

# 气相色谱-质谱法检测沉积物中自由态与束缚态多溴联苯醚和四溴双酚-A

张秀蓝<sup>1,2</sup> 罗孝俊<sup>\*1</sup> 陈社军<sup>1</sup> 麦碧娴<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>(中国科学院北京研究生院, 北京 100864)

**摘要** 建立了一种同时测定沉积物中不同赋存形态的多溴联苯醚(PBDEs)和四溴双酚A(TBBPA)的分析方法。样品由等体积的丙酮和正己烷混合溶剂抽提得到自由态目标物,再通过碱性水解反应释放束缚态目标化合物。通过调节酸度(pH值)实现PBDEs和TBBPA的分离和提取。PBDEs由复合硅胶柱净化,运用气相色谱-质谱(负离子化学源)-分时段选择离子监测技术测定;TBBPA经重氮甲烷衍生化反应后由酸性硅胶柱预纯化,运用气相色谱-质谱(电子轰击源)-分时段选择离子监测技术测定。8种低溴联苯醚(BDE28, 47, 66, 100, 99, 154, 153, 183),十溴联苯醚(BDE209)和TBBPA的检出限分别为0.6~12.5 pg/g, 172 pg/g, 4.2 pg/g。方法具有良好的准确度和精确度,回收率均在74%~106%之间,RSD≤10%。对东江沉积物样品的分析表明,本方法能够实现不同形态的PBDEs和TBBPA的有效检测。

**关键词** 气相色谱-质谱联用,多溴联苯醚,四溴双酚-A,自由态与束缚态,沉积物

## 1 引言

溴代阻燃剂,包括四溴双酚-A(TBBPA)和多溴联苯醚(PBDE),由于其优良的阻燃性能被广泛用于纺织品、电路板、油漆,特别是家具和汽车的内垫物(泡沫),以及电器和电子产品电的塑料高聚物中<sup>[1]</sup>。近年来,溴代阻燃剂引起的环境污染问题引起人们广泛关注。PBDEs和TBBPA在全球各种环境介质、生物体及人体内被广泛检出<sup>[2,3]</sup>。相关毒理研究表明,PBDEs具有类似于多氯联苯的毒性,可引起人体及生物体中甲状腺、内分泌和神经受损<sup>[4]</sup>。TBBPA能干扰甲状腺激素分泌,对水生生物和哺乳动物细胞具有毒性<sup>[5]</sup>。因此,关于这些溴代阻燃剂在环境中的分布、迁移转化行为及对生物和人体的影响已成为现今环境科学关注的重点和热点问题。

沉积物是有机污染物的一个重要载体和贮存库。与其它疏水性有机物一样,进入沉积物中的PBDEs和TBBPA随着填埋时间的增长,会发生一系列复杂的物理、化学以及生物变化<sup>[6]</sup>。这些过程包括矿物或有机质的表面吸附、有机质或矿物微孔的包裹和圈闭、与沉积物中的有机质形成共价化合物等<sup>[7~11]</sup>。吸附于颗粒物表面的有机污染物,由于可以被有机溶剂萃取,而称之为自由态;被包裹、圈闭和通过螯合作用被束缚于沉积物颗粒的有机污染物由于不能被有机溶剂直接抽提被统称为束缚态<sup>[12,13]</sup>。有关PBDEs及TBBPA的研究都集中于自由态的提取。还未见对沉积物中束缚态PBDEs和TBBPA提取的报道。对沉积物中有机污染物的不同赋存形态的研究对了解有机污染物在沉积物中的归宿,认识沉积物中有机污染物的生物有效性、毒性、可降解能力及其迁移活性都具有重要意义。目前,关于多环芳烃、农药及烷基酚类在土壤沉积物中束缚态的研究已有一些报道<sup>[14~16]</sup>,但还未见有关PBDEs及TBBPA束缚态的分析方法。为此,本研究建立了一种对沉积物中自由态与束缚态PBDEs及TBBPA的分析方法,并对实际样品进行了分析。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Shimadzu GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);6890N 气相色谱-5975B 质谱仪

2009-01-07 收稿;2009-06-11 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20705018)、国家自然科学基金重点课题(No. 40632012)和国家杰出青年科学基金(No. 40525012)资助项目

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

(美国安捷伦公司); LABOROTA 4000 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); BF-2000M 氮吹仪; HN1006 超声波清洗机(中国华南超声设备厂)。

标准品与标准溶液为<sup>13</sup>C-TBBPA, TBBPA, CDE99, <sup>13</sup>C-PCB141, 4-MeO-CB72, BDE28, BDE47, BDE66, BDE85, BDE100, BDE99, BDE154, BDE153, BDE183, BDE209, BDE118 及 BDE128(美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 和 AccuStandard 化学试剂公司)。正己烷、二氯甲烷和丙酮为分析纯, 并经全玻系统二次蒸馏; 叔丁基甲基醚、甲醇和乙醇为农残级色谱纯; 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, NaCl, NaOH, NaNO<sub>2</sub>, 盐酸甲胺和脲为分析纯。中性硅胶(80~100 目, 3% 水脱活); 酸性硅胶(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与硅胶的质量比为 2:3); 强酸性硅胶(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与硅胶的质量比为 2:1) 及重氮甲烷的乙醚溶液为实验室制备。

## 2.2 标准液与各种硅胶的配制

准确称取各标准样品, TBBPA 和<sup>13</sup>C-TBBPA 配制成浓度为 20 mg/L 的标准储备液, 将此储备液逐级稀释为 5000, 3000, 2000, 1000, 500, 200 和 100 μg/L 的 TBBPA 标准工作液。BDE28, BDE47, BDE66, BDE100, BDE99, BDE154, BDE153, BDE183 配制为各目标化合物浓度分别为 1 mg/L 的混合标准储备溶液, 并由此储备液通过逐级稀释为 200, 100, 50, 20, 10, 5.0, 2.0, 1.0 和 0.2 μg/L 的系列混合标准工作液。BDE209 配制成浓度为 5 mg/L 的标准储备液并逐步稀释为 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 200, 100, 50 和 20 μg/L 的标准工作液。4-MeO-CB72, BDE118, BDE128, CDE99 及<sup>13</sup>C-PCB141 分别配制成 1 mg/L 的储备液, 待用。无机化合物水溶液使用前均用 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次。

各种硅胶的制备: 中性硅胶分别应用甲醇、二氯甲烷、正己烷各自抽提 24 h, 通风橱内风干后, 放入烘箱中于(180±2) °C 下烘 12 h, 冷至室温后加入重量 3% 的蒸馏水去活化, 平衡 12 h 后于正己烷中密封保存; 酸性硅胶(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与硅胶的质量比为 2:3) 与强酸性硅胶(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与硅胶的质量比为 2:1), 达到平衡后于正己烷中密封保存。

重氮甲烷的制备: 称取 13.5 g 盐酸甲胺于 250 mL 平底烧瓶内, 加入 67 g 水, 40.2 g 脲, 在 80 °C 回流 45 min, 再在 100 °C 下回流 2 h。冷却至室温后, 加入 20.2 g NaNO<sub>2</sub> 并冷却至 0 °C。向放入 80 g 冰的烧杯中滴加 7.5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 在冰盐浴中边搅拌边加入甲基脲-NaNO<sub>2</sub>。反应完毕后, 抽滤得到 2-亚硝基-2-甲基脲, 用少量冰水洗涤。抽干后, 4 °C 以下密封保存。称取 1 g 2-亚硝基-2-甲基脲于 100 mL 的平底烧瓶内, 加入 40 mL 乙醚, 冰水浴, 逐滴加入 1 mL NaOH(5 N), 反应完全后, 将上层富集了重氮甲烷的乙醚溶液转移至 250 mL 平底烧瓶中, -20 °C 密封保存。

## 2.3 样品前处理

**2.3.1 自由态 PBDE 与 TBBPA 提取** 样品冷冻干燥, 研磨过 80 目筛。称取 10 g 样品, 加入回收率指示物标样(<sup>13</sup>C-TBBPA, CDE99, <sup>13</sup>C-PCB141), 用正己烷-丙酮(1:1, V/V) 混合液索氏抽提 24 h, 用活性铜片除硫。将萃取液浓缩并转换溶剂为正己烷 10 mL, 加入浓度为 2 mol/L KOH-乙醇(1:1, V/V) 混合液 10 mL, 充分混合静置分层。下层水相分离后用正己烷萃取 2 次(10 mL/次), 萃取液与下层有机相合并得到含 PBDEs 的中性组分, 将 30 mL 正己烷浓至 1 mL, 转移至复合硅胶柱(柱内径为 1 cm, 从下到上依次填入中性硅胶、酸性硅胶各 8 cm) 中。用 25 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, V/V) 混合液淋洗, 洗脱液浓缩后转至 1.5 mL 细胞瓶内, 在柔和的高纯氮气流下定容至 0.20 mL, 仪器分析前加入定量内标(BDE118 和 BDE128); 含 TBBPA 的碱性组分用 2 mol/L HCl 调节至 pH < 3, 依次用 10、10 和 5 mL 正己烷-叔丁基甲基醚(1:1, V/V) 混合液萃取 3 次, 将萃取液浓缩, 加入过量的重氮甲烷, 反应 3 h 后, 浓缩并转移至酸性硅胶柱(内径 0.8 cm, 从下到上依次装入中性硅胶 1 cm, 强酸性硅胶 7 cm) 中。依次用 25 mL 正己烷和 5 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, V/V) 混合液淋洗, 将洗脱液合并浓缩转移至 1.5 mL 细胞瓶中, 在柔和的高纯氮气流下定容至 0.10 mL, 仪器分析前加入定量内标(4-MeO-CB72)。

**2.3.2 束缚态 PBDE 与 TBBPA 的提取** 将提取完自由态的样品转移至 250 mL 平底烧瓶中, 加入回收率指示物标样。用 2 mol/L NaOH-甲醇(1:9, V/V) 混合液 100 mL 在 80 °C 下皂化反应 4 h。冷却后, 离心分离出上层溶液。加入饱和 NaCl 溶液 70 mL, 用二氯甲烷萃取上层液 3 次, 每次 30 min, 合并并浓缩 3 次超声萃取液, 经过复合硅胶柱纯化后保存在细胞瓶中。定容至 0.20 mL, 加入定量内标后测定 PBDEs 含量; 以 HCl 调节二氯甲烷萃取液至 pH < 3, 用正己烷-叔丁基甲基醚(1:1, V/V) 混合液萃取得

到束缚态 TBBPA 3 次, 后续处理方法同上。

## 2.4 色谱质谱条件

**2.4.1 PBDE 分析条件** Shimadzu GCMS-QP2010 色谱质谱仪, 负化学离子源 (NCI), 离子监测模式 (SIM)。三溴~七溴联苯醚 (BDE28~BDE183) 分析采用 DB-XLB 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, J & W Scientific 公司)。柱初始温度 110 °C (1 min), 以 8 °C/min 程序升温至 180 °C (1 min), 2 °C/min 升至 240 °C (5 min), 2 °C/min 升至 280 °C (25 min), 最后以 5 °C/min 升至 290 °C (13 min)。载气为高纯氮, 反应气为高纯甲烷, 柱流速为 1.0 mL/min, 离子源温度 200 °C, 界面温度 280 °C, 1.0 μL 无分流进样。十溴联苯醚的定量分析采用 DB-5HT 色谱柱 (12.5 m × 0.25 mm, 0.1 μm, J & W Scientific 公司)。柱始温度 110 °C 以 8 °C/min 程序升温至 300 °C, 保持 20 min, 柱流速 1.5 mL/min。1.0 μL 无分流高压进样。三溴~七溴联苯醚扫描离子为  $m/z$  79, 81; 十溴联苯醚为  $m/z$  79, 81, 486.7 和 488.7; 回收率指示物  $^{13}\text{C}$ -PCB141 为  $m/z$  372, 374; CDE99 为  $m/z$  342, 344。

**2.4.2 TBBPA 分析条件** 6890N 气相色谱-5975B 质谱仪, 电子轰击离子源 (EI), 选择离子监测模式 (SIM)。DB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, J & W Scientific 公司)。柱始温 80 °C, 以 8 °C/min 程序升温至 295 °C, 保持 15 min。载气为氦气, 柱流速为 1.0 mL/min, 离子源温度 280 °C, 界面温度 290 °C, 1.0 μL 无分流进样。回收率指示物  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的监测与定量离子为  $m/z$  585.9, 内标 4-MeO-CB72 的监测离子为  $m/z$  321.9 和 306.9, 定量离子  $m/z$  321.9; 目标物 TBBPA 监测离子  $m/z$  556.8 和 571.8, 定量离子  $m/z$  556.8。

**2.4.3 质量保证和质量控制 (QA/QC)** 在样品分析的过程中, 增加以下的 QA/QC 控制样品分析: 3 个方法空白, 3 个加标空白, 3 个基质加标平行样和 2 个样品的平行样。同时, 在分析每个样品时, 加入回收率指示物标样, 用于监控整个操作过程的回收率。由于无法实现束缚态的模拟, 束缚态检测没有进行基质加标分析。此外, 为证明本研究中束缚态组确实存在, 对样品进行了二次和三次抽提, 并和束缚态进行了对比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 质谱条件的建立

本研究组已在前期的研究<sup>[17]</sup>中建立了 PBDEs 的质谱条件。本实验利用 GC-MS 对 TBBPA 进行定性和定量分析, 在进仪器前, 目标化合物通过重氮甲烷进行甲基化反应, 实测化合物为 TBBPA 的双甲基化产物。对应的 TBBPA 和  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的甲基化产物在电子轰击离子源下全扫质谱峰如图 1 所示。主要为分子离子峰 ( $[\text{M}]^+$ ) 和脱甲基碎片 ( $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ) 离子峰。由于  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的最强峰 (脱甲基碎片离子峰) 与 TBBPA 的分子离子峰有重合, 故 TBBPA 与  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的定量离子分别采用互不干扰的离子峰 ( $m/z$  556.8 和 585.9)。

### 3.2 仪器检出限

将配制好的标样依次进行仪器分析, 在建立校正曲线的同时, 结合最低浓度标样图谱, 计算出 3 倍信噪比时浓度为仪器检出限。以 10 g 样品计, 四溴双酚-A 的检出限为 4.2 pg/g; 低溴联苯醚 (BDE28~BDE183) 的检出限为 0.6~12.5 pg/g, BDE209 为 172 pg/g。

### 3.3 方法实验的准确度与精密度

3 个自由态空白实验中 BDE28、BDE47 和 BDE66 有少量检出, 但其浓度远小于沉积物样品, 实测样品扣除相应空白均值; 束缚态空白实验中, 仅 BDE47 有少量检出。相应实测样品进行空白扣除。TBBPA 无论在自由态空白还是束缚态空白实验中均未检出。自由态实验中回收率指示物  $^{13}\text{C}$ -PCB141 的回收率为 70.2%~86.6%; CDE99 的回收率为 84.9%~92.0%;  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的回收率为 99.9%~111.7%。束缚态实验中回收率指示物  $^{13}\text{C}$ -PCB141 的回收率为 93.8%~95.5%; CDE99 的回收率为 89.2%~94.7%;  $^{13}\text{C}$ -TBBPA 的回收率为 82.3%~94.1%。各回收率相对标准偏差均小于 10%。

空白加标用来控制实验过程的准确性, 基质 (预抽提过的沉积物样品) 加标则是基于样品基质在实验分析流程中对目标化合物的影响, 同时也用于控制整个实验过程的准确性。表 1 列出了自由态空白

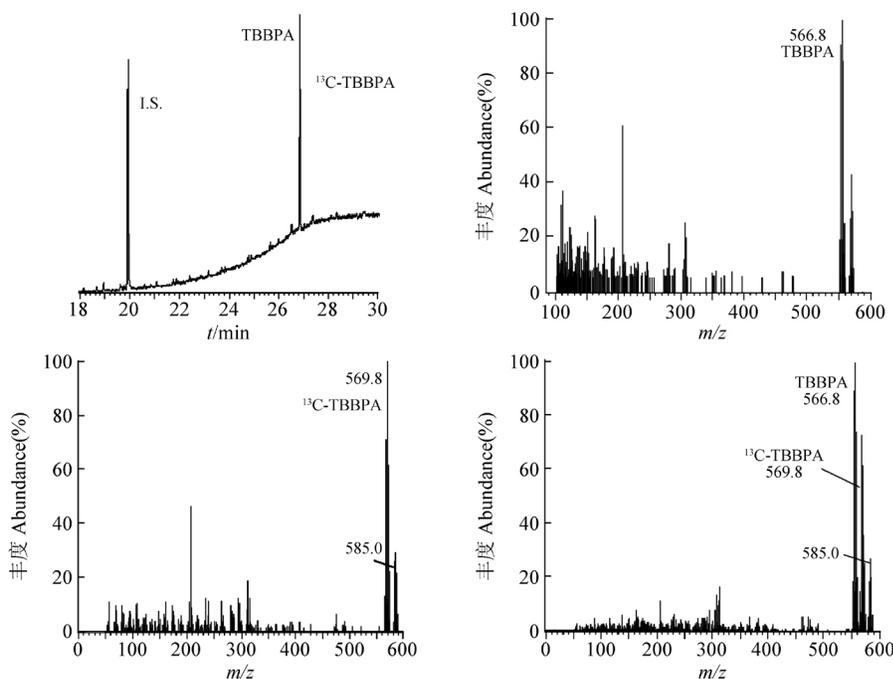


图 1 TBBPA 全扫色谱图及质谱图

Fig. 1 Scan chromatogram and mass spectrogram of tetrabromobisphenol A (TBBPA)

加标、基质加标及束缚态空白加标的实验结果。所有目标化合物的平均回收率为 74.6% ~ 105.4%。相对标准偏差小于 10%。束缚态空白加标实验发现, BDE209 在碱性条件下发生脱溴反应, 生成九溴和八溴取代的化合物。而其它加标化合物则有好的回收率(见表 1)。在实际样品的束缚态分析中, 未检测到 BDE209 及其它九溴、八溴取代化合物。故本实验中没有测定束缚态 BDE209 的含量。

表 1 自由态空白加标和基质加标回收率

Table 1 Recoveries of polybrominated ethers (PBDEs) and TBBPA in blank spiked and matrix spiked samples of free status

化合物 Compounds	自由态空白加标 Blank spiked for free		自由态基质加标 Matrix spiked for free		束缚态空白加标 Blank spiked for bound	
	平均值 Average (%)	相对标准偏差 RSD (%)	平均值 Average (%)	相对标准偏差 RSD (%)	平均值 Average (%)	相对标准偏差 RSD (%)
BDE 28	85.7	2.0	87.0	4.6	95.3	4.1
BDE47	85.5	1.9	85.6	3.7	90.1	3.9
BDE66	96.7	0.8	96.0	3.5	97.2	2.5
BDE100	84.6	1.5	84.3	4.8	84.6	2.2
BDE99	98.0	1.8	97.0	5.1	89.0	1.9
BDE154	89.1	4.1	83.4	7.7	86.0	1.1
BDE153	95.8	3.0	93.5	6.3	92.4	3.4
BDE183	82.0	8.8	81.3	4.7	102.1	9.0
BDE209	74.2	4.5	81.3	6.0	-	-
TBBPA	79.9	5.7	116.1	4.8	105.4	3.5
CDE99	87.7	4.4	90.0	1.7	92.9	3.2
<sup>13</sup> C-PCB141	74.0	3.9	82.9	1.5	94.6	0.8
<sup>13</sup> C-TBBPA	102.7	4.3	109.8	2.7	88.1	8.5

### 3.4 实际样品的检测结果

为验证方法的可行性, 对采自东江的 5 个沉积物样品进行了自由态及束缚态 PBDEs 与 TBBPA 的测定。5 个样品中, 有 2 个样品属于表层沉积物, 3 个样品属于一个沉积柱的上 3 层(每 4 cm 为一层)样品。2 个表层沉积物样进行了 2 次重复测定, 3 个沉积柱样在进行束缚态提取之前进行 3 次自由态抽提。所得结果见表 2 和图 2。

表 2 两个表层沉积物中自由态及束缚态目标化合物的检测 (F: 自由态; B: 束缚态)

Table 2 Free and bound targets in two surface sediments (F: free residues; B: bound residues)

目标物 Compounds	1-F (ng/g)	1-2F (ng/g)	平均 Average	1-B (ng/g)	1-2B (ng/g)	平均 Average	2-F (ng/g)	2-2F (ng/g)	平均 Average	2-B (ng/g)	2-3B (ng/g)	平均 Average
BDE28	0.135	0.165	0.140	0.071	0.078	0.075	0.045	0.045	0.045	0.032	0.033	0.033
BDE47	0.869	0.883	0.876	0.075	0.074	0.075	0.260	0.286	0.273	0.029	0.028	0.029
BDE66	0.021	0.030	0.025	0.017	0.019	0.018	0.032	0.035	0.034	0.006	0.006	0.006
BDE100	0.216	0.331	0.273	0.013	0.012	0.013	0.070	0.072	0.071	0.007	0.007	0.007
BDE99	0.805	0.857	0.831	0.048	0.040	0.044	0.530	0.533	0.532	0.016	0.016	0.016
BDE154	0.253	0.247	0.250	0.012	0.011	0.012	0.071	0.077	0.074	0.006	0.006	0.006
BDE153	0.195	0.182	0.189	0.036	0.031	0.034	0.188	0.212	0.200	0.020	0.021	0.021
BDE183	0.294	0.273	0.284	0.025	0.023	0.024	0.294	0.223	0.258	0.028	0.025	0.027
BDE209	479	934	707	-	-	-	55	46	51	-	-	-
TBBPA	222	217	219	41.0	31.4	39.6	26.1	21.8	23.9	8.6	8.7	8.8

从表 2 可见,除 BDE209 外,本方法对大多数目标化合物的测定重现性较好。BDE 束缚态提取量明显高于第二、三次重复抽提量,且随着埋藏深度的增加,束缚态所占比例有增加的趋势。这一结果表明,束缚态提取出来的目标化合物并不是自由态未抽提完全的结果。TBBPA 在第二、三次重复抽提中均未测出,说明自由态的 TBBPA 在第一次抽提过程已完全提取出来。

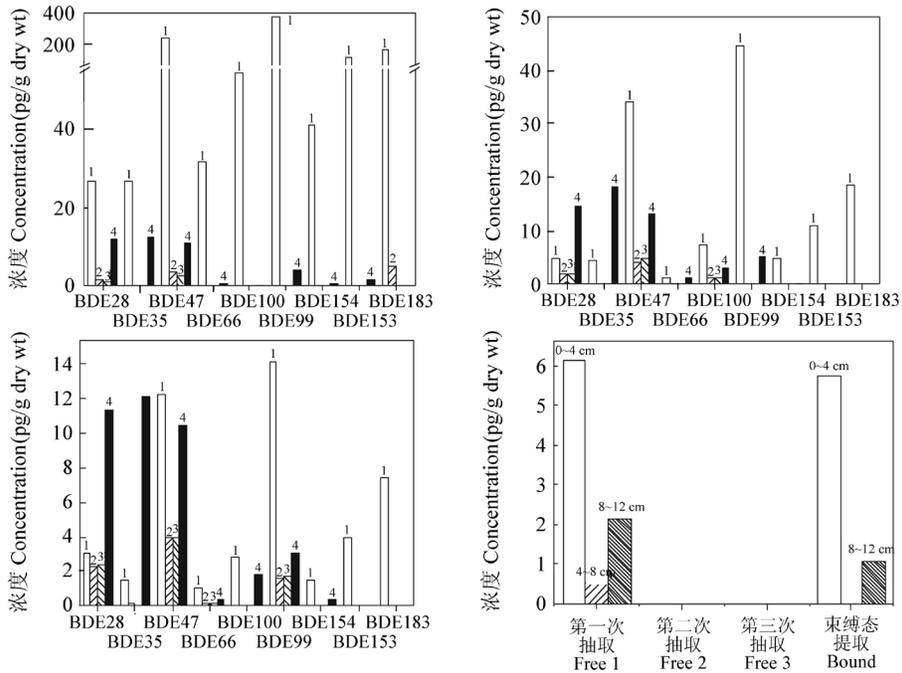


图 2 沉积柱 3 个样品中多次抽提与束缚态抽提比较

Fig. 2 Comparison of bound extraction and free extraction in three sections from one sediment core  
 a. 0~4 cm 样品中 PBDE 的比较 (Comparison of PBDEs in section 0~4 cm); b. 4~8 cm 样品中 PBDE 的比较 (Comparison of PBDEs in section 4~8 cm); c. 8~12 cm 样品中 PBDE 的比较 (Comparison of PBDEs in section 8~12 cm); d. 3 个样品 TBBPA 多次抽提与束缚态提取的比较 (Comparison of TBBPA in three sections)。1. 第一次自由态提取 (First free extraction); 2. 第二次自由态提取 (Second free extraction); 3. 第三次自由态提取 (Third free extraction); 4. 束缚态提取 (Bound extraction)。

## 4 结 论

实验表明,利用索氏抽提、碱性水解释放及 pH 调节可以实现沉积物中自由态及束缚态 PBDE 与 TBBPA 的同时测定,本方法具有较好的准确度与精密性。目标化合物的回收率为 74%~106%,相对标准偏差小于 10%。

## References

- Alaee M, Arias P, Sjödin A, Bergman Å. *Environ. Int.*, **2003**, 29: 683 ~ 689
- de Wit C A. *Chemosphere*, **2002**, 46: 583 ~ 624
- Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38: 945 ~ 956
- McDonald T A. *Chemosphere*, **2002**, 46: 745 ~ 755
- Kuiper R V, van den Brandhof E J, Leonards P E G, van der Ven L T M, Wester P W, Vos J G. *Archives of Toxicology*, **2007**, 81: 1 ~ 9
- Ghosh U, Gillette J S, Luthy R G, Zare R N. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34: 1729 ~ 1736
- Luthy R G, Aiken R G, Brusseau M L, Cunningham S D, Gschwend P M, Pignatello J J, Reinhard M, Traina S J, Weber W J J R, Westall J C. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31: 3341 ~ 3347
- Xing B S, Pignatello J J. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31: 792 ~ 799
- Belfroid A C, Sijm D T H M, Van Gestel C A M. *Environ. Rev.*, **1996**, 4: 276 ~ 299
- Nam K, Alexander M. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32: 71 ~ 74
- Reddy C M, Quinn J G, King J W. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34: 973 ~ 979
- Gevao B, Jones K V, Semple K T, Craven A, Burauel P. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37: 138A ~ 144A
- Northcott G L, Jones K C. *Environ. Pollut.*, **2000**, 108: 19 ~ 43
- Schwarzbauert J, Ricking M, Littke R. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37: 488 ~ 495
- Hao Yong-Mei(郝永梅), Li Chun-Lei(李春雷), Luo Xiao-Jun(罗孝俊), Mai Bixian(麦碧娴), Sheng Guo-Ying(盛国英), Fu Jia-Mo(傅家谟). *Chinese J. Environmental Science(环境科学)*, **2006**, 27: 235 ~ 240
- Jin F, Hu J, Liu J, Yang M, Wang F, Wang H. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42: 746 ~ 751
- Chen She-Jun(陈社军), Mai Bi-Xian(麦碧娴), Zeng Yong-Ping(曾永平), Luo Xiao-Jun(罗孝俊), Xiang Tong-Shou(向同寿), Fu Jia-Mo(傅家谟), Sheng Guo-Ying(盛国英). *Environmental Chemistry(环境化学)*, **2005**, 24: 474 ~ 476

## Analysis of Free and Bound Residues of Polybrominated Diphenyl Ethers and Tetrabromobisphenol A in Sediment

ZHANG Xiu-Lan<sup>1,2</sup>, LUO Xiao-Jun<sup>\*1</sup>, CHEN She-Jun<sup>1</sup>, MAI Bi-Xian<sup>1</sup>

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

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

**Abstract** An analysis method was developed for the determination of free and bound fractions of polybrominated ethers (PBDEs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in sediment. The free PBDE and TBBPA were extracted with acetone/hexane (1:1) mixed solvent, and the bound fraction was released from the sediment by saponification reaction at 80 °C. PBDEs and TBBPA were separated via adjusting pH; PBDEs were determined by GC-negative chemical ionization (NCI)-MS after cleaned up by multilayer silica column, and TBBPA was derivative before pre-separated by acid silica column and finally determined by GC-EI-MS. All of the target compounds were quantitative by internal standard method. The limits of detection of eight low brominated congeners (BDE28, -47, -66, -100, -99, -154, -153 and -183), deca-BDE (BDE209), and TBBPA were 0.6 - 12.5 pg/g, 172 pg/g and 4.2 pg/g, respectively; This method is reliable and stable. The recoveries of all compounds were ranged from 74% to 106% and the relative standard deviations were below 10%. This method is suitable for the measurement of different forms of PBDEs and TBBPA in sediment under reliable quality assurance and quality control.

**Keywords** Gas chromatography-mass spectrometry, polybrominated ethers, tetrabromobisphenol A, free and bound, sediment

(Received 7 January 2009; accepted 11 June 2009)