 种 PBDD/Fs 的加标回收率结果见表 4。

表 4 PBDD/Fs 加标回收率

No.	组分	样品 1	样品 2	样品 3	回收率平均 (%)
1	2468-TBDF	81.7	104	110	98.6
2	2378-TBDF	102	99.1	96.0	98.9
3	2378-TBDD	91.1	104	91.4	95.4
4	12378-PeBDF	98.3	104	98.2	100
5	23478-PeBDF	117	106	100	108
6	12378-PeBDD	81.4	80.2	82.5	81.4
7	123478-HxBDF	107	94.3	107	103
8	123478/123678-HxBDD	97.1	103	98.8	99.5
9	123789-HxBDD	92.5	99.1	88.1	93.2
10	1234678-HpBDF	132	106	86.6	108
11	1234678-HpBDD	101	107	86.1	97.8
12	OBDF	108	99.5	151	119
13	OBDD	87.5	92.1	93.5	91.0

2.5 实际土壤样品分析

分析了 3 个土壤样品，样品中的 PBDD/Fs 同系物分布结果如下图 3 所示。土壤样品中 PBDFs 的含量明显高于 PBDDs。其中样品 1 和样品 3 组分分布非常相似，以 1234678-HpBDF、2468-TBDF 和 OBDF 为主。土壤样品 2 以 1234678-HpBDF 和 OBDF 为主。

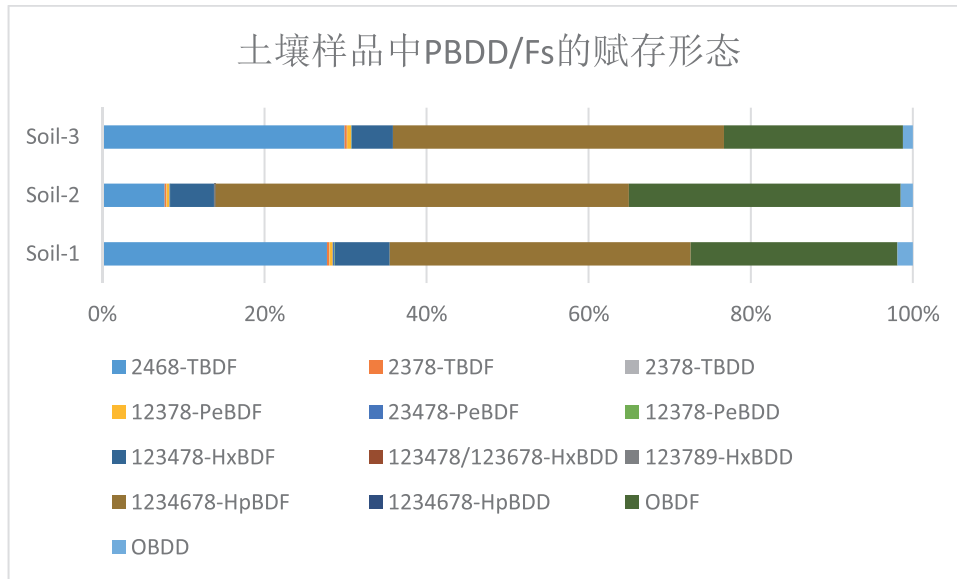


图 3 土壤样品中的 PBDD/Fs 同系物组分分布图

■ 结论

使用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050 NX) 建立了土壤中 14 种 PBDD/Fs 的分析方法：在 CS2-CS5 标准曲线范围内，相关系数大于 0.995，平均相对响应因子 (RRF) 0.74-1.27，RRF 的相对标准偏差 (RSD) 均在 20% 以下。实际分析了 3 个土壤样品，发现 PBDFs 含量明显高于 PBDDs，样品加标回收率范围 81.4-119% 之间。该前处理和仪器分析方法具有非常高的灵敏度，良好的线性和回收率。可用于土壤中 PBDD/Fs 的检测分析。

岛津应用云

