

使用TSQ 9610三重四极杆气质联用仪测定土壤中的新污染物得克隆

王仁萍

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：TSQ 9610三重四极杆气质联用仪，AEI，T-SRM，土壤，新污染物，得克隆

摘要

建立了TSQ 9610三重四极杆气质联用仪测定土壤中得克隆两种异构体的方法。实验结果表明，得克隆两种异构体在0.1~200 ng/mL浓度范围内线性判定系数均在0.9999以上，在1 ng/mL与10 ng/mL标准品溶液连续进样8次情况下，峰面积RSD值均小于4.0%，方法检出限（MDL）低至0.026与0.025 ng/mL，加标浓度2 ng/mL与100 ng/mL的回收率在96~106%。

引言

新污染物是指排放到环境中的具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征，对生态环境或者人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或者现有管理措施不足的有毒有害化学物质。我国是化学物质生产使用大国，加强新污染物管控工作，对于防范环境与健康风险意义重大。2022年5月，国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》（以下简称《行动方案》），对新污染物治理工作进行全面部署，进一步明确要求2022年发布首批重点管控新污染物清单。2022年11月29日，《重点管控新污染物清单（2023年版）》（生态环境部令第28号，以下简称《清单》）由生态环境部予以公布，自2023年3月1日起施行。

得克隆又称双（六氯环戊二烯）环辛烷（Dechlorane Plus, DCRP）为热稳定性良好，使用范围广泛的添加型脂肪族含氯阻燃剂，其存在两种异构体，分别为顺式得克隆（syn-DP）和反式得克隆（anti-DP）（比例约为1:3），主要用在汽车行业、航空航天行业和电子电气行业等。《清单》中主要包括了14种类新污染物，得克隆属于14种类中第九种新污染物，同时也属于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》明确的难降解、易迁移、易蓄积、以及具有潜在高毒性的持久性有机污染物（POPs）。《清单》中对得克隆主要环境风险管控措施是自2024年1月1日起，禁止生产、加工使用、进出口。研究发现，长期皮肤接触和吸入高浓度得克隆类物质会造成肺部、肝脏和生殖系统组织病变等。因此需要建立灵敏度高，选择性好的分析方法进行环境中得克隆的监测。



本文基于气相色谱-电子轰击-串联质谱平台（GC-EI-MS/MS）建立了分析土壤中得克隆两种异构体的方法。方法学验证结果表明，方法灵敏度高，重复性好，线性范围宽，前处理简单且回收率良好，可应用于土壤中痕量得克隆的定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器与色谱条件

Thermo Scientific™ AS 1610 液体自动进样器

Thermo Scientific™ TRACE 1610 气相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ 9610 三重四极杆气质联用仪配备AEI源

Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3 数据处理系统

表1 气相与质谱参数

TRACE 1610 GC气相参数	
色谱柱	TG-5SILMS 30 m*0.25 mm*0.25 μ m P/N: 26096-1420
进样口	分流不分流进样口 (SSL)
衬管	超惰性不分流衬管 PN:453A1925-UI
进样模式	不分流进样
隔垫吹扫流量	5 ml/min
进样口温度	300 $^{\circ}$ C
载气, 流速	高纯氦气 (纯度: 99.999%), 1 ml/min
进样体积	1.0 μ L
程序升温	100 $^{\circ}$ C (保持2.0 min), 30 $^{\circ}$ C/min升温至310 $^{\circ}$ C (保持8 min)
TSQ 9610 质谱参数	
传输线温度 ($^{\circ}$ C)	280 $^{\circ}$ C
离子源AEI温度 ($^{\circ}$ C)	300 $^{\circ}$ C
数据采集模式	Timed-SRM
采集离子对 (碰撞能eV)	顺式得克隆: 272 / 237 (14), 274 / 239 (14), 274 / 237 (14) 反式得克隆: 272 / 237 (12), 274 / 239 (14), 274 / 237 (14)

1.2 标准品溶液配制

得克隆标准品购自天津阿尔塔科技有限公司, 顺式得克隆浓度50 μ g/mL, 反式得克隆浓度100 μ g/mL; 二氯甲烷试剂购自Thermo Fisher, 色谱纯。

准确量取适量标准品母液, 以二氯甲烷为溶剂, 分别稀释至0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100, 200 ng/mL 作为系列标准曲线工作溶液。

灵敏度溶液: 0.1 ng/mL标准品溶液作为灵敏度测试溶液。

1.3 样品溶液与加标溶液配制

新鲜土壤样品采集后, 参考HJ834-2017采用干燥剂方法干燥处理, 称取5.0 g土壤样品, 加入10 ml二氯甲烷涡旋震荡10 min, 9500 rpm离心6 min, 取上清液加入净化管 (填料: 300 mg PSA, 300 mg C18, 90 mg GCB, 900 mg MgSO₄, 300 mg Silica, 货号: 60105-509-B) 涡旋5 min, 9500 rpm离心10 min, 取上清液待GC-MS/MS分析。加标样品前处理按以上操作处理, 加标浓度为2 ng/mL与100 ng/mL。

2. 实验结果

2.1 色谱图

基于以上色谱条件, 采用TSQ 9610系统分析, 1 ng/mL顺式得克隆与反式得克隆的定量离子对与定性离子对谱图如图1。

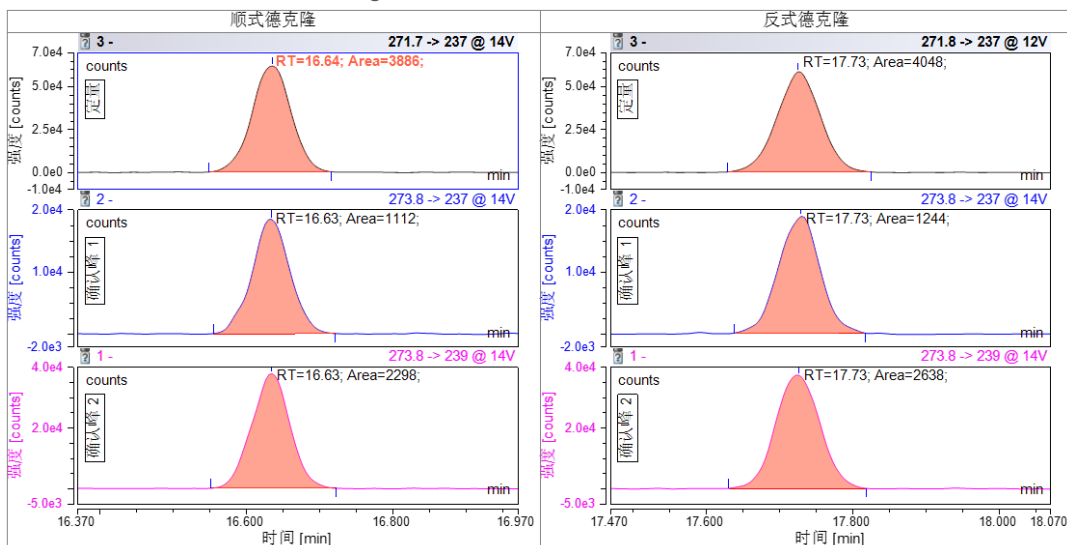


图1 标准品溶液定量色谱图 (1 ng/mL)

2.2 重复性

采用1 ng/mL与10 ng/mL得克隆标准品溶液连续进样8次进行重复性的考察，峰面积RSD%(n=8)均小于4.0%，结果详见表2，10 ng/mL得克隆标准品溶液重复进样8次重叠色谱图见图2。

表 2 重复性结果

化合物	顺式得克隆 syn-DP	反式得克隆 anti-DP
1 ng/mL	3.24%	3.40%
10 ng/mL	1.40%	1.20%

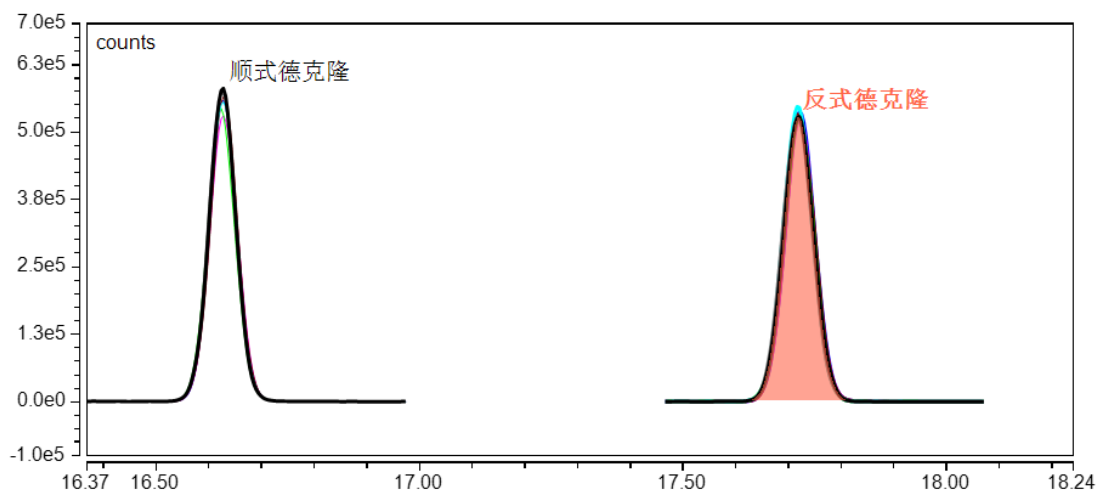


图2 八次进样重叠定量色谱图 (10 ng/mL)

2.3 灵敏度测试

灵敏度测试采用0.1 ng/mL进样分析，谱图见图3，按0.1 ng/mL连续进样八次的标准品溶液，以标准偏差计算方法检出限 $MDL=S \times t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ (经查T检验临界值表, n=8, 置信概率为99%的t检验系数为2.998。), 顺式得克隆MDL=0.026 ng/mL, 反式得克隆MDL= 0.025 ng/mL。

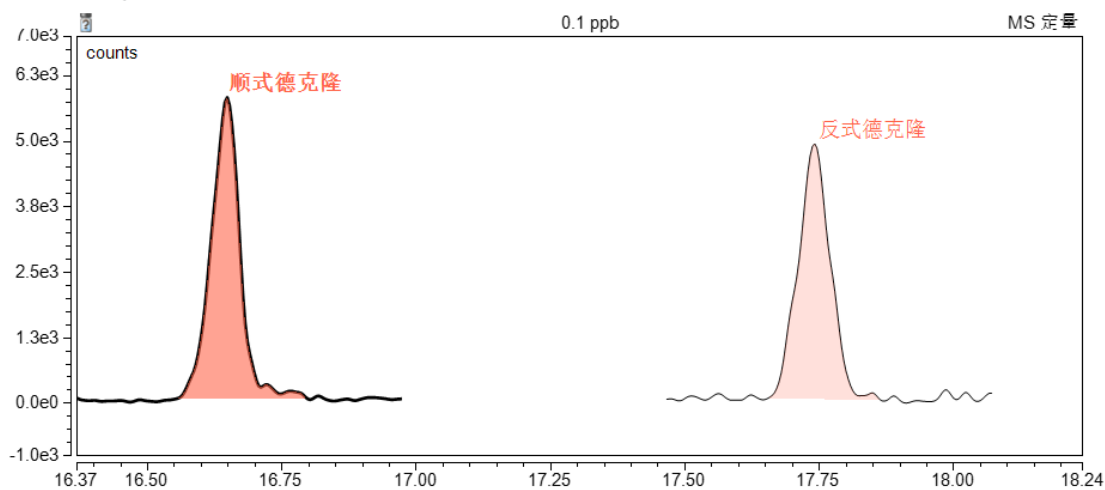


图3 标准溶液定量色谱图 (0.1 ng/mL)

2.4 线性

取标准曲线溶液进样，以外标法计算线性，0.1-200 ng/mL浓度范围内顺式得克隆与反式得克隆的判定系数均大于0.9999，线性关系良好，标准曲线见图4A，4B，低浓度范围放大线性见图4C，4D，标准曲线详细信息见表3。

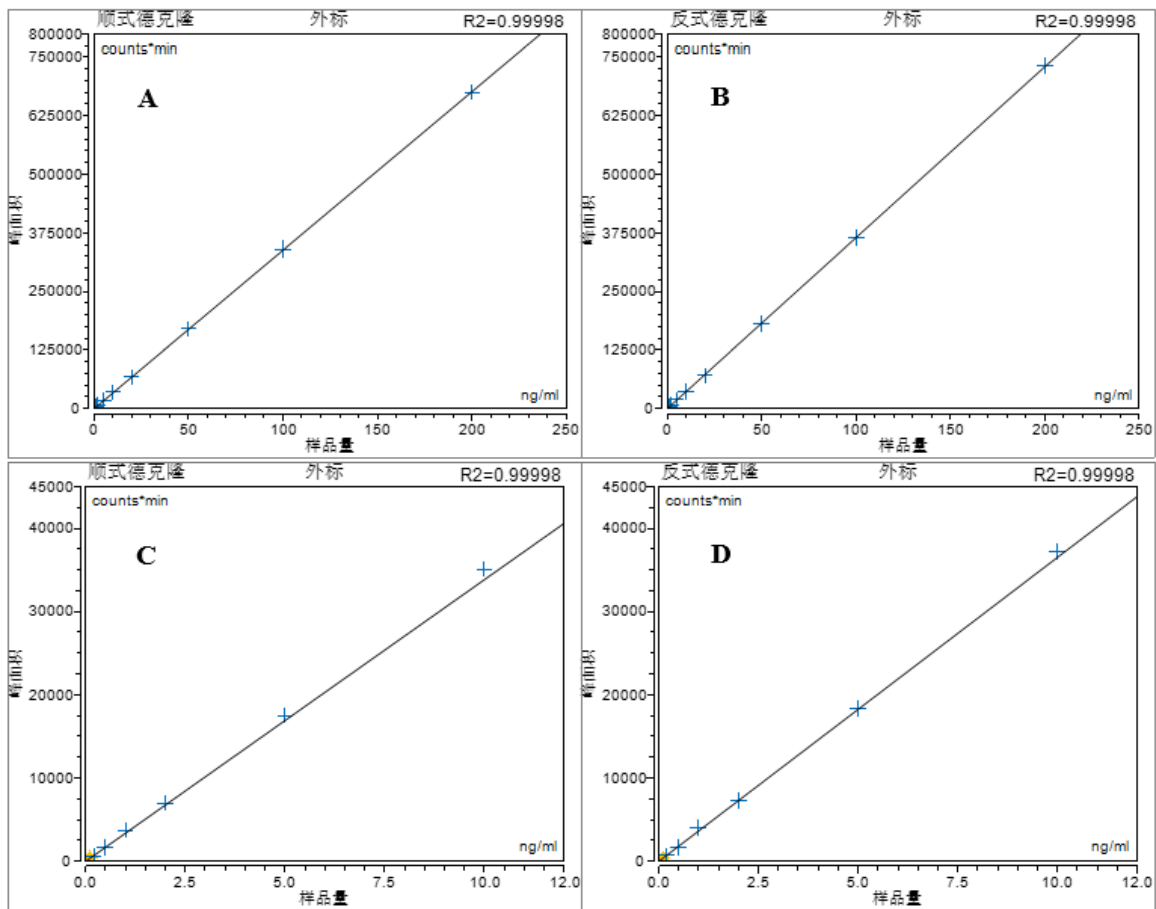


图 4 得克隆标准曲线 (A: 顺式得克隆0.1-200 ng/mL, B: 反式得克隆0.1-200 ng/mL, C: 顺式得克隆0.1-10 ng/mL线性局部放大, D: 反式得克隆0.1-10 ng/mL线性局部放大)

表 3 标准曲线峰面积与回馈值结果

标曲浓度 (ng/mL)	顺式得克隆 syn-DP			反式得克隆 anti-DP		
	峰面积 (counts*min)	实测浓度 (ng/mL)	偏差	峰面积 (counts*min)	实测浓度 (ng/mL)	偏差
0.1	329	0.10	0.0%	318	0.09	-10.0%
0.2	653	0.19	-5.0%	707	0.19	-5.0%
0.5	1664	0.49	-2.0%	1693	0.46	-8.0%
1	3721	1.10	10.0%	4022	1.10	10.0%
2	6991	2.07	3.5%	7246	1.98	-1.0%
5	17472	5.16	3.2%	18334	5.02	0.4%
10	35051	10.36	3.6%	37178	10.18	1.8%
20	66991	19.79	-1.1%	70784	19.38	-3.1%
50	170761	50.45	0.9%	180372	49.37	-1.3%
100	340296	100.54	0.5%	364516	99.78	-0.2%
200	675605	199.61	-0.2%	731823	200.32	0.2%

2.5 回收率

精密称取5.0 g土壤样品共15份，其中平行样品3份，加标样品12份，加标浓度为2 ng/mL与100 ng/mL（前加标，每个浓度平行六份），每个样品测定一次，谱图见图5，样品中顺式得克隆与反式得克隆检出量低于线性范围，故采用单点定量检出量分别为0.059 ng/mL (0.118 μg/kg)与0.096 ng/mL (0.192 μg/kg)，两个加标浓度的回收率在96~106%，实测加标浓度与峰面积RSD结果详见表4。

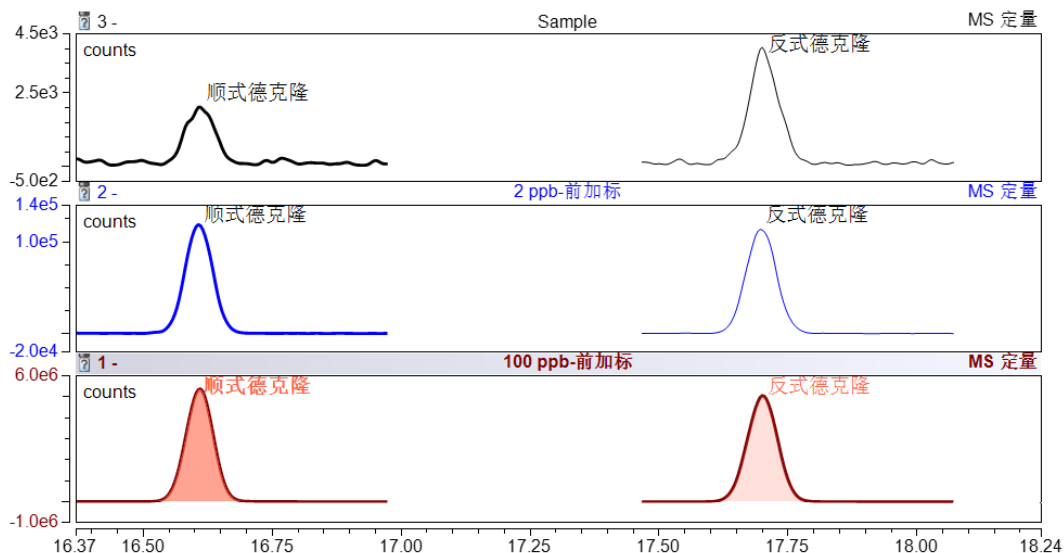


图 5 样品, 2 ng/mL与100 ng/mL加标谱图

表 4 回收率与RSD等结果

加标浓度 (ng/mL)	顺式得克隆 syn-DP			反式得克隆 anti-DP		
	实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (%) (n=6)	实测浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (%) (n=6)
2	2.18	105.91	3.39	2.11	100.56	2.54
100	101.50	101.44	0.99	97.01	96.92	1.49

3. 总结

新污染物普遍具有种类新增多、来源广、浓度低、危害大、治理难等特点，这些特点决定了无论是靶向定量还是新污染物筛查，对监测技术与方法均提出了更高要求。TSQ 9610具有行业内领先的灵敏度和稳定性，可以满足以上新污染的不同分析需求，例如二噁英，十溴联苯醚，短链氯化石蜡等检测。该系统基于NeverVent技术的真空锁 (VPI) 功能和V-Lock离子源插件可以实现免卸真空即能完成日常维护的操作，如更换色谱柱，清洗离子源，更换AEI源灯丝，显著提高仪器的生产效率。

本文采用配有AEI源的TSQ9610三重四极杆气质联用仪对土壤中得克隆两种异构体的定量测定进行了方法学验证，该方法可很好地满足土壤中得克隆分析的需求。

- 线性范围宽，0.1~200 ng/mL浓度范围内线性判定系数均在0.9999以上
- 良好的重复性，1 ng/mL与10 ng/mL标准品溶液峰面积RSD值均小于4.0% (n=8)
- 出色的灵敏度，方法检出限低至0.026与0.025 ng/mL
- 前处理简单，样品不需要浓缩，且具有良好的回收率，加标浓度为2 ng/mL与100 ng/mL的回收率在96~106%



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific