

GCMS 负化学电离法测定环境水中得克隆残留量

GCMS-504

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源（NCI），建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性良好，线性相关系数均在 0.9997 以上，仪器检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液，连续进样 6 次，得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 8%，重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验，回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 负化学电离 环境水 得克隆

技术特点：

- ❖ 使用负化学离子源 NCI 进行测定，背景干扰低，灵敏度高。
- ❖ 使用同位素内标法定量，定量准确。

得克隆 (Dechlorane Plus) 即双（六氯环戊二烯）环辛烷，是一种人工合成物质，主要用作汽车、航空航天、电子行业中的胶粘剂、密封剂和聚合物的阻燃剂，或用作油脂的添加剂。它与一些具有神经毒性和致癌性的持久性有机污染物 (POPs) (如艾氏剂、氯丹、七氯、灭蚁灵、等) 具有相似的结构。由于得克隆具有强持久性和生物累积性 (vPvB)，对人类和环境健康存在一定风险，2018 年欧洲化学品管理局 (ECHA) 将其确定为高度关注物质 (SVHC)，并于 2021 年 6 月提议将其加入 REACH 法规

附录 VII 加以限制，提议禁止得克隆的生产、使用和投放市场，以及禁止含有得克隆浓度等于或超过 0.1%（以重量计）的物品的生产和投放市场。同时，《关于持久性有机污染物 (POPs) 斯德哥尔摩公约》已将得克隆（顺式、反式及顺反异构混合物）列入候选清单。

本文使用配置了 NCI 负化学电离源的岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了水中得克隆残留量的检测方法。该方法灵敏度高，可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆残留量的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪（配 NCI 源）

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm		
柱温程序：	80°C (1 min)_20°C /min_ 320°C (15 min)		
进样口温度：	260°C	灯丝发射电流：	150 μA
载气控制方式：	恒压, 37.7 kPa	离子化电压：	70 eV
进样方式：	不分流进样	接口温度：	280°C
进样量：	NCI	离子源温度：	200°C
离子化方式：	1 μL	检测器电压：	调谐电压 +0.5 kV
反应气压力：	异丁烷, 0.7 kPa	采集方式：	SIM, 化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

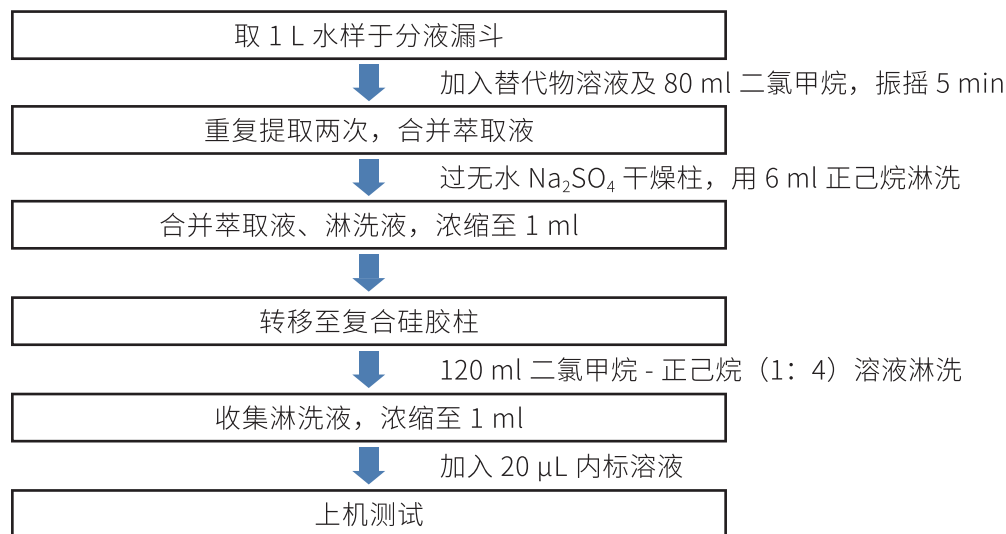


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

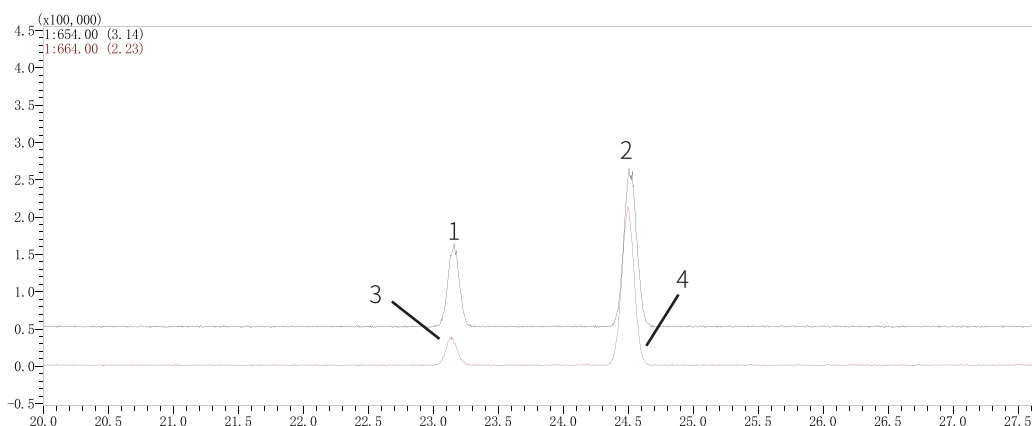


图 2 得克隆标准溶液色谱图 (10 ng/mL)

表 1 得克隆化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	顺式 - 得克隆	Syn-dechlorane plus	135821-03-3	23.201	654	652, 656
2	反式 - 得克隆	Anti-dechlorane plus	135821-74-8	24.602	654	652, 656
3	¹³ C - 顺式 - 得克隆 (ISTD)	¹³ C-Syn-dechlorane plus	1449479-07-5	23.153	664	662, 666
4	¹³ C - 反式 - 得克隆 (替代物)	¹³ C-Anti-dechlorane plus	/	24.550	664	662, 666

2.2 标准曲线和重复性测试

使用正己烷为溶剂，配制浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 ng/mL 的混合标准工作溶液，其中内标物的浓度为 10 ng/mL。以各化合物与内标物的浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标绘制内标法标准曲线，

曲线如图 3 所示。根据 0.5 ng/mL 标准溶液数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各化合物的仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。取浓度为 1.0 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察峰面积重复性，峰面积比的相对标准偏差 (RSD%) 小于 8%，重复性良好。

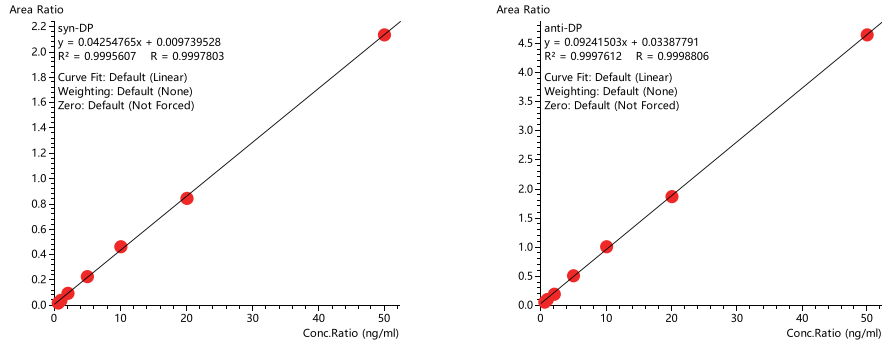


图 3 得克隆标准曲线

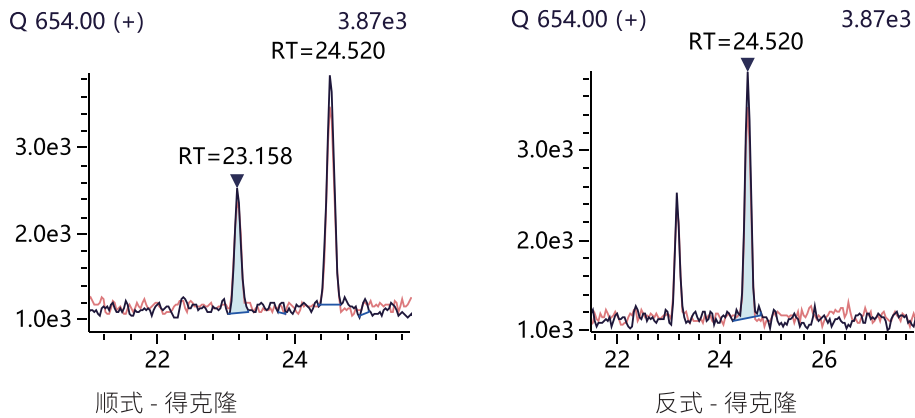


图 4 得克隆标准溶液质量色谱图 (0.5 ng/mL)

表 2 得克隆标准曲线线性相关系数、检出限和重复性

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	峰面积比 RSD(%)
1	顺式 - 得克隆	0.9997	0.10	4.12%
2	反式 - 得克隆	0.9998	0.17	7.31%

2.3 样品及加标回收率测试

取适量地表水样品，按照 1.3 所述进行样品前处理后检测，未检测出相关化合物。实际样品色谱图如下所示。

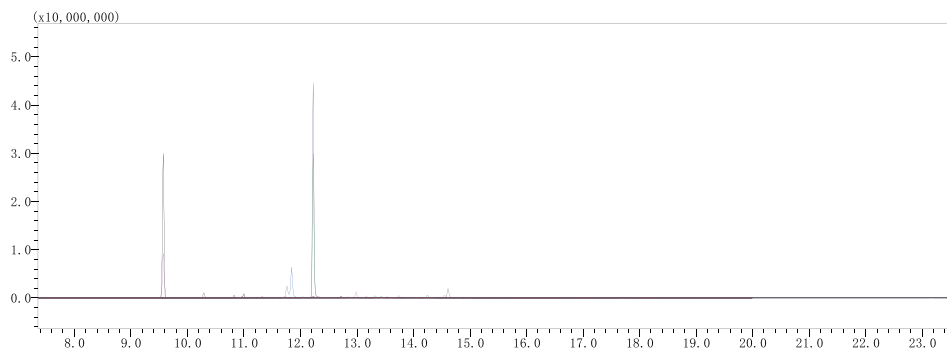


图 5 地表水样品色谱图

利用此空白样品进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个浓度水平的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

表 4 样品及加标回收率测定结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/L)	加标浓度 50 ng/L		加标浓度 100 ng/L	
			测定结果 (ng/L)	回收率 (%)	测定结果 (ng/L)	回收率 (%)
1	顺式 - 得克隆	N.D.	54.50	109.0	93.63	93.6
2	反式 - 得克隆	N.D.	47.68	95.4	87.47	87.5

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合负化学离子源 (NCI)，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。样品经溶剂提取、复合硅胶柱净化、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.5~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆化合物线性良好，线性相关系数均在 0.9997 以上，检出限在 0.10~0.17 ng/mL 之间。在重复性测试中，取浓度为 1.0 ng/mL 标准溶液，连续进样 6 次，得克隆化合物峰面积相对标准偏差小于 8%，重复性良好。在空白地表水样品中进行 50 ng/L 和 100 ng/L 两个不同浓度加标实验，回收率在 87.5%-109% 之间。该方法灵敏度高，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中得克隆含量的测定。

岛津应用云

