

文章编号: 1006-6144(2008)04-0414-03

# 土壤中痕量六溴环十二烷的超高效液相色谱/质谱联用分析

潘荷芳<sup>\*1</sup>, 惠 阳<sup>2</sup>, 王 静<sup>1</sup>, 张晓岭<sup>2</sup>, 徐 盈<sup>2</sup>

(1. 浙江省环境监测中心, 杭州 310012; 2. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

**摘 要:**报道了土壤样品中痕量六溴环十二烷(HBCDs)的超高效液相气谱/质谱联用分析方法(UPLC/MS)。结果表明,该方法在 9 min 内即可完成 -HBCD、-HBCD 和 -HBCD 3 种同分异构体的分离,回收率为 79.3%~109.9%,在 2.5~150 ng/mL 范围内具有较好的线性, $R^2$  为 0.991~0.998; -HBCD、-HBCD、-HBCD 的检出限分别为 20 pg、45 pg 和 15 pg。

**关键词:**六溴环十二烷(HBCDs); 土壤; 超高效液相色谱/质谱

**中图分类号:** O657.63

**文献标识码:** A

溴代阻燃剂(Brominated Flame Retardants, BFRs)是世界上消费量最大的卤素有机阻燃剂,主要用于印刷电路板、塑料、涂层、电线电缆及树脂类电子元件中。目前正在使用的溴代阻燃剂约有 75 种,其中最主要的是十溴二苯醚(DBDPO)、四溴双酚 A(TBBPA)和六溴环十二烷(HBCDs)<sup>[1]</sup>。HBCDs 是一种立体异构体的混合物,通常以 -HBCD 为主(约占混合物总量的 78%左右),同时还含有少量 -HBCD 和 -HBCD。研究表明,HBCD 能导致大鼠甲状腺增生、血清甲状腺激素浓度下降、卵子发育抑制、脂肪变性;肝脏重量增加、肝组织病理学改变显著<sup>[2-5]</sup>。同时 HBCD 普遍存在于环境中,生长在格兰陵(Greenland)和斯瓦尔巴特群岛(Svalbard)的北极熊、海鸟及海豹身上均可检测到 HBCDs<sup>[6,7]</sup>。因此,有必要建立快速、有效的环境样品中痕量 HBCDs 的检测方法。

超高效液相色谱是近年来色谱技术的新发展,色谱柱采用 1.7  $\mu\text{m}$  的填料,可极大地提高分离效率,缩短分离时间。本文建立了土壤样品中 HBCDs 的超高效液相色谱/质谱(UPLC/MS)法,并利用该方法检测了我国电子废弃物拆解场地土壤中的 HBCDs 浓度。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Waters Acquity<sup>TM</sup>/Premier 超高效液相色谱/质谱(UPLC/MS)联用仪(美国,沃特斯公司)。

色谱条件:色谱柱:Acquity UPLC BEH C18 column (50  $\times$  2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相:A:20%乙腈 80%甲醇,B:10 mmol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$  的水溶液。柱温:45  $^\circ\text{C}$ , 进样口温度:25  $^\circ\text{C}$ ; 进样量:20  $\mu\text{L}$ ; 流速:0.25 mL/min。梯度洗脱程序:从 50%A, 50%B 开始,在 9 min 内匀速变为 90%A, 10%B; 13 min 时变为 100%A。

质谱条件:选择离子检测,ESI<sup>-</sup>,HBCDs 的特征离子为  $[\text{M}-\text{H}]^-$  640.6; 毛细管电压 3.00 kV; 锥孔电压 15 V; 离子源温度 100  $^\circ\text{C}$ ; 脱溶剂气温度 160  $^\circ\text{C}$ ; 脱溶剂气流速 400 L/h; 锥孔气流量 50 L/h。

### 1.2 标准样品与试剂

六溴环十二烷(HBCDs)的 -HBCD、-HBCD 和 -HBCD 标样,均购自美国 Accustandard 公司; 甲醇和乙腈均为色谱纯,购自美国 TEDIA 公司; 正己烷和二氯甲烷为农残级,购自美国 J. T. Baker 公司。硅胶:ICN Silica 100-200 Active 60 A(德国,ICN Biomedicals GmbH); 活性氧化铝:ICN Alumina B Super I

收稿日期: 2007-10-16      修回日期: 2007-12-13

基金项目:浙江省重大科技专项(No. 2006C13060)

\*通讯联系人:潘荷芳,女,高级工程师,主要研究方向为持久性有机污染物的环境分析化学。

(德国, ICN Biomedicals GmbH)。

### 1.3 混合标准溶液的配制

分别移取  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 标准溶液各 15  $\mu$ L 于带刻度的棕色样品瓶中,充分摇匀,配成 1  $\mu$ g/mL 的 HBCDs 混合标准溶液。使用时逐级稀释至所需浓度。

### 1.4 样品前处理

准确称取 5.000 g 样品放入纯净滤纸筒内,加入 220 mL 正己烷-丙酮,(1:1, V/V),索氏提取 24 h,溶剂回流速度控制在每秒 2 滴左右;将提取液旋转浓缩至 5 mL 左右。制备固相净化柱:由上至下依次填充 2 g 无水硫酸钠、2 g 活性硅胶、15 g 30% 酸化硅胶、4 g 活性硅胶、5 g 活性氧化铝和 2 g 无水硫酸钠。用 80 mL 正己烷对柱子预淋洗,然后将浓缩液通过固相净化柱,加入 150 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, V/V)洗脱,收集洗脱液并用旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,再用氮吹仪缓缓吹至近干,加 50  $\mu$ L 乙腈定容,用于液质联用分析<sup>[8,9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HBCDs 的总离子流色谱分离图

按照 1.1 中的仪器分析条件对 HBCDs 标准溶液进行分离,总离子流图见图 1,按照保留时间先后依次为  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD。该方法在 9 min 内即可对 3 种 HBCDs 同分异构体进行很好的分离,而传统的液相色谱则需要 30 min。

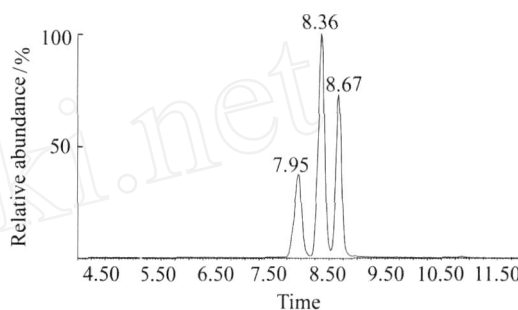


图1 HBCDs 总离子流色谱分离图  
Fig.1 Total ion chromatogram of HBCDs

### 2.2 线性范围与检出限

将 HBCDs 标准溶液配成不同浓度的工作浓度,按照 1.1 中的仪器分析条件,采用选择离子 (SIM) 方式进行分析。回归分析结果表明,目标化合物在 2.5 ~ 150 ng/mL 范围内具有较好的线性,  $R^2$  为 0.991 ~ 0.998;  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD 的检出限分别为:20 pg、45 pg 和 15 pg(以绝对进样量计)。

### 2.3 分析方法评价

为了评估整个分析方法的可行性,向标准参考底泥 (US Department of Commerce National Bureau of standards GAITHERSBURG, MD, 200 目) 中添加最终浓度为 10 ng/g 的  $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的混合标样。称取 0.5 g 加标土壤样品对 HBCDs 的回收率、分析精密度等指标进行考察。对土壤样品进行了标准添加回收实验,土壤样品标准添加回收率为 79.3% ~ 109.9% (见表 1)。向 7 份标准参考底泥 (US Department of Commerce National Bureau of standards GAITHERSBURG, MD, 200 目) 中添加 HBCDs 混合标样进行测定,结果见表 2。S1#、S2#、S3#、S4#、S5#、S6#、S7# 为添加 3 种 HBCDs 混合标样的土壤,浓度均为 5 ng/g。

表 1 土壤样品中 HBCDs 标准添加回收率 (n = 7)

Table 1 Recoveries of HBCDs in soil samples (n = 7)

	$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD
Recovery (%)	87.6 $\pm$ 12.5 %	79.3 $\pm$ 10.2 %	109.9 $\pm$ 13.9 %

表 2 土壤加标样品试验结果

Table 2 HBCDs concentrations in spiked soil samples

HBCDs	S1#	S2#	S3#	S4#	S5#	S6#	S7#	Average	RSD (%)
	9.9	10.3	8.7	9.2	8.9	6.6	7.8	8.8	14.3
	9.3	7.9	9.4	8.2	7.3	6.9	6.5	7.9	12.9
	8.7	12.0	11.4	12.2	11.1	12.1	9.4	11.0	12.7

## 2.4 环境样品的分析应用

为考察建立的方法在环境样品分析的可行性,对我国某地表层土壤样品进行了取样与分析。检测结果表明,该地区表层土壤检测出 HBCD<sub>s</sub>。表层土壤 -HBCD、-HBCD 的平均值分别为 28.99 pg/g、32.35 pg/g, -HBCD 未检出。该检测数据与欧洲的土壤 -HBCD、-HBCD 的浓度(18~28 ×10<sup>3</sup> pg/g、41~109 ×10<sup>3</sup> pg/g)<sup>[9]</sup>相比较明显偏低,欧洲使用 HBCD<sub>s</sub> 已经有很长的时间,并且使用量较大,而我国的 HBCD<sub>s</sub> 使用年限较短,使用量与欧洲相比亦明显偏低。HBCD<sub>s</sub> 通常以 -HBCD 为主(约占混合物总量的 78%左右),与 -HBCD、-HBCD 的比值为 3:1,欧洲土壤的 HBCD<sub>s</sub> 数据显示,-HBCD 与 -HBCD、-HBCD 的比值仍为 3:1,而我国土壤中 -HBCD 与 -HBCD、-HBCD 的比值却为 1:1,其原因有待进一步深入研究。

## 参考文献:

- [1] JIANG Yu-qi(姜玉起). Chemical technology economy(化工技术经济)[J],2006,24(9):14.
- [2] Morf L S,Tremp J,Gloor R,Huber Y,Stengele M,Zenegg M. Environ. Sci. Technol. [J],2005,39:8691.
- [3] Zellere H,Kirsch P. Hexabromocyclododecane:28-day Feeding Trials with Rats[R]. Mattawan: KEMI,2002.
- [4] Chengelis C P. A 28-day Repeated Dose Oral Toxicity Study of HBCD<sub>s</sub> in Rate. [R]. Ashland,OH,USA:Wil Research Laboratories,1997.
- [5] Chengelis C P. A 90-day Ora(gavage) Toxicity Study of HBCD<sub>s</sub> in Rate. [R]. Ashland,OH,USA:Wil Research Laboratories,2001.
- [6] Morris S,Allchin C R,Zegers B N,Haftka J J H,Boon J P,Belpaire C,Leonards P E G, Van Leeuwen S P J,Boer J. Environ. Sci. Technol. [J],2004,38(21):5497.
- [7] Leonards P,Vethaak D,Brandsma S,Kwadik C,Micic D,Jol J,Schout P,Boer J. Species Specific Accumulation and Bio-transformation of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hesabromocyclododecane in Two Dutch Food Chains[R]. Toronto,Canada:Proceedings of the Third International Workshop on Brominated Flame Retardants BFR,2004.
- [8] Morris S,Bersuder P,Allchin C R,Zegers B,Boon J P,Leonards P E G,Boer J. Trends in Analytical Chemistry[J],2006,25(4):343.
- [9] Marvin C H,Tomy G T,Alaee M,Mainnis G. Chemosphere[J],2006,64:268.

# Analysis of Trace HBCD<sub>s</sub> in Soil by Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

PAN He-fang<sup>\*1</sup>, HUI Yang<sup>2</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-ling<sup>2</sup>, XU Ying<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Province Invironmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012;

2. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Science, Wuhan 430072)

**Abstract:** An analytical method has been developed for the determination of hexabromocyclododecanes (HBCD<sub>s</sub>) in soil by ultra performance liquid chromatography with mass spectrometry (UPLC/MS). The three HBCD<sub>s</sub> (-HBCD, -HBCD and -HBCD) were separated in 9 min. The recoveries of the three HBCD<sub>s</sub> were 79.3%~109.9%, and the method showed good linearity in HBCD<sub>s</sub> concentrations of 2.5~150 ng/mL with the correlation coefficient of 0.991~0.998. The detection limits of -HBCD, -HBCD and -HBCD were 20 pg, 45 pg and 15 pg, respectively.

**Key words:** HBCD<sub>s</sub>; Soil; UPLC/MS