

LC-MS/MS 法测定土壤中的 3 种六溴环十二烷异构体

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中的 3 种六溴环十二烷 (HBCD) 异构体的方法。样品经加速溶剂萃取, 超高效液相色谱 LC-30A 分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 内标法进行定量分析。3 中 HBCD 非对映异构体在 0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.9997; 对 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 7 次进样, 2 个浓度标准品的峰面积相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%, 仪器精密密度良好; 参照标准 HJ168 进行检出限测试, 3 个组分的检出限分别为 1.3、1.2、1.4 ng/kg , 定量限分别为 5.0、4.8、5.6 ng/kg 。

关键词: 六溴环十二烷 土壤 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 是除十溴联苯醚、四溴双酚 A 之外的世界第三大阻燃剂产品。HBCD 为添加型阻燃剂, 易从产品中释放进入环境, 并会在动物体脂肪组织中积累下来, 对动物体内分泌和免疫系统产生影响, 引起一系列疾病。2008 年 10 月 7 日至 8 日, 欧盟审议通过了 15 种 SVHC (高度关注的物质), 其中包括 HBCD。目前常用的检测仪器是气质联机 (GCMS) 和液质联机 (LCMS)。由于使用非极性毛细管柱难于分离 HBCD 的 3 种异构体, 而且 HBCD 在温度高于 160°C 时即发生热重排, 在 240°C

以上有脱溴降解现象, 因此气相色谱并不适于 HBCD 异构体的分离。然而目前为止, 我国暂无使用液质质方法检测土壤中 HBCD 的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定土壤中 3 种 HBCD 异构体的方法, 供相关检测人员参考。

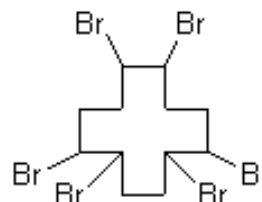


图 1 六溴环十二烷结构图

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III

(2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm)

流动相: A 相—10 mM 醋酸铵水溶液

B 相—甲醇/乙腈(1/1, v/v)

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 30°C

洗脱方式: 梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 80%, 时间程序见表 1。

表 1 HBCD 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	86
2.50	Pumps	Pump B Conc.	86
2.70	Pumps	Pump B Conc.	80
3.20	Controller	Stop	

质谱条件

离子源: ESI, 负离子模式
加热模块温度: 450°C
DL 温度: 250°C
雾化气流速: 3.0 L/min

干燥气流速: 15 L/min
离子源电压: -3.5 kV
离子源位置: 0 mm
扫描模式: 多反应监测(MRM)
驻留时间: 200 ms
延迟时间: 3 ms
MRM 参数: 见表 2。由于 3 种目标物为非对映异构体, 所以使用同一 MRM 参数。

表 2 MRM 优化参数

名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
HBCD	640.60	79.00*	24.0	16.0	30.0
		81.10	24.0	25.0	30.0
¹³ C ₁₂ -α-HBCD	652.65	79.25	24.0	17.0	29.0

注: *表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

称取 10.0 mg HBCD 用乙腈定容到 10 mL, 得到 1 mg/mL 的标准储备液, 再用乙腈逐级稀释成浓度为 50, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 μg/L 的标准工作液, 内标 ¹³C₁₂-α-HBCD 浓度为 10 μg/L, 用于制作校准曲线。

样品前处理方法如下:

称 100 g 土壤样品, 加入 100 mL 正己烷/丙酮 (3/1, v/v), 加速溶剂萃取 10 min, 提取 4 次, 合并提取液, 旋转蒸发浓缩到 2~3 mL, 甲醇定容到 10 mL。离心, 0.22 μm 滤膜过滤后进样测试。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

1 μg/L 标准样品有很好的响应, 且得到了良好的分离, 其 MRM 色谱如图 2 所示, 峰面积及 S/N 结果见表 3。

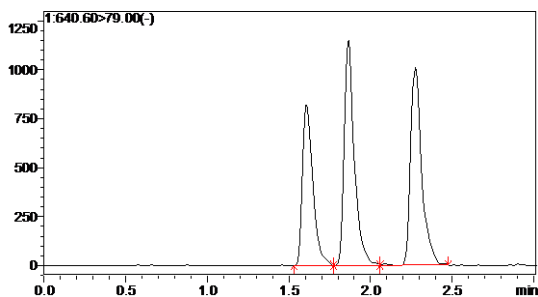


图 2 1 µg/L HBCD 标准品的 MRM 色谱图

表 3 HBCD 标准品的积分结果

名称	峰面积	S/N
α-HBCD	3652	1216.09
β-HBCD	4934	1534.15
γ-HBCD	4823	1365.77

2.2 线性关系

浓度为 50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1 µg/L 的标准溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 内标法制作校准曲线, 如图 3 所示。HBCD 在 0.1~50 µg/L 浓度范围内线性良好, 线性方程和相关系数信息见图 3。

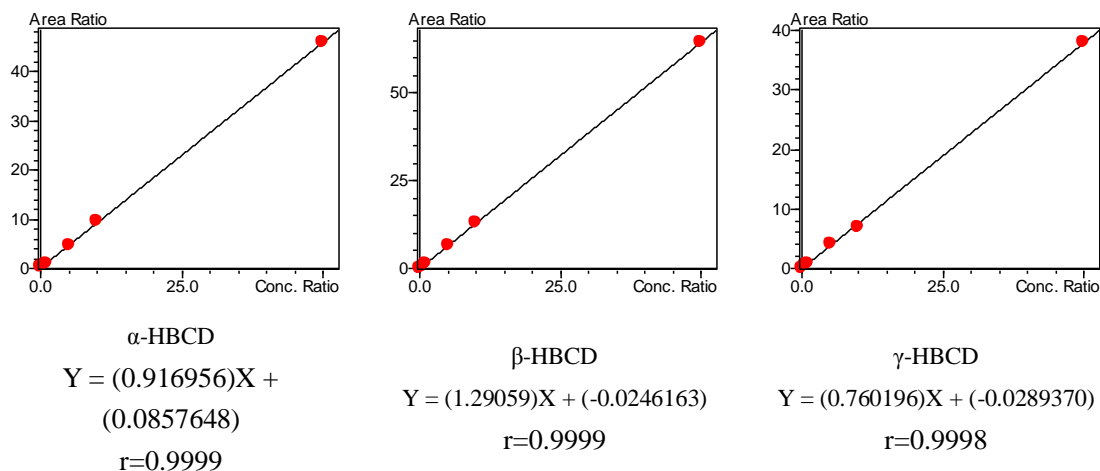


图 3 HBCD 校准曲线及线性方程信息

2.3 方法检出限和定量限

参照标准 HJ168, 将浓度为 0.1 µg/L 标准样品连续进 7 针, 结果剔除离群值后, 将测定结果计算其标准偏差 S, 此时仪器检出限 MDL=S×3.143, 以 4 倍检出限确定目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。考虑前处理方法浓缩 10 倍, 因此方法检出限可达 1.2~1.4 ng/kg, 方法定量限可达 4.8~5.6 ng/kg。

表 4 HBCD 的仪器检出限和定量限

名称	平行样/(0.1 g/L)							平均值 (g/L)	标准 偏差(S)	检出限 (g/L)	定量限 (g/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
α-HBCD	0.109	0.102	0.100	0.096	0.099	0.099	0.103	0.1010	0.0040	0.013	0.050
β-HBCD	0.092	0.094	0.099	0.094	0.101	0.092	0.101	0.0960	0.0038	0.012	0.048
γ-HBCD	0.112	0.108	0.102	0.114	0.110	0.102	0.108	0.1080	0.0045	0.014	0.056

2.4 精密度实验

考察了 0.1 µg/L 和 1 µg/L 的 HBCD 标准品 7 次进样的重复性, 结果显示, 仪器有良好的重复性:0.1 µg/L 样品 7 次进样的 RSD% 低于 4.13%; 1 µg/L 样品 7 次进样的 RSD% 低于 1.96%。

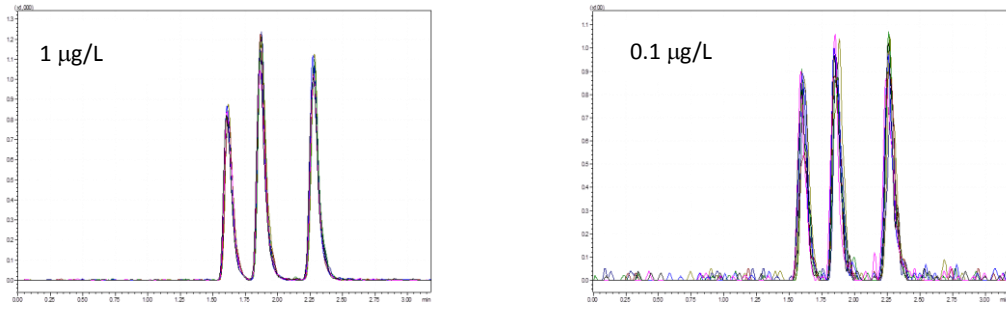


图4 HBCD 标准品 7 次进样的重叠色谱图 (左图: 1 µg/L; 右图: 0.1 µg/L)

表5 标准品峰面积重复性结果 (n=7)

No.	1 µg/L			0.1 µg/L		
	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD
1	3,630	5,106	4,919	387	425	487
2	3,572	4,859	4,718	363	431	470
3	3,660	4,924	4,825	356	454	447
4	3,616	4,983	4,823	343	430	499
5	3,538	4,934	4,654	352	463	479
6	3,700	4,825	4,740	352	424	446
7	3,652	5,028	4,698	366	462	473
RSD%	1.52	1.96	1.92	3.95	3.99	4.13

2.5 地表水样品

土壤样品按照 1.3 步骤进行处理, 进样测试, 检测到微量的 HBCD, 浓度在定量限以下, 色谱图见图 5。基质加标 0.1 µg/L 样品的色谱图见图 6。

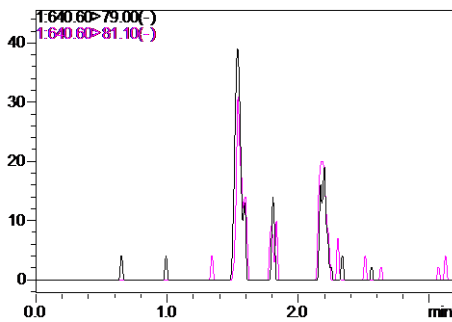


图5 土壤样品的 MRM 色谱图

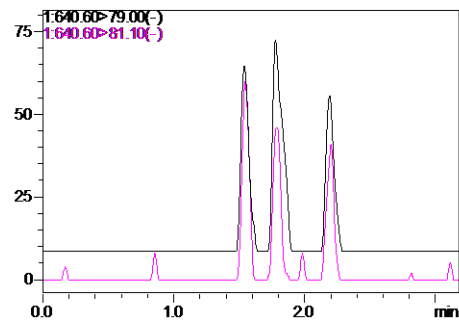


图5 土壤基质加标 0.1 µg/L 样品的 MRM 色谱图

3. 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中 3 中 HBCD 非对映异构体的方法。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的特点。3 种 HBCD 非对映异构体在 3 分钟内得到了完全分离; 方法检出限可达 1.2~1.4 ng/kg; 0.1 µg/L 和 1 µg/L 标准溶液连续 7 次进样, 峰面积的相对标准偏差分别低于 4.13% 和 1.96%。