

SBSE – TDU – GC/MS 法同步测定饮用水源水中 16 种多溴联苯化合物

董黎静¹, 戴玄吏², 滕加泉¹, 章霖之¹, 余益军¹, 薛银刚^{1*}
(1. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213014; 2. 江苏新锐环境监测有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘 要:通过对萃取和解吸条件进行优化, 实现搅拌棒吸收萃取 (SBSE) – 热脱附 – 气相色谱/质谱联用以同时测定饮用水源水中 16 种多溴联苯单体。此法在 2 ~ 50 ng/L 范围内线性良好, 取 10 mL 水样, 搅拌棒吸收萃取 1 h 后, 16 种多溴联苯单体的检出限为 0.5 ~ 1.1 ng/L。对实际水样进行 2 个质量浓度的加标回收, 平均回收率为 89.2% ~ 102%。
关键词:多溴联苯; SBSE 搅拌棒吸收萃取; 气相色谱/质谱法; 饮用水源水
中图分类号:X832; O657.6; O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1674 – 6732 (2015) 05 – 0037 – 05

Simultaneous Determination of 16 PBBs in Drinking Source Water by Stir Bar Sorptive Extraction-Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

DONG Li-jing¹, DAI Xuan-li², TENG Jia-quan¹, ZHANG Lin-zhi¹, YU Yi-jun¹, XUE Yin-gang^{1*}
(1. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China; 2. Jiangsu Xinrui Environmental Monitoring Co. Ltd., Lianyungang, Jiangsu 215600, China)

Abstract: A total of 16 polybrominated biphenyls (PBBs) in drinking source water were determined by GC/MS with stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption technique. By optimizing the process of extraction and desorption, the results showed good linearity ranging from 2 to 50 ng/L. With the sampling volume of 10 mL and SBSE of 1 h, the detection limits of 16 PBBs were between 0.5 and 1.1 ng/L. The recovery test was carried out by standard addition of two concentrations into actual water samples, and the average recovery rates were in the range of 89.2% ~ 102%.
Key words: Polybrominated biphenyls; Stir bar sorptive extraction; GC/MS; Drinking source water

多溴联苯 (polybrominated biphenyls, 简称 PBBs) 常被用作溴代阻燃剂, 用于家具、建材和电子等产品中^[1]。PBBs 具有潜在的免疫毒性、神经毒性、致癌性、生殖毒性和内分泌干扰等毒性, 逐渐被停止生产使用^[2]。国内外学者对 PBBs 的研究主要集中于空气、土壤、污水处理厂污泥、湖泊沉积物和鱼肉等生物样品^[3-7]。

我国的电子垃圾拆解区, 研究人员已经从空气、土壤、食品中检测到了 PBBs 的存在, 对周边居民存在潜在的危害^[8]。目前水体沉积物和生物体内的 PBBs 检出水平达到了 ng/g, 海水中多溴联苯的检出限达到 ng/L^[9]。

环境样品中 PBBs 的含量相对较低, 且 PBBs 具有亲脂性, 较难溶于水, 选择提取效率与灵敏度高、选择性好的前处理方法十分必要。常用的前处

理技术包括液液萃取^[10]、固相萃取^[11]、固相微萃取^[12]等。液液萃取需消耗大量有机溶剂, 且效率低; 固相萃取技术需要大体积上样量和浓缩步骤。固相微萃取 (SPME) 不需要有机溶剂, 仅依靠附有固相微萃取涂层的纤维头就能完成提取、分离、浓缩的全过程。

在 SPME 基础上, Baltussen 等提出了一种新的样品预处理技术——搅拌棒吸附萃取 (SBSE), 它由 10 mm 涂有聚二甲氧基硅氧烷 (PMDS) 的搅拌棒构成。在水中搅拌时, 搅拌棒能将待测有机组分萃取并富集到 PMDS 萃取相, 再通过热解吸 (TDU)

收稿日期: 2015 – 05 – 04; 修订日期: 2015 – 07 – 05
基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目 (1302)
作者简介: 董黎静 (1980—), 女, 工程师, 博士, 研究方向为环境中有机物的检测分析。
* 通讯作者: 薛银刚 E-mail: yzyxg@126.com

或溶解解吸的方法进行色谱质谱分析^[13]。SBSE 萃取相体积是 SPME 的 50 ~ 250 倍,且萃取回收率更好,已用于多环芳烃^[14-15]、多氯联苯^[16-17]、烷基酚^[18]等有机化合物的富集。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱 - 质谱联用仪(7890/5975C, 美国 Aglient 公司);热脱附管老化器(TC2, 德国 Gerstel 公司);具备 CIS 进样口和 TDU 脱附系统多功能全自动样品前处理平台(MPS, 德国 Gerstel 公司);SBSE 固相萃取搅拌棒(规格 20 mm × 1 mm, 25 μL PDMS, 德国 Gerstel);IKA 磁力搅拌器(RT - 10, 德国);色谱柱 HP - 5MS(30 m × 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm, 美国 Aglient 公司)。试剂:去离子水, PBB 混标(PBB - Mix5, 10 mg/L, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2 仪器条件

热脱附条件(TDU):不分流模式进样,从 100 ℃ 开始以 400 ℃/min 的速率升至 300 ℃,保持 10 min,传输线温度 280 ℃;冷进样口从 - 5 ℃ 开始以 12 ℃/min 升至 100 ℃,保持 15 min。

气相色谱条件:进样口温度:200 ℃;载气:氦气;进样方式:不分流进样;柱恒流(恒流模式):1 mL/min;升温程序:从 100 ℃ 开始,保持 2 min,以 5 ℃/min 的速率升至 290 ℃,保持 5 min。

质谱条件:离子源:电子轰击(EI)源;离子源温度:230 ℃;离子化能:70 eV;接口温度:280 ℃,四级杆温度 150 ℃;溶剂延迟:3.5 min。全扫描(Scan)范围:35 ~ 450 u;在选择离子扫描模式(SIM)下优化 SBSE 萃取条件,绘制校准曲线,分析实际样品。16 种 PBBs 单体的定量、定性离子及保留时间见表 1,其总离子流图见图 1。

表 1 16 种 PBBs 单体的定量、定性离子及保留时间

简称	中文名称	目标化合物英文名称	定量离子(<i>m/z</i>)	辅助离子(<i>m/z</i>)	保留时间/min
PBB1	2 - 溴联苯	2 - Bromobiphenyl	152	232, 234	12.147
PBB2	3 - 溴联苯	3 - Bromobiphenyl	152	232, 234	14.082
PBB3	4 - 溴联苯	4 - Bromobiphenyl	152	232, 234	14.278
PBB10	2,6 - 二溴联苯	2,6 - Dibromobiphenyl	152	233, 231	16.357
PBB7	2,4 - 二溴联苯	2,4 - Dibromobiphenyl	152	312, 310	16.535
PBB15	4,4' - 二溴联苯	4,4' - Dibromobiphenyl	152	312, 310	17.764
PBB26	2,3',5' - 三溴联苯	2,3',5' - Tribromobiphenyl	75	150, 390	21.398
PBB30	2,4,6 - 三溴联苯	2,4,6 - Tribromobiphenyl	75	230, 232	21.528
PBB31	2,4',5' - 三溴联苯	2,4',5' - Tribromobiphenyl	75	150, 390	23.276
PBB38	3,4,5 - 三溴联苯	3,4,5 - Tribromobiphenyl	150	75, 74	24.456
PBB29	2,4,5 - 三溴联苯	2,4,5 - Tribromobiphenyl	150	390, 392	25.595
PBB52	2,2',5,5' - 四溴联苯	2,2',5,5' - Tetrabromobiphenyl	150	75, 74	25.101
PBB49	2,2',4,5' - 四溴联苯	2,2',4,5' - Tetrabromobiphenyl	150	74, 75	26.549
PBB80	3,3',5,5' - 四溴联苯	3,3',5,5' - Tetrabromobiphenyl	74	75, 149	29.271
PBB101	2,2',4,5,5' - 五溴联苯	2,2',4,5,5' - Pentabromobiphenyl	74	75, 149	30.978
PBB153	2,2',4,4',5,5' - 六溴联苯	2,2',4,4',5,5' - Hexabromobiphenyl	308	148, 74	35.396

1.3 样品处理和分析

1.3.1 SBSE 搅拌棒老化

SBSE 搅拌棒在初次使用前需要进行条件标准化,将 1 个搅拌棒放在一根空的热脱附样品管中,插入老化器,通入氮气在 300 ℃ 加热 4 h,氮气流量为 1 mL/min。为了减少脱附后残留物的影响,实验过程中 SBSE 搅拌棒每次使用 5 ~ 6 次后需再老化 1 次,条件与上面相同。

1.3.2 条件影响试验

影响 SBSE 萃取条件的因素包括:水样体积、

基体改进剂、萃取平衡时间。在水样体积影响试验中,采用不同体积的空白加标样品,在其他相同试验条件下,考察样品体积变化对萃取效果的影响。试验水样分别含有体积分数为 0.5% 和 10% 的甲醇,考察基体改进剂对萃取响应峰面积的影响。通过在相同水样体积和加标浓度的条件下,改变 SBSE 的萃取平衡时间,选择最佳的样品萃取时间。

1.3.3 解吸试验

为了减少有机试剂的使用,解吸实验将测定完毕后的 SBSE 搅拌棒再次通过热脱附过程来解吸

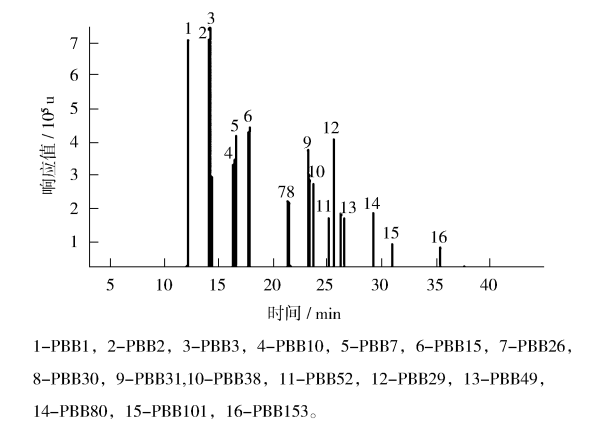


图 1 16 种 PBBs 单体的总离子流图

SBSE 上残留的 PBBs 化合物。根据 SBSE 残留 PBBs 峰面积的变化,确定热脱附解吸次数,并计算解析效率。

1.3.4 样品分析

移取水样 10 mL 在小烧杯中,加体积分数为 10% 的甲醇作为基体改进剂,放入搅拌棒,以 1 200 r/min 搅拌 1 h。萃取后,取出搅拌棒,用少量蒸馏水洗涤棒表面,然后用擦镜纸吸去表面水分,采用全扫描方式/SIM 方式进行 GC/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 样品体积的选择

分别采用 10, 25, 50 mL 空白加标样品(加标量为 50 ng), SBSE 相同转速下萃取 1 h 后热脱附解吸分析样品,考察峰面积变化。以 PBB3、PBB7、PBB30、PBB49、PBB101 和 PBB153 为例,结果见图 2。

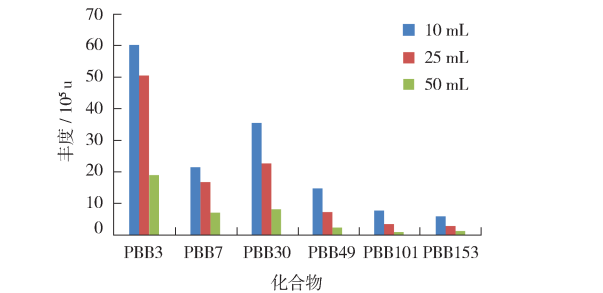


图 2 不同体积水样 SBSE 萃取响应值丰度

由图 2 可见,随着水样体积增加,在相同加标量的情况下,各组分响应值下降,即随着样品体积

的增加萃取效率呈下降趋势,因此该试验选择的样品体积为 10 mL。

2.1.2 SBSE 萃取时间的选择

考察了 10 mL 空白加标水样(50 ng/L)中 PBBs 化合物在不同萃取时间(0.5 ~ 4 h)的响应峰面积的变化趋势。以 PBB3、PBB7、PBB30、PBB49、PBB101 和 PBB153 为例,结果见图 3。

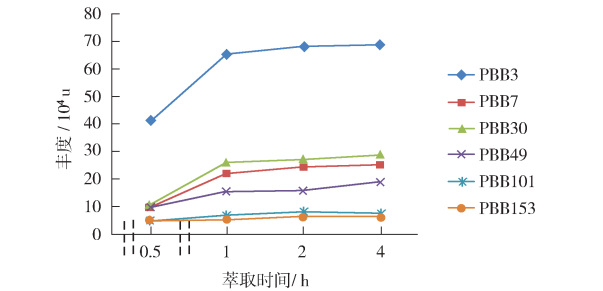


图 3 萃取时间对响应丰度的影响

由图 3 可见,萃取时间从 0.5 h 增加到 1 h 时, PBB3、PBB7 和 PBB30 响应值增幅较大,而 PBB49、PBB101、PBB153 各组分响应值增幅较小;随着萃取时间的延长,各组分响应值的增加缓慢,趋于平衡。为提高萃取效率,选择 1 h 为最佳萃取时间。

2.1.3 SBSE 基体改进剂的影响

PBBs 化合物是疏水性物质,易被容器壁吸附,为了消除器壁的影响,提高萃取效率,分别在 10 mL 空白加标水样(50 ng/L)中加入体积分数为 0, 5%, 10% 的甲醇后在相同转速下萃取 1 h,以 PBB3、PBB7、PBB30、PBB49、PBB101 和 PBB153 为例,结果见图 4。

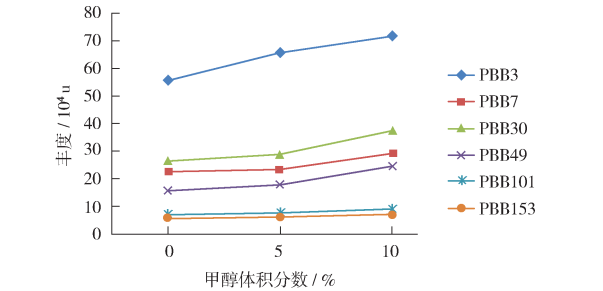


图 4 甲醇对萃取响应丰度的影响

由图 4 可见,加入甲醇能明显提高萃取效率。6 种 PBBs 化合物随水样中甲醇体积分数增加,各物质响应峰面积均有增加。考虑到提高 PBBs 分

析灵敏度,试验选择添加 10% 甲醇。

2.1.4 SBSE 解吸残留实验

将测定完毕后的 SBSE 搅拌棒再次通过热脱附过程来解吸 SBSE 上残留的 PBBs 化合物。为了掌握解吸是否完全,将测定完毕后的 SBSE 搅拌棒通过热脱附过程连续解吸 3 次,单次解吸的响应峰面积与 3 次峰面积之和的比值定义为解吸率。以 PBB3、PBB7、PBB30、PBB49、PBB101 和 PPBB153 为例,6 种 PBBs 的 3 次热脱附解吸率见图 5。

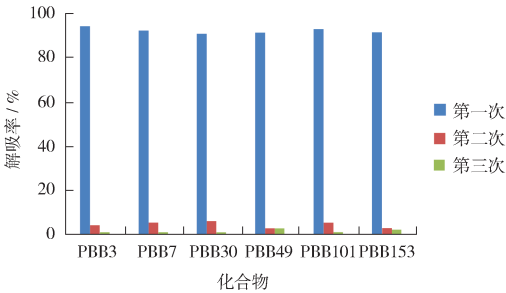


图 5 6 种 PBBs 化合物的解吸率

由图 5 可见,第一次热脱附的解吸率都在 90% 以上,考虑到实验效率,在实际分析时解吸 1 次即可。

2.2 方法能效评价

取 10 mL 试验用水于小烧杯中,加入体积分数为 10% 的基体改进剂甲醇,用微量注射器分别移取一定体积的标准样品注入水中,配制含有 16 种 PBBs 目标化合物,5 个校准系列质量浓度分别为 2,5,10,20 和 50 ng/L。放入搅拌棒,以 1 200 r/min 搅拌 1 h,萃取完成后,取出搅拌棒,用少量蒸馏水洗涤棒表面,然后用擦镜纸吸去表面水分,参照仪器参考条件 1.2,采用 SIM 方式进行 GC/MS 测定。从低浓度到高浓度依次进样分析,记录标准系列目标物 and 对应内标的保留时间、定量离子的响应值,绘制标准曲线,相关系数见表 2。

采用该方法分别萃取 7 个空白加标平行样(加标量为 2 ng/L),做精密度实验,并计算 7 次平行测定的标准偏差,按照式(1)计算方法检出限,方法测定下限为 4 倍检出限。

MDL = t_(n-1,0.99) × S (1)

式中:MDL——检出限;n——样品的平行测定次数;t——自由度为 n-1,置信度为 99% 时的 t 分布(单侧)(n=7 时,t=3.143);S——n 次平行测定的标准偏差。

表 2 16 种 PBBs 的相关系数、精密度、检出限与测定下限实验结果

化合物	相关系数	测定均值/ (ng · L ⁻¹)	相对标准偏差/%	检出限/ (ng · L ⁻¹)	测定下限/ (ng · L ⁻¹)
PBB1	0.992	2.2	9.82	0.7	2.8
PBB2	0.997	2.6	10.4	0.8	3.2
PBB3	0.997	2.5	8.63	0.7	2.8
PBB10	0.989	3.2	9.36	1.0	4.0
PBB7	0.998	2.6	10.5	0.9	3.6
PBB15	0.990	2.6	11.6	1.0	4.0
PBB26	0.998	2.4	10.1	0.8	3.2
PBB30	0.989	3.6	12.9	1.1	4.4
PBB31	0.994	2.8	9.36	0.8	3.2
PBB38	0.995	2.5	8.90	0.7	2.8
PBB29	0.989	2.8	10.3	0.9	3.6
PBB52	0.997	2.6	9.2	0.9	3.6
PBB49	0.991	1.9	8.35	0.5	2.0
PBB80	0.994	3.2	9.79	1.0	4.0
PBB101	0.986	2.7	9.97	0.9	3.6
PBB153	0.993	3.2	10.4	1.1	4.4

2.3 实际样品测定和加标回收实验

用该方法测定常州魏村水厂的饮用水源水样品,并做 2 个质量浓度水平的加标回收实验(10 和

50 ng/L),每个浓度水平做 7 次平行实验。其中,实际水样中 16 种 PBBs 均未检出,加标实验结果见表 3。

表 3 加标回收实验结果

目标化合物	加标浓度 10 ng/L			加标浓度 50 ng/L		
	测定均值/(ng · L ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%	测定均值/(ng · L ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
PBB1	9.55	95.5	8.31	49.5	99.1	4.80
PBB2	9.23	92.3	3.51	47.8	95.7	5.15
PBB3	9.39	93.9	3.78	46.6	93.3	3.13
PBB10	9.88	98.8	10.4	48.6	97.2	7.62
PBB7	9.24	92.4	1.48	46.1	92.2	2.60
PBB15	9.35	93.5	1.20	47.7	95.4	2.45
PBB26	9.42	94.2	1.69	47.1	94.2	2.63
PBB30	8.92	89.2	11.5	49.3	98.6	7.31
PBB31	9.28	92.8	0.99	47.0	93.9	2.32
PBB38	9.24	92.4	1.93	49.8	99.5	2.44
PBB29	9.22	92.2	1.44	47.9	95.8	2.29
PBB52	9.32	93.2	1.65	49.6	99.2	3.29
PBB49	9.23	92.3	2.08	47.6	95.2	3.06
PBB80	9.34	93.4	1.53	47.4	94.8	1.88
PBB101	8.95	89.5	12.3	51.0	102	14.7
PBB153	9.62	96.2	2.34	48.1	96.1	1.93

[参考文献]

[1] 刘国瑞,李丽,孙素芳,等. 多溴联苯的污染来源、分析方法和环境污染特征[J]. 化学进展,2014,26(8):1434 – 1444.

[2] 董亮,张秀蓝,史双昕,等. 新型持久性有机污染物分析方法研究进展[J]. 中国科学:化学,2013,43(3):336 – 350.

[3] WANG M S, CHEN S J, HUANG K L, et al. Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator [J]. Chemosphere, 2010, 80 (10): 1220 – 1226.

[4] ZHANG W H, WU Y X, SIMONNOT M O . Soil Contamination due to E – Waste Disposal and Recycling Activities: A Review with Special Focus on China [J]. Pedosphere, 2012, 22 (4): 434 – 455.

[5] CLARKE B, PORTER N, SYMONS R, et al. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in Australian sewage sludge [J]. Chemosphere, 2008, 73 (6): 980 – 989.

[6] MALAVIA J, SANTOS F J, GALCERAN M T. Simultaneous pressurized liquid extraction and clean – up for the analysis of polybrominated biphenyls by gas chromatography – tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2011, 84 (4): 1155 – 1162.

[7] JOANNA G, ADAM G, RYSZARD C. PBB levels in fish from the Baltic and North seas and in selected food products from Poland [J]. Chemosphere, 2010, 78 (10): 1272 – 1278.

[8] SONG Q B, LI J H. A systematic review of the human body burden of e – waste exposure in China [J]. Environment International, 2014, 68: 82 – 93.

[9] 陈良壁,曾景斌,马春华. 多壁碳纳米管固相微萃取纤维制备及其在海水中的多溴联苯测定中的应用 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39 (12): 1652 – 1657.

[10] 何松洁,李明圆,金军,等. 凝胶渗透色谱柱去脂 – 气相色谱 – 质谱法测定人血清中新型卤素阻燃剂 [J]. 分析化学研究报告, 2012, 40: 1054 – 1062.

[11] PEPICH B V, PRAKASH B, DOMINO M M, et al. Development of U. S. EPA Method 527 for the analysis of selected pesticides and flame retardants in the UCMR Survey [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (13): 4996 – 5004.

[12] POLO M, GOMEZ – NOYA G, QUINTANA J B, et al. Development of a solid – phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76 (4): 1054 – 1062.

[13] 曾凡刚. SBSE – TDU – GC 快速测定茶叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留 [J]. 农药, 2010, 49 (4): 277 – 279.

[14] 徐媛,刘文民,赵景红,等. 固相萃取搅拌棒萃取 – 气相色谱分析海水中的多环芳烃 [J]. 分析化学, 2005, 33 (10): 1401 – 1404.

[15] 杨蕾,王宝兴,候英,等. 应用搅拌棒吸附萃取 – 热脱附 – 气相色谱/质谱法快速测定滇池水系中的 16 种多环芳烃 [J]. 色谱, 2007, 25 (5): 745 – 752.

[16] 顾海东,秦宏兵,尹燕敏,等. SBSE – GC/MS 法测定水源水中 7 种多氯联苯单体 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22 (2): 44 – 47.

[17] 曹小吉,王丽萍,江南,等. 搅拌棒吸附萃取 – 气相色谱 – 质谱法测定化妆品水中多氯联苯 [J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48 (6): 705 – 708.

[18] 秦宏兵,顾海东,张晓赞. 搅拌棒吸附萃取 – 热脱附 – 气相色谱 – 质谱法测定水中 3 种烷基酚 [J]. 理化检验: 化学分册, 2014, 50 (5): 602 – 605.