

采用气相色谱-质谱联用仪分析

土壤中多溴二苯醚

刘鑫顺, 李鑫

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000按照HJ952-2018方法对实际土壤进行加标回收实验。实验结果表明, 在2ng/mL-200ng/mL的浓度范围内(其中BDE-209浓度范围为20ng/mL-2000ng/mL), 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于0.995, 精密度为1.26%-21.96%, 土壤加标回收率为60.8%-130.0%, 方法检出限在0.03 μ g/kg-1.68 μ g/kg范围内, 均满足HJ952-2018标准要求。

关键词: 土壤; 多溴联苯醚

多溴联苯醚(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, 对其环境问题的研究已成为当前环境科学的一大热点。多溴联苯醚在环境中相当稳定, 难以降解, 以土壤环境为例, 土壤里的残留量逐年增加。多溴联苯醚不溶于水, 易溶于脂肪, 因而其容易被动物吸收而在食物链中逐渐富集。

本文参考 HJ 952-2018, 使用气相色谱-质谱联用仪检测土壤中的多溴联苯醚类物质, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足土壤中多溴联苯醚检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

称取 10g 新鲜土样, 加入粒状硅藻土研磨至流砂状, 全部转移至加压流体萃取池中, 加入 10 μ L 浓度为 2 μ g/mL 碳标记多溴联苯醚标准溶液(其中 13 C-BDE-209 浓度为 20 μ g/mL) 后进行萃取。萃取后使用氮吹仪浓缩至约 2mL, 加入 10mL 正己烷继续浓缩至 2mL, 重复上述步骤 1-2 次后, 浓缩至 2mL 样品提取液。将浓缩后的提取液转移至复合硅胶柱净化。使用氮吹仪进行浓缩, 加入 20 μ L 浓度为 5 μ g/mL 碳标记 PCB-209, 并定容至 1mL, 混匀后转移至 2mL 样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

GCMS 1000 使用过程中参数设置见表 1

表1. 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	280°C
	进样方式	脉冲不分流 (17.4 psi, 1 min)
	色谱柱系统	DB-5HT (15m×0.32mm×0.10μm)
	升温程序	起始温度100°C, 保持1min, 以30°C/min升至200°C, 保持1min, 以100°C/min升至260°C, 再以200°C/min升至
	载气	氦气
	柱流量	2.0mL/min恒流模式
	离子源	EI, 70eV
质谱	离子源温度	250°C
	接口温度	280°C
	检测器电压	-1320V
	质量采集范围	350amu~900amu
	采集速率	1000amu/s
	采集模式	选择离子 (SIM)

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1μL 50 mg/L十氟三苯基磷 (DFTPP) 的正己烷溶液, 得到DFTPP质谱图, 对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1, DFTPP各离子丰度比均符合HJ 952-2018标准要求。

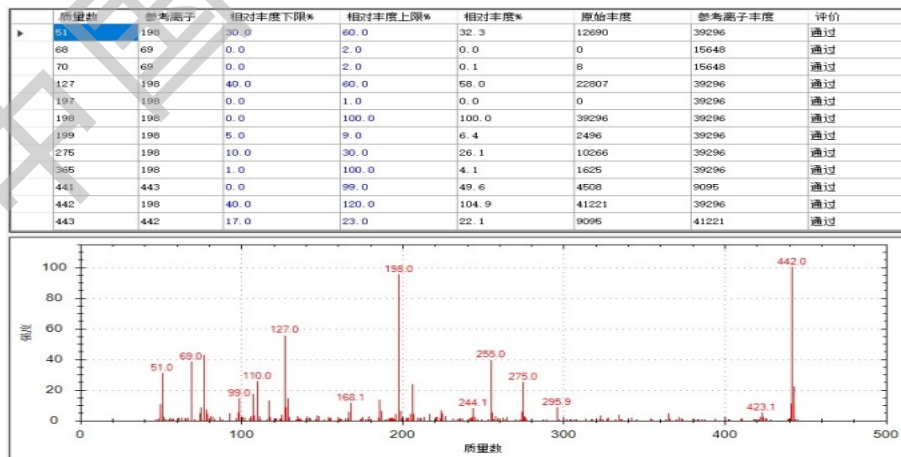


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，多溴联苯醚目标物浓度为200ng/mL，BDE-209浓度为2000ng/mL，提取内标加标浓度为20ng/mL，其中¹³C-BDE-209浓度为200ng/mL进样内标（¹³C-PCB-209）浓度为100ng/mL。各目标物、替代物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

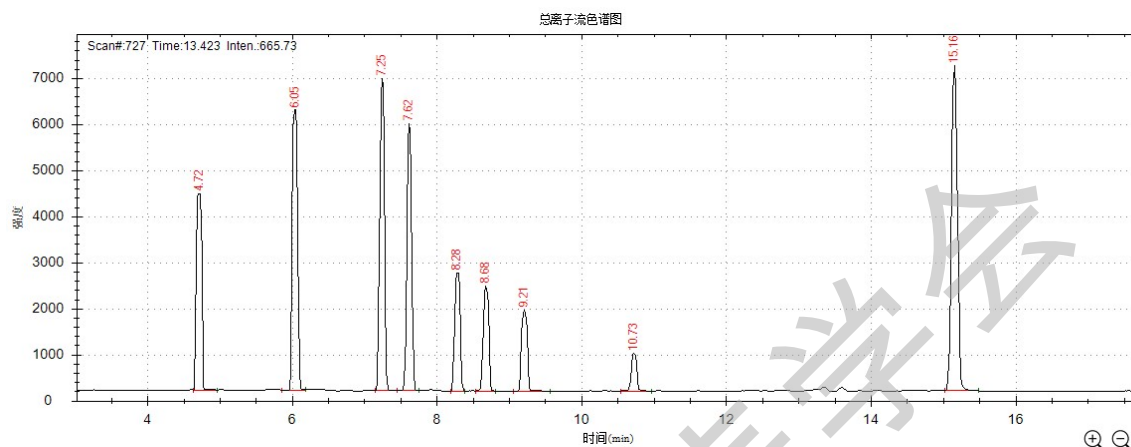


图2 HJ952-2018土壤加标实验总离子流图

(多溴联苯醚混标浓度为200 ng/mL，BDE-209浓度为2000ng/mL)

表2 多溴联苯醚化合物、提取内标和进样内标的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	BDE-28	41381-75-6	4.72	407.8	405.8、403.7
2	¹³ C-BDE-28		4.72	419.9	421.7
3	¹³ C-BDE-47		6.05	497.8	495.8
4	BDE-47	5436-43-1	6.05	485.7	483.6、487.6
5	¹³ C-BDE-100		7.25	577.6	575.6
6	BDE-100	189084-64-8	7.25	565.6	563.9、561.7
7	BDE-99	60348-60-9	7.62	565.7	563.5、561.7
8	¹³ C-BDE-99		7.62	577.9	575.7
9	¹³ C-PCB-209 (进样内标)	2051-24-3	8.28	509.7	511.8、507.9
10	BDE-154	207122-15-4	8.68	643.7	645.5、641.5
11	¹³ C-BDE-154		8.68	657.7	495.9
12	BDE-153	68631-49-2	9.21	643.5	645.5、641.4
13	¹³ C-BDE-153		9.21	657.7	495.9
14	BDE-183	207122-16-5	10.73	721.6	563.4、719.6
15	¹³ C-BDE-183		10.73	733.8	731.7
16	¹³ C-BDE-209	562099-68-7	15.16	813.5	815.6
17	BDE-209	1163-19-5	15.16	799.4	797.4、795.4

2.3 标准曲线

使用正己烷作为溶剂分别配制多溴联苯醚目标物浓度为2ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、

50ng/mL、100ng/mL 和 200ng/mL, 其中 BDE-209 对应浓度为 20ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、500ng/mL、1000ng/mL 和 2000ng/mL。提取内标浓度为 20ng/mL, 其中 ^{13}C -BDE-209 浓度为 200ng/mL, 进样内标浓度为 100ng/mL 的混合标准曲线溶液进行分析。8 种多溴联苯醚化合物和 8 种碳标记多溴联苯醚的线性相关系数 R^2 均大于 0.995, 满足标准的要求。

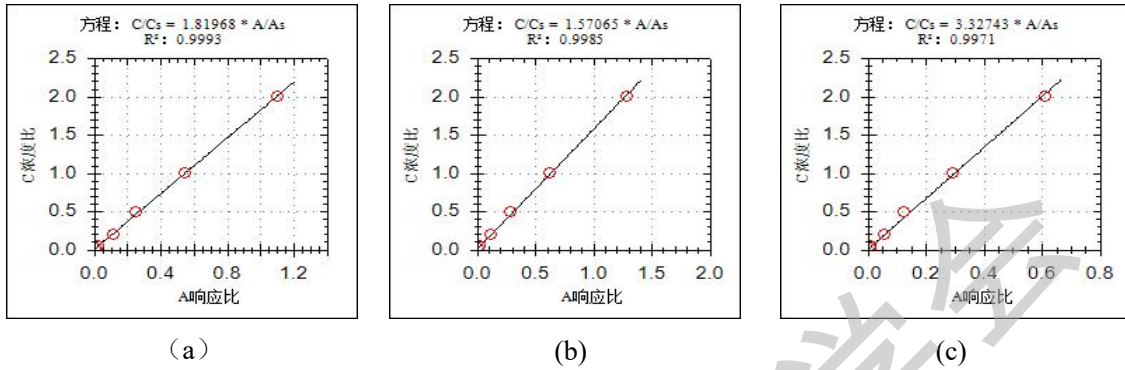


图3 三种代表性物质标准曲线图: (a) BDE-28, (b) BDE-99, (c) BDE-153

表3 8种多溴联苯醚化合物和8种碳标记多溴联苯醚的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	BDE-28	0.9995	7	BDE-99	0.9993	13	BDE-183	0.9977
2	^{13}C -BDE-28	0.9999	8	^{13}C -BDE-99	0.9990	14	^{13}C -BDE-183	0.9963
3	^{13}C -BDE-47	0.9994	9	BDE-154	0.9979	15	^{13}C -BDE-209	0.9950
4	BDE-47	0.9992	10	^{13}C -BDE-154	0.9974	16	BDE-209	0.9952
5	^{13}C -BDE-100	0.9995	11	BDE-153	0.9980			
6	BDE-100	0.9991	12	^{13}C -BDE-153	0.9973			

2.4 实际土壤加标回收实验

1) 精密度

分别对实际土壤进行加标浓度为 5 ng/mL、50 ng/mL、200 ng/mL (BDE-209 对应为 50 ng/mL、500 ng/mL、2000 ng/mL) 各六次平行实验, 对精密度进行评估, 具体信息详见下表 4。浓度为 5 ng/mL (其中 BDE-209 为 50 ng/mL) 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 在 8.10%-21.43% 范围内, 浓度为 50 ng/mL (其中 BDE-209 为 500 ng/mL) 和 200 ng/mL (其中 BDE-209 为 2000 ng/mL) 时, RSD 分别在 3.20%-21.96% 和 1.26%-14.00% 范围内, 实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD 小于 50.00%)。

表4 8种多溴联苯醚化合物和8种碳标记多溴联苯醚土壤加标精密度

序号	化合物	加标浓度/BDE-209 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度/BDE-209 (ng/mL)		
		5/50	50/500	200/2000			5/50	50/500	200/2000

1	BDE-28	15.92%	4.91%	2.25%	9	BDE-154	8.62%	8.51%	1.69%
2	¹³ C-BDE-28	11.70%	3.20%	2.18%	10	¹³ C-BDE-154	12.78%	5.12%	4.73%
3	¹³ C-BDE-47	11.69%	4.88%	6.29%	11	BDE-153	8.70%	6.67%	2.28%
4	BDE-47	11.59%	4.82%	1.51%	12	¹³ C-BDE-153	14.59%	6.90%	7.98%
5	¹³ C-BDE-100	11.69%	5.06%	2.08%	13	BDE-183	20.58%	7.73%	2.67%
6	BDE-100	13.23%	5.04%	1.26%	14	¹³ C-BDE-183	8.10%	18.65%	7.02%
7	BDE-99	14.56%	4.06%	3.96%	15	¹³ C-BDE-209	11.84%	20.62%	14.00%
8	¹³ C-BDE-99	10.47%	3.45%	4.79%	16	BDE-209	21.43%	21.96%	12.72%

2) 准确度

分析 10 g 土壤样品加标（浓度分别为 0.5 μ g/kg、5.0 μ g/kg、20.0 μ g/kg），其中 BDE-209 对应浓度分别 5.0 μ g/kg、50.0 μ g/kg、200.0 μ g/kg，为对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。加标浓度为 5ng/mL、50ng/mL 和 200ng/mL（其中 BDE-209 对应加标浓度为 50ng/mL、500ng/mL 和 2000ng/mL），土壤基质的回收率分别为 60.8%-129.0%、68.8%-129.9%、67.9%-130.0%，均符合标准加标回收率在 60.0%-130.0%的水平。

表5. 8种多溴联苯醚化合物和8种碳标记多溴联苯醚土壤加标回收率

序号	化合物	加标浓度/BDE-209 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度/BDE-209 (ng/mL)		
		5/50	50/500	200/2000			5/50	50/500	200/2000
1	BDE-28	92.2%	86.6%	88.5%	9	BDE-154	120.8%	118.7%	123.4%
2	¹³ C-BDE-28	83.1%	88.5%	86.0%	10	¹³ C-BDE-154	124.5%	129.9%	130.0%
3	¹³ C-BDE-47	94.2%	99.7%	97.6%	11	BDE-153	129.0%	123.1%	130.0%
4	BDE-47	91.8%	97.7%	99.6%	12	¹³ C-BDE-153	121.4%	126.6%	130.0%
5	¹³ C-BDE-100	104.8%	107.7%	110.8%	13	BDE-183	121.4%	120.9%	124.5%
6	BDE-100	112.2%	108.8%	108.4%	14	¹³ C-BDE-183	129.0%	125.5%	127.6%
7	BDE-99	115.6%	110.8%	110.9%	15	¹³ C-BDE-209	79.0%	77.9%	80.0%
8	¹³ C-BDE-99	105.5%	108.8%	110.0%	16	BDE-209	60.8%	68.8%	67.9%

3) 检出限

方法 HJ 952 建议对 10g 土壤进行提取，并浓缩到 1 mL 正己烷溶液中。计算的仪器检

出限 (2ng/mL, 其中 BDE-209 为 20ng/mL) 可转换为方法检出限 (0.2 μ g/kg, 其中 BDE-209 为 2 μ g/kg, 10g 样品)。从下表 6 可知, 方法检出限范围 0.03 μ g/kg-1.68 μ g/kg, 全部物质检出限均符合 HJ 952-2018 标准要求的 0.10 μ g/kg-2.70 μ g/kg。

表6 8种多溴联苯醚化合物SIM模式方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)	标准检出限 (μ g/kg)	序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)	标准检出限 (μ g/kg)
1	BDE-28	0.03	0.10	5	BDE-154	0.07	0.10
2	BDE-47	0.04	0.10	6	BDE-153	0.08	0.20
3	BDE-100	0.07	0.10	7	BDE-183	0.11	0.20
4	BDE-99	0.09	0.10	8	BDE-209	1.68	2.70

2.5 结论

本文依据标准 HJ952-2018, 采用禾信 GC-MS 1000 分析了实际土壤中多溴联苯醚化合物。实验结果: 8 种多溴联苯醚化合物和 8 种碳标记多溴联苯醚化合物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995, 符合标准要求; 加标精密度 RSD 在 1.26%-21.96% 范围, 显著优于标准要求的精密度 RSD (小于 50.00%); 土壤基质加标回收率在 60.8%-130.0% 范围, 符合标准平均土壤加标回收率水平 (60.0%-130.0%)。目标物方法检出限在 0.03 μ g/kg-1.68 μ g/kg 范围内, 显著优于 HJ 952-2018 标准要求的 0.10 μ g/kg-2.70 μ g/kg。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度, 完全满足 HJ 952-2018 标准要求。

参考文献

[1] HJ 952-2018 土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法