

文章编号 : 0254 - 5357(2008)04 - 0274 - 05

气相色谱 - 质谱法分析土壤中十溴联苯醚

史双昕¹, 卢婉云², 张 焯¹, 邵丁丁¹, 黄业茹¹
(1. 国家环境保护二噁英污染控制中心, 北京 100029 ;
2. 中国人民大学环境学院, 北京 100081)

摘要 : 通过优化分析仪器的条件设置, 建立了使用气相色谱 - 质谱技术分析十溴联苯醚 (BDE 209) 的仪器分析方法。通过实施严格的质量控制和质量保证 (QA/QC) 措施, 建立了使用加速溶剂萃取 (ASE) 技术测试土壤中十溴联苯醚的分析检测方法。该方法的仪器检出限为 9.75 pg, 方法检出限 3.25 ng/g, 方法的精密度为 5.56%, 平均回收率为 86.8%。比较了加速溶剂萃取、微波萃取、超声萃取、索氏抽提等方法的萃取回收效率, 实验结果表明, 四种方法的萃取回收率在 97.7% ~ 108%, 都可以作为分析检测土壤中 BDE 209 的萃取方法。

关键词 : 气相色谱 - 质谱法 ; 十溴联苯醚 ; 土壤

中图分类号 : O657.63 ; O625.612 ; S151.93

文献标识码 : A

Determination of Deca Brominated Diphenyl Ether in Soil Sample by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

SHI Shuang-xin¹, LU Wan-yun², ZHANG Ting¹, SHAO Ding-ding¹, HUANG Ye-ru¹

(1. Sino-Japan Friendship Center for Environmental Protection, Beijing 100029, China ;

2. Environment College, Renmin University of China, Beijing 100081, China)

Abstract : A gas chromatography-mass spectrometric method for determination of deca brominated diphenyl ether (BDE 209) was developed by optimizing the instrumental operating conditions. In addition, a sample preparation method for determination of BDE 209 in soils by accelerated solvent extraction (ASE) was investigated based on the strict QA/QC protocols. The detection limits of the instrumental and the method were 9.75 pg and 3.25 ng/g respectively. The mean recovery was 86.8% with precision of 5.56% RSD. The surrogate standards were used in comparison of extraction efficiency for ASE, microwave extraction, ultrasonic extraction and Soxhlet extraction techniques and the results showed that the similar recovery of 97.7% ~ 108% was obtained, which means that all the extraction methods mentioned above are suitable for determination of BDE 209 in soil samples.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry ; deca brominated diphenyl ether ; soil

十溴联苯醚 (BDE 209) 是一种含 10 个溴原子的芳香族化合物, 化学式为 $C_{12}Br_{10}O$, 常温下为白色或微黄色粉末。其结构比较稳固, 具有蒸气压

低、亲脂性强和难降解的特点^[1]。BDE 209 具有优异的阻燃性能, 被广泛应用于各类高聚物中, 是目前应用最广泛的阻燃剂^[2], 商用十溴联苯醚中

收稿日期 : 2008-01-17 ; 修订日期 : 2008-02-22

基金项目 : 科技部新技术新方法研究项目资助 (2005JC200120)

作者简介 : 史双昕 (1973 -), 男, 山东泰安人, 硕士, 工程师, 主要从事各环境介质中持久性有机污染物的研究。

E-mail : shishuangxin2001@163.com。

BDE 209 含量约 97.4%^[3]。中国是使用十溴联苯醚的大国 2000 年溴代阻燃剂国内的生产量大约为 1000 t ,其中绝大部分为十溴联苯醚^[4]。

十溴联苯醚作为产品添加剂没有化学键束缚 ,很容易从产品中迁移出进入环境^[5] ,广泛存在于各种环境介质、生物体及人体中^[6-7] ,虽然十溴联苯醚是世界上使用最多的多溴联苯醚产品 ,但在环境中 ,尤其是生物圈中含量较高的却是低溴取代的联苯醚^[3,8]。这是由于十溴联苯醚在环境中可以通过脱溴进行转化 ,其中大部分降解为溴化程度较低的联苯醚 ,而这些产物具有更强的毒性和生物蓄积性^[9] ,如代谢产物五溴和八溴联苯醚已被视为一种新型持久性有机污染物^[10]。另外 ,BDE 209 处理过的物品经燃烧或高温处理 ,可能会形成溴化联苯并对二噁英和二苯并呋喃类致癌物^[11]。有研究证明 BDE 209 具有潜在的致癌性 ,并对雌雄鼠有产生致癌的迹象^[12]。作为一种有相当潜在危害的环境污染物 ,BDE 209 对环境和人类的威胁日益升高。

土壤是 BDE 209 在环境中残留的重要介质 ,一些电子垃圾拆解厂附近的土壤中就含有高浓度的 BDE 209^[7,13] ,这些陆源的 BDE 209 可以通过地表径流和大气环流等方式进入水环境和大气环境中 ,随水体和气体的循环扩散成为全球性的污染物质^[12]。土壤中 BDE 209 的污染越来越引起人们的关注 ,因此很有必要对土壤中 BDE 209 检测方法进行研究。

国内外已有很多学者开展对十溴联苯醚测定方法的研究^[14-15] ,由于 BDE 209 的相对分子质量大、沸点高 ,高温下易分解 ,其测定要求比较苛刻。现在一般使用液相色谱 - 质谱法 ,气相色谱 - 质谱法一般也是使用气相色谱 - 负化学源质谱法 (GC - NCI/MS)^[6,12,16]。对气相色谱 - 质谱法而言 ,分析过程存在重复性差的特点^[17] ,各种条件设置会对结果有较大影响 ,不佳的条件会使检测 BDE 209 的灵敏度大大降低 ,甚至完全无法检出 ,因此很有必要对 BDE 209 的仪器测定方法作进一步的改进。本文通过优化气相色谱 - 质谱条件 ,建立了气相色谱 - 质谱法 (GC - MS)分析土壤中 BDE 209 的检测方法及相应的质量控制和质量保证措施。

1 实验部分

1.1 仪器

QP2010 GC/MS 气相色谱 - 质谱联用仪(日本岛津公司 ,带自动进样器) ;ASE300 型加速溶剂提取

仪(美国 Dionex 公司) ;MARS 型微波消解仪(美国 CEM 公司) ;SU9THE 型超声波萃取仪(大连柴田公司) ;索氏抽提器 ;旋转蒸发仪(瑞士 Büchi 公司 RE111 型) ;CT6D 型离心机(日本 Hitachi 公司)。

1.2 色谱 - 质谱分析条件

色谱分析条件 :色谱柱 ,RESTEK 15 m × 0.25 mm i. d. × 0.1 μm ;进样口温度 265 ℃ ;色谱 - 质谱接口温度 250 ℃ ,离子源温度 250 ℃ ;进样方式 :不分流进样。程序升温条件 :140 ℃ 以 10 ℃/min 升至 300 ℃ ,保持 5 min。隔垫吹扫流量 5 mL/min ;高压进样 :120 kPa ,1 min ,进样量 1 μL。

质谱分析条件 :化学电离 (EI) ,离子源能量 70 eV ;定性分析采用扫描 (SCAN) 方式 ,扫描范围为 m/z 50 ~ m/z 1 000 ;定量分析选择离子检测 (SIM) 方式 ,选择离子需要精确到小数位 ,见表 1。每次分析前必须检查全氟三丁胺 (PFTBA) 质量碎片的位置 ,执行新的质量数校准。

表 1 定量化合物的定量定性离子
Table 1 Monitoring ions of BDE 209

化合物及分子式	相对分子质量	定量离子	定性离子 m/z
十溴联苯醚 $C_{12}Br_{10}O$	959.17	799.30	801.30、959.10、 961.10
碳代十溴联苯醚 $^{13}C_{12}-C_{12}Br_{10}O$	971.18	811.30	813.35、971.20、 973.10
十氯联苯 $C_{12}Cl_{10}$	498.66	495.70	497.70、499.70

1.3 主要试剂

十溴联苯醚标准物质 (BDE 209 ,50 μg/mL 癸烷)及用于检验萃取和前处理回收效率的指示物标准物 ($^{13}C_{12}$ BDE 209 ,50 μg/mL 癸烷)均购自 Cambridge Isotope Laboratories ;内标标准物质 (十氯联苯 ,50 μg/mL 正己烷) 购自国家环保总局标准样品研究所。

中间储备溶液 (5 μg/mL) 的配制 :准确移取 1800 μL 正己烷至 3 个 2 mL 标准瓶中 ,分别加入 200 μL 50 μg/mL 的 BDE 209、 $^{13}C_{12}$ BDE 209 和十氯联苯的标准溶液配成中间储备溶液。

工作曲线配制 :分别移取 940、920、880、760 μL 正己烷至 4 个 1 mL 进样瓶中 ,分别加入 10、20、40、100 μL 5 μg/mL 的 BDE 209 和 $^{13}C_{12}$ BDE 209 中间储备液 ,再加入 40 μL 5 μg/mL 的十氯联苯中间储备溶液 ,配制成 50、100、200、500 ng/mL 的工作曲线溶液。

实验用丙酮、正己烷、二氯甲烷等试剂(农药残留级)购自 TEDIA 公司,氟罗里土购自日本和光纯药工业株式会社,正己烷/丙酮,体积比为 1:1,索氏抽提 48 h 后负压干燥,使用前 130℃活化 12 h)。

高纯铜丝,无水 Na_2SO_4 ,浓 HCl (优级纯)购自天津市化学试剂厂。

实验用器皿均经洗液洗涤,再经自来水、蒸馏水冲洗,烘干后于 450℃马弗炉烧 4 h,临用前经有机溶剂淋洗。

1.4 样品处理方法

1.4.1 仪器萃取条件

加速溶剂萃取、微波萃取、超声萃取、索氏抽提萃取均使用土壤样品 10.00 g,加入碳代十溴联苯醚 100 ng,使用的萃取溶剂为正己烷/丙酮(体积比 1:1)。

加速溶剂萃取条件:34 mL 萃取池,加热温度为 100℃,静态提取时间为 10 min,压力为 10.34 MPa (1500 psi),溶剂快速冲洗样品体积比为 60%,吹扫收集全部提取液时间为 100 s,循环 2 次。

微波萃取仪条件:萃取温度为 100℃,压力为 1.379 MPa(200 psi),保持时间为 20 min,冷却温度至室温,循环 2 次。

超声萃取条件:萃取温度为 40℃,输出功率为 500 W,超声萃取时间为 10 min,循环 2 次。

离心机转速为 3000 r/min,离心时间 15 min。

索氏抽提萃取条件:萃取时间为 24 h。

1.4.2 前处理

将萃取液完全转移至茄型瓶中,经铜丝脱硫后旋转蒸发至约 2 mL(水浴温度为 35℃),加入 10 mL 正己烷替换溶剂后浓缩至 1 mL。称取 6.00 g 氟罗里土填入玻璃净化柱,填实后用 20 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 1:1)活化。将浓缩液完全转移至净化柱,并用 60 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 1:1)淋洗,淋洗液旋转浓缩后转入 10 mL 试管中,氮气吹至低于 1 mL,加入 10 μL 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标溶液,用正己烷定容至 1 mL,备 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱条件优化

2.1.1 进样条件

十溴联苯醚容易在衬管和色谱柱中分解,因此,在保证 BDE 209 完全气化条件下,尽量让 BDE

209 在衬管和色谱柱中的停留时间短,可采用高压进样方式^[12]。高压进样是在 100~200 kPa 下将样品注入气化室,这样就缩短了样品进入毛细柱的时间,减少了十溴联苯醚在衬管内的分解,但如果压力过高会造成柱流失(见图 1)。本实验选择 120 kPa 高压进样。

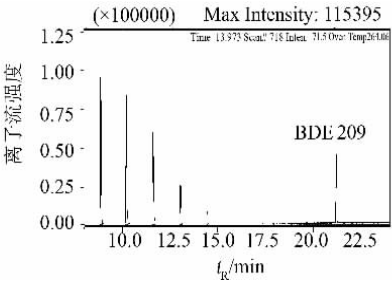


图 1 进口压力为 200 kPa 的全扫描图

Fig. 1 Scan mode chromatogram for 50 ng/mL BDE 209 standard solution with an inlet pressure of 200 kPa

2.1.2 进样口温度选择

进样口温度的设置如果太高,十溴联苯醚会在进样口分解(见图 2);温度设置太低,则气化不完全。进样口温度的设置必须是使其气化完全又没有产生分解的临界温度。本实验确定进样口温度为 265℃。

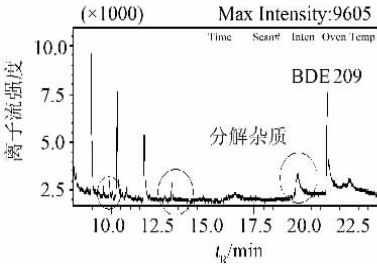


图 2 进样口温度为 285℃ 的 50 ng/mL BDE 209 选择离子色谱图

Fig. 2 Scan mode chromatogram for 50 ng/mL BDE 209 standard solution with an injector temperature of 285℃

2.1.3 色谱柱选择

选用长度短、液膜薄的毛细色谱柱对十溴联苯醚进行分析,这样可以让十溴联苯醚在色谱柱中的停留时间短,尽量减少分解,提高仪器的灵敏度。选用的色谱柱型号为:15 m、直径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm 的毛细色谱柱(RESTEK),这种色谱柱在单独测试十溴联苯醚效果较好。

2.1.4 衬管改进和进样量、吹扫气比设置

衬管被杂质污染时,附着在衬管上的活性点更会加速 BDE 209 的分解,填充少量去活石英棉可以减少十溴联苯醚的分解,因此应使用高度惰性的衬管,并及时更换衬管。为了避免十溴联苯醚气化后在衬管中停留时间过长造成分解,进样量不能过大,而吹扫比应当高一些。

由于十溴联苯醚很容易污染进样垫、内衬管及毛细色谱柱,造成仪器检测灵敏度的降低,重现性不好。图 3 和 4 表示 50 ng/mL 的标液,经过近 20 个样品的检测后谱图对比情况,谱图显示检测灵敏度已经降低。所以,使用 GC/MS EI 源测试十溴联苯醚,应当及时更换进样垫、内衬管,及时老化毛细色谱柱。另外,为避免十溴联苯醚的光解,进样瓶采用棕色瓶。

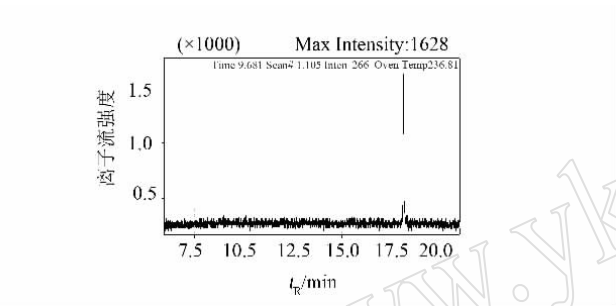


图 3 灵敏度正常状态下 50 ng/mL BDE 209 选择离子色谱图

Fig. 3 Selected ion monitoring mode chromatogram for 50 ng/mL BDE 209 standard solution at a normal instrumental sensitivity

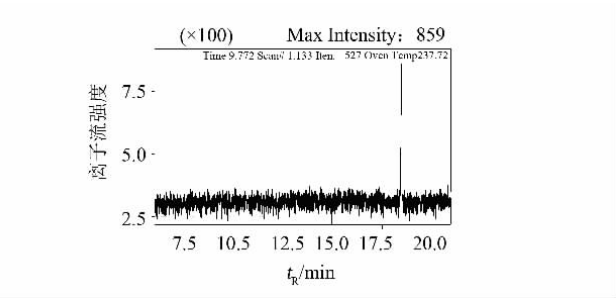


图 4 灵敏度降低后的 50 ng/mL BDE 209 选择离子色谱图

Fig. 4 Selected ion monitoring mode chromatogram for 50 ng/mL BDE 209 standard solution at a worse instrumental sensitivity

2.2 仪器检出限与方法检出限

使用 GC/MS 方法测试 BDE 209,标准曲线的浓度为 50、100、200、500 ng/mL,并采用内标法校正。使用 ASE 萃取方法对浓度为 50 ng/mL 标样

平行分析 7 次,结果见表 2。取其标准偏差 s ,仪器检出限为 $3s$,定量下限为 $10s$ 。测试十溴联苯醚的仪器检出限为 9.75 pg,方法检出限为 3.25 ng/g。

表 2 50 ng/mL 标样重复性试验

Table 2 Result of repetitive test for 50 ng/mL standard sample

进样	标样浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	进样	标样浓度 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
第 1 针	50.57	第 5 针	44.52
第 2 针	52.52	第 6 针	48.41
第 3 针	49.06	第 7 针	53.52
第 4 针	53.38	平均	50.28

2.3 精密度和回收率

选取江苏常州 1 个土壤样品,使用 ASE 萃取方法对样品进行 5 次重复性检验,测定结果为 9.70、8.93、8.46、9.23、9.61 ng/g,平均值为 9.19 ng/g,方法的精密度(相对标准偏差)为 5.56%,平均回收率为 86.8%。表明该法有较好的重复性和较高的回收率。

2.4 四种萃取方式的方法空白及回收萃取效率

四种萃取方法空白中均监测出十溴联苯醚,绝对量接近或略高于仪器检出限。索氏萃取的方法空白值最低。这是由于 BDE 209 应用于各类高聚物中,使用各类仪器萃取及净化的过程中不可避免带入 BDE 209 污染,而索氏萃取使用的是玻璃器具,因此前处理实验应尽量使用洁净的玻璃器皿。表 3 结果表明,四种萃取方法回收率为 97.7% ~ 108%,没有明显区别。

表 3 四种萃取方式的萃取回收率

Table 3 Comparison of the recoveries for the method with different extraction modes

萃取方式	回收率 $R/\%$				RSD/%
	本法分次测定值		平均值		
加速溶剂萃取	95.6	96.9	105	99.3	5.34
微波萃取	94.8	99.0	99.3	97.7	2.59
超声萃取	114	99.8	109	108	6.47
索氏抽提	107	95.9	99.1	101	5.68

2.5 实际样品测试

选取江苏常州两个土壤样品做 BDE 209 实际测试,这两个样品为常州金坛市郊荒地表层土样,测定结果分别为 9.19 ng/g 和 17.3 ng/g,样品中含有 BDE 209 这种物质。

3 结语

通过高压进样,选用长度短、液膜薄的毛细色谱柱,选择离子设成小数位等措施优化了仪器分析条件,建立了使用气相色谱-质谱技术分析十溴联苯醚的仪器分析方法。通过实施严格的质量控制和质量保证(QA/QC)措施,建立了使用加速溶剂萃取(ASE)技术测试土壤中十溴联苯醚的分析检测方法。比较了加速溶剂萃取、微波萃取、超声萃取、索氏抽提等方法萃取回收效率,结果表明各方法萃取效率接近,都可以作为萃取实际土壤样品中十溴联苯醚的方法。

4 参考文献

- [1] Chen J W, Harner T, Yang P, Quan X, Chen S, Schramm K W, Kettrup A. Quantitative predictive models for octanol-air partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers at different temperatures[J]. *Chemosphere* 2002 51(7) : 577 - 584.
- [2] World Health Organization. Environmental health criteria 162 : Brominated diphenyl ethers [R]. Geneva : WHO , 1994.
- [3] 刘汉霞,张庆华,江桂斌. 多溴联苯醚及其环境问题[J]. 化学进展 2005 , 17(3) : 554 - 562.
- [4] 向彩虹,孟祥周,陈社军,罗孝俊,麦碧娴,曾永平. 鱼肉组织中多溴联苯醚的定量分析[J]. 分析测试学报 2006 25(6) : 14 - 18.
- [5] 杨永亮,潘静,李悦,殷效彩,石磊. 青岛近海沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚[J]. 科学通报 2003 48(21) : 2244 - 2251.
- [6] Jacob D B, Wim P. First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenyl ethers(PBDE)[J]. *Chemosphere* 2002 46 : 625 - 633.
- [7] Isao W, Shin-ichi S. Environmental release and behavior of brominated flame retardants[J]. *Environment International* 2003 29 : 665 - 682.
- [8] Rahman Frank, Langford Katherine H, Scrimshaw Mark D, Lester John N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants[J]. *The Science of the Total Environment* 2001 275 : 1 - 17.
- [9] Grerecke A C, Hartman P C, Heeb N V, Kohler H P, Giger W, Schmid P, Zennegg M, Kohler M. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether[J]. *Environ Sci Technol* 2005 39(4) : 1078 - 1083.
- [10] 余刚,牛军峰,黄俊. 持久性有机物污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京 : 科学出版社, 2005 : 9 - 10.
- [11] Thoma H, Hauschulz G, Knorr E, Hutzinger O. Polybrominated dibenzofurans(PDEF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compound[J]. *Chemosphere* 1987 16 : 277 - 285.
- [12] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere* 2002 46 : 583 - 624.
- [13] 向彩虹,罗孝俊,余梅,孟祥周,麦碧娴,曾永平. 珠江河口水生生物中多溴联苯醚的分布[J]. 环境科学 2006 27(9) : 855 - 858.
- [14] 陈社军,麦碧娴,曾永平,罗孝俊,向同寿,傅家谟,盛国英. 沉积物中多溴联苯醚的测定[J]. 环境化学 2005 24(4) : 474 - 477.
- [15] 任金亮,王平. 多溴联苯醚环境行为的特征与研究进展[J]. 化工进展 2006 25(10) : 1152 - 1157.
- [16] 金军,安秀吉. 多溴代二苯醚化合物的研究进展[J]. 上海环境科学 2003 22(13) : 855 - 858.
- [17] Söderström G, Sellström U, de Wit C A, Tysklind M. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. *Environmental Science & Technology* 2004 38 : 127 - 132.

欢迎购买《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》
周开亿等编 科学出版社 1991 年出版, 16 开, 158 页, 每册 10 元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》
2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 每册 30 元。买 3 送 1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》
周开亿主编 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 196 页, 每册 70 元。买 3 送 1。
4. 《邮票上的杰出科学家》
周开亿主编 《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本), 16 开, 240 页, 每册 90 元。买 5 送 1。
以上各书售价中均含邮费。
通讯地址 : 北京市 81 信箱 66 分箱
《光谱实验室》编辑部联络处(邮编 100095)
联系人 : 刘建林
电 话 : 010 - 62452937 ; 010 - 62183031
《光谱实验室》编辑部提供