

气相色谱 - 负离子化学电离源质谱法分析 污水中溴代阻燃剂

王 旭¹, 齐 虹¹, 李一凡^{1,2}, 任南琪¹, 张 杰¹

(1 哈尔滨工业大学 城市水资源与环境国家重点实验室, 国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090;

2 加拿大环境部 科学技术局, 多伦多 M3H 5T4)

摘 要: 建立了气相色谱负离子化学电离源质谱法测定污水样品中溴代阻燃剂 (BFRs) 的分析方法。水样采用经典的液液萃取法同时提取水相和颗粒相中的 BFRs, 经过硅胶净化, 采用优化的气相色谱质谱分析条件进行定量分析, 实验方法经过严格的质量保证和控制步骤, 回收率, 精密度, 仪器分析条件均满足定量分析的要求。分析污水结果表明, 进水 BFRs 浓度在 $119.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 三级出水 $7.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 BDE - 209 和 HBCD 分别占进水溴代阻燃剂总量的 53.9% 和 29.9%。总体浓度低于国内已经报道的水平。

关键词: 溴代阻燃剂; GC - NCIMS; 污水

中图分类号: O657 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001 - 7011(2009)01 - 0092 - 06

0 引 言

溴代阻燃剂 (Brominated Flame Retardants, 简称 BFRs) 一般分为添加型和反应型两类。其中多溴联苯醚 (PBDEs) 和新型溴代阻燃剂六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecane, 简称 HBCD) 等属于添加型溴代阻燃剂, 由于其阻燃性能优异, 被广泛应用于油漆、纺织品、电路板, 特别是电器 (如电视、电脑等) 中的塑料高聚物中。与反应型阻燃剂相比, 添加型溴代阻燃剂在生产和使用过程中更易逸散而污染环境, 并且具有持久性、长距离迁移性和生物毒性等特点, 其环境化学行为日益受到关注。在欧美国家, 五溴联苯醚和八溴联苯醚产品已经被禁止生产, 瑞典正在拟订十溴联苯醚 (主要成分 BDE 209) 的控制措施。新型的溴代阻燃剂 HBCD 作为 PBDEs 的替代品, 其在环境中的化学行为也逐渐引起重视, 在生物体内甚至人体内均有被检出的报道^[1-2]。对于城市生活污水中 PBDEs 的研究近几年来国外也有一些报道^[3-4], 但关于 BDE 209 和 HBCD 的分析数据报道较少。国内对电子产品、土壤、沉积物 (污泥) 和生物样品等均建立了 PBDEs 的分析方法^[5-8], 但有关水体中新型溴代阻燃剂的检测几乎是空白。BFRs 在城市污水中的残留浓度一定程度上可以反应溴代阻燃剂的使用和残留现状, 可以为研究这类物质在环境中的迁移转化和化学行为提供数据支持。目前 BFRs 的仪器分析方法包括气相色谱 - 电子轰击源质谱联用 (GC - EI/MS), 气相色谱 - 负离子化学电离源质谱联用 (GC - NCIMS)^[9], 气相色谱 - 高分辨质谱联用 (GC - HR/MS) 等方法。其中 GC - HR/MS 具有高分辨率高灵敏度的特点, 但由于仪器价格昂贵和运行操作复杂等原因, 一般实验室不具备条件。GC - NCIMS 分析 PBDEs 灵敏度高于 GC - EI/MS, 所以低浓度 BFRs 的环境样品检测应用 GC - NCIMS 分析具有优势。本研究旨在建立城市污水中 BFRs 的检测方法, 采用 GC - NCIMS 仪器分析, 测定 13 种 PBDEs 和 4 种新型溴代阻燃剂在生活污水中的含量。

收稿日期: 2008 - 11 - 15

基金项目: 黑龙江省博士后基金资助项目 (AUGA41001074)

作者简介: 王 旭 (1969 -), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 城市环境中持久性有机污染物的源汇解析

通讯作者: 任南琪 (1959 -), 男, 教授, 博士, 博士生导师

齐 虹 (1971 -), 女, 副教授, 博士

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890/5975B 型负离子化学源气相色谱质谱联用仪 (美国安捷伦公司;中国上海安普 DC - 12 型氮吹仪;日本爱朗 N - 100DW 型旋转蒸发仪。

有机溶剂正己烷、二氯甲烷、异辛烷均为农残级,购于美国的 DIKMA 公司;净化用硅胶 (80 ~ 100 目)购于美国的 DIKMA 公司,预处理在马弗炉中 130 °C 灼烧 16 h,取出在干燥器中冷却到室温备用;无水硫酸钠分析纯,购于天津光复化学试剂厂,于 600 °C 马弗炉中灼烧 6 h,冷却备用。13 种 PBDEs 和 4 种新型 BFRs 的混合标样由加拿大环境部国家水环境研究院环境检测国家实验室提供。

1.2 样品的采集与萃取净化

某城市污水处理厂进水口,采集 1.0 L 水深 0.5 m 水样于避光棕色瓶保存在实验室 4 °C 冷藏,1 周内做萃取净化处理。采用传统的液液萃取法,1 L 水样置于分液漏斗中,加入代标 ^{13}C BDE - 209 和 ^{16}D HBCD 振荡均匀,加入 100 mL 二氯甲烷,振荡萃取 2 min,静置,分层后收集下层二氯甲烷,用 50 mL 二氯甲烷重复萃取过程两次,收集合并二氯甲烷层,通过 20 g 无水硫酸钠层除去水分,加入 5 mL 正己烷,旋转蒸发浓缩至 2 ~ 3 mL。浓缩的萃取液采用硅胶层析柱净化,硅胶层析柱用 50 mL 1 : 1 的正己烷 / 二氯甲烷淋洗 BFRs,收集淋洗液,加入 5 mL 异辛烷,再次旋蒸至 2 ~ 3 mL,最后氮吹至 200 μL ,加入内标 10 μL BDE 71。

1.3 GC - NCIMS 仪器分析条件

进样口温度 250 °C, Pulsed - splitless 方式进样,压力 25.0 psi,载气:氦气 (高纯),流量 1.2 mL $\cdot$ min $^{-1}$,恒流模式。色谱柱 1 (用于 BFRs 分析除了 BDE209 和 DBDPE): HP5 - MS (30 m $\times$ 0.25 mm i d, 0.25 μm) 升温程序: 110 °C (2 min), 以 25 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 220 °C, 然后以 5 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温至 290 °C, 保持 15 min。质谱条件: 四极杆,离子源,传输线温度分别为 150, 250, 250 °C, 甲烷气流量 40%。色谱柱 2 (用于分析 BDE209 和 DBDPE): HP5 - MS (15 m $\times$ 0.25 mm i d, 0.15 μm) 升温程序: 110 °C (2 min), 以 10 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 220 °C, 然后以 20 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 升温至 280 °C, 保持 22 min。质谱条件离子源温度为 150 °C, 其他同上。

2 结果与讨论

2.1 GC/MS 分析方法的优化

2.1.1 BFRs 的特征离子的选择与定量分析方法

含有电负性元素的化合物在负离子化学电离源离子化过程的主要机制反应气 (一般为甲烷气) 捕获来自灯丝的高能电子生成热偶电子: $\text{CH}_4 + e_{(230\text{eV})}^- \rightarrow \text{CH}_4^+ + e_{(\text{thermal})}^-$, 热偶电子 $e_{(\text{thermal})}^-$ 能量低于灯丝发射的电子 $e_{(230\text{eV})}^-$ 能量, $e_{(\text{thermal})}^-$ 和目标化合物反应的同时没有生成反应气负离子: $\text{MX} + e_{(\text{thermal})}^- \rightarrow \text{MX}^-$, 背景值降低从而可以获得高灵敏度。对于卤代原子数高的有机化合物分析采用 NCIMS 比 EIMS 可以获得更高的灵敏度, 八溴取代以下的多溴联苯醚的 NCIMS 谱图 (PBDE 47 为代表) 见图 1, 谱图以 Br^- (m/z 79 和 81 为 Br 同位素) 和 HB_2^- (m/z 160.9) 为主要碎片峰, 以 Br 离子碎片峰 m/z 79 作为定量离子, 以 Br 同位素离子碎片峰 m/z 81 作为定性离子, 此两种碎片离子占信号的 70% 以上, 由于 Br 79/81 质荷比相对较小, 易受环境基质中其他化合物干扰, 同时还采用 m/z 160.9 作为定性离子, 即在选择离子监测 (SM) 模式下选取一种定量离子用于定量, 同时两种定性离子满足设定的条件方可确认该离子, 所分析目标化合物信息和定性离子与定量离子见表 1, 对于 BDE 209 则以基峰 m/z 486.6 作为定量离子, 以 m/z 488.6 作为定性离子, 这两种碎片离子占总响应信号的 35% 以上, m/z 486.6 和 m/z 488.6 都为 $\text{C}_6\text{B}_5\text{O}^-$ 的同位素峰, 该碎片源于 C - O 键的断裂, 由此可见高溴取代质谱碎片断键发生在 C - O 键, 低溴取代断键发生在 C - Br 键, BDE 209 的全扫描质谱图见图 1。BFRs 各个物质峰的确认建立在以下严格的限定条件: (a) 所监测碎片离子峰的保留时间在 ± 0.07 min 以内, 信噪比 ≥ 3 的目标峰可以定量, 否则将视为低于检出限; (b) 采用选择离子监测模式 (SM 模式) 定量离子与两个定性离子比例在理论值的 $\pm 20\%$ 以内。

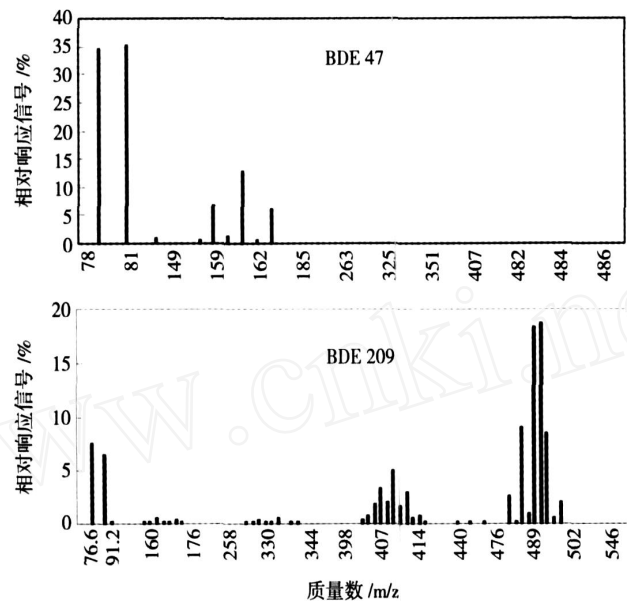


图 1 BDE 47和 BDE 209的质谱图

Fig 1 Mass spectrum of BDE 47 and BDE 209

表 1 溴代阻燃剂化合物信息

Table 1 Information of Brominated flame retardants compound

化合物名称		分子式	分子量	定量离子 m/z	定性离子 m/z
BDE 17	2,2',4'-tribromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406.9	79	81/160.9
BDE 28	2,4,4'-tribromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406.9	79	81/160.9
BDE 49	2,2',4,5'-tetrabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485.8	79	81/160.9
BDE 47	2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485.8	79	81/160.9
BDE 66	2,3',4,4'-tetrabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485.8	79	81/160.9
BDE 100	2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564.7	79	81/160.9
BDE 99	2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564.8	79	81/160.9
BDE 85	2,2',3,4,4'-pentabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564.8	79	81/160.9
BDE 154	2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643.6	79	81/160.9
BDE 153	2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643.6	79	81/160.9
BDE 138	2,2',3,4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643.6	79	81/160.9
BDE 183	2,2',3,4,4',5,6'-heptabromodiphenyl ether	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	722.5	79	81/160.9
BDE 209	Decabromodiphenyl ether	C ₁₂ HBr ₁₀ O	959.2	486.6	488.6
PBEB	Pentabromoethylbenzene	C ₈ H ₅ Br ₅	500.65	79	81
HBCE	Hexabromocyclohexane	C ₆ HBr ₆	330.0	79	81
BTBPE	1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)-ethane	C ₁₄ H ₈ Br ₆ O ₂	687.6	79	81
DBDPE	Decabromodiphenylethane	C ₁₄ H ₄ Br ₁₀	971.2	79	81

2.1.2 离子源温度对质谱碎片丰度和响应信号的影响

NCI/MS质谱信号往往受离子源温度影响较大, PBDEs的 NCI/MS质谱分析也不例外,图 2比较了三种不同离子源温度条件下 m/z 79的响应信号,由实验结果可以看出离子源温度对碎片离子的信号的影响是温度高有利于增强 m/z 79响应信号,其原因是高温有利于低质量数碎片离子的形成,所以分析 PBDEs以 m/z 79为定量离子,应采用 250 的离子源温度,但对于 BDE 209测定由于采用 486.6作定量离子,所以离子源

温度设定 150 更利于提高灵敏度。研究还发现离子源温度不但影响到响应信号的高低,而且影响质谱碎片的丰度,随着离子源温度的升高,Br⁻ 碎片丰度也增加,而对于 BDE 209的碎片离子 C₆B₅O⁻,离子源温度越低其丰度越高。

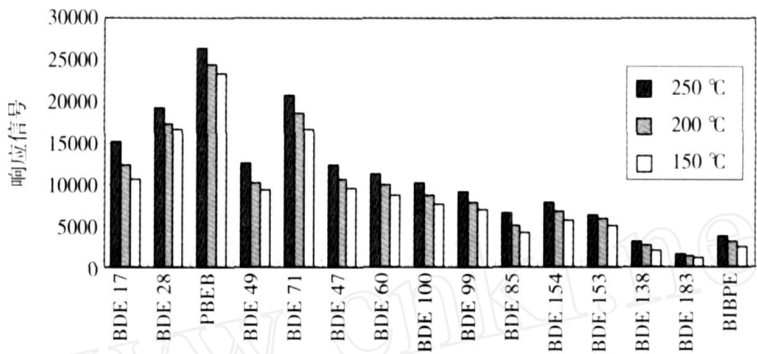


图 2 三种离子源温度条件下 BFRs化合物 m/z 79响应信号

Fig 2 Response signal of m/z 79 for BFRs compound at three ion source temperature

2. 1. 3 色谱柱的选择

BFRs的选择离子监测 (SM)的总离子流色谱图见图 3。研究了 30 m、15 m和不同膜厚度的 DB - 5MS (Angilent Technologies)色谱柱分离 BFRs的效果,对于八溴以下的低溴联苯醚,采用 30 m ×0. 25 mm ×0. 25 μmDB - 5MS毛细管色谱柱效果较好,在 25 m in内完全分离。BDE 209和 DBDPE在 30 m柱中未检出,可能由于色谱柱长保留时间长,而且 BDE209容易在高温分解,所以 BDE209的分离应采用 15 m ×0. 25 mm ×0. 1 μmDB - 5MS毛细管色谱柱,以缩短保留时间,同时降低离子源温度以增加目标离子的丰度。

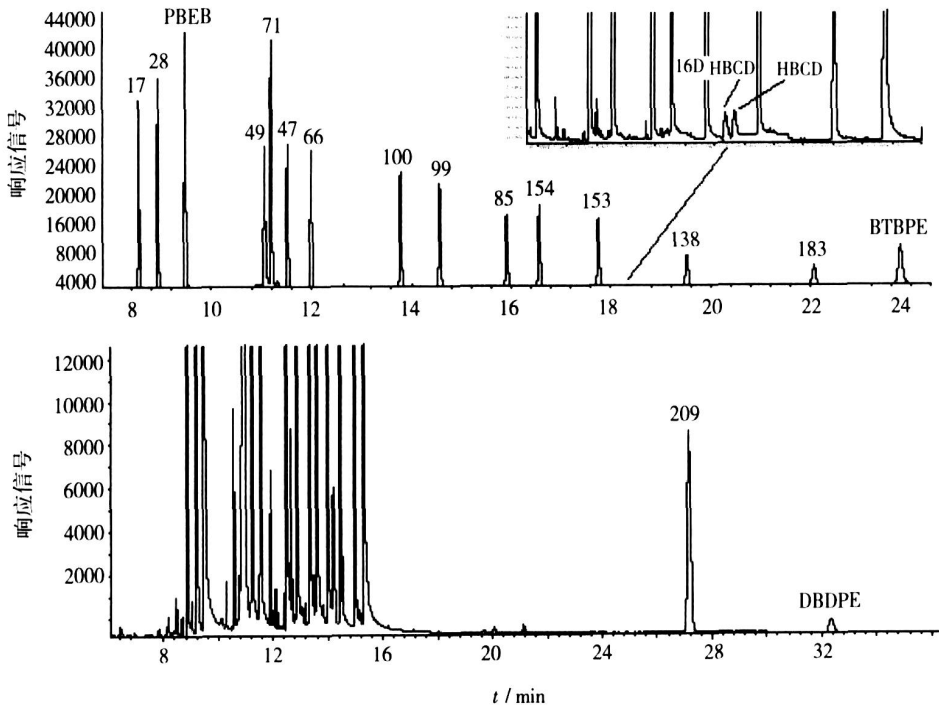


图 3 两种不同色谱柱分析 BFRs的总离子流图

(上图 30m DB - 5MS色谱柱分析 PBDEs, PBEB, HBCD和 BTBPE,下图 15m DB - 5MS分析 BDE 209和 DBDPE)

Fig 3 Total ion chromatogram of BFRs on two column

(up 30m DB - 5MS for PBDEs, PBEB, HBCD and BTBPE, down 15m DB - 5MS for BDE 209 and DBDPE)

2. 2 内标法校准曲线,检出限,加标回收率等 QA/QC

采用内标法定量和五点校正曲线,BDE209和 DBDPE采用外标法,曲线的相关系数均大于 0. 999,最低

检出浓度见表 2,方法精密度通过重复样品分析,相对标准偏差 $RSD < 13.2\%$,加标回收率范围在 $74\% \sim 122\%$ 。样品中代标回收率分别为 $70\% \sim 90.5\%$ 。通过采样空白和实验室空白来检验采样过程的污染和实验室污染,所有数据未经回收率校正和空白校正。

2.3 城市污水样品的分析

表 2 哈尔滨污水处理厂不同工艺 BFRs 检测结果($ng \cdot L^{-1}$)

城市污水样品于 2007 年 11 月
采自哈尔滨某城市污水处理厂。在
17 种溴代阻燃剂中有 16 种被检出
(见表 2),BDE 209 和 HBCD 含量分
别占已经检出的 BFRs 浓度总和的
53.9% 和 29.9%,在城市污水中
BDE 209 作为主要的多溴联苯醚同
族体与我国广州某污水厂的报道一
致^[10],但 BDE 209 浓度($64.3 ng \cdot L^{-1}$)
明显低于报道的广州生活污水
中的浓度($550 ng \cdot L^{-1}$),HBCD 在
污水中的残留在国内尚未被报道。
BDE 209 和 HBCD 在污水中被检测
为主要溴代阻燃剂,这很可能意味着
是由于当前大量使用的结果,而其在
水体环境中的化学行为值得深入
研究。

	进水	初沉池出水	二沉池出水	三级处理出水	最低检出浓度
BDE17	0.40	0.14	0.06	0.01	0.01
BDE28	1.7	0.26	0.04	0.01	0.01
BDE49	2.7	0.39	0.08	0.07	0.01
BDE47	3.6	0.59	0.09	0.04	0.01
BDE66	1.0	0.17	ND	ND	0.01
BDE100	0.35	0.06	ND	ND	0.01
BDE99	3.5	0.58	0.09	0.03	0.01
BDE85	0.25	0.05	ND	ND	0.02
BDE154	0.85	0.07	0.02	ND	0.02
BDE153	0.95	0.29	0.05	ND	0.02
BDE138	0.24	0.07	ND	ND	0.02
BDE183	1.1	0.47	0.15	ND	0.03
BDE209	64.3	20.9	5.2	5.6	2.0
PBEB	0.09	0.01	ND	ND	0.01
HBCD	35.6	5.9	2.3	1.7	0.5
BTBPE	2.4	1.4	0.62	ND	0.02
DBDPE	ND	ND	ND	ND	10
BFRs 总量	119.2	31.4	8.7	7.5	
BFRs 去除率(%)		73.60	92.64	93.68	

注:ND 表示未检出

3 结 论

针对城市污水样品建立了溴代阻燃剂的检测方法,优化了气相色谱和质谱分析条件,采用液液萃取负离子化学电离源测定结果经过严格的质量控制,方法精密度,加标回收率,代标回收率和空白检验均满足定量分析要求。结果表明该城市污水中 BFRs 浓度水平明显低于我国广州城市污水报道的数据,HBCD 在污水中的残留仅次于 BDE 209,其在水体环境的化学行为值得深入研究。

参考文献

[1] HITE R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta - analysis of concentrations[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 945 - 956

[2] LAW R J, ALLCHIN C R, DE BOER J, et al Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment[J]. Chemosphere, 2006, 64: 187 - 208

[3] SONG M, CHU S, LETCHER R J, et al Partitioning, and mass loading of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) during the treatment processing of municipal sewage[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 6241 - 6246

[4] NORTH K D. Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4484 - 4488

[5] 吴惠勤,黄晓兰,黄 芳,等. 气相色谱 - 质谱法测定电子电气产品中多溴二苯醚及多溴联苯[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 325 - 329

[6] 王亚伟,张庆华,刘汉霞,等. 高分辨气相色谱 - 高分辨质谱测定活性污泥中的多溴联苯醚[J]. 色谱, 2005, 23: 492 - 495

[7] 金 军,刘伟志,王 英,等. 气相色谱 - 负化学电离源质谱法测定土壤中的多溴联苯醚[J]. 化学通报, 2007, (11): 847 - 851

[8] 林竹光,张莉莉,孙若男,等. 动物肝脏中九种多溴联苯醚残留量的 GC - NCI/MS 分析[J]. 分析试验室, 2008, 27(7): 30 - 34

[9] LARRAZABAL D, ANGELES M M, ELJARRATE, et al Optimization of quadrupole ion storage mass spectrometric conditions for the analysis of selected polybrominated diphenyl ethers Comparative approach with negative chemical ionization and electron impact mass spectrometry[J]. Mass Spectrum, 2004, 39: 1168 - 1175

[10] PENG X, TANG C, YU Y, et al Concentrations, transport, fate, and releases of polybrominated diphenyl ethers in sewage treatment plants in the Pearl River Delta, South China Environ Int[J], 2008, in press

Determination of BFRs in waste water by gas chromatography/negative - ion chemical - ionization mass spectrometry

WANG Xu¹, QI Hong¹, LI Yi-fan^{1,2}, REN Nan-qi¹, ZHANG Jie¹

(1. International Joint Research Center for Persistent Toxic Substances (IJRC - PTS), State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China 2. Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto M3H 5T4, Canada)

Abstract: A method for the detection of Brominated Flame Retardants (BFRs) in wastewater by gas chromatography - negative ion chemical ionization mass spectrometry (GC - NCIMS) has been developed. The water sample was extracted by classical liquid - liquid extraction method to collect the BFRs from both particle phase and water phase, cleaned up using silica gel then analyzed by GC - NCIMS under the optimized conditions. All analytical procedures were subjected to strict quality assurance and control procedures. Recovery, precision and instrumental analysis conditions are satisfied with the requirements of quantitative analysis. The results from waste water show that the BFRs concentration is $119.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in the influent and $7.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in the final effluent. BFRs was dominated by BDE - 209 and HBCD account for 53.9% and 29.9%, respectively. The BFRs concentrations were much lower than the reports from Guangzhou in China.

Key words: Brominated Flame Retardants (BFRs); GC - NCIMS; wastewater

(上接第 91页)

求解广义 Burgers方程的一种迭代方法

李福祥^{1,2}, 崔明根¹

(1. 哈尔滨工业大学 数学系, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨理工大学 数学系, 哈尔滨 150080)

摘 要: 在再生核空间 $W_{(2,3)}$ 中给出了求解广义 Burgers方程的一种迭代方法。证明了近似解 $u_n(t, x)$ 收敛到精确解 $u(t, x)$ 。该方法是大范围收敛, 即对任意的初始函数 $u_1(t, x)$, $u_n(t, x)$ 都收敛到精确解 $u(t, x)$ 。并且这种迭代方法也可以用来解其它非线性算子方程。

关键词: 大范围收敛; 广义 Burgers方程; 再生核