

# GCMS-TQ8050 应用于土壤中二噁英 (PCDD/Fs) 的检测

## GCMSMS-107

**摘要:** 本文介绍了一种气相色谱-三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定土壤中超痕量二噁英 (PCDD/Fs) 的分析方法。方法采用岛津 GCMS-TQ8050 仪结合 MRM 监测模式进行检测, 采用  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标法定量。结果显示该方法具有较好的灵敏度和重复性 (2,3,7,8-TCDD 绝对进样量为 20 fg 时, 峰面积 RSD% $<20\%$ (n=12), 信噪比 S/N $>50$ ), 且在 0.1-40 ng/mL (TCDD) 浓度范围内具有良好的线性 (线性相关系数  $R^2>0.999$ )。实际样品的检测结果与高分辨气相色谱-高分辨质谱 (HRGC/HRMS) 法的测定结果具有较好的一致性, 表明 GCMS-TQ8050 能够实现对于土壤中痕量二噁英的分析检测。

**关键词:** GCMS-TQ8050 土壤二噁英

多氯代二苯并-对-二噁英 / 多氯代二苯并呋喃 (PCDD/Fs) 是一类典型的持久性有机污染物 (POPs), 具有致癌、致畸、致突变等特性, 被国际癌症研究机构 (IARC) 列为一级致癌物 (Group 1)。

现有研究表明, Dioxins 是目前世界上发现的无意识合成副产物中毒性最强的化合物。具有亲脂疏水特性的 Dioxins 易于长期残留在土壤、底泥等富含有机质的环境介质中, 因此它们在环境中的检测成为了全世界关注的热点。

同位素稀释高分辨气相色谱质谱法 (HRGC/HRMS) 是分析环境中超痕量浓度的 Dioxins 的有效方法之一,

但由于该法操作复杂, 分析周期长, 成本和运行费用昂贵, 限制了 HRGC/HRMS 的普及和应用。目前, 随着三重四极杆气质灵敏度的增加, 欧盟、美国、日本等国都已将其用于 Dioxins 的筛选检测中。

岛津 GCMS-TQ8050 采用了新高效检测器和 3 种降噪技术, 实现了飞克级的定量分析, 并提高了耐用性与稳定性, 并达到了世界上最高的灵敏度水平之一。本文利用岛津 GCMS-TQ8050 结合 Smart MRM 功能建立的土壤中 PCDD/Fs 的分析方法, 并对实际样品进行了检测, 其结果与高分辨气相色谱 / 高分辨质谱法 (HRGC/HRMS) 检测结果具有较好的一致性。



岛津GCMS-TQ8050

## 实验部分

### 1.1 试剂

PCDD/Fs 标准品及  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标分别购自美国 Cambridge Isotope Laboratories 和加拿大 Wellington Laboratories。

### 1.2 样品前处理

土壤样品的前处理方法基于 EPA method 1613B<sup>[4]</sup> 并进行适当修改。样品萃取采用加速溶剂萃取 (ASE) 法, 净化采用酸 / 碱复合硅胶柱和活性炭柱。样品萃取前加入  $^{13}\text{C}$  标记替代内标 (1613-LCS), 仪器分析前加入  $^{13}\text{C}$  标记进样内标 (1613-IS)。

### 1.3 仪器条件

样品分析采用岛津 GCMS-TQ8050。表 1 是 GC-MS/MS 的仪器分析条件。PCDD/Fs 分析的 MRM 方法采用岛津的 MRM 自动优化工具，在一个序列中优化最佳的产物离子及碰撞能量，并将 MRM 的相关参数自动注册到 Smart MRM 数据库，建立 MRM 的仪器方法（见图 1）。该 MRM 方法中所监测的 17 种 PCDD/Fs 及其 <sup>13</sup>C 标记同位素内标均选择两个不同的前体离子和对应产物离子，并给出各离子对的驻留时间 (dwell time)。为改善低浓度下目标物色谱峰的峰型 (2,3,7,8-TCDD/F, 10 fg/μL)，以及灵敏度和重现性，设置中将 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间增加至 0.35 s；为保证各组中化合物的循环采集时间在 1.1 s，将 <sup>13</sup>C 标记同位素内标的 2,3,7,8-TCDD/F 的驻留时间减少至 0.2 s。PCDD/Fs 同系物和 <sup>13</sup>C 标记内标的保留时间及 MRM 条件设置见表 2。

### 1.4 GCMS 的仪器条件

#### 气相条件

色谱柱：DB-5MS (60 m × 250 μm × 0.25 μm)  
 进样口模式：不分流进样  
 进样体积：2 μL  
 高压进样：300 kPa (2 min)  
 进样时间：1 min  
 进样温度：290 °C  
 色谱柱柱温程序：150 oC (3 min)→(20 oC/min)  
 →230 °C (18 min)→(5 oC/min)  
 →235 oC (10 min)→(4 oC/min)  
 →320 oC (1 min)

控制模式：恒线速度控制

流量：1.03 mL/min

#### 质谱条件

离子化方式：EI  
 离子源温度：250 °C  
 接口温度：270 °C  
 采集模式：MRM 模式  
 CID 气：氦气  
 Q1 分辨率：Unit  
 Q3 分辨率：Unit  
 发射电流：250 μA  
 循环时间：1.1 sec  
 CID 气压力：150 kPa  
 检测器电压：1.6 kV

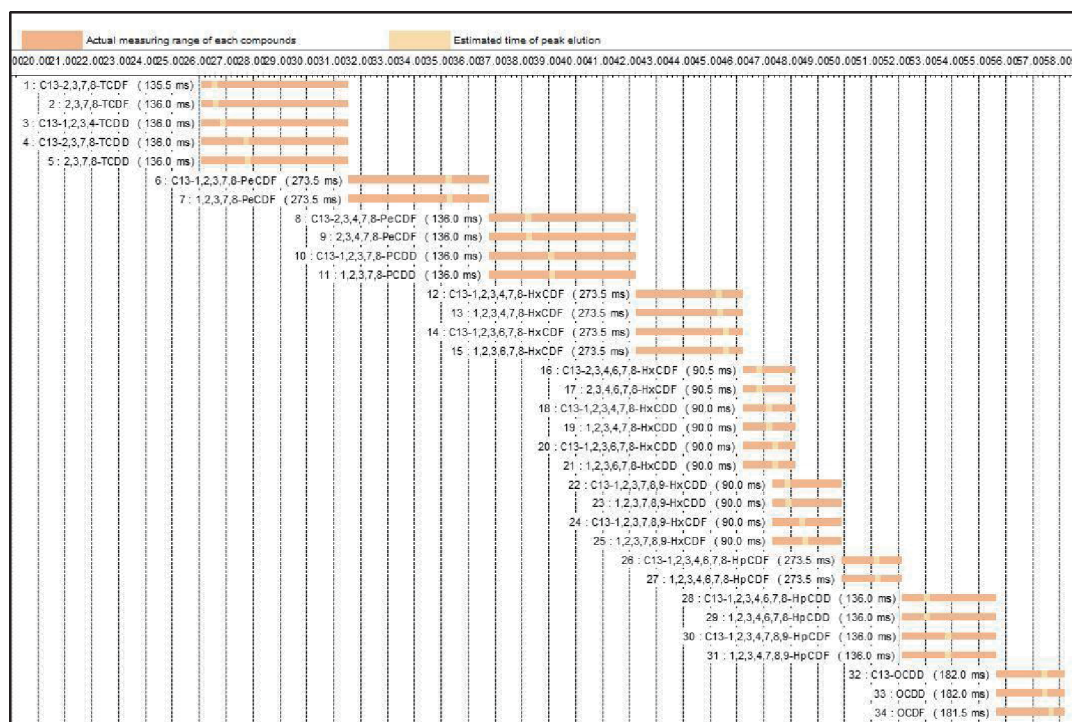


图1 采用Smart MRM功能建立的PCDD/Fs同系物MRM自动采集方法

表2 PCDD/Fs同系物和<sup>13</sup>C标记同位素内标的保留时间及MRM条件设置

峰号	分析物	保留时间	前体离子>产物离子	CE(V)	前体离子>产物离子	CE(V)
1	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDF	26.572	315.90>251.90	31	317.90>253.90	31
2	2,3,7,8-TCDF	26.597	303.90>240.90	31	305.90>242.90	31
3	<sup>13</sup> C-1,2,3,4-TCDD	26.857	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
4	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-TCDD	27.749	331.90>267.90	25	333.90>269.90	25
5	2,3,7,8-TCDD	27.807	319.90>256.90	25	321.90>258.90	25
6	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDF	35.283	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
7	1,2,3,7,8-PeCDF	35.312	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34
8	<sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-PeCDF	38.217	351.90>287.90	37	349.90>285.90	37
9	2,3,4,7,8-PeCDF	38.276	339.90>276.90	37	337.90>274.90	37
10	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-PeCDD	39.103	367.90>303.90	25	365.90>301.90	25
11	1,2,3,7,8-PeCDD	39.125	355.90>292.90	25	353.90>290.90	25
12	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.332	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	45.361	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
14	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.594	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	45.609	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
16	<sup>13</sup> C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.825	385.80>321.90	37	387.80>323.90	37
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.836	373.80>310.90	37	375.80>312.90	37
18	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.204	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	47.205	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
20	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.418	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	47.427	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
22	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.890	401.80>337.90	25	403.80>339.80	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	47.919	389.80>326.90	25	391.80>328.80	25
24	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.452	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	48.541	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
26	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.214	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51.230	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
28	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.068	435.80>371.80	25	437.80>373.80	25
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.084	423.80>360.80	25	425.80>362.80	25
30	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.848	419.80>355.80	37	421.80>357.80	37
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	53.867	407.80>344.80	37	409.80>346.80	37
32	<sup>13</sup> C-OCDD	57.454	469.70>405.80	25	471.70>407.80	25
33	OCDD	57.464	457.70>394.80	25	459.70>396.80	25
34	OCDF	57.687	441.70>378.80	34	443.70>380.80	34

## 结果讨论

### 2.1 色谱图

图 2 是 17 种 PCDD/Fs 同系物的分析质量色谱图 (EPA 1613-CS3), 仪器分析时间共计 60 min。

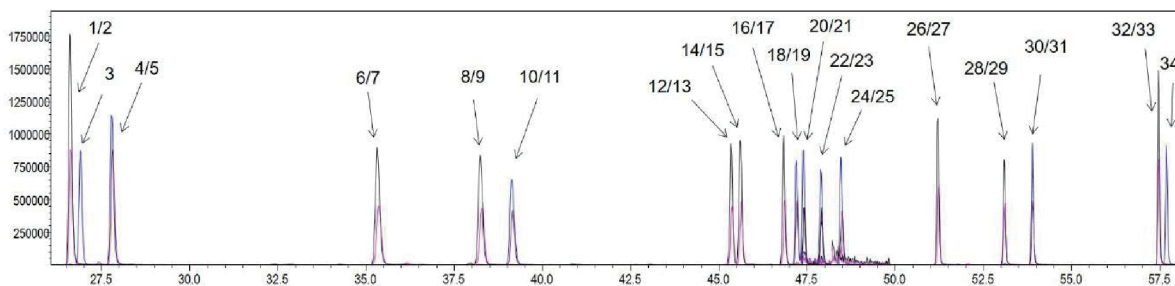


图2 PCDD/Fs (10-100 pg/μL)的质量色谱图(EPA 1613-CS3), 峰号对应目标物参见表2

## 2.2 线性考察

采用 EPA-1613CVS 系列 (CSL,CS0.5,CS1-CS4) 制作标准曲线。标准溶液进样量为 1 μL。所有化合物在设定范围内 (例: 0.1-40 ng/ml (TCDD)) 线性相关系数  $R^2 > 0.999$ 。17 种 PCDD/Fs 同系物的平均相对响应因子见表 3。图 3-5 分别列举了 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF 和 1,2,3,7,8-PeCDD 的校正曲线。

表3 PCDD/Fs校准曲线的相关系数及同系物的平均响应因子

化合物	线性回归方程	$R^2$	平均 RF	RF %RSD
2,3,7,8-TCDD	$Y = 1.1344X + 2.708327e-003$	0.9994	1.32	11.5
1,2,3,7,8-PeCDD	$Y = 0.9919633X + 1.230142e-002$	0.9992	1.10	5.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$Y = 1.03673X + 3.009931e-003$	1.0000	1.09	4.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	$Y = 1.02256X - 1.3048e-003$	0.9999	1.06	7.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	$Y = 1.02393X - 1.378672e-002$	0.9987	0.99	7.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$Y = 0.9479387X + 2.145782e-002$	0.9979	1.15	9.2
OCDD	$Y = 0.9942801X + 9.678293e-003$	0.9997	1.10	6.1
2,3,7,8-TCDF	$Y = 1.089904X + 2.212659e-003$	0.9995	1.19	4.5
1,2,3,7,8-PeCDF	$Y = 0.9938926X + 9.222148e-003$	0.9997	1.08	4.5
2,3,4,7,8-PeCDF	$Y = 1.006096X + 1.239982e-002$	0.9995	1.12	6.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$Y = 0.9915336X + 2.928402e-003$	1.0000	1.08	7.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9722466X + 5.713008e-003$	0.9999	1.06	6.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	$Y = 0.9473578X + 1.432298e-002$	0.9994	1.11	8.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	$Y = 1.013798X - 5.043215e-003$	0.9997	0.99	4.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$Y = 1.050944X + 3.74009e-003$	1.0000	1.13	5.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$Y = 1.042322X + 3.703036e-003$	1.0000	1.12	5.0
OCDF	$Y = 1.188512X + 9.885828e-003$	0.9997	1.30	7.1

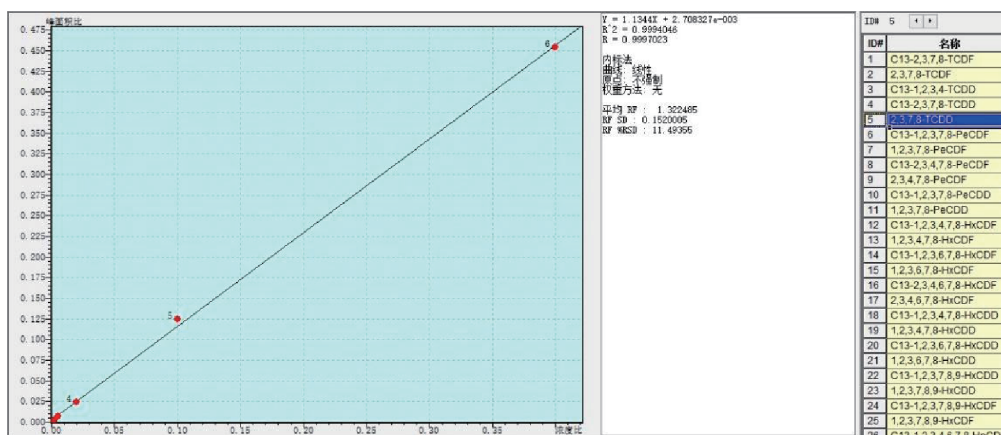


图3 2,3,7,8-TCDD的6点线性拟合校准曲线及平均响应因子

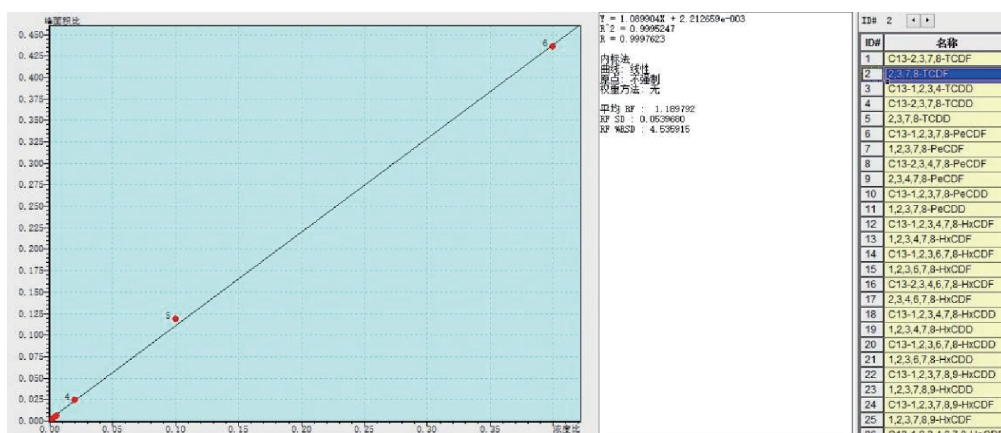


图4 2,3,7,8-TCDF的6点线性拟合校准曲线及平均响应因子

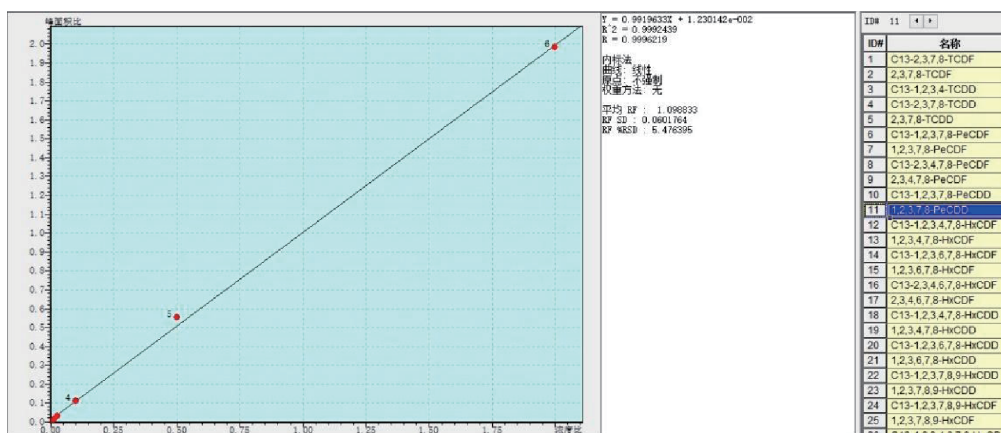


图5 1,2,3,7,8-PeCDD的6点线性拟合校准曲线及平均响应因子

### 2.3 灵敏度考察

为考察 GC-MS/MS 在低进样浓度的响应灵敏度，将 EPA-1613CS1 标准溶液稀释 50 倍 (10 fg/μL 2,3,7,8-TCDD)，进样量为 2 μL，即绝对进样量为 20 fg。PCDD/Fs 同系物的 MRM 分析质量色谱图如图 6。

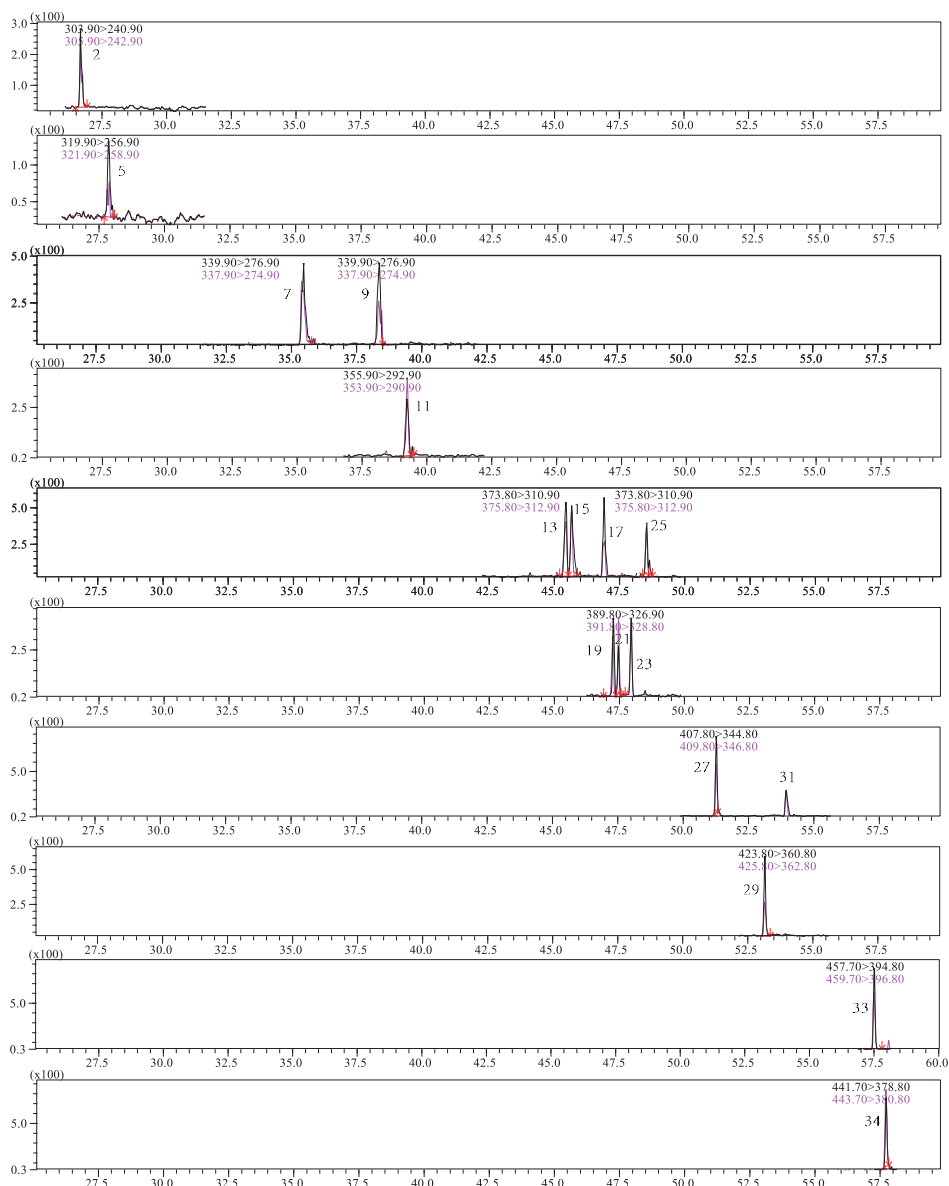


图6 PCDD/Fs同系物(10-100 fg/ $\mu$ L, 2 $\mu$ L 进样体积)的MRM分析质量色谱图

注：图中峰号代表的化合物参见表 2

#### 2.4 重复性考察

将稀释 50 倍的 EPA-1613CS1(10 fg/ $\mu$ L, 2,3,7,8-TCDD) 分别进行日内和日间进样, 考察仪器响应的重复性和稳定性。日内连续进样 4 次, 日间连续进样 3 天, 共计 12 次。峰面积变化的结果见图 7, 17 种 PCDD/Fs 同系物与对应  $^{13}\text{C}$  标记同位素内标的峰面积 RSD 均小于 20%( 见图 7), 表明仪器响应的重复性和稳定性均较好。

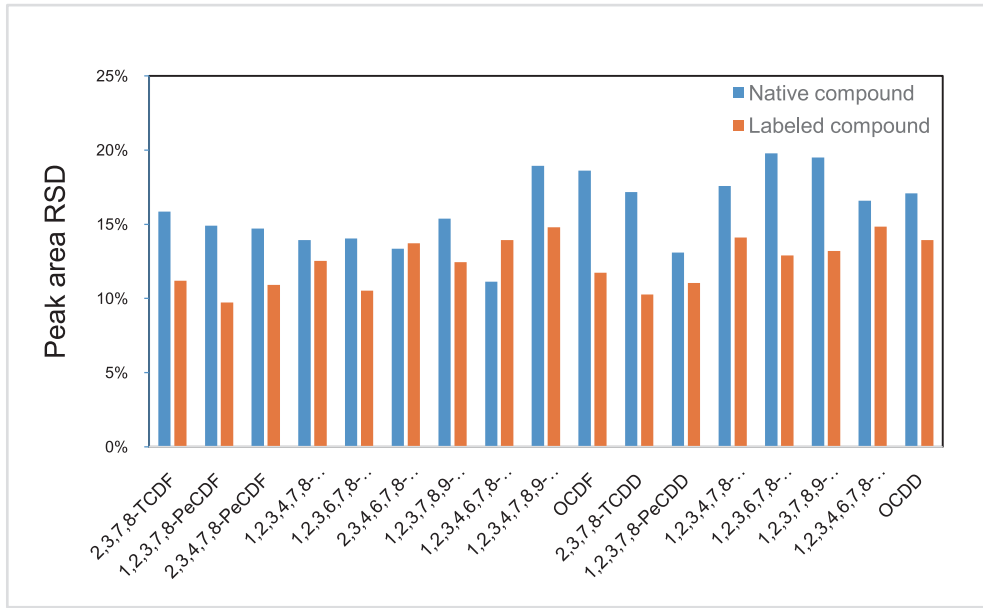


图7 PCDD/Fs与<sup>13</sup>C标记同位素内标峰面积的重现性(n=12)

### 2.5 实际样品分析

土壤样品经前处理后，在相同的气相色谱条件下分别进行 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测分析。图 8 是土壤样品中 PCDD/Fs 同系物的 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 检测结果对比。在 GC-MS/MS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 为 0.47 pg WHO-TEQ2005/g；而 HRGC/HRMS 的检测结果中，土壤中 PCDD/Fs 的毒性相当量 (TEQ) 分别为 0.54 pg WHO-TEQ2005/g 二者相对偏差 RD<15%，表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有较好的一致性。

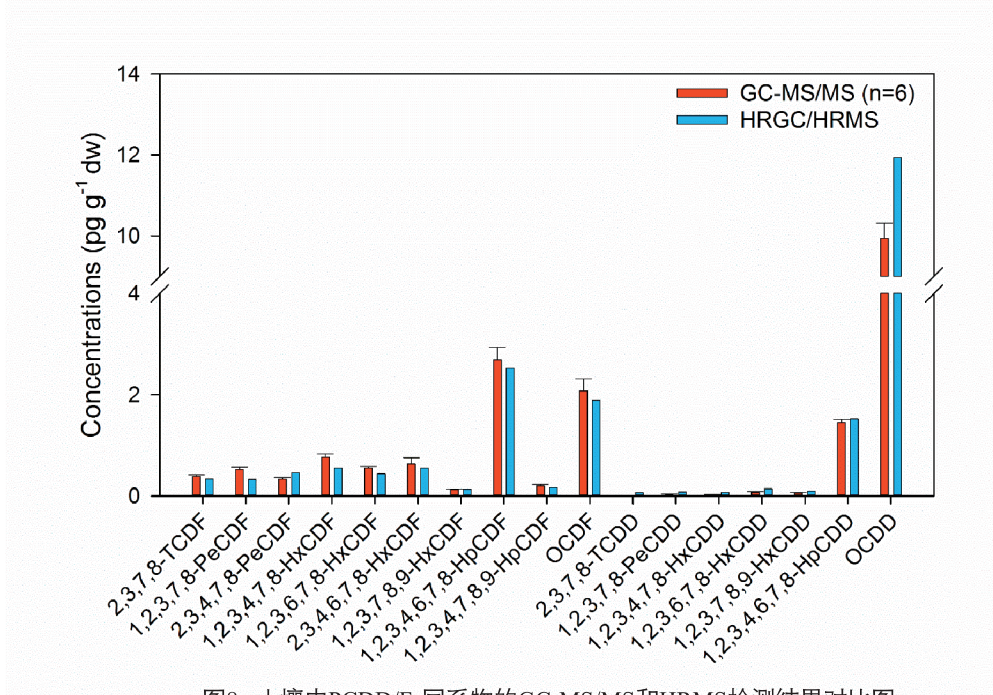


图8 土壤中PCDD/Fs同系物的GC-MS/MS和HRMS检测结果对比图

## ■ 结论

岛津 GCMS-TQ8050 系统能够实现对土壤中 PCDD/Fs 的有效筛查和定量分析。该方法具有较高的灵敏度，良好的线性和重现性。对实际样品的分析显示，GC-MS/MS 能够获得与 HRGC/HRMS 的基本一致的分析结果，表明 GCMS-TQ8050 能够实现对土壤中痕量 PCDD/Fs 的分析检测。