thermoscientific

AN_20073_DFS

土壤和沉积物 多溴联苯的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

王申 赛默飞世尔科技(中国)有限公司
张清 刘绿叶 实朴检测技术（上海）股份有限公司

关键词
多溴联苯 高分辨双聚焦磁质谱 土壤 沉积物 高沸点PFK

引言

本文使用高分辨双聚焦磁式质谱仪DFS（德国，不莱梅）对土壤和沉积物中多溴联苯的含量的检测方法进行了气相色谱质谱方法开发及条件优化。多溴联苯同系物共209种，对209种化合物都进行精确的定性定量比较困难，受限于市场化的标准物质，检测的必要性和方法的复杂性，我们选择20个多溴联苯单体进行检测，采用同位素稀释法二级内标法定量。净化方式选择多层硅胶柱净化。色谱柱选择：30m（柱长）*0.25um（内径）*0.1um（膜厚），进样方式采用脉冲不分流进样（Surge Splitless），质谱分辨率R 5000（10%峰谷定义）。

实验表明：高分辨双聚焦磁质谱DFS完全适合土壤和沉积物中的多溴联苯的分析，结合同位素的二级内标法，能够带来准确的样品数据和低含量多溴联苯的准确检出。

注意事项:

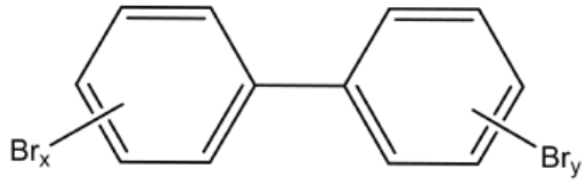
1. 低溴联苯（1-3溴），由于化合物蒸气压低，容易在样品浓缩时损失，适当的降低旋转蒸发的水浴温度和适当升高真空度，有利于提高地溴代化合物的回收率的提高。

2. 高溴联苯（8-10溴），由于高溴代化合物容易脱溴，所以采用脉冲不分流进样模式和选择0.1um膜厚的色谱柱。由于高溴化合物的质量数较大，参考物质的消耗较快，建议使用高沸点PFK，如果受条件限制，只能使用低沸点PFK，要注意摸索PFK的添加量和锁定时长的管理。FC43受限于高端质量数，不能使用。

3. 高溴联苯（8-10溴），由于高溴代化合物容易脱溴，Cs系列的校准频次高于二噁英检测，需要经常使用Cs3来确认Response是否有效。

多溴联苯简介

多溴联苯（PBBs）是一类以联苯为原料在催化剂的作用下，经Friedel-Crafts 反应溴化合成的溴代联苯同系物，分子结构式见图1。多溴联苯的分子式为$C_{12}H(10-X-Y)Br(X+Y)$，其中0≤X，Y≤5，多溴联苯共有209 种异构体，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）按分子中溴原子数或溴取代位置的不同，分别以PBB-1、PBB-2、PBB-3…… PBB-209 进行命名。这类化合物并不由自然界产生，其中的一部分异构体被人工合成并被作为添加型阻燃剂用于纺织、电子电气等产品的阻燃中，商品化的多溴联苯均为混合物，因其生产过程为联苯的溴化，所以理论上209种异构体均有可能出现在商品多溴联苯中。



PBBs 的存在状态是固体，随着溴原子取代数目增加蒸气压逐渐降低。PBBs 不溶于水，溶于脂肪，溶于各类有机溶剂，且随着溴原子取代数目增加溶解度逐渐降低。这类化合物相对稳定，具有一定的化学惰性，高溴代的多溴联苯在紫外线的照射下会发生光降解脱溴。

Thermo Fisher SCIENTIFIC

实验部分

实验仪器：

DFS 高分辨双聚磁式质谱仪

Thermo Scientific TRACE™1310

试剂与材料

色谱柱：30*0.25mm*0.10um，固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷

试剂：硅胶：Silica gel 60（0.063-0.100mm）

硅藻土：Thermo scientific，P/N 062819

丙酮：农残级；正己烷：农残级；壬烷：农残级；

无水硫酸钠：优级纯；浓硫酸：优级纯；氢氧化钠：优级纯；

全氟代煤油（PFK）：纯度98%，高沸点

标准品：MBB-MXA（含13C-BB-52、13C-BB-153、13C-BB-194、13C-BB-209混标）1.2ml，Wellington MB-DE-MXFR（含13C-BDE-77、13C-BDE-138混标）1.2ml，wellington，2000ng/ml 20种多溴联苯单标，BB-1～BB-209，50±2.5ug/ml，纯度＞98%

工作曲线制备

使用液：

物质名称	母液类型/浓度（ug/ml）	配置方式
BB-1、BB-2、BB-9、BB-10、BB-15、BB-30	单标/50	稀释50倍，配置混标，浓度为1000ng/ml；
BB-49、BB-52、BB-77、BB-101、BB-103、BB-153、BB-154、BB-156、 BB-169、BB-180、BB-194、BB-205	单标/50	稀释25倍，配置混标，浓度为2000ng/ml
BB-206、BB-209	单标/50	稀释10倍，配置混标，浓度为5000ng/ml；

工作曲线配置：使用液配置工作曲线溶液，MBB-MXA净化内标浓度50～250ng/ml，MBDE-MXFR上机标浓度50ng/ml，5个点CS1-CS5，浓度如下：

工作曲线：CS1-CS5上机测试，通过TargetQuan数据处理软件处理，得到5点的RRF曲线。

标准溶液编号		浓度（ng/ml）				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
未标记化合物	BB-1	10	25	50	100	200
	BB-2	10	25	50	100	200
	BB-9	10	25	50	100	200
	BB-10	10	25	50	100	200
	BB-15	10	25	50	100	200
	BB-30	10	25	50	100	200
	BB-49	20	50	100	200	400
	BB-52	20	50	100	200	400
	BB-77	20	50	100	200	400
	BB-101	20	50	100	200	400
	BB-103	20	50	100	200	400
	BB-153	20	50	100	200	400
	BB-154	20	50	100	200	400
	BB-156	20	50	100	200	400
	BB-169	20	50	100	200	400
	BB-180	20	50	100	200	400
	BB-194	20	50	100	200	400
	BB-205	20	50	100	200	400
	BB-206	50	125	250	500	1000
	BB-209	50	125	250	500	1000

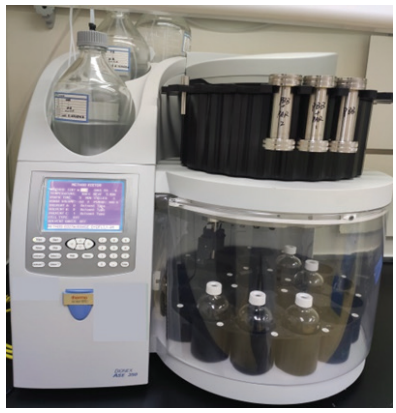
样品前处理

预处理：土壤避光风干，研磨过10目/60目筛，10目样品测干物质，60目样品测多溴联苯，具体见标准征求意见稿。

提取：称取10g的60目风干土，取适量硅藻土混合均匀加入萃取池，加入MBB-MXA稀释10倍使用液10ul，以10%的丙酮/正己烷溶液为提取剂，ASE350提取，提取温度100℃，静态提取5min，循环3次。

净化：提取液水浴40℃旋蒸浓缩至2-3ml待净化，净化住规格为（自上而下）：5g无水硫酸钠：2g中硅：10g硫酸硅胶（44%）：2g中硅：5g氢氧化钠碱硅（33%）：3g中硅：3g无水硫酸钠，100ml正己烷预淋洗，浓缩液转至净化柱，120ml洗脱，收集洗脱液旋蒸浓缩至2ml。

氮吹加标：2ml浓缩液氮吹转移至全回收进样小瓶，加入10ul的MBDE-MXFR10倍稀释液，壬烷定容至50ul。



仪器条件

气相色谱条件：100℃保持5min，以10℃/min升至325℃保持10min

进样方式：不分流脉冲进样；进样口温度：280℃；进样量：1.0μL；

载气：高纯氦气，流量：1.2ml/min；传输线温度：280℃。

质谱条件：离子源温度：280℃；电子能量45eV；

数据采集方式：选择离子扫描（SIM）；动态分辨率≥5000。

表1 各种目标物及7种同位素内标定性定量离子、离子丰度比

化合物	化学式	化合物代号	定性离子（m/z）	定量离子（m/z）	理论离子丰度比
一溴联苯	$C_{12}H_9Br$	BB-1 BB-2	233.9867	231.9887	0.99
二溴联苯	$C_{12}H_8Br_2$	BB-9 BB-10 BB-15	309.8992	311.8972	0.51
三溴联苯	$C_{12}H_7Br_3$	BB-30	391.8057	389.8077	0.98
四溴联苯	$C_{12}H_6Br_4$	BB-49 BB-52 BB-77	467.7182	469.7162	0.68
五溴联苯	$C_{12}H_5Br_5$	BB-101 BB-103	549.6249	547.6266	0.98
六溴联苯	$C_{12}H_4Br_6$	BB-153 BB-154 BB-156 BB-169	625.5171	627.5351	0.76
七溴联苯	$C_{12}H_3Br_7$	BB-180	707.4436	705.4456	0.98
八溴联苯	$C_{12}H_2Br_8$	BB-194 BB-205	783.3561	785.3541	0.82
九溴联苯	$C_{12}H_1Br_9$	BB-206	865.2625	863.2645	0.98
十溴联苯	$C_{12}Br_{10}$	BB-209	941.1750	943.1730	0.85

13C-BB-52	$^{13}C_{12}H_6Br_4$	净化内标	479.7584	481.7564	0.68
13C-BB-153	$^{13}C_{12}H_4Br_6$		637.5774	639.5754	0.76
13C-BB-194	$^{13}C_{12}H_2Br_8$		795.3963	797.3934	0.82
13C-BB-209	$^{13}C_{12}Br_{10}$		953.2153	955.2133	0.85
13C-BDE-77	$^{13}C_{12}H_6BrO$	上机内标	495.7533	497.7513	0.70
13C-BDE-138	$^{13}C_{12}H_4BrO$		653.5723	655.5703	0.77

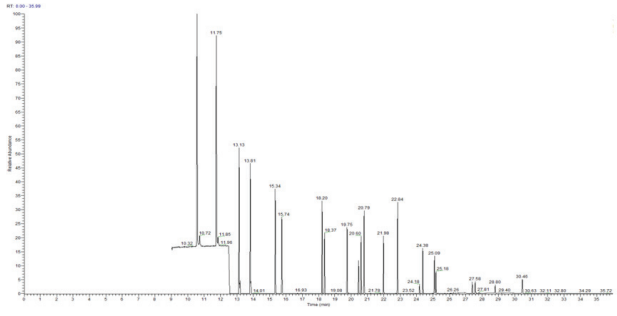
定量计算

采用选择离子扫描（SIM），同位素稀释法进行定量，section划分、依赖关系、保留时间如表2所示：

Section	锁定质量数	化合物代号	保留时间（min）	内标
1	Lock：218.98508 Cali：242.98508	BB-1	10.56	^{13}C-BB-52
		BB-2	11.75	
2	Lock：292.98190 Cali：404.97550	BB-9	13.81	
		BB-10	13.13	
3	Lock：442.97230 Cali：530.96590	BB-15	15.34	
		BB-30	15.74	
		BB-49	18.37	
		BB-52	18.21	
		BB-77	20.79	
		^{13}C-BB-52	18.20	
		^{13}C-BDE-77	20.45	
		BB-101	20.60	^{13}C-BDE-77
		BB-103	19.75	-
4	Lock：616.96272 Cali：704.44360	BB-153	22.84	^{13}C-BB-153
		BB-154	21.98	
		BB-156	24.38	
		BB-169	25.08	
		BB-180	28.18	
		^{13}C-BB-153	22.83	^{13}C-BDE-77
		^{13}C-BDE-138	24.18	-
5	Lock：754.95314 Cali：892.94356	BB-194	27.40	^{13}C-BB-194
		BB-205	27.58	
		^{13}C-BB-194	27.39	^{13}C-BDE-138
		BB-206	28.80	^{13}C-BB-209
		BB-209	30.46	
		^{13}C-BB-209	30.45	^{13}C-BDE-138

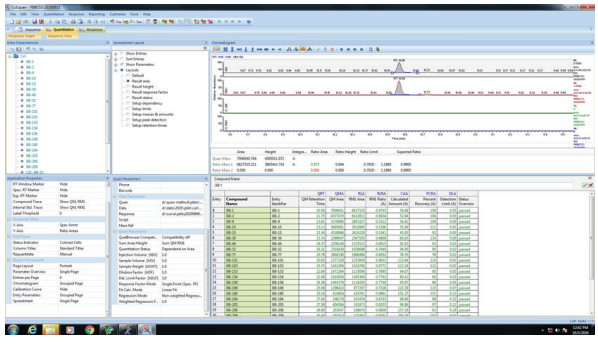
结果与讨论

标准品TIC图



图一，BB1～BB209浓度50-250ng/ml

TargetQuanX 数据处理软件



相对响应因子及RSD

5点校准曲线各点的相对相应因子差异较大，19种目标物的相对响应因子在0.7-7.0，另外1种BB-180（七溴代联苯）响应较小，在0.5以下，一溴到八溴联苯的相对响应因子的相对标准偏差在10%以内，高溴代的相对标准偏差较大。4种

净化内标中13C-BB-194、13C-BB-209响应都较低，其中13C-BB-209表现为从CS1～CS5响应升高，且稳定性差，相对标准偏差在20%以上，该结果与高溴代联苯受热易脱溴性质一致。

实际样品测定

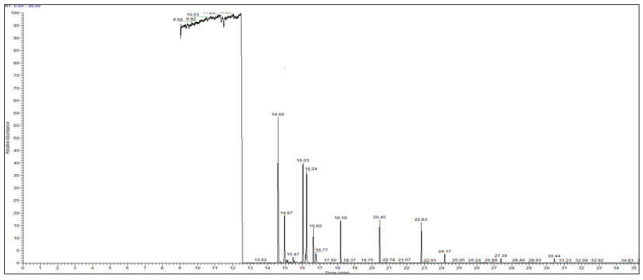


图2 实际样品

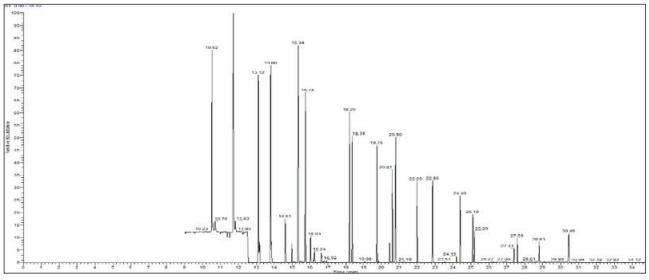


图3 样品加标

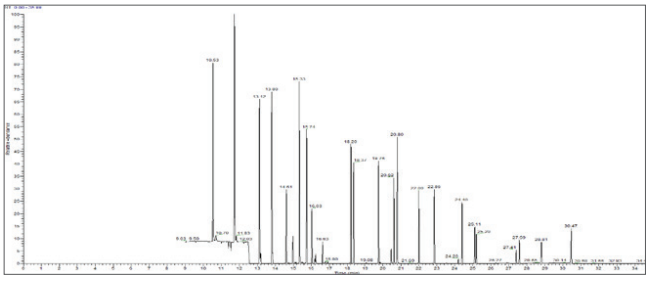


图4 加标平行

取3份土壤样品进行实际样品、样品加标、加标平行样测定，样品的净化内标13C-BB-209回收率在81-178%，波动较大，另外3种回收率在60-100%之间。加标回收率情况除一溴代联苯的加标回收率偏低在50%以下，其他目标物结果良好，造成一溴代加标回收率低可能原因：1是前处理过程中未避光；2是浓缩温度过高、旋蒸速度过快。

本文的前处理方法和仪器方法中的部分，参考《土壤和沉积物多溴联苯的测定高分辨气相色谱-高分辨质谱法（征求意见稿）》及其编制说明。

赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher SCIENTIFIC

仅用于研究目的。不可用于诊断目的。 © 2020 Thermo Fisher Scientific Inc. 保留所有权利。
所有商标均为 Thermo Fisher Scientific Inc. 及其子公司的资产，除非另有指明。