

# 大气样品中氯代和溴代二噁英/呋喃同位素 稀释分析方法的建立及应用

李会茹<sup>1,2</sup> 余莉萍<sup>1,2</sup> 张素坤<sup>1,2</sup> 任曼<sup>1</sup> 盛国英<sup>1</sup> 傅家谟<sup>1</sup> 彭平安<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院广州地球化学研究所有机国家重点实验室, 广州 510640)

<sup>2</sup>(中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 本研究结合已有的多氯代二噁英/呋喃(PCDD/Fs)分析方法,建立了多溴代二噁英/呋喃(PBDD/Fs)和PCDD/Fs的同位素稀释高分辨气相色谱-质谱联用(HRGC-HRMS)分析方法。样品抽提液经酸性硅胶床、多段硅胶柱、Florisil柱净化后,分别对其中8种2,3,7,8-PBDD/Fs和17种2,3,7,8-PCDD/Fs进行测定。PBDD/Fs仪器分析条件:EI<sup>+</sup>模式,选择性离子监测,分辨率10000以上,电子发射能50 eV,灯丝电流0.75 mA;DB-5 MS柱(60 m×0.25 mm i. d., 0.25 μm);进样口、离子源及传输线温度分别为250 °C、250 °C和305 °C;载气,He(1.0 mL/min)。结果表明:平行标准样品分析相对标准偏差(RSD)≤10.3%;PBDD/Fs和PCDD/Fs回收率在73%~112%之间;标准参考样品测定平均值与标准值基本符合,平行样RSD≤12.0%。方法检出限:TBDF, 0.25 pg/μL;TBDD, 0.3 pg/μL;PeBDFs, 0.5 pg/μL;PeBDDs, 1.0 pg/μL;HxBDD/Fs, 1.5 pg/μL;TCDD/Fs, 0.5 pg/μL;PeCDD/Fs和HxCDD/Fs, 2.5 pg/μL;HpCDD/Fs以及OCDD/Fs, 5 pg/μL。测定某地区大气样品颗粒相中PBDD/Fs和PCDD/Fs浓度分别在1.01~2.43 pg/m<sup>3</sup>和6.19~10.8 pg/m<sup>3</sup>之间;气相中的浓度为0.036~0.801 pg/m<sup>3</sup>和1.37~12.1 pg/m<sup>3</sup>。

**关键词** 二噁英,呋喃,多氯代二噁英/呋喃,多溴代二噁英/呋喃,高分辨气相色谱-质谱联用

## 1 引言

多氯代二噁英/呋喃(PCDD/Fs)是一类具有强致癌致畸活性并能在环境中持久存在的有机污染物,尤其是其2,3,7,8位取代的化合物。多溴代二噁英/呋喃(PBDD/Fs)是PCDD/Fs的类似物,具有和PCDD/Fs类似的物化性质、毒性和环境分布特征,但PBDD/Fs具有更大的分子量、更小的蒸气压和更强的亲脂性。研究表明,2,3,7,8-TBDD具有与2,3,7,8-TCDD相似甚至更强的毒性<sup>[1,2]</sup>。

PBDD/Fs和PCDD/Fs主要产生于溴和氯存在下的燃烧过程<sup>[2-7]</sup>。大气是二噁英传播和沉降的主要途径之一,可直接影响人类的健康。国内关于区域环境大气中PCDD/Fs的分布已有少量研究<sup>[8,9]</sup>,但对于PBDD/Fs的分析方法和环境分布却鲜有报道。其原因一是PBDD/Fs在环境中含量极低,样品基质干扰大,准确定量需要复杂的前处理程序与高精密度仪器;二是商业上可获得PBDD/Fs标准物质十分有限。近年来,国外对PBDD/Fs的分析已取得积极进展<sup>[2,10-15]</sup>。本实验结合国外PBDD/Fs的研究结果和本研究室已有的PCDD/Fs分析方法,根据美国国家环保署(Environmental Protection Agency, EPA)1613<sup>[16]</sup>和TO-9A<sup>[17]</sup>方法,建立了大气样品中PBDD/Fs和PCDD/Fs的HRGC-HRMS同位素稀释法,并对某地区环境大气样品中PBDD/Fs和PCDD/Fs含量进行了初步研究。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记的PCDD/Fs和PBDD/Fs标准物质,购自美国剑桥同位素实验室(CIL, Cambridge Isotope Laboratories Inc.);标准土壤参考物质(standard reference material, SRM)EDF-2513购自CIL公司;实验过程中所用溶剂(甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷及甲苯)购自德国Merk公司(农残或高纯级)。硅胶(0.20~0.070 mm粒径, Aldrich, USA)和Florisil土(0.24~0.154 mm粒径, Merk, Germany)经二

2007-02-02 收稿;2007-09-18 接受

本文系国家自然科学基金资助项目(No. 40590392, GJHZ0505)

\* E-mail: pinganp@gig.ac.cn

氯甲烷索氏抽提 24 h 后真空干燥。硅胶使用前 12 h 于 180 °C 活化 5 h 后,置于干燥器中待用;Florisil 土使用前 24 h 于 135 °C 活化 24 h 后,取出即用;无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及玻璃棉于 450 °C 烧 5 h 后,置于干燥器中保存。

HRGC-HRMS(Thermo Finnigan MAT95 XP, Germany):Finnigan MAT 95 XP 型 HRMS、Trace GC 2000 型 GC;氮吹浓缩仪(美国 fisher Scientific);旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司)。

## 2.2 HRGC-HRMS 分析条件

PBDD/Fs:EI<sup>+</sup> 模式,SIM,分辨率 ≥ 10000;DB-5 MS 毛细管柱(J&W Scientific, CA, 30 m × 0.25 mm i. d., 0.1 μm)。柱温:150 °C(2.0 min)  $\xrightarrow{40\text{ °C/min}}$  220 °C  $\xrightarrow{7.4\text{ °C/min}}$  300 °C(5.0 min)。进样口、离子源及传输线温度分别为:250 °C、250 °C 和 305 °C。载气:He(1.0 mL/min),无分流进样 1 μL。电子发射能:50 eV。灯丝电流:0.75 mA。PBDD/Fs 定量 HRMS 监测离子荷质比及物质对照见表 1。

表 1 2,3,7,8-PBDD/Fs 化合物高分辨质谱检测离子荷质比及物质对照表

Table 1 Compounds and monitored mass for high resolution mass spectrometer (HRMS) of 2,3,7,8-polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans (PBDD/Fs)

通道 Channel	窗口 1 Window 1		窗口 2 Window 2		窗口 3 Window 3	
	m/z	化合物 Compound	m/z	化合物 Compound	m/z	化合物 Compounds
1	463.9738	FC 43 lock mass	463.9139	FC 43 lock mass	575.9674	FC 43 lock mass
2	481.6975	TBDF	561.6060	PeBDF	613.9642	FC 43 cali. mass
3	483.6955	TBDF	563.6039	PeBDF	639.5165	HxBDF
4	493.7378	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> TBDF	565.6200	PeBDF	641.5145	HxBDF
5	495.7357	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> TBDF	573.6462	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PeBDF	643.5300	HxBDF
6	497.6924	TBDD	575.6441	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PeBDF	651.5568	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> HxBDF
7	499.6904	TBDD	577.6009	PeBDD	653.5547	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> HxBDF
8	509.7327	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> TBDD	579.5989	PeBDD	655.5114	HxBDD
9	511.7306	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> TBDD	589.6412	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PeBDD	657.5094	HxBDD
10	575.9614	FC 43 cali. mass	591.6391	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PeBDD	667.5517	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> HxBDD
11			613.9642	FC 43 cali. mass	669.5496	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> HxBDD

TBDF: tetrabromodibenzofuran; PeBDF: pentabromodibenzofuran; HxBDF: hexabromodibenzofuran; TBDD: tetrabromodibenzo-p-dioxin; PeBDD: pentabromodibenzo-p-dioxin; FC43: 全氟三丁胺(perfluorotributylamine); HxBDD: hexabromodibenzo-p-dioxin; 锁定离子质量数(lock mass); 校正离子质量数(cali. mass)。

PCDD/Fs: EI<sup>+</sup> 模式,SIM 分辨率 ≥ 10000; DB-5 MS 毛细管柱(J&W Scientific, CA, 60 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm); 柱温程序:90 °C(1.0 min)  $\xrightarrow{76\text{ °C/min}}$  200 °C(7.0 min)  $\xrightarrow{1.2\text{ °C/min}}$  275 °C  $\xrightarrow{1.7\text{ °C/min}}$  300 °C。进样口温度:260 °C;离子源温度:250 °C;传输线温度:305 °C。载气:He(0.8 mL/min)。进样量:1 μL,无分流。电子发射能:55 eV,灯丝电流:0.80 mA。

## 2.3 样品前处理过程

**2.3.1 酸性硅胶床** 30 g 酸性硅胶(m(硅胶):m(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 60:40)样品,室温下磁力搅拌反应 2 h,正己烷洗脱过滤,洗脱液旋转蒸发后氮吹,定容 20 μL,加入进样内标后进行 HRGC-HRMS 分析。

**2.3.2 多段硅胶柱** 干法装柱,从下到上依次为 1 g 中性硅胶,4 g 碱性硅胶 m(硅胶):m(1 mol/L KOH) = 2:1,1 g 中性硅胶、10 g 酸性硅胶、2 g 中性硅胶、5 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,V(正己烷):V(二氯甲烷) = 97:3 混合液冲柱,浓缩定容后加入进样内标进行 HRGC-HRMS 分析。

**2.3.3 Florisil 柱** 5 g Florisil 土、5 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 装柱,100 mL 正己烷淋洗,V(正己烷):V(二氯甲烷) = 40:60 混合液及二氯甲烷洗脱 PBDD/Fs 和 PCDD/Fs。洗脱液经旋转蒸发、氮吹定容后加入进样内标,进行 HRGC-HRMS 分析。

**2.3.4 环境大气样品采集及分析** 智能大流量 TSP 采样器(武汉天虹智能仪表厂)及玻璃纤维膜(GFF,美国 Whatman)-吸附载体(聚亚胺脂泡沫,PUF)系统采集环境大气样品。加标平衡 24 h 后,以甲苯索氏抽提 48 h,抽提液分别经酸性硅胶床、多段硅胶柱、Florisil 柱净化后浓缩定容,加入内标后 HRGC-HRMS 分析。

## 2.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

GFF 和玻璃器皿使用之前于 450 °C 烧 4 h 以去除背景有机杂质,PUF 分别用甲醇、二氯甲烷、甲苯及丙酮抽提 24 h 后真空干燥,密封于干净棕色瓶中待用。采样前后用流量校正器对采样器进行校正。

每个样品中均加入  $^{13}\text{C}_{12}$  标记的 PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 化合物,以评价分析方法的回收率。分析过程中每 12 个样品中包括采样空白、实验室空白和 PUF 空白各 1 个,进行质量控制。

## 3 结果与讨论

**3.1 PBDD/Fs 工作曲线** PCDD/Fs 化合物定量的计算方法及公式的详细描述和解释,可参考美国 EPA 1613<sup>[16]</sup>和 EPA TO-9A<sup>[17]</sup>方法。关于其工作曲线在文献[9]中已有讨论。对于 PBDD/Fs,本实验根据 PBDD/Fs 的实际样品浓度范围,确定并配置 PBDD/Fs 标准溶液。其中 2,3,7,8-TBDD/Fs 浓度在 1~20 pg/ $\mu\text{L}$  范围内,PeBDD 和 HxBDDs 浓度在 5~100 pg/ $\mu\text{L}$  范围内,PeBDFs 化合物浓度在 5~50 pg/ $\mu\text{L}$  范围内, $^{13}\text{C}_{12}$  标记化合物除 2,3,7,8-TBDD 为 40 pg/ $\mu\text{L}$ ,1,2,3,7,8,9-HxBDD 为 30 pg/ $\mu\text{L}$ ,1,2,3,6,7,8-HxBDD 为 10 pg/ $\mu\text{L}$  之外,其余化合物浓度均为 50 pg/ $\mu\text{L}$ 。计算所得 PBDD/Fs 标记化合物和非标记化合物之间相对响应及相对响应因子的相对标准偏差(RSD)在 1.12%~8.26% 之间,PCDD/Fs 为 1.24%~12.62%,均满足美国 EPA 1613<sup>[16]</sup>的要求。

### 3.2 样品前处理方法优化

酸性硅胶用于去除样品基质中大量干扰物质,酸性硅胶床净化后样品中 PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 标准物质回收率在 80%~111% 之间(表 2)。

多段硅胶柱能吸附并氧化样品中的干扰杂质。标准物质实验结果表明,在 150 mL V(正己烷):V(二氯甲烷) = 97:3 混合液洗脱条件下,PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 的回收率均达到 80% 以上(表 2)。

多溴联苯醚(PBDEs)是对 PBDD/Fs 分析产生最大干扰的一类化合物<sup>[10,15]</sup>,Florisil 土则能够有效的对两种物质进行分离<sup>[10]</sup>。本实验考察了在不同极性溶剂洗脱条件下,PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 的洗脱曲线及回收率,确定能同时洗脱两类物质的最佳溶剂量为 80 mL V(正己烷):V(二氯甲烷) = 40:60 混合液,加上 80 mL 二氯甲烷。在该条件下,PBDD/Fs 回收率为 79%~101%;PCDD/Fs 回收率为 77%~106%(表 2)。

### 3.3 精密度和回收率

方法的精密度和回收率通过 OPR(ongoing precision and recovery)样品进行衡量,平行 5 个样品。结果表明:PBDD/Fs 化合物的回收率在 78%~112% 之间,RSD 在 0.8%~8.3% 之间;PCDD/Fs 化合物的回收率在 73%~110% 之间,RSD 为 1.0%~10.3%(表 2)。可见本方法中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 标准溶液的平均浓度和 RSD 计算结果均达到,甚至优于美国 EPA 1613<sup>[16]</sup>和 EPA TO-9A<sup>[17]</sup>方法的要求。

### 3.4 标准参考样

称取一定量 SRM 样,加入 PBDD/Fs 标准溶液。平衡 24 h 后,按方法流程进行实验,平行 3 个样品。由表 2 结果可见本方法标准参考物的分析结果与标准值基本吻合,平行实验的 RSD $\leq$ 12.0%。

### 3.5 方法空白

方法空白实验结果表明,样品中  $^{13}\text{C}_{12}$  标记 PBDD/Fs 回收率在 65%~115% 之间;PCDD/Fs 化合物在 55%~114% 之间。大多数空白样品中没有检出 2,3,7,8-PBDD/Fs 和 2,3,7,8-PCDD/Fs 化合物。部分样品中会有极少量低溴代 PBDD/Fs 和高氯代 PCDD/Fs 化合物被检出,但对实际样品的定量影响不大。

### 3.6 检出限

**3.6.1 仪器检出限** 分别将 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 标准溶液稀释一定倍数,进样 1  $\mu\text{L}$  测试,使二噁英类化合物的信噪比约为 3,平行测定 5 次。绝对检出限:2,3,7,8-TBDF 为 0.08 pg; 2,3,7,8-TBDD 为 0.11 pg; 1,2,3,7,8,9-HxBDD 为 0.55 pg; 2,3,7,8-TCDF 为 0.1 pg; 2,3,7,8-TCDD 为 0.2 pg; OCDD 为 0.8 pg。

**3.6.2 方法检出限** 定义为方法空白样品平均浓度加上 3 倍的标准偏差。本实验中结果:TBDF, 0.25 pg/ $\mu\text{L}$ ;TBDD, 0.3 pg/ $\mu\text{L}$ ;PeBDF, 0.5 pg/ $\mu\text{L}$ ;PeBDD, 1.0 pg/ $\mu\text{L}$ ;HxBDD/Fs, 1.5 pg/ $\mu\text{L}$ ;TCDD/

Fs, 0.5 pg/ $\mu$ L; PeCDD/Fs 和 HxCDD/Fs, 2.5 pg/ $\mu$ L; HpCDD/Fs 和 OCDD/Fs, 5 pg/ $\mu$ L。

表 2 净化过程标准物质回收率及标准物质实验相关分析结果和参数

Table 2 Recovery of cleanup, analyzing results and parameters of the standards materials

化合物 Compounds	净化柱回收率* Recovery of cleanup			Ongoing precision and recovery			Standard reference (SRM) EDF-2513 (ng/g)			
	酸性硅胶床 Acid silica bed	多段硅胶柱 Multi-layer silica column	Florisil 柱 Florisil column	添加剂 Addition (pg)	测定平均值 Average (pg)	RSD (%)	标准值** Certified	允许范围*** Expected range	测定平均值 Average	RSD (%)
2,3,7,8-TCDF	89	97	102	80	75	4.9	0.45 ± 0.03	0.26 ~ 0.64	0.38	3.7
1,2,3,7,8-PeCDF	88	108	106	400	350	9.2	0.87 ± 0.04	0.59 ~ 1.15	0.90	7.9
2,3,4,7,8-PeCDF	100	102	103	400	358	7.3	0.86 ± 0.06	0.41 ~ 1.31	0.77	8.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	102	105	102	400	382	3.7	0.88 ± 0.05	0.53 ~ 1.23	0.97	4.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	86	100	98	400	382	6.0	0.95 ± 0.09	0.34 ~ 1.56	1.03	4.5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	83	99	93	400	383	3.5	0.82 ± 0.06	0.39 ~ 1.26	0.90	6.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	85	85	87	400	365	7.7	0.91 ± 0.06	0.48 ~ 1.35	0.70	8.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	92	88	95	400	396	6.6	1.27 ± 0.11	0.52 ~ 2.01	1.07	4.3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	87	91	98	400	357	7.9	1.12 ± 0.12	0.25 ~ 1.98	0.96	4.4
OCDF	87	98	103	800	859	1.0	2.25 ± 0.15	1.17 ~ 3.33	2.07	3.7
2,3,7,8-TCDD	95	99	102	80	75	6.8	0.46 ± 0.03	0.26 ~ 0.67	0.45	7.2
1,2,3,7,8-PeCDD	100	90	99	400	40	15.7	0.96 ± 0.05	0.56 ~ 1.37	0.87	2.6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	102	94	86	400	344	8.4	0.90 ± 0.06	0.50 ~ 1.29	0.86	5.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	111	92	96	400	373	5.4	0.87 ± 0.05	0.52 ~ 1.21	0.70	4.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	400	358	10.3	0.90 ± 0.06	0.46 ~ 1.33	0.83	5.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	84	87	92	400	367	3.9	1.39 ± 0.10	0.71 ~ 2.07	1.11	7.1
OCDD	80	80	77	800	795	1.8	3.51 ± 0.22	1.98 ~ 5.03	2.56	2.9
2,3,7,8-TBDF	83	96	88	200	156	7.0	0.80	0.60 ~ 1.00	0.82	6.6
1,2,3,7,8-PeBDF	102	90	101	1000	998	0.8	4.00	3.00 ~ 5.00	3.77	12.0
2,3,4,7,8-PeBDF	90	84	83	1000	916	1.5	4.00	3.00 ~ 5.00	3.93	3.3
2,3,7,8-TBDD	100	100	100	200	171	8.3	0.80	0.60 ~ 1.00	0.72	7.2
1,2,3,7,8-PeBDD	89	80	79	1000	824	2.4	4.00	3.00 ~ 5.00	4.12	1.6
1,2,3,4,6,7,8-HxBDD	94	94	82	2000	1904	1.7	8.00	6.00 ~ 10.00	7.73	8.2
1,2,3,7,8,9-HxBDD	100	100	100	1000	1082	7.5	4.00	3.00 ~ 5.00	3.86	5.4

\*  $^{13}\text{C}_{12}$  标记化合物回收率 (recovery of the labelled compound  $^{13}\text{C}_{12}$ ); \*\* PBDD/Fs 物质标准值为理论计算浓度 (theoretical value); \*\*\* PBDD/Fs 物质浓度允许范围计算为 75% ~ 125% 理论浓度 (calculated as 75% ~ 125% theoretical concentration)。TCDF: tetrachlorodibenzofuran; PeCDF: pentachlorodibenzofuran; HxCDF: hexachlorodibenzofuran; HpCDF: heptachlorodibenzofuran; OCDF: octachlorodibenzofuran; TCDD: tetrachlorodibenzo-p-dioxin; PeCDD: pentachlorodibenzo-p-dioxin; HxCDD: hexachlorodibenzo-p-dioxin; HpCDD: heptachlorodibenzo-p-dioxin; OCDD: octachlorodibenzo-p-dioxin。

### 3.7 环境大气样品中 PBDD/Fs 及 PCDD/Fs 含量测定

在某地区进行环境大气采样,并分别对其中颗粒相样品(GFF)和气相样品(PUF)进行二噁英分析。样品分析过程中 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记 PBDD/Fs 化合物回收率为 65% ~ 110%, PCDD/Fs 化合物回收率在 58% ~ 113% 之间。图 1 和图 2 分别为标准样品和实际大气样品中 PCDD/Fs 和 PBDD/Fs 的 HRGC-HRMS 谱图。

分析结果表明(表 3):大气中 2,3,7,8-PBDD/Fs 以 PBDF 化合物为主, 2,3,7,8-TBDF、1,2,3,7,8-PeBDF 和 2,3,4,7,8-PeBDF 浓度之和占总量的 90% 以上。除 2,3,7,8-TBDD/Fs 外的多数 PBDD/Fs 主要分布在颗粒相中。对于 PCDD/Fs, OCDD、OCDF、HpCDFs 为其优势化合物,低氯代化合物主要分布在气相,高氯代化合物则主要存在于颗粒相中。

PCDD/Fs 的毒性当量 (toxicity equivalent quantity, TEQ), 可用其毒性当量因子 (international toxicity equivalent factor, I-TEF) 计算,但目前 PBDD/Fs 还没有统一的 TEF 值。鉴于 PBDD/Fs 和 PCDD/Fs 具有相似的毒理特征,世界卫生组织 (world health organization, WHO) 建议采用相应 PCDD/Fs 化合物的 I-TEF 来计算 PBDD/Fs 化合物的 TEQ<sup>[2]</sup>。

计算结果表明,该地区大气中 PCDD/Fs 的 TEQ 值明显高于多数欧美国家<sup>[7,9,18]</sup>,处于较严重污染水平。目前对于环境大气中 PBDD/Fs 的研究较少,通常认为 PBDD/Fs 的环境含量很低,所以多数研究项目中不包括 PBDD/Fs 的分析监测<sup>[2]</sup>。由实验结果可知,样品 1 中 8 种 2,3,7,8-PBDD/Fs 的 TEQ 总量几乎接近 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 的 TEQ 总和,样品 1 和 2 颗粒相中 2,3,7,8-PBDD/Fs 的 TEQ 甚至

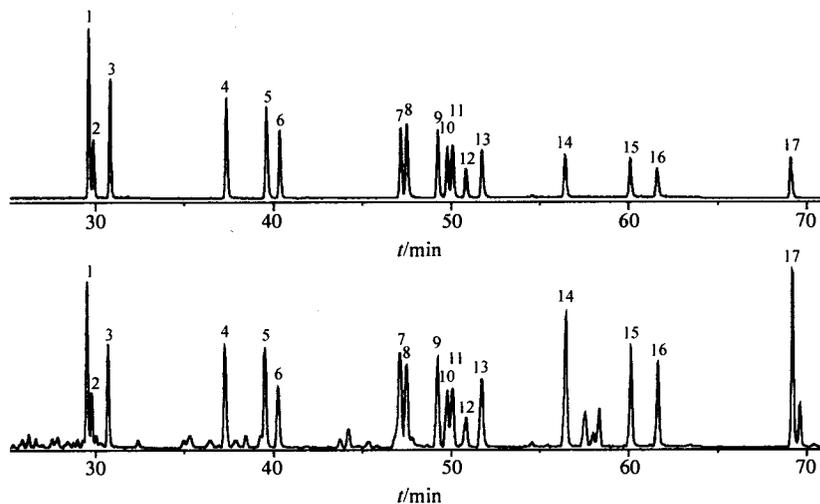


图1 标准溶液(a)及实际大气样品(b)中PCDD/Fs的HRGC-HRMS谱图

Fig. 1 High resolution gas chromatography (HRGC)-HRMS spectra of PCDD/Fs in standard solution(a) and air sample(b)

1. 2,3,7,8-TCDF; 2.  $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4-TCDD; 3. 2,3,7,8-TCDD; 4. 1,2,3,7,8-PeCDF; 5. 2,3,4,7,8-PeCDF; 6. 1,2,3,7,8-PeCDD; 7. 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 8. 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 9. 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 10. 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 11. 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 12. 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 13. 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 14. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 15. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 16. 1,2,3,4,7,8,9-HpC2DF; 17. OCDD; 18. OCDF.

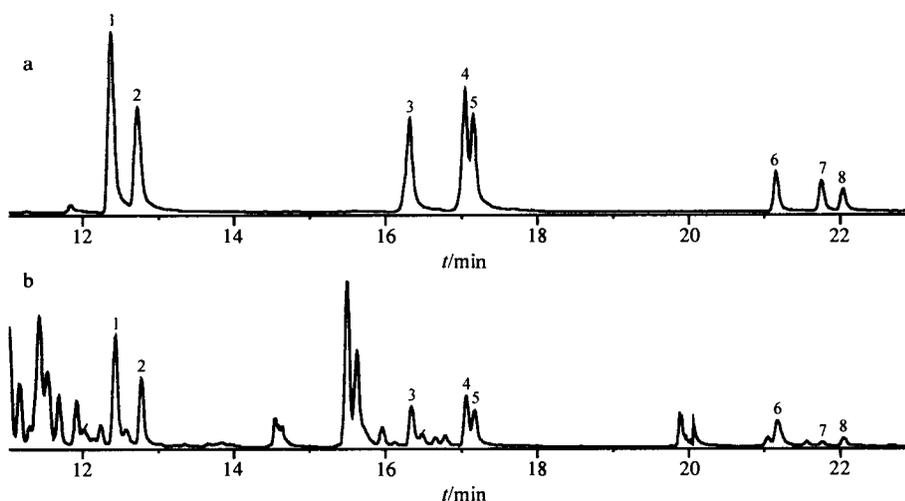


图2 标准溶液(a)及实际大气样品(b)中PBDD/Fs的HRGC-HRMS谱图

Fig. 2 HRGC-HRMS spectra of PBDD/Fs in standard solution (a) and air sample (b)

1. 2,3,7,8-TBDF; 2. 2,3,7,8-TBDD; 3. 1,2,3,7,8-PeBDF; 4. 2,3,4,7,8-PeBDF; 5. 1,2,3,7,8-PeBDD; 6. 1,2,3,4,7,8-HxBDF; 7. 1,2,3,4,7,8-HxBDD/1,2,3,6,7,8-HxBDD; 8. 1,2,3,7,8,9-HxBDD.

表3 实际环境大气样品中2,3,7,8-PBDD/Fs和2,3,7,8-PCDD/Fs化合物浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 3 Atmospheric concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of 2,3,7,8-PBDD/Fs and 2,3,7,8-PCDD/Fs congeners in a certain area

化合物 Compound	样品 Sample 1				样品 Sample 2			样品 Sample 3		
	I-TEF	GFF	PUF	总量 Total	GFF	PUF	总量 Total	GFF	PUF	总量 Total
2,3,7,8-TBDF	0.1	1.20	0.533	1.73	0.989	0.0339	1.02	0.450	0.0353	0.485
1,2,3,7,8-PeBDF	0.05	0.467	0.170	0.637	0.308	0.00744	0.315	0.228	0.0	0.228
2,3,4,7,8-PeBDF	0.5	0.689	0.0	0.689	0.403	0.0	0.403	0.270	0.0	0.270
2,3,7,8-TBDD	1	0.0	0.0124	0.0124	0.0134	0.0	0.0134	0.00809	0.000785	0.00888
1,2,3,7,8-PeBDD	0.5	0.0760	0.0856	0.162	0.00954	0.0	0.00954	0.0226	0.0	0.0226

续表 3(continued to Table 3)

化合物 Compound	样品 Sample 1				样品 Sample 2			样品 Sample 3		
	I-TEF	GFF	PUF	总量 Total	GFF	PUF	总量 Total	GFF	PUF	总量 Total
1,2,3,4/6,7,8-HxBDD	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0295	0.0	0.0295
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ΣPBDD/Fs		2.43	0.801	3.23	1.72	0.041	1.76	1.01	0.036	1.04
ΣTEQ		0.526	0.117	0.643	0.334	0.0038	0.338	0.214	0.0043	0.218
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.0326	0.451	0.484	0.0326	0.318	0.351	0.166	0.440	0.606
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.100	0.370	0.470	0.0801	0.518	0.598	0.341	0.318	0.659
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.224	0.358	0.582	0.102	0.0	0.102	0.490	0.200	0.690
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.298	0.229	0.527	0.356	0.703	1.06	0.608	0.0965	0.705
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.278	0.245	0.523	0.442	0.858	1.30	0.567	0.0507	0.618
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.441	0.190	0.631	0.483	1.03	1.51	0.714	0.0730	0.787
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.0	0.0159	0.0159	0.0	0.0	0.0	0.0371	0.0	0.0371
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1.03	0.303	1.33	1.89	0.0	1.89	1.83	0.0348	1.86
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.0492	0.0460	0.0952	0.155	0.987	1.14	0.231	0.0	0.231
OCDF	0.001	0.830	0.109	0.939	1.40	3.33	4.73	0.972	0.0	0.972
2,3,7,8-TCDD	1	0.0	0.0309	0.0309	0.0	0.0686	0.0686	0.0	0.0	0.0
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	0.0228	0.198	0.221	0.0	0.317	0.317	0.151	0.0	0.151
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.0520	0.0	0.0520	0.0552	0.0	0.0552	0.0894	0.0	0.0894
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.0823	0.0513	0.134	0.0	0.0	0.0	0.192	0.0188	0.211
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.0	0.0282	0.0282	0.0	0.0	0.0	0.149	0.0117	0.161
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.786	0.192	0.978	0.725	0.0	0.725	1.24	0.0523	1.29
OCDD	0.001	1.96	0.124	2.08	1.429	3.99	5.42	3.02	0.0777	3.10
ΣPCDD/Fs		6.19	2.94	9.13	7.15	12.1	19.3	10.8	1.37	12.2
ΣI-TEQ		0.268	0.454	0.722	0.222	0.561	0.783	0.627	0.186	0.813

IEQ: toxicity equivalent quantity; I-TEF: International toxicity equivalent factor; GFF: glass fiber filter; PuF: polyurethane foam.

远远超过 2,3,7,8-PCDD/Fs,说明 PBDD/Fs 在大气中含量已经处于较高水平。但目前对于 PBDD/Fs 的环境分布、环境毒理以及迁移行为特征都没有相关研究,而且近年来,PBDD/Fs 产生的主要前驱物——溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)的使用量正在急剧增加,若不及时采取有效措施进行控制和治理,可以预计 PBDD/Fs 在环境中的水平将会进一步提高,所以建议有关部门和研究人员对 PBDD/Fs 的环境行为给予足够的重视。

## References

- Birnbaum L S, Staskal D F, Diliberto J. *J. Environment International*, **2003**, 29(6): 855 ~ 860
- WHO. *Environmental Health Criteria* 205, **1998**
- Bavel B, Ericsson I, Björnfoth H, Hagberg J, Lindström G. *Organohalogen Compounds*, **2004**, 66: 107 ~ 111
- Fiedler H, Hutzinger O, Lau C, Cikryt P, Hosseinpour J. *J. Hazardous Materials*, **1995**, 43: 217 ~ 227
- Fiedler H. *Chemosphere*, **1996**, 32: 55 ~ 64
- Stanmore B R. *Combustion and Flame*, **2004**, 136: 398 ~ 427
- Kouimtzi Th, Samara C, Voutsas D, Balafoutis C, Müller L. *Chemosphere*, **2002**, 47: 193 ~ 205
- Yu L P, Mai B X, Meng X Z, Bi X H, Sheng G Y, Fu J M, Peng P A. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40: 96 ~ 108
- Ren Man(任曼), Peng Ping-An(彭平安), Zhang Su-Kun(张素坤), Yu Li-Ping(余莉萍), Mai Bi-Xian(麦碧娴), Sheng Guo-Ying(盛国英), Fu Jia-Mo(傅家谟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(1): 16 ~ 20
- Ebert J, Lorenz W, Bahadir M. *Chemosphere*, **1999**, 39(6): 977 ~ 986
- Ebert J. *Bahadir M. Environment International*, **2003**, 29: 711 ~ 716
- Ren Man(任曼), Peng Ping-An(彭平安), Zhang Su-Kun(张素坤), Deng Yun-Yun(邓芸芸), Mai Bi-Xian(麦碧娴), Sheng Guo-Ying(盛国英), Fu Jia-Mo(傅家谟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(2): 176 ~ 180
- Cramer P H, Ayling R E, Thornburg K R, Stanley J S. *Chemosphere*, **1990**, 20(7/9): 821 ~ 827
- Ashizuka Y, Nakagawa R, Tobiishi K, Hori T, Iida T. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53: 3807 ~ 3813
- Choi J W, Onodera J, Kitamura K, Hashimoto S, Ito H, Suzuki N, Sakai S, Morita M. *Chemosphere*, **2003**, 53: 637 ~ 643

- 16 U. S. Environmental Protection Agency, Method 1613, Washington, DC, 1994  
17 U. S. Environmental Protection Agency, Compendium method TO-9A, Cincinnati, 1999  
18 Lohmann R, Jones K C. *The Science of the Total Environment*, 1998, 219: 53 ~ 81

## Establishment and Application of the Analysis Method of PBDD/Fs and PCDD/Fs with Isotope Dilution High Resolution Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry in Ambient Air Samples

Li Hui-Ru<sup>1,2</sup>, Yu Li-Ping<sup>1,2</sup>, Zhang Su-Kun<sup>1,2</sup>, Ren Man<sup>1</sup>, Sheng Guo-Ying<sup>1</sup>, Fu Jia-Mo<sup>1</sup>, Peng Ping-An<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources,  
Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

<sup>2</sup>(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** It has been known that polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PBDD/Fs) share similar or even higher toxicity and bio-accumulativity with polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs). In this study, co-analysis method of PBDD/Fs and PCDD/Fs with isotope dilution high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) was built up based on U. S. EPA Method 1613 and Method TO-9A. The samples were exacted and cleaned through acid silica bed, multi-layer silica column and Florisil column respectively. The last eluent was concentrated under gentle nitrogen gas flow and spiked with the injection internal standards of PBDD/Fs and PCDD/Fs. Eight congeners of 2,3,7,8-PBDD/Fs and 17 congeners of 2,3,7,8-PCDD/Fs were quantified. The HRGC-HRMS analysis condition for PBDD/Fs was: EI<sup>+</sup> and SIM model with the resolution  $\geq 10000$ , the electron emission energy was 50 eV and the filament current was 0.75 mA; DB-5 MS fused silica capillary column (60 m  $\times$  0.25 mm i. d., 0.25  $\mu$ m); the temperatures of injection, ion source and transfer line were 250  $^{\circ}$ C, 250  $^{\circ}$ C and 305  $^{\circ}$ C, respectively. The carrier gas was helium with the flow 1.0 mL/min. The results showed that the relative standard deviation (RSD) of parallel blank samples was  $\leq 10.3\%$  and the recovery of PBDD/Fs and PCDD/Fs was in the range of 73% - 112%. Average quantified values of standard reference sample were in accordance with the certified values and RSD were  $\leq 12.0\%$ . The method detection limits were: tetrabromodibenzofuran (TBDF), 0.25 pg/L; tetrachlorodibenzo-dioxin (TBDD), 0.3 pg/ $\mu$ L; pentabromodibenzo-furans (PeBDFs), 0.5 pg/ $\mu$ L; pentabromodibenzo- $\beta$ -dioxin (PeBDDs), 1.0 pg/ $\mu$ L; hexabromodibenzo-*p*-dioxin/furans (HxBDD/Fs), 1.5 pg/ $\mu$ L; tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin/furan (TCDD/Fs), 0.5 pg/ $\mu$ L; pentachlorodibenzodioxin/furans (PeCDD/Fs) and hexachlorodibenzodioxin/furans (HxCDD/Fs), 2.5 pg/ $\mu$ L; heptachlorodibenzo-*p*-dioxin/furans (HpCDD/Fs) and octachlorodibenzo-*p*-dioxin/furans (OCDD/Fs), 5 pg/ $\mu$ L. Concentrations of PBDD/Fs and PCDD/Fs in the atmospheric particulate samples of a certain area were 1.01 - 2.43 pg/m<sup>3</sup> and 6.19 - 10.8 pg/m<sup>3</sup>, and gaseous samples were 0.036 - 0.801 pg/m<sup>3</sup> and 1.37 - 12.1 pg/m<sup>3</sup> respectively. Compared with other areas in the world, the atmospheric dioxins pollution of the sampling area was at high level.

**Keywords** Dioxins, Furans, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PBDD/Fs), high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS)

(Received 2 February 2007; accepted 18 September 2007)