

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2018.11.011



气相色谱-负化学源质谱法对土壤中 BDE-209 含量的测定

赵亚娴, 鲁炳闻, 赵彦辉, 黄林艳, 杨刚, 刘海萍, 房丽萍
(国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要: 为准确测定土壤中 BDE-209 的含量, 通过采用加速溶剂萃取、制作 BDE-209 在多层硅胶柱上的流出曲线、优化仪器条件, 应用碳 13 标记同位素作为定量内标, 建立了基于 15 m 色谱柱的气相色谱-负化学源质谱法。进一步对测量过程中引入的不确定度来源进行分析, 计算各不确定度分量, 最后合成标准不确定度。结果表明, BDE-209 标准曲线在 10~1 000 ng/mL 浓度范围内具有良好的线性, 相关系数为 0.999 3, 方法检出限为 0.87 ng/g, 样品不同浓度水平加标回收率范围为 91.6%~103%, 相对标准偏差小于 5%。方法分析过程中的不确定度主要来源于样品称量、样品定容、前处理以及分析处理 4 个环节。其中分析数据引入的不确定度分量贡献最大, 为 82.5%, 前处理、样品称量及定容过程引入的不确定度分量贡献率分别为 12.6%、2.53% 和 2.43%。合成标准不确定度为 0.078, 置信水平 95%, $k=2$ 时, 相对扩展不确定度为 0.16。研究结果为提高测定土壤中 BDE-209 结果准确度提供理论依据, 为其他多溴二苯醚的测定提供借鉴。

关键词: BDE-209; 气相色谱-负化学源质谱法; 土壤; 不确定度

中图分类号: X53; X524

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)11-0061-05

Determination of BDE-209 in soil by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry

ZHAO Yaxian, LU Bingwen, ZHAO Yanhui, HUANG Linyan, YANG Gang, LIU Haiping, FANG Liping
(Institute for Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials Study, Beijing 100029, China)

Abstract: A method for determination BDE-209 in soil samples has been developed by using accelerated solvent extraction-multilayer silica gel column cleanup coupled with gas chromatography/negative chemical ionization mass spectrometry. Furthermore, the sources of uncertainty produced in measurement process were analyzed. Each uncertainty components were calculated to combine the standard uncertainty, and then, the relative expanded uncertainty was proposed. The results showed good linearity in the range of 10-1 000 ng/mL with correlation coefficients was 0.999 3. The limit of detection of BDE-209 in soil samples was 0.87 ng/g. The

收稿日期: 2018-08-09; 收到修改稿日期: 2018-09-25

基金项目: 环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金课题(KF2014-20); 生态环境部环境发展中心自主选题科技项目基金(ZZ-2016-07)

作者简介: 赵亚娴(1985-), 女, 河北衡水市人, 工程师, 博士, 主要从事有机标准样品研制工作。

通信作者: 房丽萍(1979-), 女, 山东青州市人, 高级工程师, 博士, 主要从事环境标准样品研制工作。

recoveries with different concentrations were between 91.6%-103% and the relative standard deviations were less than 5%. There were four uncertainty components in BDE-209 analysis of soil, which was: weighing, constant volume, preparation, and analysis. The predominant uncertainty of 82.5% was from analysis, the others from preparation, weighing, and constant volume were 12.6%, 2.53%, 2.43% respectively. The results showed that the resulting combined relative standard uncertainty was determined as 0.078 and the expanded uncertainty as 0.16 at confidence probability 95%, coverage factor $k=2$. The uncertainty evaluation of the determination process can provide reliable theoretical basis for detection of BDE-209 in soils and improve the accuracy of test results. Our results can also provide references for the determination of other PBDE congeners.

Keywords: BDE-209; GC-NCI-MS; soil; uncertainty

0 引言

十溴二苯醚(decabromodiphenyl ethers)作为添加型的溴代阻燃剂,因其热稳定性好、阻燃效率高、价格便宜等优点被广泛应用于电子电器、纺织、建材等产品中,但由于该类物质具有高亲脂性、难降解性和生物累积性,2017年《斯德哥尔摩公约》将其增列入公约附件A受控名单^[1]。BDE-209是商品十溴二苯醚中最主要的成份,在我国多种环境介质中广泛分布^[2-6]。土壤由于具有良好的吸附性能及存储空间,成为蓄积BDE-209的主要场所之一^[7],土壤中BDE-209的污染越来越引起人们的关注。因此,有必要对土壤中BDE-209的分析方法开展研究。

由于BDE-209的分子质量大、沸点高,具有光解性和热不稳定性,且在环境中多以痕量级浓度存在,给实际检测工作带来困难。目前,国内尚未颁布关于土壤中BDE-209测定的标准方法,国内外研究一般多采用高分辨气相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法、高效液相色谱法进行测定^[2,7-9],其中应用较多的是采用气相色谱-负化学源(negative chemical ionization, NCI)质谱法。该方法存在分析过程重复性差的特点,各种条件的不佳设置往往对结果准确度造成较大影响^[10]。文献报道,在全球范围内20个实验室参加的BDE-209分析比对试验中,分析结果的偏差高达48%^[11]。

本研究在相关文献报道基础上,根据本实验室实际情况,采用加速溶剂萃取,多层复合硅胶柱净化,应用同位素稀释技术,建立了气相色谱-负化学源质谱法分析土壤中BDE-209的检测方法,并且参照JJF1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》^[12]和CNAS-CL07《测量不确定度的要求》^[13],对该方法分析过程中各环节引入的不确定度分别进行评定,找到影响检测结果准确度的主要因素,从而提

高BDE-209测定的准确性和可靠性,为实验室质量控制提供科学、准确的依据,有利于改进分析实验室操作过程。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C气相色谱-质谱仪配电子化学源(CI源)(美国安捷伦公司);ASE-200快速溶剂萃取仪(美国戴安公司);Laborota 4000 efficient旋转蒸发仪(德国Heidolph公司);N-EVAP 111氮吹浓缩仪(美国Organomation Associates, Inc.公司)。

BDE-209标准溶液(50 $\mu\text{g/mL}$)(美国Accustandard公司);同位素内标溶液¹³C-labeled BDE-209(50 $\mu\text{g/mL}$)(美国Cambridge Isotope Laboratories公司)。

实验用正己烷、二氯己烷等试剂均为农残级(美国J.T. Baker公司);线状铜(山西洽诺斯科技有限公司);无水硫酸钠,分析纯(天津市津科精细化工研究所)。

1.2 仪器工作条件

Rtx-1614色谱柱(15 m \times 250 μm , 0.10 μm),进样口温度270 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度300 $^{\circ}\text{C}$ 。NCI源,离子源150 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:柱始温100 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至280 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,再以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至325 $^{\circ}\text{C}$ 保持10 min。氦气流量1.0 mL/min,不分流进样,进样体积1.0 μL 。BDE-209选择离子为 m/z 487, 489;内标物¹³C₁₂-BDE-209的选择离子为 m/z 495, 497。

1.3 样品前处理

准确称取2.00 g土壤样品,与2.00 g硅藻土混合,置于萃取池中,随后加入质量浓度为5 000 ng/mL的¹³C₁₂-BDE-209内标溶液40 μL ,平衡30 min。萃取条件:用正己烷/二氯甲烷($V/V=1:1$)混

合溶液萃取,萃取池炉温为150℃,压力为1500psi(1psi=6894.76Pa),加热7min,静态平衡8min,循环3次。将活化好的线状铜加入提取液中,旋转1min,放置15min,观察铜丝表面如果变黑,则再加入少量铜丝,再旋转大约1min,放置15min,然后加入适量无水Na₂SO₄,振荡后静置15min,将提取液转移至另一干净平底烧瓶或鸡心瓶中,然后将提取液在旋转蒸发仪上进行浓缩至2mL。浓缩后经复合硅胶柱净化分离,用100mL正己烷洗脱,收集洗脱液浓缩至2mL转移至浓缩管中,经氮吹浓缩至0.1mL,转移至进样瓶中,定容至1.0mL,待质谱分析。在整个样品前处理过程中,全程注意避光,用铝箔包裹净化柱及玻璃器皿。

1.4 数学模型

土壤中BDE-209含量的测定公式如下:

$$C_{\text{土壤}} = (C_{\text{样}} \times V) / (W \times P) \quad (1)$$

式中: $C_{\text{土壤}}$ ——土壤中BDE-209的浓度; $\mu\text{g}/\text{kg}$;

$C_{\text{样}}$ ——上机样品的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V ——样品定容体积, mL;

P ——前处理回收率;

W ——土壤样品称样量, g。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

土壤中多溴二苯醚的净化一般采用多层硅胶柱净化方法,本研究参考美国EPA1614方法直接确定采用非极性的正己烷作为淋洗液。按照流出曲线的制作方法^[4]:多层复合硅胶柱填充完毕后,预先用70mL正己烷进行淋洗,并弃去淋洗液。在柱头上添加100 μL 浓度为5000ng/mL的BDE-209标准溶液,随后用100mL正己烷进行洗脱,将每10mL洗脱液单独收集于刻度试管中,浓缩至1.0mL,上机测定。根据1.2列出的色谱质谱条件,分别对10个流出曲线的样品进行测定,得到BDE-209在多层复合硅胶柱上的流出曲线如图1所示。

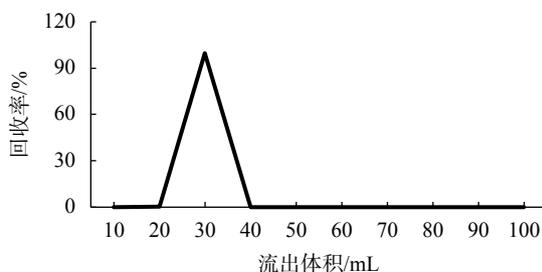


图1 BDE-209在多层硅胶柱上的流出曲线图

结果显示,BDE-209主要在上样后洗脱体积为30mL时被淋洗出来,为了确保实验过程的净化、回收以及干扰物去除等效果,选择洗脱体积为100mL。

2.2 气相色谱-质谱条件优化

由于BDE-209相对分子量大,溴原子取代数目多达10个,性质不稳定。为使其充分气化并减少其在柱头的降解,对进样方式进行优化,结果显示,采用不分流进样,进样温度270℃可以达到满意的效果。载气流量的增加可以提高BDE-209的响应,但过高的柱流量会导致响应不稳定,综合考虑方法的灵敏度和稳定性,最终选择1mL/min为分析时的柱流量。

BDE-209容易在色谱柱上热降解,EPA1614方法建议采用15m或者更短的色谱柱进行测定,本研究根据文献报道选用了15m的Rtx-1614色谱柱进行测定。为使BDE-209在较短时间内完全出峰且减少其在色谱柱内的降解,对升温程序进行优化,采用初始温度100℃,保持1min,以15℃/min升温至280℃,保持1min,再以25℃/min升温至325℃保持10min的升温程序,BDE-209在17.5min内完全出峰,且峰形尖锐,无降解,无拖尾的现象,可以满足分析的需求。

NCI被称为“软电离源”,对含电负性基团的物质(如含有卤素的物质)具有高灵敏度和选择性。使用NCI源进行BDE-209测定时可大大降低检出限,并且BDE-209相对分子量大,能够与其他干扰物有效分离,可避免假阳性结果的出现。本研究选用NCI源对BDE-209进行测定。BDE-209和同位素内标¹³C₁₂-BDE-209的提取离子质谱图如图2所示。

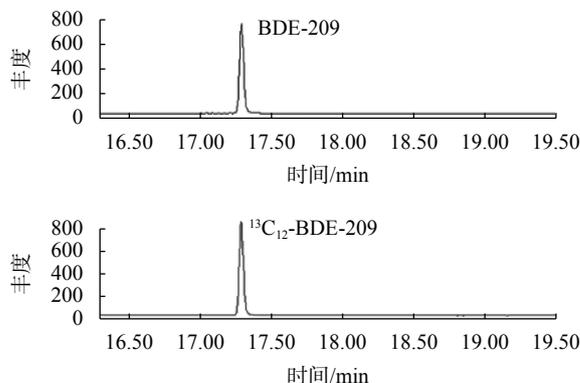


图2 BDE-209和¹³C₁₂-BDE-209提取离子(m/z : 487和495)质谱图

2.3 标准曲线

利用已建立的 GC-NCI-MS 方法, 将质量浓度为 10, 50, 100, 200, 500, 1 000 ng/mL 的 BDE-209 标准溶液(内标物¹³C₁₂-BDE-209 的浓度为 200 ng/mL)经仪器测定 2 次。采用同位素内标法进行定量, 得到相应的峰面积与内标峰面积的比值, 用最小二乘法进行拟合, 得到工作曲线为 $y = 2.021x + 0.1744$, $r^2 = 0.9993$, 线性良好。

2.4 方法检出限和定量限

在空白硅藻土中, 加入接近检出限浓度的 BDE-209 标准溶液, 采用与样品相同的前处理和仪器分析方法, 得到空白加标液, 重复进样 7 次, 以 3 倍标准偏差计算方法的检出限 LOD, 结果为 0.87 ng/g, 以 10 倍标准偏差计算方法的定量限 LOQ, 结果为 2.91 ng/g。与文献相比, 本研究结果低于采用 EI 源测定土壤中 BDE-209 的方法检出限 LOD(3.25 ng/g)^[10], 可以满足环境中痕量 BDE-209 的检测需求。

2.5 回收率和精密度

以空白土壤样品为基质, 分别添加相当于样品中含 10、100 ng/g 浓度水平的 BDE-209 标准溶液, 按照建立的分析方法平行测定 6 个样品, 计算出平均加标回收率及其 RSD 见表 1。结果显示, 高、低浓度基质加标回收率范围分别为 91.6%~101% 和 92.8%~103%, 均符合 US EPA1614 规定的参考值(50%~200%)^[15], RSD 值均<5%, 说明本方法具有良好的精密度和准确度。

表 1 BDE-209 加标回收率及精密度 ($n=6$)

样品名称	加标浓度/(ng·g ⁻¹)			
	10		100	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
样品 1	101		99.8	
样品 2	95.2		103	
样品 3	89.6		102	
样品 4	91.6	4.1	99.0	3.6
样品 5	93.3		97.7	
样品 6	93.0		92.8	

2.6 方法不确定度评定

通过 1.4 所列公式(1)可以识别土壤中 BDE-209 测定的不确定度来源主要包括: 土壤样品称量引入的不确定分量 $u_r(m)$ 、样品定容引入的不

确定分量 $u_r(V)$ 、前处理过程引入的不确定分量 $u_r(Rec)$ 以及分析和数据处理引入的不确定度分量, 其中分析和数据处理的不确定度分量主要源于标准溶液本身和稀释过程 $u_r(std)$ 、曲线拟合过程 $u_r(cur)$ 以及仪器测量的重复性 $u_r(Rep)$ 。

根据 JJF1059.1-2012《测量不确定度的评定与表示》^[12]和 CNAS-CL07《测量不确定度的要求》^[13], 以及文献[2]报道的方法, 对方法中各环节引入的不确定度分量进行评定, 结果见表 2。对各不确定度分量的贡献率进行分析, 发现分析数据引入的不确定度分量和前处理过程引入的不确定分量贡献较大, 研究结果与文献报道一致^[2,16-19]。其中, 标准溶液本身和稀释过程引入的不确定度分量贡献率占总不确定度分量最高, 为 65.6%。

表 2 各不确定度分量的相对标准不确定度

不确定度分量	相对标准不确定度量值	贡献率 %
土壤样品称样量引入的不确定分量 $u_r(m)$	2.89×10^{-3}	2.53
样品定容引入的不确定度分量 $u_r(V)$	2.78×10^{-3}	2.43
前处理回收率引入的不确定分量 $u_r(Rec)$	0.014 4	12.6
分析和数据处理的不确定度分量 其中: 标准溶液本身和稀释过程 $u_r(std)$	0.075 0	65.6
曲线拟合过程 $u_r(cur)$	7.23×10^{-3}	6.32
仪器测量的 $u_r(Rep)$	0.012 1	10.6

$$u_r(c) = \sqrt{u_r(m)^2 + u_r(V)^2 + u_r(Rec)^2 + u_r(Rep)^2 + u_r(std)^2 + u_r(cur)^2} \quad (2)$$

将表 2 所列各不确定度分量按照公式(2)进行计算, 获得合成相对标准不确定度为 0.078。在没有特殊要求情况下, 置信水平为 95%, 扩展因子 $k=2$, 则相对扩展不确定度 $U_r(c) = u_r(c) \times k = 0.16$ 。

3 结束语

本研究采用加速溶剂萃取结合多层酸碱硅胶层析柱净化, 利用 GC-NCI-MS 测定土壤样品中的 BDE-209, 具有良好的线性范围及较低的检出限, 通过同位素标记化合物作为内标, 提高了定量分析的准确度, 能够满足我国土壤介质中痕量 BDE-209 的分析要求, 具有很好的适用性。不确定度评定结果表明, 标准溶液本身和稀释过程引入的不确定度最

大,其次为前处理过程引入的不确定度。在实际检测过程中,通过使用不确定度量值较小的有证标准样品、尽量减少标准曲线稀释步骤等方法可有效降低标准系列溶液配制引入的不确定度分量;通过优化样品前处理技术路线、提高分析者的操作技巧等方法可降低前处理操作引入的不确定度分量。本研究可用于指导气相色谱-质谱法测定土壤中其他多溴二苯醚或类似环境污染物的检测及不确定度评定。

参考文献

- [1] 武丽辉,张文君.《斯德哥尔摩公约》受控化学品家族再添新丁[J]. *农药科学与管理*, 2017, 38(10): 17-20.
- [2] 余彬彬,牛禾,徐方曦,等.测量土壤中多溴联苯和多溴联苯醚含量不确定度评定[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(1): 121-126.
- [3] LIANG S, XU F, TANG W, et al. Brominated flame retardants in the hair and serum samples from an e-waste recycling area in southeastern China: the possibility of using hair for biomonitoring[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(15): 14889-14897.
- [4] SUN JQ, WANG QW, ZHUANG SL, et al. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Hangzhou, China: Level, role of electric appliances, and human exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 942-949.
- [5] TANG ZW, HUANG QF, YANG YF, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and heavy metals in road dusts from a plastic waste recycling area in north China: implications for human health[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(1): 625-637.
- [6] WANG P, SHANG HT, LI HH, et al. PBDEs, PCBs and PCDD/Fs in the sediments from seven major river basins in China: Occurrence, congener profile and spatial tendency[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 13-20.
- [7] 林浩忠,王锐,谢莹莹,等.华南典型电子垃圾拆解区土壤中十溴联苯醚的分布特征及迁移特性[J]. *科学技术与工程*, 2018, 19: 341-346.
- [8] 马玉,邹西梅,林竹光.厦门近海沉积物中PBDEs与PBBs残留的GC-NCI/MS和GC-ECD分析[J]. *分析试验室*, 2009, 28(7): 103-107.
- [9] 周丽,史双昕,董亮,等.高效液相色谱-质谱法测定土壤中溴代阻燃剂的方法[J]. *环境化学*, 2008, 27(5): 688-689.
- [10] 史双昕,卢婉云,张焯,等.气相色谱-质谱法分析土壤中十溴联苯醚[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(4): 274-278.
- [11] DE BOER J, COFINO W P. First worldwide interlaboratory study on polybrominated diphenyl ethers[J]. *Organohalogen Compounds*, 2002, 46(5): 625-633.
- [12] 测量不确定度评定与表示: JJF1059.1-2012[S].北京:中国质检出版社,2012.
- [13] 测量不确定度的要求: CNAS-CL07[S].北京:中国质检出版社, 2015.
- [14] 赵亚娟,鲁炳闻,黄林艳,等.加速溶剂萃取分离-气相色谱-质谱法测定土壤中多溴二苯醚和六溴联苯的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(7): 825-830.
- [15] US EPA method 1614. Brominated diphenyl ethers in zoater soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS[S]. EPA, 2007.
- [16] 董亮,张焯,史双昕,等.土壤和沉积物中持久性有机污染物分析的不确定度评估[J]. *化学分析计量*, 2011, 20: 19-23.
- [17] 王勇,陈进秋,陈英,等.气相色谱质谱联用测试十溴联苯醚不确定度评定[J]. *广东化工*, 2017, 44(18): 163-164.
- [18] 孙朝旭.气相色谱质谱法测定电子电器产品中十溴二苯醚含量的不确定度评估[J]. *硅谷*, 2014(15): 103-104.
- [19] 郭佳佳,刘华,储大勇,等. GC-MS 测定电子电气产品中限用阻燃剂的不确定度评定[J]. *现代测量与实验室管理*, 2013(4): 32-35.

(编辑:徐柳)