

GC-MS/MS 分析多溴联苯醚类阻燃剂

作者：Ed George

文章来源：布鲁克公司

翻译：王梦颖

审核：李丕、姜振喜

摘要：

使用 SCION GC-TQ 三重四极杆气相色谱质谱仪 (GC-MS/MS) 在多反应检测模式 (MRM) 对海洋沉积物和排污口提取物中的阻燃剂多溴联苯醚 (PBDE) 进行分析。SCION GC-TQ 的校准范围、方法检出限、精度值体现了仪器针对复杂提取物中基质干扰的优异灵敏度，即使这些提取物经过极少的净化，甚至根本未经净化。

关键词：

多溴联苯醚火焰阻燃剂；PBDEs；GC-MS/MS；EI

前言：

PBDEs 作为阻燃剂被广泛应用在包括塑料、建材和纺织品等各种产品中。加拿大有研究表明在诸如鲑鱼、黄油、奶酪和碎牛肉中存在很高浓度的 PBDE。另外，在室内粉尘、污水污泥、水处理厂废水，甚至包括海豹等哺乳动物的血液中也检测到了高含量的 PBDEs。

PBDEs 化合物对于环境和健康的影响引起越来越多人的关注。这类化合物很稳定，会在组织和母乳中生物富集，并且已有证据表明在美国家庭 PBDEs 会增加不育率。因此美国环保局严格管制 PBDEs 的生产、进口和使用。

有多种方法可以检测 PBDEs，包括高分辨率气相色谱-质谱联用 (HR-GCMS)、配有电子捕获检测器的气相色谱 (GC-ECD) 和气质联用 (GCMS)。HR-GCMS 更准确，但价格昂贵、对操作人员要求高，不利于实验室的常规分析和质量控制。GC-ECD 和 GC-MS 抗干扰能力差，特别是对于那些具有很少或没有净化的样品。

MRM 下的串联四极杆是 PBDEs 分析的理想技术，因为它容易设置，能够在痕量检测中有效区分基质。SCION GC-TQ 具备先进的技术，能够进一步提高灵敏度和仪器耐用性，这些技术包括轴向离子源和无透射离子通道。在本研究中，GC-TQ 被用来确定校准范围、方法的检出限和精度，进行海洋沉积物和排污口提取物的分析。

天美(中国)科学仪器有限公司

北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

仪器和软件：

SCION GC-TQ

仪器参数如下：

色谱柱：BR-5ms, 15 m x 0.25 mm id x 0.25 μ m

载气：氦气，1.0 mL/min

柱温：在60 °C保温2 min, 以50°C/min的升温速率升温至150 °C，保温1 min, 再以10 °C/min的速率升温至325 °C，保温8 min。

进样：280 °C，2 μ L脉冲不分流进样；离子源：EI源，250 °C

传输线：280 °C

实验部分：

选择 15 m 色谱柱，能够在减少十溴联苯醚（BED-209）热降解的同时保证 PBDE 的良好分离度。首先确认校准和仪器检出限。采用二氯甲烷为溶剂，制备 0.1 到 50 ppb 浓度范围内的校准标准品。重复测定 7 次 0.1 ppb 浓度的标准溶液得到仪器检出限。

在 2000 psi、125 °C 下，采取加速溶剂萃取技术（ASE），用 50 : 50 的二氯甲烷丙酮溶剂提取 10 g 的海洋沉积物。萃取物用硫酸钠干燥并蒸发至 1 mL 后不再进行进一步清理。用二氯甲烷进行连续液液萃取（CLLE）制备 1 L 排污口样品，干燥浓缩至 1 mL。二者的萃取物均高度着色，如图 1 所示。

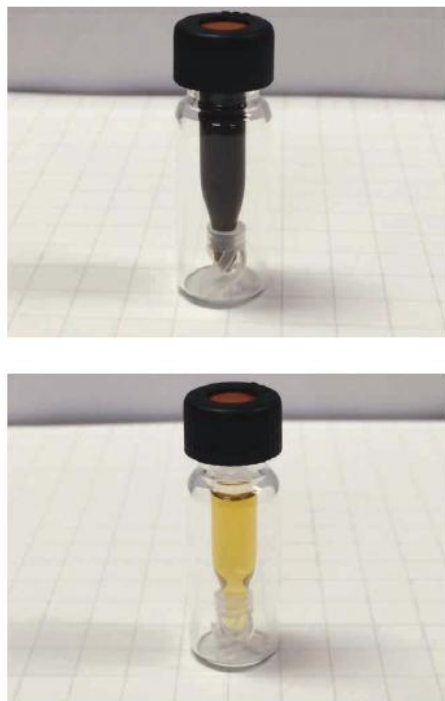


图 1 海洋沉积物（上）和排污口萃取物（下）

结果与讨论：

所有化合物校准的平均相对标准偏差（RSD）和 r^2 分别为9.1%和0.998。对于PBDEs，仪器检出限从0.01到0.54 ppb，平均值为0.1 ppb，平均RSD为8.3%。

如图2所示，提取物并未观察到基质干扰。海洋沉积物和排污口样品的MRM色谱图中，基质尖峰几乎相同，没有背景峰或基线抬高现象。

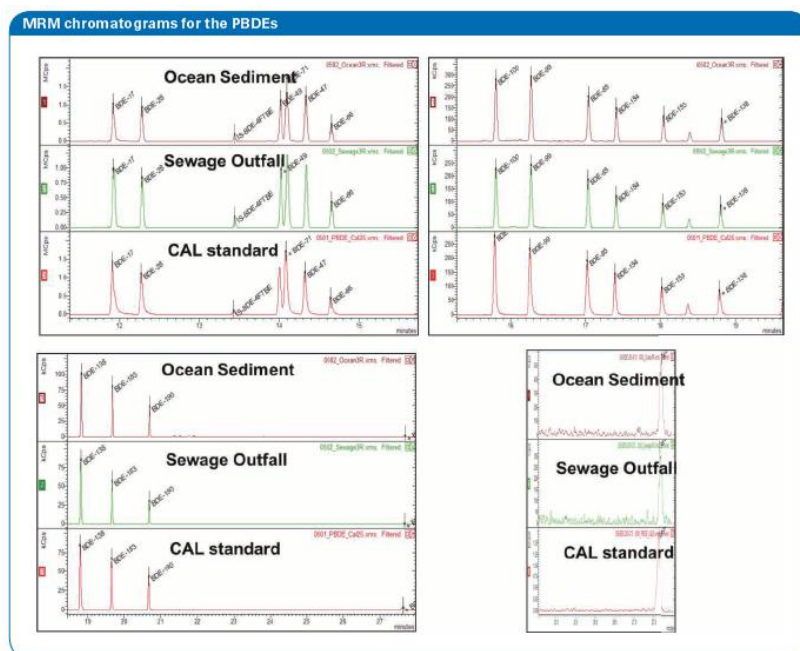


图2 两种研究基质（污水和海洋沉积物）中PBDEs与纯溶剂中校准标准的MRM色谱图对比

然而，一些PBDEs的回收率偏差很大，这可能是由于未加标样品中存在某些化合物，或者基质增强导致的色谱响应。可以通过在仪器校准前用基质“装载”进样口衬管和柱子来减小这种偏差。

BED-209可以通过使用薄相和更短的柱子减小洗脱温度来进一步提高其灵敏度和精度，从而最大限度减少热降解。然而，必须小心确保PBDEs溴化异构体的良好分离度，以进行准确定量分析。

结论：

在简易仪器设置条件下，使用MRM模式的SCION GC-TQ三重四极杆气相色谱质谱系统对低浓度的PBDEs进行分析。对于极少或未经净化的复杂样品，几乎不受基质干扰，反映出卓越的灵敏度。