

# GC-MS/MS 法同时测定塑料制品中 15 种多溴二苯醚的含量

梁多多\*, 伞桂艳

(阿拉善职业技术学院, 内蒙古 阿拉善 750306)

**摘要:**采用超声波、索氏、微波方式提取塑料制品中多溴二苯醚(PBDEs),经固相萃取柱净化,采用多反应监测方式(MRM)模式,建立了气相色谱三重四级杆串联质谱法(GC-MS/MS)同时测定塑料制品中 15 种 PBDEs 分析方法。结果表明,15 种 PBDEs 的质量浓度在 0.01~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内与质谱响应值呈良好的线性关系,相关系数均大于 0.999 6;检出限在 0.5~3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限在 1.7~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;加标回收率在 94.2%~100.5%,RSD 为 0.2%~5.0%。该法准确度高、精密性好,可为塑料制品中 PBDEs 测定提供分析方法。

**关键词:**塑料制品;气相色谱三重四级杆串联质谱法;多溴二苯醚

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0237-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.050

## Simultaneous determination of 15 polybrominated diphenyl ethers in plastic articles by GC-MS/MS

LIANG Duo-duo\*, SAN Gui-yan

(Alxa Vocational & Technical College, Alxa 750306, China)

**Abstract:** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in plastic articles are extracted by ultrasonic, Soxhlet and microwave, and then purified by solid phase extraction column. Multiple reaction monitoring mode (MRM) is employed to set up a method for determining simultaneously fifteen kinds of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in plastic articles by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The results show that the mass concentration of 15 kinds of PBDEs exhibits good linear relation with MS response value in the range of 0.01~1.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , with correlation coefficients greater than 0.999 6. The detection limits range from 0.5  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to 3.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and the quantitative limits range from 1.7  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to 10.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; the recovery rates range from 94.2% to 100.5%, and the relative standard deviation is in the range of 0.2%~5.0%. This method shows high accuracy and precision, and can provide an analytical method for the determination of PBDEs in plastic articles.

**Key words:** plastic articles; gas chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry; polybrominated diphenyl ether; determination

多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)属于在高温状态下释放自由基,阻断燃烧反应的溴化阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)<sup>[1-3]</sup>,因具有优异的阻燃效果而被广泛用于塑料制品、涂层、建材、纺织品、电子电器等生产加工。PBDEs也属于持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs),在大气、灰尘、水体、土壤、沉积物、动物组织、血液等介质中均已检出 PBDEs,由于高毒、持久、生物积累性、远距离迁移性,对人体具有潜在毒性,可损害肝脏、甲状腺、生殖器官及神经系统等<sup>[4-6]</sup>,欧盟(2003年)、联合国(2009年)、中国(2014年)先后禁止或限制使用 PBDEs。

目前 PBDEs 的检测方法包括气相色谱-电子捕

获检测器法(GC-ECD)<sup>[7]</sup>、气相色谱-负离子化学电离源质谱法(GC-NCI-MS)<sup>[8]</sup>、气相色谱-电子轰击离子源质谱法(GC-EI-MS)<sup>[9-11]</sup>、高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法(HRGC-HRMS)<sup>[12]</sup>、气相色谱三重四级杆串联质谱法(GC-MS/MS)<sup>[13-14]</sup>和高效液相色谱法(HPLC)<sup>[15-17]</sup>,其中 GC-ECD、GC-MS-NCI、GC-MS-EI、HPLC 定性易受干扰,不适用于复杂基质样品;HRGC-HRMS 仪器价格昂贵,对操作人员技术水平要求较高,推广应用不易;GC-MS/MS 具有选择性高、检出限低、重复性好,适合多种基质中 PBDEs 的检测。本文中以塑料制品中可能添加的 15 种 PBDEs 作为分析对象,分析超声波提取、索氏提取、微波提取 3 种提取方式,经固

收稿日期:2019-03-05;修回日期:2019-09-28

基金项目:内蒙古教育厅自然科学基金项目(NJZC16548)

作者简介:梁多多(1984-),女,本科,讲师,主要研究方向为现代仪器分析技术,通讯联系人,kfzhuhuibin@163.com。

相萃取柱净化,采用气相色谱-三重四级杆串联质谱仪在多反应监测方式(MRM)模式下进行外标法测定,拟建立一种快速、高效、准确的塑料制品中多种 PBDEs 同时检测的分析方法。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

GCMS-TQ8050 型气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(GC-MS/MS,配 EI 离子源),日本岛津公司;ME204E 型电子分析天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;DCY-12 型氮吹仪,常州市万合仪器制造有限公司;AM300 型粉碎机,蚂蚁源科学仪器(北京)有限公司;RV10 型旋转蒸发器,广州市华馨科学仪器有限公司;BUCHI B811 索氏提取装置,瑞士 BUCHI 公司;EXTRA 型固相萃取仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司;Cleanert Silica 固相萃取小柱,天津博纳艾杰尔科技有限公司;MJ-600

型超声波清洗机,无锡市美极超声设备有限公司;0.22  $\mu\text{m}$  有机系微孔滤膜,天津津腾实验设备有限公司。

多溴二苯醚(PBDEs)标准物质:3,4'-二溴二苯醚、2,4,4'-三溴二苯醚、2,2',4,4'-四溴二苯醚、2,3',4,4'-四溴二苯醚、2,3',4',6-四溴二苯醚、2,2',3,4,4'-五溴二苯醚、2,2',4,4',5-五溴二苯醚、2,2',4,4',6-五溴二苯醚、2,2',3,4,4',5-六溴二苯醚、2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚、2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚、2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚、2,3,3',4,4',5,5',6-八溴二苯醚、十溴二苯醚,质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,质量分数  $\geq 97.0\%$ ,购自美国 AccuStandard 公司,其他信息具体见表 1。甲醇、乙腈、丙酮、正己烷,均为色谱纯,美国 Tedia 公司;甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

表 1 多溴二苯醚化合物信息及其 MRM 分析参数

化合物	简写	CAS	分子式	出峰时间/min	母离子/( $\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$ )	子离子/( $\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$ )	碰撞能/eV
3,4'-二溴二苯醚	BDE13	83694-71-7	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$	7.61	327.6	167.9*	25
					329.6	220.9	30
2,4,4'-三溴二苯醚	BDE28	41318-75-6	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}$	11.09	405.4	245.9*	35
					247.4	139.0	30
2,2',4,4'-四溴二苯醚	BDE47	5436-43-1	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	11.28	325.4	216.9*	60
					325.4	138.0	30
2,3',4,4'-四溴二苯醚	BDE66	189084-61-5	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	12.39	325.4	216.9*	60
					325.4	138.0	45
2,3',4',6-四溴二苯醚	BDE71	189084-62-6	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	13.41	325.4	216.9*	60
					325.4	138.0	45
2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	BDE85	182346-21-0	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	16.37	565.5	405.8*	20
					405.5	296.8	25
2,2',4,4',5-五溴二苯醚	BDE99	32534-81-9	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	17.64	563.5	403.8*	30
					403.4	243.9	45
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	BDE100	189084-64-8	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	20.09	563.5	403.8*	30
					403.4	215.9	50
2,2',3,4,4',5-六溴二苯醚	BDE138	182677-30-1	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	20.53	483.4	323.8*	45
					643.5	483.8	60
2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	BDE153	68631-49-2	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	20.86	483.4	323.8*	45
					483.4	216.9	55
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	BDE154	207122-15-4	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	21.75	643.5	483.8*	35
					483.4	323.9	45
2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	BDE183	207122-16-5	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_7\text{O}$	22.26	563.4	454.8*	40
					563.4	294.7	55

续表

化合物	简写	CAS	分子式	出峰时间/min	母离子/( $m \cdot z^{-1}$ )	子离子/( $m \cdot z^{-1}$ )	碰撞能/eV
2,3,3',4,4',5,6-七溴二苯醚	BDE191	189084-68-2	$C_{12}H_3Br_7O$	24.08	563.5	454.9*	25
					26723.6	564.1	20
2,3,3',4,4',5,5',6-八溴二苯醚	BDE205	446255-56-7	$C_{12}H_2Br_8O$	27.79	799.7	639.9*	18
					641.5	561.0	22
十溴二苯醚	BDE209	1163-19-5	$C_{12}Br_{10}O$	28.23	801.7	641.6*	30
					958.8	802.0	28

注:\* 定量离子。

## 1.2 GC-MS/MS 工作条件

色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.10  $\mu$ m);进样口温度 280℃;进样量 1  $\mu$ L,不分流;载气为高纯氦气(体积分数 $\geq$ 99.999%);流速 1.8 mL/min,恒流模式;溶剂延迟 3 min。程序升温:初始温度 100℃,保持 1 min,以 8℃/min 的速度升温至 220℃,保持 1 min;以 20℃/min 升温至 320℃,保持 5 min。

质谱条件:电离方式 EI,能量 70 eV;四级杆温度 150℃;离子源温度 250℃;碰撞气为高纯氦气(体积分数 $\geq$ 99.999%);多反应监测方式(MRM)模式,其他质谱参数见表 2。

表 2 线性方程、检出限和定量限

化合物	线性方程	线性范围/ ( $\mu$ g·mL <sup>-1</sup> )	相关 系数	LODs/ ( $\mu$ g· kg <sup>-1</sup> )	LOQs/ ( $\mu$ g· kg <sup>-1</sup> )
BDE13	$y=476613x+9107$	0.01~1.0	0.9997	1.5	5.0
BDE28	$y=731737x+3961$	0.01~1.0	0.9998	1.0	3.3
BDE47	$y=866793x+1969$	0.01~1.0	0.9999	0.5	1.7
BDE66	$y=867979x+1609$	0.01~1.0	0.9998	0.5	1.7
BDE71	$y=819361x+1966$	0.01~1.0	0.9997	0.5	1.7
BDE85	$y=796671x+1916$	0.01~1.0	0.9996	0.6	2.0
BDE99	$y=717617x+3176$	0.01~1.0	0.9998	1.0	3.3
BDE100	$y=736673x+1663$	0.01~1.0	0.9996	0.8	2.7
BDE138	$y=739397x+3961$	0.01~1.0	0.9997	1.0	3.3
BDE153	$y=727396x+1194$	0.01~1.0	0.9997	1.0	3.3
BDE154	$y=303716x+1649$	0.01~1.0	0.9996	3.0	10.0
BDE183	$y=726671x+1316$	0.01~1.0	0.9997	0.8	2.7
BDE191	$y=733917x+3174$	0.01~1.0	0.9996	0.8	2.7
BDE205	$y=549713x+1743$	0.01~1.0	0.9998	1.2	4.0
BDE209	$y=539667x+1979$	0.01~1.0	0.9998	1.5	5.0

## 1.3 样品前处理

将样品通过剪裁、破碎或液氮冷冻粉碎等方式制得粒径小于 1 mm 的颗粒,通过超声波提取法、索氏提取法、微波提取法 3 种方式提取和净化。

### 1.3.1 提取

(1)超声波提取法:准确称取粉碎后样品 0.5 g(精确至 0.1 mg)于离心管中,加入 20 mL 甲苯,超声(900 W,40 kHz)提取 30 min,12 000 r/min 离心 5 min,取上清液,旋转蒸发器至 5 mL,待净化。

(2)索氏提取法:准确称取粉碎后样品 0.5 g(精确至 0.1 mg)置于滤纸筒内,加入 20 mL 二氯甲烷,在 60℃ 水浴中以每秒 2~3 滴的速度提取 12 h,收集提取液,旋转蒸发器至 5 mL,待净化。

(3)微波提取法:准确称取粉碎后样品 0.5 g(精确至 0.1 mg)置于萃取罐中,加入 20 mL 甲苯,密封置于微波萃取仪中,在 5 min 内升温至 115℃,保持 15 min,冷却至室温,收集萃取液,旋转蒸发器至 5 mL,待净化。

### 1.3.2 净化

用 10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液(体积比 1:1)对硅胶萃取小柱进行活化后,将待净化液转移到硅胶小柱,然后用 50 mL 的正己烷和二氯甲烷混合溶液(体积比 1:1)进行洗脱,收集洗脱溶液,用旋转蒸发器进行浓缩至近干,用正己烷溶解并定容至 1 mL,经 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤,滤液待 GC-MS/MS 测定。

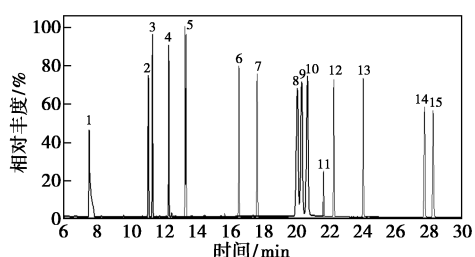
## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件的优化

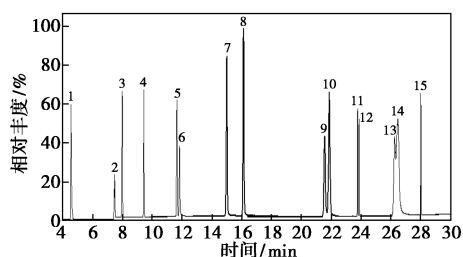
采用质谱仪分别对 15 种 PBDEs(质量浓度为 1 000 ng/mL)进行一级质谱全扫描(Full scan)和 NIST 谱库检索,确定母离子;经碰撞诱导解离使母离子裂解产生子离子,通常以失去 1 个或 2 个溴原子而形成(M-Br)或(M-2Br)碎片离子,采用子离子扫描的方式进行二级质谱扫描,优化碰撞能量,选择响应较好的二级碎片离子作为子离子,以丰度较高的子离子为定量离子,以丰度次高的为定性离子,结果见表 1。

## 2.2 色谱柱的选择

由于 PBDEs 结构相似,且多为同系物或同分异构体,考察了非极性柱 DB-1、弱极性柱 DB-5MS、中等极性柱 DB-17、强极性柱 DB-WAX 等不同极性的气相色谱柱对 15 种 PBDEs 的色谱分离效果。结果表明,采用中等极性柱 DB-17 和强极性柱 DB-WAX 时,各目标物响应值较小,且色谱峰分离效果不好;采用非极性柱 DB-1 时,各目标物响应值适中,部分色谱峰无法得到完全分离(BDE154 和 BDE183、BDE191 和 BDE205);而采用弱极性柱 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.10 μm) 时,15 种 PBDEs 响应值较强,且各组分可有效分离,峰形尖锐对称(图 1)。因此分析柱选择 DB-5MS。



(a) BD-5MS



(b) BD-1

1—BDE13; 2—BDE28; 3—BDE47; 4—BDE66; 5—BDE71; 6—BDE85;  
7—BDE99; 8—BDE100; 9—BDE138; 10—BDE153; 11—BDE154;  
12—BDE183; 13—BDE191; 14—BDE205; 15—BDE209

图 1 15 种 PBDEs 在 DB-5MS 和 DB-1 色谱柱的总离子流图

## 2.3 样品前处理方式的选择

目前关于 PBDEs 的样品前处理方法有超声波提取、索氏提取、微波提取、固相微萃取、凝胶渗透色谱等,其中固相微萃取分析对象主要为水质,凝胶渗透色谱分析对象主要为基质复杂样品,但本文中分析对象为塑料制品,基质相对简单,故考察了超声波提取、索氏提取、微波提取 3 种提取方式对塑料制品中 15 种 PBDEs 的提取效果。结果表明,索氏提取率在 87.5%~98.8%,但操作烦琐、提取时间长、有机溶剂消耗量大;微波提取率和超声波提取均具有操作简单、提取时间短,但超声波提取率(88.9%~

98.6%)高于微波提取率(88.4%~98.2%),这可能是由于超声波萃取能够使萃取液和塑料制品之间产生超声波空化作用,促进 PBDEs 与基体有效分离,从而提高目标化合物的萃取效率。因此选择超声波提取率作为样品前处理方式。

## 2.4 提取溶剂的选择

利用“相似相溶”的原理,考察了二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯、甲苯、正己烷、乙酸乙酯等有机溶剂超声波提取塑料制品中 15 种 PBDEs 的提取率的影响。结果表明,正己烷、三氯甲烷和四氯化碳对塑料制品中 15 种 PBDEs 的平均提取回收率均较差(57.3%~74.8%),其次是正己烷和乙酸乙酯,甲苯和氯苯的提取率较高,尤其是甲苯对绝对多数的 PBDEs 均具有良好的提取效果(89.2%~99.4%)。因此选择甲苯作为提取溶剂。

## 2.5 固相萃取净化柱的选择

考察了 HLB(亲水-亲酯)、MCX(混合型阳离子)、MAX(混合型阴离子)、WCX(弱阳离子)、WAX(弱阴离子)、Silica(硅胶)等不同极性固相萃取柱对 PBBs 和 PBDEs 的净化回收效果。结果表明,Silica(硅胶)固相萃取柱对 15 种 PBDEs 具有较好的色谱保留能力,各目标物的加标回收率在 87.6%~99.3%,平均值为 96.2%。因此选择 Silica 固相萃取柱作为净化柱。

## 2.6 线性关系、检出限和定量限

用甲苯稀释 15 种 PBDEs 混合标准储备液,并配制系列混合工作溶液(质量浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 μg/mL),按 GC-MS/MS 工作条件进行测定,以 PBDEs 的质谱响应值( $y$ )与对应的质量浓度( $x$ )绘制标准曲线,建立线性回归方程;采用逐级稀释法,以信噪比( $S/N$ )=3 作为方法检出限(LODs),以信噪比( $S/N$ )=10 作为方法定量限(LOQs)(表 2)。从表 2 中可知,15 种 PBDEs 的质量浓度在 0.01~1.0 μg/mL 范围内与质谱响应值呈良好的线性关系,相关系数( $r^2$ )均大于 0.999 6;LODs 在 0.5~3.0 μg/kg,LOQs 在 1.7~10.0 μg/kg。

## 2.7 回收率和精密度

选取不含目标物的空白塑料制品,添加 3 个不同浓度水平的 15 种 PBDEs,按上述 GC-MS/MS 工作条件进行加标回收率和精密度试验(表 3)。从表 3 中可知,塑料制品中 15 种 PBDEs 的加标回收率平均值在 94.2%~100.5%,相对标准偏差( $RSD$ )为 0.2%~5.0%,说明该法准确度高、精密度好,符合方法学检测要求。

表3 回收率和精密度( $n=6$ )

化合物	添加浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	实测值/%						实测平均值/ %	平均回收率/ %	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6			
BDE13	10.0	9.6	9.8	9.9	9.2	10.0	9.1	9.6	95.9	0.4
	500.0	491.0	494.0	499.0	494.0	494.5	494.0	494.4	98.9	2.6
	1000.0	989.0	982.0	986.0	988.0	989.0	991.0	987.5	98.8	3.1
BDE28	10.0	9.7	9.9	8.9	9.6	9.4	9.1	9.4	94.2	0.4
	500.0	494.0	489.0	499.0	490.5	489.0	494.0	492.6	98.5	3.9
	1000.0	985.0	988.0	988.0	988.0	982.0	981.0	985.3	98.5	3.2
BDE47	10.0	9.8	9.2	9.8	9.9	9.6	10.0	9.7	97.0	0.3
	500.0	500.5	494.0	494.0	491.0	499.5	494.0	495.5	99.1	3.7
	1000.0	988.0	989.0	992.0	991.0	998.0	986.0	990.7	99.1	4.2
BDE66	10.0	9.8	9.9	10.0	10.0	9.9	9.9	9.9	99.1	0.1
	500.0	494.0	494.0	489.0	492.5	494.0	495.5	493.2	98.6	2.3
	1000.0	981.0	978.0	978.0	968.0	982.0	978.0	977.5	97.8	5.0
BDE71	10.0	9.6	9.9	9.7	10.0	9.8	9.9	9.8	98.0	0.2
	500.0	494.0	490.5	491.0	489.5	494.5	494.0	492.3	98.5	2.2
	1000.0	993.0	995.0	1001.0	999.0	998.0	988.0	995.7	99.6	4.7
BDE85	10.0	9.0	9.9	9.2	9.8	9.9	9.3	9.5	95.1	0.4
	500.0	494.5	495.5	489.0	489.0	494.0	494.0	492.7	98.5	2.9
	1000.0	998.0	998.0	996.0	997.0	999.0	989.0	996.2	99.6	3.7
BDE99	10.0	10.0	9.2	9.9	9.9	9.2	9.9	9.7	96.7	0.4
	500.0	499.5	489.0	499.0	494.0	494.5	490.5	494.4	98.9	4.3
	1000.0	988.0	988.0	991.0	992.0	984.0	989.0	988.7	98.9	2.8
BDE100	10.0	9.8	9.2	9.5	9.9	9.1	10.0	9.6	95.7	0.4
	500.0	494.0	495.0	494.5	494.5	489.0	494.0	493.5	98.7	2.2
	1000.0	998.0	988.0	988.0	988.0	991.0	989.0	990.3	99.0	3.9
BDE138	10.0	10.0	9.9	10.1	10.2	10.0	10.2	10.1	100.5	0.1
	500.0	494.0	499.0	494.0	494.0	489.0	494.0	494.0	98.8	3.2
	1000.0	988.0	978.0	981.0	982.0	978.0	978.0	980.8	98.1	3.9
BDE153	10.0	9.9	9.9	9.9	9.8	10.0	9.9	9.9	98.9	0.1
	500.0	499.0	494.0	490.5	494.0	494.0	494.5	494.3	98.9	2.7
	1000.0	996.0	989.0	999.0	989.0	988.0	995.0	992.7	99.3	4.6
BDE154	10.0	10.0	9.2	9.9	9.9	9.2	9.9	9.7	96.7	0.4
	500.0	499.5	489.0	499.0	494.0	494.5	490.5	494.4	98.9	4.3
	1000.0	988.0	985.0	987.0	984.0	993.0	988.0	987.5	98.8	3.1
BDE183	10.0	9.9	9.2	9.8	9.9	9.9	10.0	9.8	97.7	0.3
	500.0	489.0	494.5	494.5	494.5	494.0	494.0	493.4	98.7	2.2
	1000.0	992.0	989.0	988.0	988.0	991.0	986.0	989.0	98.9	2.2
BDE191	10.0	9.9	9.6	9.8	9.8	9.1	9.3	9.6	95.6	0.3
	500.0	498.0	494.0	495.5	493.0	493.0	494.5	494.7	98.9	1.9
	1000.0	996.0	999.0	999.0	999.0	1002.0	992.0	997.8	99.8	3.4

续表

化合物	添加浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	实测值/%						实测平均值/ %	平均回收率/ %	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6			
BDE205	10.0	10.0	9.2	9.9	9.7	9.2	9.7	9.6	96.0	0.3
	500.0	499.5	494.0	498.0	489.0	494.5	490.5	494.3	98.9	4.1
	1000.0	988.0	988.0	992.0	991.0	988.0	986.0	988.8	98.9	2.2
BDE209	10.0	9.9	9.2	9.8	9.7	9.3	9.2	9.5	95.0	0.3
	500.0	494.0	494.5	494.5	489.5	493.0	484.0	491.6	98.3	4.2
	1000.0	999.0	989.0	992.0	998.0	996.0	996.0	995.0	99.5	3.8

## 2.8 实际样品的测定

针对随机选购的 40 份不同材质塑料制品,包括聚乙烯(PE)8 份、聚丙烯(PP)8 份、聚氯乙烯(PVC)8 份、聚苯乙烯(PS)8 份及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS)8 份,按本文中所建 GC-MS/MS 法进行塑料制品中 15 种 PBDEs 含量测定,详见表 4。结果表明,在随机抽检 40 份塑料制品中,10 份样品被检出含有不同的 PBDEs,多为 BDE154、BDE183、BDE191、BDE205、BDE209 等高溴 PBDEs,这可能是由于六溴二苯醚、七溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚属于低毒,且阻燃效果良好,故而较为广泛地应用于塑料制品生产加工过程中。为保障塑料制品质量安全,尤其是顺利出口欧盟国家(欧盟 RoHS 指令要求 10 大类塑料制品中 PBDEs 的最大质量分数不得超过 0.1%),应加强塑料制品中 PBDEs 含量测定。

表 4 实际样品的测定 mg/kg

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BDE13	N. D	N. D	N. D	N. D	26.8	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
BDE28	13.8	N. D	61.7	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
BDE47	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	367.6	N. D	N. D	N. D
BDE66	N. D	N. D	N. D	417.1	N. D	516.4	N. D	N. D	N. D	N. D
BDE71	N. D	N. D	N. D	N. D	78.9	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
BDE85	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	573.2	N. D
BDE99	14.9	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	87.5	N. D	N. D
BDE100	N. D	43.6	N. D	N. D	N. D	N. D	78.4	N. D	N. D	N. D
BDE138	N. D	N. D	263.5	121.7	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	34.9
BDE153	N. D	N. D	N. D	N. D	61.6	N. D	74.9	N. D	N. D	N. D
BDE154	N. D	348.1	N. D	56.4	N. D	N. D	457.1	N. D	N. D	N. D
BDE183	N. D	N. D	237.8	N. D	N. D	86.9	N. D	N. D	56.8	N. D
BDE191	32.1	N. D	41.3	83.6	N. D	13.7	N. D	687.4	N. D	N. D
BDE205	N. D	452.9	N. D	N. D	678.4	N. D	N. D	N. D	234.5	N. D
BDE209	86.2	N. D	N. D	128.4	234.9	N. D	N. D	768.6	N. D	578.1

注:“N. D”表示测定值低于检出限,即未检出。

## 3 结论

以塑料制品中可能添加的 15 种 PBDEs 作为分析对象,分析超声波提取、索氏提取、微波提取 3 种提取方式,经固相萃取柱净化,采用气相色谱三重四级杆串联质谱仪在多反应监测方式(MRM)模式下进行外标法测定,建立了 GC-MS/MS 法同时测定塑料制品中 15 种 PBDEs 分析方法,并考察其线性关系、检出限、定量限、回收率和精密度等方法学指标。结果表明,15 种 PBDEs 的质量浓度在 0.01 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内与质谱响应值呈良好的线性关系,相关系数( $r^2$ )均大于 0.999 6; LODs 在 0.5 ~ 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , LOQs 在 1.7 ~ 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 加标回收率在 94.2% ~ 100.5%, RSD 为 0.2% ~ 5.0%。该法准确度高、精密度好,可为塑料制品中 PBDEs 测定提供分析方法。

## 参考文献

- [1] 张敏,胡晶.塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚限量及检测标准比对[J].广东化工,2016,43(16):170-174.
- [2] 汤保华,祝凌燕,周启星.多溴二苯醚(PBDEs)对环境的污染及其生态化学行为[J].生态学杂志,2008,12(1):96-104.
- [3] Liang Hong, Ann M Vuong, Xie Changchun, et al. Childhood polybrominated diphenyl ether (PBDE) serum concentration and reading ability at ages 5 and 8 years: The home study[J]. Environment International, 2018, 12(1): 34-39.
- [4] 杜月荷,张廷禄,营亮.多溴二苯醚及其代谢物的环境暴露与甲状腺疾病的构效研究[J].海峡预防医学杂志,2010,16(4): 17-19.
- [5] 颜世帅,徐海明,秦占芬.多溴二苯醚毒理学研究进展及展望[J].生态毒理学报,2010,5(5):609-617.
- [6] 杨雅莉.多溴二苯醚宫内暴露对后代鼠甲状腺功能及糖代谢的影响[D].沈阳:中国医科大学,2018.
- [7] 陈丽媛.塑料中多溴二苯醚的测定能力验证[J].理化检验:化学分册,2015,51(8):1120-1122.

(下转第 247 页)

68%~112%,相对标准偏差在1.6%~10.7%。该方法的回收率和精密度良好,重现性佳且用时短,可满足实际水样中痕量抗生素的检测。

### 参考文献

- [1] Aidan Hollin, Ziana Ahmed. Preserving antibiotics, rationally [J]. The New England Journal of Medicine, 2013, 369 (26): 2474-2476.
- [2] 吴青峰,洪汉烈.环境中抗生素污染物的研究进展[J].安全与环境工程,2010,(2):68-72.
- [3] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(9): 913-920.
- [4] Yang C, Wang L, Hou X, et al. Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(8): 756.
- [5] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA [J]. Science of The Total Environment, 2006, 361(1/2/3): 196-207.
- [6] Xiusheng M, Farida B, Mei C, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3533-3541.
- [7] Rizzo L, Manaiá C, Merlin C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review [J]. Science of The Total Environment, 2013, 447: 345-360.
- [8] Liu X, Lu S, Guo W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China [J]. Science of The Total Environment, 2018, 627: 1195-1208.
- [9] Davies J, Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2010, 74(3): 417.
- [10] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. Science of The Total Environment, 1999, 225(1): 109-118.
- [11] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A national reconnaissance [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [12] Rysz M, Alvarez P J J. Amplification and attenuation of tetracycline resistance in soil bacteria: Aquifer column experiments [J]. Water Research, 2004, 38(17): 3705-3712.
- [13] Lehotay S J, Schaner A, Nemoto S, et al. Determination of pesticide residues in nonfatty foods by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry: Collaborative study [J]. Journal of Aoac International, 2002, 85(5): 1148-1166.
- [14] Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany pharmaceuticals in groundwaters [Z].
- [15] 祁彦洁,刘菲.地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J].岩矿测试,2014,(1):1-11.
- [16] 张秀蓝,张焯,董亮,等.固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医院废水中21种抗生素药物残留[J].分析测试学报,2012,(4):453-458.
- [17] 郑锋,庞国芳,李岩,等.凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鳊鱼和对虾中191种农药残留[J].色谱,2009,(5):700-710.
- [18] 陈永山,骆永明,章海波,等.固相萃取法处理环境水样中酞酸酯:流速与除水方式的影响[J].环境化学,2010,29(5):954-959.
- [19] Junk G A, Richard J J. Organics in water: Solid phase extraction on a small scale [J]. Analytical Chemistry, 1988, 60(5): 451-454.
- [20] Shahtaheri S J, Khadem M, Golbabaee F, et al. Solid phase extraction for monitoring of occupational exposure to Cr(III) [J]. Analytical Chemistry Insights, 2007, 2: 125-132.
- [21] 戴树桂,张东梅,张仁江,等.环境水样中邻苯二甲酸酯固相萃取预富集方法[J].中国环境科学,2000,20(2):146-149.
- [22] 董晓,李兆新,孙晓杰,等.固相萃取-液相色谱串联质谱法同时测定养殖海水中17种喹诺酮类药物[J].渔业科学进展,2017,38(6):127-138.
- [23] 郭宇彤.磁性石墨烯复合材料的合成及其在环境水样中农药和抗生素残留分析中的应用[D].苏州:苏州科技大学,2016. ■
- [8] Souza M C O, Rocha B A, Souza J M O, et al. Microextraction by packed sorbent (MEPS) for the determination of polybrominated diphenyl ether (PBDE) in eggs by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Toxicology Letters, 2018, 21(2): 295-301.
- [9] 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.
- [10] 张亚芳. GC/MSD 测定电子电气产品中的多溴联苯和多溴二苯醚[J]. 家电科技, 2008, 12(21): 26-29.
- [11] 叶曦雯,牛增元,张清智,等.气相色谱-质谱法测定压敏胶及其制品中的多溴联苯与多溴二苯醚[J].分析测试学报,2013,32(10):1251-1255.
- [12] 李彬,袁嫣昊,任聪,等.热解析-裂解-气相色谱/质谱联用法测定电子电气产品中的多溴二苯醚[J].分析实验室,2015,34(2):159-162.
- [13] 赵欣,王格慧,刘树深,等.气相色谱/离子阱串联质谱法检测大气中的多溴二苯醚[J].分析化学,2008,21(2):137-142.
- [14] Chu Zhenhua, Li Yu. Designing modified polybrominated diphenyl ether BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-183, and BDE-209 molecules with decreased estrogenic activities using 3D-QSAR, pharmacophore models coupled with resolution V of the  $2 \times 10^{-3}$  fractional factorial design and molecular docking [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 9(3): 31-38.
- [15] 丁倩,庄惠生.高效液相色谱法测定大气污染物中多溴二苯醚的含量[J].理化检验:化学分册,2018,54(7):847-850.
- [16] 李锦花,李赛花,许海峰,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法检测瓦楞纸箱(板)中的多溴二苯醚[J].食品安全质量检测学报,2016,7(1):159-165.
- [17] 马明,肖玲艳,黄姣,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定塑料制品中多溴二苯醚[J].理化检验:化学分册,2011,47(10):1152-1158. ■

(上接第242页)