环境样品中三种新型溴代阻燃剂的分析测定*

马云娟^{1,2} 陈社军¹ 罗孝俊¹ 张秀蓝^{1,2} 史 天^{1,2} 麦碧娴^{1**}

(1 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广州, 510640,2 中国科学院研究生院,北京, 100049)

摘 要 采用索氏抽提、多层硅胶氧化铝柱分离净化和气相色谱质谱联用仪(GC-E IMS和 GC-ECN IM S)分 别对沉积物及土壤样品中的十溴二苯基乙烷(DBDPE),四溴双酚 A 双 (2,3-二溴烯丙基)醚(TBBPA-DB-PE),1,2-双(2,4,6三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)3种新型溴代阻燃剂进行了定性和定量分析,并建立了环境 样品中这3种新型溴代阻燃剂的检测方法.在3个流程空白中,所有目标物都低于检出限;加标空白中目 标化合物 DBDPE,TBBPA-DBPE,BTBPE的回收率分别为74.8% - 82.5%,88.9% - 100.7%,86.7% -102.3%.方法检出限分别为1ng*g⁻¹,0.4ng*g⁻¹和0.1ng*g⁻¹.DBDPE,TBBPA-DBPE,BTBPE在沉积物 和土壤样品中测定结果的相对标准偏差分别为16.2%,0.045%,0.05.1%.方法具有较低的方法检出限, 较好的回收率和重复性,适用于一般环境样品中新型溴代阻燃剂的分析和检测.

关键词 溴代阻燃剂 (BFR), 十溴二苯基乙烷 (DBDPE), 四溴双酚 A 双 (2, 3-二溴烯丙基)醚 (TBBPA-DB-PE), 1, 2-双 (2, 4, 6三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE), 气相色谱-质谱.

多溴联苯醚 (PBDE s)是一类被广泛使用的溴系阻燃剂 (BFR s)^[1-4].但是,由于它们在环境中的 持久性、生物富集性和毒性,PBDE s相继在欧盟、美国和中国等许多地区禁止或限制使用^[2-5].对多 溴联苯醚阻燃剂的禁止使得一些新型的 BFR s逐渐被大量生产和使用^[6].例如,美国大湖化学公司宣 布将使用 1,2-双 (2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (BTBPE)替代八溴联苯醚^[6];美国雅宝公司以十溴二苯基 乙烷 (DBDPE)替代十溴二苯醚,DBDPE 在我国自 2005年投产以后,产量迅速增加,年均增幅达 80%^[7].四溴双酚 A 双 (2,3-二溴烯丙基)醚 (TBBPA-DBPE),又称八溴醚,在我国使用也很广泛^[8], 和八溴联苯醚用途较为相似.但是目前对环境中的这些新型的溴代阻燃剂研究的不多,特别是对于环 境中的 TBBPA-DBPE,目前尚未见报道.

本研究采用气相色谱质谱联用仪 (GC-MS)对环境样品 (土壤和沉积物)中的 DBDPE, TBBPA-DB-PE和 BTBPE进行定性和定量分析,建立它们的在环境样品中的分析检测方法.

1 实验方法

1.1 实验试剂

丙酮、正己烷、二氯甲烷均为分析纯,全玻璃系统蒸馏后使用.硅胶 (80—100目)和中性氧化铝 (100—200目)分别用丙酮 /二氯甲烷 (1:1)混合溶剂抽提 48h,真空干燥后,分别于 180℃, 250℃活 化 12h,加入 3% 去离子水平衡过夜后于正己烷中保存.

标准物质: DBDPE和 TBBPA-DBPE标准物质均为工业品, TBBPA-DBPE和 DBDPE分别溶于甲苯 / 异辛烷(体积比, 1:1)混合液和丙酮 四氢呋喃 伊苯(体积比, 2:35)混合液中.BTBPE购自加拿大 Web lington实验室.回收率指示物¹³ C₁₂-PCB141和¹³ C₁₂-BDE209购自美国 Cambridge Isotope实验室, CDE99 (2,2′,4,4′,5-五氯联苯醚)购于 Wellington实验室.内标 BDE128购于美国 Accustandards公司.

1.2 样品处理

沉积物或土壤样品冷冻干燥 24h, 然后研磨、过筛 (75目), 储存在棕色瓶内, 避光保存.称取 10g左右样品, 用 200m l等体积混合的丙酮 征己烷混合溶剂对样品进行索氏抽提 48h, 抽提前在样品

2009年1月14日收稿.

金 (No. 40821003)资助项目. * * 通讯联系人, E-mail nancyma@ gg. ac. cn

^{*} 国家自然科学基金重点课题 (No. 40632012)、国家杰出青年科学基金 (No. 40525012)和国家自然科学基金创新研究群体科学基

中加入回收率指示物¹³ C₁₂-PCB141(40ng),¹³ C₁₂-BDE209(100ng), CDE99(40ng),并在圆底烧瓶中加入铜片用于脱硫.抽提液旋转蒸发浓缩至 1-2ml 然后转移至 50ml梨形瓶中,加入 10ml正己烷进行溶剂转换,再旋转蒸发至 1-2ml 提取液经多层硅胶氧化铝复合柱(自下而上: 6cm氧化铝、1cm中性硅胶、5cm 25%碱性硅胶、1cm中性硅胶, 8cm 44%酸性硅胶)进行净化和分离.用 75ml(1:1)的正己烷 仁氯甲烷淋洗,洗脱液蒸发浓缩至约 1ml 转入 1.8ml小瓶中(Wheaton, US),氮吹、用正己烷定容至 200^µl 仪器分析前添加内标物 BDE128(40ng).

1.3 分析方法

目标化合物的定性采用 Agilent GC-MS 6890/5975B 电子轰击电离 (EI) 全扫描模式进行, TBB-PA-DBPE化合物的鉴定同时采用 Shinadzu GC-MS QP2010负化学电离(ECNI)全扫描模式分析.定性 分析的仪器条件为: DB-5HT 色谱柱($15m \times 0.25mm \times 0.10^{4}m$, &W Scientific).柱始温 110°C 保持 5m in,以 20°C•m in⁻¹程序升温至 200°C保持 4.5m in,最后 10°C•m in⁻¹升至 310°C,保持 20m in.载气为 高纯氮,柱流速为 1.5m ŀm in⁻¹;离子源温度 260°C,界面温度 300°C;进样量 141 无分流进样.ECN I 模式分析,用甲烷作为反应气,其它条件与 EI分析相同.

污染物的定量分析采用 Shim adzu GC-M S Q P2010, 负化学电离、选择离子模式检测 . 3个目标化合物的扫描离子均为 m /z 79和 81; 回收率指示物 CDE99为扫描离子为 m /z 342和 344¹³ C₁₂-PCB141为 372, 374, 376,¹³ C₁₂-BDE209为 m /z 494. 6和 496. 6.

2 目标化合物的定性分析

最近 K ierk egaard和 H oh等人已经对 DBDPE和 BTBPE 化合物做了鉴定^[6,7],也证实了它们在环境 样品中的存在.对 TBBPA-D BPE 标准物 (工业品)和土壤样品分别采用 GC-E HM S (电子轰击电离)和 GC-ECN HM S (负化学电离)进行全扫描分析,质谱图如图 1所示.



图 1 TBBPA-DBPE的标准物(A1, B1)和土壤样品(A2, B2)的 EI(A)和 ECN I(B)模式质谱图 Fig. 1 Mass spectra of TBBPA-DBPE in standard sample(A1 and B1) and soil sample(A2 and B2) in EI(A) and ECN I(B) modes

在 E I模式下 (A), 丰度最高的离子峰 (最主要的碎片)为 m /z 491, 489, 487和 493, 对应的是 TBBPA-DBPE (M = 944) 裂解产生的 $[C_{12}H_{11}B \Omega_4]^+$ (M_1) 碎片; 其它主要离子峰 m /z 383, 360, 689, 704等是该碎片脱掉不同程度的溴原子、烷基以及氧原子形成的碎片离子峰 .ECN I模式下 (B), © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 丰度最高的离子为 m/z79和 81, 对应的是 [Br] 离子峰; m/z160和 161, 对应的是 [HBp], 这 与我们以前 PBDEs的结果是一致的. 其他的离子碎片主要集中在 m/z213, 251, 291和 330等, 这是 两个最主要的离子碎片 $[C_{12}H_{11}B_{04}]$ (M₁) 和 $[C_{9}H_{5}B_{14}O]$ (M₂) 脱掉不同程度的溴原子形成 的 . EI和 ECN I模式下的质谱图都提供了 TBBPA-DBPE 结构信息 ("指纹"), 给样品的定性提供了保 证; 比较而言, EI的质谱信息更为丰富, 更适合化合物的鉴定分析. 但是, 在这两种电离模式下我 们都没有发现 TBBPA-DBPE的分子离子峰, 可能是由于分子发生了热裂解反应.

3 目标化合物的定量分析

虽然 EI模式的质谱图给样品的鉴定提供了更丰富的信息,但 ECN I具有更高的灵敏度和选择性, 更适合分析含电负性强元素的化合物,比如含溴、含氯化合物.因此,我们主要在 ECN I模式下对样 品中 TBBPA-DBPE, DBDPE和 BTBPE进行定量分析.

仪器检出限定义为 3倍信噪比 (S/N > 3)时的进样浓度. 仪器检出限由连续进 3针极低浓度标样 获得. 在进样量 1^µ1的情况下, DBDPE, TBBPA-DBPA 和 BTBPE 的仪器检出限分别为 50ng• m Γ^1 , 20ng• m Γ^1 和 5ng• m Γ^1 . 方法检出限一般为方法空白的 10倍标准偏差或 5倍信噪比. 我们采用 5倍 信噪比作为方法检出限, 以 10g干重沉积物、定容体积 200^µ1为基准, DBDPE, TBBPA-DBPA 和 BT-BPE和的方法检出限分别为 1ng• g⁻¹, 0. 4ng• g⁻¹及 0. 1ng• g⁻¹. 回收率及相对标准偏差见表 1. 3个 方法空白中, DBDPE, TBBPA-DBPA, BTBPE 均未检出. 加标空白 DBDPE, TBBPA-DBPE, BTBPE 的 回收率在 74. 8% -102. 3% 之间, 相对标准偏差均小于 10%, 显示出较好的回收率和重复性.

Table 1	Recoveries, limit of detection (LOD)	and relat	ive standard deviati	ons (RSD) o	of spiked blanks
目标物	检出限 /ng• g ⁻¹		回收率 /%		相对标准偏差 /%
D BD PE	1. 0	79. 3	74. 8	82. 5	3. 87
TBBPA-DBPE	0. 4	88. 9	100.7	89.4	6. 67
BTBPE	0.1	86.7	102.3	89.2	8 38

表 1 空白加标的回收率、相对标准偏差和检出限

4 实际样品分析

对东江、珠江沉积物和广州郊区农田土壤中的 DBDPE, TBBPA-DBPE, BTBPE 进行了分析, 3种 回收率指示物¹³ C₁₂-PCB141, CDE99, ¹³ C₁₂-BDE209 的回 收率分别为 79.5% ±11.2%, 94.6% ± 11.5%, 76.4% ±13.7%.3个采样地的样品都被分为 3个平行样分别同时处理来评价样品分析的平行性, 检测结果列于表 2中.实验结果表明,方法具有较好的重复性; 绝大部分目标物的相对标准偏差(RSD)在 10% 以内.但是,也可以看出,相对于其它化合物,DBDPE 在东江的沉积物样品中的重复性较差,其中 1个样品里 DBDPE 的检测结果明显高于其它 2个平行样品,RSD达到 35.6%.这说明,对该化合物的分析方法还有进一步提高的必要.另外,我们对样品中 DBDPE 和 TBBPA-DBPE 的定量采用的是工业品,虽然纯度很高,但更准确的定量还需采用标准样品.

Table 2 Analytical lesult in duplicate sediment and soft samples												
目标物 一	含量 /ng• g ⁻¹		PSD M	含量 /ng• g ⁻¹		PSD ///	含量 /ng• g ⁻¹		PSD M			
	Z1	Z2	Z3	1030770	D 1	D2	D3	N 5D 770	G1	G2	G3	R3D770
D BD PE	36.09	34.35	43.11	12. 25	209.5	177.8	340. 8	35.60	9. 24	9.41	9.40	1. 02
TBBPA-DBPE	193. 0	227.1	225. 2	8 90	190.7	197.7	193. 2	1. 62	15.50	16.55	17.50	4. 67
BTBPE	1.43	1. 58	1. 59	5 68	5. 03	4.49	4.56	6. 29	0. 181	0. 178	0. 175	1. 52

表 2 沉积物和土壤样品的分析结果的平行性

综上所述,实验结果表明,该方法具有较低的方法检出限,较好的回收率和良好的重复性,本研 究方法适合用于分析和检测环境样品中的一些新型的溴代阻燃剂污染物.

28卷

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献

- [1] Wilford BH, Shoeib M, Hamer T et al, Polybrom inated D iphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada Implications for sources and exposure Environmental Science & Technology, 2005, 39: 7027-7035
- [2] Bimbaum I, Sstaskal D F, Brom inated Flame Retardants Cause for Concern? Environmental Health Perspectives 2004, 112:9-17
- [3] Moon H B, Kannan K, Choi M et al, Polybrum inated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Marine Sediments from Industrialized Bays of Korea Marine Pollution Bulletin, 2007, 54: 1402-1412
- [4] 欧育湘,韩廷解, 溴系阻燃剂与环境保护及人类健康. 塑料助剂, 2005, (5):1-4
- [5] Chen S J Luo X J Lin Z et al, Time Trends of Polybrom inated D iph enyl Ethers in Sed in ent Cores from the Pearl R iver E stuary, South China Environmental Science & Technology, 2007, 41: 5595-5600
- [6] Hoh E, Zhu L Yhites R A, Novel Flame Retardants, 1, 2-B is (2, 4, 6-tribrom ophenoxy) ethan e and 2, 3, 4, 5, 6-Pentab rum oe thy ben zen e in United States Environmental Samples *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 2472–2477
- [7] Kiesk ega ard A, Bjork lund J Friden U, Iden tification of the Fkm e R etardant D ecab rom od iphenyl E thane in the Environmental Science & Technology, 2004, 38 3247-3253
- [8] 陈玉琴,张志德,耿玉敏等,含溴阻燃剂的现状及发展前景.化学工程师,1998,(2):33-35

DETERM INATION OF THREE NOVEL BROM INATED FLAME RETARDANTS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

 $\begin{array}{ccc} MA & Yun-ju an^{1 \ 2} & CHEN \ She-jun^{1} & LUO \ X \ iao-jun^{1} & ZHANG \ X \ iu-lan^{1 \ 2} \\ & SHI \ T \ ian^{1 \ 2} & MAIB \ i=x \ ian^{1} \end{array}$

(1 State Key Laboratory of Organic Geochem istry, Guangzhou Institute of Geochem istry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China 2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT

Three novel brom in ated flame retardants (BFR s), decabrom odiphenyl ethane (DBDPE), tetrabrom obisphenol A bis (2, 3-dibrom opropyl ether) (TBBPA-DBPE) and 1, 2-bis (2, 4, 6-tribrom ophenoxy) ethane (BTBPE) in soil and sediment samples, were identified and quantified. The method was based on Soxhlet extraction, multilayer silica and a lum ina column for clean-up, and subsequent analysis by GC-MS using both electron ionization (E1) and electron capture negative ionization (ECN I) modes. The target compounds were under the limit of detection in the procedural blanks and their recoveries were in the range of 74.8% – 82.5%, 88.9% – 100.7% and 86.7% – 102.3% for DBDPE, TBBPA-DBPE, and BTBPE in the spike blanks, respectively. The average relative standard deviations (RSD) for the repeatability of analysis of soil and sediment samples were 16.29%, 0.045% and 0.051% for DBDPE, TBBPA-DBPE and BTBPE, respectively. Our results showed that the methods we adopted were certified for the analysis of the emerging novelBFRs in the environment

Keywords BFR, DBDPE, TBBPA-DBPE, BTBPE, GG-MS.