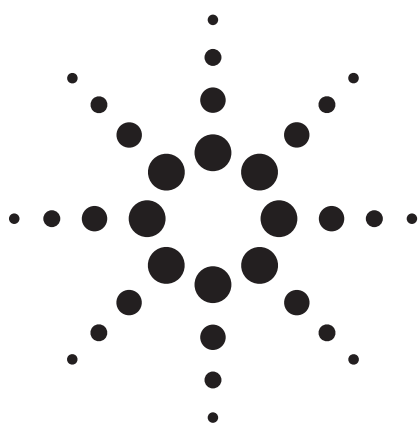


使用 Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性毛细管气相色谱柱对多溴联苯醚 (PBDE) 进行分析



应用简报

环境

作者

Ken Lynam 和 Doris Smith
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

痕量和超痕量多溴联苯醚 (PBDE) 的分析是研究全球食品供应与环境质量的重要手段。在本应用中，我们使用电子轰击单四极杆质谱仪全扫描模式对痕量 PBDE 进行测定。在这些极具挑战性的分离中，如果分析人员知道每根气相色谱柱都经过了彻底的色谱柱惰性测试，那么他们对结果的准确性会有更大的信心。

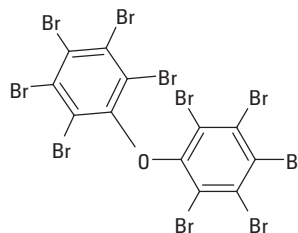
安捷伦科技公司采用了新的测试方法以便更有效地评估气相色谱柱的惰性性能。这种新的测试方法审慎地采用了新型测试标样，以便彻底检测色谱柱的惰性和质量。包括 1-丙酸、4-甲基吡啶和磷酸三甲酯在内的极具活性的测试标样用于验证每根色谱柱的惰性。

前言

多溴联苯醚 (PBDE) 不仅可以在环境中长期存在，而且越来越普遍。这类化学品通常用作纺织品和电子产品（如电视和计算机设备）的阻燃剂。从单溴化到完全溴化的十溴联苯醚，不同溴化程度的 PBDE 同系物可能有 209 种。

按照惯例，每种单一同系物均有一个化学名和溴联苯醚 (BDE) 编号。例如，完全溴化的十溴联苯醚的编号为 BDE-209。PBDE 类的分子遇到热和光易分解。BDE-209 较长的保留时间和对热分解的敏感性使其成为极具挑战性的分析物。

BDE-209 的结构



不幸的是，这类化学品经常存在于食品和普通的室内尘埃中。[1-5] 与多氯联苯 (PCB) 化合物类似，PBDE 也易于在环境中长期存在，并富集在脂肪组织中。



Agilent Technologies

人类接触 PBDE 的主要途径是通过摄取被污染的食物以及吸入被污染的室内尘埃。鱼、肉、乳制品、鸡蛋和蔬菜中均已发现可测水平的 PBDE。与其他的食品源相比，鱼中往往含有更高水平的 PBDE。在美国、比利时和新加坡所进行的室内尘埃的研究均显示尘埃含有可评估水平的 PBDE。寻找可靠、灵敏且稳定的 PBDE 分析方法引起了全球的关注。

虽然大量的研究发现母乳和人类脂肪组织中有可评估水平的 PBDE，但是 PBDE 对人类造成的长期毒害尚未充分了解。这些研究表明母亲长期接触这些特定的 BDE 物质与发育中胎儿神经所受的影响之间存在一定关联。2004 年，由于人类健康问题，欧盟对五溴联苯醚和八溴联苯醚的使用颁布了禁令。

本应用简报着重介绍了 15m Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性毛细管气相色谱柱在分析极具挑战性的 PBDE 方面的优势。安捷伦科技公司实施了新的测试方法以便更有效地评估气相色谱柱的惰性。这种新的测试方法审慎地采用了新型的测试标样，以便彻底调查色谱柱的惰性和质量。包括 1-丙酸、4-甲基吡啶和磷酸三甲酯在内的极具活性的测试标样用于验证每根色谱柱的惰性。毛细管气相色谱柱的活性是造成结果不可靠的潜在源头，唯有使用超高惰性系列的色谱柱才可消除。

实验部分

本系列实验使用配有 7683B 自动进样器的 Agilent 6890N GC/5975B MSD 系统。表 1 列出了分析所使用的色谱条件。表 2 列出了实验所使用的样品流路消耗品。

样品制备

7 个浓度水平的含 8 种组分的 BDE 校准标样均从 AccuStandard (New Haven, CT) 购得。这些溶液直接被转移至棕色的玻璃自动进样器样品瓶中，按所供应的使用。BDE-47、-100、-99、-154、-153、-183 和 -205 的浓度范围为 0.5 至 250 ng/mL。BDE-209 的浓度范围为 2.5 至 1,000 ng/mL。所使用的异辛烷为 Burdick and Jackson Ultra Resi 级别，从 VWR International (West Chester, PA, USA) 购得。异辛烷用作试剂空白和进样针清洗溶剂。

表 1. 色谱条件

气相色谱	Agilent 6890N/5973B MSD
进样器	Agilent 7683B, 5.0 µL 注射器 (安捷伦部件号 5188-5246), 1.0 µL 不分流进样, 每种组分的上样量为 5 ng
载气	氦气, 72 cm/s, 恒流
进样口	脉冲不分流; 325 °C, 20 psi 保持 1.5 min, 吹扫气流 50 mL/min, 保持 2.0 min
进样口衬管	去活的双锥形直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
色谱柱	Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (安捷伦部件号 122-5512UI) 柱 温箱以 17 °C/min 的速度从 150 °C 升至 325 °C, 保持 5 min
检测条件	MSD 离子源温度 300 °C, 四极杆温度 150 °C, 传输线温度 300 °C, 扫描范围 200–1000 amu

SIM 程序

时间 (min)	组	PBDE 溴代数	SIM 离子			确认 离子
			[M] ⁺	[M-Br ₂] ⁺	[M-Br ₂] ⁺²	
3.00	1	3	405.8	246		247.9
		4	485.7	325.8	162.9	
5.75	2	5	536.6	403.8		565.7
		6	643.6	483.7	241.8	
8.00	3	7	721.5	561.6		563.6
9.25	4	8	801.5	641.5	320.8	643.6
11.50	5	10	959.3	799.4	399.7	797

表 2. 样品流路消耗品

样品瓶	棕色玻璃样品瓶 (安捷伦部件号 5182-0716)
样品瓶盖	蓝色螺口盖 (安捷伦部件号 5282-0723)
样品瓶内插管	100 μ L 玻璃/聚合物支脚 (安捷伦部件号 51811270)
注射器	5 μ L (安捷伦部件号 5181-1270)
隔垫	高级绿色隔垫 (安捷伦部件号 5183-4759)
进样口衬管	去活双锥形直接连接衬管 (安捷伦部件号 G1544-80700)
密封垫	0.4 mm 内径, 短; 85/15 Vespel/石墨 (安捷伦部件号 5181-3323)
20 倍放大器	20 倍放大器 (安捷伦部件号 430-1020)

结果与讨论

超高惰性色谱柱的基线惰性图

在低浓度和低温下, 用高活性的测试标样对 Agilent J&W 超高惰性系列毛细管气相色谱柱进行测试, 是验证其惰性的基本方法。[6] 这是一种新型严格的方法, 它可以为 Agilent J&W 超高惰性气相色谱柱系列的每根色谱柱建立一致的基线惰性图。活性物质易吸附在色谱柱的活性位点上, 因而基线惰性图也就意味着对化学活性物质的成功分析, 尤其是对痕量水平的分析, 如本应用示例中的 BDE。测试混标和更多应用实例的详细描述请见参考文献 7 至 9。

PBDE 分析

PBDE-209 因其较长的保留时间和高温易分解的特性而成为极具挑战性的分析物。高温热稳定性是这类化合物所存在的普遍问题, BDE-209 因其高度的溴化和较长的保留而使问题更为明显。BDE 成功分析的关键是限制这些化合物在高温下的时间。不同于典型的 30 m 长的色谱柱, 本实验采用 15 m 长的色谱柱, 以限制 BDE-209 的停留时间。[10,11] 幸运的是, BDE 在使用 Agilent J&W DB-5ms 固定相时, 可以得到很好的分离, 并具有对称的峰形, BDE 在较短的色谱柱上得到了成功的分离。图 1 给出了本次研究中 8 种 BDE 组分的总离子色谱图。

在本应用简报中, 我们使用 Agilent J&W 超高惰性 DB-5ms UI 15 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m (部件号 122-5512UI) 色谱柱对 8 种组分 BDE 在 7 个浓度水平下的校准曲线进行了评估。BDE-47、-100、-99、-154、-153、-183 和 -205 的浓度范围为 0.5 至 250 ng/mL, BDE-209 的浓度范围为 2.5 至 1,000 ng/mL。结果显示了出色的灵敏度, 即使是对于更具挑战性的 BDE-209, 在上样量为 0.025 ng 时也能得到 3.28 的信噪比。图 2 给出了 BDE-209 上样量为 0.025 ng 时的灵敏度。

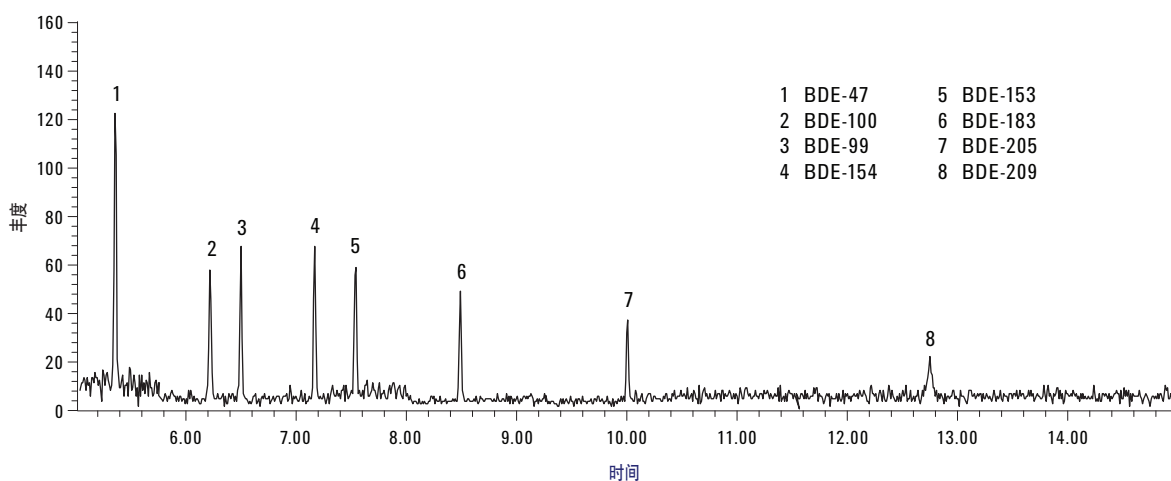


图 1. Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性 15 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 毛细管气相色谱柱 (部件号 122-5512UI) 对 0.005ng 上样量的 BDE-47、-100、-99、-154、-153、-183、-205、-209 和 0.025-ng 上样量的 BDE-209 分析的总离子色谱图 (SIM 模式)

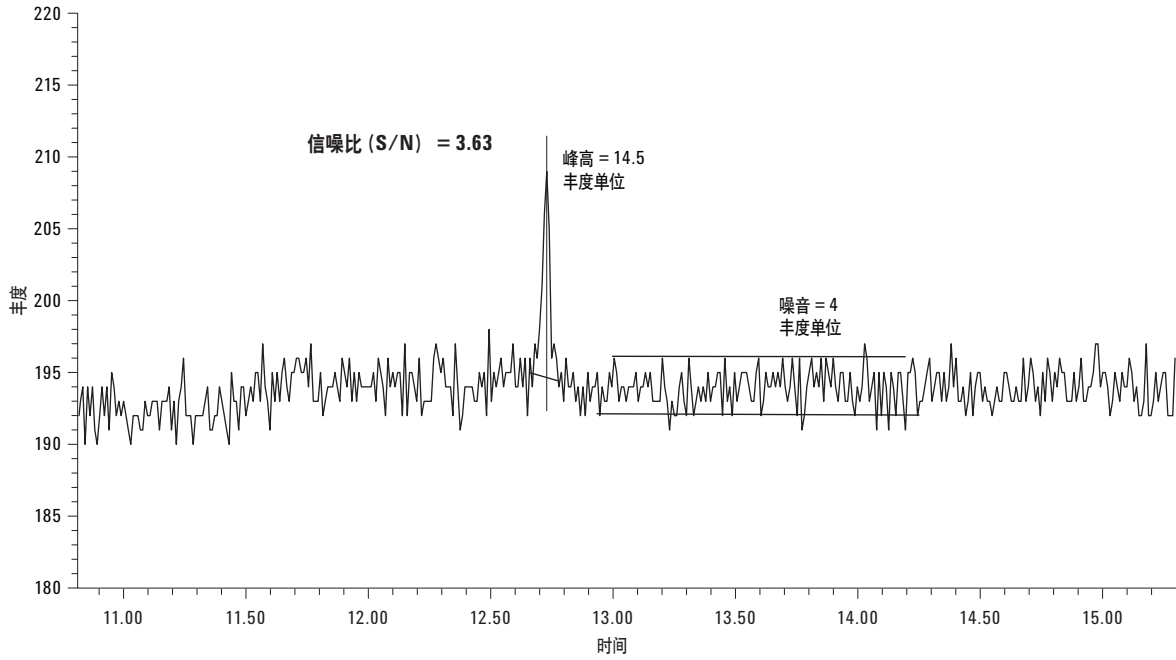


图 2. 0.025-ng 上样量的 BDE-209 总离子色谱图 (SIM 模式) 放大图, 图中最大的峰为 BDE-209, BDE-209 较长的保留时间和热不稳定性使其成为极具挑战性的 BDE 化合物

在研究区间内, 所有的分析物都具有出色的线性, 得到的 R^2 为 0.997 或更高。图 3 给出了每个单一分析物的相关系数, 并以 BDE-209 为例给出了其线性回归曲线。

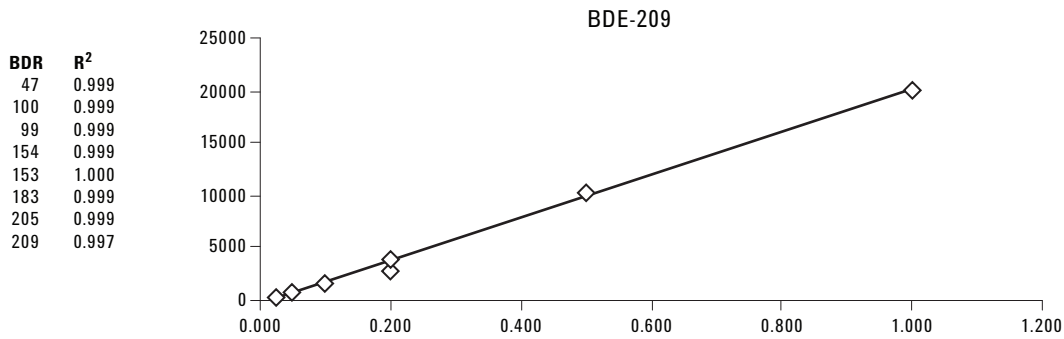


图 3. 本研究中 8 种组分在 0.5 ng/mL 至 1000 ng/mL (BDE-209 在 2.5 至 1000 ng/mL) 的浓度范围内的相关系数及极具挑战性的 BDE-209 的线性回归曲线

结论

本应用简报成功阐述了在 15 min 内使用 15 m Agilent J&W DB-5 ms UI 超高惰性毛细管气相色谱柱对痕量水平的 BDE 类化合物进行的分析。该色谱柱对于所研究的 8 种 BDE 化合物都表现出了出色的线性，在每种组分低至 0.05 ng (BDE-209 为 0.025 ng) 的上样量时，所得的 R^2 为 0.997，甚至更高。出色的线性得益于色谱柱超高惰性的表面。这些色谱柱因为没有化学活性位点而成为痕量水平应用的绝佳选择。

配备惰性电子碰撞源的 Agilent 6890/5975B GC/MSD (SIM 模式) 具有出色的灵敏度，即使是对于 BDE 类化合物中最具挑战性的 BDE-209。当 BDE-209 的上样量为 0.025 ng 时，该系统的信噪比高于 3。该结果清楚地展示了 Agilent J&W DB-5 ms UI 超高惰性色谱柱对痕量水平 BDE 的超强分析能力。使用安捷伦最新的气相色谱/质谱产品，如 7890/5975C GC/MSD 三轴检测器与 Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性气相毛细管柱联合使用，有望降低分析的定量限。

参考文献

1. Nerissa Wu, Thomas Herrmann, Olaf Paepke, Joel Tickner, Robert Hale, Ellen Harvey, Mark La Guardia, Michael D. McClean, and Thomas Webster, "Human Exposure to PBDEs: Associations of PBDE Body Burdens with Food Consumption and House Dust," *Environmental Science & Technology*, Volume 41, Number 5, 2007, pages 1584–1589
2. Stefan Voorspoels, Adrian Covaci, Hugo Neels, and Paul Schepens, "Dietary PBDE Intake: A Market-Basket Study in Belgium," *Environmental International*, Volume 33, Issue 1, January 2007, pages 93–97
3. Jing Tan, Si Min Cheng, Annamalai Loganath, Yap Seng Chong, and Jeffery Philip Obbard, "Polybrominated Diphenyl Ethers in House Dust in Singapore," *Chemosphere*, Volume 66, Issue 6, January 2007, pages 985–992
4. Souichi Ohta, Diasule Ishizuka, Hajime Nishirnura, Teruyuki Nakoa, Osamu Azoasa, Yoshiko Shimaduzu, Fumie Ochiai, Takafumi Kida, Masatoshi Nishi, and Hideaki Miyata, "Comparison of Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish, Vegetables, and Meats and Levels in Human Milk of Nursing Women in Japan," *Chemosphere*, Volume 46, Issue 5, February 2002, pages 689–696
5. Thomas A. McDonald, "Polybrominated Diphenylether Levels Among United States Residents: Daily Intake and Risk of Harm to the Developing Brain and Reproductive Organs," *Integrated Environmental Assessment and Management*, Volume 1, Number 4, 2005, pages 343–354
6. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George, "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenyl-dimethylpolysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
7. A New Tool to Battle Challenging Active Analytes (Agilent J&W 超高惰性气相色谱柱：应对活性分析物挑战的新工具)，安捷伦科技出版物 5989-8665EN，2008 年 6 月 2 日
8. Kenneth Lynam, "Semivolatle Analysis Using an Inertness Performance Tested Agilent J&W Ultra Inert DB-5ms Column," (使用通过惰性性能测试的 Agilent J&W 超高惰性 DB-5ms UI 色谱柱分析半挥发物)，安捷伦科技出版物 5989-8616 EN，2008 年 5 月 19 日
9. Kenneth Lynam and Doris Smith, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column," (使用 Agilent J&W DB-5ms UI 超高惰性毛细管气相色谱柱分析多环芳烃 (PAH))，安捷伦科技出版物 5989-9181EN，2008 年 7 月 24 日
10. Jonas Björklund, Petter Tollbäck, Christian Hiärne, Eva Dyremark, and Conny Östman, "Influence of the Injection Technique and the Column System on Gas Chromatographic Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers," *Journal of Chromatography A*, 1041 (2004) 201–210
11. Chuanhong Tu and Harry Prest, "Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Polymeric Materials Using the 6890 GC/5793N Inert MSD with Electron Impact Ionization," (使用具有电子碰撞电离模式的 6890 气相色谱/5793N 惰性质谱检测仪对聚合材料中多溴联苯醚的测定)，安捷伦科技出版物 5989-2850EN，2005 年 4 月 5 日

如需更多信息

有关我们产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2008

中国出版
2008年8月27日
5989-9571CHCN