超声萃取-气相色谱-质谱联用测定海洋沉积物中 39 种多溴联苯醚残留

江锦花*　　陈 涛
(台州学院生命科学学院,临海 317000)　(台州市环境监测站,椒江 318000)

摘　要　建立了超声萃取-气相色谱-质谱法测定海洋沉积物中 39 种多溴联苯醚残留的分析方法。样品用 V(正己烷):V(二氯甲烷) = 1:1 混合溶液提取,超声(控制水浴温度为 25 ℃)提取 60 min,采用硅胶和氧化铝净化,负化学离子源-气相色谱-质谱法进行检测,39 种组分图谱在 49 min 内能得到很好的分离。39 种混合样品的检出限为 0.003 ~ 0.10 μg/kg; 加标回收率为 66.2% ~ 118.6%; 相对标准偏差为 0.8% ~ 18.2%。用于实际样品分析,结果令人满意。

关键词　海洋沉积物,多溴联苯醚,超声萃取,气相色谱-质谱联用

1　引　言

多溴联苯醚(PBDEs)是塑料添加剂中消费量最大的有机阻燃剂——溴系阻燃剂的主要物质,广泛应用于各类电子产品、室内装潢的泡沫塑料及地毯中[1],按所含溴原子数分类有 209 种同系物,常见的有四溴二苯醚、五溴二苯醚、六溴二苯醚、十溴二苯醚等,它们均具有环境稳定、高脂溶、不易降解等特性。PBDEs 作为境内分泌干扰物,能影响人体及动物的内分泌功能,即使微量 PBDEs 进入环境中,因生物放大作用也会使处于高营养级的生物受到毒害[2~4]。各类工程塑料和电子等产品中的 PBDEs 可通过地表径流、大气的干湿沉降作用进入近海海域,破坏海洋生态环境。

PBDEs 在海洋沉积物中含量低且同系物多,需要有效的提取方法、良好的净化技术、高灵敏度的分析设备和准确的检测方法。目前,PBDEs 的提取方法主要有索氏提取法[5,6]、超声波辅助萃取法[7]、微波辅助萃取法[8]、高压液体提取[9]、加速溶剂提取[10]等。其中,索氏提取法是应用最多的方法,但耗时长,一般需 48 ~ 72 h,试剂用量大; 超声波辅助萃取法和微波辅助萃取法的优点在于快速高效、溶剂用量小、可同时测定多个样品,适用范围广,但有报道认为二者的的加标回收率较低,均少于 50%[1]。提取物中含有大量脂肪等其他杂质,不能直接进行色谱分析,需要进一步的净化处理,目前主要的净化方法有吸附柱净化、凝胶渗透净化等。PBDEs 的测定方法主要有气相色谱-负离子化学源-质谱联用[2,13]等、液相色谱/质谱联用技术[4],而气相色谱-电子捕获检测器(ECD)[5]由于对有机溴化合物的响应低于有机氯化合物,所以只能测定含 PBDEs 浓度较高的样品。Silvia 等[6]研究了牛奶中低浓度、40 种 PBDEs 的测定方法,40 种组分图谱需要 70 min 以上才能得到分离; 刘印平等[7]研究了母乳中 8 种 PBDEs 的测定方法; 林竹光等[8]研究了生物体中 9 种 PBDEs 的测定方法。本实验研究了海洋沉积物中 39 种低浓度 PBDEs 的超声提取方法、净化和测定方法,为环境中低浓度 PBDEs 的测定提供简便、快速和有效的方法。

2　实验部分

2.1　仪器与试剂

GC3800 气相色谱-质谱联用仪(配备有化学离子源和 EI 源,美国瓦里安公司); VF-5 ms 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm,美国瓦里安公司); 旋转蒸发仪(RE-52AA,上海康华生化仪器制造有限公司)。

39 种 1 ~ 7 溴联苯醚的混合标准溶液均购自上海百灵威化学技术有限公司,成分分别为: 3 个 1-溴-BDEs(BDE # 1, 2 和 3),7 个 2-溴-BDEs(BDE # 7, 8, 10, 11, 12, 13 和 15),8 个 3-溴-BDEs

2009-01-19 收稿; 2009-06-30 接受
* E-mail: jjh4421@163.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(BDE #17, 25, 28, 30, 32, 33, 35 和 37), 6 个 4-溴-BDEs(BDE #47, 49, 66, 71, 75 和 77), 7 个 5-溴-BDEs(BDE #85, 99, 100, 116, 118, 119 和 126), 5 个 6-溴-BDEs(BDE #138, 153, 154, 155 和 166) 和 3 个 7-溴-BDEs(BDE #181, 183 和 190), 浓度为 100 ~ 250 μg/L; 所有试剂均为分析纯或色谱纯; 实验用水为超纯水。

2.2 样品前处理

称取 5 g 风干沉积物样品, 加 0.5 g 铜粉和 1 g 无水 Na_2SO_4 于 20 mL 刻度离心管中, 加 10 L V(正己烷):V(二氯甲烷) = 1:1 混合溶液超声萃取 1 h(控制水浴温度为 25 ℃), 以 3000 r/min 转速离心 3 min。取上层有机相 5 mL 于 10 mL 刻度离心管中, 冷水浴中加 1 mL 浓 H_2SO_4 振荡 1 min, 将上清液全部转入 10 mL 刻度离心管中, 加 1 mL 正己烷洗涤 H_2SO_4 层(2 次), 合并有机相至 10 mL 刻度离心管, 加无水 Na_2SO_4 至溶液不分层, 将上层有机相转入 30 mL 圆底烧瓶, 加 1 mL 正己烷洗涤离心刻度管中的无水 Na_2SO_4(2 次), 合并有机相至 30 mL 圆底烧瓶, 旋转蒸发至 2 mL, 待过柱净化。用正己烷湿法装柱(玻璃柱内径为 1 cm): 从下到上依次为 4 cm 中性 Al_2O_3, 2 cm 中性硅胶, 3 cm 碱性硅胶, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 酸性硅胶, 1 cm 无水 Na_2SO_4。过柱: 待正己烷液面下降至离无水 Na_2SO_4 上端 0.3 cm 时, 加入 50 mL 圆底烧瓶中的全部有机相, 用 1 mL 正己烷洗涤圆底烧瓶, 将有机相加入柱中(2 次)。待液面下降至离无水 Na_2SO_4 上端 0.3 cm 时, 加 5 mL V(正己烷):V(二氯甲烷) = 1:1 混合溶液为淋洗剂, 洗脱 4 次。全部流出液旋转蒸发至近干, 用氮气吹干, 用正己烷定容至 1 mL, 并过 0.45 μm 有机相滤膜, 供 GC-MS 分析。

2.3 气质联用仪仪器参数

2.3.1 气相色谱条件 VF-5 ms 毛细管柱, 进样器温度: 280 ℃; 升温程序: 初始温 110℃, 保持 1 min; 以 8 ℃/min 速度升至 180 ℃, 保持 1 min; 再以 2 ℃/min 速度升至 210 ℃, 保持 1 min; 然后以 5 ℃/min 速度升至 300 ℃, 并保持 5 min。载气: 高纯氦气(≥99.999%), 柱流量 1.0 mL/min。进样器模式: 分流比 5:1; 进样量: 1 μL。

2.3.2 质谱条件 反应气: 高纯甲烷(≥99.99%); 色谱-质谱接口温度: 280 ℃; 高纯甲烷(≥99.99%), 四极杆温度: 40 ℃; 离子源温度 250 ℃。数据采集方式: 选择离子监测方式, 柱前压为: 1 kPa, 延迟时间: 8.00 min。选择扫描监测离子 m/z 79, 81 为定量离子。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件的选择

3.1.1 PBDEs 的提取剂的选择 沉积物样品中 PBDEs 的提取剂主要有丙酮-正己烷、丙酮-甲苯、正己烷-二氯甲烷等[9,20]体系, 本研究比较了上述 3 种提取体系, 以 V(正己烷):V(二氯甲烷) = 1:1 为提取剂, 添加回收结果最理想; 考虑到海洋沉积物中含有硫化物等对结果的影响[11], 本研究采用每 10 g 沉积物中加入 1 g 高纯铜粉作为除硫剂, 净化效果较好, 回收良好。

3.1.2 提取方法的选择 索氏提取法因提取效率高等优点而得到广泛使用, 但其耗时长; 超声波萃取法和微波萃取法等须严格控制提取时间, 时间太短, 提取不完全, 而时间太长, 有机物易分解, 所以二者的提取效率通常较低[2], 水浴温度也是提取过程中的关键因素。为此, 本实验通过超声波提取 30, 60 及 90 min, 水浴温度控制在 20, 25 和 30 ℃时进行实验, 在水浴温度控制在 25 ℃、提取时间 60 min 时加标回收率最好, 39 种 PBDEs 的加标回收率在 66.2% ~ 118.6% 之间。

3.1.3 样品净化 样品经提取后, 直接过弗罗里土柱, 进色谱柱后, 出峰杂质较多且峰分离效果差。因近海海洋沉积物污染物成分复杂, 先在浓缩后的提取液中加浓 H_2SO_4 净化至 H_2SO_4 层无色后再过柱。经上述加铜和浓 H_2SO_4 净化后, 已除去部分杂质, 需经过内径 1 cm, 填充了弗罗里土、硅胶、氧化铝以及它们的混合物的玻璃柱。实验表明, 用正己烷湿法装柱: 从下到上依次为 4 cm 中性氧化铝, 2 cm 中性硅胶, 3 cm 碱性硅胶, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 酸性硅胶, 1 cm 无水 Na_2SO_4, 杂质峰少、加标回收率好。

3.2 色谱和质谱分离

PBDEs 类化合物在分子结构上都带有强电负性原子或基团(如 Cl^-, F^-, CF_3^- 等), 选用负化学离子源-气相色谱-质谱法来检测可以得到较高的灵敏度[12]。本实验采用负化学离子源, 主要碎片离子分

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

别为 m/z 79，81，161，其中 m/z 79，81 的丰度最大，标准溶液色谱峰能得到很好的分离，且在实际样品测试中 m/z 79 碎片离子提取离子流色谱图中杂峰较少，再通过色谱条件的优化，在 49 min 内，39 种 PBDEs 就能得到很好的分离，39 种 PBDEs 的混合标准溶液（浓度为 8 ~ 20 μg/L）和海洋沉积物样品提取溶液的色谱图分别见图 1 和图 2。

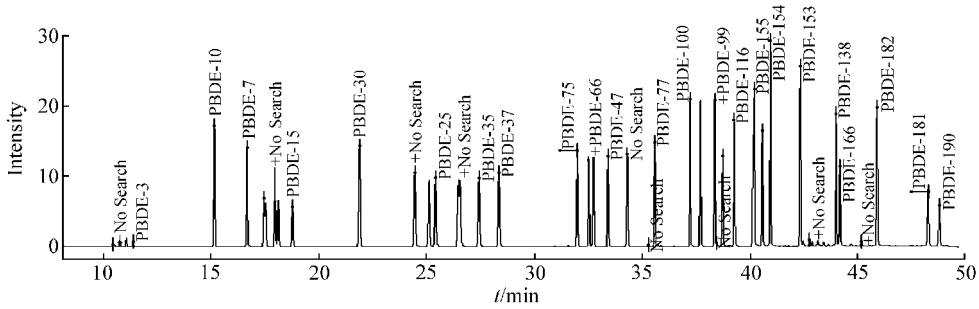

图 1　39 种 PBDEs 混合标准样品溶液的负化学离子源-气相色谱-质谱法图谱

Fig. 1　GC-NICI-MS chromatogram of 39 PBDEs standard mixture solution at 8 ~ 20 μg/L

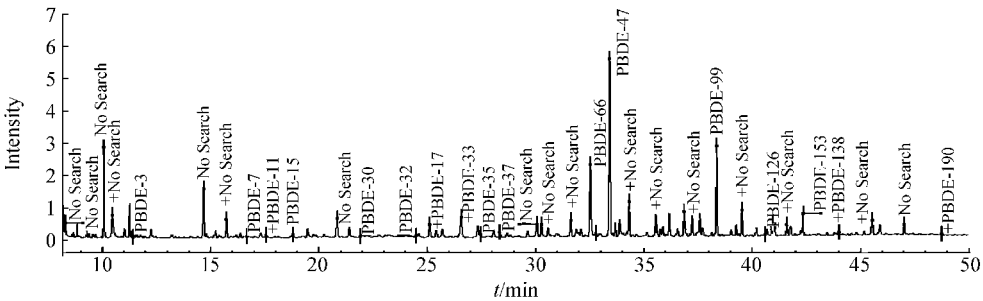

图 2　沉积物的色谱图

Fig. 2　Chromatogram of real sample of sediment

3.3　线性范围、方法检出限及精密度

将配制好的 1 ~ 20 μg/L 的 5 个系列浓度混合标准溶液按上述气质条件进样，以各个 PBDE 定量离子的峰面积为横坐标和以浓度为纵坐标作标准曲线，得到 39 PBDEs 的线性相关方程及其相关系数，根据检出限浓度处信躁比 $S/N = 10$ 确定方法的定量检出限，每个标准曲线每天平行测定 5 次和重复 3 d 计算相对标准偏差，结果见表 1。39 种 PBDEs 的混合样品的检出限为 0.003 ~ 0.101 μg/kg；相对标准偏差为 0.1% ~ 12.3%。

表 1　39 种 PBDEs 的线性方程、相关系数、精密度及检出限

Table 1　Regression, correlation coefficients, standard deviation (RSD, %) and limits of detections (LODs) for 39 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

序号 Number	化合物 Compound	标准曲线 Calibration curves	相关系数 Correlation coefficients (r)	日内相对标准偏差 Intra-day RSD (%, $n = 5$)	日间相对标准偏差 Inter-day RSD (%, $n = 3$)	检出限 LOD (μg/kg)
1	BDE 1	$y = 167640x - 95512$	0.9999	0.13	3.6	0.048
2	BDE 2	$y = 136740x - 75276$	0.9997	0.26	3.2	0.059
3	BDE 3	$y = 79528x - 28313$	0.9996	0.25	0.9	0.101
4	BDE 7	$y = 2121300x - 654460$	0.9999	0.84	1.0	0.004
5	BDE 8	$y = 1097600x - 296490$	0.9994	1.06	1.4	0.007
6	BDE 10	$y = 2378300x - 772170$	0.9999	1.35	5.8	0.003
7	BDE 11	$y = 970980x - 328430$	0.9997	1.83	1.3	0.008
8	BDE 12	$y = 1704500x - 488350$	0.9995	0.17	0.9	0.005
9	BDE 13	$y = 1074100x - 343820$	0.9998	0.82	2.2	0.007
10	BDE 15	$y = 976580x - 429170$	0.9999	0.72	3.3	0.008
11	BDE 17	$y = 1729300x - 454230$	0.9999	0.22	1.0	0.005
12	BDE 25	$y = 1775600x - 464110$	0.9999	0.58	0.4	0.005
13	BDE 33	$y = 1380700x - 277930$	0.9951	6.04	1.6	0.006

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表1(Continued to Table 1)

序号 Number	化合物 Compound	标准曲线 Calibration curves	相关系数 Correlation coefficients (r)	日内相对标准偏差 Intra-day RSD (%, $n=5$)	日间相对标准偏差 Inter-day RSD (%, $n=3$)	检出限 LOD (μg/kg)
14	BDE 28	$y=1890200x-597560$	0.9990	1.22	1.5	0.004
15	BDE 30	$y=2483300x-833590$	0.9999	0.13	11.7	0.003
16	BDE 32	$y=1944900x-570240$	1.0000	2.46	7.5	0.004
17	BDE 35	$y=1995000x-591800$	1.0000	1.46	3.3	0.004
18	BDE 37	$y=2003300x-669890$	1.0000	0.67	3.2	0.004
19	BDE 47	$y=1791100x-439420$	1.0000	1.33	1.1	0.004
20	BDE 49	$y=1696300x-502590$	1.0000	0.90	2.1	0.005
21	BDE 66	$y=1650100x-499710$	1.0000	0.90	1.1	0.005
22	BDE 71	$y=1706000x-538460$	1.0000	0.50	2.4	0.005
23	BDE 75	$y=2008400x-597320$	0.9999	0.57	4.1	0.004
24	BDE 77	$y=2014200x-703170$	1.0000	0.30	5.7	0.004
25	BDE 85	$y=1114000x-691940$	0.9999	0.66	2.1	0.007
26	BDE 99	$y=1657500x-719810$	0.9999	0.85	3.7	0.005
27	BDE 100	$y=1767800x-689610$	0.9998	0.85	4.1	0.005
28	BDE 116	$y=1383200x-671220$	0.9999	0.90	9.6	0.006
29	BDE 118	$y=1004400x-645640$	0.9999	0.07	6.7	0.008
30	BDE 119	$y=161600x-739990$	0.9999	1.65	8.5	0.050
31	BDE 126	$y=1280000x-718810$	0.9999	0.30	3.0	0.006
32	BDE 138	$y=971710x-841880$	0.9998	0.06	8.5	0.008
33	BDE 153	$y=1491900x-1107900$	0.9998	1.15	4.9	0.005
34	BDE 154	$y=1766600x-1050800$	0.9998	1.04	5.6	0.005
35	BDE 155	$y=1378500x-599020$	0.9998	1.45	6.9	0.006
36	BDE 166	$y=607490x-615240$	0.9993	0.21	10.5	0.013
37	BDE 181	$y=493110x-800560$	0.9984	0.27	7.3	0.016
38	BDE 182	$y=949880x-1039300$	0.9999	0.09	10.4	0.008
39	BDE 190	$y=345420x-573540$	0.9976	0.61	12.3	0.023

3.4 加标回收率实验

在5 g海洋沉积物样品中分别添加浓度为100~250 μg/L(因混合标准样品中39种PBDEs的浓度不同)的混合标准溶液50和75 μL,使沉积物样品中的39种化合物浓度为1.0~2.50 μg/kg和15~3.75 μg/kg,按上述提取、净化和检测步骤,每个样品重复测定3次,不同添加水平下的加标回收率和相对标准偏差($n=3$)结果见表2。

表2 39种1~7溴PBDEs在海洋沉积物中的加标回收率(%, $n=3$)

Table 2 Percentage of recovery of 39 PBDE congeners, from mono-to hepta-brominated in sediment

化合物 Compound	加入量 Spiked 1.0~2.50 μg/kg		加入量 Spiked 15~3.75 μg/kg		化合物 Compound	加入量 Spiked 1.0~2.50 μg/kg		加入量 Spiked 15~3.75 μg/kg	
	回收率 Recovery	RSD (%)	回收率 Recovery	RSD (%)		回收率 Recovery	RSD (%)	回收率 Recovery	RSD (%)
BDE 1	69.73	12.6	83.37	11.2	BDE 66	82.22	1.17	80.87	11.7
BDE 2	71.24	14.9	88.05	9.81	BDE 71	73.16	13.5	88.55	10.9
BDE 3	69.82	7.29	77.41	15.0	BDE 75	72.71	9.97	96.63	0.77
BDE 8	71.38	15.1	88.40	9.27	BDE 77	78.22	13.7	94.94	10.2
BDE 7	74.67	13.6	90.54	11.1	BDE 85	86.19	3.97	91.17	10.7
BDE 10	71.24	9.49	94.02	13.0	BDE 99	75.97	16.7	96.29	12.5
BDE 11	71.11	9.75	81.65	9.60	BDE 100	70.58	11.9	96.48	12.6
BDE 12	72.44	17.8	93.26	10.7	BDE 116	78.61	14.3	96.25	11.7
BDE 13	71.96	13.7	74.27	11.6	BDE 118	77.54	15.9	97.19	11.4
BDE 15	73.51	15.4	91.52	10.4	BDE 119	75.29	9.40	114.80	15.7
BDE 17	69.87	13.5	84.58	11.6	BDE 126	86.28	1.29	87.87	12.1
BDE 25	72.67	16.6	92.03	9.35	BDE 138	85.18	19.4	112.25	14.8
BDE 33	71.73	11.3	86.04	10.8	BDE 153	79.16	11.3	92.92	14.0
BDE 28	66.18	11.6	92.72	10.7	BDE 154	83.33	8.24	93.23	14.2

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

续表 2(Continued to Table 2)

化合物 Compound	加入量 Spiked 1.0 ~ 2.50 μg/kg		加入量 Spiked 15 ~ 3.75 μg/kg		化合物 Compound	加入量 Spiked 1.0 ~ 2.50 μg/kg		加入量 Spiked 15 ~ 3.75 μg/kg	
	回收率 Recovery	RSD (%)	回收率 Recovery	RSD (%)		回收率 Recovery	RSD (%)	回收率 Recovery	RSD (%)
BDE 30	71.64	2.37	74.08	6.58	BDE 155	88.38	7.20	108.59	14.3
BDE 32	97.07	14.1	118.61	15.6	BDE 166	93.64	9.11	104.40	17.7
BDE 35	72.80	12.6	87.03	11.0	BDE 181	91.47	4.15	86.25	17.0
BDE 37	72.27	9.71	95.67	10.9	BDE 183	79.66	7.69	88.83	15.7
BDE 47	75.33	10.8	87.80	12.4	BDE 190	95.52	8.51	107.76	18.4
BDE 49	80.09	11.3	94.04	11.5					

从表 2 可知,不同加标浓度,加标回收率略有差别,低浓度的加标回收率为 66.2% ~ 97.1%; 高浓度的加标回收率为 66.2% ~ 97.1%; 对于低分子量化合物,加标浓度增加,其加标回收率有所增加,对于高分子量化合物,加标回收率受浓度影响较少。不同化合物的加标回收率也有较大差别,其中 BDE 3 在不同浓度下均表现较低的回收率,而 BDE 32 的加标回收率均较高。这可能与净化剂的用量有关,据 Silvia 等 [6] 研究指出,低分子量的 PBDEs 随着净化剂氧化铝的加入量的增加,加标回收率减少; 相反,高分子量的 PBDEs 随着净化剂氧化铝的加入量的增加,加标回收率增加。所以实际样品测定时,应根据样品的污染特点及污染物的成分,选择适量的净化剂。

3.5　实际样品分析结果

采用本方法对拆解电器场地附近海域 3 个不同采样点 1#, 2#, 3#的泥样进行分析,结果见表 3。1 ~ 7 溴联苯醚均有检出,主要是由于当地废旧电力容器拆解行业盛行,有机污染物通过飞灰沉降,污水进入农田灌溉系统等,造成了有机毒物对耕地土壤的严重污染,这些污染物可通过大气的干、湿沉降、地表径流作用、污水的直接排放进入近海海域,对周边近海生态系统特别是养殖环境造成影响,因此,需对该地区的样品进行更深入的研究,探讨拆解电器产生的 PBDEs 污染是否对附近海域构成风险。

表 3　海洋沉积物实际样品的分析结果

Table 3　Analytical results for real sample of sediments

序号 Number	化合物 Compound	PBDEs 浓度[a] Concentration (μg/kg)			序号 Number	化合物 Compound	PBDEs 浓度[a] Concentration (μg/kg)		
		1#	2#	3#			1#	2#	3#
1	BDE 8	0.13	0.11	0.11	11	BDE 47	0.25	ND	ND
2	BDE 11	0.15	0.14	0.14	12	BDE 49	ND	ND	0.24
3	BDE 12	0.13	ND[b]	0.11	13	BDE 66	0.15	0.15	0.13
4	BDE 17	0.12	ND	0.00	14	BDE 71	0.25	ND	0.60
5	BDE 25	0.12	0.12	0.13	15	BDE 75	ND	ND	0.24
6	BDE 28	0.11	0.12	0.12	16	BDE 99	0.18	ND	0.17
7	BDE 32	0.17	0.14	0.16	17	BDE 100	ND	ND	ND
8	BDE 33	0.15	0.11	0.12	18	BDE 119	0.36	0.25	0.71
9	BDE 35	0.14	0.14	0.12	19	BDE 181	0.07	0.67	ND
10	BDE 37	0.15	ND	0.15	20				

注(note): a. 海洋沉积物中的 PBDEs 浓度按干燥品计算(The concentrations of PBDEs in sediments were calculated according to dry weight); b. ND: 未检出(Not detected) 。

References

1 Pöhlein M, Bertran R U, Wolf M, van Eldik R. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1203(2): 217 ~ 228

2 Cheung K C, Zheng J S, Leung H M, Wong M H. *Chemosphere*, **2008**, 70(9): 1707 ~ 1720

3 Kelly B C, Ikonomou M G, Blair J D, Gobas F A. *Sci. Total Environ*, **2008**, 401(1-3): 60 ~ 72

4 Li Yin-Ming(李英明), Jiang Gui-Bin(江桂斌), Wang Ya(王 亚), Wang Pu(王 璞), Zhang Qin-Hua(张庆华). *Science In Chinapress*(科学通报), **2008**, 53(2): 165 ~ 171

5 Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan M S. *Chemosphere*, **2008**, 73(11): 1799 ~ 1804

6 Moon H B, Kannan K, Choi M, Choi H G. *Marine Pollution Bulletin*, **2007**, 54(9): 1402 ~ 1412

7 S nchez-Brunete C, Miguel E, Tadeo J L. *Talanta*, **2006**, 70(5): 1051 ~ 1056

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

8 Fernández-González V, Concha-Graña E, Muniategui-Lorenzo S, López-Mahía P, Prada-Rodríguez D. *Talanta*, **2008**, 74(5): 1096 ~ 1103
9 Jhong Y J, Ding W H. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2008**, 55(2): 335 ~ 344
10 Ran Y, Sun K, Ma X, Wang G, Grathwohl P, Zeng E Y. *Environmental Pollution*, **2007**, 148(2): 529 ~ 538
11 Vilaplana F, Karlsson P, Ribes-Greus A, Ivarsson P, Karlsson S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 4(1196-1197): 139 ~ 146
12 Qu Wei-Yue(屈伟月), Bi Xin-Hui(毕新慧), Sheng Guo-Ying(盛国英), Lu Shao-You(陆少游), Fu Jia-Mo(傅家谟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(7): 1015 ~ 1017
13 Lacorte S, Guillamon M. *Chemosphere*, **2008**, 73(1): 70 ~ 75
14 Lagalante A F, Oswald T D. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391(6): 2249 ~ 2256
15 Yen J H, Liao W C, Chen W C, Wang Y S. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165(1-3): 518 ~ 524
16 Silvia L, Míriam, G. *Chemosphere*, **2008**, 73: 70 ~ 75
17 Liu Yin-Ping(刘印平), Dai Peng(代 澎), Li Jing-Guang(李敬光), Zhang Lei(张 磊), Zhao Yun-Feng(赵云峰), Wu Yong-Ning(吴永宁), Zhu Ling-Yan(祝凌燕). *Chinese Journal of Chromatography*(色谱), **2008**, 12(6): 687 ~ 691
18 Lin Zhu-Guang(林竹光), Zhang Li-Li(张莉莉), Sun Ruo-Nan(孙若男), Zou Xi-Mei(邹西梅), Peng Shu-Nv(彭淑女), Jiang Wen-Jing(蒋文静). *Journal Of Analytical Science*(分析科学学报), **2008**, 24(5): 512 ~ 516
19 Binelli A, Sarkar S K, Chatterjee M, Riva C, Parolini M, Bhattacharya B D, Bhattacharya A K, Satpathy K K. *Marine Pollution Bulletin*, **2007**, 54(8): 1220 ~ 1229
20 Moon H B, Kannan K, Lee S J, Choi M. *Chemosphere*, **2007**, 66(2): 243 ~ 251
21 Luo Q, Cai Z W, Wong M H. *Science of the Total Environment*, **2007**, 383(1-3): 115 ~ 127
22 Shen Wei-Jian(沈伟健), Xu Jin-Zhong(徐锦忠), Zhao Zeng-Yun(赵增运), Ding Tao(丁 涛), Jiang Yuan(蒋 原), Chu Xiao-Gang(储晓刚), Shen Chong-Yu(沈崇钰). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(5): 663 ~ 667

Determination of 39 Polybrominated Diphenyl Ethers in Coastal Sediments by Ultrasonic Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

JIANG Jin-Hua*[1], CHEN Tao[2]
[1](*Department of Environmental Engineering*, *Taizhou College*, *Linhai* 317000)
[2](*Environment Monitoring Center of Taizhou*, *Jiaojiang* 318000)

Abstract A method was developed for the determination of 39 polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) from mono- to hepta-brominated in coastal sediment by gas chromatography/mass spectrometry. The sample was extracted with a solution of dichloromethane: n-hexane(1:1, *V/V*), followed by ultrasonic extraction for 60 min at 25 ℃. The clean-up step was optimized using silica gel and alumina. The detection limit of the method was in the range of 0.003 – 0.10 μg/kg. The results indicate that the average recovery of the internal standard was from 66.2% to 118.6%. The relative standard deviation RSD(%) was from 0.8 % to 18.2%. The method for the detection of 39 PBDE congeners in coastal sediment was sensitive, high reproducible with satisfactory recoveries.

Keywords Coastal sediments, polybrominated diphenyl ethers, ultrasonic extraction, gas chromatography/mass spectrometry

(Received17 June 2009; accepted 30 June 2009)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net