

· 监测技术 ·

DPX 快速萃取程序升温大体积进样 GC/MS 法测定水中 19 种多溴联苯化合物

董黎静¹, 戴玄吏², 滕加泉¹, 章霖之¹, 孙佳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:建立 DPX 快速吸附萃取、程序升温 (PTV) 大体积进样与气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用, SIM 模式同时测定水中 19 种多溴联苯 (PBBs) 单体的方法。该方法在 PBBs 质量浓度 1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 19 种 PBBs 单体检出限为 0.147 ~ 0.230 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 6.61% ~ 10.5%, 加标回收率为 61.5% ~ 82.6%。

关键词:多溴联苯; DPX 萃取; 程序升温大体积进样; GC/MS

中图分类号: X832; O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)04 - 0017 - 03

Application of DPX Rapid Extraction Tip for Determination of 19 PBBs in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Temperature Programming and Large Volume Injection

DONG Li-jing¹, DAI Xuan-li², TENG Jia-quan¹, ZHANG Lin-zhi¹, SUN Jia¹, XUE Yin-gang^{1*}

(1. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213014, China; 2. Jiangsu Xinrui Environmental Monitoring Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu 215600, China)

Abstract: DPX rapid adsorption extraction tip was combined with programmable temperature vaporizer (PTV) and large volume injection coupled with GC/MS to determine 19 polybrominated biphenyls (PBBs) in water simultaneously. The experiment was conducted with the SIM mode. The experimental results showed good linearity ranging from 1 to 50 $\mu\text{g/L}$, and the detection limits of 19 PBBs monomer were between 0.147 and 0.230 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation was between 6.61% and 10.5%. Standard addition recovery was in the range of 61.5% to 82.6%.

Key words: PBBs; DPX extraction; Temperature programming and large volume; GC/MS

多溴联苯 (PBBs) 是添加型阻燃剂, 被广泛用于衣物、家具、纺织、石油和电子产品中^[1]。目前, 在空气、土壤、生物以及人体血清、头发等介质中均检测出了 PBBs 的存在^[2-5]。由于 PBBs 具有高亲脂性、难降解性和生物累积性, 对人类健康和生态系统存在潜在影响^[6]。环境样品中 PBBs 的含量相对较低, 选择灵敏度高和选择性好的前处理和检测技术十分必要^[7]。

高效移液萃取 (DPX) 是固相萃取 (SPE) 的一个最新技术, 具有操作便捷、有机溶剂消耗量少等优点, 在食品、农残、药物分析等领域有着广泛的应用^[8-9]。

但 DPX 管萃取样品量少, 对水样中痕量污染物

的检测, 可能达不到足够的浓缩倍数。采用 PTV 程序升温大体积进样技术增大进样体积, 柱头低温避免某些易分解化合物在进样口的分解以及溶剂歧视效应^[10]可有效解决 DPX 萃取浓缩倍数不足的问题。

现采用 DPX 管对水中 19 种 PBBs 进行快速吸附萃取, 以 GERSTEL CIS (PTV) 冷进样口进样, 结合气相色谱/质谱法 (GC/MS) 建立水中 19 种 PBBs 的测定方法。

收稿日期: 2016 - 02 - 19; 修订日期: 2016 - 03 - 28

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目 (1302)

作者简介: 董黎静 (1980—), 女, 高级工程师, 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: yzyg@126.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(7890/5975C, 美国 Agilent 公司);具备 CIS 进样口多功能全自动样品前处理平台(MPS, 德国 Gerstel 公司);HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm, 美国 Agilent 公司)。

去离子水, PBBs 混标(PBB-Mix5, 10 mg/L, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司), 5 mL DPX C18-5 高效萃取吸附管(美国 DPX 公司)。

1.2 仪器条件

冷进样系统 CIS 条件:PTV 程序升温大体积进样,溶剂吹扫模式。初始温度为 0 °C,以 50 mL/min 分流排空 0.05 min;吹扫流量 50.0 mL/min,吹扫时间 10 min;冷进样口初始温度 0 °C,以 12 °C/min 升至 300 °C(保持 5 min),进样体积 10 μL。

气相色谱条件:进样口温度 200 °C,载气为氦气,柱恒流 1 mL/min;升温程序:柱温从 100 °C(保持 2 min)以 10 °C/min 升至 290 °C,保持 5 min。

质谱条件:电子轰击(EI)源,离子源温度 230 °C,离子化能 70 eV,接口温度 280 °C,四级杆温度 150 °C,溶剂延迟 3.5 min,全扫描(Scan)扫描范围为 35~450 u。选择离子扫描模式(SIM)下绘制校准曲线,分析实际样品。19 种 PBBs 单体定量、定性离子、保留时间和总离子流图、选择离子流图分别见表 1 和图 1(a)(b)(各峰号对应的化合物同表 1)。

表 1 PBBs 定量、定性离子及保留时间

峰号	化合物	定量离子 (<i>m/z</i>)	辅助离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 /min
1	PBB1	152	232, 234	9.180
2	PBB2	152	232, 234	10.223
3	PBB3	232	152, 234	10.330
4	PBB4	152	233, 231	11.432
5	PBB7	152	312, 310	11.209
6	PBB9	152	312, 310	12.164
7	PBB10	152	233, 231	12.229
8	PBB15	152	312, 310	13.679
9	PBB30	150	230, 390	14.073
10	PBB18	150	230, 311	14.136
11	PBB26	150	230, 390	15.042
12	PBB31	390	392, 150	15.259
13	PBB52	150	310, 389	15.996
14	PBB29	390	392, 150	16.247
15	PBB49	150	310, 389	16.546
16	PBB53	150	310, 389	16.724

续表

峰号	化合物	定量离子 (<i>m/z</i>)	辅助离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 /min
17	PBB101	228	230, 149	18.132
18	PBB103	228	230, 149	18.998
19	PBB153	308	148, 74	19.596

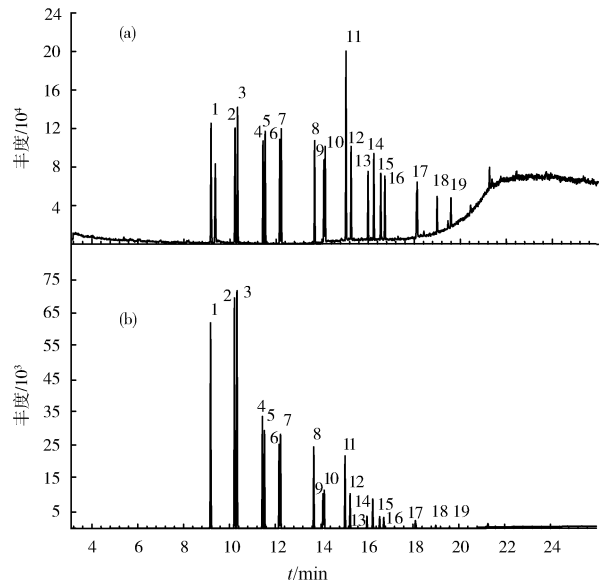


图 1 PBBs 的总离子流图(a)和选择离子流图(b)

1.3 实验方法

取 10 mL 水样置于 50 mL 烧杯中,然后将 DPX-C18 吸管套在注射针筒上,吸取约 5 mL 水样静置 30 s 后,放至另一烧杯中,在该烧杯中重复吸取排空 4 次后弃去,通入氮气将 DPX-C18 吸管内的水相吹干后,再吸取 5 mL 正己烷溶液,反复吸取排空后排入玻璃氮吹管,经氮气浓缩近干,用正己烷定容至 1 mL,GC/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性关系、检出限及精密度

配制目标化合物质量浓度分别为 1, 5, 10, 20 和 50 μg/L 的校准溶液系列。从低浓度到高浓度依次进样分析,根据所得测定结果绘制标准曲线。结果显示,19 种 PBBs 在质量浓度 1~50 μg/L 范围内线性良好,相关系数为 0.984~0.995(见表 2)。

取 7 个 PBBs 的空白加标平行样(加标量为 1 μg/L),进行萃取并测定,计算标准偏差 *S*,根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限,其中 $t = 3.143$,测定下限按照 4 倍的检出限计,所得结果见

表 2。由表 2 可见, 19 种 PBBs 的检出限为 0.147 ~ 0.230 $\mu\text{g}/\text{L}$; 方法精密度良好, 相对标准偏差为 6.61% ~ 10.5%。

表 2 19 种 PBBs 的相关系数、精密度、检出限与测定下限

化合物	相关系数	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定下限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
PBB1	0.995	0.725	7.83	0.178	0.71
PBB2	0.995	0.720	7.26	0.164	0.66
PBB3	0.995	0.709	6.61	0.147	0.59
PBB4	0.993	0.695	10.5	0.230	0.92
PBB7	0.993	0.734	7.17	0.165	0.66
PBB9	0.993	0.729	7.26	0.166	0.67
PBB10	0.993	0.711	10.2	0.228	0.91
PBB15	0.993	0.697	8.87	0.194	0.78
PBB30	0.992	0.688	10.3	0.223	0.89
PBB18	0.991	0.661	10.2	0.213	0.85
PBB26	0.991	0.702	10.1	0.222	0.89
PBB31	0.991	0.683	9.34	0.200	0.80
PBB29	0.990	0.677	9.13	0.194	0.78
PBB52	0.989	0.695	10.4	0.226	0.91
PBB49	0.989	0.672	10.1	0.213	0.85
PBB53	0.990	0.688	9.30	0.201	0.80
PBB101	0.988	0.729	7.26	0.166	0.67
PBB103	0.985	0.711	10.2	0.228	0.91
PBB153	0.984	0.697	8.87	0.194	0.78

2.2 实际样品测定和加标回收率

取常州魏村水厂的地表水样品及某电子设备的废水样品进行 PBBs 测定, 并测定加标回收率, 每个浓度水平测定 7 次。其中, 实际水样中 19 种 PBBs 均未检出, 地表水中 PBBs 的加标回收率为 68.7% ~ 82.6% (见表 3), 废水中 PBBs 的加标回收率为 61.5% ~ 81.9% (见表 4), 说明该方法对废水具有一定的适应性。

表 3 地表水中 PBBs 的加标回收率

化合物	加标浓度 10 $\mu\text{g}/\text{L}$			加标浓度 20 $\mu\text{g}/\text{L}$		
	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
PBB1	8.04	80.4	4.16	16.5	82.6	3.02
PBB2	8.27	82.7	5.34	15.8	78.9	5.77
PBB3	8.27	82.7	5.49	15.2	76.0	7.83
PBB4	7.91	79.1	6.43	15.2	76.1	7.16
PBB7	7.10	71.0	8.13	15.2	75.9	7.39
PBB9	7.70	77.0	8.26	14.4	72.1	9.21
PBB10	7.63	76.3	7.19	14.1	70.7	9.13
PBB15	7.36	73.6	6.85	14.1	70.6	9.46
PBB30	7.75	77.5	8.55	13.9	69.6	9.65
PBB18	7.40	74.0	7.97	14.0	69.9	10.07
PBB26	7.26	72.6	8.05	14.7	73.3	14.95

续表

化合物	加标浓度 10 $\mu\text{g}/\text{L}$			加标浓度 20 $\mu\text{g}/\text{L}$		
	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
PBB31	7.20	72.0	8.16	14.2	70.9	13.01
PBB29	7.11	71.1	8.51	14.7	73.3	13.56
PBB52	7.32	73.2	8.10	14.4	71.9	15.64
PBB49	7.12	71.2	8.65	13.8	69.0	14.42
PBB53	7.42	74.2	9.09	13.9	69.5	16.86
PBB101	6.98	69.8	6.06	13.5	67.4	14.35
PBB103	6.87	68.7	8.37	13.6	67.9	16.56
PBB153	7.00	70.0	7.98	14.2	71.1	17.01

表 4 废水中 PBBs 的加标回收率

化合物	加标浓度 10 $\mu\text{g}/\text{L}$			加标浓度 20 $\mu\text{g}/\text{L}$		
	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%	测定均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
PBB1	7.53	75.3	2.74	16.4	81.9	6.10
PBB2	7.27	72.7	3.67	15.6	78.1	6.58
PBB3	7.56	75.6	3.08	15.1	75.3	10.3
PBB4	7.34	73.4	5.59	14.8	74.0	8.52
PBB7	6.96	69.6	7.80	14.7	73.7	8.96
PBB9	7.13	71.3	6.00	14.1	70.7	6.63
PBB10	7.20	72.0	6.71	13.7	68.6	10.8
PBB15	6.78	67.8	6.24	13.8	69.2	9.76
PBB30	6.89	68.9	6.25	13.6	68.1	6.42
PBB18	6.69	66.9	8.93	14.0	69.9	10.1
PBB26	6.83	68.3	8.74	14.4	71.9	15.9
PBB31	6.49	64.9	8.82	14.0	70.1	15.0
PBB29	6.54	65.4	10.45	13.8	69.0	18.3
PBB52	6.60	66.0	9.48	13.7	68.3	16.3
PBB49	6.69	66.9	9.33	13.7	68.3	11.9
PBB53	5.99	59.9	8.12	13.2	65.9	15.5
PBB101	6.80	68.0	12.60	13.2	66.0	13.0
PBB103	6.50	65.0	12.02	13.2	65.8	16.8
PBB153	6.15	61.5	11.55	12.8	63.9	17.8

3 结语

建立了以 DPX 快速吸附萃取和 PTV 程序升温大体积进样 GC/MS 法测定水中 19 种 PBBs 的新方法。通过提高 GC/MS 进样量来弥补痕量污染物需要较高浓缩倍数的要求, 且 PTV 进样中采用的溶剂排空模式达到了 PBBs 预浓缩的效果, 能显著提高方法的灵敏度。该方法具有简单快速、溶剂消耗量小、环保等优点, 并且在线性相关系数、相对标准偏差、萃取回收率等方面适用于实际水样中 19 种 PBBs 的测定, 是一种绿色检测方法。

[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.

况、污染源在线监控情况进行统一汇总分析,实现 跨部门协作,切实加大环境监管力度。

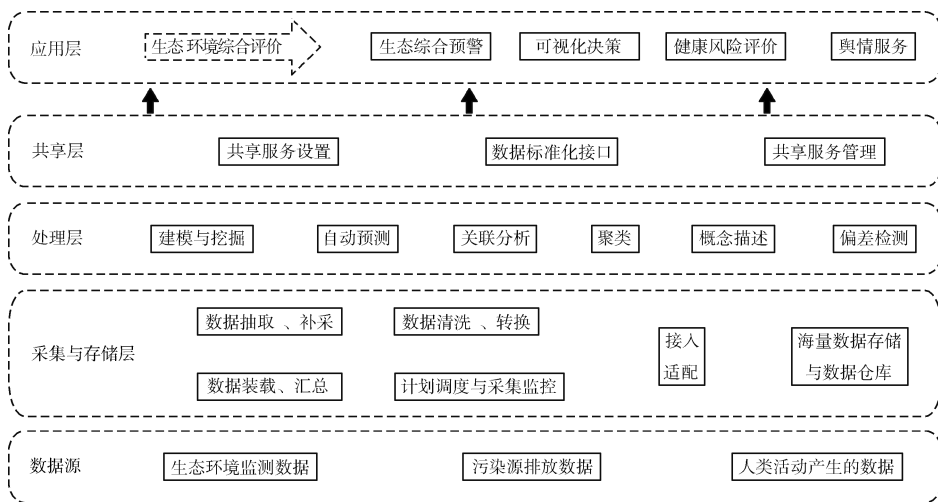


图 1 环境监测大数据平台功能架构

4.2.3 数据挖掘应用

应用环境监测大数据平台的最大优势,就是把大量的、以往没有得到重视的水质、空气、污染源监控视频信息的“大数据”进行集成、挖掘,把来自社交网络的大量很发散、缺乏有效组织、价值密度低,但仍具有生态环境信息意义的数据资源进行嗅探、抓取、整合、处理,赋予数据系统新的深度,从而达到提高环境质量综合评价技术水平的目的。

[参考文献]

[1] 魏复盛. 我国环境监测的回顾与展望[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(1): 1-4.
 [2] 商博, 于光金, 王桂勋, 等. 基于 PCA 的区域环境质量综合评价及

应用实例研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(5): 12-15.

[3] 张锋军. 大数据技术研究综述[J]. 通信技术, 2014, 47(11): 1240-1242.
 [4] 陶安. “大数据”时代下的信息资源建设[J]. 软件导刊·教育技术, 2014(10): 59-60.
 [5] 任志锋, 陶立业. 论大数据背景下的政府“循数”治理[J]. 理论探索, 2014(6): 82-83.
 [6] 黎如昊, 黄云生. 广东省地表水自动监测系统数据传输协议的设计及应用[J]. 环境监控与预警, 2016, 8(2): 59-62.
 [7] 董艳平, 喻义勇, 金鑫, 等. 基于在线监测数据的青奥会废气重点污染源临时管控效果评估[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(4): 9-11.
 [8] 戴秀丽, 朱培瑜, 王蕾, 等. 环境监测数据审核体系的回顾与展望[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(3): 52-55.

栏目编辑 周立平

(上接第 19 页)

[2] 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.
 [3] ZHAO G F, ZHOU H D, WANG D H, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs in foods collected from e-waste disassembly sites and daily intake by local residents[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2565-2575.
 [4] 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.
 [5] ZHAO G F, WANG Z J, DONG M H, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources[J]. Science

of the Total Environment, 2008, 397(1-3): 46-57.

[6] 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.
 [7] 董黎静, 戴玄吏, 滕加泉, 等. SBSE-TDU-GC/MS 法同步测定饮用水源水中 16 种多溴联苯化合物[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(5): 37-41.
 [8] 林静佳. 应用 DPX 方法快速测定蔬菜中有机磷残留量[J]. 广州医药, 2012, 43(3): 57-59
 [9] 李凯, 刘永强, 张金玲, 等. DPX-Q 萃取吸管结合气相色谱/串联质谱法同时检测水果蔬菜中 102 种农药残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(2): 236-242.
 [10] 李桂香, 张大为, 李文. PTV-GC/MS 检测环境样品中的痕量有机氯农药[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(11): 241-242, 375.