

气相色谱-质谱联用法测定污水中得克隆阻燃剂

齐虹¹, 黄俊¹, 沈吉敏¹, 刘丽艳¹, 李一凡^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, qqihong@126.com;

2. 加拿大环境部 科学技术局, 加拿大 多伦多 M3H 5T4)

摘要: 为了考察环境中痕量的得克隆阻燃剂的污染现状, 建立气相色谱-负离子化学电离源质谱联用法同时测定污水样品中得克隆阻燃剂 Dechlorane 602 (Dec 602), Dechlorane 603 (Dec 603), Dechlorane 604 (Dec 604) 和 Dechlorane Plus (DP) 的分析方法. 水样采用液液萃取法同时提取水相和颗粒相中的得克隆类物质, 经过硅胶净化, 采用 150 °C 离子源温度, 150 °C 四级杆温度, 280 °C 进样温度, 1 000 V 的电子倍增补偿电压的气相色谱-质谱分析条件进行定量分析. Dec 602, Dec 603, Dec 604 和 DP 在水样中的检测限在 0.01 ~ 0.1 ng · L⁻¹ 之间, 其标准曲线的线性相关系数均大于 0.99. 通过对某城市污水处理厂的污水进行检测验证了方法的有效性: 加标回收率在 74% ~ 122% 之间, 相对标准偏差均小于 13.2%. 分析污水结果表明, 进水和出水得克隆类物质残留总质量浓度分别为 3.2 ng · L⁻¹ 和 0.19 ng · L⁻¹, 其中 DP 为主要污染物.

关键词: 得克隆; 液液萃取; 气相色谱-质谱; 污水

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)06-0995-05

Determination of Dechloranes in waste water by GC-NCI/MS

QI Hong¹, HUANG Jun¹, SHEN Ji-min¹, LIU Li-yan¹, LI Yi-fan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, qqihong@126.com; 2. Science and Technology Branch, Environment Canada, Toronto M3H 5T4, Canada)

Abstract: A method for the determination of Dechlorane 602 (Dec 602), Dechlorane 603 (Dec 603), Dechlorane 604 (Dec 604) and Dechlorane Plus (DP) in wastewater by gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry (GC-NCI/MS) has been developed. The water sample was extracted by classical liquid-liquid extraction method to collect the Dechloranes from both particle phase and water phase, cleaned up using silica gel and then analyzed by GC-NCI/MS under the optimized conditions of 150 °C source temperature, 150 °C quadrupole temperature, 280 °C initial temperature and 1 kV electron multiplier (EM) offset voltage. The quantitation limits of Dec 602, Dec 603, Dec 604 and DP were 0.01 ~ 0.1 ng · L⁻¹. The correlation coefficients were above 0.99 for the calibration curves. The validity of this method was demonstrated by determination of Dechloranes in wastewater of a municipal wastewater treatment plant in Harbin, China. The results indicate that the recovery rates of all Dechloranes in wastewater are 74% ~ 122%, the relative standard deviations (D_{RS}) are less than 13.2%. The concentrations of Dechloranes in influent and effluent are 3.2 ng · L⁻¹ and 0.19 ng · L⁻¹, respectively. Dechloranes are dominated by DP in wastewater.

Key words: Dechlorane; liquid-liquid extraction method; GC-NCI/MS; wastewater

阻燃剂 (flame retardant chemicals, FRs), 由于其阻燃性能优异, 被广泛应用于油漆、纺织品、

电路板, 特别是电器 (如电视、电脑等) 中的塑料高聚物中. 最成功的, 应用最广泛的阻燃剂当属溴代阻燃剂^[1]. 但是伴随着阻燃剂的广泛应用, 随之也产生了许多不良的环境效应. 例如, 多溴联苯醚已被证实具有持久性, 长距离迁移性和生物毒性等特点, 致使其被列入斯德哥尔摩公约. 尽管多溴联苯醚类物质已经被限制, 但其他的阻燃剂仍

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题 (2008DX01); 黑龙江省博士后基金 (AUGA41001074).

作者简介: 齐虹 (1971—), 女, 博士, 副教授;

李一凡 (1949—), 男, 教授, 博士生导师.

然在被大量生产^[2]. 得克隆类物质 (Dechlorane) 即是其中一类, 包括 Dec 602, Dec 603, Dec 604 和 DP, DP 包括 2 种异构体, 分别为 syn-DP 和 anti-DP. 他们是一类添加型氯代阻燃剂, 他们的阻燃性能类似于灭蚁灵 (mirex, $C_{10}Cl_{12}$), DP 被美国 EPA 划归为高产量化学物 (high production volume chemical, HPV), 同时也被加拿大列入国内物质清单 (domestic substances list)^[2], 而 Dec 602 和 Dec 604 被加拿大列入非国内物质清单 (nondomestic substances list)^[3]. 这类物质于 20 世纪 60 年代末被首次合成, 然而直到最近才引起人们对其环境问题的关注^[4-5]. 2006 年 DP 首次在五大湖的空气, 底泥, 鱼体中被检测出来^[4]. 而后许多地区, 包括北美, 欧洲和亚洲, 都报道了 DP 在生物体和环境介质中的普遍存在^[6-18], 同时研究发现 DP 具有潜在的生物蓄积和生物放大效应^[10]. 类似于 DP, Dec 602, Dec 603, Dec 604 也是高度氯代化合物, 因此 Dec 602, Dec 603 和 Dec 604 很可能也具有持久性和生物蓄积性^[3]. 然而 Dec 602, Dec 603 和 Dec 604 的相关数据报道十分有限, 其检测方法几乎是空白, 因此有必要建立起得克隆物质的分析检测方法. 目前 DP 的仪器分析方法包括气相色谱-电子轰击源质谱联用 (GC-EI/MS), 气相色谱-负离子化学电离源质谱联用 (GC-NCI/MS), 气相色谱-高分辨质谱联用 (GC-HR/MS). GC-HR/MS 具有高分辨率高灵敏度的特点, 但仪器价格较为昂贵, 运行操作要求严格, 一般实验室不具备分析条件. GC-NCI/MS 分析 DP 灵敏度高于 GC-EI/MS, 所以低质量浓度的环境样品检测 DP 更适于用 GC-NCI/MS 分析. 此外, 得克隆类物质在城市污水中的残留状况研究较少, 而其在城市污水中的残留一定程度上可以反映当前氯代阻燃剂的使用和残留现状. 本文通过采用 GC-NCI/MS 仪器分析方法, 测定 5 种得克隆类物质在生活污水中的含量, 旨在建立城市污水中得克隆类物质的检测方法.

1 实 验

1.1 仪器与试剂

安捷伦公司 6890 (GC)/5975B (MS) 型负离子化学源气相色谱质谱联用仪; 中国上海安普 DC-12 型氮吹仪; 日本爱朗 N-100DW 型旋转蒸发仪. 有机溶剂正己烷、二氯甲烷、异辛烷均为农残级, 购于美国 DIKMA 公司; 净化用硅胶 (80~100 目) 购于美国 DIKMA 公司, 预处理在马弗炉中 130 °C 灼烧 16 h, 取出在干燥器中冷却到室温备用; 无水硫酸钠分

析纯, 购于天津光复化学试剂厂, 于 600 °C 马弗炉中灼烧 6 h, 冷却备用. syn-DP 和 anti-DP 的标准样品购自 Wellington 实验室 (Guelph, ON, Canada), Dec 602, Dec 603 和 Dec 604 的混合标样由加拿大安大略省环境部实验室提供, 其结构如图 1 所示.

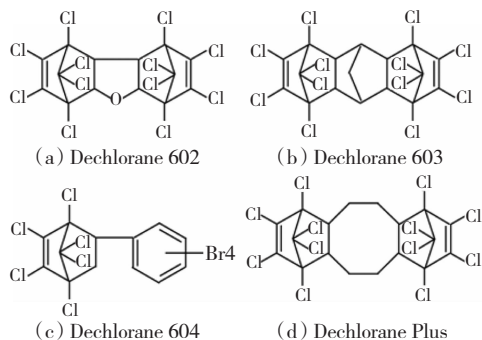


图 1 Dec 602, Dec 603, Dec 604 和 DP 的结构图

1.2 样品的采集与萃取净化

在某城市污水处理厂, 水深 0.5 m 处采集 1 L 水样于避光棕色瓶保存在实验室 4 °C 冷藏, 1 周内做萃取净化处理. 采用液液萃取法, 1 L 水样置于分液漏斗中, 加入代标 1, 3, 5-三溴苯振摇均匀, 加入 100 mL 二氯甲烷, 振摇萃取 2 min, 静置, 分层后收集下层二氯甲烷, 用 50 mL 二氯甲烷重复萃取过程 2 次, 收集合并二氯甲烷, 通过 20 g 无水硫酸钠层除去水分, 加入 5 mL 正己烷, 旋转蒸发浓缩至 2~3 mL. 浓缩的萃取液采用硅胶层析柱净化, 硅胶层析柱用 50 mL 体积比为 1:1 的正己烷/二氯甲烷混合液淋洗, 收集淋洗液, 加入 5 mL 异辛烷, 再次旋蒸至 2~3 mL, 最后氮吹至 200 μ L, 加入内标 10 μ L.

2.3 GC-NCI/MS 仪器分析条件

色谱条件: 进样口温度为 250 °C, 脉冲无分流方式进样, 载气为高纯氮气, 流量为 1.4 mL/min, 恒流模式. 色谱柱: HP5-MS (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 升温程序: 初始柱温 90 °C 保持 0.5 min, 以 25 °C/min 升温至 240 °C, 然后以 2 °C/min 升温至 260 °C, 再以 20 °C/min 升温至 285 °C, 保持 20 min. 而后以 20 °C/min 升温至 310 °C, 保持 2 min.

质谱条件: 负离子化学电离源, 电子倍增补偿电压为 1 000 V, 四极杆, 离子源, 传输线温度分别为 150、150、300 °C, 反应气为甲烷, 采用选择离子监测模式 (SIM) 检测.

2 结果与讨论

2.1 GC/MS 分析方法的优化

2.1.1 得克隆的特征离子的选择与定量分析

含有电负性元素的化合物在负离子化学电离

源离子化过程的主要机制为:反应气捕获来自灯丝的高能电子生成热偶电子: $\text{CH}_4 + \text{e}^-_{(230\text{ eV})} \rightarrow \text{CH}_4^+ + \text{e}^-_{(\text{th})}$,其中热偶电子 $\text{e}^-_{(\text{th})}$ 的能量,低于灯丝发射电子 $\text{e}^-_{(230\text{ eV})}$ 的能量, $\text{e}^-_{(\text{th})}$ 和目标化合物反应生成负离子: $\text{MX} + \text{e}^-_{(\text{th})} \rightarrow \text{MX}^-$,同时未生成反应气负离子,背景值降低从而可以获得高灵敏度,因此,对于卤代原子数高的有机化合物分析采用NCl/MS比EI/MS可以获得更高的灵敏度. anti-DP的质谱图见图2,其质荷比(m/z)653.5、651.5、655.5为主要碎片峰,以质荷比653.5作为定量离子,以质荷比651.5和655.5作为定性离子,此3种碎片离子占总信号强度的50%以上. 质荷比653.5、651.5和655.5均为 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$ 的同位素峰,源于Cl原子的同位素个数不同而产生不同的质谱峰. syn-DP, Dec 602, 603的质谱图与anti-DP类似. 而Dec 604则由于有Br原子的加入,而表现出不同的质谱特征,见图3. 从图中可以看出Dec 604有较多的碎片离子,这是由于Dec 604的苯环上含有4个Br原子,而C—Br键比C—Cl键更易断裂,另外Dec 604的结构也不同于其他得克隆,Dec 604并不对称,因此其上C—Cl键也容易断裂. 在Dec 604的质谱碎片中,质荷比541.6、543.6、463.7是主要碎片离子,占总信号强度值的25%以上,质荷比541.6和543.6应该是 $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Br}_3\text{Cl}_4^-$ 的同位素峰,该碎片源

于1个C—Br键和2个C—Cl的断裂,而质荷比463.7是 $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_4^-$ 的同位素峰,该碎片源于2个C—Br键和2个C—Cl的断裂. 目标化合物化学信息与质谱信息总结于表1中. 各种物质的峰的确立建立于以下严格的限定条件: 1)所监测碎片离子峰的保留时间在 $\pm 0.07\text{ min}$ 之内,信噪比大于3的目标峰可以定量,否则将视为低于检出限;2)采用选择离子监测模式定量离子与2个定性离子比例在理论值的 $\pm 20\%$ 之内.

表1 得克隆类化合物信息

化合物	分子式	相对分子质量	保留时间 / min	质荷比	
				定量离子	定性离子
Dec 602	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$	613.62	15.94	613.6	611.6/615.6
Dec 603	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$	637.69	22.59	637.6	635.6/639.6
Dec 604	$\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Br}_4\text{Cl}_6$	692.5	23.99	541.6	543.6/463.7
syn-DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	653.73	30.42	635.5	651.5/655.5
anti-DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	653.73	33.39	635.5	651.5/655.5

2.1.2 质谱条件的优化

NCl/MS质谱信号往往受温度影响较大,本文分别考察不同离子源的温度,四级杆温度和进样温度对质谱响应信号的影响. 从图4可以看出,在不同的四级杆温度条件下,随着温度的上升,得克隆的响应信号值均有所上升,最终选择150℃作为最佳四级杆温度. 然而,在不同的离子源温度条件下,随着温度的上升,Dec 602, Dec 603, syn-DP, anti-DP的响应信号值均大幅减小,但是Dec 604在较高温度下有较高的信号值,其原因是高温有利于C—Br键和C—Cl键的断裂,从而形成大量的质荷比541.6定量碎片离子,但同时也发现离子源温度变化对Dec 604的响应信号影响不大,所以离子源温度设定为150℃更有利于提高检查的整体灵敏度. 尽管不同物质在同一进样温度下响应信号呈现出较大的变化,Dec 602有最大的响应值,而Dec 604的响应值最小,但是同一物质在不同进样温度下的响应信号值变化并不大,说明进样温度对得克隆的检测影响并不大,考虑到高温对仪器和样品的不利影响,最终选择280℃作为最佳的进样温度. 此外,本文还考察了不同电子倍增补偿电压对质谱响应信号的影响. 结果发现,电子倍增补偿电压越高,5种得克隆的响应信号值越大,甚至能有1个数量级以上的提升. 可见电子倍增补偿电压对于提高仪器的检测灵敏度有重要的影响,但考虑到灯丝寿命等原因,且电子倍增电压总值应低于2.5 kV,所以,选择1 kV作为最佳电子倍增补偿电压.

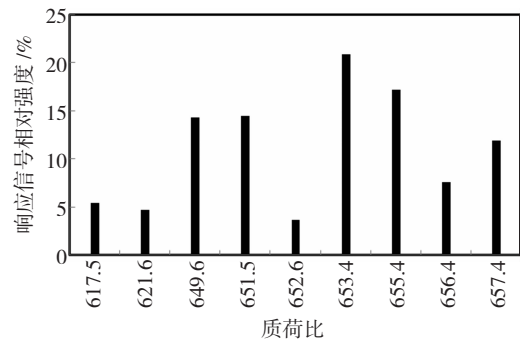


图2 anti-DP的质谱图

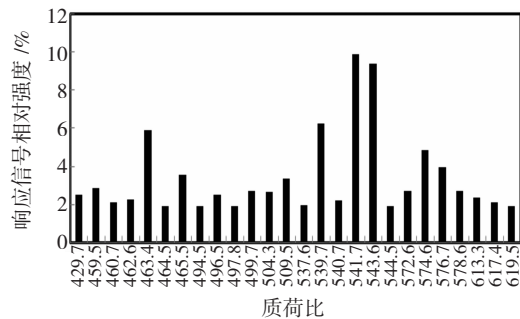


图3 Dec 604的质谱图

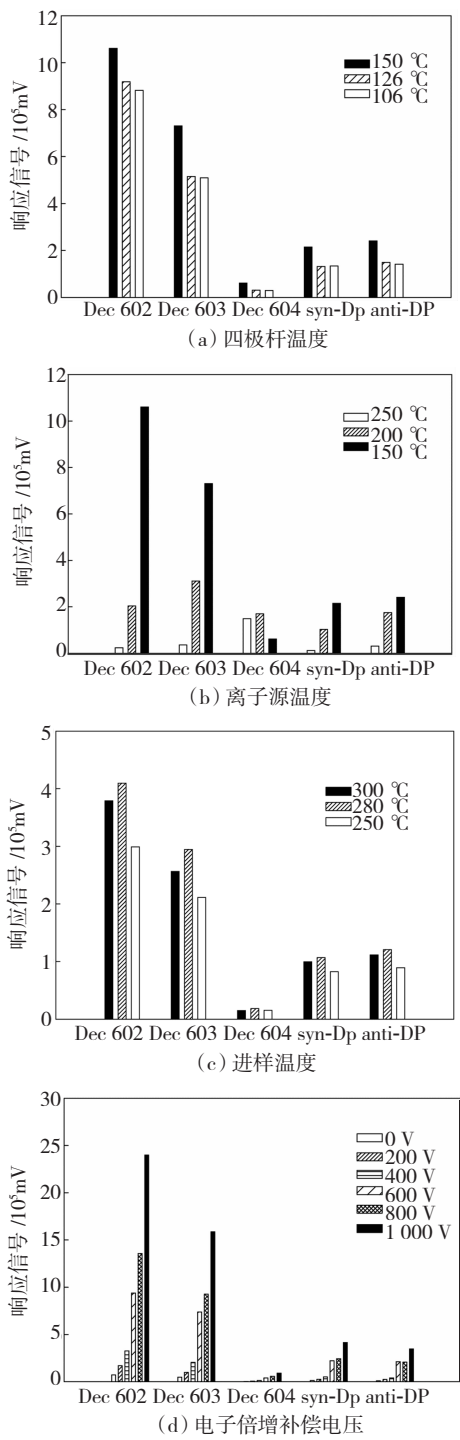


图 4 不同条件条件下 Dechlorane 化合物响应信号

2.2 质量控制和质量保证

采用内标法定量和 5 点校正曲线, 曲线的相关系数均大于 0.99, Dec 602, Dec 603, Dec 604, syn-DP 和 anti-DP 的最低检出质量浓度分别为 0.01、0.02、0.10、0.05、0.05 ng · L⁻¹, 方法精密度通过重复样品分析, 相对标准偏差 $D_{RS} < 13.2\%$, 加标回收率范围在 74% ~ 122% 之间, 样品中代标回收率在 70% ~ 90.5% 之间. 通过采样空白和实验室空白来检验采样过程的污染和实验室污

染, 结果表明空白样品均低于检出限. 所有数据未经回收率校正和空白校正.

2.3 分析实际的城市污水样品

城市污水样品于 2009 年 3 月采自哈尔滨某城市污水处理厂, 数据按 6 d 平均计算. 在 5 种得克隆类物质中有 DP 被普遍检出(见表 2), syn-DP 和 anti-DP 是主要污染物, 从进水到二沉池出水的去除率均在 90% 以上, 而 Dec 603, Dec 604 均未检出, 意味着这两种物质没有被使用或者使用量极低. Dec 602 在初沉池和二次池出水中质量浓度也相当低. DP 从进水到出水质量浓度显著降低, 而污泥中可以检测到, 说明 DP 可以在污泥中沉积, 与国外相关报道一致^[7]. 得克隆类物质在污水处理厂中的残留在国内尚未被报道, syn-DP 和 anti-DP 在污水中被检测为主要得克隆类物质, 这意味着其当前仍在大量使用, 有必要对其环境行为进行深入研究.

表 2 哈尔滨某污水处理厂不同工艺得克隆类物质检测结果

化合物	质量浓度 /(ng·L ⁻¹)			污泥含量 /(ng·g ⁻¹)	
	进水	初沉池出水	二沉池出水	初沉池污泥	二沉池污泥
Dec 602	<0.01	0.04	0.02	0.002	0.001
Dec 603	<0.02	0.04	<0.02	<0.002	<0.002
Dec 604	<0.1	<0.1	<0.1	<0.010	<0.010
syn-DP	0.85	0.44	0.07	0.103	0.107
anti-DP	2.35	2.84	0.17	0.263	0.254

3 结 论

1) 采用 150 °C 离子源温度, 150 °C 四级杆温度, 280 °C 进样温度, 1 kV 的电子倍增补偿电压的气相色谱质谱分析条件对得克隆进行定量分析, 可以将仪器灵敏度提高 1 个数量级以上, 从而能分析出环境中痕量的得克隆阻燃剂.

2) 通过重复样品分析, 相对标准偏差 $D_{RS} < 13.2\%$, 加标回收率范围在 74% ~ 122% 之间, 样品中代标回收率在 70% ~ 90.5% 之间, 说明液液萃取法处理污水水样中的得克隆是可行的.

3) 在国内首次应用气相色谱 - 质谱联用法检测出污水中得克隆总质量浓度范围在 0.19 ~ 3.36 ng · L⁻¹ 之间, 其中 DP 为主要污染物.

参考文献:

[1] AEE M, ARIAS P, SJODIN A, *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release[J]. Environment International, 2003, 29(6): 683 - 689.

- [2] SVERKO E, REINER E J, TOMY G T, *et al.* Compounds structurally related to Dechlorane Plus in sediment and biota from Lake Ontario (Canada)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 574–579.
- [3] SHEN L, REINER E J, MACPHERSON K A, *et al.* Identification and screening analysis of halogenated norbornene flame retardants in the Laurentian Great Lakes: dechloranes 602, 603, and 604[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 760–766.
- [4] HOH E, ZHU L Y, HITES R A. Dechlorane plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(4): 1184–1189.
- [5] BETTS K. New data on a widely used flame retardant [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 5–6.
- [6] VENIER M, HITES R A. Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4745–4751.
- [7] ZHU J, FENG Y L, SHOEIB M. Detection of dechlorane plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7694–7698.
- [8] QIU X, MARVIN C H, HITES R A. Dechlorane plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6014–6019.
- [9] QIU X H, HITES R A. Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the Northeastern United States[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 31–36.
- [10] TOMY G T, PLESKACH K, ISMAIL N, *et al.* Isomers of dechlorane plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(7): 2249–2254.
- [11] ISMAIL N, GEWURTZ S B, PLESKACH K, *et al.* Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, Lake Trout (*Salvelinus Namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(5): 910–920.
- [12] GAUTHIER L T, HEBERT C E, WESELOH D V, *et al.* Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4561–4567.
- [13] GAUTHIER L T, LETCHER R J. Isomers of dechlorane plus flame retardant in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes of North America: temporal changes and spatial distribution[J]. Chemosphere, 2009, 75(1): 115–120.
- [14] SVERKO E, TOMY G T, MARVIN C H, *et al.* Dechlorane plus levels in sediment of the lower Great Lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(2): 361–366.
- [15] REN N Q, SVERKO E, LI Y F, *et al.* Levels and isomer profiles of dechlorane plus in Chinese air[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(17): 6476–6480.
- [16] REN G F, YU Z Q, MA S T, *et al.* Determination of dechlorane plus in serum from electronics dismantling workers in South China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9453–9457.
- [17] WU J P, ZHANG Y, LUO X J, *et al.* Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of dechlorane plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 606–611.
- [18] QI H, LIU L, JIA H, *et al.* Dechlorane plus in surficial water and sediment in a northeastern Chinese river [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(7): 2305–2308.

(编辑 魏希柱)