

气相色谱三重四极质谱联用法 (TSQ8000) 测定水产品中 7 种多溴联苯醚 (PBDEs)

李春丽

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

摘要

本文建立了一种运用三重四极杆气质联用仪 (GC-MS/MS) 来检测水产品中多溴联苯醚的分析方法。试样中加入内标物 BDE-77 后进行索氏提取, 提取液经自动 GPC 系统除脂, 多层硅胶层析柱净化后, 在 15 m 长的毛细管气相色谱柱上分离, 采用 GC-MS/MS 的多反应监测模式 (Timed-SRM), 以保留时间和离子对 (母离子和子离子) 信息来定性, 以响应值高的离子对进行定量。结果表明, 该方法的检测限为 0.1 pg/ul, 相对标准偏差为 2.29-5.58%。

前言

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 属于溴代阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs) 的一种, 由于其优良的阻燃效率、热稳定性而被广泛地应用于建材、纺织、化工、电子电器等行业。近 10 年来全世界对 PBDEs 的需求量大幅增加, 我国自 20 世纪 80 年代初以来, 十溴联苯醚已经成为国内产量最大的含溴阻燃剂。

作为一种添加型的阻燃剂, PBDEs 易于从产品中特别是在电子废品堆放及回收利用过程中向环境中释放。1981 年在瑞典的梭鱼、鳗鲡和海鲑中发现了 PBDEs 的存在^[1], 之后又在海鱼、贻贝、底泥中检测到了 PBDEs^[2]。1987 年, Jansson 等人^[3]首次提出把 PBDEs 归结为一类全球性的环境污染物, 自此不断有报道从空气、水和人体中检出 PBDEs, 并且最近几年在世界范围环境中其含量呈快速上升趋势^[4-6]。一个对瑞典母乳中 POPs 比较详细的调查显示, 母乳中其他 POPs 如多氯联苯从 20 世纪 70 年代至 90 年代呈减少趋势, 但是 PBDEs 含量一直处于递增趋势^[9]。此后, 欧洲、北美、日本、中国等地区相继开展了关于人体中 PBDEs 污染的研究。



本研究采用自动 GPC 结合多层硅胶层析柱净化技术进行样品的前处理—气相色谱三重四极杆质谱, 建立测定水产品中多溴联苯醚的方法。本文介绍了采用赛默飞世尔科技全新一代三重四级杆气相色谱质谱联用仪 (TSQ 8000) 分析检测水产品中 7 种多溴联苯醚的方法。通过二级质谱扫描大大降低了复杂基质样品中的背景干扰影响, 提高了目标化合物的检测灵敏度, 该方法具有灵敏度低、稳定性好、线性范围宽等优点。

实验部分

仪器和试剂

质谱仪器: TSQ8000 质谱仪 (赛默飞世尔科技, 美国);
气相色谱仪: Trace1310 GC 配 AI 1310 自动进样器 (赛默飞世尔科技, 美国);
色谱柱: TG-5MS 15m*0.25mm*0.1 μ m 毛细管色谱柱;
试剂: 二氯甲烷, 乙酸乙酯, 环己烷, 正己烷: 农残级;

仪器方法

气相方法：

柱温箱：100℃ (维持 1.5min), 35℃ /min 到 200℃ , 25℃ /min 到 280℃ (维持 5min); 进样口：不分流进样，不分流时间：1min，衬管：惰性不分流 (货号：453A1925)，进样口温

度为 280℃；载气：恒流，1.5ml/min；传输线：280℃

质谱方法：

离子源温度为 300℃，采用 Acquisition-Timed 方法，SRM 扫描，具体检测离子对如表 1 所示：

表 1.7 种多溴联苯醚及内标物的质谱条件

Name	RT	Window	Mass	Product Mass	Collision Energy
BDE28	5.29	0.6	405.8	246	10
BDE28	5.29	0.6	407.8	248	15
BDE47	6.04	0.6	326.8	247.9	10
BDE47	6.04	0.6	485.7	325.7	15
BDE47	6.04	0.6	487.7	325.9	15
BDE77-ISTD	6.35	0.6	486	326	15
BDE77-ISTD	6.35	0.6	486	377	25
BDE100	6.6	0.6	403.8	296.9	30
BDE100	6.6	0.6	563.6	403.8	20
BDE99	6.79	0.6	405.8	296.9	25
BDE99	6.79	0.6	565.6	405.8	20
BDE154	7.24	0.6	485.7	376.8	30
BDE154	7.24	0.6	643.8	485.7	10
BDE153	7.5	0.6	485.7	376.8	30
BDE153	7.5	0.6	643.8	485.7	10
BDE183	8.14	0.6	485.7	376.8	30
BDE183	8.14	0.6	561.6	454.7	35
BDE183	8.14	0.6	721.4	561.6	10

前处理方法

提取：准确称取匀质后的鱼肉试样 5.0g (精确至 0.01g) 置于纤维素提取套筒中，加入相当于 1ng 内标 BDE-77 标准溶液，再加入适量无水硫酸钠，以玻璃棉覆盖，用 200 mL 正己烷 / 丙酮 (1 : 1, v/v) 溶液进行索氏提取 12h 以上 (约回流 4 次 /h)。索氏提取后旋蒸提取液至干，以重量法计算脂肪含量。再用乙酸乙酯 / 环己烷 (1 : 1, v/v) 溶液溶解残渣，定容至 6mL，待 GPC 净化。

GPC 净化：将上述提取液转移至自动凝胶净化系统，该系统采用低压填充柱，柱规格为 2cm × 50cm，填料为 50 g Bio-Beads S-X3，进样管定容至 6mL，进样 5mL。流动相为乙酸乙酯 / 环己烷 (1 : 1, v/v) 溶液，流速 5 mL/min，

等度洗脱。紫外检测波长为 240nm。采用自动溶剂蒸发系统收集 20 ~ 40min 的流出组分并减压蒸发至近干，加入 2mL 正己烷复溶，待下一步净化。

多层硅胶柱净化：在 1.5cm × 10cm 的玻璃柱内填入适量玻璃棉，然后从下往上依次填入 1 cm 高无水硫酸钠、1g 中性硅胶、3g 酸化硅胶、1g 中性硅胶和 1 cm 高无水硫酸钠。用 10mL 正己烷预淋洗，将 GPC 净化液转移至层析柱内，先用 20mL 正己烷洗脱，再用 20mL 正己烷 / 二氯甲烷 (1 : 1, v/v) 溶液洗脱。收集全部洗脱液并旋转蒸发至少量体积，将其转移到进样小瓶中，用氮气吹干，加入 100 μL 正己烷复溶后转移至内插管进样测定。

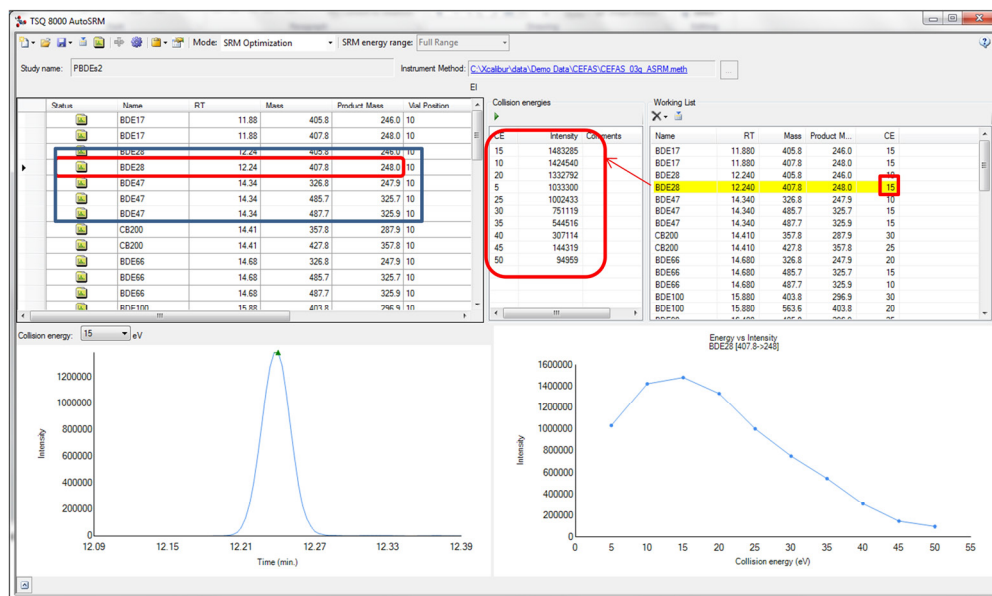
实验结果分析

目标物二级质谱优化 -AUTO SRM 效果展示:

AUTO SRM 只需要配制目标物混标, 全过程自动化进行, 无需复杂的仪器方法编辑和数据浏览, 优化结果直观体现, 特定化合物的特定离子对, 按照碰撞能量进行优化, 系统自动按照离子对响应的高低进行排序, 我们只需要选择响应最高的通道即可。见下图所示, 以 BDE28 为例,

一针进样对 CE 碰撞能量做了 5-50 的梯度实验, 并自动按离子对响应强度大小排顺, 系统已选出了响应最高的碰撞能量, 也就是最优的二级质谱信息。

同时, 一次实验可以优化 40 种以上目标物, 优化得到的离子对信息, 可直接导入到仪器方法编辑界面进行数据采集, 大大提高了工作效率。



色谱分离结果

通过 Auto-SRM 模式优化碰撞能量可以确定每个化合物的 SRM 质谱条件 (母离子 - 子离子 - 碰撞能量) 见表 1, 在

该条件下运行样品可得到 7 种多溴联苯醚的 SRM 质谱图见图 2。

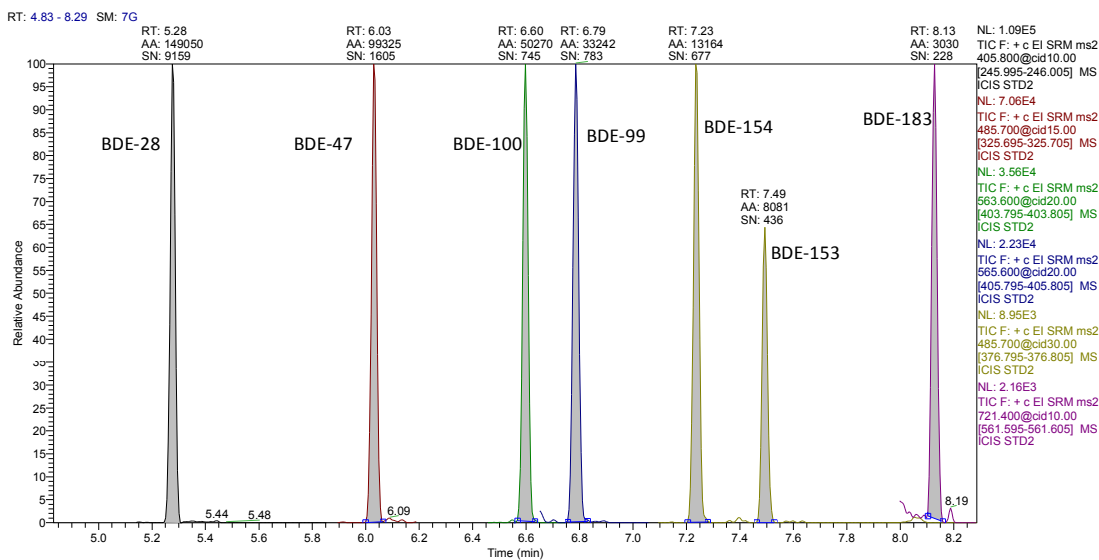


图 2. 1pg/ul 7 种多溴联苯醚的色谱图

标准曲线及最低定量限

按欧盟标准，在阴性试样中加入标准物质和内标物 (PBDE-77, 10 pg/ul)，添加 PBDEs 浓度为 0.5pg/ul, 1pg/ul, 2pg/ul, 5pg/ul, 按照 2.2 进行色谱-质谱分析。以 S/N=3 为检出限，检出限谱图示于图 3。由图 3 可以看出，7 种 PBDEs 的 S/N= 均大于 3。以标准溶液浓度为横坐标 (X)，

定量离子对的色谱峰面积为纵坐标 (Y)，求得回归方程。7 种 PCBs 在 0.5pg/ul ~ 5pg/ul 范围内线性关系良好，相关系数均大于 0.991，线性方程示于图 4。本方法的检出限优于文献报道值，可保证样品中 7 种 PBDEs 残留的定性

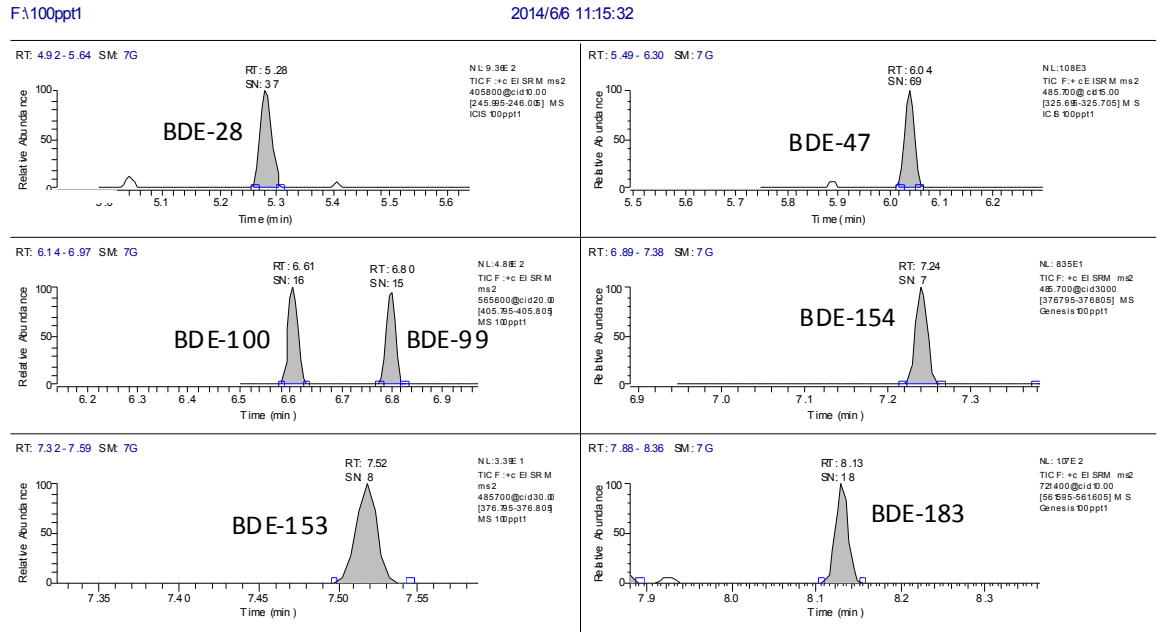
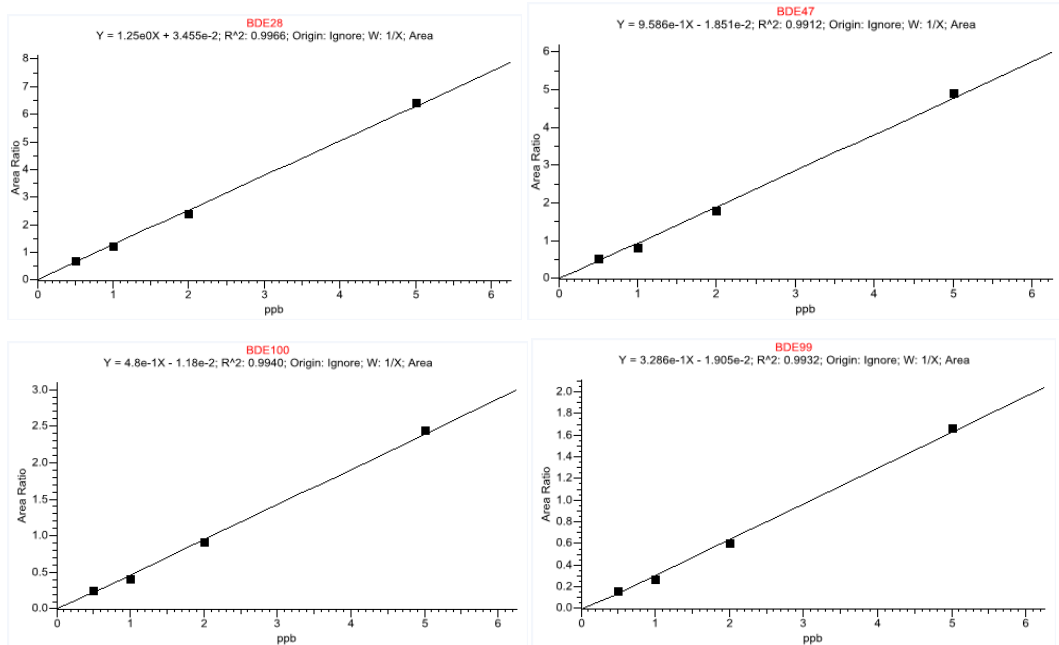


图 3. 0.1pg/ul 7 种多溴联苯醚的色谱图



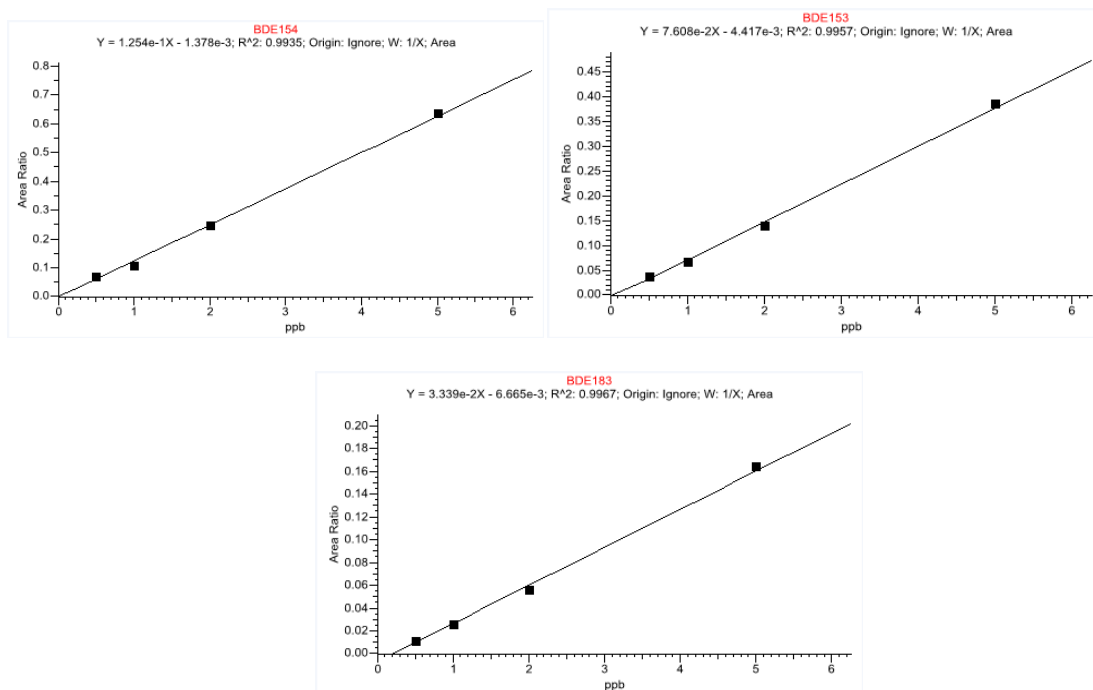


图 4.7 种多溴联苯醚的方法线性关系图

实际样品检测和方法精密度的测定

按照本实验方法对 2 个实际样品进行分析检测，并对每个样品分别连续进样 7 针，计算每个化合物的相对标准

偏差 RSD%。实验结果表 2 表明，2 个样品中均不同程度含有目标有机污染物，该测试方法的相对标准偏差 (RSD, n=7) 为 2.29-5.58%。

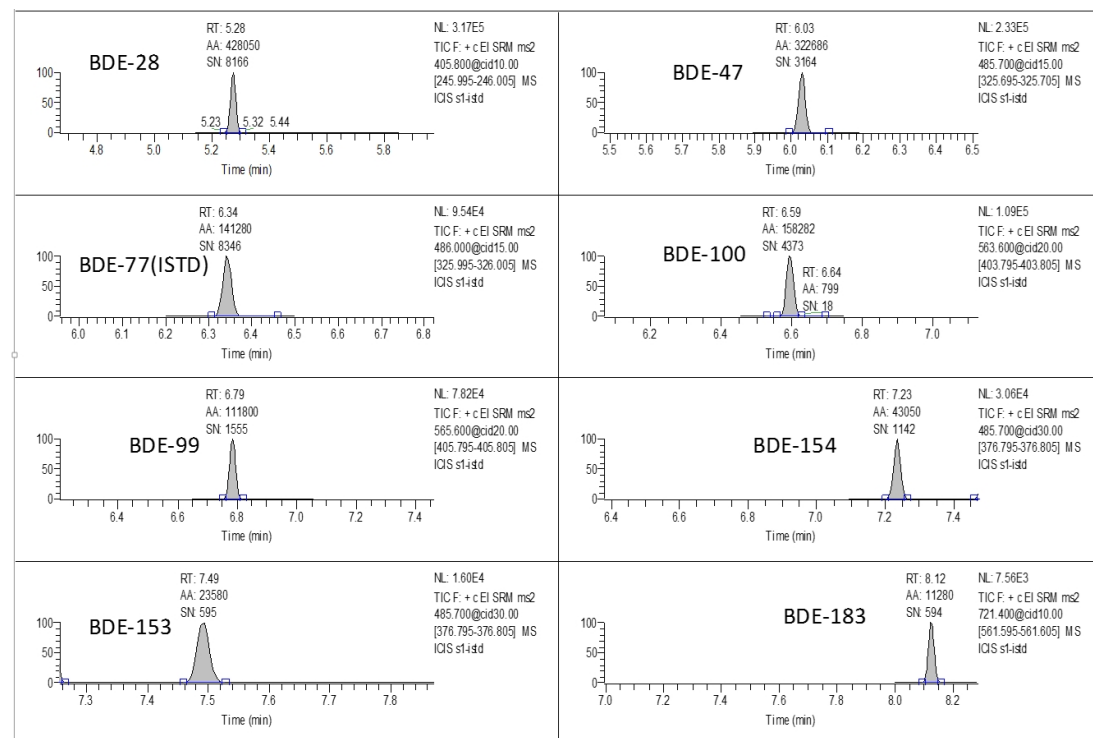


图 5. 样品 1 中检测出的各目标物的色谱图

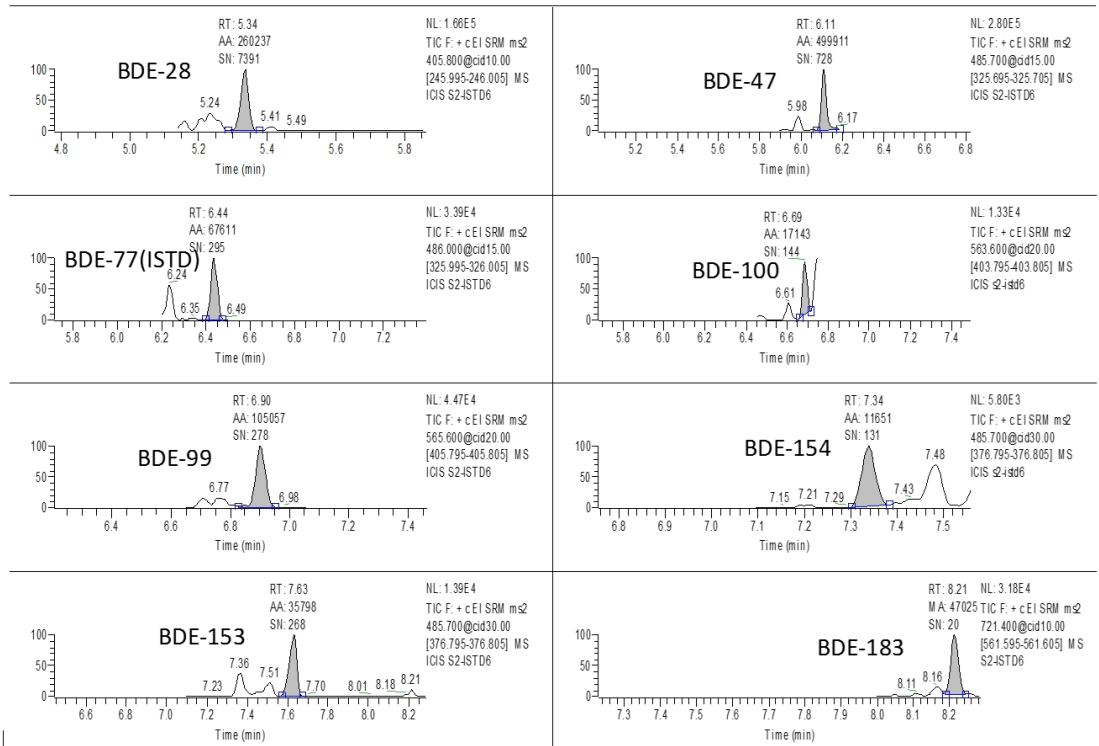


图 6. 样品 2 中检测出的各目标物的色谱图

表 2. 样品测试结果和方法的精密度

序号	化合物	样品 1	样品 2	样品 1-RSD%	样品 2-RSD%
1	2,4,4'- 三溴联苯醚	3.13	3.09	2.66	5.46
2	2,2',4,4'- 四溴联苯醚	3.38	6.65	2.51	3.43
3	2,2',4,4',6- 五溴联苯醚	3.20	0.64	2.29	5.42
4	2,2',4,4',5- 五溴联苯醚	3.30	4.59	2.97	2.79
5	2,2',4,4',5,6'- 六溴联苯醚	3.02	1.69	2.60	3.24
6	2,2,4,4,5,5- 六溴联苯醚	3.17	5.97	3.05	4.94
7	2,2',3,4,4',5,6- 七溴联苯醚	2.76	19.28	2.88	5.58

结论

本方法采用 ThermoFisher 公司全新一代三重四级杆质谱 TSQ8000 测定水产品中 7 种多溴联苯醚的残留，样品提取率高，操作方便。仪器具有选择性好，线性范围宽，灵敏度高等优点。同时 TSQ8000 提供的离子对扫描可以极大得去除假阳性的干扰，从而使检测结果更加准确。在复杂基质中，仪器的相对标准偏差 (RSD, n=7) 为 2.29-5.58%。该分析测试方法中所涉及的 7 种多溴联苯醚最低检测限为 0.1 pg/ul。完全可以满足欧盟及各国对多溴联苯醚类物质的检测要求。

参考文献

1. Andersson Ö, Blomkvist G. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. *Chemosphere*, 1981, 10: 1051-1060.
2. Watanabe I, Kashimoto T, Tatsukawa R. Polybrominated biphenyl ethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere*, 1987, 16: 2389-2396.
3. Jansson B, Asplund L, Olsson M. Brominated flame retardants-ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere*, 1987, 16: 2343-2349.
4. Li A, Rockne K J, Sturchio N, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 4. Influencing factors, trends, and implications. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7528-7534.
5. Rayne S, Ikonomou M G, Antcliffe B. Rapidly increasing polybrominated diphenyl ether concentrations in the Columbia River System from 1992 to 2000. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2847-2854.
6. Song W, Ford J C, Li A, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes 3 Lakes Ontario and Erie. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5600-5605.
7. Kim B H, Ikonomou M G, Lee S J, et al. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human blood samples from Korea. *Sci Total Environ*, 2005, 336: 45-56.
8. Thomsen C, Lundanes E, Becher G. Brominated flame retardants in archived serum samples from Norway: A study on temporal trends and the role of age. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 1414-1418.
9. Sudaryanto A, Kajiwaru N, Takahashi S, et al. Geographical distribution and accumulation features of PBDEs in human breast milk from Indonesia. *Environ Pollut*, 2007, 151: 130-138.

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC