

GCMS 同位素内标法测定水中多溴二苯醚

GCMS-557

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了水中 8 种多溴二苯醚的测定方法。量取 1000 mL 水样，加入 ^{13}C 同位素提取内标，经萃取、净化、浓缩定容后加入 ^{13}C 同位素进样内标，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，相关系数大于 0.999。次低浓度点标液连续进样 6 次，峰面积 RSD% 范围在 3.84~8.72% 之间，精密度优良。加标实验中，加标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ (BDE-209 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$)，各组分回收率在 88.72~114.94% 之间。本方法使用 ^{13}C 标记的同位素内标定量，准确可靠，可用于水中多溴二苯醚的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 水 多溴二苯醚

技术特点：

- ❖ 使用 ^{13}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》。PBDEs 主要通过工业和城市废水向河、湖、沿岸水体中排放等方式进入水体。

本文参考《HJ 909-2017 水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 建立了水中 8 种 PBDEs 的测定方法。该方法定量准确可靠，可用于环境水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 μm

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方流程图 1 所示。

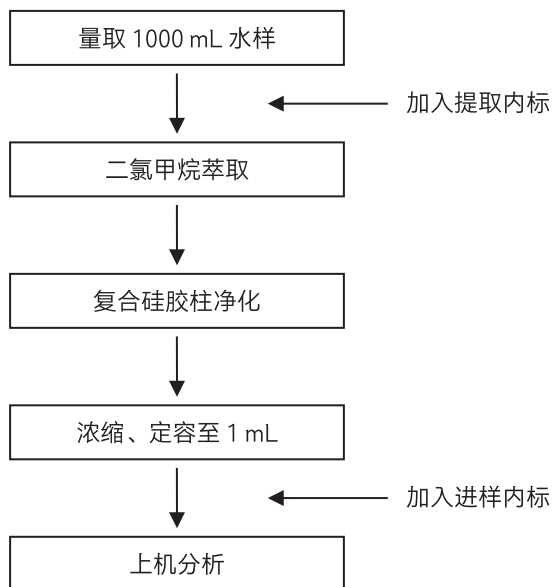


图 1 样品前处理流程图

■ 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。

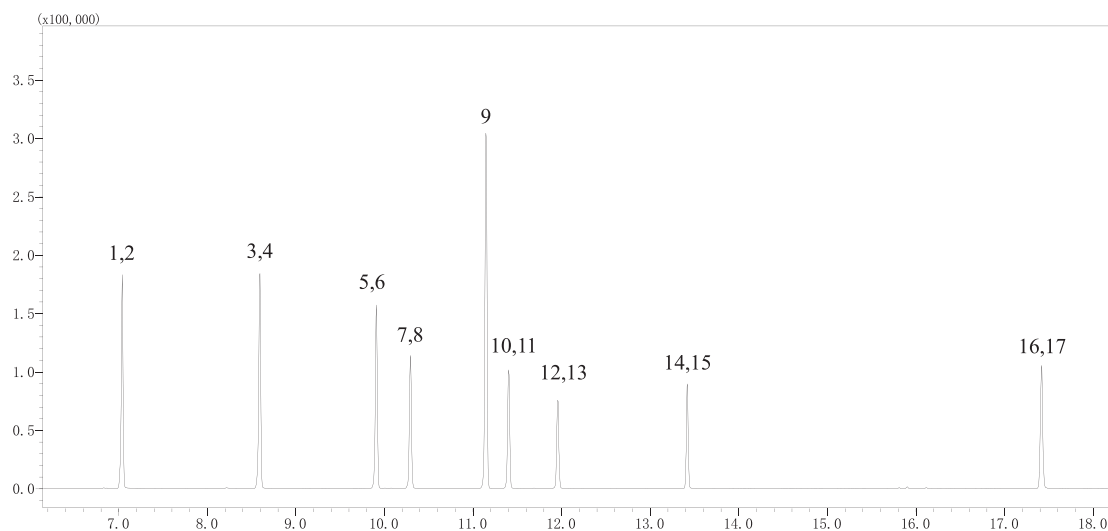


图 2 多溴二苯醚标液色谱图 (100 $\mu\text{g/L}$, BDE-209 1000 $\mu\text{g/L}$)

表 1 多溴二苯醚和 ^{13}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	^{13}C -2,4,4'- 三溴二苯醚	^{13}C -BDE-28	7.050	419.80	421.80
2	2,4,4'- 三溴二苯醚	BDE-28	7.051	405.85	407.80,403.80
3	^{13}C -2,2',4,4'- 四溴二苯醚	^{13}C -BDE-47	8.602	497.75	495.75
4	2,2',4,4'- 四溴二苯醚	BDE-47	8.603	485.75	487.80,483.75
5	^{13}C -2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	^{13}C -BDE-100	9.919	577.65	575.65

6	2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	BDE-100	9.921	565.65	563.65,561.65
7	¹³ C-2,2',4,4',5- 五溴二苯醚	¹³ C-BDE-99	10.304	577.65	575.65
8	2,2',4,4',5- 五溴二苯醚	BDE-99	10.306	565.65	563.65,561.65
9	¹³ C- 十氯联苯	¹³ C-PCB-209	11.128	510.00	508.00
10	¹³ C-2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚	¹³ C-BDE-154	11.409	655.60	657.60
11	2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚	BDE-154	11.412	643.60	641.60,645.60
12	¹³ C-2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚	¹³ C-BDE-153	11.966	655.60	657.60
13	2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚	BDE-153	11.969	643.60	641.60,645.60
14	¹³ C-2,2',3,4,4',5',6- 七溴二苯醚	¹³ C-BDE-183	13.428	733.50	731.50
15	2,2',3,4,4',5',6- 七溴二苯醚	BDE-183	13.429	721.50	719.50,563.65
16	¹³ C- 十溴二苯醚	¹³ C-BDE-209	17.430	813.40	815.35
17	十溴二苯醚	BDE-209	17.432	799.35	797.35,795.40

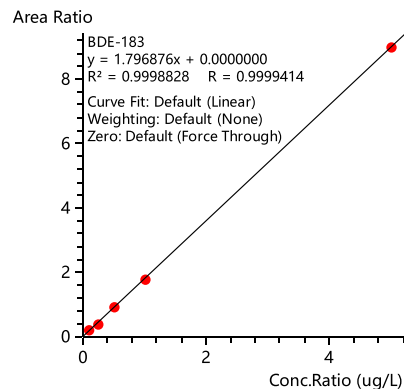
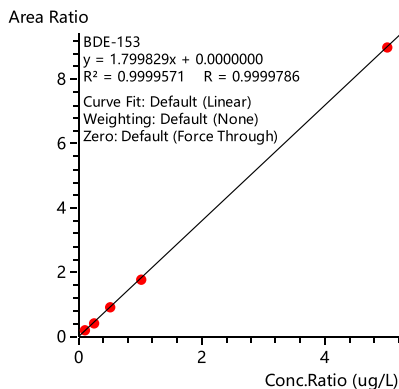
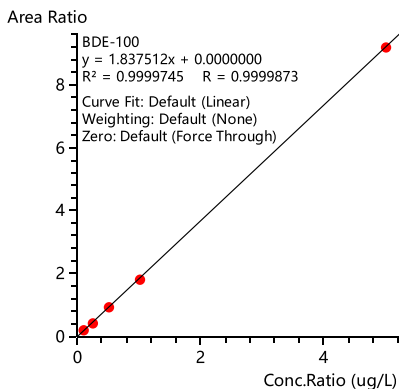
注：¹³C-PCB-209 为进样内标，其余 ¹³C 同位素内标为提取内标。

2.2 校准曲线

用正己烷分别配制浓度为 2、5、10、20 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（¹³C-BDE-209 浓度为 200 μg/L），进样内标的浓度为 100 μg/L。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立校准曲线，表 2 给出了 8 种多溴二苯醚校准曲线的线性相关系数。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	相关系数 R	峰面积 RSD (%)	检出限 (μg/L)
1	BDE-28	0.9999	5.01	0.06
2	BDE-47	0.9999	5.87	0.11
3	BDE-100	0.9999	4.33	0.13
4	BDE-99	0.9999	6.57	0.23
5	BDE-154	0.9999	4.62	0.28
6	BDE-153	0.9999	3.84	0.33
7	BDE-183	0.9999	4.85	0.30
8	BDE-209	0.9999	8.72	0.25



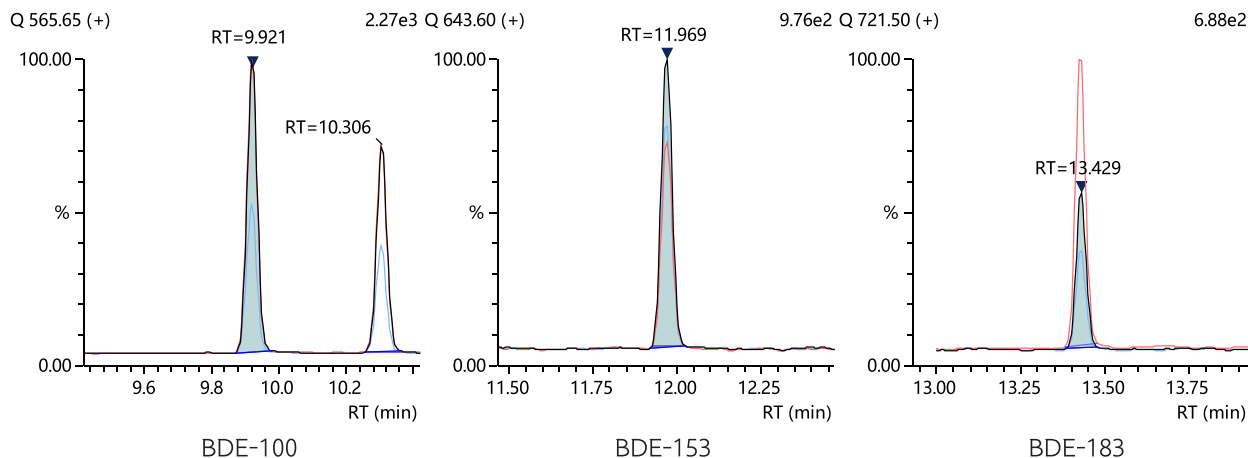


图3 部分组分校准曲线及质量色谱图 (5 $\mu\text{g/L}$)

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 (BDE-209 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$) 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 实际样品与加标回收率测试

取某地区环境水样, 按照 1.3 进行样品前处理, 上机分析样品中未检出 8 种多溴二苯醚。在此水样中添加目标化合物标准溶液, 添加浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ (BDE-209 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$), 平行处理 3 份, 实际样品色谱图见图 4, 样品加标测定结果及加标回收率结果见表 3。

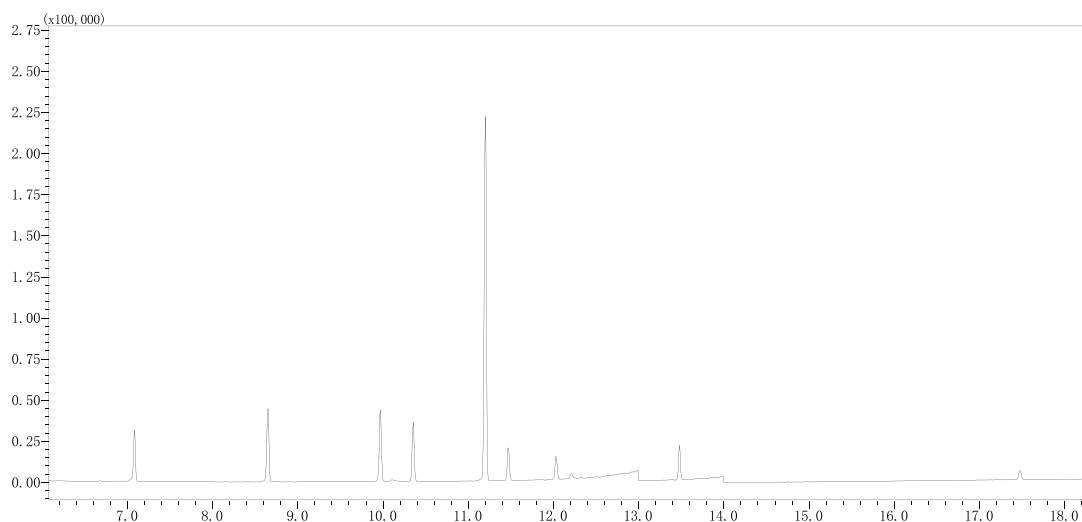


图4 某地区水样色谱图

表3 水样加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标样测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	BDE-28	N.D.	4.86	4.58	4.26	91.26
2	BDE-47	N.D.	4.95	4.75	4.20	92.66
3	BDE-100	N.D.	4.87	4.64	4.14	91.01

4	BDE-99	N.D.	4.78	4.67	4.20	90.99
5	BDE-154	N.D.	4.83	4.60	4.07	90.02
6	BDE-153	N.D.	4.82	4.71	4.05	90.56
7	BDE-183	N.D.	4.78	4.55	3.98	88.72
8	BDE-209	N.D.	57.42	58.01	56.99	114.94

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪采用 SIM 模式建立了水中 8 种多溴二苯醚的测定方法。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, 相关系数大于 0.999。取浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ (BDE-209 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$) 标液, 连续 6 次进样测试, 各组分峰面积 RSD% 在 3.84~8.72% 之间, 方法精密度良好。加标实验中, 加标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ (BDE-209 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$), 各组分回收率在 88.72~114.94% 之间。该方法定量准确可靠, 可用于水中多溴二苯醚的测定。

岛津应用云

