

采用气相色谱-质谱联用仪分析

水质中多溴联苯醚

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要:本文使用禾信 GCMS 1000 按照 HJ 909-2017《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在 $2\text{ }\mu\text{g/L}$ - $500\text{ }\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.997, 精密度为 0.70%-13.08%, 水样中目标物的加标回收率为 74.8%-102.7%, 替代物加标回收率为 81.8%-170.2%, 方法检出限在 0.35ng/L - 11.68ng/L 范围内, 均满足 HJ 909-2017 标准要求。

关键词: 水; 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, 存在于大气、土壤、底泥、动植物及人体血液和母乳等中。环境中与人体内的 PBDEs 水平不断增高, 且在电子垃圾拆解地区污染尤为严重。

本文参考 HJ 909-2017《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》, 使用气相色谱-质谱联用仪检测水质中的多溴二苯醚, 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 满足水质中多溴二苯醚检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

准确量取 1000mL 水样于分液漏斗中, 加入适量的替代物标准溶液, 再加入盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节水样 pH 值为中性。加入 50 mL 二氯甲烷萃取 5 分钟, 静置 10 分钟分层, 收集下层有机相, 再加入 50mL 二氯甲烷重复萃取一次, 合并萃取液经无水硫酸钠干燥, 浓缩至 0.5mL, 加入适量内标并用二氯甲烷定容至 1mL。混匀后转移至样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表 1 仪器方法参数

模 块	参 数	值
色 谱	进样口温度	270° C
	进样方式	不分流
	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° 保持1min, 再以15° C/min升至260° C, 再以30° C/min升至300° C保持6min
	载气	氦气
质 谱	柱流量	2 mL/min 恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	280° C
	接口温度	280° C
	检测器电压	-1120V
	质量采集范围	350-1000amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	4min
	采集模式	选择离子

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过进样1 μ L50mg/L十氟三苯基磷（DFTPP）的正己烷溶液，得到DFTPP质谱图，对其进行离子丰度评价。评价结果如图1，DFTPP各离子丰度比均符合HJ 909-2017标准要求。

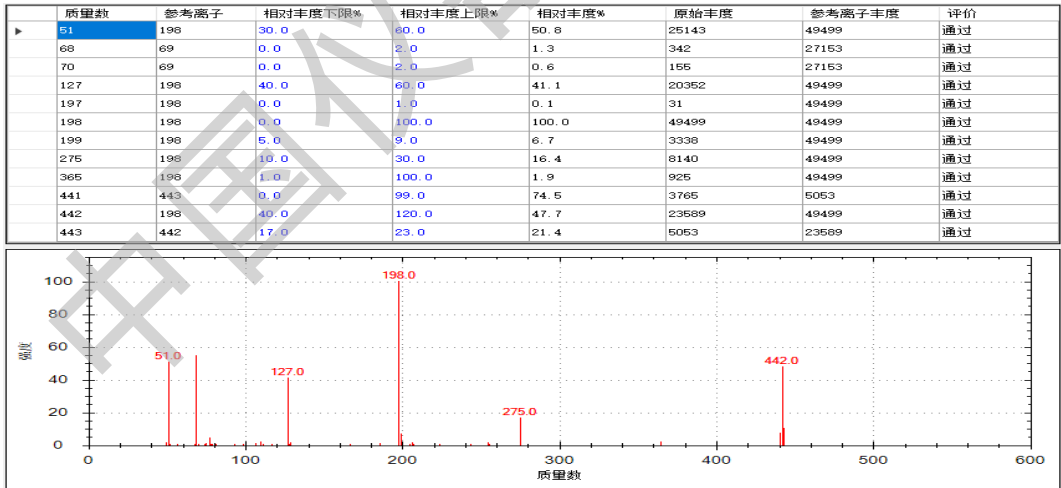


图1 DFTPP 性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标化合物、替代物（SS）和内标（IS）的加标浓度分别为500 μ g/L、200 μ g/L和250 μ g/L。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。

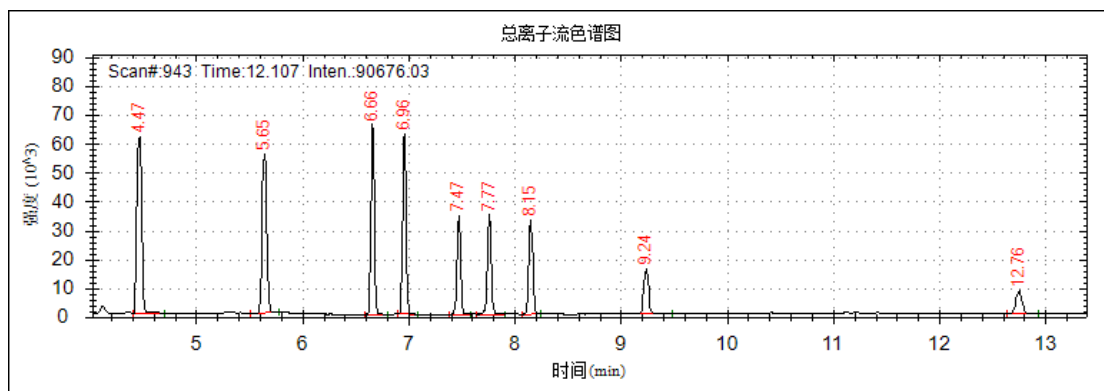


图 2 HJ 909-2017 水样加标实验总离子流图

表 2 多溴二苯醚目标物、替代物 (SS) 和内标 (IS) 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	4.47	407.8	405.8,409.8
2	¹³ C-BDE-28 (SS)		4.47	417.9	419.9,405.8
3	¹³ C-BDE-47 (SS)		5.65	497.8	495.8,499.8
4	BDE-47	5436-43-1	5.65	485.7	483.7,487.8
5	BDE-100	189084-64-8	6.66	563.7	403.9,565.7
6	¹³ C-BDE-100 (SS)		6.66	577.8	415.9,575.8
7	BDE-99	60348-60-9	6.96	563.7	403.9,565.7
8	¹³ C-BDE-99 (SS)		6.96	577.8	415.9,575.8
9	¹³ C-PCB-209 (IS)	2051-24-3	7.47	509.8	511.8,507.8
10	¹³ C-BDE-154 (SS)		7.77	657.7	495.9,483.8
11	BDE-154	207122-15-4	7.77	643.6	483.8,645.6
12	¹³ C-BDE-153 (SS)		8.15	657.7	495.9,483.8
13	BDE-153	68631-49-2	8.15	643.6	483.8,645.6
14	¹³ C-BDE-183 (SS)		9.24	733.6	573.8,735.6
15	BDE-183	207122-16-5	9.24	721.6	561.7,563.7
16	¹³ C-BDE-209 (SS)		12.76	813.5	815.6
17	BDE-209	1163-19-5	12.76	799.3	801.3

2.3 标准曲线

使用正己烷分别配制目标物和替代物浓度为 2 μg/L、10 μg/L、50 μg/L、200 μg/L、500 μg/L，替代物浓度为 200 μg/L，内标浓度为 250 μg/L 的混合标准曲线溶液进行分析。8 种多溴二苯醚目标物的线性相关系数 R^2 均大于 0.997，详见表 3，均满足标准的要求。

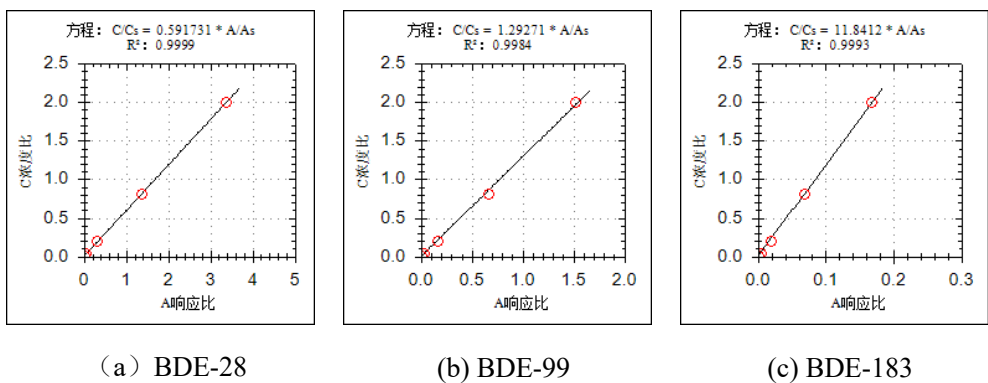


图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) BDE-28；(b) BDE-99；(c) BDE-183

表3 8种多溴二苯醚目标物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
1	BDE-28	0.9999	5	BDE-154	0.9979
2	BDE-47	0.9997	6	BDE-153	0.9985
3	BDE-100	0.9979	7	BDE-183	0.9993
4	BDE-99	0.9984	8	BDE-209	0.9976

2.4 水样加标回收实验

1) 精密度

分别对水样进行目标物加标浓度为 10 μg/L、50 μg/L、500 μg/L，替代物加标浓度为 200 μg/L，各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。目标物浓度为 10 μg/L 的目标物的相对标准偏差（RSD）在 2.94%-10.23%范围内，目标物浓度为 50 μg/L 和 500 μg/L 时，RSD 分别在 2.16%-6.17%和 0.70%-6.87%范围内，替代物 RSD 在 2.42%-13.08%范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度（RSD≤40%）。

表4 目标物和替代物水样加标精密度

序号	化合物	目标物加标浓度 (μg/L)			序号	化合物	目标物加标浓度 (μg/L)		
		10	50	500			10	50	500
1	BDE-28	5.18%	2.16%	0.70%	9	¹³ C-BDE-154 (SS)	5.42%	7.69%	9.73%
2	¹³ C-BDE-28 (SS)	5.21%	3.07%	2.82%	10	BDE-154	7.89%	2.73%	1.26%
3	¹³ C-BDE-47 (SS)	2.83%	2.85%	2.42%	11	¹³ C-BDE-153 (SS)	7.67%	6.05%	6.73%
4	BDE-47	4.43%	2.57%	1.60%	12	BDE-153	9.59%	3.68%	1.49%
5	BDE-100	2.94%	2.22%	1.87%	13	¹³ C-BDE-183 (SS)	11.34%	9.89%	13.08%
6	¹³ C-BDE-100	3.83%	5.19%	4.14%	14	BDE-183	10.23%	3.39%	3.90%

	(SS)								
7	BDE-99	7.35%	2.17%	1.62%	15	¹³ C-BDE-209 (SS)	6.60%	6.46%	9.21%
8	¹³ C-BDE-99 (SS)	3.66%	5.14%	10.03%	16	BDE-209	8.65%	6.17%	6.87%

2) 准确度

分析 1L 水样加标（目标物浓度分别为 10ng/L、50ng/L、500ng/L，替代物浓度为 200ng/L），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 5。多溴二苯醚加标浓度为 10 μg/L、50 μg/L 和 500 μg/L 水样基质的回收率分别为 99.8%-139.6%、85.8%-131.8%、88.0%-136.9%，均符合标准多溴二苯醚加标回收率在 60.0%-140.0%的水平，替代物加标回收率为 81.8%-170.2%，符合标准要求替代物加标回收率 50.0%-180.0%的水平。

表 5 目标物和替代物水样加标回收率

序号	化合物	目标物加标浓度 (μg/L)			序号	化合物	目标物加标浓度 (μg/L)		
		10	50	500			10	50	500
1	BDE-28	139.6 %	127.7 %	131.1 %	9	¹³ C-BDE-15 4 (SS)	97.3% %	110.5 %	91.3% %
2	¹³ C-BDE-28 (SS)	131.9 %	140.7 %	123.7 %	1	BDE-154	99.8%	85.5%	88.0%
3	¹³ C-BDE-47 (SS)	128.9 %	136.6 %	122.9 %	1	¹³ C-BDE-15 3 (SS)	101.7 %	94.9%	98.6%
4	BDE-47	137.5 %	128.3 %	130.4 %	1	BDE-153	104.1 %	88.0%	90.5%
5	BDE-100	100.0 %	89.3% %	91.7% %	1	¹³ C-BDE-18 3 (SS)	123.6 %	128.4 %	151.4 %
6	¹³ C-BDE-10 0 (SS)	88.8% %	92.1% %	81.8% %	1	BDE-183	138.8 %	131.8 %	135.6 %
7	BDE-99	100.6 %	89.2% %	92.0% %	1	¹³ C-BDE-20 9 (SS)	129.9 %	170.2 %	145.9 %
8	¹³ C-BDE-99 (SS)	87.2% %	94.4% %	86.9% %	1	BDE-209	122.8 %	125.3 %	136.9 %
					6				

3) 检出限

方法 HJ 909 建议对 1L 水样进行提取，并浓缩到 1mL 二氯甲烷溶液中。计算的仪器检出限（2 μg/L）可转换为方法检出限（2ng/L，1L 样品）。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.35ng/L -11.68ng/L，全部物质检出限均符合 HJ 909-2017 标准要求的 0.50ng/L -20.00ng/L。

表 6 8 种目标物的方法检出限与标准检出限

序号	化合物	方法检出限 (ng/L)	标准要求方法检出限 (ng/L)	序号	化合物	方法检出限 (ng/L)	标准要求方法检出限 (ng/L)
1	BDE-28	0.35	0.50	5	BDE-154	0.99	1.40
2	BDE-47	0.77	0.80	6	BDE-153	0.87	1.60
3	BDE-100	1.07	1.10	7	BDE-183	0.98	1.60
4	BDE-99	0.66	1.30	8	BDE-209	11.68	20.00

2.5 结论

本文依据标准 HJ 909-2017 《水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法》，采用禾信 GCMS 1000 分析了水质中多溴二苯醚。结果显示：多溴二苯醚目标物和替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.997，符合标准要求；目标物和替代物的加标精密度 RSD 在 0.70%-13.08% 范围，显著优于标准要求的精密度 ($RSD \leq 40\%$)；水样中目标物的加标回收率在 85.8%-139.6% 范围，符合标准要求水样目标物加标回收率 (60.0%-140.0%)，水样中替代物的加标回收率在 81.8%-170.2% 范围，符合标准要求水样替代物加标回收率 (50.0%-180.0%)。目标物方法检出限在 0.35ng/L -11.68ng/L 范围内，显著优于 HJ 909-2017 标准要求的 0.50ng/L -20.00ng/L。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 909-2017 标准要求。

参考文献

[1] HJ 909-2017 水质 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法