

生活饮用水源水中多溴联苯醚的测定 气相色谱-串联质谱法

Determination of polybrominated diphenyl ethers in drinking water sources by gas chromatography-tandem mass spectrometry

2018 - 04 - 16 发布

2018 - 05 - 16 实施

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由安徽省环境监测中心站提出。

本标准由安徽省动植物检验检疫标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：安徽省环境监测中心站、安徽省检验检疫科学技术研究院。

本标准主要起草人：张付海、张敏、田丙正、胡雅琴、唐晓菲、赵彬、丁磊、戴杰、王鑫。

生活饮用水源水中多溴联苯醚的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了生活饮用水源水中多溴联苯醚（PBDEs）的气相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于城乡集中式生活饮用水和分散式生活饮用水源水中 2,4,4'-三溴联苯醚（BDE-28）、2,2',4,4'-四溴联苯醚（BDE-47）、2,2',4,4',6-五溴联苯醚（BDE-99）、2,2',4,4',5-五溴联苯醚（BDE-100）、2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚（BDE-153）、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚（BDE-154）、2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚（BDE-183）和十溴联苯醚（BDE-209）共 8 种 PBDEs 的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中 PBDEs 经固相萃取柱富集后，用乙酸乙酯、二氯甲烷洗脱，洗脱液经脱水、浓缩、浓硫酸净化后，用气相色谱-串联质谱法分离检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，实验用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

4.3 乙酸乙酯（C₄H₈O₂）：色谱纯。

4.4 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

4.5 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。在 400℃ 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.6 硫酸（H₂SO₄）：ρ（H₂SO₄）=1.84 g/ml，优级纯。

4.7 盐酸（HCl）：ρ（HCl）=1.19 g/ml。

4.8 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

4.9 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃）。

4.10 PBDEs 标准贮备液：ρ=20.0 mg/L，包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209，其中 BDE-209 的浓度为 200 mg/L，以正己烷（4.1）为溶剂。用标准物质配制，5℃ 以下密封避光保存半年。也可直接购买有证标准溶液，保存时间参见标准溶液证书的相关说明。

4.11 PBDEs 标准使用液： $\rho = 2.00 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

——将 PBDEs 标准贮备液（4.10）按需要用正己烷（4.1）稀释。标准使用液 5℃以下密封保存 3 个月。使用时恢复至室温，并摇匀。

4.12 内标贮备液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ ， ^{13}C 标记十氯联苯（ $^{13}\text{C-PCB-209}$ ）标准溶液，溶剂为异辛烷，市售有证标准物质。

4.13 内标使用液： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$ 。

——将内标贮备液（4.12）按需要用正己烷（4.1）稀释。内标使用液 5℃以下密封保存 3 个月。使用时恢复至室温，并摇匀。

4.14 盐酸（1+1）溶液：用盐酸（4.7）和实验用水按体积比 1:1 配制。

4.15 氢氧化钠溶液： $\rho (\text{NaOH}) = 0.05 \text{ g/mL}$ 。

——取 50 g 氢氧化钠（4.8）溶于少量水中，稀释至 1 L。

4.16 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或同等柱效的萃取柱，规格为 6 mL/500 mg。

4.17 氮气（ N_2 ）：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.18 滤膜：0.45 μm 玻璃纤维滤膜或其它等效滤膜。

4.19 氦气（He）：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-串联质谱仪：配有三重四极杆的质谱仪。

5.2 采样瓶：采样体积大于 2 L 具磨口塞的棕色玻璃瓶。

5.3 固相萃取装置，手动或自动，流速可调。

5.4 色谱柱：固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 15 m。色谱柱为内径 0.25 mm 的熔融石英毛细管柱，液膜厚度 0.1 μm ，或选用其他同等效果的色谱柱。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、氮吹浓缩仪等浓缩装置。

5.6 离心装置：转速大于 3000 r/min。

6 样品的采集、保存和制备

6.1 样品的采集和保存

按 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。用采样瓶（5.2）采集样品，在每升水中加入 80 mg 硫代硫酸钠（4.9）除氯，采样瓶要完全注满，不留气泡。

样品采集后应避光于 5℃以下冷藏，在 7 天内萃取。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取

依次取 5 mL 二氯甲烷（4.2）、5 mL 乙酸乙酯（4.3）清洗固相萃取柱（4.16），再依次用 5 mL 甲醇（4.4）、5 mL 实验用水进行平衡活化。量取 1000 mL 水样，用氢氧化钠溶液（4.15）或盐酸溶液（4.14）调节 pH 值至中性后加入 10 mL 甲醇（4.4）。水样通过活化后固相萃取柱（4.16）的流速为 10 mL/min 左右，水样富集后，用氮气（4.17）干燥固相萃取柱（4.16）。再用 5 mL 乙酸乙酯（4.3）和 5 mL 二氯甲烷（4.2）洗脱固相萃取柱（4.16），收集洗脱液，待浓缩。

6.2.2 净化

将待净化的萃取液用浓缩装置（5.5）浓缩至近干，加入 2 mL 正己烷（4.1），转移至具塞离心管中，加入 1 mL 浓硫酸（4.6），振荡 1 min，于 3000 r/min 离心 10 min，收集上清液，待浓缩。

6.2.3 浓缩

用浓缩装置（5.5）浓缩萃取液（6.2.1）或净化后的洗脱液（6.2.2），浓缩过程中转换溶剂为正己烷（4.1），浓缩至 1 mL，加入内标使用液（4.13）2.0 μ L，待测。

注：萃取液如果不能及时进行测定，应在 5℃ 下避光保存，30 天内完成分析。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替实际样品，按与试样制备（6.2）相同步骤制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样体积 1.0 μ L，进样口温度 300℃，不分流压力脉冲方式进样，载气为氦气，流速 2.0 mL/min，柱温箱 100℃ 开始，15℃/min 升至 200℃，20℃/min 升至 320℃（保持 4 min），溶剂延迟时间：5 min。

7.1.2 串联质谱参考条件

离子源温度 280℃，传输线温度 320℃，歧管温度 40℃，离子源 EI, 70 eV，碰撞气氦气，2.0 mTorr，离子监测方式 MRM。定性离子对、定量离子对、碰撞电压、扫描峰宽和扫描时间见表1。

表1 PBDEs 分析的串联质谱条件

化合物	定性、定量离子对	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (eV)	扫描峰宽 (amu)	扫描时间 (s)
BDE-28	定量离子对	407.8	247.9	20	12	0.25
	定性离子对	247.99	138.9	20	12	0.25
BDE-47	定量离子对	485.7	325.9	35	10	0.25
	定性离子对	325.9	137.9	25	10	0.25
BDE-99 BDE-100	定量离子对	565.7	405.9	20	10	0.167
	定性离子对	485.7	325.6	25	10	0.167
	定性离子对	403.7	248.0	25	10	0.167
BDE-153 BDE-154	定量离子对	643.6	483.9	20	12	0.167
	定性离子对	565.7	405.9	30	12	0.167
	定性离子对	483.9	376.9	35	12	0.167
BDE-183	定量离子对	721.6	561.6	35	15	0.25
	定性离子对	561.6	454.6	40	15	0.25
BDE-209	定量离子对	800	642	45	20	0.25
	定性离子对	960	802	50	20	0.25

表1 (续)

化合物	定性、定量离子对	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (eV)	扫描峰宽 (amu)	扫描时间 (s)
¹³ C-PCB-209 (内标)	定量离子对	509.7	439.7	30	15	0.25
	定性离子对	474.2	368.7	15	15	0.25

7.2 校准曲线的绘制

使用正己烷(4.1)将PBDEs标准使用液(4.11)稀释至0.1 μg/L、0.25 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、和50 μg/L五个不同浓度(BDE-209浓度为其他PBDEs的10倍)的标准系列,在标准系列中加入内标使用液(4.13),使内标物在溶液中浓度为10.0 μg/L。

按仪器参考分析条件(7.1.1和7.1.2),由低浓度到高浓度依次进行气相色谱-串联质谱测定。内标法以标准系列溶液中目标物的质量浓度与内标物浓度比值为横坐标,以对应的色谱峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标,建立校准曲线。

7.3 试样测定

待测试样(6.2.3)与绘制标准曲线相同的条件进行测定。若试样中目标物浓度超出校准曲线范围,需用正己烷(4.1)稀释后重新测定。

7.4 空白试验

空白试样(6.3)按照与试样相同的条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间与当天连续校准或最近绘制的标准曲线中该化合物保留时间偏差应不超过20 s,样品中目标物辅助离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度的相对偏差应小于30%。PBDEs的总离子流色谱图见附录B。

8.2 定量分析

当样品中PBDEs的定量离子对有干扰时,允许使用定性离子对定量。试样中PBDEs的浓度由仪器工作站按内标法自动计算,样品中PBDEs的质量浓度按式(1)计算:

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_1}{V} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ —— 样品中PBDEs的质量浓度, ng/L;
- ρ_i —— 由标准曲线得到的试样中PBDEs浓度, ng/L;
- V_1 —— 定容后体积, mL;
- V —— 水样体积, mL;
- f —— 稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果大于等于 1.00 ng/L 时，数据保留三位有效数字，当结果小于 1.00 ng/L 时，数据保留小数点后两位。

9 质量保证和质量控制

9.1 空白试验

采集样品时每批至少采集一个全程序空白样品，分析样品时每批样品至少做一个实验室空白，所有空白测试结果中的目标化合物浓度应小于方法检出限。

9.2 平行样测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）需分析一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应控制在 30% 以内。

9.3 加标回收率测定

每批样品应进行至少 10% 的样品加标回收率测定，加标回收率应在 65%~130% 以内。

9.4 校准

标准曲线的相关系数应不小于 0.995。每 20 个样品测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与该点初始浓度的相对误差应小于等于 20%。

9.5 检出限和定量限

当取样量为 1 L，最终定容体积为 1 mL 时，三至七溴联苯醚的方法检出限为 0.04 ng/L~0.07 ng/L，BDE-209 的方法检出限为 1.0 ng/L，三至七溴联苯醚的方法定量限为 0.16 ng/L~0.28 ng/L，十溴联苯醚的方法定量限为 4.0 ng/L。详细情况参见附录A。

10 废物处理

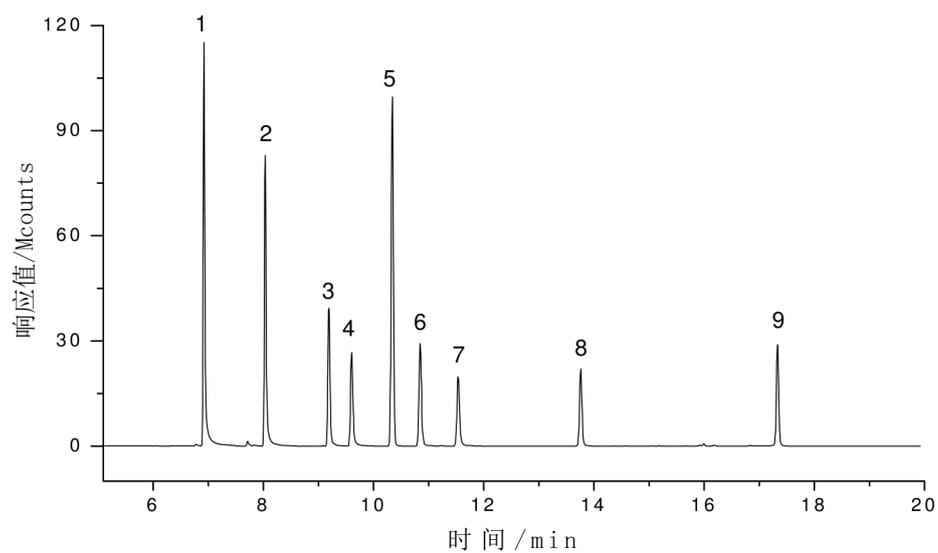
对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应置于密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(资料性附录)
PBDEs 的方法检出限和定量限

表A.1 PBDEs 的方法检出限和定量限

化合物	方法检出限 (ng/L)	方法定量限 (ng/L)
BDE-28	0.04	0.16
BDE-47	0.05	0.20
BDE-100	0.06	0.24
BDE-99	0.06	0.24
BDE-154	0.06	0.24
BDE-153	0.07	0.28
BDE-183	0.07	0.28
BDE-209	1.0	4.0

附录 B
(资料性附录)
PBDEs 的总离子流图



图中:

1. BDE-28; 2. BDE-47; 3. BDE-100; 4. BDE-99; 5. ^{13}C -PCB-209 (内标物); 6. BDE-154;
7. BDE-153; 8. BDE-183; 9. BDE-209

图B.1 PBDEs 的总离子流图