

GCMSMS结合BEIS源及长寿命灯丝测定环境中得克隆残留量

GCMSMS-316

摘要： 本文使用配备了 BEIS 离子源及长寿命灯丝的岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了环境中得克隆类物质残留量的检测方法。在 0.2~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性良好，RF RSD<15%。取浓度为 0.2 ng/mL 标准溶液，连续进样 10 次，仪器检出限在 0.063~0.103 ng/mL 之间。交替采集样品溶液和得克隆标准溶液，考察得克隆响应的长期稳定性，500 针样品内标液峰面积比、离子比例变化在 20% 之内。该方法灵敏度高，稳定性好，适用于环境中得克隆含量的长期测定。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 BEIS 长寿命灯丝 得克隆

技术特点：

- ❖ 使用 BEIS 离子源和长寿命灯丝组合，在实现高灵敏度分析同时兼顾了长期稳定性。
- ❖ 优化方法使用 ^{13}C -Dechlorane 602 作内标，避免 MRM 模式下，同位素内标对目标组分的干扰。

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等。由于得克隆具有强持久性和生物累积性，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和使用，禁止得克隆含量等于或超过 0.1% (以重量计) 的物品的生产和投放市场。2023 年 5 月，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) 列入附录 A。与此同时，我国《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》，也将得克隆及其顺反式异构体纳入其中。

本文使用配备了 BEIS 离子源及长寿命灯丝的岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了环境中得克隆残留量的检测方法。该方法灵敏度高，稳定性好，可为研究环境中得克隆类新污染物的残留量测定提供重要方法支持。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：	Rtx-1HT, 15 m×0.25 mm×0.1 μm		
柱温程序：	100°C (1 min)_20°C /min_310°C (5 min)		
进样口温度：	280°C	接口温度：	300°C
载气控制模式：	恒线速度, 64.4 cm/s	检测器电压：	调谐电压 +0.8 kV
进样方式：	不分流进样	离子化电压及：	70 eV, 185 μA
进样量：	1 μL	灯丝发射电流	
离子源温度：	230°C	分辨率峰宽：	0.8
采集方式：	MRM, 化合物信息见表 1		

1.3 样品前处理

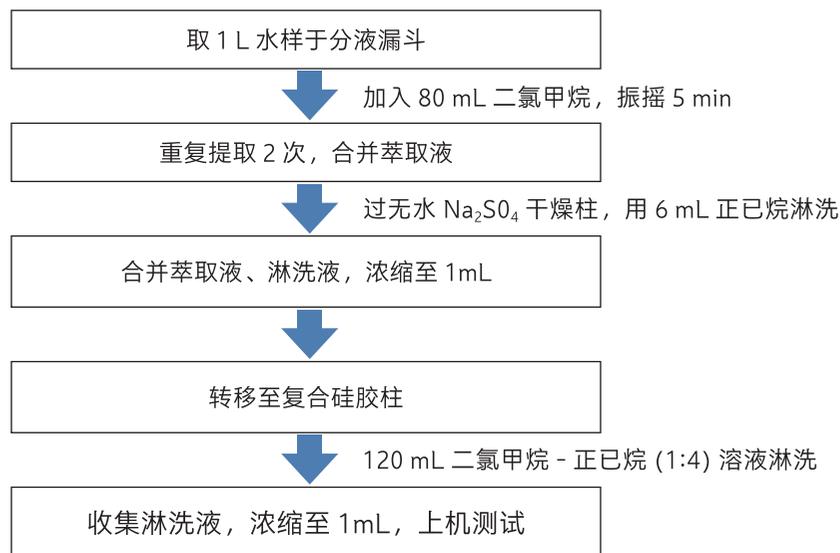


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

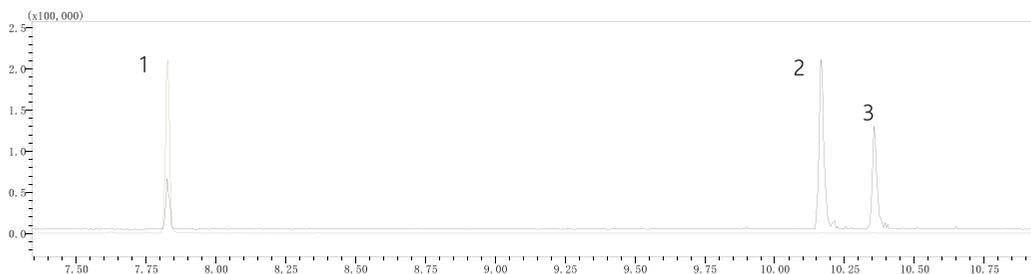


图 2 得克隆标准溶液色谱图 (2 ng/mL)

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)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 CE	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 CE
1	¹³ C- 得克隆 602	¹³ C-Dechlorane 602	31107-44-5	7.825	281.00>245.80	18	277.00>241.80 279.00>243.80	18
2	顺式 - 得克隆	Syn-dechlorane plus	135821-03-3	10.166	272.00>236.80	18	270.00>234.90 274.00>238.80	18
3	反式 - 得克隆	Anti-dechlorane plus	135821-74-8	10.358	272.00>236.80	18	270.00>234.90 274.00>238.80	18

2.2 标准曲线及检出限和重复性测试

初始方案使用 ^{13}C DP 为内标配制标准工作溶液，发现由于 ^{13}C DP 与目标化合物出峰时间相同，特征离子对目标化合物存在干扰，所得曲线截距较大，且 RF RSD>80%。故本方案更换为使用 ^{13}C -Dechlorane 602 作为内标，其保留时间与目标化合物不重合，避免了同位素离子的干扰。配制浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 ng/mL 的标准工作溶液（其中内标浓度为 50 ng/mL），以各化合物浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标绘制内标法标准曲线，所得曲线线性良好，RF RSD<15%，详见表 2 及图 3。

表 2 使用不同内标物的校准曲线信息

内标物	线性相关系数 R		RF RSD%	
	syn-DP	anti-DP	syn-DP	anti-DP
^{13}C DP	0.9995	0.9996	82.77	89.09
^{13}C -Dechlorane 602	0.9997	0.9996	13.41	8.04

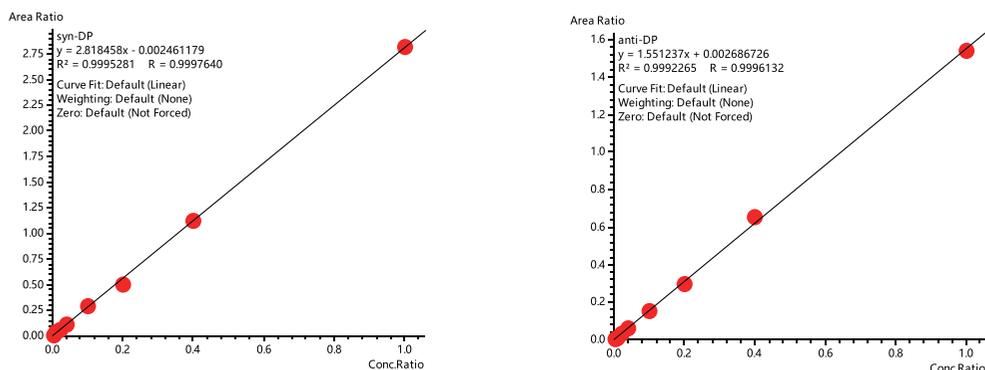


图 3 得克隆标准曲线 (^{13}C -Dechlorane 602 为内标)

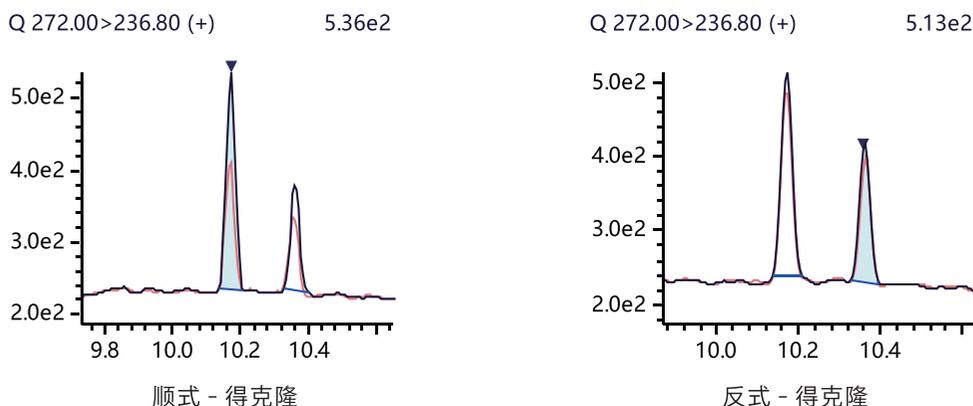


图 4 得克隆标准溶液质量色谱图 (0.2 ng/mL)

取浓度为 0.2 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 10 次，参考《HJ168-2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》附录 A 计算仪器检出限，所得结果列于表 2。

表 3 得克隆标准曲线线性相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	浓度 (ng/mL)									
				1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
1	顺式 - 得克隆	0.9997	0.063	0.133	0.132	0.170	0.163	0.144	0.181	0.165	0.113	0.129	0.130
2	反式 - 得克隆	0.9996	0.103	0.183	0.144	0.088	0.124	0.162	0.205	0.115	0.116	0.114	0.115

2.3 重复性测试

取浓度为 0.5 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 10 次，计算重复性结果列于表 3。

No.	化合物名称	峰面积比										RSD(%)	
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#		
1	顺式 - 得克隆	0.025	0.022	0.024	0.020	0.022	0.024	0.023	0.020	0.020	0.022	0.022	8.0
2	反式 - 得克隆	0.011	0.012	0.015	0.013	0.010	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012	11.5

2.4 稳定性测试

交替采集样品溶液和 0.5 ng/mL 得克隆标准溶液，考察得克隆响应的长期稳定性，共计采集约 500 针样品和 80 针标液，得克隆峰面积比变化、离子比例变化均在平均值（以前 20 针计）的 $\pm 20\%$ 范围内，如图 5、图 6 所示。

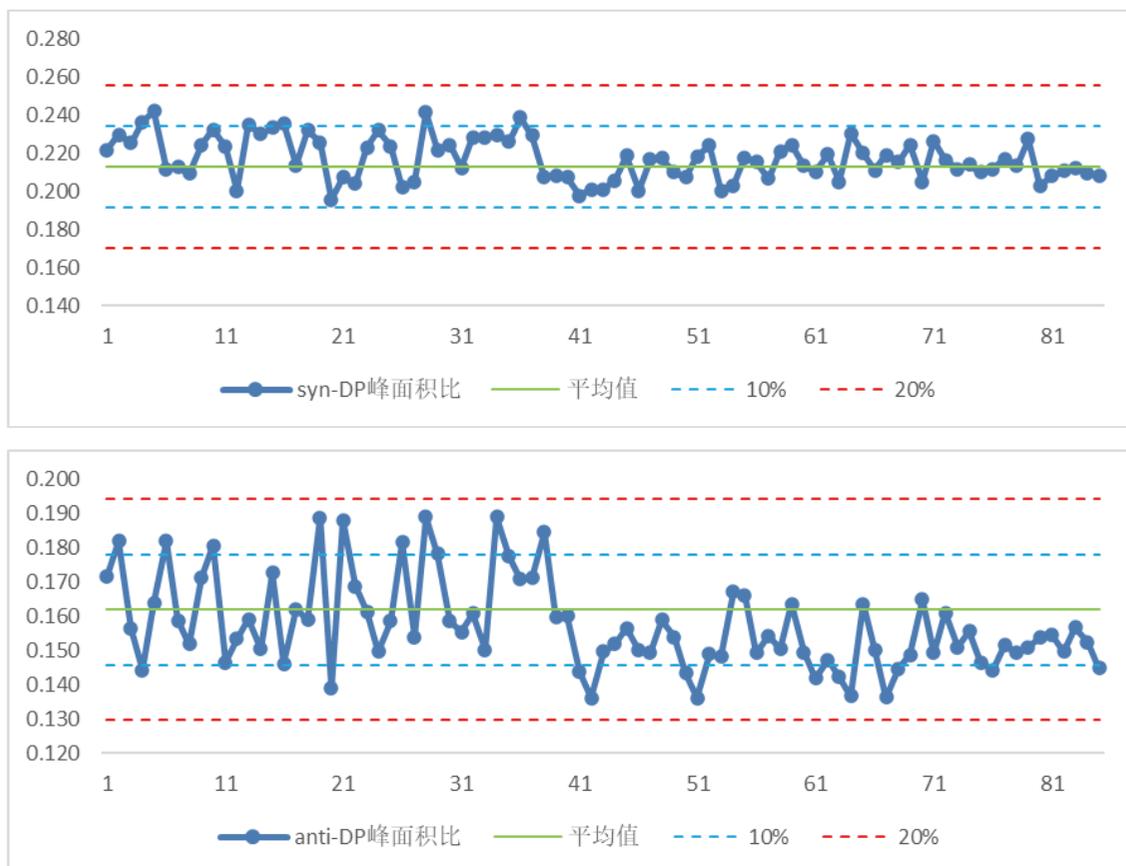


图 5 得克隆响应稳定性测试结果

2.4 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。利用此空白样品进行 1 ng/mL 浓度的样品加标，考察回收率，结果列于表 4。

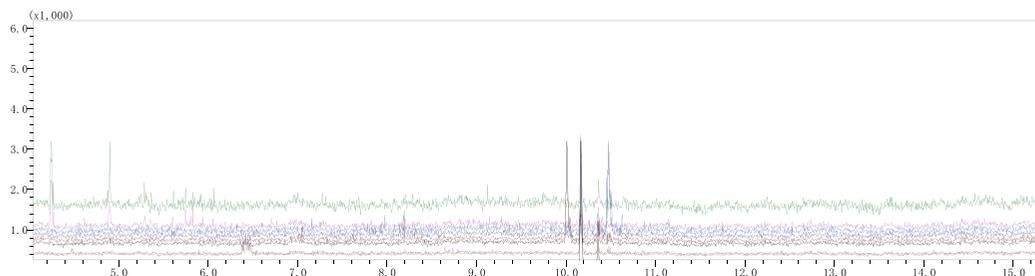


图 6 地表水样品色谱图

表 4. 回收率测试结果

No.	化合物名称	样品含量 (ng/mL)	测定结果 (ng/mL)			平均回收率 (%)
			1#	2#	3#	
1	顺式 - 得克隆	N.D.	1.01	1.09	0.93	101
2	反式 - 得克隆	N.D.	1.01	1.18	0.86	102

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 BEIS 离子源和长寿命灯丝，建立了环境水中得克隆类物质残留量的检测方法。在 0.2~50 ng/mL 浓度范围内，得克隆组分线性良好，曲线 RF RSD<15%。取浓度为 0.2 ng/mL 标准溶液，连续进样 10 次，测得仪器检出限在 0.063~0.103 ng/mL 之间。交替采集样品溶液和得克隆标准溶液，考察得克隆响应的长期稳定性，500 针样品内标液峰面积比在 20% 之内。在空白地表水样品中进行 1 ng/mL 浓度加标实验，回收率在 86-118% 之间。该方法灵敏度高，重复性好，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

