

沉积物中多溴联苯醚快速测定技术

周明莹¹ 曲克明¹ 冷凯良^{1*} 夏 斌¹ 乔向英¹ 邢丽红¹ 邵 会²

(¹ 农业部海洋渔业可持续发展重点实验室 山东省渔业资源与生态环境重点实验室

中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

(² 青岛大学医学院, 青岛 266021)

摘 要 建立了沉积物中多溴联苯醚快速测定方法。沉积物样品采用正己烷-丙酮混合溶剂超声提取, 提取液经减压浓缩后, 在充满氧气的燃烧瓶中燃烧, 使多溴联苯醚分解成溴离子, 采用溴离子选择电极测定。结果表明, 沉积物中十溴联苯醚在加标浓度为 100 - 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 方法回收率为 70.27% - 97.49%, 相对标准偏差 $RSD < 15\%$, 方法定量限为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词 沉积物; 十溴联苯醚; 溴离子选择电极; 快速测定

中图分类号 X55 文献标志码 A 文章编号 1000-7075(2014)02-0124-05

Rapid determination of polybrominated diphenyl ethers in sediment

ZHOU Ming-ying¹ QU Ke-ming¹ LENG Kai-liang^{1*} XIA Bin¹

QIAO Xiang-ying¹ XING Li-hong¹ SHAO Hui²

(¹ Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Shandong Provincial Key

Laboratory of Fishery Resources and Ecological Environment, Yellow Sea Fisheries Research Institute,

Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

(² Medical College, Qingdao University, Qingdao 266021)

ABSTRACT A method was established for determining the polybrominated diphenyl ethers (PB-DEs) in sediment. The sediment samples were subjected to ultrasonic extraction using n-hexane/acetone as solvent. The extract was concentrated and combusted in the combustion flask which was filled with oxygen. Polybrominated diphenyl ethers were decomposed into bromine ion which was then determined by bromide ion selective electrode. The result showed that, when the addition level was 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recovery was in the range of 70.27% - 97.49%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 15%. The quantification limit of the method was 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

KEY WORDS Sediment; Polybrominated diphenyl ethers; Bromide ion selective electrode; Rapid determination

“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD29B06)资助

* 通讯作者。E-mail: lengkl@ysfri.ac.cn, Tel: (0532) 85836348

收稿日期: 2013-06-06; 接受日期: 2013-07-10

作者简介: 周明莹(1964-), 女, 副研究员, 主要从事海洋环境和水产品质量监测评价研究。E-mail: zhoumy@ysfri.ac.cn,

Tel: (0532) 85836341

多溴联苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)属于溴系阻燃剂,由于其阻燃效率高,热稳定性好,对材料性能影响小,因而作为一类添加型阻燃剂被大量生产并广泛用于电子电气设备和各种复合材料里(Domingo 2004; Martin *et al.* 2004)。研究证明,多溴联苯醚容易对动物肝脏、肾脏、神经系统的发育造成毒害,同时干扰甲状腺的内分泌,也会诱导有机体突变或致癌(Thoma *et al.* 1987)。近几年, PBDEs 作为一种新型的全球性的环境污染物,越来越受到国内外的关注。

PBDEs 的检测方法主要有气相色谱法(王丹丹等 2011)、液相色谱法(周霁等 2008)、气相色谱-质谱法(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局等 2011;许惠英等 2010;陈社军等 2005)、高分辨气相色谱-质谱法(EPA method 1614 2007)和液相色谱-串联质谱法(李佐卿等 2007)等。以上测定方法需要价格昂贵的分析仪器,对检测人员技术水平要求较高,而且数据处理麻烦、耗时较长。而用离子选择电极法测定溴,所需设备简单,操作方便,对污染物的快速检测,特别是用于 PBDEs 污染应急检测,具有重要指导作用。

高溴代 PBDEs 具有低挥发性、低水溶性,容易被水中颗粒物吸附,在沉积物中累积并长期存在(周明莹等 2009)。张娴等(2009)比较了世界不同地区沉积物中 PBDEs 的分布特征,认为在沉积物中十溴联苯醚(Deca BDE)是 PBDEs 主导物质。因此,本研究以 Deca BDE 为研究对象,对沉积物中 PBDEs 快速测定方法进行研究。

1 材料与方法

1.1 试剂与标准溶液的配制

1.1.1 试剂

二氯甲烷、正己烷、丙酮、甲苯均为色谱纯;无水硫酸钠:分析纯,550℃高温灼烧4 h,冷却后密封保存;铜粉(200目,纯度99.8%):分析纯,先用1+1的盐酸溶液浸洗,用水洗至中性,用丙酮洗涤数次,最后用氮气吹干;氯化钾、硝酸钾(均为优级纯);溴化钾(光谱纯);十溴联苯醚(Deca BDE)标准品(99%):购自美国 Accustandard 公司;实验用水为 Milli-Q 系统生产的超纯水。

1.1.2 标准溶液配制

Deca BDE 标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$):准确称取 Deca BDE 10.0 mg,用甲苯溶解,并定容到 100 ml 容量瓶中。置于 -18℃ 冰箱中,避光密封保存。溴离子标准储备液(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$):准确称取在 105 - 110℃ 干燥过的溴化钾 0.0745 g 于 100 ml 烧杯中,加水溶解后转入 500 ml 容量瓶内,稀释至刻度,摇匀。溴离子标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$):准确吸取溴离子标准储备液 10 ml 于 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.2 主要仪器和设备

1.2.1 PBDEs 提取所用仪器和设备

分析天平(感量 0.00001 g),旋转蒸发设备,Milli-Q 超纯水仪,离心机,冷冻干燥机,超声波清洗器。

1.2.2 PBDEs 燃烧所用仪器和设备

贮氧钢瓶:内充医用氧气(不含可燃物);无灰滤纸:剪成图 1 所示的旗形;

燃烧装置 Elementar Trading (Shanghai) Co., Ltd

(图 2):

a) 燃烧瓶:500 ml 磨口硬质玻璃锥形瓶,口径 29 mm,与燃烧电极配套使用;

b) 燃烧电极:玻璃材质,空心,底部熔封铂丝一根(直径为 1 mm),铂丝下端制成网状或螺旋状,长度约为瓶身长度的 2/3,与燃烧瓶配套使用;

c) 自动点火防爆装置:带有聚丙烯玻璃观测窗。

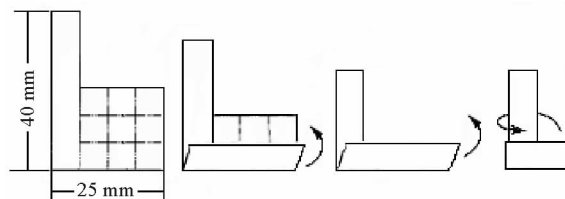


图 1 滤纸包折叠方法

Fig. 1 Folding of the filter paper bag

1.2.3 溴离子测定所用仪器和设备

PHS-3D 型酸度计, PBr-1-01 型溴离子电极, 217-01 型双盐桥参比电极, 磁力搅拌器。

1.3 仪器准备

1.3.1 参比电极

将第1节盐桥在氯化钾饱和溶液中浸泡2 h以上, 第2节盐桥填充0.1 mol/L 硝酸钾溶液。参比电极在使用前应拔去加在KCl溶液小孔处的橡皮塞, 以保持足够的液压差, 并检查KCl溶液是否足够。

1.3.2 溴离子选择电极活化

将电极在0.001 mol/L 溴化钾溶液中浸泡2 h以上。

1.3.3 电极清洗

将溴离子电极与参比电极一起, 使用磁力搅拌器在超纯水中清洗电极电位, 直到电极电位基本稳定不变。

1.3.4 标准曲线绘制

电极清洗完毕, 移取一定体积的溴离子标准溶液, 用水配成浓度分别为0.08、0.2、0.5、1.0、5.0 $\mu\text{g/ml}$ 系列溶液, 由低浓度到高浓度测试溶液电位响应值 E (mV 值)。根据记录的 E 值和溴离子浓度的对数值 ($\lg C_{\text{Br}^-}$), 绘制电极“ E - $\lg C_{\text{Br}^-}$ ”标准曲线。

1.4 测定步骤

1.4.1 提取浓缩

将沉积物样品冷冻干燥, 用瓷研钵磨细后过80目金属筛。称取10 g 研磨好的沉积物样品, 置于100 ml 离心管中, 加入40 ml 正己烷-丙酮(1:1, V/V) 混合溶剂, 超声提取20 min, 4000 r/min 离心10 min, 上清液转移到另一个100 ml 离心管中。重复提取一次, 合并提取液, 加入1 g 铜粉, 超声5 min, 4000 r/min 离心3 min, 上清液转移到100 ml 浓缩瓶中, 在40℃水浴中减压旋转蒸发浓缩至近干。用0.5 ml 正己烷将提取物全部小心转移到旗形滤纸上, 在通风橱中将滤纸晾干。再用0.5 ml 正己烷洗涤鸡心瓶, 重复上述步骤两次。并将其按照图1的方法折叠, 滤纸尾部夹在铂丝点火位置, 滤纸包放到燃烧电极铂丝托架上。

1.4.2 燃烧

在燃烧瓶中加入10 ml 水作为吸收液, 用氧气吹扫燃烧瓶约1 min, 使氧气输入管出口接近烧瓶的底部以排出空气, 迅速插上燃烧电极, 并使其密封倒置插在自动点火装置上, 拉下观测窗, 按下点火按钮。如图2所示, 烧瓶放置时应使铂金样品托架的开口朝上, 使样品在燃烧过程中不会掉落出来。通过观测窗观测滤纸燃烧情况(应无黑灰残渣)。燃烧完毕, 将倒转的烧瓶冷却约1 min, 小心取下燃烧瓶, 用力振荡约3 min, 使生成的烟雾完全被吸收液吸收。

同时进行空白试验。

1.4.3 测量

使用电极测量吸收液, 记录测得的 E 值, 在标准曲线图上读出对应的 $\lg C_{\text{Br}^-}$ 值, 再进行溴离子浓度的计算。

1.4.4 结果计算

沉积物中 Deca BDE 含量按下式计算, 计算结果应扣除空白值:

$$X = \frac{c \times V}{m \times 83\%}$$

式中, X 为试样中 Deca BDE 含量, 单位为 $\mu\text{g/g}$; c 为由标准曲线而得的吸收液中溴离子浓度, 单位为

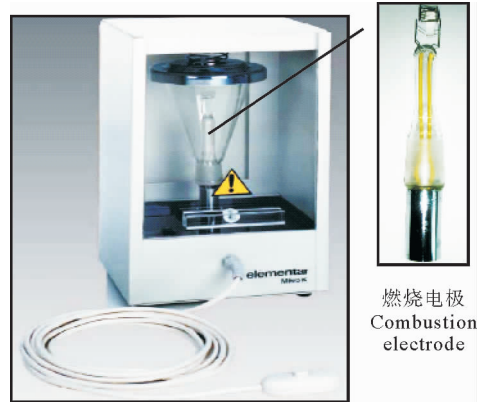


图2 燃烧装置

Fig. 2 Oxygen flask combustion device

$\mu\text{g}/\text{ml}$; V 为吸收液体积,单位为 ml ; m 为沉积物质量,单位为 g ;83%为 Deca BDE 中溴的百分含量。

2 结果

2.1 干扰离子的影响

沉积物成分复杂,其中可能含有多氯联苯和硫化物,在用有机溶剂提取 PBDEs 的同时,多氯联苯和硫化物也会随之被提取,通过燃烧转化为 Cl^- 和 SO_3^{2-} ,干扰 Br^- 测定。

据相关文献(邢颖等 2006;康跃惠等 2000)报道,我国沉积物中多氯联苯含量最高的是珠江三角洲表层沉积物,其含量高达 $485.45 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。而沉积物中的多氯联苯主要是三氯到五氯联苯(孙艳等 2005;沈敏等 2006;陶宏林等 2011)。 Cl^- 在五氯联苯中的含量为 54.38%,如果全部以五氯联苯计算,那么 Cl^- 含量为 $264 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。按照本方法,燃烧后吸收液中 Cl^- 浓度最高为 $0.26 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。为此,进行了一系列 Cl^- 干扰实验,结果发现,当干扰离子 Cl^- 的浓度为 $0.1 - 5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,对溴的测定没有影响。因此,用该方法检测沉积物中 PBDEs 时,不会受到多氯联苯的干扰。

硫化物的影响通过加入铜粉的方法去除。铜粉在使用前需要用酸活化:先用适量的盐酸溶液(1:1, V/V)将铜粉浸润 10 min,弃去盐酸溶液,再用去离子水将铜粉洗至中性,然后用丙酮洗数次。将活化后的铜粉加入提取液中,如果铜粉变黑(硫与铜生成硫化铜黑色沉淀),再加入少量铜粉。

2.2 方法的线性范围

根据 1.3.4 记录的 E 值和 $\lg C_{\text{Br}^-}$ 值绘制电极“ $E-\lg C_{\text{Br}^-}$ ”的标准曲线,计算相关系数 R^2 (图 3)。

结果表明,溴离子浓度在 $0.08 - 5.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内,回归方程: $y = -0.018x + 2.212$,相关系数 $R^2 > 0.99$,呈现较好线性关系。

2.3 方法评价

向不含 PBDEs 的沉积物中添加 Deca BDE,进行加标回收率和重复性实验。共选择 3 个不同加标水平,以标准曲线的最低浓度点作为最低加标水平,每个加标水平测 4 个样品,实验结果见表 1。由表 1 可以看出,在加标水平为 100、1000、5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,Deca BDE 回收率在 70.27%–97.49% 之间,精密性 (RSD) $\leq 13.75\%$ 。在最低加标水平 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,回收率在 70.27%–97.26% 之间, $RSD < 15\%$,因此方法定量限为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

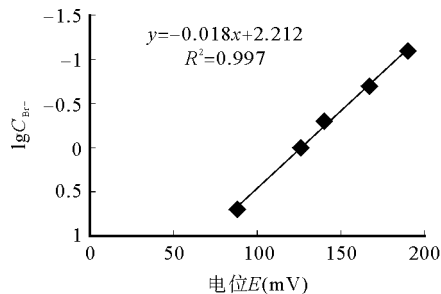


图 3 标准曲线和回归方程

Fig. 3 Calibration curve and regression equation

表 1 加标平均回收率及其精密性

Table 1 Recovery and precision of Deca BDE

添加水平 Addition level ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 Recovery (%)			平均回收率 Average recovery (%)	精密性 RSD (%)
100	70.27	93.22	97.26	85.63	13.75
1000	96.16	74.45	88.33	81.15	10.99
5000	97.49	92.43	81.38	78.00	10.49

3 结论

本研究建立了沉积物中 PBDEs 快速测定方法,采用正己烷-丙酮混合溶剂超声提取,提取液经减压浓缩后,在充满氧气的燃烧瓶中燃烧,使 PBDEs 分解成溴离子,用离子选择电极法测定溴,所需设备简单,操作方便。方法的重复性、准确性良好,对 PBDEs 的快速检测具有重要指导作用。

参 考 文 献

- 王丹丹,黄卫红,杨岚钦. 2011. 超声微波协同萃取/气相色谱法测定土壤中的多溴联苯醚. 分析测试学报, 30(8): 912-916
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 2011. GB/T 26125-2011/IEC 62321 :2008 电子电气产品六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴联苯醚)的测定. 北京:中国标准出版社
- 邢颖,吕永龙,刘文彬,史雅娟,罗维,任鸿昌. 2006. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析. 环境科学, 27(2): 228-234
- 许惠英,蒋丽娜,陈雪松,侯镜德. 2010. 超声波辅助萃取气质联用谱法测定活性污泥中的多溴联苯醚. 环境污染与防治, 32(7): 34-38
- 李佐卿,俞雪钧,殷居易,李立军. 2007. 电子电气产品中多溴联苯和多溴二苯醚的高效液相色谱/串联质谱法测定. 分析科学学报, 23(4): 421-424
- 孙艳,何孟常,杨志峰,李杏茹,谢孟峡. 2005. 黄河中下游表层沉积物中多氯联苯的污染特征. 环境化学, 24(5): 590-594
- 陈社军,麦碧娟,曾永平,罗孝俊,向同寿,傅家谟,盛国英. 2005. 沉积物中多溴联苯醚的测定. 环境化学, 24(4): 474-477
- 沈敏,于红霞,余益军,郑金树,林群声. 2006. 长江下游沉积物中 PCBs 和 PBDEs 污染现状与特征研究. 持久性有机污染物论坛. 见:2006 暨第一届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集, 22-26
- 张娟,高亚杰,颜昌宙. 2009. 多溴联苯醚在环境中迁移转化的研究进展. 生态环境学报, 18(2): 761-770
- 周霁,向建敏. 2008. 高效液相色谱法测定多溴联苯醚含量的研究. 武汉工程大学学报, 30(3): 18-21
- 周明莹,夏斌,马绍赛,辛福言,孙伟红. 2009. 多溴联苯醚的特性及其对海洋环境的污染研究. 渔业科学进展, 30(4): 142-145
- 陶宏林,单爱琴,孙晓菲. 2011. 京杭运河(徐州段)表层沉积物中 PCBs 污染特征研究. 安徽农业科学, 39(22): 13675-13677
- 康跃惠,麦碧娟,盛国英,傅家谟. 2000. 珠江三角洲河口及邻近海区沉积物中含氯有机污染物的分布特征. 中国环境科学, 20(3): 245-249
- Domingo JL. 2004. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet. Chromatogr A 1054(1-2): 321-326
- IEC 62321: 2008 Procedures for the determination of levels of six regulated substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in electrotechnical products
- Martin M, Lam PKS, Richardson BJ. 2004. An Asian quandary: Where have all of the PBDEs gone? Mar Pollut Bull 49(5-6): 375-382
- Thoma H, Hauschulz G, Knorr E and 1 other. 1987. Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. Chemosphere 16 (1): 277-285
- US EPA method 1614. 2007. Broyninated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRM S. United States Environmental Protection Agency