

# 气相色谱串联质谱法测定水体中 10 种多溴联苯醚

刘磊\*, 杨继伟, 李剑, 童文峰, 徐巧, 俞晓峰  
(杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311305)

**摘要:**建立了气相色谱串联质谱法快速测定水体中 10 种多溴联苯醚(PBDEs)含量的分析方法。使用 10% 样品体积的二氯甲烷溶液进行液液萃取, 重复 2 次, 合并的萃取液经减压浓缩后使用二氯甲烷复溶; 采用 15 m 的 DB-5 HT 色谱柱分离, 在 280°C 进样口温度、1.8 mL/min 氦气流速、320°C 离子源与 GC 接口温度、离子监测模式等条件下进行测定。方法学验证结果表明, 10 种多溴联苯醚在 0.5~150 ng/L 质量浓度范围内决定系数  $R^2 > 0.999$ , 检出限在 0.14~1.89 ng/L, 回收率在 84.06%~106.99%, 精密度在 0.96%~5.43% ( $n=6$ )。该方法操作简便快速、灵敏度高、稳定性好, 适用于水中 10 种多溴联苯醚化合物含量的快速测定。实际样品测试结果显示, 海水中未检出 PBDEs, 生活污水及养殖废水中 PBDEs 含量在 0.13~0.35 ng/L。

**关键词:**液液萃取; 气相色谱串联质谱; 多溴联苯醚; 水体

中图分类号: X83

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0368-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.067

## Determination of 10 kinds of polybrominated diphenyl ethers in water by gas chromatography tandem mass spectrometry

LIU Lei\*, YANG Ji-wei, LI Jian, TONG Wen-feng, XU Qiao, YU Xiao-feng  
(Hangzhou EXPEC Technology Co., Ltd., Hangzhou 311305, China)

**Abstract:** An analysis method is established for the rapid determination of 10 kinds of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water by gas chromatography tandem mass spectrometry. The extraction is carried out by using 10% sample volume of dichloromethane solution, repeated twice, and the combined extracts are concentrated under reduced pressure and re-dissolved with dichloromethane. The separation is performed on a 15 m DB-5 HT chromatographic column, and the determination is conducted under the following conditions: injection port is at 280°C, helium flow rate is 1.8 mL·min<sup>-1</sup>, both ion source and GC interface temperature are at 320°C, and ion monitoring mode is selected. Methodological validation shows that the linearities of the 10 kinds of PBDEs range from 0.5–150 ng·L<sup>-1</sup> with a determination coefficient  $R^2 > 0.999$ . The detection limits range from 0.14–1.89 ng·L<sup>-1</sup>, the recoveries range from 84.06%–106.99%, and the precision ranges from 0.96%–5.43% ( $n=6$ ). This method can be used for the rapid determination of 10 kinds of PBDEs in water with easy and fast operation, high sensitivity and stability. Actual sample test results show that PBDEs are not detected in seawater, while domestic sewage and aquaculture wastewater contain PBDEs in the range of 0.13–0.35 ng·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** liquid-liquid extraction; gas chromatography tandem mass spectrometry; polybrominated diphenyl ethers; water

多溴联苯醚 (Polybrominated diphenylethers, PBDEs) 是一类溴原子数不同的联苯醚混合物, 具有热稳定性与阻燃性等特点<sup>[1]</sup>, 作为添加剂广泛应用于电子、塑料、纺织、石油、化工等行业中。由于 PBDEs 具有较强的脂溶性, 且化学性质稳定不易降解, 在产品制造、使用、抛弃过程中能够迁移至环境中, 是典型的持久性有机污染物之一。水环境是 PBDEs 循环的重要途径, 随降水和地表径流汇入河流和大海的 PBDEs 已在全球范围内的水体中被检出<sup>[2-3]</sup>。水体中的 PBDEs 经食物链富集至体内, 可能会导致免疫障碍、肝脏毒性、神经毒性及癌症等潜在的健康风险<sup>[4-6]</sup>。因此, 监测水体中 PBDEs 含量,

对于生态和健康具有重要意义。

目前的 PBDEs 检测方法包括气相色谱法<sup>[7]</sup>、液相色谱法<sup>[8]</sup>、气相色谱串联质谱法及液相色谱串联质谱法<sup>[9-10]</sup>等。色谱法灵敏度较低, 且对于复杂基质分离度差, 而气相色谱-质谱联用技术测定 PBDEs 能够得到较好的灵敏度、分离度及线性关系, 且不需要消耗大量有机溶剂, 是最常用的检测方法<sup>[11-13]</sup>。结合液液萃取等前处理方式, 能够在短时间内对样品进行准确定量分析。本实验通过优化水体前处理方法与仪器参数, 考察方法的线性、灵敏度、精密度与准确度, 建立了灵敏、快速、准确的水体中 10 种 PBDEs 残留量的测定方法, 并进行了实

收稿日期: 2024-01-10; 修回日期: 2024-06-05

作者简介: 刘磊 (1998-), 男, 硕士, 从事国产色谱-三重四极杆质谱应用, 通讯联系人, 15558009605, 936614527@qq.com。

际水样分析,为评估水体污染情况提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

10种多溴联苯醚混合标准溶液:PBDE-2、PBDE-13、PBDE-28、PBDE-66、PBDE-85、PBDE-138、PBDE-190、PBDE-205、PBDE-206、PBDE-209(浓度50 mg/L,上海安谱公司);正己烷、二氯甲烷、甲苯、丙酮(色谱纯,德国默克公司);聚四氟乙烯(PTFE)针式滤器、0.22 μm有机滤膜、10 mL一次性无菌注射器、50 mL离心管(上海安谱公司);无水硫酸钠(分析纯,上海安谱公司);1 000 mL分液漏斗(四川蜀牛公司)。

EXPEC 510S减压平行浓缩仪、GC 2000气相色谱仪、EXPEC 5231三重四极杆质谱仪(EI源,杭州谱育科技发展有限公司);DB-5 HT型石英毛细管柱(15 m×0.25 mm×0.1 μm,美国Agilent公司)、DB-5 MS型石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国Agilent公司);NMSG-12多管涡旋振荡器(泰州诺米医疗科技有限公司);BSA224S-

CW万分之一天平(德国Sartorius公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

移取500 mL水样于1 000 mL分液漏斗中,加入50 mL二氯甲烷振摇1 min,静止10 min后收集有机相,重复提取1次,合并萃取液,经无水硫酸钠干燥、减压浓缩至近干,加入0.5 mL二氯甲烷溶液复溶,过0.22 μm有机滤膜至进样瓶中,上机测试。

#### 1.2.2 色谱条件

DB-5 HT色谱柱;进样口温度280℃;不分流进样;进样量1 μL;恒流模式,流量1.8 mL/min;载气为He(纯度99.999%);升温程序:初始温度100℃保持1 min,8℃/min升至220℃保持0.5 min,20℃/min升至320℃保持5 min。

#### 1.2.3 质谱条件

电子轰击离子源(EI源);电子能量70 eV;EI源温度320℃;传输线温度320℃;选择离子监测模式;溶剂延迟4 min;各目标化合物保留时间及特征离子参数见表1。

表1 10种PBDEs保留时间及特征离子

序号	CAS号	中文名称	英文名称	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	6876-00-2	3-溴二苯醚	PBDE-2	5.34	247.90	141.00,249.90
2	83694-71-7	3,4-二溴联苯醚	PBDE-13	8.79	328.04	168.00,326.03
3	41318-75-6	2,4,4'-三溴联苯醚	PBDE-28	11.60	248.00	406.03,408.03
4	189084-61-5	2,3',4,4'-四溴联苯醚	PBDE-66	14.38	325.80	484.00,486.03
5	182346-21-0	2,2',3,4,4'-五溴联苯醚	PBDE-85	17.19	403.70	564.06,566.05
6	182677-30-1	2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚	PBDE-138	18.55	483.80	642.20,644.20
7	189084-68-2	2,3,3',4,4',5,6-七溴联苯醚	PBDE-190	19.66	561.60	559.60,722.27
8	446255-56-7	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	PBDE-205	20.50	641.70	802.76,636.50
9	63387-28-0	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚	PBDE-206	21.35	719.60	717.40,880.95
10	1163-19-5	十溴联苯醚	PBDE-209	22.37	799.30	959.25,717.30

## 2 结果与讨论

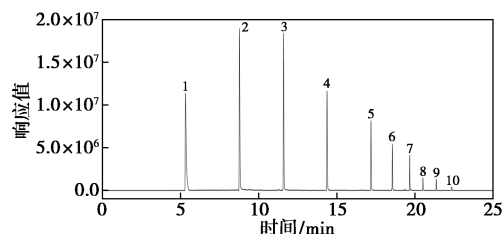
### 2.1 前处理方法优化

为了高效准确地提取水体中的PBDEs,探究了最佳的提取方法、提取溶剂、溶剂添加量及提取时间。常见的PBDEs提取方式包括液液萃取、索氏提取、超声波提取及固相萃取等<sup>[14]</sup>,由于样品为液态,体积较大,常规的索氏提取与超声波提取不适用,而固相萃取方式成本高、样品净化损失程度较大,因此,采用液液萃取作为提取方法。PBDEs具有较强的脂溶性,通过回收实验对比二氯甲烷、正己烷、甲

苯、丙酮等萃取溶液发现,二氯甲烷回收率较高且污染及毒性相对较低,确定使用二氯甲烷作为萃取溶液。萃取溶液添加量为样品体积的5%、10%、15%,分别提取1~3次,实验结果表明,10种PBDEs的回收率随萃取次数及萃取溶液体积增加而增大,当萃取溶液添加量为样品体积10%、萃取2次时的回收率结果与继续增大萃取溶液体积的回收率差异不显著;此外,为了使萃取溶液与样品充分接触,加入萃取溶液振摇1 min后静止,两相在10 min内明显分层。因此确定萃取条件为萃取溶剂添加量为10%样品体积,萃取2次,振摇1 min后静止10 min。

## 2.2 仪器条件优化

验证了 DB-5 HT 与 DB-5 MS 色谱柱、保存或去除衬管中玻璃棉、进样口温度 (260、280、300、320℃)、柱流量 (1、1.2、1.5、1.8、2 mL/min) 及不同升温程序等气相条件对 PBDEs 灵敏度的影响。结果表明, 色谱柱越长、衬管携带玻璃棉、进样口温度大于 300℃ 等条件会导致高溴代 PBDEs 灵敏度降低、低溴代 PBDEs 灵敏度略微提高<sup>[15-17]</sup>; 增大柱流量、加快升温速率在一定程度上提高了所有 PBDEs 灵敏度。不同的溴原子取代数会影响 PBDEs 的沸点与稳定性, 特别是高溴代的联苯醚, 如 PBDE 209, 进样口温度过高或目标物在衬管与色谱柱中停留时间过久易分解, 可能降解为低溴代 PBDEs, 因此选择进样口温度为 280℃、15 m 的色谱柱及高惰性化无玻璃棉衬管。此外, 在考虑分离度及峰形的前提下, 通过加快目标物出峰、峰宽变窄、峰高增加, 提高了目标物的灵敏度, 验证后确定柱流量为 1.8 mL/min, 高溴代 PBDEs 升温速度在 20℃/min 达到最佳灵敏度, 且分离度较好。同时对质谱参数进行了优化, 离子源温度对高溴代 PBDEs 的响应影响显著<sup>[18]</sup>, 确定峰形正常情况下灵敏度最好的条件为 EI 源与 GC 接口温度为 320℃, 采集离子通道的驻留时间为 0.1 s。优化后的 10 种 PBDEs 混合标准品色谱图如图 1 所示。



1—BDE-2; 2—BDE-13; 3—BDE-28; 4—BDE-66;  
5—BDE-85; 6—BDE-138; 7—BDE-190; 8—BDE-205;  
9—BDE-206; 10—BDE-209

图 1 10 种 PBDEs 色谱图

## 2.3 方法学验证结果

### 2.3.1 线性范围与检出限

使用二氯甲烷稀释 10 种 PBDEs 标准溶液至 1 000 ng/mL 作为标准使用液, 取一定量 PBDEs 标准使用液, 使用水体空白基质液稀释定容配制 8 个浓度点的标准曲线溶液, 质量浓度分别为 0.5、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0 ng/L 并进行测定, 以 PBDEs 质量浓度为横坐标, 相对应的色谱峰面积为纵坐标绘制工作曲线, 结果如表 2 所示。10 种 PBDEs 在 0.5~150 ng/L 线性范围内的回归方程

线性良好, 决定系数  $R^2$  在 0.999 0~0.999 5。制备 5 ng/L 的 PBDE-209 及 0.5 ng/L 的其余 9 种 PBDEs 加标样品连续进样 7 次, 计算 SD 值并乘以 99% 置信区间系数, 计算的方法检出限范围在 0.14~1.89 ng/L。

表 2 10 种 PBDEs 的线性回归方程、决定系数及检出限

化合物	线性范围/ (ng·L <sup>-1</sup> )	线性方程	决定系数 ( $R^2$ )	检出限/ (ng·L <sup>-1</sup> )
PBDE-2	0.5~150	$y=164193.9072x+25561.3058$	0.9990	0.14
PBDE-13	0.5~150	$y=173019.6641x+38581.5889$	0.9990	0.15
PBDE-28	0.5~150	$y=108093.7640x+19201.5054$	0.9991	0.15
PBDE-66	0.5~150	$y=82372.8952x+37039.4510$	0.9990	0.14
PBDE-85	0.5~150	$y=21620.1715x+5554.8081$	0.9990	0.18
PBDE-138	0.5~150	$y=32954.4998x+8981.5882$	0.9995	0.19
PBDE-190	0.5~150	$y=17799.8122x+7732.4605$	0.9990	0.21
PBDE-205	0.5~150	$y=768.2520x+94.2583$	0.9993	0.39
PBDE-206	0.5~150	$y=3748.3613x+87.3493$	0.9991	0.33
PBDE-209	0.5~150	$y=1017.1356x-1112.2171$	0.9993	1.89

### 2.3.2 准确度与精密度

在空白水样中加入一定浓度标准品, 按照样品前处理方式进行 20、60、100 ng/L 3 个浓度的加标回收实验, 平行测定 6 次, 结果如表 3 所示。经计算平均回收率在 84.06%~106.99%, 相对标准偏差在 0.96%~5.43%。

表 3 方法的回收率和精密度 ( $n=6$ )

化合物	20 ng/L 标准品		60 ng/L 标准品		100 ng/L 标准品	
	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %	回收率/ %	RSD/ %
PBDE-2	106.81	3.58	106.99	4.05	96.96	3.14
PBDE-13	100.92	5.43	101.60	4.41	91.82	1.78
PBDE-28	97.55	3.38	100.69	4.28	101.48	2.24
PBDE-66	94.91	3.84	97.43	3.54	94.65	2.41
PBDE-85	96.25	2.24	97.30	0.96	87.19	2.72
PBDE-138	90.27	2.92	95.25	3.47	92.84	2.71
PBDE-190	84.13	4.21	97.84	3.52	92.55	3.52
PBDE-205	87.10	3.43	93.94	3.52	90.40	1.91
PBDE-206	84.95	2.71	100.40	4.59	91.91	1.93
PBDE-209	84.06	2.73	97.43	4.86	88.69	2.96

### 2.3.3 实际样品测定

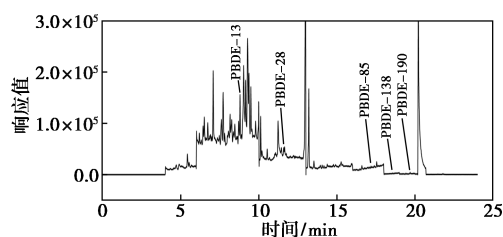
选择生活污水、养殖废水与海水 3 种实际水样, 按照文中前处理方式及仪器条件进行测试, 测试结

果见表4。生活污水中检出PBDE-13、PBDE-28、PBDE-85、PBDE-138与PBDE-190。养殖废水中检出PBDE-13、PBDE-28、PBDE-66、PBDE-138与PBDE-190。海水中未检出PBDEs。图2为生活污水及养殖废水检出样品的色谱图。

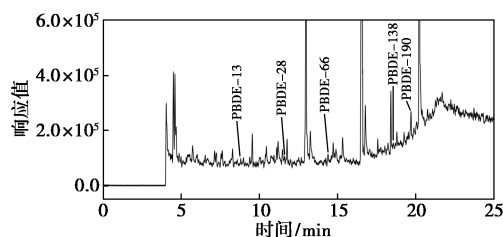
表4 实际样品测试结果 ng/L

化合物	生活污水	养殖废水	海水
PBDE-2	—	—	—
PBDE-13	0.13	0.32	—
PBDE-28	0.13	0.35	—
PBDE-66	—	0.25	—
PBDE-85	0.14	—	—
PBDE-138	0.13	0.22	—
PBDE-190	0.14	0.22	—
PBDE-205	—	—	—
PBDE-206	—	—	—
PBDE-209	—	—	—
合计	0.67	1.36	—

注:“—”未检出。



(a) 生活污水



(b) 养殖废水

图2 生活污水与养殖废水样品色谱图

### 3 结论

建立了水体中10种PBDEs的检测分析方法。样品经二氯甲烷萃取后减压浓缩至近干,复溶后注入气相色谱-质谱联用仪进行测定。前处理试剂用量小、毒性低、操作简单高效,在0.5~150 ng/L范围内线性良好,灵敏度、准确度及精密度均能满足分析要求,适用于不同水体中PBDEs残留量的测定。

#### 参考文献

[1] Liang H, Vuong A M, Xie C C, *et al.* Childhood polybrominated di-

phenyl ether (PBDE) serum concentration and reading ability at ages 5 and 8 years: The home study [J]. *Environment International*, 2019, 122: 330-339.

[2] 白雅琛, 同帆, 吴晟旻, 等. 太湖水体及沉积物中烷基化多溴联苯醚的检测及风险评估 [J]. *西安工程大学学报*, 2021, 35(1): 16-23.

[3] 张娴, 高亚杰, 颜昌宙. 多溴联苯醚在环境中迁移转化的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2): 761-770.

[4] Renzelli V, Gallo M, Morviducci L, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and human health: Effects on metabolism, diabetes and cancer [J]. *Cancers (Basel)*, 2023, 15(17): 4237.

[5] Xue J S, Xiao Q P, Zhang M, *et al.* Toxic effects and mechanisms of polybrominated diphenyl ethers [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(17): 13487.

[6] Chen J C, Baumert B O, Li Y J, *et al.* Associations of per- and polyfluoroalkyl substances, polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polybrominated diphenyl ethers with oxidative stress markers: A systematic review and meta-analysis [J]. *Environ Res*, 2023, 239(1): 117308.

[7] 由宗政, 孔德洋, 许静, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤、植物样品中13种多溴联苯醚 [J]. *环境化学*, 2013, 32(7): 1410-1416.

[8] 曾立平. 超高效液相色谱法测定纺织品中多溴联苯(醚)类阻燃剂 [J]. *毛纺科技*, 2016, 44(7): 37-42.

[9] 陈书鑫, 王静, 冯鸿儒, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时分析沉积物中6种溴代阻燃剂 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(4): 139-144.

[10] 牛禾, 余彬彬, 饶钦全, 等. 高效液相色谱串联质谱法分析土壤中多溴联苯醚类化合物 [J]. *中国环境监测*, 2019, 35(6): 118-123.

[11] 梁多多, 伞桂艳. GC-MS/MS法同时测定塑料制品中15种多溴二苯醚的含量 [J]. *现代化工*, 2019, 39(12): 237-242.

[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]. *分析化学*, 2015, 34(2): 159-162.

[13] 王惠宇, 宋善军, 邵明武, 等. 多种色谱质谱联用技术测定沉积物中的十溴二苯醚 [J]. *环境化学*, 2019, 38(10): 2203-2211.

[14] Song S J, Shao M W, Tang H, *et al.* Development, comparison and application of sorbent-assisted accelerated solvent extraction, microwave-assisted extraction and ultrasonic-assisted extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in sediments [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1475: 1-7.

[15] 张炜, 杨永坛, 蔡娣, 等. 气相色谱测定小麦和稻米中11种多溴联苯醚 [J]. *中国粮油学报*, 2023, 38(9): 190-196.

[16] Dumitras M, Maftei D, Isca D, *et al.* Thermal degradation study of decabromodiphenyl ether. Translating thermo-analytical results into optimal chromatographic conditions [J]. *Acta Chemica Iasi*, 2016, 24(2): 76-87.

[17] 张炜, 冯灏, 张冰, 等. 气相色谱柱对多溴联苯醚分析的影响 [J]. *分析测试技术与仪器*, 2022, 28(3): 327-333.

[18] 赵云霞, 刘小冬. 质谱条件对GC-MS法测定多溴联苯和多溴二苯醚的影响 [C]. 上海: 机械工业出版社, 2020, 329-332. ■