

固相萃取 - LC - MS/MS 测定土壤中多溴联苯醚

丁苗¹, 徐媛琍², 张嫣秋¹, 张金建³, 涂明阳², 魏文婉², 林星辰¹, 余彬彬^{2*}

(1. 台州市环境监测中心站, 浙江 台州 318000; 2. 台州学院医药化工与材料工程学院, 浙江 台州 318000; 3. 台州市污染防治工程技术中心, 浙江 台州 318000)

摘要:采用快速溶剂萃取 - 固相萃取 - 液相色谱串联质谱法(LC - MS/MS)测定土壤中8种多溴联苯醚类(PBDEs)化合物,通过优化试验条件,使方法在10.0 μg/L ~ 1 000 μg/L范围内线性良好,方法检出限为0.85 μg/kg ~ 1.25 μg/kg。不同土壤样品的8种多溴联苯醚回收率为68.6% ~ 127%,4次测定结果的RSD为4.8% ~ 27.6%。将该方法用于测定电子废物拆解点周边的土壤样品,结果BDE - 209测定值为未检出 ~ 16.8 μg/kg, BDE - 183为未检出 ~ 5.60 μg/kg,其余6种BDEs均为未检出。

关键词:多溴联苯醚;快速溶剂萃取;固相萃取;液相色谱串联质谱法;土壤

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006 - 2009(2021)03 - 0053 - 04

Determination of Polybrominated Diphenylethers in Soil by Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

DING Miao¹, XU Yuan-li², ZHANG Yan-qiu¹, ZHANG Jin-jian³, TU Ming-yang², WEI Wen-wan², LIN Xing-chen¹, YU Bin-bin^{2*}

(1. Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China;
2. School of Pharmaceutical and Materials Engineering, Taizhou University, Taizhou, Zhejiang 318000, China;
3. The Engineering Technology Center of Pollution Control in Taizhou, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract: Eight kinds of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil were determined by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS/MS) with accelerated solvent extraction (ASE) and solid phase extraction (SPE). The linear range of the method was 10.0 μg/L ~ 1 000 μg/L under optimized experimental conditions. The method detection limits were 0.85 μg/kg ~ 1.25 μg/kg. The recoveries of eight kinds of PBDEs in different soil samples were 68.6% ~ 127%, the relative standard deviations (RSD) were 4.8% ~ 27.6% (n = 4). The method was applied to the soil samples from around the electronic waste disassembling site. The measurement results of BDE-209 were from undetected to 16.8 μg/kg, BDE-183 were from undetected to 5.60 μg/kg, and other BDES were all undetected.

Key words: PBDEs; Accelerated solvent extraction; Solid phase extraction; LC-MS/MS; Soils

多溴联苯醚(PBDEs)是一类常用的溴代阻燃剂,在电子电器元件、交通、建筑材料、塑料制品和纺织纤维等领域得到广泛应用^[1-2]。PBDEs是一种持久性的有机污染物,在生物体和环境介质中频繁被检测到^[3],具有生物蓄积性、高毒性等特点^[4-5]。因此,欧盟、联合国环境规划署等组织逐渐禁止PBDEs的使用^[6-7]。

PBDEs 土壤提取液中成分复杂且杂质较

多^[8],须净化处理,已有的国内检测标准采用复合硅胶柱进行土壤和沉积物中PBDEs的净化^[9]。虽然课题组之前选用GPC自动净化方式可实现批量

收稿日期:2020 - 02 - 01;修订日期:2021 - 04 - 27

基金项目:浙江省基础公益研究计划基金资助项目(LGG21B070001);台州市科技计划基金资助项目(1902ky82,1901gy16)

作者简介:丁苗(1987—),女,浙江台州人,工程师,硕士,从事环境监测与管理工作。

*通信作者:余彬彬 E-mail: yubinbin2004@126.com

样品的自动前处理^[10],但考虑到复合硅胶柱的复杂性和 GPC 净化时存在有机溶剂用量大、耗时长等问题,课题组改用固相萃取技术(SPE)的前处理方式。SPE 因其具有应用范围广、分离效率高、简便等优点,被广泛应用于环境样品分析的净化过程^[11-16]。今以土壤为研究对象,重点优化 SPE 条件,结合内标法,建立快速溶剂萃取 - 固相萃取 - 液相色谱串联质谱法(LC - MS/MS)测定土壤中 8 种 PBDEs 的方法,为将来完善国内土壤中 PBDEs 的检测标准提供技术支持。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Ultimate 3000 型液相色谱仪,美国 Thermo 公司;BEH 反相 C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 2.5 μm),美国 Waters 公司;Qtrap 5500 型质谱仪,配 APCI 源,AB Science 公司;ASE - 300 型快速溶剂萃取仪,配 66 mL 萃取池,美国 Dionex 公司;W - SPE12 型手动固相萃取仪,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;固相萃取小柱(0.5 g/3 mL):C₁₈ SPE 填料(200 目 ~ 400 目)、Florisis SPE 填料(100 目 ~ 200 目)、硅胶(200 目 ~ 300 目)、中性氧化铝(100 目 ~ 200 目)、弗罗里硅土(100 目 ~ 200 目),德国 CNW 公司;硅藻土(100 目),德国 Merck 公司;硅酸镁(60 目 ~ 100 目),天津傲然精细化工研究所。

8 种 PBDEs 混标,包含 BDE - 153 (20.12 mg/L)、BDE - 154(20.16 mg/L)、BDE - 183 (19.76 mg/L)、BDE - 209(197.5 mg/L)、BDE - 28 (20.05 mg/L)、BDE - 47(19.68 mg/L)、BDE - 99 (20.06 mg/L)、BDE - 100(20.16 mg/L),美国 Accustandard 公司;50 mg/L 的内标物¹³C₁₂ - BDE - 139 和¹³C₁₂ - BDE - 209 标准溶液, Cambridge Isotope laboratories Ins 公司;二氯甲烷、丙酮、正己烷、甲醇(色谱纯),德国 CNW 公司;氨水(分析纯),兰溪市永立化工有限公司。

1.2 仪器条件

快速溶剂萃取条件:萃取剂为正己烷 - 丙酮混合溶液(体积比为 1:1);预热时间 2 min;加热时间 5 min;静态萃取时间 10 min;吹扫萃取池的时间 60 s;循环 2 次;萃取压力为 1.03×10^4 kPa;萃取温度为 100 °C^[10]。

色谱条件:流量为 0.4 mL/min;柱温为 35 °C;进样体积为 10 μL;流动相 A 为体积分数为 0.1%

的氨水,B 为体积分数为 0.1% 的氨水 - 甲醇溶液。梯度淋洗 0 min ~ 2 min,φ(B)为 85%;2 min ~ 7 min,φ(B)为 85% ~ 100%;7 min ~ 9.8 min,φ(B)为 100%;9.8 min ~ 10.0 min,φ(B)为 85%,10.0 min ~ 13.0 min,φ(B)为 85%。

质谱条件:APCI 负离子电离-串联质谱多反应监测(MRM)模式;气帘气(CUR)压力 276 kPa;喷雾针电压 - 4 500 V;离子源温度 300 °C;喷雾气(GS1)压力 379 kPa;碰撞气压力中等;扫描时间 0.5 s;入口电压(EP)10 V,出口电压(CXP)13 V^[10]。各化合物的采集参数见表 1。

表 1 PBDEs 质谱分析参数

Table 1 Mass spectrometric parameters for PBDEs determination

化合物	定量(定性)离子质荷比	碰撞能量 E/eV	去簇电压 U/V
BDE - 28	342.9,78.9(342.9,81)	-65	-70
BDE - 47	421.8,78.9(421.8,81)	-50	-50
BDE - 100	500.7,78.9(500.7,265.7)	-85,-37	-70
PBDE - 99	500.7,78.9(500.7,418.8)	-85,-35	-70
¹³ C ₁₂ - BDE - 139	590.7,78.9(590.7,81)	-110	-95
BDE - 154	578.8,78.9(578.8,81)	-75	-80
BDE - 153	578.8,78.9(578.8,498.4)	-75,-37	-80
BDE - 183	658.6,78.9(658.6,498.4)	-120,-44	-85
BDE - 209	894.2,79(894.2,734.3)	-125,-35	-85
¹³ C ₁₂ - BDE - 209	906.3,78.9(906.3,746.2)	-120,-36	-100

1.3 样品采集与前处理

土壤样品按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)要求采集和保存。土壤样品应置于洁净具塞磨口棕色玻璃瓶中保存,运输过程中应密封、避光、4 °C 以下冷藏。若不能及时分析,则于 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存,保存时间不超过 10 d。

将土壤冷冻干燥,研磨均匀,过 60 目孔径筛,得到土壤样品。称取 20 g 左右土壤样品,用 ASE 萃取得到萃取液。将萃取液氮吹浓缩,再用正己烷浓缩至总体积约 0.5 mL。将得到的浓缩液用自制的 SPE 小柱净化,小柱使用前先用 2 mL 甲醇和 2 mL 正己烷活化,弃去活化液,取浓缩液上样。待浓缩液的液面降至固相萃取层后,加入淋洗液二氯甲烷,收集淋洗液。最后将收集的淋洗液用氮吹仪浓缩,并进行溶剂转换,转换剂为甲醇,定容至 1.0 mL,加入内标物。用 0.22 μm 的 PTFE 针式过滤器过滤,供 LC - MS/MS 测定。

固相萃取柱的制备:选取3 mL的固相萃取空管,将无水硫酸钠垫片压到空柱底部,称取0.5 g单一或组合的填料置于固相萃取柱中,轻轻敲实,在填料上方再加入无水硫酸钠垫片,压紧后供土壤净化使用。

2 结果与讨论

2.1 SPE条件选择

为了和课题组前期GPC净化方式的研究做比较,上述SPE的淋洗液选择和GPC相同的溶剂二氯甲烷。为得到明显的净化数据,选用基质较为复杂的土壤样品,将样品经ASE萃取后,在萃取液中加入PBDEs标液,再使用SPE净化、浓缩,用LC-MS/MS测定。

2.2 SPE填料条件优化

考虑到PBDEs土壤提取液中成分复杂且杂质较多,采用固相萃取法对其净化。选择硅胶、C₁₈、硅酸镁、硅藻土、中性氧化铝、弗罗里硅土6种固相萃取填料,以1:1比例混合组合,比较不同固相填料对8种PBDEs回收率的影响,每个填料平行试验4次。结果表明,使用单一填料时,8种PBDEs的平均加标回收率分别为55.5%~98.7%、77.4%~118%、65.0%~90.7%、69.3%~93.5%、66.2%~95.0%、69.3%~93.5%。当C₁₈作为净化填料时,8种PBDEs类的回收率和测定结果的RSD较为稳定,4次平行试验除BDE-28以外其余7种BDEs的标准偏差均<14%。从理论上推断,这几类填料中硅胶吸附剂具有一定的极性,对目标物的作用一般是氢键或者偶极相互作用,而PBDEs化合物的极性较小,与硅胶的作用力总体偏弱。C₁₈是封端的十八烷基硅胶,是在硅胶上面的修饰,对于非极性化合物有较好的保留,与PBDEs的性质相近,故显示出较高的回收率。试验还研究了组合填料对回收率的影响,设计了6组混合填料试验,分别为C₁₈和硅酸镁、弗罗里硅土和硅酸镁、硅胶和中性氧化铝、C₁₈和中性氧化铝、硅酸镁和弗罗里硅土、硅酸镁和中性氧化铝。结果表明,6组混合填料对应的8种PBDEs的平均加标回收率分别为52.7%~80.9%、57.0%~98.4%、64.1%~97.8%、36.7%~88.4%、52.6%~92.1%、41.8%~78.1%。C₁₈填料与弗罗里硅土、氧化铝的组合填料显示了较为稳定的回收率,可能由于手动填装过程中不同填料不均匀性导致偏差较单一填料更大。由于混合填料未

显示出更高的回收率,最终选择C₁₈填料作为净化8种PBDEs的固相萃取填料。

2.3 方法效能验证

将标准溶液用初始流动相稀释成一系列不同质量浓度的标准系列,在1.3条件下分析,以保留时间定性,内标法定量,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,结果见表2。8种PBDEs标准溶液(BDE-209为1 000 μg/L,其余7种BDEs为100 μg/L)色谱峰见图1。BDE-209使用¹³C₁₂-BDE-209作定量内标,其他PBDEs使用¹³C₁₂-BDE-139作定量内标。结果表明,8种PBDEs在线性范围内相关性良好,满足定量分析的需求。

淋洗曲线表明,当淋洗体积为2 mL时,59%的BDE-209可被淋洗下来,其余7种BDEs的淋洗量为加入量的88%~99%,随着淋洗液体积的不断增大,目标物的淋洗量不断增加。当淋洗液的体积为5 mL左右时,淋洗曲线基本达到平衡,PBDEs都被淋洗出来,故确定淋洗液的量为6 mL。为了保证目标物的定量回收,试验对0.5 g固相萃取柱的柱容量进行测试,固定上样体积为0.5 mL,逐渐增加样品的浓度,通过检测上样流出液中是否有PBDEs的流出,测定SPE柱对PBDEs的柱容量。结果发现当溶液中7种PBDEs增加到2 000 μg/L时,固相萃取柱出现明显的7种PBDEs穿透现象,而BDE-209在增加到10 000 μg/L时,流出液中有BDE-209的检出。在此操作模式下,计算得到8种PBDEs总的柱容量约为12 μg/0.5 g。

以检出限3~5倍的空白加标液测定方法检出限,计算7次测定结果的标准偏差S,得到方法检出限,结果见表2。由表2可知,PBDEs的加标量为0.5 μg/kg~1.0 μg/kg(其中BDE-209的加标量为1.0 μg/kg),所得检出限为0.85 μg/kg~1.25 μg/kg。

2.4 准确度与精密度

取不同土壤样品,按照上述优化的样品前处理方法,做高、低两个质量比水平的加标回收试验,考察各目标化合物的加标回收率,每个水平试验4次,结果见表2。由表2可知,不同土壤样品8种PBDEs的回收率为68.6%~127%,RSD为4.8%~27.6%。

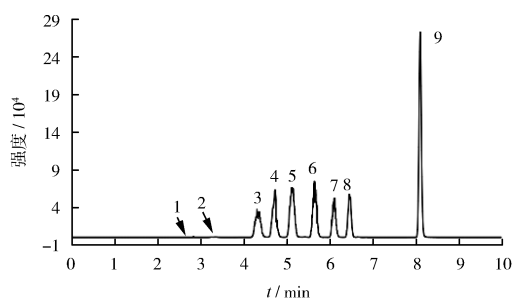
2.5 实际样品测定

将4个来源于电子废物拆解点周边的土壤样品按照1.2所述做前处理,用LC-MS/MS法测定土壤样品中8种PBDEs。结果表明,4个土壤样品中

表 2 标准曲线和方法检出限

Table 2 Standard curves and detection limits

化合物	线性范围 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数	检出限 $w/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标量 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
BDE-28	10 ~ 200	$y = 2.86 \times 10^{-4}x - 3.06 \times 10^{-4}$	0.996 0	1.01	74.1	21.3	127	13.3
BDE-47	10 ~ 200	$y = 1.82 \times 10^{-4}x - 4.50 \times 10^{-5}$	0.996 6	0.85	89.0	27.6	68.6	22.7
BDE-99	10 ~ 200	$y = 3.14 \times 10^{-3}x + 2.91 \times 10^{-3}$	0.998 3	1.09	71.1	10.4	81.3	20.6
BDE-100	10 ~ 200	$y = 0.014x - 2.78 \times 10^{-4}$	0.999 4	0.95	88.6	8.0	89.1	8.3
BDE-153	10 ~ 200	$y = 6.98 \times 10^{-3}x - 1.17 \times 10^{-3}$	0.999 1	1.21	75.6	7.6	92.8	5.2
BDE-154	10 ~ 200	$y = 0.017x + 0.011$	0.999 4	1.15	77.2	10.8	91.4	7.2
BDE-183	10 ~ 200	$y = 0.015x + 5.46 \times 10^{-3}$	0.999 4	1.20	75.3	13.0	90.0	7.9
BDE-209	10 ~ 1 000	$y = 0.241x - 0.119$	0.999 3	1.25	80.4	15.4	103	4.8



1—BDE-28; 2—BDE-47; 3—BDE-100; 4—BDE-99; 5— $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-139;
6—BDE-154; 7—BDE-153; 8—BDE-183; 9—BDE-209, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209。

图 1 PBDEs 混合标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram of mixed standard solution of PBDEs

BDE-209 测定值最高,为未检出 $\sim 16.8 \mu\text{g}/\text{kg}$, BDE-183 为未检出 $\sim 5.60 \mu\text{g}/\text{kg}$,其余 6 种 BDEs 均为未检出。

3 结语

选择目前常用的 8 种 PBDEs 为目标化合物,通过优化 SPE 条件,选择 C_{18} 作为固相萃取小柱填料,建立快速溶剂萃取,固相萃取净化,LC-MS/MS 测定土壤中 8 种 PBDEs 的分析方法,检出限低,准确度与精密度良好,可以为土壤中 PBDEs 检测标准的完善提供相关技术支撑。

[参考文献]

- [1] XU B T, WU M H, WANG M N, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated PBDEs in human serum from Shanghai, China: A study on their presence and correlations[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(4): 3518-3526.
- [2] 吕任生, 黄启飞, 赵晨曦, 等. 废弃日用品塑料中多溴联苯醚浸出特征及地下水健康风险[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 37-43.
- [3] 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.
- [4] 郭楠楠, 孟顺龙, 陈家长, 等. 多溴联苯醚在环境中的残留及毒理学效应研究进展[J]. 中国农学通报, 2019, 35(25): 159-164.
- [5] LIANG X W, ZHU S Z, CHEN P, et al. Bioaccumulation and bioavailability of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(7): 2387-2392.
- [6] 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.
- [7] 国家食品药品监督管理局. 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[EB/OL]. (2017-10-30)[2018-03-05]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.
- [8] 张胜军, 周欣, 李沐霏, 等. 电子垃圾拆解区周边农田土壤中多溴联苯醚污染特征及其环境迁移行为研究[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(7): 819-823.
- [9] 生态环境部. HJ 952—2018 土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [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] 郭敏, 吴文铸, 宋宁慧, 等. 固相萃取-GC/MS 法测定水中持久性有机污染物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(2): 41-45.
- [12] 张一, 王磊, 王佳璇, 等. 固相萃取-UPLC-MS/MS 法测定水中全氟化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(1): 43-46.
- [13] 李钟瑜. UPLC-MS/MS 法同时测定地表水中多种药物及个人护理品[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(2): 54-57.
- [14] 陈军, 张钧, 王振宇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中多种全氟化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(5): 52-54, 61.
- [15] 张艳, 潘静娴. 基于 QuEChERS 提取法优化的液相色谱-串联质谱法测定水中多种除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 46-49.
- [16] 张付海, 胡雅琴, 田丙正, 等. 全自动固相萃取-GC-MS/MS 法测定水中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(4): 49-52.