Thermo Scientific
新污染物应用文集

The world leader in serving science

thermo scientific

新污染物

新污染物不同于常规污染物，指新近发现或被关注，对生态环境或人体健康存在风险，尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。新污染物具有生物毒性、环境持久性和生物累积性等特征，在环境中即使浓度较低，也可能具有显著的环境与健康风险，其危害具有潜在性和隐蔽性。有毒有害化学物质的生产和使用是新污染物的主要来源。我国是化学品生产和使用大国，新污染物种类繁多、分布广泛、底数不清，环境与健康风险隐患大。有效防控新污染物环境与健康风险，是美丽中国和健康中国建设的重要内容，关系中华民族的繁衍生息和永续发展。为切实加强新污染物治理，保障国家生态环境安全和人民群众身体健康，制定本行动方案。[1] 以全氟化合物、环境激素、抗生素、微塑料等为代表的典型新污染物的凸显，倒逼着我国环境风险防范体系建设和环境质量管理体系建设不断提升。为此，加强新污染物的风险防范与治理，将环境管理进一步推向科学化、精准化、系统化，仍然是“十四五”期间的重要战略任务。

赛默飞拥有广泛的色谱质谱产品线，一直致力于新污染物的科研和监测领域，无论从新污染物的发现和最终的精确定量，都有完整的解决方案。希望这些方案可以助力于您的工作，或者给您带来启示。

[1] 新污染物治理行动方案（征求意见稿）

目录

1. 二噁英类

1.1 高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法测定废气提取液样品中 17 种二噁英 1

1.2 赛默飞 AEI 源三重四极杆气质联用仪 TSQ 9000 结合同位素稀释法分析土壤和沉积物中的二噁英类化合物 6

2. 多环芳烃，多氯联苯和有机氯农药

2.1 AEI 源结合中性丢失扫描分析大气颗粒物中的硝基多环芳烃 14

2.2 基于 Orbitrap Exploris GC 进行 500 多次重复进样，对土壤中的 PAHs 和 PCBs 进行耐用性分析 22

2.3 多功能 GC-Orbitrap 质谱用于南极洲企鹅血中超痕量持久性有机污染物的检测 29

2.4 沉积物及鱼肉组织 18 种指示性和二噁英类多氯联苯的测定高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法 33

3. 多溴联苯和多溴联苯醚

3.1 使用 GC-Orbitrap/MS 轻松应对环境样品中多溴联苯醚（PBDEs）的分析挑战 42

3.2 土壤污染物的全面表征 GC-Orbitrap 使样品通量提高了四倍 53

3.3 土壤和沉积物 多溴联苯的测定 高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法 72

4. 半挥发性有机化合物

4.1 C-MS/MS 结合加速溶剂萃取仪（ASE）测定土壤中半挥发性有机物（SVOC）含量 76

5. 微塑料

5.1 裂解 - 气质联用技术测试环境中的微塑料 81

5.2 Py-GC-Orbitrap MS— 生物基质样品中微塑料定性与定量的强有力分析工具 88

6. 全氟化合物

赛默飞新一代液质联用系统 TSQ Altis 同时分析检测 17 种全氟化合物 97

7. 苯胺类化合物

三重四极杆 TSQ Quantis 测定 17 种苯胺类污染物 104

8. 硝基酚类化合物

全新一代三重四极杆液质联用仪 TSQ Fortis 测定水中硝基酚类污染物 108

9. 短链氯化石蜡

9.1 全二维气相色谱 - 高分辨质谱法测定食品和环境中短链氯化石蜡 111

高分辨气相色谱 – 高分辨质谱法测定废气提取液样品中 17 种二噁英

引言

本文使用高分辨双聚焦磁式质谱仪 DFS（德国，不莱梅），TR-DIOXIN-5MS 对废气提取液样品中 17 种二噁英的含量的检测方法进行了气相色谱质谱方法开发及条件优化。二噁英同系物共 210 种，我们选择 17 个二噁英单体进行双柱保留时间定性，和同位素稀释法二级内标法定量。净化方式选择多层硅胶柱净化。色谱柱选择：TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25um，固定相为 5% 苯基 -95% 甲基聚硅氧烷，RH12- ms 60m*0.25mmID，进样方式采用不分流进样，质谱分辨率 R 10000（10% 峰谷定义）。实验表明：在高分辨双聚焦磁质谱分辨率 R 10000 的情况下，废气提取液样品的干扰还是比较严重，同时要在色谱分离进行科学的选择和优化，才能避免不同样品带来的基质干扰，做到准确定性定量。优化后的色谱质谱方法完全适合废气样品中的二噁英的分析，结合同位素的二级内标法，经过标准参考物质的验证，能够带来准确的样品数据和低含量二噁英的准确检出。

本文主要针对废气样品提取液中若干共流出和干扰样品，使用不同极性色谱柱进行分离，不同单体的定量结果有较大差异。TR-DIOXIN-5MS 和 RH-12MS 对二噁英标准品各单体都有很好的分离度，实际废气样品的分析中，TR-DIOXIN-5MS 可能存在无法分离 1,2,3,7,8,9-Hx-CDF 与干扰物，从而造成定量结果偏高的情况，RH-12MS 可能存在对 2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF 这 3 种单体与干扰物无法分离从而造成定量结果偏高的情况，对 1,2,3,7,8-PeCDD 与干扰物的分离效果较差从而影响定量结果的准确性。如果需要对 1,2,3,7,8,9-HxCDF 进行更精准定量，则需要用 RH-12MS 来进行确认。

二噁英简介

二噁英通常指具有相似结构和理化特性的一组多氯取代的平面芳烃类化合物，属氯代含氧三环芳烃类化合物，包括 75 种多氯代二苯并 - 对 - 二噁英（polychlorodibenzo-p-dioxins,PCDDs）和 135 种多氯代二苯并呋喃（polychloro-dibenzofurans,$PCDF_S$），缩写为 PCDD/Fs 或 dioxin。研究最为充分的有毒二噁英为 2 位、3 位、7 位、8 位被氯原子取代的 17 种同系物异构体单体（congenor），其中，2，3，7，8- 四氯二苯并 - 对 - 二噁英（2，3，7，8-TCDD） 是目前所有已知化合物中毒性最强的二噁英单体（经口 LD50 仅为 0.6 g/kg），且还有极强的致癌性（致大鼠肝癌剂量 10pg/g）和极低剂量的环境内分泌干扰作用在内的多种毒性作用。这类物质既非人为生产、又无任何用途，而是燃烧和各种工业生产的副产物。目前，由于木材防腐和防止血吸虫使用氯酚类造成的蒸发、焚烧工业的排放、落叶剂的使用、杀虫剂的制备、纸张的漂白和汽车尾气的排放等是环境中二噁英的主要来源。

1 实验部分

1.1 仪器 / 耗材

高分辨气相色谱 - 高分辨质谱联用仪：Thermo Scientific DFS 包括：

-TriPlus RSH 自动进样器；

-TRACE 1310 气相色谱；

-DFS 双聚焦扇形磁质谱

色谱柱：TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25um，固定相为 5% 苯基 -95% 甲基聚硅氧烷（PN 26AF154P）

RH-12MS 60m*0.25mmID

1.2 试剂与标准品

硅胶：Silica gel 60 目（0.063-0.100mm），

硅藻土：Thermo scientific，P/N 062819

活性炭： 80-100 目，Carbopack™ C，

分散剂：Celite 545，

丙酮：农残级；正己烷：农残级；壬烷：农残级；二氯甲烷：农残级；甲苯：农残级

无水硫酸钠：优级纯；浓硫酸：优级纯；氢氧化钠：优级纯。全氟代煤油（PFK）：纯度 98%，低沸点

废气样品：第八次 CNEAC 环境二噁英实验室测量比对样品 - 废气提取液

标准品：EPA23CSWellington，1 套（5 瓶）；E PA 23 I S Wellington，1.2ml EPA 23 AS Wellington，1.2ml ；EPA 23 RS Wel- lington

工作曲线：EPA 23 CS 系列的 CS1-CS5 上机测试，每个浓度重复 3 次测定，通过 TargetQuan 数据处理软件处理，得到 5 点的 RRF 曲线。

1.3 样品前处理

净化：净化住规格硅胶柱为（自上而下）：3 g 无水硫酸钠：2g 中硅：12g 硫酸硅胶（44%）：1g 中硅：4g 氢氧化钠碱硅（33%）：1g 中硅：3g 无水硫酸钠，75ml 正己烷预淋洗，取废气提取液取 1/4，加入净化标准品 EPA 23 IS 和 EPA 23 AS，平衡 30min，转至净化柱，100ml 正己烷洗脱，收集洗脱液旋蒸浓缩至 2ml。

活性炭柱：1.5g 活性炭（质量比 18%），上下层各装 1cm 无水硫酸钠。先用 20ml 甲苯预淋洗色谱柱，再用 20ml 正己烷预淋洗。洗脱条件为 80ml 甲苯洗脱 PCDDs/PCDFs。收集洗脱液旋蒸浓缩至 2ml。

氮吹加标：2ml 浓缩液氮吹转移至全回收进样小瓶，加入上机标 EPA 23 RS，壬烷定容至 20ul。

1.4 仪器条件

气相色谱程序升温：

TR-DIOXIN-5MS：140 ℃ 保持 1min，以 20 ℃ /min 升至 200 ℃ 保持 1min, 以 5 ℃ /min 升至 220 ℃ 保持 16min, 以 5℃ /min 升至 235℃保持 7min, 以 5℃ /min 升至 310℃保持 10min（HJ77.2-2008）。

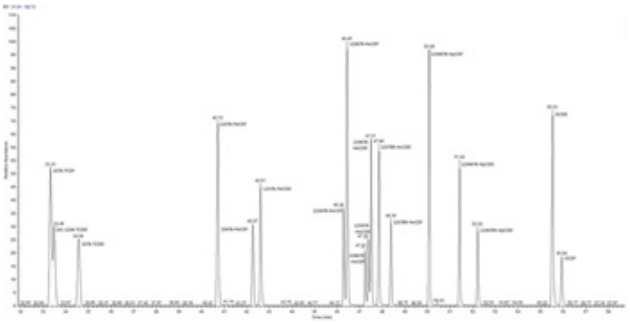
RH-12MS：130℃保持 1min，以 15℃ /min 升至 210℃，以 3℃ /min 升至 310℃，以 5℃ /min 升至 320℃保持 13min。

进样方式：不分流进样；进样口温度：270℃；进样量：1.0μL；载气：高纯氦气，流量：1.0ml/min；传输线温度：290℃。

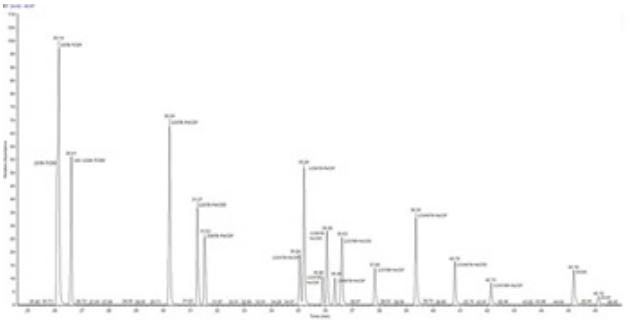
质谱条件：离子源温度：270℃；电子能量 45eV；数据采集方式： 选择多离子监测模式扫描（MID；动态分辨率 ≥10000）。

2 结果与讨论

2.1 标准品 TIC 图



图一，TR-DIOXIN-5MS



图二，RH-12MS

2.2 仪器检出限

2.2.1 TR-DIOXIN-5MS 仪器检出限

同类物	平行样品编号 (μg/ml)						标准偏差	检出限
	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	CS1-6	S	3S
2,3,7,8-T_4CDF	0.49	0.51	0.5	0.5	0.51	0.5	0.008	0.02
1,2,3,7,8-P_5CDF	2.5	2.51	2.5	2.49	2.53	2.5	0.014	0.04
2,3,4,7,8-P_5CDF	2.46	2.52	2.47	2.52	2.52	2.48	0.028	0.08
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	2.51	2.5	2.43	2.44	2.51	2.51	0.038	0.1
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	2.48	2.49	2.48	2.5	2.53	2.5	0.019	0.06
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	2.55	2.45	2.5	2.52	2.5	2.52	0.033	0.1
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	2.54	2.52	2.42	2.51	2.53	2.49	0.044	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	2.49	2.53	2.48	2.48	2.47	2.48	0.021	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	2.5	2.53	2.5	2.51	2.45	2.49	0.027	0.08
O_8CDF	4.81	4.81	4.98	4.77	4.86	4.98	0.091	0.3
2,3,7,8-T_4CDD	0.48	0.48	0.5	0.48	0.49	0.5	0.010	0.03
1,2,3,7,8-P_5CDD	2.47	2.51	2.52	2.54	2.49	2.47	0.028	0.08
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	2.45	2.52	2.43	2.49	2.53	2.48	0.039	0.1
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	2.51	2.47	2.52	2.44	2.54	2.48	0.037	0.1
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	2.53	2.48	2.5	2.6	2.6	2.48	0.056	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	2.46	2.58	2.5	2.55	2.53	2.5	0.042	0.1
O_8CDD	5.16	5.02	5.01	5.02	5.02	5.01	0.059	0.2

2.2.2 RH-12MS 仪器检出限

同类物	平行样品编号（ng/ml）							标准偏差	检出限
	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	CS1-6	CS1-7	S	3S
2,3,7,8-T_4CDF	0.51	0.51	0.5	0.52	0.51	0.51	0.51	0.0058	0.02
1,2,3,7,8-P_5CDF	2.53	2.57	2.59	2.58	2.53	2.56	2.5	0.032	0.1
2,3,4,7,8-P_5CDF	2.54	2.47	2.51	2.5	2.41	2.5	2.49	0.085	0.1
1,2,3,4,7,8-H_6CDF	2.61	2.57	2.58	2.56	2.61	2.56	2.58	0.021	0.06
1,2,3,6,7,8-H_6CDF	2.68	2.62	2.6	2.58	2.66	2.6	2.61	0.036	0.1
2,3,4,6,7,8-H_6CDF	2.21	2.21	2.23	2.21	2.21	2.2	2.23	0.011	0.03
1,2,3,7,8,9-H_6CDF	2.68	2.65	2.62	2.55	2.62	2.58	2.66	0.046	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDF	2.51	2.48	2.58	2.52	2.54	2.54	2.5	0.033	0.1
1,2,3,4,7,8,9-H_7CDF	2.54	2.41	2.45	2.41	2.45	2.42	2.4	0.048	0.1
O_8CDF	5.23	5.22	5.01	5.04	5.04	5.02	4.96	0.11	0.3
2,3,7,8-T_4CDD	0.5	0.52	0.52	0.5	0.5	0.53	0.52	0.013	0.04
1,2,3,7,8-P_5CDD	2.52	2.49	2.51	2.53	2.55	2.53	2.52	0.019	0.06
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	2.55	2.53	2.49	2.58	2.56	2.49	2.56	0.035	0.1
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	2.51	2.59	2.56	2.59	2.61	2.66	2.67	0.056	0.2
1,2,3,7,8,9-H_6CDD	2.51	2.59	2.56	2.62	2.61	2.66	2.67	0.056	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	2.58	2.53	2.51	2.54	2.53	2.48	2.5	0.032	0.1
O_8CDD	5.46	5.02	5.05	5.09	5.06	5.04	5.16	0.15	0.5

2.3 校准曲线

TR-DIOXIN-5MS 与 RH-12MS 分析 17 种二噁英，每个浓度平行测定 3 次，相对响应因子的相对标准偏差（RSD%）均< 20%。

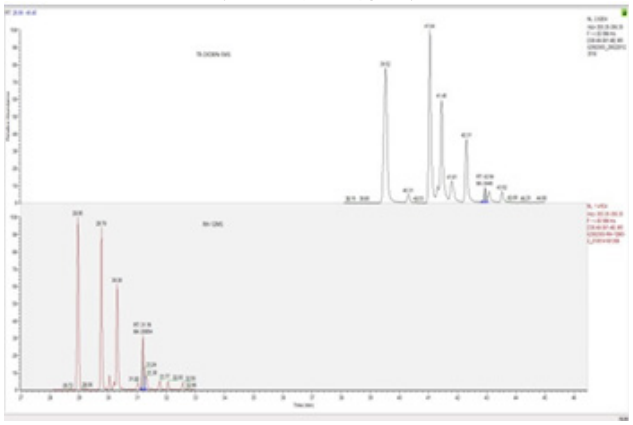
2.4 样品分析及结论

实验对国内能力验证 - 废气提取液样品进行分析，两根柱子对同一提取液样品的分析结果见下表：

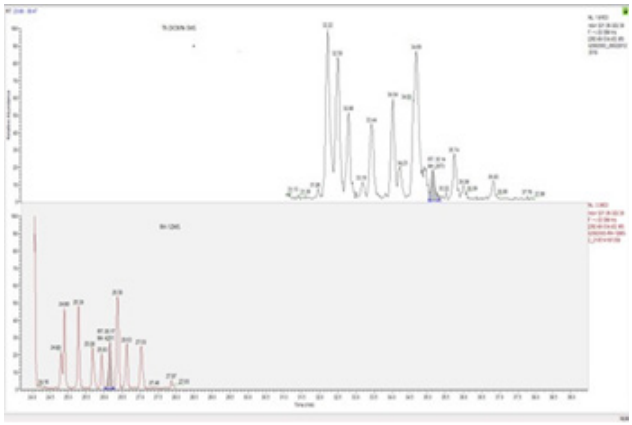
样品编号单体名称	能力验证参考值 (pg/ml)			TR-Dioxin-5MS (pg/ml)	RH-12ms(pg/ml)
	mean	Q1	Q3		
2378-TCDF	38.53	35.93	43.28	42.8	37.48
12378-PeCDF	67.96	62.38	72.68	66.28	68
23478-PeCDF	188.56	165.95	205.61	186.16	168.56
123478-HxCDF	135.45	126.82	140.53	131.36	135.4
123678-HxCDF	160.95	151.51	167.49	163.44	407.44
234678-HxCDF	263.8	254.12	284.23	260.72	273.92
1,2,3,7,8,9-HxCDF	56.75	23.69	87.63	70.56	21.36
1234678-HpCDF	392.47	376.4	404.48	390.2	380.52
1234789-HpCDF	56.05	50.5	61.48	51.6	52.4
OCDF	108.94	95.75	119.32	119	102.56
2378-TCDD	4.09	3.38	4.72	4.04	15.84
12378-PeCDD	27.41	25.47	29.54	25.92	35.56
123478-HxCDD	31.77	30.03	35.31	34.28	51.2
123678-HxCDD	90.39	80.56	93.9	87.6	88.76
123789-HxCDD	58.93	54.03	62.53	59.96	57.6
1234678-HpCDD	620.85	599.53	648.3	609.28	603.96
OCDD	978.55	935.1	1003.92	979.64	957.84

注：Q1 为四分之一分位值；Q3 为四分之三分位值。

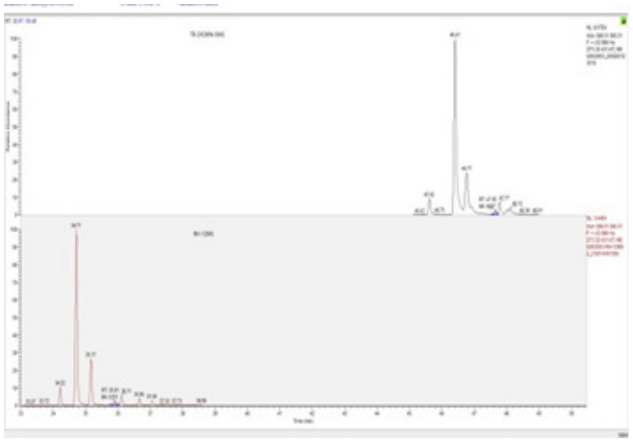
2.5 两根柱子对部分二噁英单体的分离



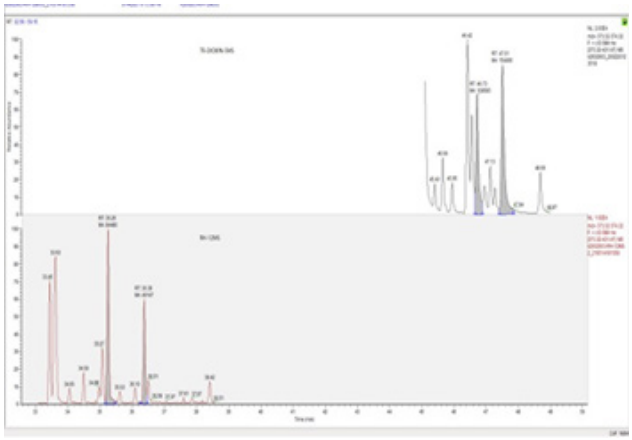
2,3,7,8-TCDD 分离效果图



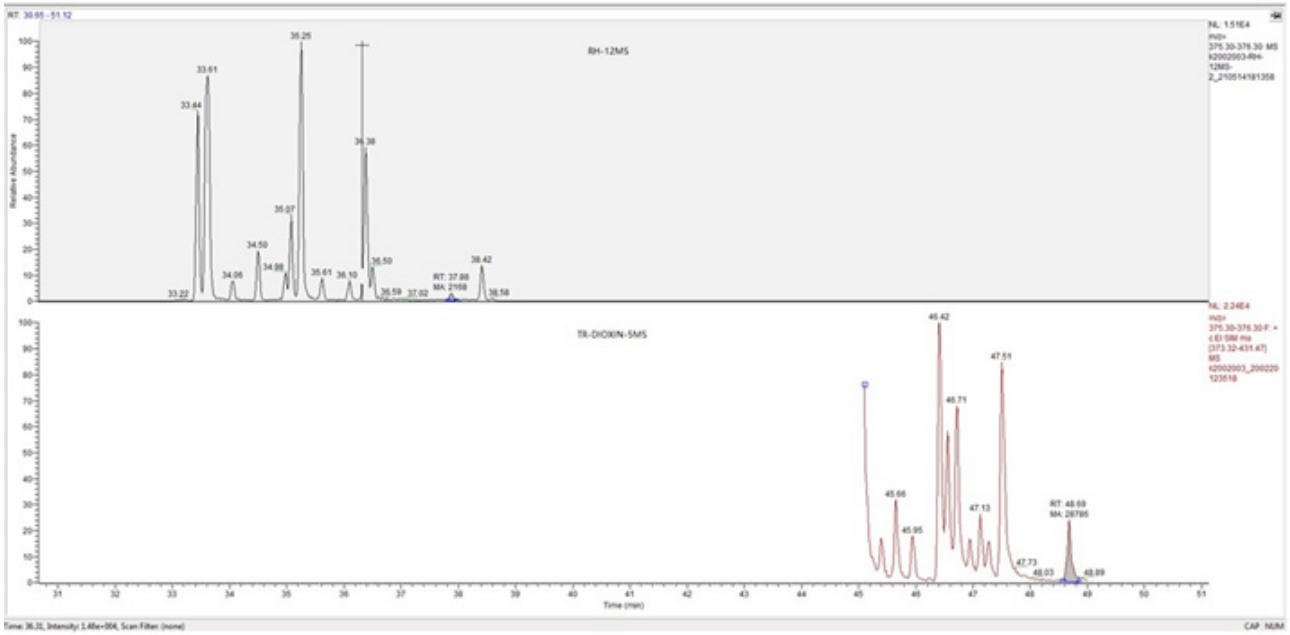
1,2,3,7,8-PeCDD 分离效果图



1,2,3,4,7,8-HxCDD 分离效果图



1,2,3,6,7,8-HxCDF-2,3,4,6,7,8-HxCDF 分离效果图



1,2,3,7,8,9-HxCDF 分离效果图

2.2 讨论

2.2.1 仪器检出限

TR-DIOXIN-5MS 与 RH-12MS 对 EPA 23 CS1 进行 6-7 次平行测定，计算 17 种目标物的仪器检出限，结果显示：四氯～五氯代二噁英类均 ≤0.1 pg，六氯～七氯代二噁英类均 ≤0.2pg，八氯代二噁英类均 ≤0.5 pg，满足 HJ 77.2-2008 仪器检出限要求。

2.2.2 校准曲线

采用 EPA 23 校准曲线系列，TR-DIOXIN-5MS 与 RH-12MS 表现一致，对目标物及内标物的相对响应因子均 < 20%，除 1,2,3,7,8,9-HxCDF 及其内标的 RSD 在 10%-16% 之间，其他均 < 10%，

2.2.3 能力验证 - 废气提取液样品结果分析

废气提取液的分析结果显示，对于 1,2,3,7,8,9-HxCDF 单体，RH-12MS 的定量结果小于 TR-DIOXIN-5MS 的定量结果，可能原因是该目标物存在干扰物在 TR-DIOXIN-5MS 上未分离，而 RH-12MS 对 2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF 的定量结果要高于 TR-DIOXIN-5MS。

2.2.4 分离情况

由分离情况图可以看出，TR-DIOXIN-5MS 和 RH-12MS 对二噁英标准品各单体都由很好的分离度，实际废气样品的分析中，TR-DIOXIN-5MS 可能存在无法分离 1,2,3,7,8,9-HxCDF 与干扰物，从而造成定量结果偏高的情况，RH-12MS 可能存在对 2,3,7,8-TCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF 这 3 种单体与干扰物无法分离从而造成定量结果偏高的情况，对 1,2,3,7,8-PeCDD 与干扰物的分离效果较差从而影响定量结果的准确性。

赛默飞 AEI 源三重四极杆气质联用仪 TSQ 9000 结合同位素稀释法分析土壤和沉积物中的二噁英类化合物

1、前言

二噁英是持久性有机污染物（POPs）的重要组成部分，可以通过食物链和食物网从环境污染介质向生物圈转移，亲脂性决定了其在动物体内的蓄积能力明显高于植物，二噁英类可通过吸入、食入或皮肤接触进入人体。2,3,7,8- 位置取代的化合物毒性最为明显，其中 2,3,7,8-TCDD 毒性最大， 为氰化钾的 1000 倍以上。气相色谱 - 高分辨质谱(GC-HRMS，磁质谱）因其高分辨率和高灵敏度，一直以来都是二噁英检测的 “ 黄金标杆 ”。

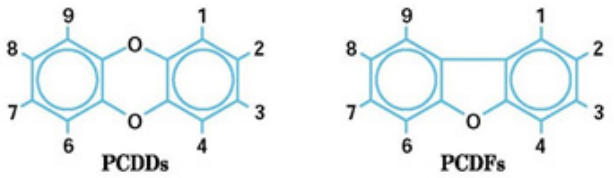


图 1. PCDDs 和 PCDFs 的分子结构式

2014 年，EU 589/2014 和 EU 709/2014 首次将 GC-MS/MS 分析方法纳入食品和饲料中二噁英类化合物的确证方法，2017 年更新的 EU 644/2017 和 771/2017 亦再次重申了对串联气质筛查和确证二噁英类化合物的要求：（1）对于每个目标化合物和添加的内标物质，选择待测化合物的两对或两对以上离子对进行监测；（2）试样特征离子的相对丰度与标准溶液测定的相对丰度偏差不超过 ±15%；（3）每个四极杆的分辨率都不得低于单位质量分辨率。三重四极杆通过离子对（“ 母离子 - 子离子 ”）来实现高选择性，然而，制约三重四极杆气质在二噁英检测中推广的一大原因始终还是二噁英检测中对仪器灵敏度的要求。

赛默飞全新 AEI 源，采用与灯丝方向一致的大体积回旋磁铁设计，并使灯丝与离子束在同一直线上，独特的设计增长电离距离，大大提高了离子化效率和聚焦能力，从而显著地提高了仪器的灵敏度。因此，本文采用配备 AEI 源的全新 TSQ 9000 三重四极杆气质联用仪，对土壤和沉积物中的二噁英类化合物进行分析，通过灵敏度、选择性、稳定性、回收率等指标，评估了配备 AEI 源的 GC-MS/MS 系统在二噁英实际样品分析中的性能。

2、实验部分

2.1 仪器：

质谱仪：TSQ 9000 三重四极杆串联质谱仪（赛默飞世尔科技，美国）；

气相色谱仪：Trace 1310 气相配 TriPlus RSH 自动进样器（赛默飞世尔科技，美国）；

色谱柱：TG-Dioxin（60 m*0.25 mm*0.25 μm）毛细管色谱柱；

2.2 试剂和材料：

正己烷、二氯甲烷、石英砂、Florisil、碱性氧化铝、中性硅胶、碱性硅胶、酸性硅胶、无水硫酸钠等；

2.3 仪器方法：

气相色谱	
升温程序：	100 ℃保持 2 min，以 25 ℃ /min 升温到 250 ℃保持 1 min，以 2.5 ℃ /min 升温到 285 ℃保持 1 min，以 10 ℃ /min 升温到 330 ℃并保持 9 min；
载气：	氦气，1.2 mL/min（恒流）；
进样口：	260 ℃；
进样方式：	不分流进样（不分流时间 1 min）
进样量：	2 μL
质谱条件	
电离方式：	电子轰击电离 (EI)，电子能量 45eV；
离子源温度：	300 ℃；
传输线温度：	280 ℃；
扫描模式：	采用 Acquisition-Timed SRM 方法扫描，SRM 离子对见表 1；

2.4 样品制备：

取 10 g 样品参考 HJ/T 77.3-2008 《固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法》进行试样的制备，索氏提取（16-24 h，虹吸次数 3-5 次 /h）后采用一段式复合层析柱净化法对样品进行净化处理，复合柱由硅烷化玻璃棉、石英砂、弗罗里硅酸镁、碱性氧化铝、中性硅胶、碱性硅胶、酸性硅胶及无水硫酸钠构成。最终样品定容至 20 μL，然后进行 GC-MS/MS 分析

2.5 数据处理方法：

数据处理采用 ThermoFisher ScientificTM TargetQuan 3.2 软件完成，该软件专为日常环境中持久性有机污染物（POPs）定量分析而设计，为高分辨磁式质谱仪（DFS）配套软件，可处理 MS、MS/MS 和 HRMS 数据。

表 1. 目标化合物、提取内标、进样内标定量离子、辅助定性离子和碰撞能量

序号	化合物	定量离子对		定量离子对		碰撞能量
		母离子	子离子	母离子	子离子	
1	2,3,7,8-TCDD	321.89	258.93	319.89	256.93	20
2	2,3,7,8-TCDF	305.89	242.94	303.89	240.94	26
3	1,2,3,7,8-PCDD	357.85	294.89	355.85	292.89	25
4	1,2,3,7,8-PCDF	341.86	278.89	339.86	276.89	26
5	2,3,4,7,8-PCDF	341.86	278.89	339.86	276.89	26
6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.82	326.85	387.82	324.85	20
7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	389.82	326.85	387.82	324.85	20
8	1,2,3,7,8,9-HxCDD	387.82	324.85	389.82	326.85	20
9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	373.82	310.86	371.82	308.86	28
10	1,2,3,6,7,8-HxCDF	373.82	310.86	371.82	308.86	28
11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	373.82	310.86	371.82	308.86	28
12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	373.82	310.86	371.82	308.86	28
13	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425.78	362.81	423.78	360.81	20
14	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	409.78	346.82	407.78	344.82	26
15	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	409.78	346.82	407.78	344.82	26
16	OCDD	459.74	396.77	457.74	394.77	20
17	OCDF	443.76	380.79	441.76	378.79	26
18	^{13}C-2,3,7,8-TCDF	317.94	253.97	315.94	251.97	26
19	^{13}C-2,3,7,8-TCDD	333.93	269.97	331.94	267.97	20
20	^{13}C-1,2,3,7,8-PCDF	353.89	289.93	351.89	287.93	26
21	^{13}C-2,3,4,7,8-PCDF	353.89	289.93	351.89	287.93	26
22	^{13}C-1,2,3,7,8-PCDD	369.89	305.89	367.89	303.93	22
23	^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	385.86	321.89	383.86	319.89	26
24	^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	385.86	321.89	383.86	319.89	26
26	^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.86	337.89	399.86	335.89	20
27	^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	401.86	337.89	399.86	335.89	20
28	^{13}C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	385.86	321.89	383.86	319.89	26
29	^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	437.82	373.85	435.82	371.85	20
30	^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	421.82	357.86	419.82	355.86	28
31	^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	421.82	357.86	419.82	355.86	28
32	^{13}C-OCDD	471.78	407.81	469.78	405.81	20
33	^{13}C-1,2,3,4-TCDD	333.93	269.97	331.94	267.97	20
34	^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	401.86	337.89	399.86	335.89	20

3、结果与讨论

3.1 全新 AEI 高灵敏度离子源

一直以来，灵敏度是限制 GC-MS/MS 用于二噁英检测的一个重要因素。随着赛默飞全新 TSQ 9000 GC-MS/MS 的发布，AEI 高灵敏度离子源为痕量浓度水平的二噁英检测提供了新的可能性。传统用于 GC-MS 的 EI（电子电离）源，如 Thermo Scientific ExtractaBrite 源，其灯丝与离子束垂直，而 AEI 源的设计中，灯丝与离子束在同一直线上，加上使用磁场更强且与灯丝方向一致的回旋磁体（与灯丝方向一致），以提高离子化效率，实现超高的离子聚焦，并最终显著提高仪器检测灵敏度（图 1）。

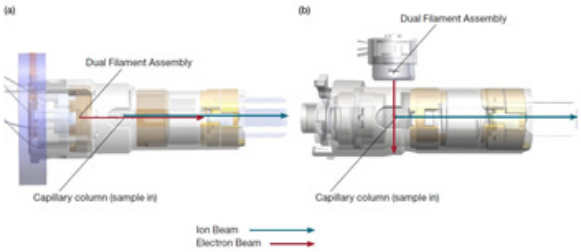


图 1. AEI 源（a）与常规 EI 源（ExtractaBrite 源）的比较（b）

为了验证配备 AEI 源的 TSQ 9000 GC-MS/MS 系统的灵敏度与低浓度水平下的稳定性，本实验选用 GC-HRMS（高分

辨磁质谱，Thermo Fisher Scientific DFS）的验收标样 —— 20 fg 2,3,7,8-TCDD，连续进样 8 针，进样量 1 μL，考察峰面积及离子比率重复性。如图 2 所示，即使在极低浓度下，2,37,8-TCDD 的峰型依然出色，峰面积 RSD% 为 3.42%，离子比率 RSD% 为 2.83%。GC-MS/MS 由于背景噪音非常小，仪器检出限（IDL）通常由一系列重复进样的数据通过统计学分析计算所得，公式如下: $IDL=t_{(n-1,0.99)}\times RSD\%\times$ 浓度。本实验通过八针重复进样 20 fg 2,3,7,8-TCDD 计算所得 IDL 为 2.05 fg。

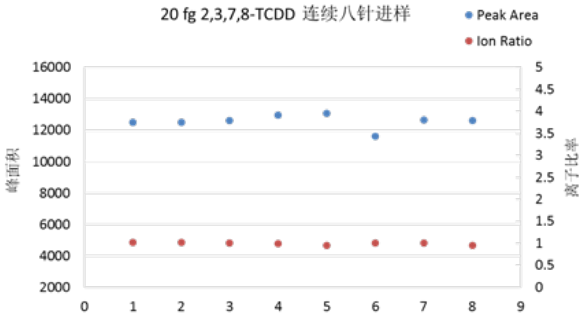


图 2-b . 连续 8 针 20 fg 2,3,7,8-TCDD 重复进样的定量峰面积（321.89->258.93）及离子比率

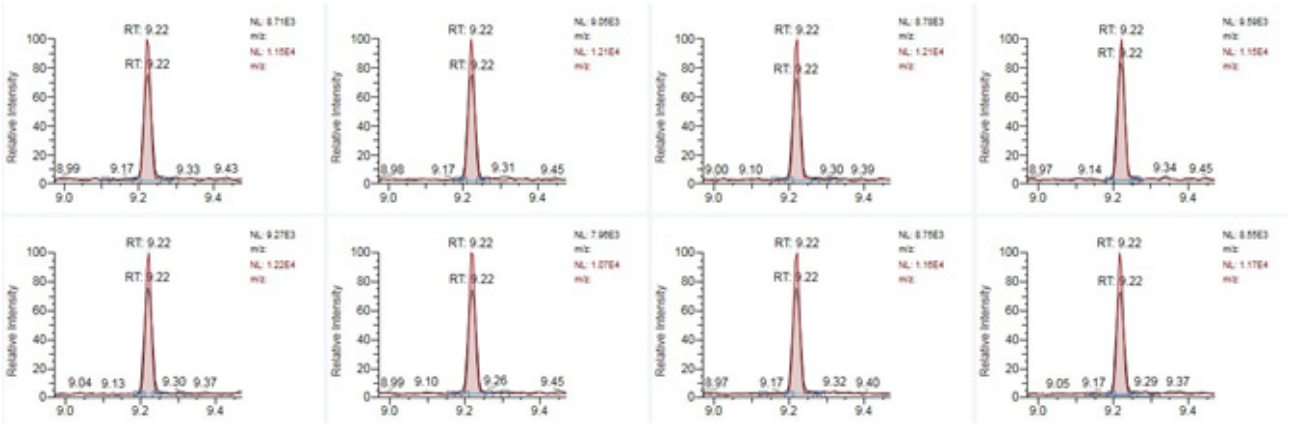


图 2-a. 连续 8 针 20 fg 2,3,7,8-TCDD 重复进样的色谱图

3.2 色谱分离

Thermo Scientific TG-Dioxin 色谱柱在上述色谱、质谱条件下，能有效分离二噁英类化合物，实验选用 EPA1613 的标准溶液进行，CS1 标准溶液的总离子流图如图 3-a 所示。1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,6,7,8-HxCDF 在 CS1 标准溶液和沉积物实际样品中的分离效果如图 3-b 和图 3-c 所示。1,2,3,4,7,8-HxCDF 和 1,2,3,6,7,8-HxCDF 的分离度均优于 75%，满足二噁英类化合物测定的分离度要求。

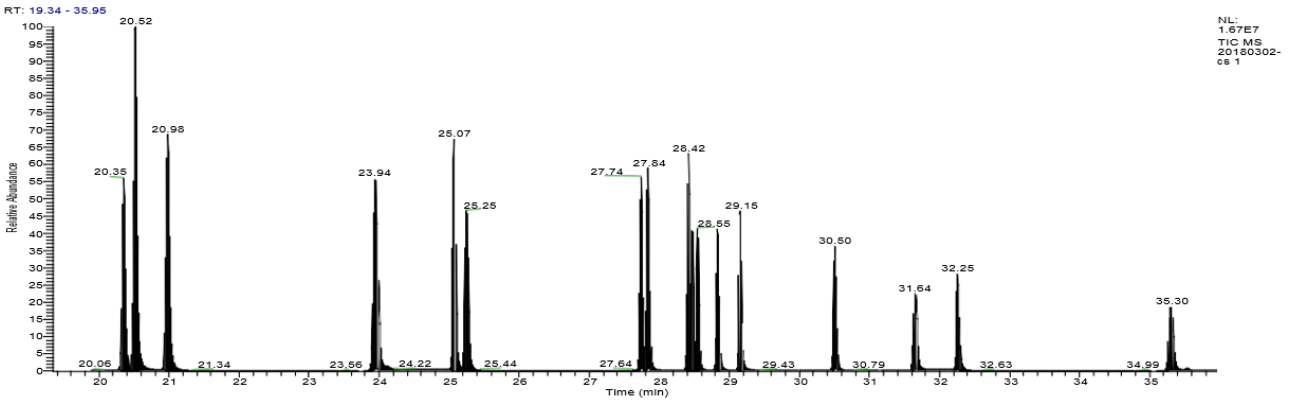


图 3-a. 标准溶液（EPA1613 CS1）中 17 种二噁英及其同位素的总离子流图（TIC）

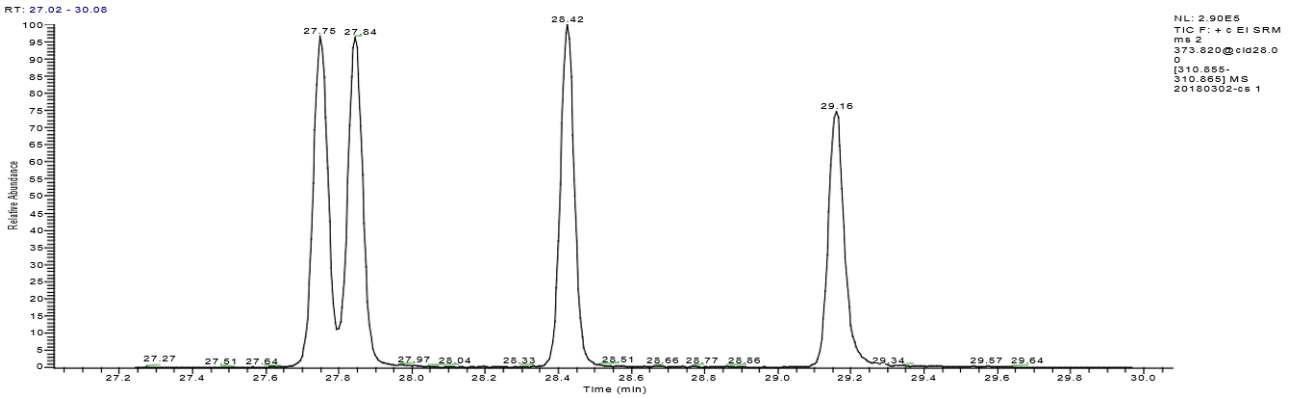


图 3-b. 标准溶液（EPA1613 CS1）中 4 种 1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,6,7,8-HxCDF 的分离效果

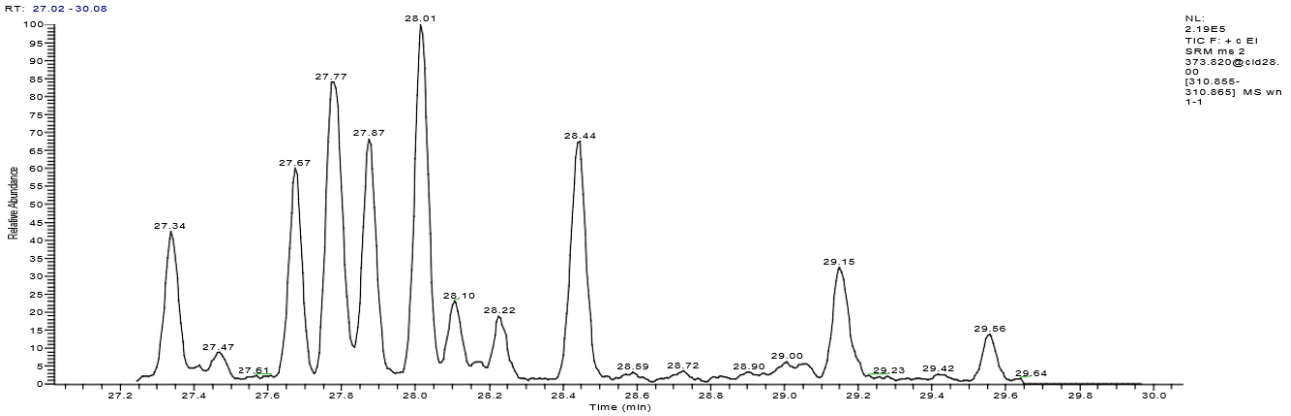


图 3-c. 沉积物实际样品中 4 种 1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,6,7,8-HxCDF 的分离效果

3.3 标准曲线响应因子

二噁英类化合物的定量采用同位素稀释分析法二级内标法进行，通过 TargetQuan 软件进行数据处理。

TargetQuan 3.2 软件是专门为 POPs 定量分析设计，适用于处理 GC-HRMS（DFS）和 GC-MS/MS 的数据。软件可以清晰地展示化合物之间的内标依赖关系，并可以轻松地进行参数编辑（见图 4-a）。

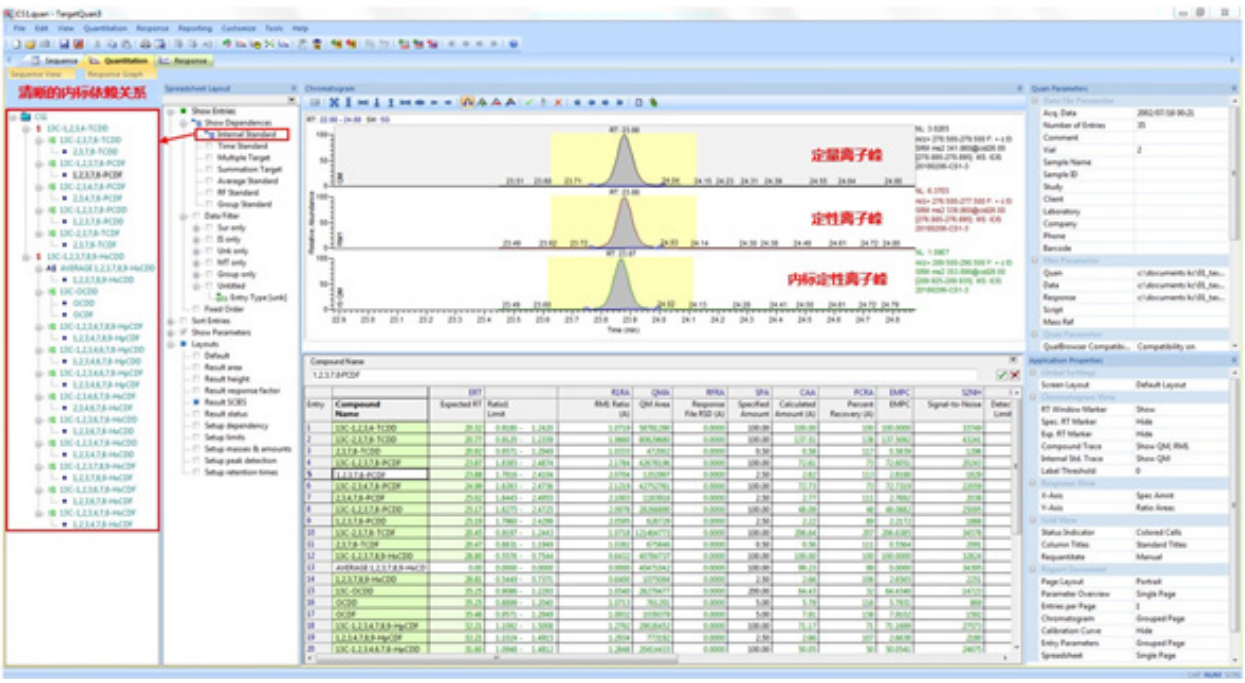


图 4-a. TargetQuan 软件截图（二级内标法）

目标化合物的定量通过平均相对响应因子进行计算（图 4-b）。采用 EPA-1613 系列标准品（线性范围：四氯代二噁英 0.5-200 ng/mL；五氯、六氯和七氯代二噁英 2.5-1000 ng/mL；八氯代二噁英 5-2000 ng/mL）绘制的标准曲线计算所得的平均响应因子及相对标准偏差见表 2。17 种二噁英待测物的响应因子为 0.88-1.64，相对标准偏差为 0.59-3.26%；15 种同位素化合物的响应因子为 0.42-2.13，相对标准偏差为 0.72-9.58%，符合二噁英分析中标准曲线响应因子的标准偏差应小于 20% 的要求。

图 4-b . TargetQuan 软件截图（标准曲线响应因子）

序号	化合物	响应因子	响应因子相对标准偏差 (%)
1	2,3,7,8-TCDD	1.15	1.07
2	2,3,7,8-TCDF	1.10	0.79
3	1,2,3,7,8-PCDD	0.88	0.81
4	1,2,3,7,8-PCDF	1.10	0.90
5	2,3,4,7,8-PCDF	1.10	0.59
6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.10	1.08
7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.12	1.63
8	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.05	2.32
9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.16	1.47
10	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.07	0.80
11	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.06	0.76
12	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.07	0.74
13	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.08	0.93
14	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.09	1.08
15	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.09	1.08
16	OCDD	1.15	1.35
17	OCDF	1.64	3.26
18	^{13}C-2,3,7,8-TCDF	2.13	4.06
19	^{13}C-2,3,7,8-TCDD	1.43	5.78
20	^{13}C-1,2,3,7,8-PCDF	1.12	5.30
21	^{13}C-2,3,4,7,8-PCDF	1.11	5.11
22	^{13}C-1,2,3,7,8-PCDD	0.74	6.05
23	^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.55	3.80
24	^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.57	5.55
25	^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.56	0.72
26	^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.09	8.32
27	^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.91	7.15
28	^{13}C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.30	1.30
29	^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.70	2.36
30	^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.00	3.57
31	^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.00	3.57
32	^{13}C-OCDD	0.42	9.58

3.4 实际样品中的二噁英

称取 18 份 10 g 的污泥样品， 其中 12 份分别加入不同浓度的标准品，然后按照样品测定流程进行分析，污泥样品和两个浓度梯度的加标回收率及精密度测定结果如表 3 所示。污泥样品中实测二噁英含量在 1.12 pg-13915pg 之间，六次实验的相对标准偏差为 1.29-11.1%。除 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 OCDD 外，低浓度加标回收率为 92.3%-115%， 相对标准偏差 1.06%-16%； 高浓度加标回收率为 89.4%-113%，相对标准偏差为 0.69%-2.91%，1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 OCDD 的 RSD% 和回收率略高与其他化合物，可能是由于实际样品中这两个化合物的含量较高所导致，其中一个污泥样品的 17 种二噁英待测物色谱图如图 5 所示。

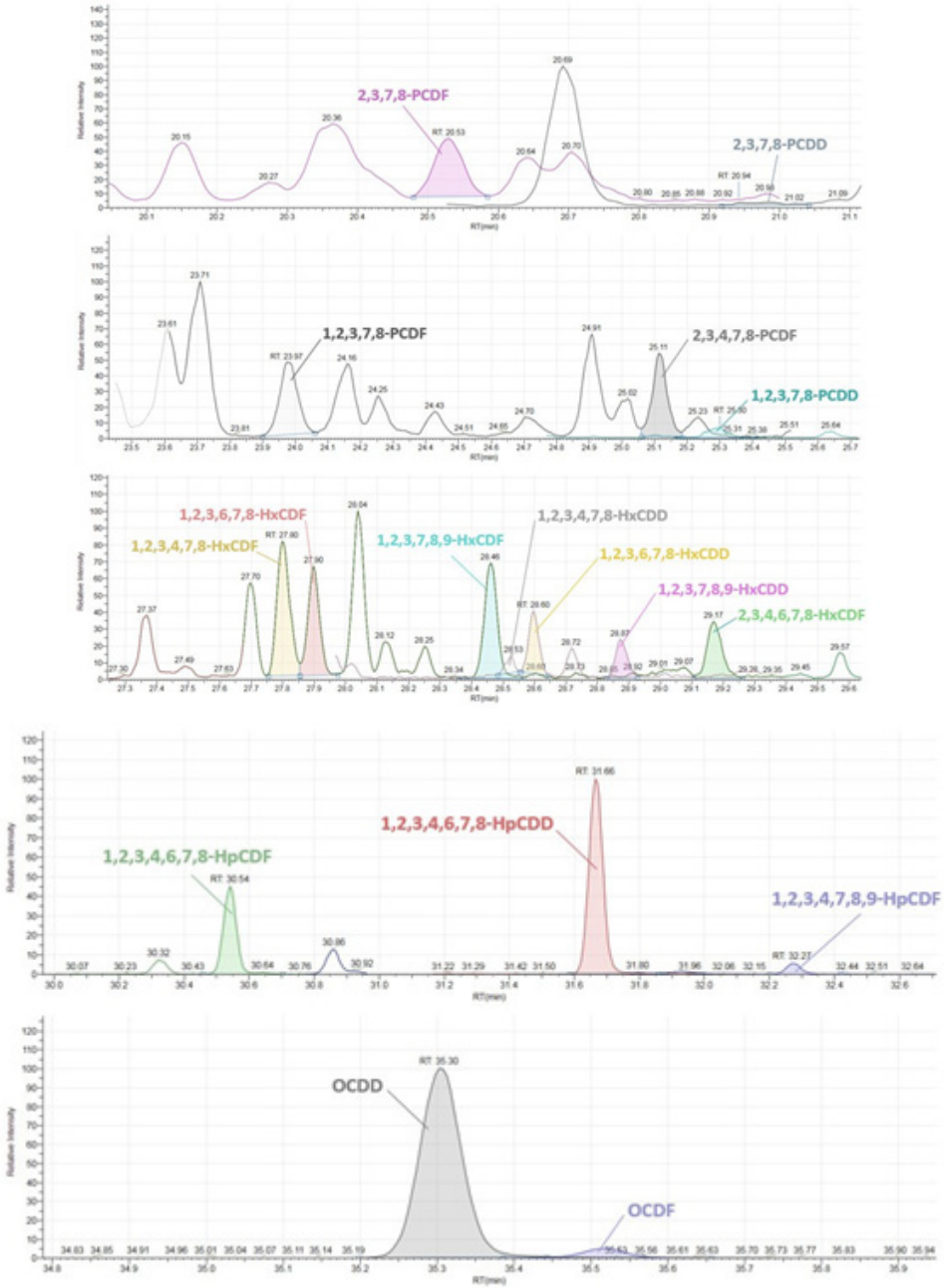


图 5. 某污泥样品中 17 种二噁英待测物的色谱图

表 3. 污泥实际样品及不同浓度水平加标回收率测试

化合物名称	实际样品（pg）						平均值（pg）	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
2,3,7,8-TCDF	28.60	26.10	31.20	30.50	31.60	31.50	29.90	7.28
2,3,7,8-TCDD	1.27	1.25	1.14	1.06	0.97	1.05	1.12	10.6
1,2,3,7,8-PCDF	33.40	32.70	34.20	33.30	34.20	33.90	33.60	1.78
2,3,4,7,8-PCDF	30.20	26.60	32.60	30.70	34.50	25.80	30.10	11.1
1,2,3,7,8-PCDD	14.70	14.90	16.60	15.20	15.90	15.10	15.40	4.72
1,2,3,4,7,8-HxCDF	79.50	68.00	77.10	76.80	77.40	78.20	76.20	5.43
1,2,3,6,7,8-HxCDF	47.30	38.90	46.10	46.60	45.70	45.10	44.90	6.84
1,2,3,7,8,9-HxCDF	56.30	57.40	55.90	55.60	58.60	56.50	56.70	1.94
1,2,3,4,7,8-HxCDD	11.20	11.30	11.10	10.80	11.50	11.70	11.30	2.63
1,2,3,6,7,8-HxCDD	35.50	38.20	35.60	34.50	37.00	36.50	36.20	3.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	24.20	24.10	23.90	24.80	24.90	24.10	24.30	1.76
2,3,4,6,7,8-HxCDF	30.20	29.70	29.80	31.10	30.00	29.70	30.10	1.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	58.80	56.20	57.00	54.90	55.10	55.70	56.30	2.62
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1234.00	1215.00	1249.00	1255.00	1255.00	1254.00	1244.00	1.29
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	58.80	56.20	57.00	54.90	55.10	55.70	56.30	2.62
OCDD	14378.00	14204.00	13592.00	13532.00	13893.00	13891.00	13915.00	2.38
OCDF	530.00	521.00	499.00	495.00	506.00	515.00	511.00	2.63

化合物名称	低浓度加标			高浓度加标		
	加标量（pg）	RSD%	回收率 %	加标量（pg）	RSD%	回收率 %
2,3,7,8-TCDF	20	3.23	97.6	100	1.2	97.6
2,3,7,8-TCDD	20	6.25	111	100	2.02	113
1,2,3,7,8-PCDF	100	2.98	106	500	2.64	103
2,3,4,7,8-PCDF	100	3.93	98.7	500	2.28	94.5
1,2,3,7,8-PCDD	100	2.77	108	500	1.67	108
1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	2.61	96.2	500	1.82	95.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	3.71	104	500	2.54	101
1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	3.5	108	500	2.38	107
1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	1.06	104	500	1.75	99.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	2.49	98.9	500	1.31	97
1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	2.95	115	500	0.69	112
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	2.03	103	500	1.99	101
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	3.67	108	500	1.68	106
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	18.2	102	500	3.74	106
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	3.67	108	500	1.68	106
OCDD	200	27.5	88.4	1000	36.5	73
OCDF	200	16	92.3	1000	2.91	89.4

注：每个加标浓度重复实验 6 次，计算 RSD%。

3.5 土壤样品中的二噁英定量结果

部分土壤样品的测试分别在配备 AEI 源的 TSQ 9000 GC-MS/MS 和 GC-HRMS（Thermo Fisher Scientific DFS） 上进行，计算出各样品中二噁英的含量（单位 WHO- TEQ pg/g）。如图 6-a 和图 6-b 所示，GC-MS/MS 和 GC-HRMS 的检测结果匹配程度较好，两者实测总 TEQ 值偏差＜ 5%。

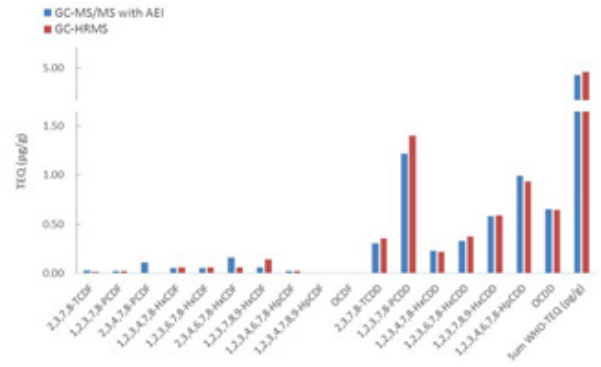


图 6-a. 土壤样品 a 的定量结果（GC-MS/MS with AEI 与 GC-HRMS 对比）

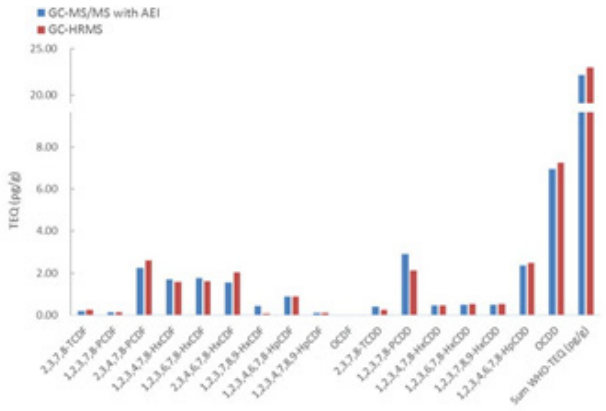


图 6-b. 土壤样品 b 的定量结果（GC-MS/MS with AEI 与 GC-HRMS 对比）

4、结论

（1）配备 AEI 源的 TSQ 9000 GC-MS/MS 在实验中展现出极高的灵敏度和稳定性，重复进样 8 针 20 fg 的 2,3,7,8-TCDD，峰面积 RSD% 为 3.42%，离子比率 RSD% 为 2.83%，灵敏度和稳定性完全可以胜任环境中二噁英的检测和确证工作。

（2）使用 TargetQuan 3.2 软件， 可以轻松实现同位素稀释分析法（二级内标法）分析二噁英。TSQ 9000 分析 EPA 1613 系列标准品，二噁英待测物及其同位素化合物的响应因子为 0.88-2.13，相对标准偏差小于 10%，符合二噁英分析要求。

（3）实际样品测试中，方法显示出良好的重现性和回收率。二噁英定量结果（TEQ 值）与 GC-HRMS（磁质谱）的定量结果有较高的一致性，充分证明配备 AEI 源的 TSQ 9000 GC-MS/MS 系统在二噁英分析中的可靠性。

AEI 源结合中性丢失扫描分析大气颗粒物中的硝基多环芳烃

1. 引言

AEI 源是基于经典 Nier 型离子源设计并研发出来的超高灵敏度离子源（ag 级）。无论是超痕量物质的 POPs 分析，抑或是常规微量农残分析，都表现出优异的灵敏度和长期的稳定性。AEI 源采用轴向设计，双灯丝改为推斥极一侧，电离效率大幅提升，推斥极外侧的轴向磁场以及透镜系统使得离子束更加聚焦，稳定性进一步增强，整个离子传输通道能够长期保持清洁。但是，截止目前并没有轴向设计的 CI 源技术。ECNI 对于捕获电子能力强的化合物有较高的灵敏度和选择性，PCI 往往用于测定分子离子峰，但因选择性差而灵敏度低。中性丢失扫描（Neutral loss scan）作为串联四极杆质谱的扫描方式之一，往往用于具有相同官能团化合物的分析研究，并且往往可以得到化合物的分子离子 / 准分子离子。但因 Q1 和 Q3 均采用 FullScan 全扫描，使得该种扫描方式灵敏度不高，而没有被广泛应用。

以 nitro-PAHs 为例，其是一类带有一个或多个硝基的多环芳烃化合物，是近 30 年大气环境中新发现的具有直接致突变活性、潜在致癌性的有机毒害污染物。交通源颗粒物表面含有大量 ni- tro-PAHs，虽然其浓度较 PAHs 低 1~2 个数量级，但其致突变和致癌潜力可达 PAHs 的 10~1000 倍。AEI 源结合中性丢失扫描， 可实现两者优势互补，即在获得分子离子 / 准分子离子情况下， 结合保留时间，实现具有硝基官能团的一类多环芳烃的高灵敏度筛查或定量分析。同时，赛默飞三重四极杆气质联用仪 TSQ9000 可以实现多种扫描方式混扫，将中性丢失扫描与 SRM 扫描或 FullScan 扫描相结合，相互印证，一针进样可同时实现准确定性与定量。

4 试验部分

4.1 室外样品采集

利用 PM2.5 大流量大气采样器采样。采样前，铝箔纸包好的微孔石英纤维滤膜在马弗炉中 450 ℃焙烧 5 h，放入恒温恒湿箱中平衡 24 h 后称重待用。采样完毕后将滤膜对折放回铝箔纸中密封保存，样品放在 -20 ℃冰箱里保存。

4.2 样品前处理

将滤膜装入 150 mL 鸡心瓶中，加入二氯甲烷超声抽提 3 次。合并提取液旋蒸至 5 mL，正己烷进行溶剂转换后浓缩至 1 mL。过硅胶 / 氧化铝层析柱分离净化， 冲洗液为二氯甲烷和正己烷 (1:1)。PAHs 馏分用氮吹浓缩定容至 0.2 mL 后进行仪器分析。

4.3 仪器条件

采用配备分流不分流进样口模块的 TRACE 1310 气相色谱，搭配使用 AEI 离子源的 TSQ9000 系统。色谱柱为 TG- PAH（30m*0.25mm*0.10 m）。详细参数如表 1：

表 1 仪器参数

进样口温度	250℃
升温程序	100℃（1min）_15℃ /min_190℃（1min）_8℃ /min_310℃（5min）
柱流速	1.2ml/min, 脉冲不分流进样（250kPa，1min）
传输线温度	280℃
离子源温度	280℃
扫描方式	中性丢失扫描（m/z 50-450，neutral loss 46m/z，CE16V）与 SRM 多反应监测扫描混合扫描

表 2 SRM 扫描参数

Name	RT	Mass	Product Mass	Collision Energy	Mass	Product Mass	Collision Energy	Mass	Product Mass	Collision Energy
1-nitronaphthalene	7.77	127	77	15	173	115	15	173	129	5
2-nitronaphthalene	8.19	127	77	15	173	115	15	173	129	5
2-nitrobipheny	8.56	152	126	25	199	152	20	199	153	10
3-nitrobipheny	9.9	152	126	25	199	152	20	199	153	10
4-nitrobipheny	10.4	152	126	25	199	152	20	199	153	10
3-nitrodibenzofuran	12.01	182.9	155	10	212.9	139	30	212.9	183	10
1,5-dinitronaphthalene	12.3	114	88	10	126	74	20			
1,3-dinitronaphthalene	12.35	126	74	20	218	141	15	218	171	10
2-nitrofuorene	13.72	165	163	25	211	164	20	211	165	10
9-nitroanthracene	13.9	177	151	20	223	165	10	223	177	15
9-nitrophenanthrene	14.85	176	150	20	223	165	20	223	167	10
1,8-dinitronaphthalene	15.25	172	89	15	172	116	10	217.9	172	5
2-nitrodibenzothiophene	15.29	183	139	15	228.9	139	35	228.9	139	35
3-nitrophenanthrene	15.39	176	150	20	223	165	20	223	167	10
2-nitroanthracene	16	177	151	20	223	165	10	223	177	15
9,10-dinitroanthracene	16.24	176	150	15	268	55	10	268	166	10
2-nitrofuoranthene	18.45	217	189	15	247	189	20	247	189	20
3-nitrofuoranthene	18.65	217	189	15	247	189	20	247	217	10
4-nitropyrene	18.8	217	189	15	247	189	20	247	217	10
1-nitropyrene	19.3	217	189	20	247	189	25	247	217	10
2-nitropyrene	19.5	217	189	20	247	189	25	247	217	10
2,7-dinitrofuorene	20.41	163	162	15	256	163	35	256	210	10
7-nitrobenzo(a)anthracene	20.86	226	223.9	30	273	215	25	273	217.1	10
6-nitrochrysene	21.78	226	200	25	273	215	15	273	226	35
1,3-dinitropyrene	22.78	200	199	20	292	176	25	292	188	30
1,6-dinitropyrene	23.78	232	176	20	292	176	25	292	232	10
1,8-dinitropyrene	23.97	200	199	20	292	176	25	292	188	30
6-nitrobenzo(a)pyrene	25.15	267	239	20	297	239	30	297	267	10

5 结果与讨论

5.1 SRM 分析结果

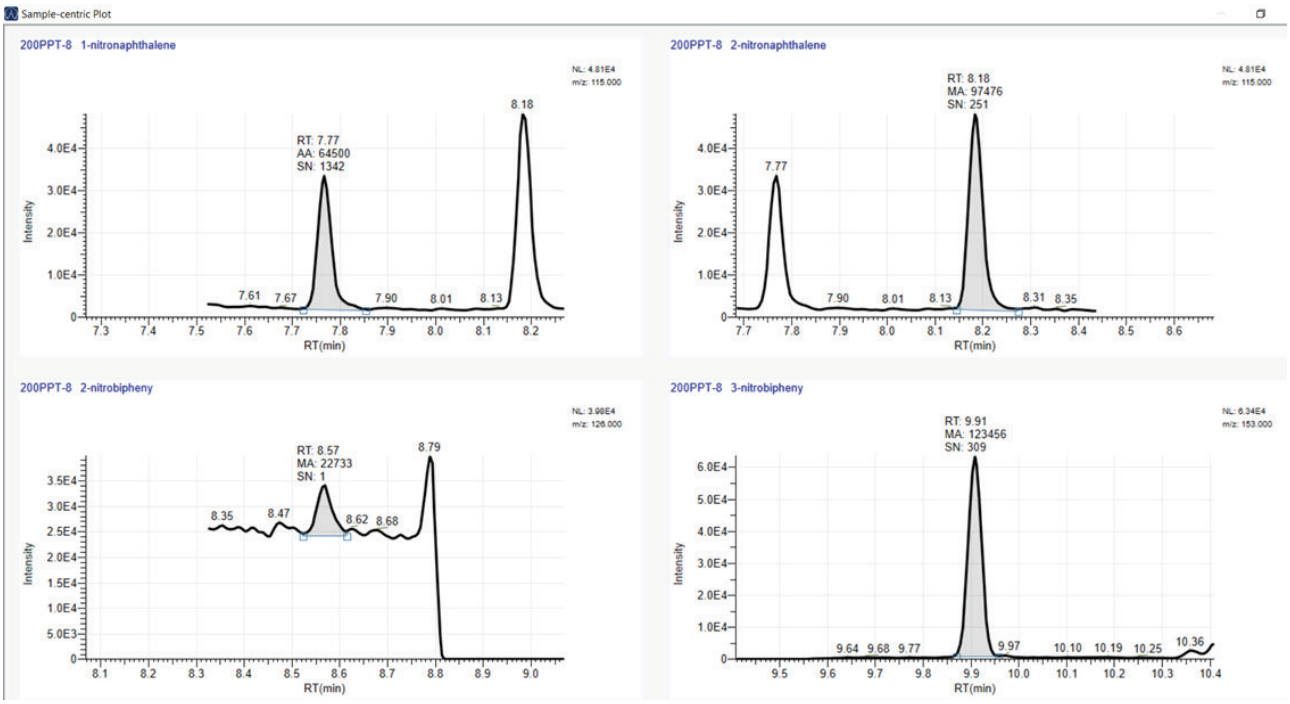
混标稀释至 0.2ppb，分别连续进样 8 针，利用公式 IDL=2.998*RSD*0.2 计算仪器检出限 IDL(ppb)。结果如表 3：

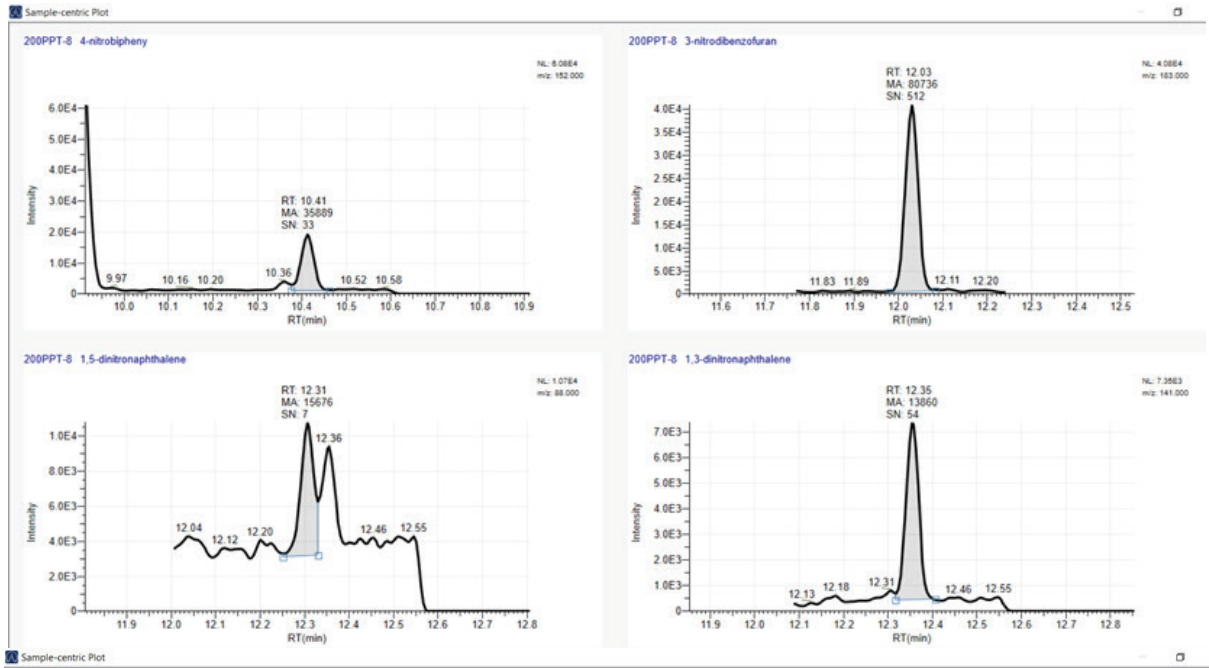
表 3 仪器检出限 IDL(ppb) 结果

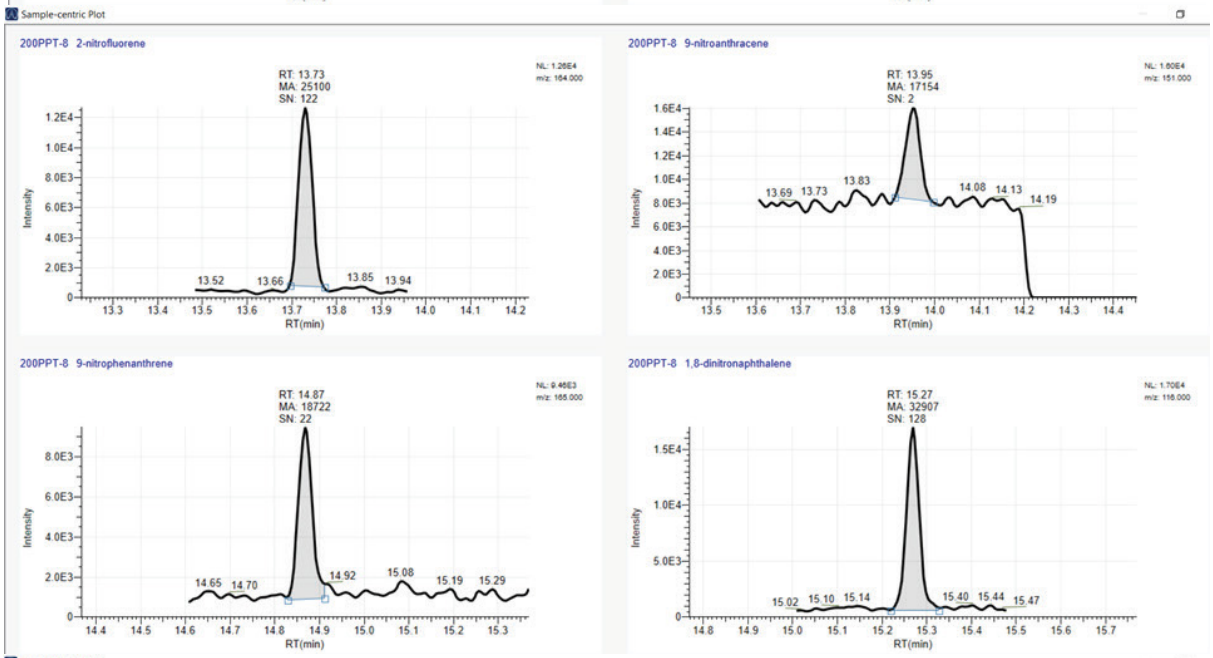
Compound	% RSD	IDL(ppb)	Compound	% RSD	IDL(ppb)
1-nitronaphthalene	4.21	0.03	2-nitroanthracene	3.55	0.02
2-nitronaphthalene	3.65	0.02	9,10-dinitroanthracene	3.42	0.02
2-nitrobipheny	3.04	0.02	2-nitrofuoranthene	3.54	0.02
3-nitrobipheny	3.98	0.02	3-nitrofuoranthene	4.37	0.03
4-nitrobipheny	3.74	0.02	4-nitropyrene	2.10	0.01
3-nitrodibenzofuran	3.91	0.02	1-nitropyrene	3.92	0.02
1,5-dinitronaphthalene	3.99	0.02	2-nitropyrene	3.19	0.02
1,3-dinitronaphthalene	3.24	0.02	2,7-dinitrofuorene	3.8	0.02
2-nitrofuorene	2.26	0.01	7-nitrobenzo(a)anthracene	3.27	0.02
9-nitroanthracene	3.81	0.02	6-nitrochrysene	2.46	0.01
9-nitrophenanthrene	3.61	0.02	1,3-dinitropyrene#	3.89	0.23
1,8-dinitronaphthalene	4.18	0.03	1,6-dinitropyrene#	4.73	0.28
2-nitrodibenzothiophene	3.92	0.02	1,8-dinitropyrene#	3.97	0.24
3-nitrophenanthrene	3.74	0.02	6-nitrobenzo(a)pyrene#	4.61	0.28

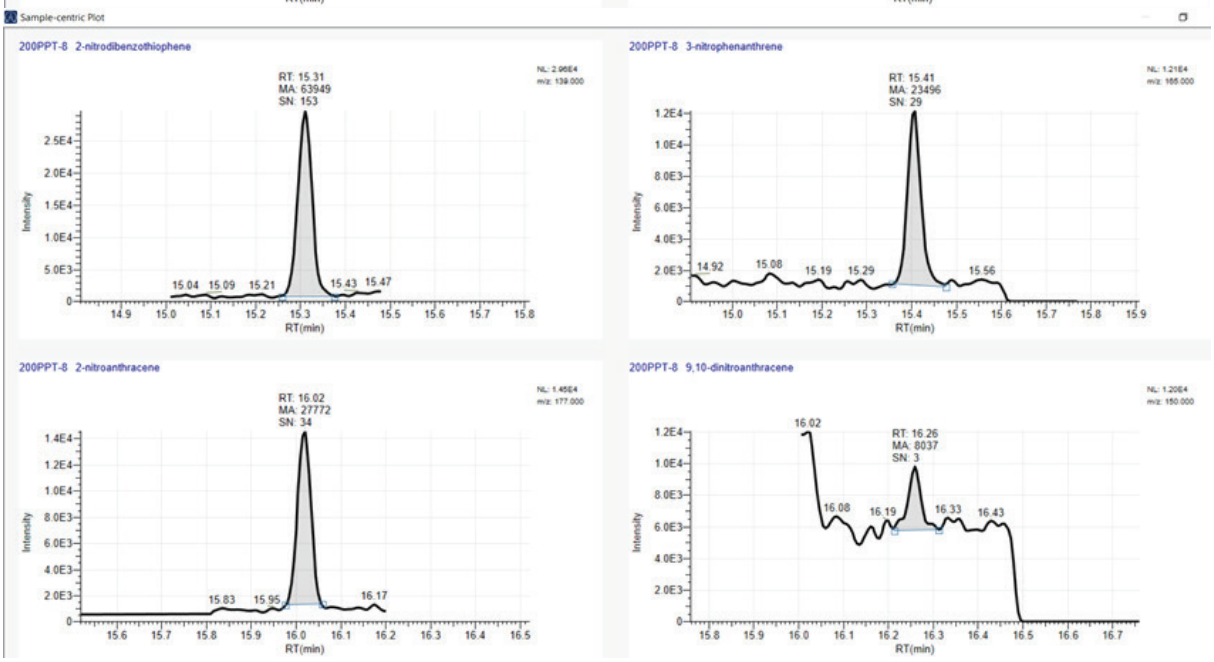
注：因在 0.2ppb 浓度下峰形不理想，标 # 的 4 个化合物 RSD 及 IDL 为 2ppb 混标连续进样的计算结果，相关色谱图见图 1。由表 3 结果可看出，除最后四个物质外，其余组分 IDL 在 0.01–0.03ppb 之间，余下 4 种物质，IDL 在 0.3ppb 以内。样品连续进样 3 针，定量结果见表 4。

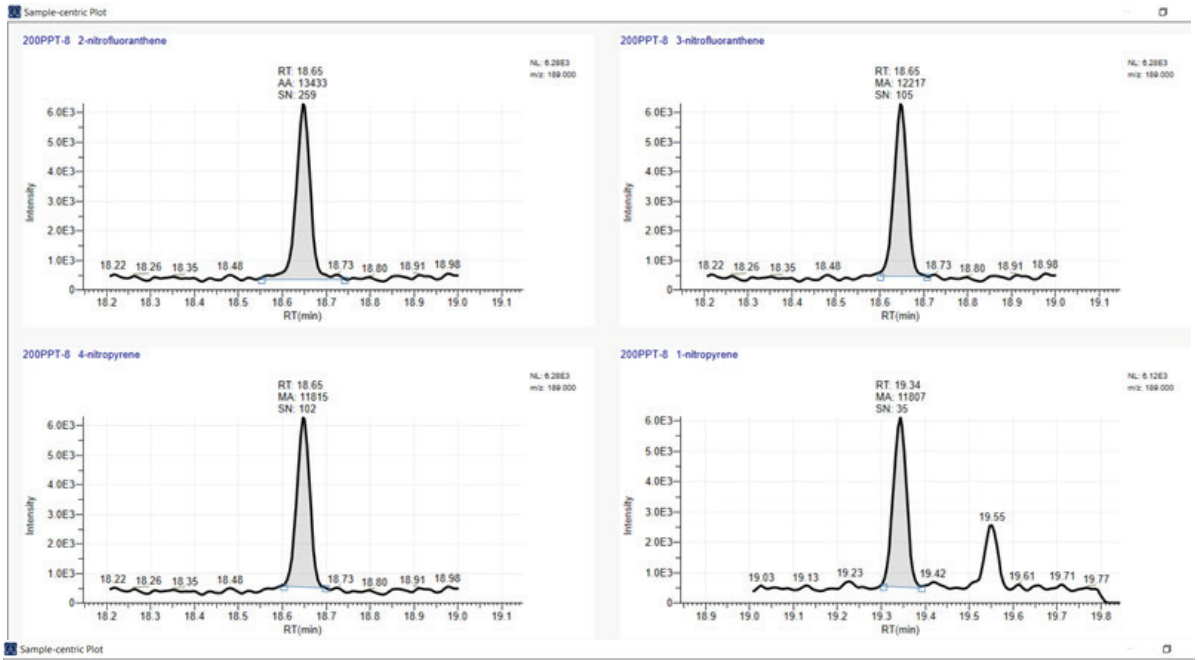
图 1 0.2ppb 混标色谱图

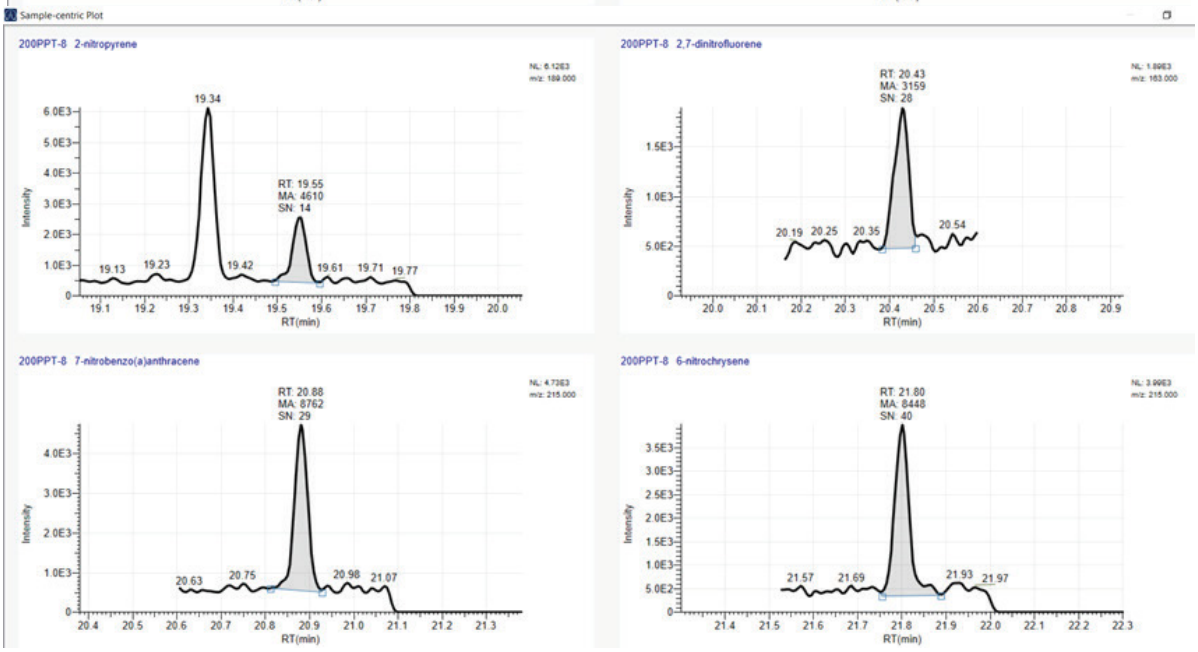



Sample-centric Plot
200PPT-8 4-nitrobipheny
RT: 10.41
MA: 35889
SN: 33
200PPT-8 3-nitrodibenzofuran
RT: 12.03
MA: 80736
SN: 512
200PPT-8 1,5-dinitronaphthalene
RT: 12.31
MA: 15676
SN: 7
200PPT-8 1,3-dinitronaphthalene
RT: 12.35
MA: 13860
SN: 54
Intensity
RT(min)


Sample-centric Plot
200PPT-8 2-nitrofluorene
RT: 13.73
MA: 25100
SN: 122
200PPT-8 9-nitroanthracene
RT: 13.95
MA: 17154
SN: 2
200PPT-8 9-nitrophenanthrene
RT: 14.87
MA: 18722
SN: 22
200PPT-8 1,8-dinitronaphthalene
RT: 15.27
MA: 32907
SN: 128
Intensity
RT(min)


Sample-centric Plot
200PPT-8 2-nitrodibenzothiophene
RT: 15.31
MA: 63949
SN: 153
200PPT-8 3-nitrophenanthrene
RT: 15.41
MA: 23496
SN: 29
200PPT-8 2-nitroanthracene
RT: 16.02
MA: 27772
SN: 34
200PPT-8 9,10-dinitroanthracene
RT: 16.26
MA: 8037
SN: 3
Intensity
RT(min)


Sample-centric Plot
200PPT-8 2-nitrofluoranthene
RT: 18.65
AA: 13433
SN: 259
200PPT-8 3-nitrofluoranthene
RT: 18.65
MA: 12217
SN: 105
200PPT-8 4-nitropyrene
RT: 18.65
MA: 11815
SN: 102
200PPT-8 1-nitropyrene
RT: 19.34
MA: 11807
SN: 35
Intensity
RT(min)


Sample-centric Plot
200PPT-8 2-nitropyrene
19.34
RT: 19.55
MA: 4610
SN: 14
200PPT-8 2,7-dinitrofluorene
RT: 20.43
MA: 3159
SN: 28
200PPT-8 7-nitrobenzo(a)anthracene
RT: 20.88
MA: 8762
SN: 29
200PPT-8 6-nitrochrysene
RT: 21.80
MA: 8448
SN: 40
Intensity
RT(min)

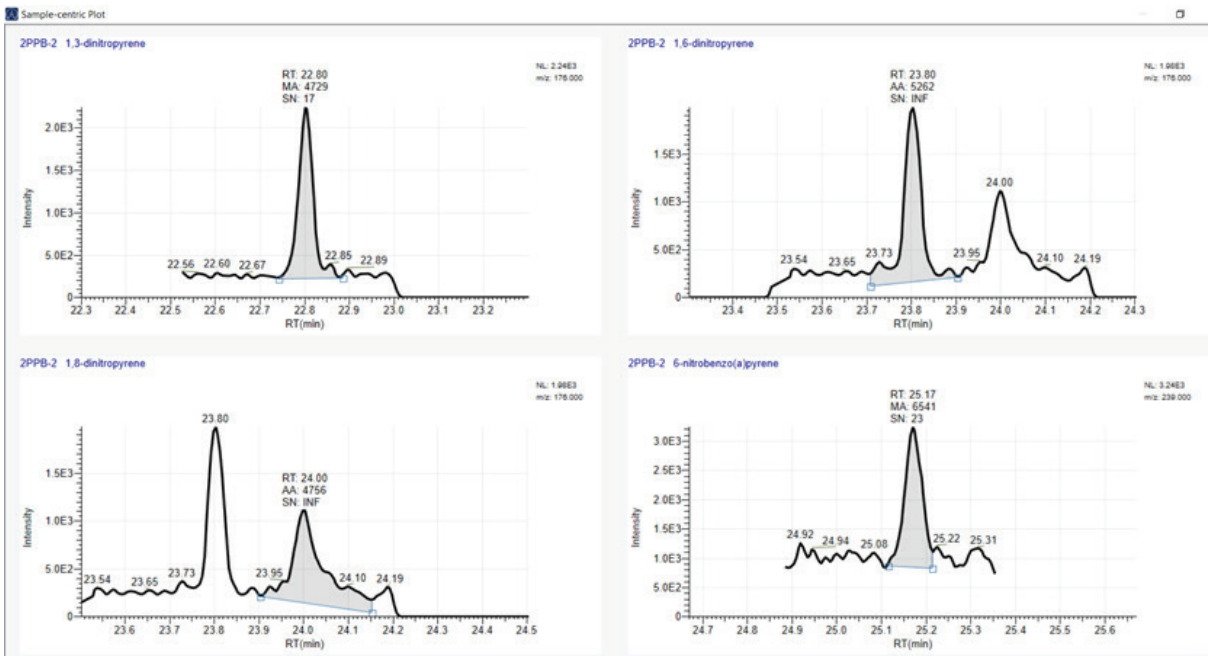

Sample-centric Plot
2PPB-2 1,3-dinitropyrene
RT: 22.80
MA: 4729
SN: 17
2PPB-2 1,6-dinitropyrene
RT: 23.80
AA: 5262
SN: INF
2PPB-2 1,8-dinitropyrene
23.80
RT: 24.00
AA: 4756
SN: INF
2PPB-2 6-nitrobenzo(a)pyrene
RT: 25.17
MA: 6541
SN: 23
Intensity
RT(min)

表 4 样品定量结果（ppb）

化合物名称	sample-1	sample-2	sample-3	平均值
1-nitronaphthalene	0.26	0.26	0.25	0.26
2-nitronaphthalene	N/F	N/F	N/F	N/F
2-nitrobipheny	N/F	N/F	N/F	N/F
3-nitrobipheny	0.15	0.15	0.15	0.15
4-nitrobipheny	0.30	0.34	0.29	0.31
3-nitrodibenzofuran	0.11	0.10	0.10	0.10
1,5-dinitronaphthalene	N/F	N/F	N/F	N/F
1,3-dinitronaphthalene	0.15	0.14	0.13	0.14
2-nitrofuorene	N/F	N/F	N/F	N/F
9-nitroanthracene	18.95	19.33	17.97	18.75
9-nitrophenanthrene	2.85	2.94	2.91	2.90
1,8-dinitronaphthalene	N/F	N/F	N/F	N/F
2-nitrodibenzothiophene	N/F	N/F	N/F	N/F
3-nitrophenanthrene	N/F	N/F	N/F	N/F
2-nitroanthracene	0.20	0.19	0.18	0.19
9,10-dinitroanthracene	N/F	N/F	N/F	N/F
2-nitrofuoranthene	10.09	10.35	10.22	10.22
3-nitrofuoranthene	N/F	N/F	N/F	N/F
4-nitropyrene	N/F	N/F	N/F	N/F
1-nitropyrene	2.68	2.71	2.55	2.64
2-nitropyrene	2.10	2.12	1.98	2.07
2,7-dinitrofuorene	0.76	0.73	0.67	0.72
7-nitrobenzo(a) anthracene	3.39	3.31	3.18	3.29
6-nitrochrysene	1.96	1.98	2.06	2.00
1,3-dinitropyrene	N/F	N/F	N/F	N/F
1,6-dinitropyrene	N/F	N/F	N/F	N/F
1,8-dinitropyrene	3.19	3.35	3.05	3.20
6-nitrobenzo(a)pyrene	N/F	N/F	N/F	N/F

5.2 中性丢失扫描结果

因基质干扰等因素，样品中个别化合物的 SRM 数据，出现与标品的保留时间，离子对丰度比有偏差的现象。用中性丢失扫描结果可进一步验证，避免假阳性或假阴性结果出现。

以 2-nitrofluoranthene（MW:247）为例，其中一个定性离子对与另外两个离子对峰形不一致，如若判断未检出，则有假阴性可能。如图 2。

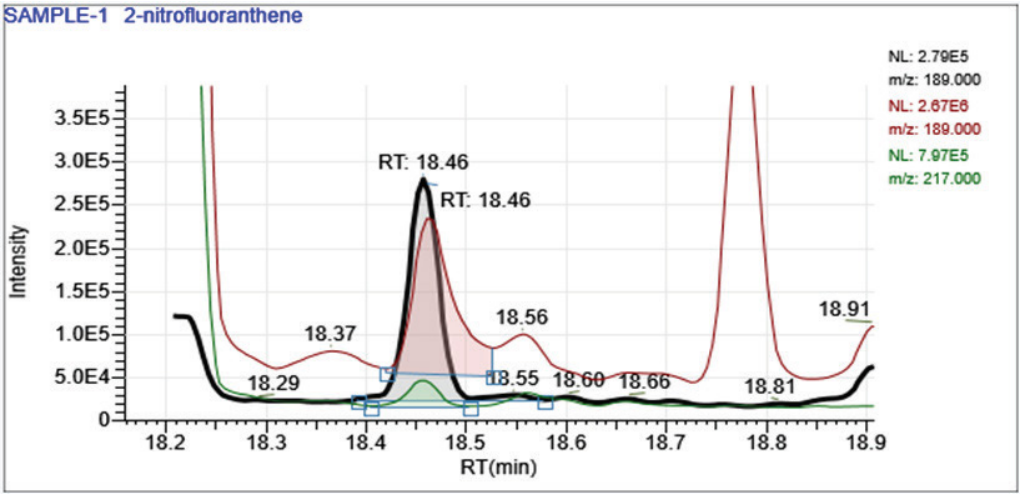


图 2 样品中 2-nitrouoranthene 谱图

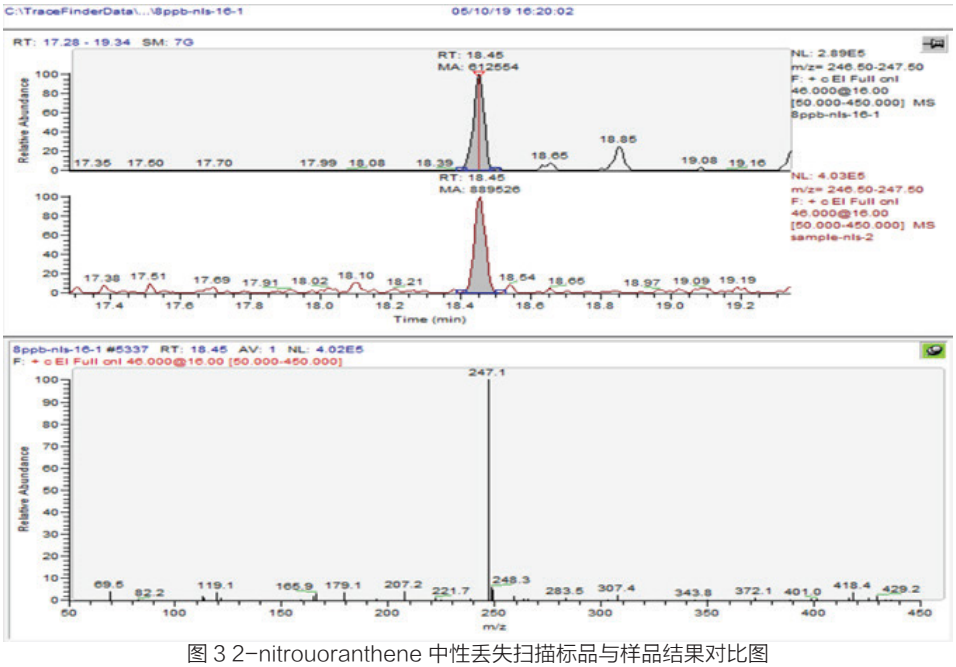


图 3 2-nitrouoranthene 中性丢失扫描标品与样品结果对比图

对 8ppb 混标及样品的 TIC 图，分别提取 2-nitrouoranthene 的分子离子峰。对比结果显示样品中确实含有该化合物。单点法计算出样品中该化物含量为 11.62ppb。这与表 4 给出的结果无明显差异。

再以 7-nitrobenzo(a)anthracene（MW:273）为例，定量离子对有严重干扰，与另外两个离子对峰形不一致，并且保留时间不一致。如若将其中之一的定性离子对改为定量离子对进行定量，则有假阳性可能。如图 4。

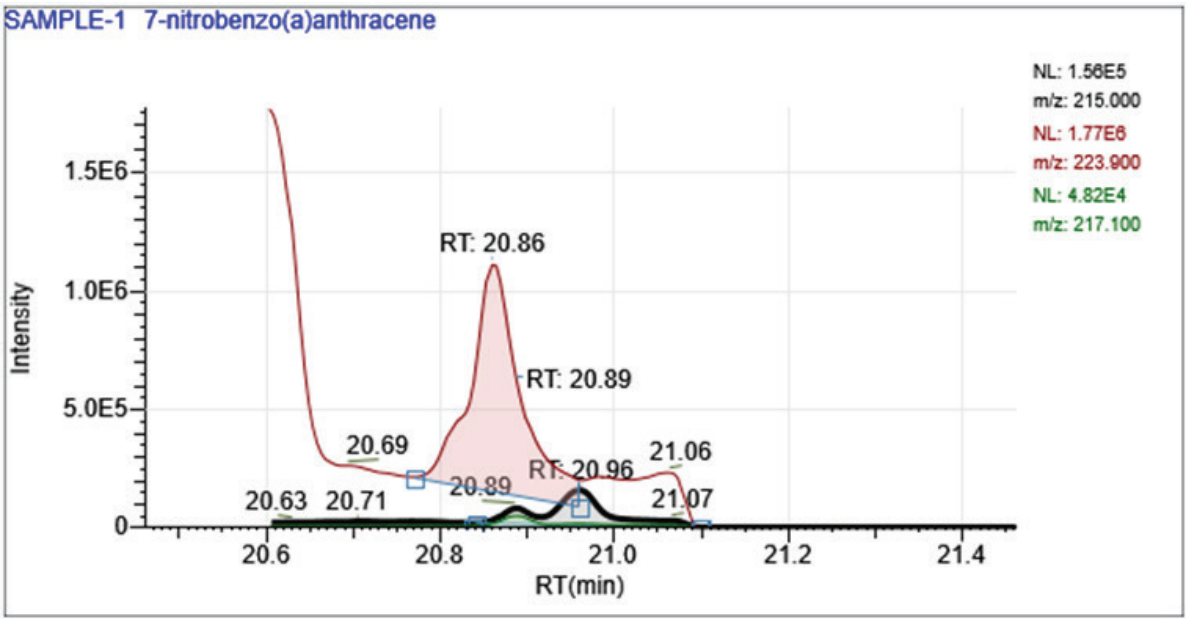


图 4 样品中 7-nitrobenzo(a)anthracene 谱图

标品中该化合物的质谱图如图 5 所示，主要为 M+ 及 M+H 峰。对 8ppb 混标及样品的 TIC 图，分别提取 m/z 273 及 m/z 274。对比结果显示样品中并未含有该化合物，见图 6。

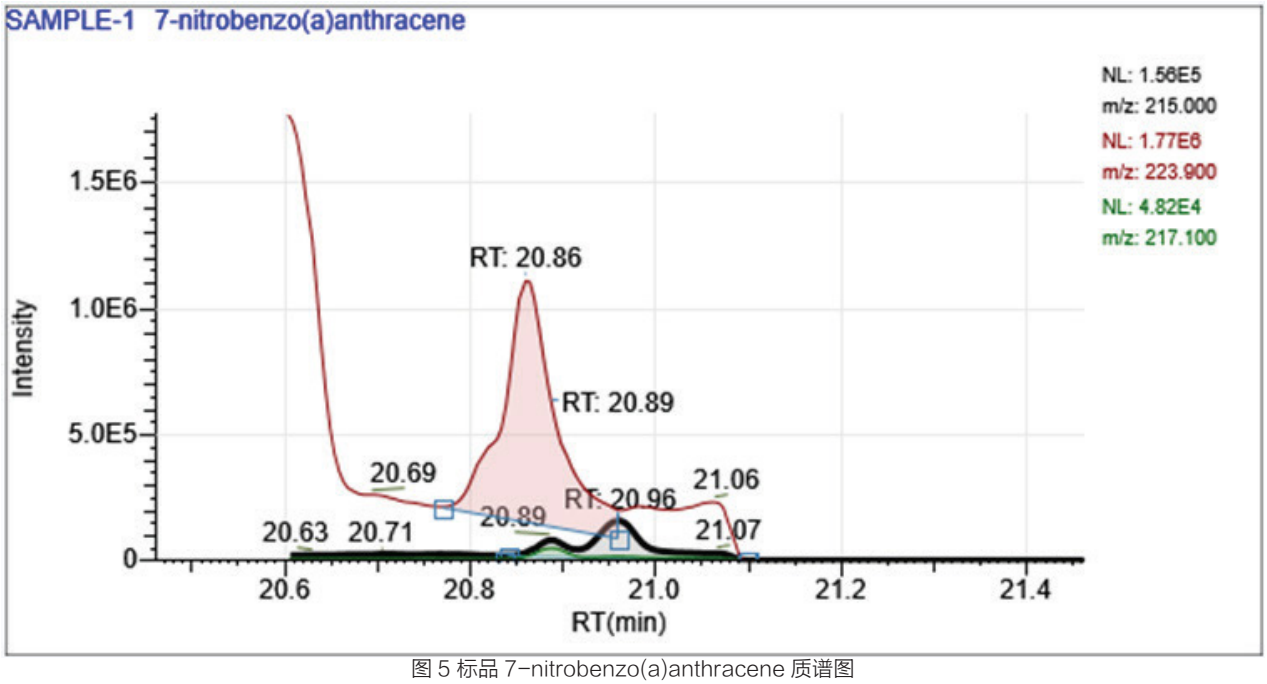


图 5 标品 7-nitrobenzo(a)anthracene 质谱图

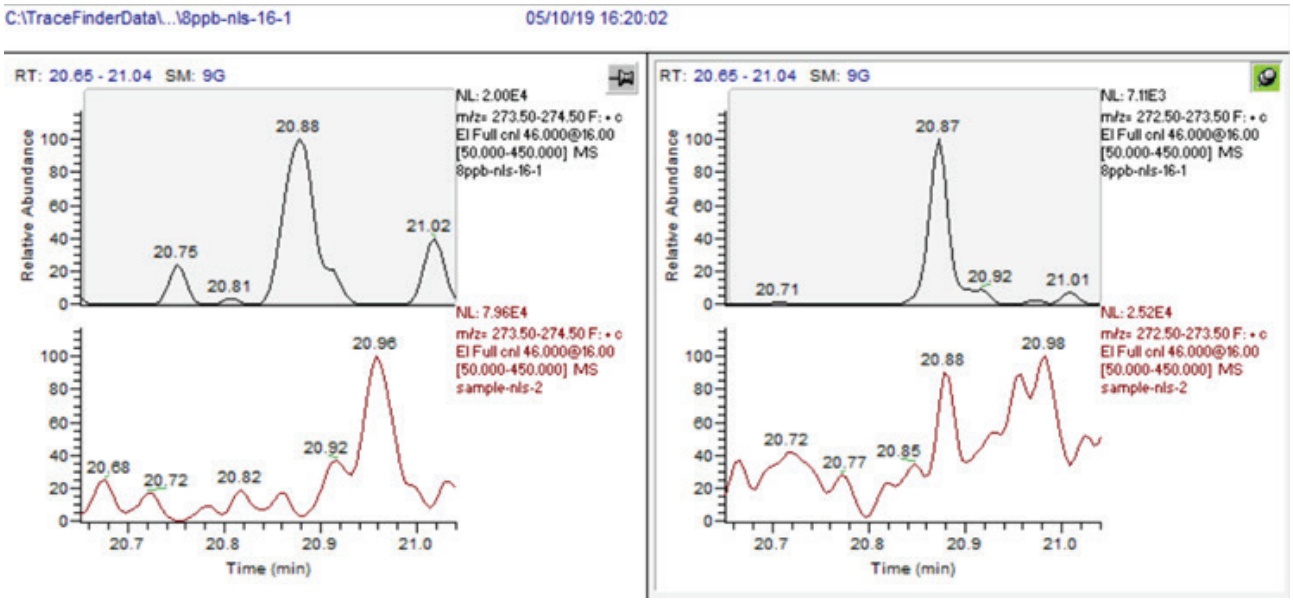


图 6 7-nitrobenzo(a)anthracene 中性丢失扫描标品与样品结果对比图

6 结论

对于 nitro-PAHs 的分析而言，中性丢失扫描在 AEI 条件下，可实现兼具 PCI 与 NCI 的特点，一方面获得分子离子 / 准分子离子，另一方面对含 m/z 46（NO2）的化合物有选择性响应。AEI 源可弥补中性丢失扫描灵敏度低的问题。同时结合 SRM 扫描，可在高灵敏度定量的同时，利用中性丢失扫描的数据进行佐证。该方法可用于复杂基质中 nitro-PAHs 的高通量分析确证。

基于 Orbitrap Exploris GC 进行 500 多次重复进样，对土壤中的 PAHs 和 PCBs 进行耐用性分析

前言

多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）为有毒有机污染物， 自然和人为过程均会导致土壤、空气、沉积物和水污染。PCBs 和 PAHs 耐环境降解，可以远距离运输。环境中的 PCBs 和 PAHs 可进入食物链并具有很强的持久性和生物蓄积性（vPvB）1。

PAHs 和 PCBs 具有许多同系物，其中很多具有相同质量数。因此，气相色谱 - 质谱法是分离和定量分析的首选分析技术。高质量数 PAHs 在气相色谱分析中易于出现不良峰形，影响色谱分离度和灵敏度，给峰积分带来挑战， 进而导致检测限和定量限变高。此外，复杂土壤基质中 PAHs 和 PCBs 常规分析所需耗材和仪器需在峰面积、响应因子、离子比和质量精度方面提供出色的稳定性，便于一天内完成多批样品分析，并尽可能减少仪器维护，例如更换衬管，修整色谱柱，MS 维护或调谐。

本项工作通过 500 次重复进样， 验证了 Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris™ GC 用于复杂土壤基质中 PAHs 和 PCBs 的分析性能。Orbitrap Exploris GC 是常规环境筛查方法的理想选择，能够满足分析所需灵敏度并提供全扫描功能，支持使用一种综合方法，通过一次采集分析不同化合物类型。在连续三周，500 次样品、标样和空白样品高通量序列分析中，间隔注入低浓度 QC 标样（40pg/µL 正己烷溶液），根据其相对响应因子、离子比和质量精度稳定性数据评估该系统的耐用性及用于常规分析的适用性。考察分析期间 QuEChERS 加标土壤萃取物（10pg/µL）500 次进样的峰面积稳定性，评估系统耐用性。

实验

校正标样包括 45 种天然 PCBs 和 PAHs（共 12 种浓度水平，详见应用文档 107312）。校正标样和 14 种（^{13}C 标记）内标均购自 Fisher Scientific，AccuStandards 和 Wellington Laboratories Inc.（Ontario, Canada）。为了评估相对响应因子（RRF）的稳定性，每进样 20 次后直接注入低浓度 QC 标液（40 pg/µL）。

Orbitrap Exploris GC 的分辨率高达 60k（m/z 219，FWHM），配置电子电离（EI）源和真空探针互锁（VPI）以及 Instant-Connect SSL 进样器。Thermo Scientific™ ExtractaBrite™ EI 离子源可在离子源清洁和色谱柱更换时拆卸，无需破坏真空。受专利保护的 RF 透镜可实现出色的灵敏度和耐用性。

使用 Thermo Scientific™ TriPlus™ RSH™ 自动进样器和装有玻璃棉 SSL 衬管的 Thermo Scientific™ LinerGOLD™ 单锥（P/N 453A1925-UI）对 QuEChERS 土壤萃取液进样（1µL）。使用 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5 SilMS™ 30 m ×0.25 mm I.D.×0.25 µm（P/N 26096-1420）膜毛细管柱进行色谱分离。实验细节、仪器参数和所使用耗材详见应用文档 107312。

使用全扫描（FS）模式采集数据，然后使用 Thermo ScientificTM ChromeleonTM 7.3 软件进行数据处理和报告。该软件可基于一个平台进行仪器控制、方法开发、定量 / 定性分析和自定义报告。3 自动系统适应性测试（SST）和智能运行控制（IRC）功能可实时执行批分析，并且如果质量控制标准超出设定限值，即可停止序列，节省您宝贵的样品进样 4。

结果与讨论

基于 10 pg/µL（ppb）加标水平的 QuEChERS 土壤萃取物 500 次进样的绝对峰面积响应，评估 PAHs 和 PCBs 的耐用性。此外，使用这些分析参数（例如相对响应因子的稳定性、离子比和化合物质量精度）连续测试三周，评估 Orbitrap Exploris GC 用于 PAHs 和 PCBs 常规分析的适用性。分析批次包括空白样品、校正标样和土壤样品萃取物， 以及低浓度（40 pg/µL）质控（QC）溶剂标样，该标样每进样 20 次土壤样品后直接注入。有关色谱、灵敏度、线性和样品分析的更多详细信息，参见所支持的应用文档。

常规 GC–MS 分析

基质复杂性

由于基质多样性具有不同程度的复杂性，因此在常规 GC-MS 环境样品分析中，实现足够的选择性可能是一种挑战。土壤样品复杂性示例见图 1（TIC 图），该样品为未加标 QuEChERS 超声处理土壤萃取物，内含直链和支链烷烃等多种环境污染物。

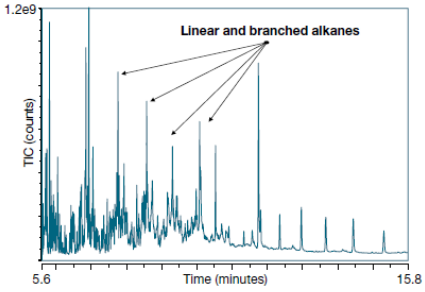


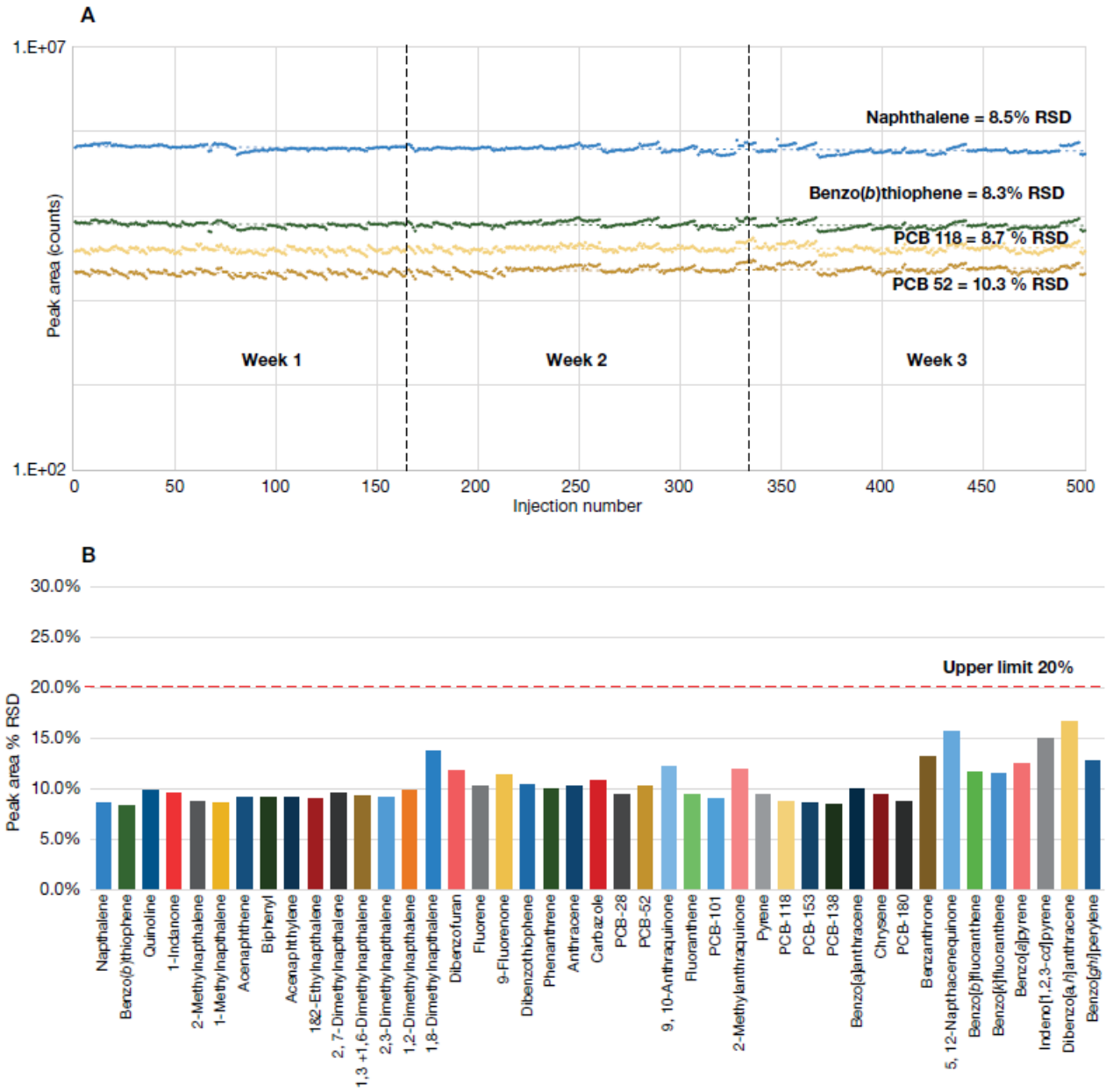
图 1. 使用 Orbitrap Exploris GC 在电子电离（EI）、全扫描（FS）模式下采集得到的 QuEChERS 土壤萃取物（未加标）的总离子色谱图，质量数范围为 m/z 50–550

耐用性评估

将 10 pg/µL（ppb）后加标 QuEChERS 土壤萃取物进样 500 次，评估系统耐用性。

绘制目标化合物的绝对峰面积图，计算其随时间变化的稳定性（RSD%），如某些 PAHs 和 PCBs 所示（图 2A）。结果表明，在 500 次进样和连续三周连续分析中，系统耐用性与残留物峰面积重复性均小于 20% RSD，所有化合物的平均值为 10.5%。

（图 2B）。重要的是，分析期间不需要更换衬管，不需要维护色谱柱，维护 MS 或调谐（每 100 次进样后更换进样口隔垫，每周校正一次 Orbitrap 系统），极大地减少了进样口维护次数（每 100 次进样后更换隔垫）。



* 进样口隔垫每 100 次进样后更换一次。除此之外，不进行其他进样口维护。

图 2.（A）绝对峰面积响应的重复性 % RSD（无内标校正），例如 10 pg/µL（ppb）后加标 QuEChERS 土壤萃取物 n=500 次进样后的 PAHs 和 PCBs；（B）如（A）部分所述，将 QuEChERS 土壤萃取物进样 n=500 次，所有 PAHs 和 PCBs 的绝对峰面积 % RSD（无内标调节）

基质样品的响应因子稳定性

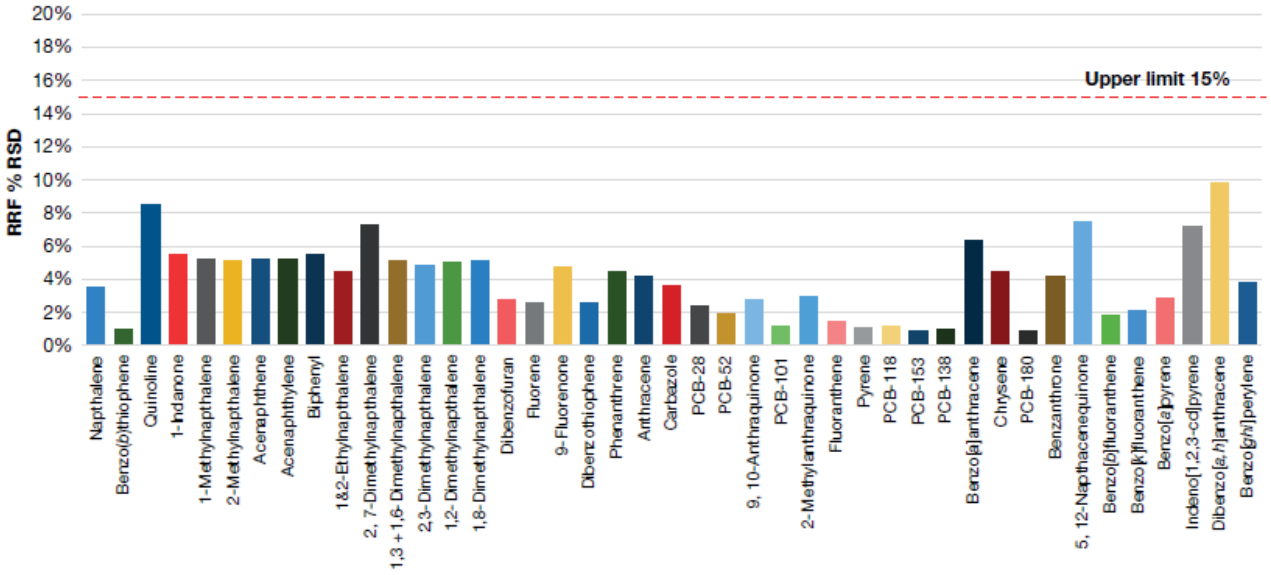
相对响应因子（RRF）为目标分析物与相关内标之间的响应因子（RF）之比。只要目标系统本质上是稳定的，即可为整个分析批次生成一致的 RRF，从而以高准确度和精度计算目标样品中的未知量分析物。许多实验室选择在整个分析序列中间隔运行质控（QC）标样来检查 RRF% RSD（即测量精度和准确度，以及相对于校正平均值的 RRF% 偏差），从而避免进行昂贵且费时的校正工作。鉴于此，每 20 次进样后注入低浓度 QC 标样（40 pg/µL），监测每个 PAHs 和 PCBs 同源物的平均 RRF% RSD（图 3）。

在整个序列中，所有目标 PAHs 和 PCBs 的 RRF % RSD≤15%，所有化合物（包括 500 多次样品进样）的平均值为 4%。以此证实系统具有出色的稳定性，极大地减少了进样口维护次数（每 100 次进样更换一次隔垫），并且无需进行色谱柱维护，MS 维护或系统调谐。

此外，还计算了整个批次（包括 500 次进样）QC 标样中所有 PAHs 和 PCBs 相对于校正平均值的 RRF% 偏差。所有结果均在 ±15% 的容差范围内。在计算得到的苯并 [a] 芘和 PCBs 153 示例（图 4）中，QC 进样（n = 35）的 RRF% 偏差分别为 1.2% 和 0.5%。

基质样品的离子比稳定性

用于可靠确认样品中检测化合物的另一个分析参数是定量离子与定性离子之间的离子比。离子比稳定性对于常规实验室质谱仪来说至关重要，以防出现假阳性结果。检验测量结果稳定性的一种方法是计算每种分析物的离子比及其与初始测定值（通常为进样序列开始时外标校正曲线上的平均值）之间的可能偏差。低浓度 QC 标样（40 pg/µL） 中所有 PAHs 和 PCBs 的离子比均在预期值的 ±15% 范围内，该预期值为 0.1-500 pg/µL（土壤萃取物浓度相当于 0.1-500 µg/kg）范围内校正曲线上计算得出的平均值（图 5）。此项分析证实了系统出色的稳定性及其在常规分析中的适用性。



* 进样口隔垫每 100 次进样后更换一次。除此之外，不进行其他进样口维护。

图 3. 低浓度 QC 标样（40 pg/µL，n = 35）每 20 次进样的响应因子 % RSD，进样序列包括空白样品、标样和 500 多次基质（QuEChERS 土壤萃取物）进样

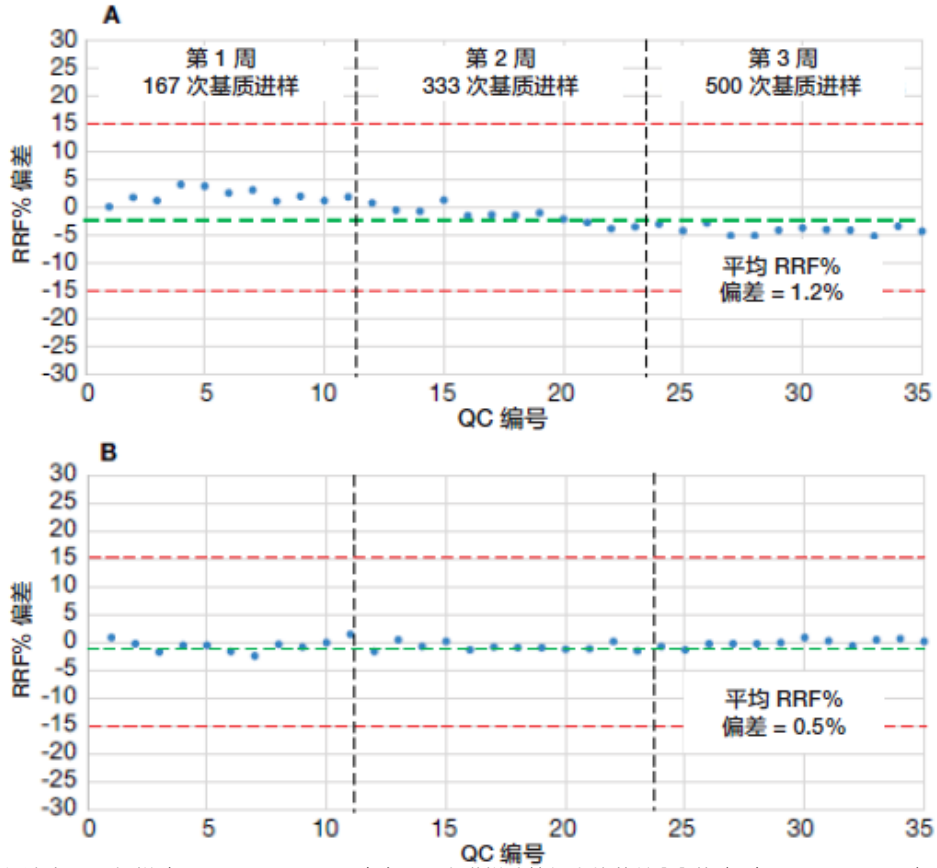


图 4. 该图表显示了低浓度 QC 标样（40 pg/µL，n = 35）每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 芘（A）和 PCBs 153（B）的 RRF% 偏差值。红色虚线标注了校正平均值上下限的 ±15% RRF% 偏差，绿色虚线标注了 QC 的平均 RRF% 偏差。

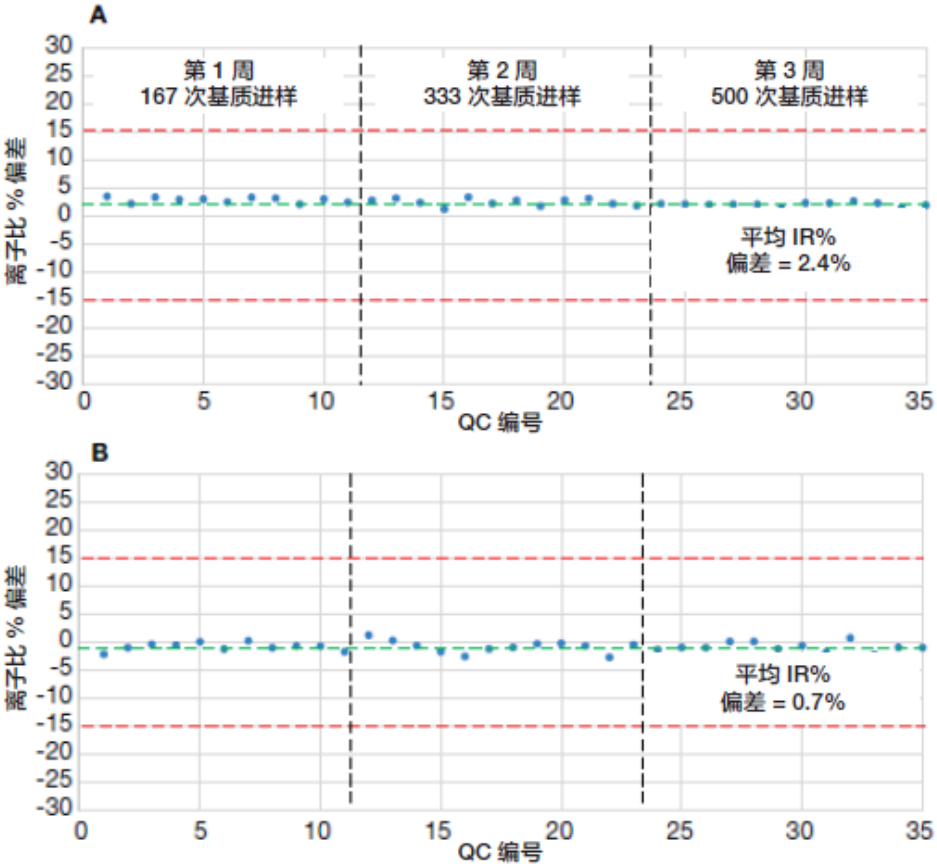


图 5. 该图显示了低浓度 QC 标样（40 pg/µL，n = 35）每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 芘（A）和 PCBs 153（B）的离子比稳定性示例。红色虚线标注了上下限 ±15% 离子比 % 偏差，绿色虚线标注了 QC 的平均离子比% 偏差。

基质样品的质量精度稳定性

对于在常规环境中运行的高分辨准确质量数质谱仪来说，稳定的质量精度是系统稳定性的基石。本应用通过监测 QC 标样的质量数误差（ppm），评估质量精度的稳定性。低浓度 QC 标样（40 pg/µL）中所有 PAHs 和 PCBs 结果均在预期值的 ±1 ppm 内。质量精度稳定性的一些示例如图 6 所示。

此外，还证实了基质样品（n = 500 次进样，10 pg/µLQuEChERS 土壤萃取物）的质量精度稳定性，绘制了低、高和中等质量数化合物 1- 茚满酮、PCBs 180 和苯并（g，h，i）苝（质量数分别为 m/z=132.05697、393.80195 和 276.09335）的准确质量数数据，这三种化合物分别在色谱图早期、中部和后期出峰，保留时间分别为 6.0、10.8 和 15.5 min（图 7-A 、B 和 C）。

平均质量精度分别为 0.3、0.1 和 0.0 ppm， 完全符合 Orbitrap 系统的 1 ppm 质量精度标准。QC 标样（40 pg/µL）还用于监测系统在三周耐用性研究中的性能，每 20 次土壤样品进样后注入（n=35），并且每周进行一次质量数校正。每种化合物的平均测量质量精度（ppm）用彩色圆点表示，相关标准偏差以误差条显示。此外，还标注了所有化合物的组合平均质量精度和标准误差（图 7-D）。

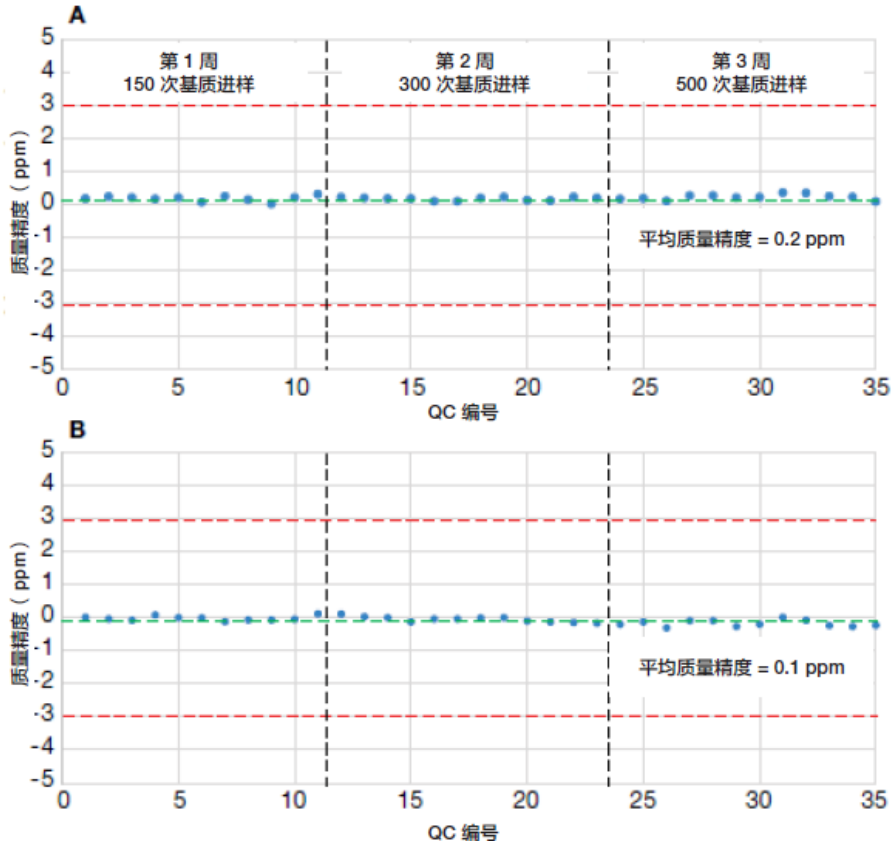


图 6. 该图显示了低浓度 QC 标样（40 pg/µL，n = 35）每 20 次进样计算得出的苯并 [a] 苝（A）和 PCBs 153（B）的质量精度稳定性示例。

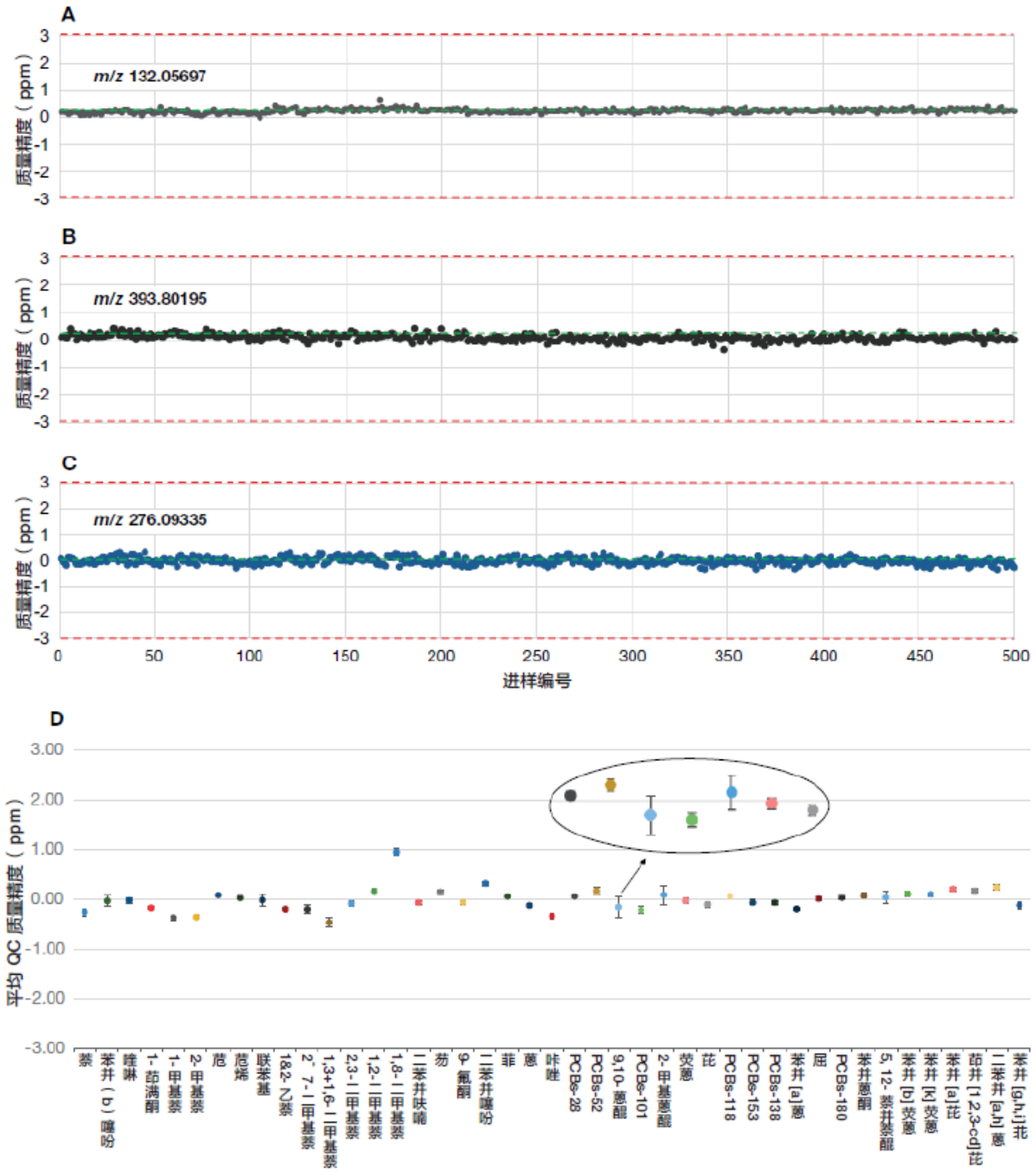


图 7.（A）早期出峰的低质量数化合物（oxyPAHs）1- 茚满酮的质量精度稳定性，样品为 10 pg/μL QuEChERS 加标土壤萃取物，n=500 次进样(RT=6.0min，m/z 132.05697，平均质量精度 =0.3 ppm)；（B）中期出峰的高质量数化合物 PCBs 180 的质量精度稳定性，样品为 10 pg/μL QuEChERS 加标土壤萃取物，n=500 次进样（RT=10.8 min，m/z 393.80195，平均质量精度 =0.1 ppm）；（C）后期出峰的中等质量数化合物苯并（g，h，I）苝的质量精度稳定性，样品为 10 pg/μL QuEChERS 加标土壤萃取物，n=500 次进样（RT=15.5 min，m/z 276.09335，平均质量精度 =0.0 ppm）；（D）低浓度 QC 标样（40 pg/μL，n=35）中所有目标化合物的质量精度稳定性示例，该标样用于监测系统在三周耐用性研究中的性能。在整个进样序列中（包括 500 次基质进样），每 20 次土壤样品进样后注入 QC 标样，并且每周进行一次质量数校正。每种化合物的平均测量质量精度（ppm）用彩色圆点表示，相关标准偏差以误差条显示。此外，还标注了所有化合物的组合平均质量精度和标准误差。

结论

以上结果表明，Orbitrap Exploris GC-MS 系统可提供快节奏常规环境分析所需的一致、不间断性能，提高了分析效率，同时减少了仪器停机时间，降低了每个样品的分析成本。总而言之，在此证实其具有以下性能：

- 为常规分析提供出色的系统重复性。当使用改良的 QuEChERS 土壤萃取物进行分析时，在 500 次复杂土壤样品进样和连续三周分析中，残留物的峰面积重复性均小于 20% RSD，所有化合物的平均值为 10.5%。

- 研究表明，在整个含 500 次样品进样的分析序列中，低浓度 QC 标样具有较高的 RRF 稳定性，所有化合物的 RRF% RSD 均 ≤15%，平均值为 4%。结果表明， 该系统具有长期稳定性并适用于土壤中多环芳烃和多氯联苯的常规 GC-MS 分析。

- QC 标样具有出色的 RRF 一致性。QC 标样进样（n = 35）的 RRF% 偏差均在整个校正曲线测量值的 ±15% 范围内，且极少需要进样口维护、色谱柱修整、MS 维护或调谐。

- 稳定的 QC 离子比。离子比均在预期值的 ±15% 范围内，该预期值为 0.1-500 pg/µL（土壤萃取物浓度相当于 0.1-500 µg/kg）范围内校正曲线的平均值。

- 研究证实，35 个 QC 标样中测定的所有化合物均具有出色的质量精度稳定性，其质量精度在预期值的 ±1ppm 内，仅当校正 MS 时会影响仪器的正常运行时间， 而每周仅需校正一次。

- 在连续三周分析中，QC 标样中所有化合物的质量精度平均值均 < 1 ppm，进一步证实了其质量精度稳定性。

- 此外，还通过早期、中期和后期出峰的低、高和中等质量数（m/z）化合物 1- 茚满酮、PCBs 180 和苯并（g，h，i）苝验证了基质样品的质量精度，这三种化合物的平均质量精度（n = 500）分别为 0.3、0.1 和 0.0 ppm。

参考文献

1. Guidance on information requirements and chemical safety assessment, part C: PBT/ vPvB. [Online] https://echa.europa.eu/documents/10162/13643/information_requirements_part_c_en.pdf (accessed May 8, 2018).

2. Thermo Fisher Scientific. Application Note 10731- Consolidated analysis of soil contaminants using Orbitrap Exploris GC, Aaron Lamb, 2020.

3. Thermo Fisher Scientific. Chromeleon 7.3 Built for the Lab. Built for IT. Why compromise? https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/br- 73349-cds-chromeleon-br73349-en.pdf

4. Thermo Fisher Scientific. Performing automated system suitability testing and intelligent run control, Frank Tontala, 2018. https://assets.thermofisher.com/ TFS-Assets/CMD/ Technical-Notes/tn-72823-cds- automated-system-suitability-testing-tn72823-en.pdf

多功能 GC-Orbitrap 质谱用于南极洲企鹅血中超痕量持久性有机污染物的检测

引言

过去五十年来，持久性有机污染物（POPs）因其毒性，和在全球环境中传播和暴露的持久性而被广泛研究。诸如“斯德哥尔摩公约”等国际条约， 早在 2004 年，就已禁止或限制多氯联苯（PCBs）和有机氯（OC）农药等 POPs 的使用。然而，如今环境中仍存在许多这类的化学物质，这些化学物质即使在痕量水平下，也会在食物链中不断累积对生物群和人类构成风险。通过大气或洋流的远距离传输，这些污染物会不断沉积在偏远极地地区。因而 PCBs 和 OC 是在这里发现的主要污染物 1。POPs 在北极地区的暴露研究很广泛，但关于南极洲暴露情况的资料却很少。历史上，南半球的化学品使用量与北半球相比一直较低，由于浓度更低，因此检测 POPs 更具挑战性。但是，南极大陆的确因大气传输，受到了 POPs 的污染 2。随着南半球工业和农业活动的增加，这一地区面临着风险，解决与监测南极洲生物基质中 POPs 相关的分析挑战尤为重要 3。

鉴于环境中的浓度与当前分析仪器的检测能力十分接近，因此样品量和样品制备非常关键。然而，通过非侵入性取样（即血液或血浆）获得的样品材料通常是被限制的。采用过多的样品净化步骤会增加样品处理时间和成本，并且造成低浓度目标物的损失，因此有可能导致检出频率降低。此外，稀释样品以减少共提取基质的影响可能会将目标分析物稀释至检测限以下并降低检出频率。高分辨率 Orbitrap™ 质谱具备出色的性能，能够实现在 60,000 质量分辨率（m/z 200,FWHM）下进行常规全扫描和 / 或选择离子监测（t-SIM）分析，大大提高了目标物的选择性，能够从共提取基质干扰中分离目标物， 减少化学噪音并降低检测限。

实验条件

样品前处理

帝企鹅的血样（湿重 0.5-1.0 克）中加入 13C 质量标记的内标（多氯联苯和有机氯农药），并用液液萃取法提取。然后，将 2mL 乙醇、2mL 用硫酸铵饱和的去离子水和 6mL 正己烷加入到样品中，涡旋混合后收集正己烷上清液。将上清液蒸发至干，然后加入 0.5mL 正己烷中复溶， 并使用 1 克活化的 Florisil®（450℃）进行自动固相萃取。随后用 12mL 的 10%二氯甲烷 / 正己烷洗脱。将样品提取物蒸至近干并定容转移到用于 GC 自动进样器的装有内衬管的进样小瓶中。加入 13C 标记的 PCB159 作为进样器内标。考虑到相应的内标响应和单点校准的使用， 对样品中的目标化合物进行同位素稀释定量。

仪器和方法设置

使用 Q Exactive GC Orbitrap 质谱仪分析样品。使用 Thermo Scientific™ TriPlu™ RSH™ 自动取样器进行自动化进样，并且使用 Thermo Scientific™ TRACE ™1310 气相色谱仪和 Thermo Scientific™ TraceGOLD ™ TG-5SilMS 30 m×0.25 mm（内径）×0.25 µm（膜厚）毛细管色谱柱（配备有 5 m 长的集成保护柱(P/N 26096-1425)实现色谱分离。采用全扫描和 t-SIM 采集进行样品分析。其他的仪器参数列举在表 1 和表 2 中。

表 1. 气相色谱和进样条件

TRACE 1310 GC 系统参数	
进样体积：	1 µL
衬管：	Thermo Scientific™ LinerGOLD™ GC 衬管（P/N 453A1345-UI）
进样口温度：	250℃
载气：	He，1.2 mL/min（恒流）
柱温程序	
温度 1：	40℃
保持时间：	1.5 min
温度 2：	180℃
升温速率：	25℃ /min
保持时间：	0 min
温度 3：	280℃
升温速率：	5℃ /min
保持时间：	0 min
温度 4：	320℃
升温速率：	40℃ /min
保持时间：	5 min

表 2. 使用全扫描和选择离子监测（t-SIM）同步扫描模式进行数据采集的质谱条件

Q Exactive 气相色谱质谱仪参数	
传输线温度：	280℃
电离模式：	电子电离（EI）
离子源温度：	250℃
电子能量：	70 eV
数据采集模式：	全扫描和选择离子监测
提取窗口：	8 Da
质量范围：	50–600 Da
分辨率：	30,000 & 60,000（m/z 200，FWHM）
锁定质量数，柱流失：	207.03235 m/z

数据处理

使 用 Thermo Scientific™ TraceFinder™ EFS（4.1 版 ） 采集数据。采用 Q Exactive GC Orbitrap 质谱仪，在全扫描和 t-SIM 采集模式下分析帝企鹅血液中的 POPs 来评估仪器性能。对于目标物分析，使用 TraceFinder 软件从目标物中自动采集目标离子和定性离子的精确质量数。在质量精度 ±5 ppm 内检测目标离子和定性离子， 并且化合物的目标 / 定性离子比率与标品离子比率的偏差在 20%以内，即可判定阳性。所有浓度需进行空白校正（如果检测到），分别用空白值方差的 3 倍和 10 倍作为检测限和定量限。

结果和讨论

具有三重四极杆灵敏度的全扫描采集

图 1 和图 2 列举了使用 Q Exactive GC Orbitrap 质谱仪获得的 POPs 的灵敏度水平的例子。在全扫描模式下，对 PCBs 和 OC 农药的溶剂标品都有很好的响应。在偏远地区的生物基质内发现的几种典型化合物被突出显示，柱上进样 1 至 38 pg 所获得的响应范围为 $4e^5$ 至 $1e^7$（取决于化合物种类）。在企鹅血液萃取物的全扫描分析中可以观察到大量的化学噪音（图 3）。大于 $1e^{10}$ 的总离子流图（TIC）表明，尽管采用了净化处理，但仍然存在大量共萃取的基质。然而，即使存在如此高水平的化学背景，也可以用全扫描检测到多种多氯联苯（28/31,66,153）和 OC 农 药（HCB，pp-DDE 和灭蚁灵）（图 4）。Q Exactive GC Orbitrap 质谱仪具有很高的分辨能力，可从共萃取的基质离子中选择性分离出目标化合物（±5 ppm 提取窗口）。

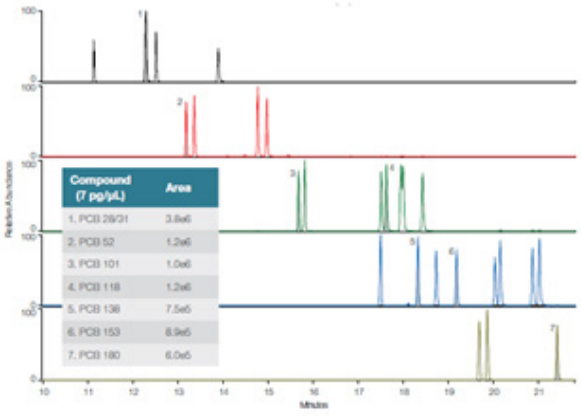


图 1. 全扫描采集三，四，五，六和七氯 PCB 标品（7 pg/µL）的提取离子色谱图

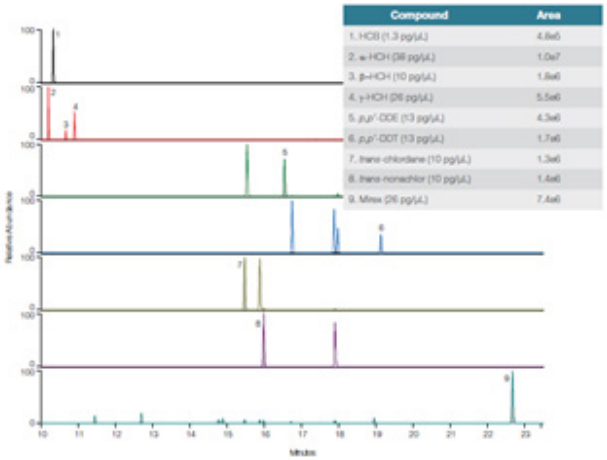


图 2. 全扫描采集 OC 农药标品的提取离子色谱图。单个农药的浓度范围为 1 至 38 pg / µL。

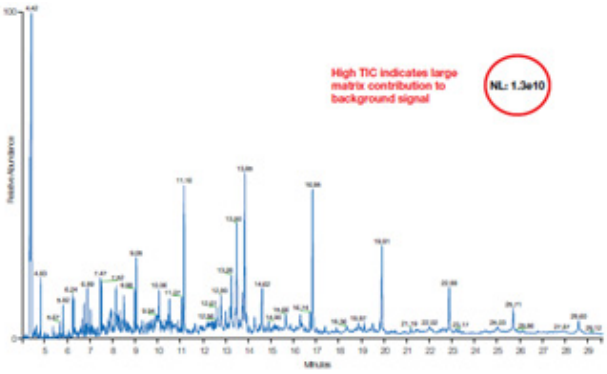


图 3. 帝企鹅血液提取物的全扫描总离子流图（TIC）显示了保留在最终萃取物中的共存基质带来的大量化学噪音

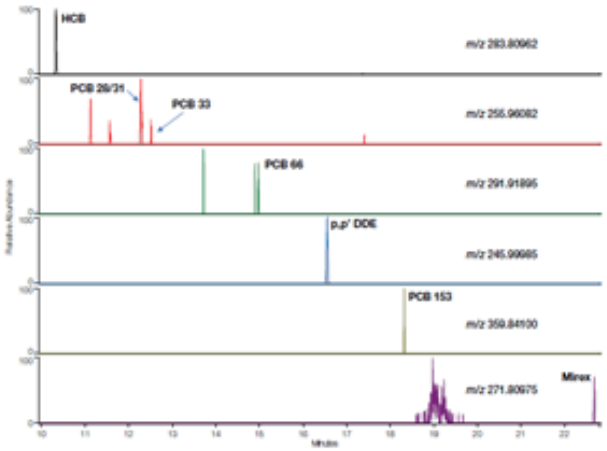


图 4. 全扫描模式下采集的帝企鹅血液中检测到的多氯联苯和 OC 农药的提取离子色谱图

增强的灵敏度 / 检测能力

对于那些存在共萃取的复杂样品，采用 t-SIM 数据采集模式可以帮助进一步提高检测限 / 能力。利用先进的四极杆技术（AQT）确定感兴趣的质量数区域（即提取窗口），从而尽可能少地引入共萃取样品基质到 Q Exactive GC Orbitrap 系统的 C-trap 中。同样的帝企鹅血液萃取物，使用 t-SIM 采集模式比先前全扫描模式检测到更多的 PCBs（图 5）和 OC 农药（图 6）。除了在全扫描（图 4）中检测到的 PCB 28/31，33,66 和 153 之外，采用 t-SIM 采集模式还检测到了几种其他 PCB 同系物（图 5）。对于具有 HCH 异构体的 p,p'-DDD、p,p'-DDT、氯丹和非天然异构体以及 HCB、p,p'-DDE 和灭蚁灵的 OC 杀虫剂也观察到类似的现象（图 6）。

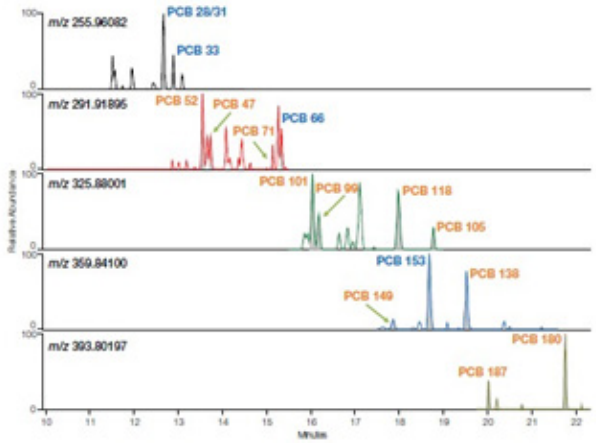


图 5. t-SIM 采集模式下帝企鹅血液萃取物中多氯联苯的提取离子流图。在全扫描模式中未检测到的化合物标记为绿色。

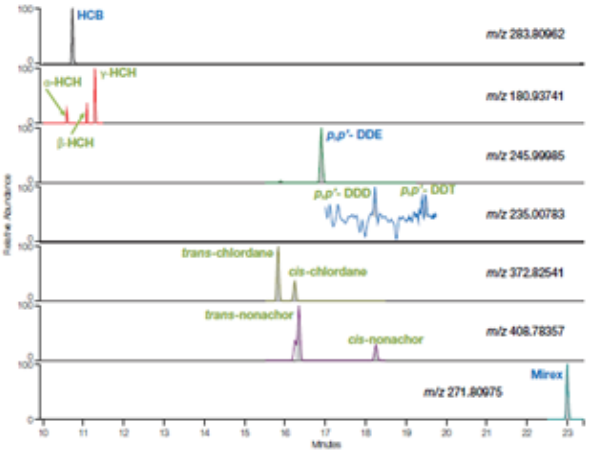


图 6. t-SIM 采集模式下帝企鹅血液萃取物中 OC 农药的提取离子流图。在全扫描模式中未检测到的化合物标记为绿色

企鹅样品中 POPs 的定量检测

在帝企鹅血液中检测到的空白水平以上的化合物浓度在 ppt 级别（表 3 和表 4）。HCB 的检出浓度最高（290 pg/g ww），而五溴联苯醚的检测浓度为 0.9 pg/g ww，表明 Q Exactive GC Orbitrap 系统的灵敏度高。基于空白水平的不同物质定量限（LOQ）范围为 0.1 至 14.2 pg/g ww。Q Exactive GC Orbitrap 系统采用 t-SIM 采集模式，能够避免包含共萃取样品基质的质量区域进入 C-trap，从而增加低 ppt 浓度水平的检出率。

表 3. 帝企鹅血液样本中 PCBs 浓度（pg/g 湿重）

PCB 同系物	浓度（pg/g 湿重）
52	11.5
101	16.3
118	6.4
138	13.2
149	3.8
153	11.6
180	5.3
183	1.4
187	2

表 4. 帝企鹅血液样本中存在的 OC 农药浓度（pg/g 湿重）

农残	浓度（pg/g 湿重）
HCB	290
aHCH	3.9
p,p'-DDT	1.4
p,p'-DDD	4.7
p,p'-DDE	101
trans-chlordane	11.7
cis-chlordane	3.5
trans-nonachlor	11.7
cis-nonachlor	0.9
Mirex	38

使用全扫描与 t-SIM 的同步扫描增加化合物覆盖范围

全扫描和 t-SIM 模式分析结果的比较表明，全扫描采集方式会因进入 C-trap 的共萃取样品基质，阻碍 ppt 浓度范围的目标化合物的检测。然而，仍然可以在不牺牲痕量目标物分析灵敏度的前提下获得全扫描质谱数据。使用 Q Exactive GC Orbitrap 系统， 即可在一次 GC 运行中同时获得全扫描和 t-SIM 采集的数据。因为 t-SIM 能够选择性地提取目标物周围的质量窗口，所以可以设置较低的质量分辨率以确保对色谱峰进行最优次数的数据扫描，同时保持足够的质量分辨率用于化合物识别 / 检测。使用全扫描（R=60,000）与 t-SIM 采集（R=30,000）结合的同步扫描方法对帝企鹅血液样品的检出率 / 灵敏度进行了评估。结果显示，PCB 同系物数量（14）略低于单独 t-SIM 法（16），但比单独全扫描法的检出数量（4）更多（图 7）。由于同步扫描未检出 HCH 异构体、p,p'-DDD、p,p'-DDT 和顺氯丹，OC 杀虫剂的检出率变低。然而，检出率仍然比单独全扫描采集获得的结果高。这表明， 同步扫描方式下， 将全扫描数据用于识别可能具有潜在环境 / 健康风险的未知化合物时，Q Exactive GC Orbitrap 系统仍可保持痕量分析的灵敏度。

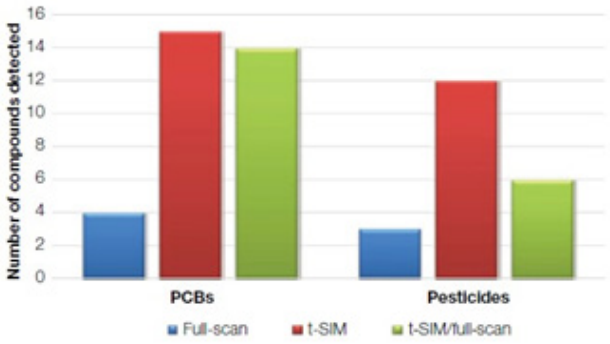


图 7. 分别采用全扫描（蓝色）、t-SIM（红色）和全扫描与 t-SIM 采集同步扫描（绿色）检测到的帝企鹅血液中 PCB 和 OC 杀虫剂数量。同步扫描的 t-SIM 采集使用分辨率 30,000，全扫描采集中使用分辨率 60,000。

结论

这项研究的结果表明，Q Exactive GC Orbitrap 高分辨质谱仪具有出色的灵敏度、选择性和灵活性， 能够很好应对偏远地区环境样品中痕量分析的挑战。

- 尽管有相当多的共萃取基质干扰，但使用 60,000 质量分辨率的全扫描采集可以检测到 ppt 水平的几种 POP 物质。

- 使用 t-SIM 采集可以获得更佳的检测限 / 检测能力。使用 t-SIM 可将帝企鹅血液中检测到的化合物数量增加 4 倍。

- Q Exactive GC OrbitrapGC-MS/MS 系统能够在不显著降低目标物灵敏度情况下，实现全扫描质谱数据的采集。全扫描和 t-SIM 的同步采集模式， 可对部分目标化合物进行定量分析，同时采集全扫描质谱数据，以识别潜在影响偏远环境的 ppt 级未知化合物。

参考文献

1. AMAP, AMAP Assessment 2009 - Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic. Science of the Total Environment Special Issue, 408, 2851–3051.Elsevier, 2010.

2. Kallenborn, R.; Breivik, K.; Eckhardt, S.;Lunder, C. R.; Man? S.; Schlabach, M.; Stohl, A., Long-term monitoring of persistent organic pollutants (POPs) at the Norwegian Troll station in Dronning Maud Land, Antarctica. Atmos. Chem. Phys. 2013, 13, (14), 6983–6992.

3. Bengtson Nash, S., Persistent organic pollutants in Antarctica: current and future research priorities. Journal of Environmental Monitoring 2011, 13, (3), 497–504.

沉积物及鱼肉组织 18 种指示性和二噁英类多氯联苯的测定高分辨气相色谱 – 高分辨质谱法

引言

本文使用高分辨双聚焦磁式质谱仪 DFS（德国，不莱梅），TR-DIOXIN-5MS 对沉积物和鱼肉组织中 18 种指示性和二恶英类多氯联苯的含量的检测方法进行了气相色谱质谱方法开发及条件优化。多氯联苯同系物共 209 种，对 209 种化合物都进行精确的定性定量比较困难，基于目前方法标准和市场检测项目的需求，我们选择 18 个多氯联苯单体进行双柱保留时间定性，和同位素稀释法二级内标法定量。净化方式选择多层硅胶柱净化。色谱柱选择：TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25μm，固定相为 5% 苯基 -95% 甲基聚硅氧烷，RH12-ms 60m*0.25mmID，进样方式采用不分流进样，质谱分辨率 R 10000（10% 峰谷定义）。实验表明：在高分辨双聚焦磁质谱分辨率 R 10000 的情况下，不同基质对不同单体的干扰还是非常复杂，同时要在色谱分离进行科学的选择和优化，才能避免不同样品带来的基质干扰，做到准确定性定量。优化后的色谱质谱方法完全适合沉积物和鱼肉组织中的多氯联苯的分析，结合同位素的二级内标法，经过标准参考物质的验证，能够带来准确的样品数据和低含量多氯联苯的准确检出。

方法要点：

1. 使用两种不同极性色谱柱分离 18 种多氯联苯，目的是避免在分析不同样品时带来的基质干扰。

2. 标准品使用液需要使用不同厂商的产品进行手工配制，暂时没有含同位素的混合标准品出售。

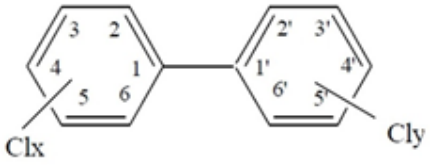
3. 净化步骤，使用多层硅胶柱 + 碱性氧化铝柱 + 活性炭柱，避免二噁英给多氯联苯定量带来的干扰。

4. 使用沉积物和食品标准参考物质进行方法验证。

5. 使用与二噁英分析相同的色谱柱进行分析，二噁英和多氯联苯可以同时在序列中分析，无需更换色谱柱和仪器配置。

多氯联苯简介

多氯联苯（PCBs）又称氯化联苯，是一类人工合成有机物，是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物。 多氯联苯在工业上的广泛使用，已造成全球性环境污染问题。多氯联苯结构如图所示，根据氯原子在苯环上的取代位置以及含氯原子数目的不同，理论上可以存在 209 种 PCBs 同系物。在这 209 种 PCBs 同系物中，指示性 PCBs 和共平面 PCBs 这两类 PCBs 一直被重点关注。指示性 PCBs 指联合国 GEMS/FOOD 中规定作为 PCBs 污染状况进行替代监测的指示性单体，包括 PCB-28、PCB-52、



PCBs

PCB-101、PCB-118、PCB-138、PCB-153、PCB-180 共 7 种。共平面 PCBs 指毒性与二噁英接近的 PCBs 同系物，具有与二噁英相似的结构和毒性效应，因此被称为二噁英类多氯联苯（dioxin-like PCBs），包括 PCB-77、PCB-81、PCB-123、PCB-118、PCB-114、PCB-105、PCB-126、PCB-167、PCB-156、PCB-157、PCB-169、PCB-189 共 12 种。其中 PCB-118 与指示性 PCB-118 重复，所以指示性 PCBs 加上二噁英类多氯联苯共 18 种。世界卫生组织根据多氯联苯的毒性，将每个同类物的毒性与毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 进行比较得出同类物单体的生物毒性因子。正是由于其具有长期毒性，因此在 2001 年 5 月 22 日至 23 日，由联合国环境署（UNEP）组织，在瑞典通过国际斯德哥尔摩公约，将多氯联苯列为首批 12 类持久性有机污染物之一，在全球范围内进行销毁、处置。

1 实验部分

1.1 仪器 / 耗材

高分辨气相色谱 - 高分辨质谱联用仪：Thermo Scientific DFS 包括：

-TriPlus RSH 自动进样器；

-TRACE 1310 气相色谱仪；

-DFS 双聚焦磁式质谱仪

色谱柱：TR-DIOXIN-5MS 60*0.25mm*0.25um(PN26AF154P)，固定相为 5% 苯基 -95% 甲基聚硅氧烷，RH12-ms 60m*0.25mmID

1.2 试剂与标准品

硅胶：Silica gel 60（0.063-0.100mm），

硅藻土：Thermo Scientific，P/N 062819 活性炭：80-100mesh，Carbopack™ C， 分散剂：Celite 545，

丙酮：农残级；正己烷：农残级；壬烷：农残级；二氯甲烷：农残级；甲苯：农残级

无水硫酸钠：优级纯；浓硫酸：优级纯；氢氧化钠：优级纯。

全氟代煤油（PFK）：纯度 98%，低沸点沉积物参考物质：Wellington，WMS-01；

鱼组织参考物质：InterCinD IC8 ed2020 FISH

标准品：PCB-Mix18/18 种多氯联苯混标（含 pcb28、pcb52、pcb77、pcb81、pcb101、pcb105、pcb114、pcb118、pcb123、pcb126、pcb138、pcb153、pcb156、pcb157、pcb167、pcb169、pcb180、pcb189），100μg/mL Bepure;

P48-M-ES（含 13C 标记 pcb28、pcb52、pcb101、pcb138、pcb153、pcb180），1.2ml，Wellington，1000ng/ml；

WP-LCS（含 13C 标记 pcb77、pcb81 Pcb105、pcb114

、pcb118、pcb123、pcb126、pcb156、pcb157、pcb167

、pcb169、pcb189），1.2ml，Wellington，1000ng/ml;

P 48 - W- RS（含 13 C 标记 pcb 70 、pcb 111 、pcb 170 ），1.2ml，Wellington，100ng/ml.

工作曲线配置：使用液配置工作曲线溶液， P48-M- ES、WP-LCS 净化内标浓度 50ng/ml，上机标 P48-W-RS 浓度 50ng/ml，7 个点 CS1-CS7，浓度如下：

表 1.2.1 校准曲线浓度

	标准溶液编号	浓度（ng/ml）						
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
未标记化合物	244'-T3PCB(28)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	22'55'-T4PCB(52)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	33'44'-T4PCB(77)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	344'5-T4PCB(81)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	22'455'-P5PCB(101)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	233'44'-P5PCB(105)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	2344'5-P5PCB(114)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	23'44'5-P5PCB(118)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	2'344'5-P5PCB(123)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	33'44'5-P5PCB(126)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	22'344'5'-H6PCB(138)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	22'44'55'-H6PCB(153)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	233'44'5-H6PCB(156)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	233'44'5'-H6PCB(157)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	23'44'55'-H6PCB(167)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	33'44'55'-H6PCB(169)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	22'344'55'-H7PCB(180)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800
	233'44'55'-H7PCB(189)	0.1	0.5	2.5	10	50	200	800

工作曲线：CS1–CS7 上机测试，通过 Thermo Scientific TargetQuan™ 数据处理软件处理，得到 7 点的 RRF 曲线。

1.3 样品前处理

提取：土壤 / 沉积物避光风干，称取 10g 的 60 目风干土，取适量硅藻土混合均匀，加入 WP-LCS\P48-M-ES 稀释 10 倍使用液 10ul，以甲苯溶液为提取剂，ASE350 提取，提取温度 150℃，静态提取 5min，循环 3 次。

鱼组织样品：新鲜鱼组织样品经研磨匀浆之后冷冻干燥 24h，取适量硅藻土混合均匀，加入 WP-LCS\P48-M-ES 稀释 10 倍使用液 10ul，以正己烷：二氯甲烷 =1：1（v：v）甲烷为溶剂使用快速溶剂萃取仪提取，提取温度 150℃，静态提取 5min，循环 3 次。

净化：样品溶液经酸性硅胶脱脂后过无水硫酸钠柱，分 3 次加入 10ml 正己烷溶液洗涤平底烧瓶，洗涤液转入无水硫酸钠柱， 洗脱液经旋转蒸发仪浓缩至 2-3mL，样品经复合硅胶柱净化，收集正己烷洗脱液，浓缩至 2-3ml，再经碱性氧化铝净化，收集二氯甲烷：正己烷（1:1，v:v）40 ml 洗脱液，浓缩至 2-3mL，再经活性炭柱净化，收集正己烷洗脱液，采用旋转蒸发仪浓缩洗脱液至 2-3mL，浓缩洗脱液转移至进样小瓶中，采用氮吹仪，氮吹浓缩至近干。

氮吹加标：2ml 浓缩液氮吹转移至全回收进样小瓶，加入 10μl 的 P48-W-RS，壬烷定容至 20μl。

1.4 仪器条件

气相色谱条件： 130℃保持 1min，以 15℃ /min 升至 210℃保持 1min, 以 3℃ /min 升至 310℃保持 1min。进样方式：不分流进样；进样口温度：270℃；进样量：1.0μL；

载气：高纯氦气，流量：1.2ml/min；传输线温度：290℃。

质谱条件：离子源温度：270℃；电子能量 45eV；数据采集方式：采用多离子监测模式扫描（MID）；动态分辨率 °10000。

表 1.4.1 各种目标物及 21 种同位素内标定性定量离子、离子丰度比

化合物	化学式	化合物代号	定性离子（m/z）	定量离子（m/z）	理论离子丰度比
三氯联苯	$C_{12}H_7Cl_3$	pcb28	255.9613	257.9584	1.04
四氯联苯	$C_{12}H_6Cl_4$	pcb52	289.9224	291.9194	0.77
		pcb77			
		pcb81			
五氯联苯	$C_{12}H_5Cl_5$	pcb101	325.8804	327.8775	1.55
		pcb105			
		pcb114			
		Pcb118			
		pcb123			
		pcb126			
六氯联苯	$C_{12}H_4BrCl_6$	pcb138	359.8415	361.8385	1.24
		pcb153			
		pcb156			
		pcb157			
		pcb167			
		pcb169			
七氯联苯	$C_{12}H_3Cl_7$	pcb180	393.8025	395.7995	1.05
		pcb189			
^{13}C- pcb28	$^{13}C_{12}H_7Cl_3$	净化内标	268.0016	269.9986	1.04
^{13}C- pcb52	$^{13}C_{12}H_6Cl_4$		301.9626	303.9597	0.77
^{13}C- pcb77					
^{13}C- pcb81					
^{13}C- pcb101	$^{13}C_{12}H_5Cl_5$		337.9207	339.9178	1.55
^{13}C- pcb105					
^{13}C- pcb114					
^{13}C- pcb118					
^{13}C- pcb123					
^{13}C- pcb126					

^{13}C- pcb138	$^{13}C_{12}H_4$ Cl_6		371.8817	373.8788	1.24
^{13}C- pcb153					
^{13}C- pcb156					
^{13}C- pcb157					
^{13}C- pcb167					
^{13}C- pcb169					
^{13}C- pcb180	$^{13}C_{12}H_3$ Cl_7		405.8428	407.8398	1.05
^{13}C- pcb189					
^{13}C- pcb70	$^{13}C_{12}H_6Cl_4$		301.9626	303.9597	0.77
^{13}C- pcb111	$^{13}C_{12}H_5$ Cl_5	上机内标	337.9207	339.9178	1.55
^{13}C- pcb170	$^{13}C_{12}H_3$ Cl_7		371.8817	373.8788	1.05

定量计算

采用多离子监测模式扫描（MID），同位素稀释法进行定量，section 划分、依赖关系、保留时间如表 1.4.2 所示：

表 1.4.2 section 划分、依赖关系、保留时间

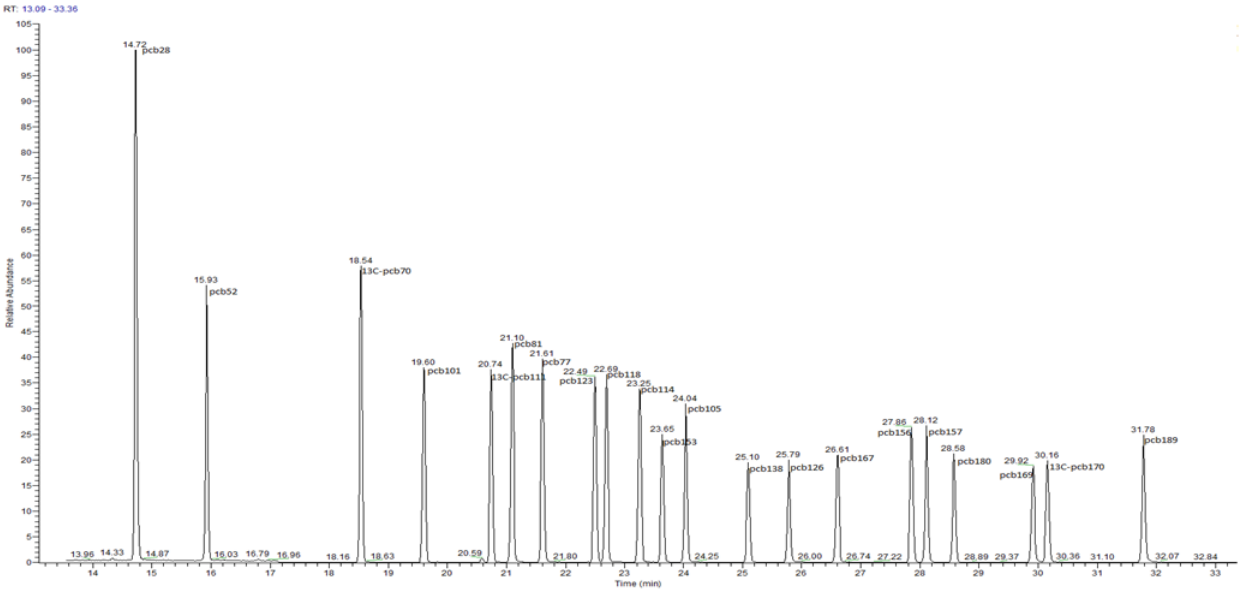
Section	锁定质量数	化合物代号	保留时间 TR-DIOXIN-5MS（min）	保留时间 RH-12ms（min）	内标
1	Lock:242.98508	pcb28	14.73	14.51	^{13}C- pcb28
	Cali:318.97869	pcb52	15.94	15.79	^{13}C- pcb52
		^{13}C- pcb28	14.73	14.50	^{13}C- pcb70
		^{13}C- pcb52	15.94	15.78	
2	Lock:280.98189	^{13}C- pcb70	18.53	18.35	-
	Cal:380.97550	pcb77	21.62	21.74	^{13}C- pcb77
		pcb81	21.13	21.08	^{13}C- pcb81
		pcb101	19.61	19.31	^{13}C- pcb101
		pcb105	24.06	24.50	^{13}C- pcb105
		pcb114	23.32	23.41	^{13}C- pcb114
		pcb118	22.70	22.49	^{13}C- pcb118
		pcb123	22.42	22.32	^{13}C- pcb123
		pcb126	25.78	25.81	^{13}C- pcb126
		pcb138	25.13	25.32	^{13}C- pcb138
		pcb153	23.67	23.22	^{13}C- pcb153
		pcb167	26.58	26.21	^{13}C- pcb167
		^{13}C- pcb111	20.74	19.93	-
		^{13}C- pcb77	21.62	21.71	^{13}C- pcb70
		^{13}C- pcb81	21.13	21.07	
		^{13}C- pcb101	19.61	19.29	^{13}C- pcb111
		^{13}C- pcb105	24.06	24.49	
		^{13}C- pcb114	23.32	23.39	
		^{13}C- pcb118	22.70	22.46	
		^{13}C- pcb123	22.42	22.31	
		^{13}C- pcb126	25.78	25.79	
		^{13}C- pcb138	25.13	25.29	
		^{13}C- pcb153	23.67	23.19	^{13}C- pcb170
		^{13}C- pcb167	26.58	26.19	

3	Lock：342.97869	pcb156	27.89	28.05	^{13}C- pcb156
	Cali：430.97231	pcb157	28.14	28.47	^{13}C- pcb157
		pcb169	30.20	29.69	^{13}C- pcb169
		pcb180	28.62	28.42	^{13}C- pcb180
		pcb189	31.82	331.70	^{13}C- pcb189
		^{13}C- pcb156	27.89	28.03	^{13}C- pcb170
		^{13}C- pcb157	28.14	28.46	
		^{13}C- pcb169	30.20	29.68	
		^{13}C- pcb180	28.62	28.40	
		^{13}C- pcb189	31.82	31.69	
		^{13}C- pcb170	30.18	30.70	-

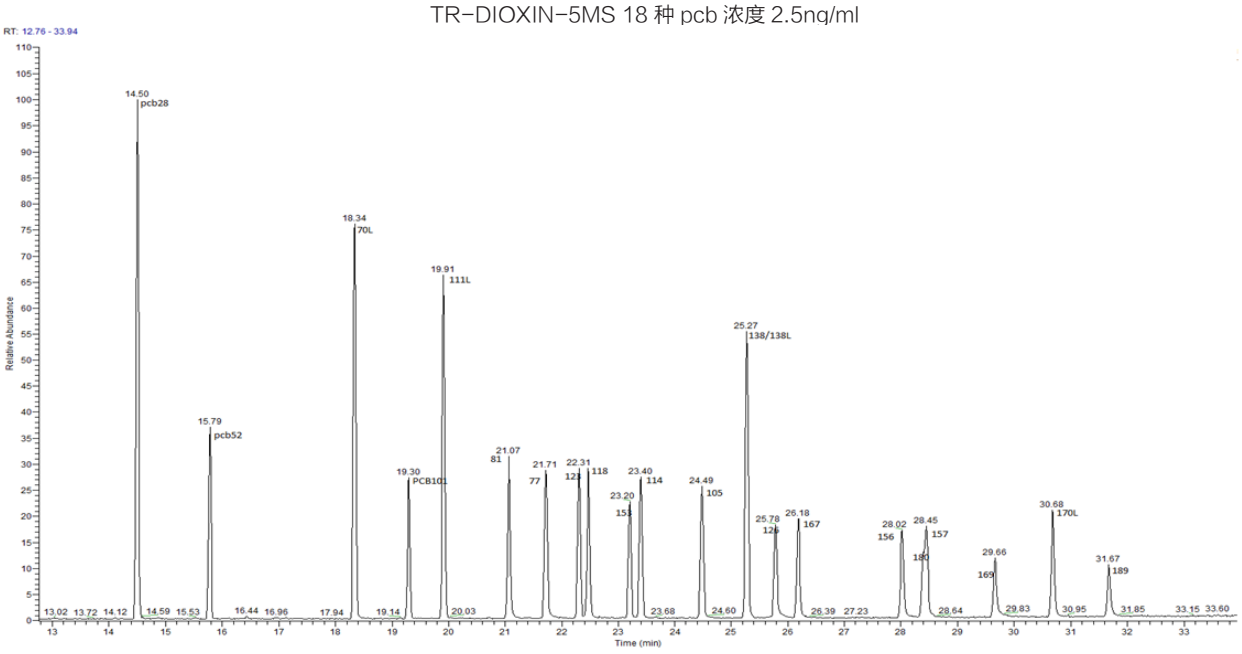
2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 标准品 TIC 图



TR-DIOXIN-5MS 18 种 pcb 浓度 2.5ng/ml



RH-12ms 18 种 pcb 浓度 10ng/ml

2.1.2 样品分析结果及结论

2.1.2.1 沉积物样品分析结果

PCBs	Certified Reference Value（pg/g）1	Reference Value（pg/g）2	Provisional Reference Value（pg/g）3	TR-DIOXIN-5MS(pg/g)			RH-12ms(pg/g)		
				sediment-1	sediment-2	sediment-3	sediment-1	sediment-2	sediment-3
33'44'-T4PCB (77)	1580± 50	1717± 520	-	1590.34	1571.12	1585.86	1628.51	1521.35	1529.24
344'5-T4PCB (81)	37.2± 0.8	-	75±79	135.19	106.64	100.19	35.15	38.07	35.86
233'44'-P5PCB (105)	3800± 80	3998± 951	-	3340.64	3247.22	3201.62	3491.34	3317.26	3461.87
2344'5-P5PCB (114)	170± 4	207 ± 128	-	183.01	147.24	161.11	149.24	153.17	174.68
23'44'5-P5PCB (118)	7770± 230	8115 ± 1663	-	7217.03	6727.17	6639.71	7523.05	7065.12	7430.94
2'344'5-P5PCB (123)	192±4	209± 191	-	170.37	135.95	175.76	180.47	168.41	173.61
33'44'5-P5PCB (126)	77.3± 1.1	84.9± 35	-	95.36	87.93	88.34	73.81	80.15	80.61
233'44'5-H6PCB (156)	646± 9	715± 248	-	629.23	605.96	637.44	618.03	573.59	594.33
233'44'5'-H6PCB (157)	168± 4	186± 81	-	153.48	156.64	156.87	151.30	157.57	145.40
23'44'55'-H6PCB (167)	326± 7	330± 85	-	289.70	265.12	267.24	283.59	264.85	290.73
33'44'55'-H6PCB (169)	6.41± 0.12	7.97± 5.3	-	8.44	8.88	7.23	7.10	7.26	6.09
233'44'55'-H7PCB 189)	77.2± 1.1	85.2± 17.8	-	78.99	71.41	72.39	79.01	76.78	72.39
244'-T3PCB (28)	-	-	-	2718.01	3099.36	2995.53	2480.67	3257.26	3059.97
22'55'-T4PCB (52)	-	-	-	2352.76	2391.98	2410.81	2119.49	2364.01	2379.07
22'455'-P5PCB (101)	-	-	-	5171.41	5541.85	4823.95	4405.72	4921.08	4285.33
22'344'5'-H6PCB (138)	-	-	-	3350.10	3371.84	4255.35	4954.24	4578.42	4715.30
22'44'55'-H6PCB (153)	-	-	-	4870.13	5039.04	4553.22	5419.95	5449.09	4873.29
22'344'55'-H7PCB(180)	-	-	-	3079.91	2992.95	2655.21	2880.95	2841.49	2665.30

注：1 Certified Reference Value: 该值由 ISO/IEC 17025 认证实验室获得。

2 Reference Value：该值是从实验室间比对报送数据的一部分获得，表示为平均值 ±2 倍的标准偏差。

3 Provisional ReferenceValue：该数据仅做参考，该目标物的浓度会根据后续更多有效数据的获得而更新。

1.1.1.1　鱼组织样品分析结果

Q25 四分之一分位值，Q75 四分之三分位值

				TR-DIOXIN-5MS(pg/g)			RH-12ms(pg/g)		
DL-PCBs	Average(pg/g)	Q25(pg/g)	Q75 (pg/g)	Tissue-1	Tissue-2	Tissue-3	Tissue-1	Tissue-2	Tissue-3
33'44'-T4PCB(77)	19.718	13.567	24.342	21.66	23.79	23.97	24.07	23.89	24.15
344'5-T4PCB(81)	1.292	0.915	1.519	10.60	9.38	5.16	1.02	1.25	1.14
233'44'-P5PCB(105)	233.425	178.48	263.917	247.42	257.80	254.37	227.02	245.85	254.56
2344'5-P5PCB(114)	12.776	11.62	13.823	12.02	12.67	11.95	12.18	12.53	12.18
23'44'5-P5PCB(118)	705.454	568.076	789.056	731.14	783.44	772.39	695.49	719.36	775.19
2'344'5-P5PCB(123)	13.239	8.344	16.178	13.05	12.36	15.12	13.84	15.99	15.73
33'44'5-P5PCB(126)	3.236	2.668	3.567	21.13	17.43	14.67	2.98	2.90	3.27
233'44'5-H6PCB(156)	139.756	110.738	156.334	148.05	156.06	153.03	150.40	141.85	142.00
233'44'5'-H6PCB (157)	22.094	17.697	23.909	19.17	23.62	22.06	19.34	22.83	21.06
23'44'55'-H6PCB(167)	87.832	72.352	102.357	79.76	84.05	74.34	85.82	94.16	92.90
33'44'55'-H6PCB(169)	0.409	0.312	0.529	0.36	0.46	0.47	0.35	0.44	0.35
233'44'55'-H7PCB(189)	23.116	18.618	25.229	24.20	26.19	25.31	23.88	22.90	22.74
ICES-6 pcb	Average (pg/g)	Q25(pg/g)	Q75 (pg/g)	Tissue-1	Tissue-2	Tissue-3	Tissue-1	Tissue-2	Tissue-3
244'-T3PCB(28)	226	178	228	193.49	187.03	207.81	180.35	225.33	186.07
22'55'-T4PCB(52)	490	373	607	409.38	476.36	407.45	382.00	449.71	379.51
22'455'-P5PCB(101)	1355	1216	1509	1420.32	1256.50	1446.64	1316.93	1461.86	1415.76
22'344'5'-H6PCB(138)	2316	2221	2550	2481.34	2425.43	2441.95	2337.95	2339.61	2460.43
22'44'55'-H6PCB(153)	4289	3564	4903	4401.65	4592.59	4451.57	4666.98	4736.64	4735.17
22'344'55'-H7PCB(180)	2642	2548	2865	2857.09	2855.52	2751.05	2761.78	2751.35	2800.12

2.1.3 两支色谱柱对 18 种 pcb 分离效果

18 种 PCBs 标准品在两支色谱柱上的都能实现良好的分离，但在实际样品的测定中，样品基质不同，目标物与干扰物的分离情况有差异。结合分离情况及定量结果，分析沉积物和鱼组织中的 18 种 PCB 时，TR-DIOXIN-5MS 与 RH-12ms 相结合使用，能实现更准确定量。

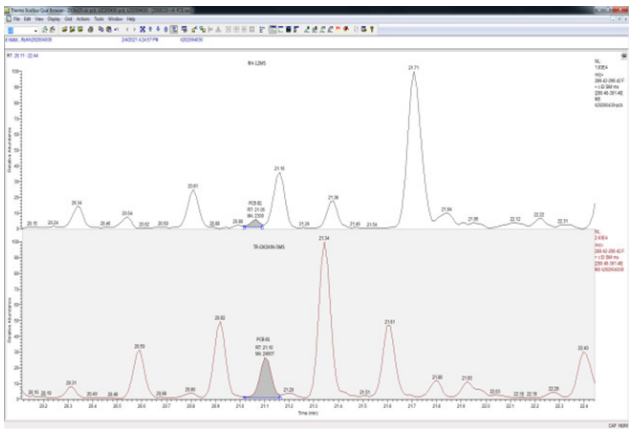


图 2.3.1 pcb 81 分离效果图

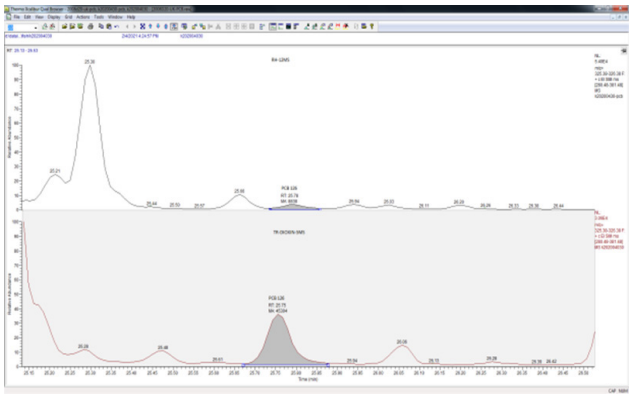


图 2.3.2pcb 126 分离效果图

PCB81 在沉积物样品与鱼组织样品中都存在物质干扰并影响定量结果，PCB126 在鱼组织中存在干扰物质并影响定量结果。

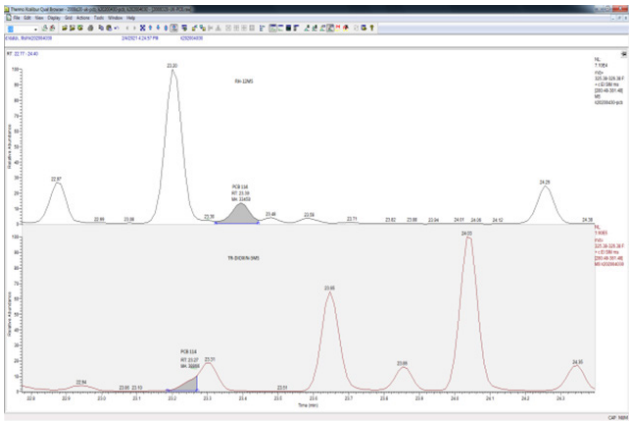


图 2.3.2 pcb 114 分离效果图

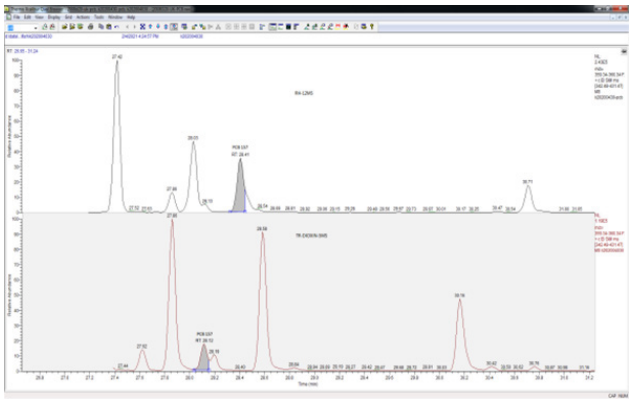


图 2.3.2 pcb 157 分离效果图

沉积物和鱼组织样品中 PCB114，PCB167 存在干扰物质，在 RH-12ms 可以完全分离，在 TR-DIOXIN-5MS 上仅能实现部分分离，但不影响最终定量结果，而 PCB157 在 TR-DIOXIN-5MS 柱上与干扰物质分离情况相比于 RH-12ms 柱上更好，但对最终定量结果无影响。

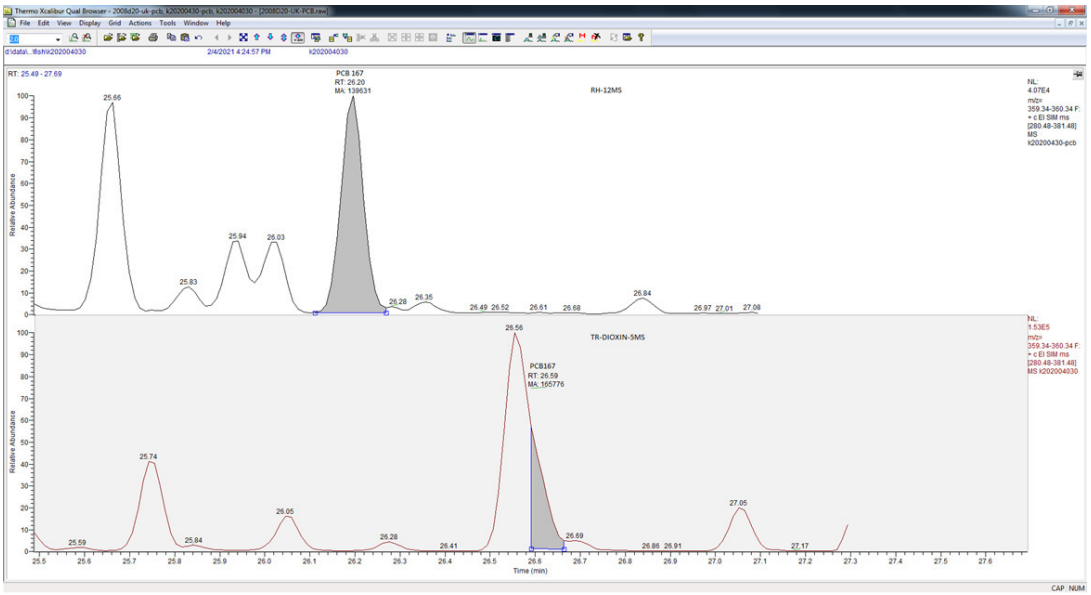


图 2.3.2 pcb 167 分离效果图

2.2 结果讨论

2.2.1 校准曲线

两支色谱柱的 7 点校准曲线 18 种 PCBs 的相对响应因子的 RSD 均＜ 20%，其中 13C 标记的五氯联苯的 RSD 较大在 10%-15% 之间，其他 13C 标记多氯联苯及目标物的 RSD 均＜ 10%。

2.2.2 出峰顺序及分离情况

TR-DIOXIN-5MS 和 RH-12ms 色谱柱对混合标准品中的 18 种 PCBs 都能实现良好的分离，出峰顺序上部分五氯代及六氯代多氯联苯在两支色谱柱上有差异，其他无差异，其中 TR-DIOXIN-5MS 柱上 PCB114 先于 PCB153 出峰，PCB157 先于 PCB180 出峰，而 RH-12ms 柱上 PCB153 先于 PCB114 出峰，PCB180 先于 PCB157 出峰。

2.2.3 有证参考物质结果分析

2.2.3.1 沉积物样品结果分析

沉积物样品在两支色谱柱上分析结果对比，除 PCB81 外其他 17 种 PCB 在 TR-DIOXIN-5MS 上的测定值均在 Certified Reference Value 范围，而 PCB81 值仅在 Provisional ReferenceValue 范围，该沉积物样品在 RH-12ms 柱上 18 种 PCBs 的

测定值更接近 Certified Reference Value 范围，通过谱图分析，PCB81 测定在 TR-DIOXIN-5MS 柱上存在共流出影响定量结果，在 RH-12ms 柱 PCB81 与干扰物质能完全分离，实现准确定量。

2.2.3.2 鱼组织样品结果分析

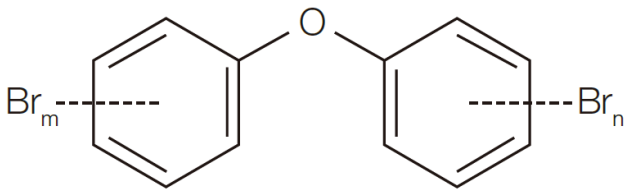
鱼组织样品中 PCB81 及 PCB126 在 TR-DIOXIN-5MS 柱上定量结果超出了 Q25-Q75 范围，其他 16 种 pcb 定量结果均在范围内，在 RH-12ms 柱上，18 种 PCBs 均在 Q25-Q75 范围，通过谱图分析，鱼肉基质中存在 PCB81 及 PCB126 测定的干扰物质，而 RH-12ms 色谱柱能实现干扰物质与目标物分析，准确定量。

本文的前处理方法和仪器方法中的部分，参考《固定污染源废气 共平面多氯联苯的测定 同位素稀释高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法（征求意见稿）》编制说明及 Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS。

使用 GC-Orbitrap/MS 轻松应对环境样品中多溴联苯醚（PBDEs）的分析挑战

引言

多溴联苯醚（图 1）是一组抑制有机材料燃烧的有机溴化学物质。自 1970 年代以来，它们已广泛用作纺织品、建筑材料、电子产品、家具、汽车和塑料等商业和家用产品中的阻燃剂 1。



其中 m + n = 1 至 10

图 1. 多溴二苯醚（PBDEs）的结构

大多数 PBDEs 在环境和食物链中都很难降解，持久存在并在生物体内积累，而且可以通过空气和水进行长距离迁移。在空气、水、沉积物、鱼类、鸟类、海洋哺乳动物和人体中，乃至远离其使用区域的地方，都可以检出 PBDEs。[2] 多种 PBDEs 具有毒性，与癌症和内分泌失调有关。[3] 因此，许多国家禁止使用某些 PBDEs（包括五溴、四溴和十溴联苯醚），这几种化合物目前已被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物清单。[4]

由于其物理化学性质，气相色谱（GC）是用于分析 PBDE 的标准分析技术，可使用电子捕获检测器（ECD）或质谱仪（MS）进行检测。但是，在使用气相色谱质谱（GC- MS）分析 PBDE 时，要面临许多分析挑战。如：高分子 PBDEs（BDE-209）的检测，PBDEs 有大量同分异构体和同系物，复杂基质带来的干扰（BDE-49 和 BDE-71 的色谱分离）。

本实验证明了高分辨率、精确质量数的 GC-Orbitrap/MS 技术可以灵敏、快速、强大地对一系列复杂环境样品中的 27 种 PBDE 同系物进行目标分析。该方法考虑了选择性、灵敏度、线性、结果的重现性、方法的稳健性和分析时间。

实验条件

样品前处理

以下环境样品由西班牙巴塞罗那 IDAEA-CSIC 的 Dioxins 实验室提供：三个沉积物样品（包括两个实验室比对样品，一个 QA/QC 样品），三个污泥样品（来自废水处理厂），三个飞灰样品（QA/QC 样）和一个空气样品（实验室比对样品）。

样品（2g）用甲苯进行索式提取 24 小时，然后进行碱性氧化铝净化（6g），在 300°C 下活化过夜，然后用 50mL 正己烷 / 二氯甲烷（80:20）洗脱。将提取物吹干后，用 20 µL 壬烷重新溶解，然后上 GC-MS 分析。 PBDE 分析工作流程如图 2 所示，在萃取前先添加同位素标记的（13C）PBDE 作为提取内标，然后在进样前添加（13C）PBDE 作为进样内标。

液体进样是通过 Thermo Scientic™ TriPlus™ RSH™ 自动进样器进行的，并使用 TRACE 1300 GC 系统的 Thermo Scientic™ 程序升温进样口（PTV）。在 Thermo Scientic™ TraceGOLD™ TG-PBDE （15 m×0.25 mm× 0.10 m）色谱柱上实现化合物分离（P/N 26061-0350）。

使用 FC43（CAS 311-89-7）在 <1.5 分钟内对质谱仪进行调谐和校正，以实现 <0.5 ppm 的质量偏差。在电子轰击电离模式（EI）下运行全扫描，质量分辨率为 60,000（半峰宽，在 m/z 200 下测量）。仪器参数的其他详细信息如表 1 和表 2 所示。

图 2.PBDE 分析工作流程，包括样品提取、提取物纯化和 GC–MS 分析之前所需的浓缩步骤

表 1.GC 和进样口条件

TRACE 1310 GC 系统参数				
进样量：	1.0 µL			
衬管：	PTV 带挡板衬管 (Siltek™) (P/N: 453T2120)			
入口：	40 °C			
载气，(mL/min)：	He, 1.5 mL/min			
入口模块和模式：	PTV，大体积模式			
色谱柱：	TraceGOLD TG-PBDE （15 m × 0.25 mm × 0.10 µm ）毛细管柱（P/N 26061-0350）			
传输延迟：	0.2 min			
进样时间：	0.1 min			
PTV 参数：	速率（°C/s）	温度（°C）	时间（分钟）	流速（mL/min）
进样	—	40	0.10	—
传输	2.5	330	5.00	—
清洁	14.5	330	5.00	50
柱温箱程序：	RT（分钟）	速率（°C/min）	目标温度（°C）	保持时间（分钟）
初始	0	—	100	2.00
最终	2.00	30	340	3.00
运行时间	13.00	—	—	—

表 2. 质谱仪条件

Exactive GC 质谱仪参数	
电子传输线温度：	300 °C
电离类型：	EI
离子源：	250 °C
电子能量：	35 eV
采集模式：	目标 SIM/ 全扫描
质量数范围：	68–1000 Da
分离窗口：	25 Da
质量分辨率：	m/z 200 下 60,000 FWHM

标准品（BDE-CSV-G）包含五个浓度水平的 27 种天然 PBDE 同系物（附录 A）和 16 种（13C 标记的）的 PBDE 内标（ 附录 B），购自 Wellington Laboratories, Inc.（加拿大安大略省） 。

针对所测的 PBDE 同系物开发了目标物筛查方法。附录 C 中列出了 Targeted-SIM 方法的包含列表、扫描开始和结束时间，以及 每组扫描包含的 PBDE 名称。

数据处理

使用 Thermo Scientific™ Chromeleon™ 色谱数据系统（CDS），7.2 版本 采集和处理数据。Chromeleon CDS 使分析人员能够建立数据采集、处理和报告方法，以进行高通量分析，并轻松进行数据审查和数据报告。

结果和讨论

这项研究的目的是评估基于 Orbitrap 的 GC-MS 技术在多溴联苯醚定量分析中的实用性，以提高样品通量和实验室生产率。评估了各种分析参数，包括色谱分辨率、仪器灵敏度和线性，这些实验的结果描述如下。

色谱

使用表 1 所述的 GC 条件进行色谱分析，在 11 分钟内完成。图 3a 中显示了混标中 27 种天然 PBDE 同系物的提取离子流图（EIC），其中放大显示了 BDE-49 和 BDE-71 的出色色谱分离效果（图 3b）。

定量

通过定量分析 27 种多溴联苯醚，测试了 Exactive GC Orbitrap GC-MS 系统的定量性能。评估了系统灵敏度、线性和峰面积重复性。另外，在整个浓度范围内评估了目标化合物的质量精度。线性使用五种校准水平进行评估（对于单溴到五溴二苯醚的浓度为 1-400 pg，对于六溴到八溴二苯醚的浓度为 2-800 pg，对于九溴 - 十溴二苯醚的柱上量为 5-2000 pg）。

使用 Targeted-SIM 进行数据采集，进行化合物检测，并基于保留时间（±0.1 分钟窗口）、准确质量（±5 ppm 窗口）以及定量离子与确认离子的离子比（±15% 窗口）进行鉴定。附录 D 中显示了校准范围、保留时间、定量和确认离子以及离子比平均值和可接受范围的详细信息。

灵敏度

所有的 PBDEs 均以最低水平的标准品检出：单溴到五溴二苯醚为 1.0 ng/mL，六溴到八溴二苯醚为 2.0 ng/mL，九溴到十溴二苯醚为 5 ng/mL。

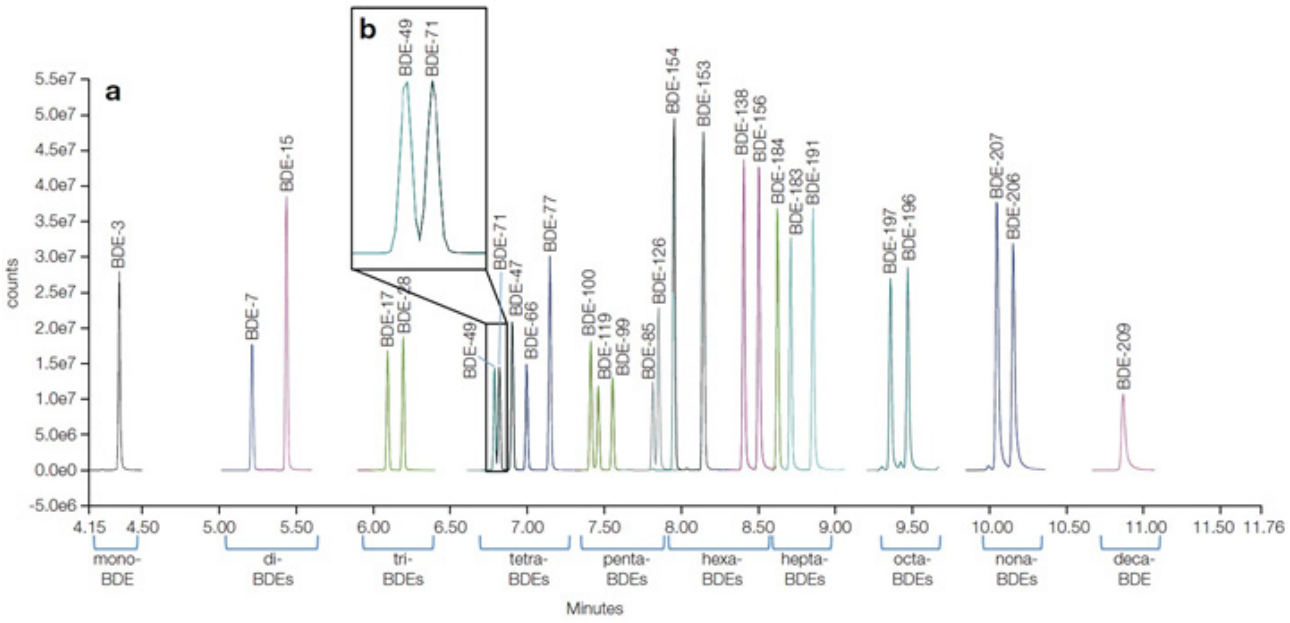


图 3.（A）含 27 种天然 PBDE 同系物的标准液的叠加萃取离子色谱图（EIC ± 5 ppm 提取窗口），对于单溴到五溴二苯醚，柱上量为 400 pg；对于六溴到八溴二苯醚，柱上量为 800 pg；对于九溴联苯醚到十溴联苯醚，柱上量为 2000 pg，以及（b）分离关键对（BDE−49 和 BDE−71）

仪器检测限（IDL）评估

系统灵敏度定义为仪器检测限（IDL），通过对一系列稀释标准液的最低水平标准品（PBDE 的柱上量为 50 至 100fg）执行 14 次重新进样，测定了每个化合物的仪器检测限。使用 t 检验在相应自由度的 99% 置信区间上进行 IDL 的计算，并考虑到每种 PBDE 同系物的柱上浓度和绝对峰面积 % RSD（图 4）。

质量准确性

维持质谱的质量精度和质谱图的保真度对于在复杂环境样品中正确鉴定化合物至关重要。图 5 展示了 BDE-209 的质量精度和天然同位素匹配情况，对于同位素簇中的每个离子，质量准确度均 < 2 ppm。

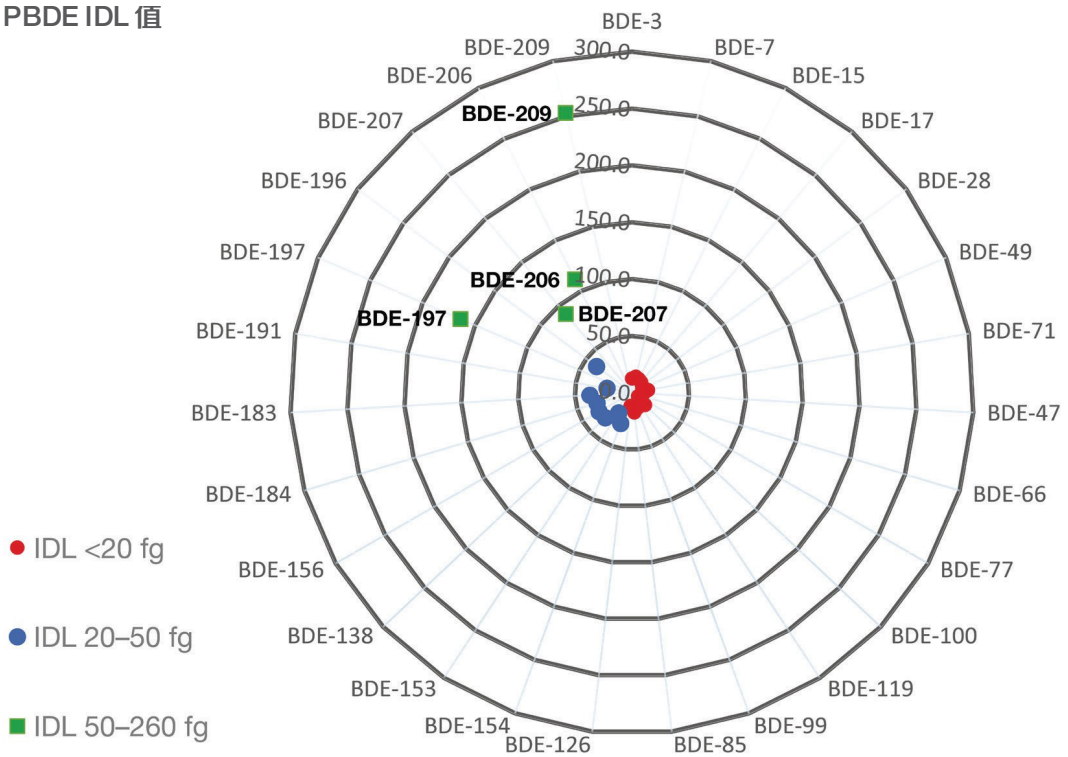


图 4. 通过对一系列稀释标准液的最低水平标准品执行 n=14 次重新进样的结果进行统计计算，获得 27 种天然 PBDE 同系物的 IDL 值。

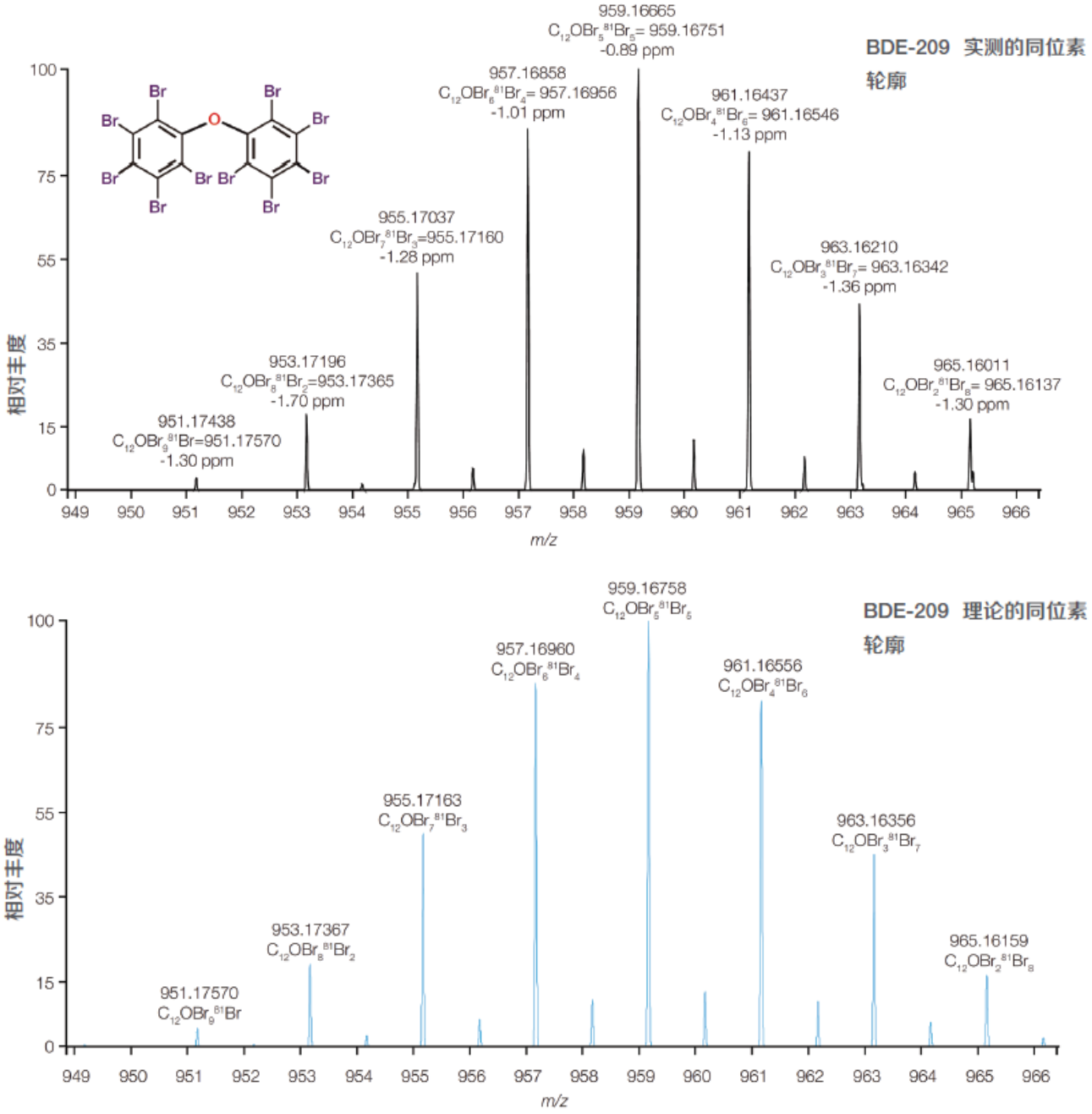
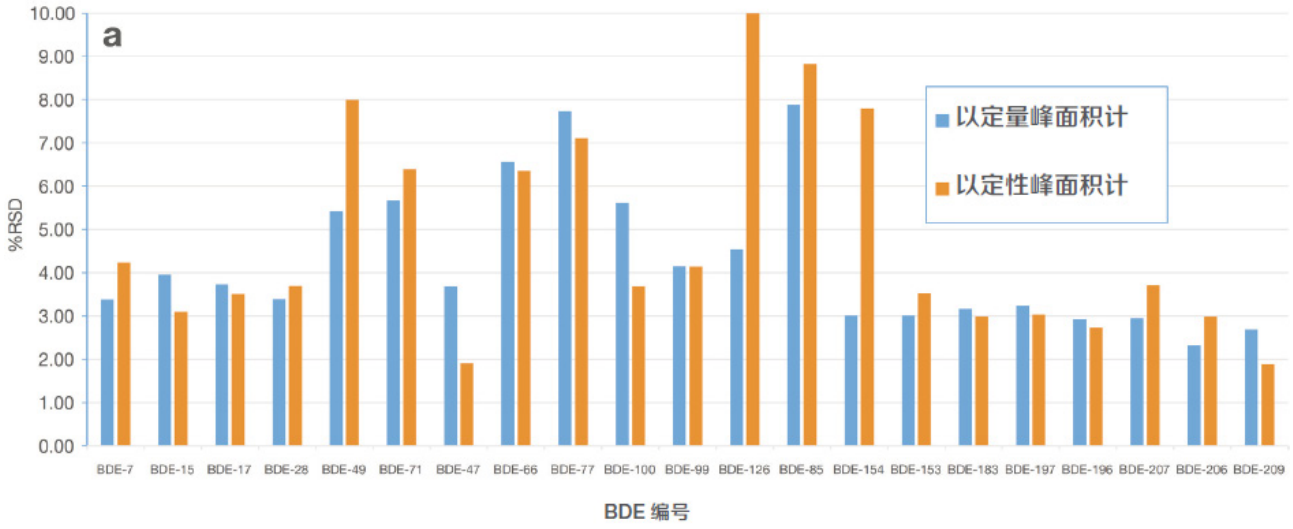


图 5.BDE-209 的质谱图比较，实测的同位素轮廓（上方）与理论同位素轮廓（下方）的比较。对于簇中的每个离子，获得稳定的 <2 ppm 质量精度的质谱图。标注了测得的质量、元素组成、理论质量以及质量精度（ppm）。

基质中峰面积重复性

为了对常规分析中的 PBDE 定量结果更有信心，基质下响应的稳定性至关重要。实验通过对飞灰样品提取物进行 n=12 次重复进样，可以评估基质中 PBDE 响应的重复性。

如图 6a 所示，获得了极好的可重复性，其中定量的 RSD% 和所有检出同系物的定性峰面积计数在 2% 和 10% 之间，图 6b 为 BDE-209 的叠加 EIC 图（m/z 799.33995）。



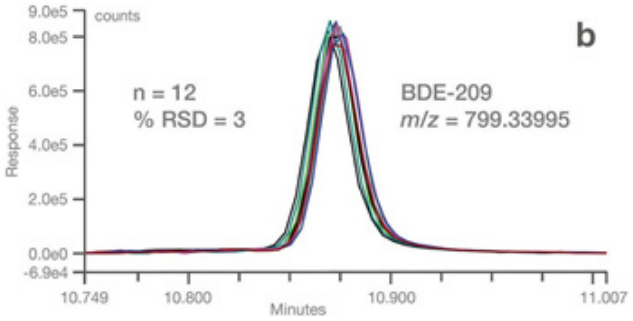


图 6. 重复进样（n=12）飞灰样品，a）已检出同系物的定量和定性峰面积计数的 % RSD 值，b）BDE-209 的叠加 EIC（m/z 799.33995）

响应线性

为了评估化合物的线性，使用同位素稀释的五个校准水平（对于单溴到五溴二苯醚，其柱上量为 1 至 400 pg；对于六溴到八溴二苯醚，其柱上量为 2 至 800 pg；对于九溴到十溴二苯醚，其柱上量为 5 至 2000 pg）对所有目标同系物进行了定量分析。对于所有多溴二苯醚，均获得了出色的线性，R^2 值 > 0.995，RSD% <13%（图 7）。BDE-209 和 BDE-71 的校准曲线如图 8 所示，其中标注了 R^2 和 RSD%。

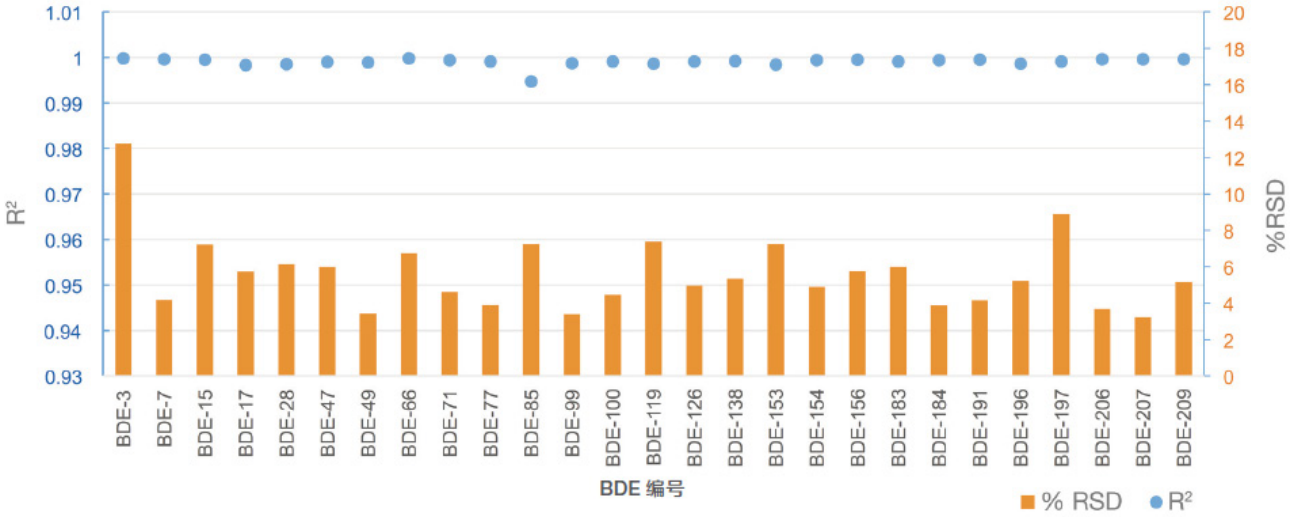


图 7.27 种天然 PBDE 同系物的 R^2（左）和 RSD%（右）

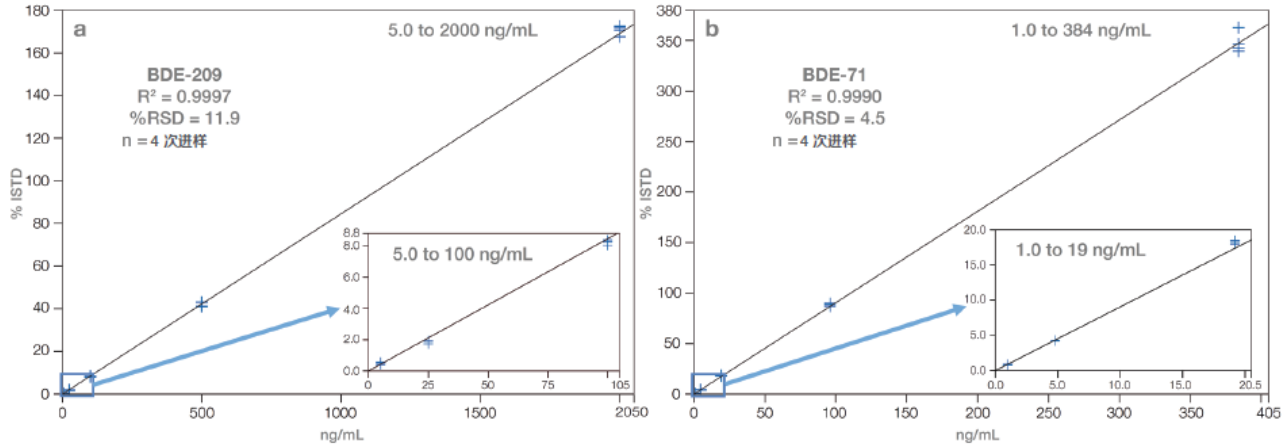


图 8. 校准曲线示例（a）BDE-209 和（b）BDE-71，展示了线性。小图中的校准曲线展示了最低 3 个校准水平的线性。

样品分析

对污泥、沉积物、飞灰和空气样品分别进行了前处理和上机分析，检出的多溴联苯醚浓度如图 9 所示。

通过同位素稀释分析法，使用标记的 PBDE 标准品对样品中 PBDEs 进行定量分析。分别在样品提取前添加提取内标，在样品上机分析前加入进样内标，来计算分析过程的回收率。

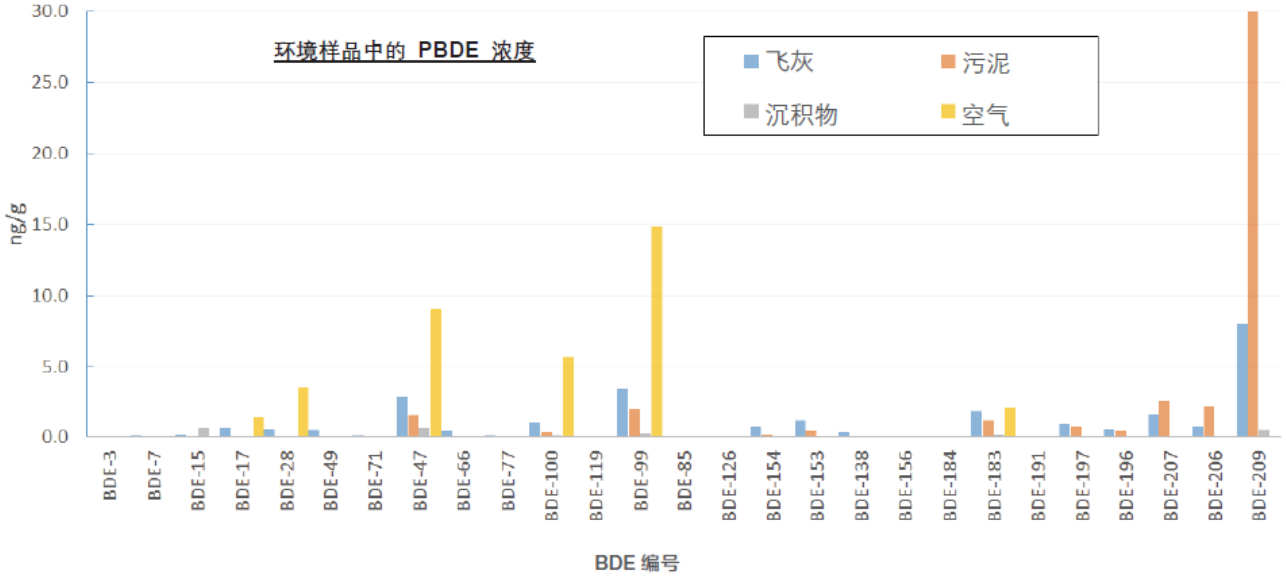


图 9. 从飞灰、污泥、沉积物和空气样品中提取并定量的多溴二苯醚的计算浓度，从而说明在分析的污泥样品中，检出的主要 PBDE 同系物 为 BDE-209、206、207 和 99，飞灰样品中检出的主要为 BDE-209、47 和 99，空气样品中主要为 BDE-99、47 和 100，沉积物样品中为 BDE-15、47 和 99。

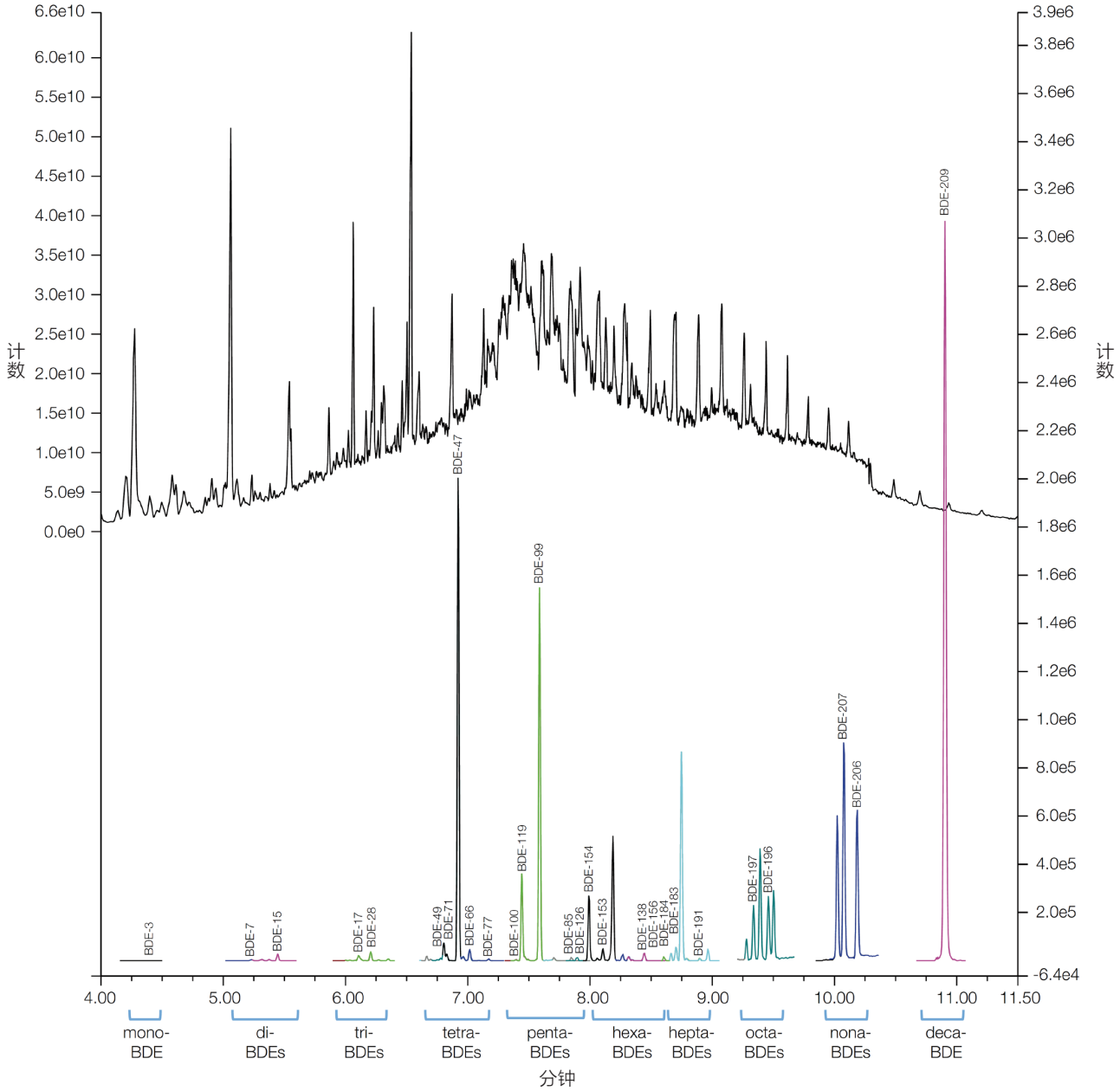


图 10. 污泥样品色谱图：（上）TIC 全扫描；（下）样品中检出的天然 PBDE 同系物的 EIC

实际样品的基质复杂程度如图 10 所示，图中显示了污泥样品的总离子流图（TIC）与 PBDEs EIC 叠加图，其中检测到的主要 PBDE 同系物为 BDE-209、207、206、99、47 和 183。TIC 和 PBDE 的 EIC 信号强度（Y 轴）被归一化处理，方便可视化比较。 即使在最复杂的样品中，实验也充分展示了 GC-Orbitrap/MS 在 PBDEs 分析中的高分辨选择性和灵敏度。GC-Orbitrap/MS 在复杂的基质样品分析中依靠出色的高分辨选择性，可获得高质量精度的数据，以实现污染物的明确鉴定和元素组成确认。

基质中的选择性

高分辨的选择性在复杂基质中依旧有明显优势，本方法中，最低浓度水平的 BDE-28 和 17 标准品（1 ng/mL，柱上 1pg），在污泥样品中也有类似的色谱响应（图 11）。

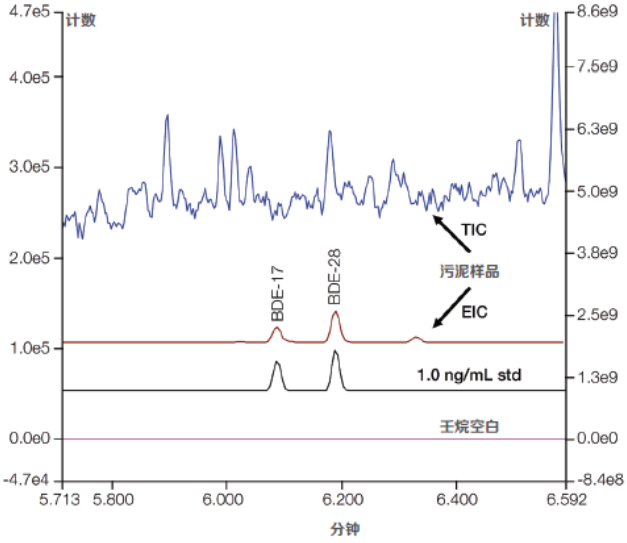


图 11.BDE-17 和 BDE-28 的叠加 EIC（左），在 1.0 ng/mL 的标准液中，具有相似浓度水平的一个提取污泥样品和正烷空白。还有，提取污泥样品的 TIC（右）。

结论

- 这项研究的结果表明，Exactive GC Orbitrap GC-MS 与 TRACE 1310 GC 系统结合，可为复杂环境样品中 PBDEs 的常规定量分析提供出色的解决方案。

- 在样品中鉴定、确认和定量的主要 PBDE 同系物是污泥中的 BDE-209、206、207 和 99，飞灰样品中的 BDE-209、47 和 99，空气样品中的 BDE-99、47 和 100 以及沉积物样品中的 BDE-15、47 和 99。

- 使用 TraceGOLD TG-PBDE 15m 毛细管色谱柱，所有 PBDE 同系物在 11 分钟内即可实现良好的色谱分离， 并且关键对（BDE-49 和 BDE-71）具有出色的色谱分离度。

- 基质中 PBDE 响应峰面积具有出色的重复性，对于所有检出的同系物，其定量结果也具有优异的 RSD%（2%-10%），这是常规 GC-MS 工作流程的重要分析参数。

- 在五个校准水平上，R^2>0.995， RSD% < 13%，化合物的线性良好。

- 所有的 PBDEs 均以最低水平的标准品检出：单溴到五溴二苯醚为 1.0 ng/mL，六溴到八溴二苯醚为 2.0 ng/mL， 九溴到十溴二苯醚为 5 ng/mL。对于目标 PBDEs，仪器检测限为柱上 6 至 250 fg。

- Chromeleon CDS 软件具有人性化的数据处理和报告功能，是针对环境样品中同位素稀释分析法定量 PBDEs 的理想解决方案。

致谢

J. Parera wants to acknowledge Juan de la Cierva – Formación research fellowship (FJCI-2015-26722) from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness

参考文献

1. Alaee, M.; Arias, P.; Sjodin, A.; Bergman, A. An overview of commercially used brominated fame retardants, their applications, their use pattern in different countries/regions, and possible modes of release. Environ Int., 2003, 29: 683–699.

2. Hites, R. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environ- ment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. Environ. Sci. Technology 2004, 38, 945–956.

3. Costa, L.G.; Giordano, G.; Tagliaferri, S.; Caglieri, A.; Mutti,A. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) fame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. Acta Biomedica, 2008, 79(3), 172–183.

4. Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on POPs. [Online] http://chm.pops.int/Implementation/ NationalImplementationPlans/ Guidance/GuidancefortheinventoryofPBDEs/ tabid/3171/Default.aspx (accessed May 8, 2018).

附录

附录 A.27 种天然 PBDE 同系物的详细分析信息，包括 BDE 编号、化学式、CAS 编号和校准范围

BDE 编号	天然二苯醚	化学分子式	CAS 编号	校准范围（ng/mL）
3	4- 溴二苯醚	$C_{12}H_9BrO$	101-55-3	1.0 - 400
7	2,4- 二溴二苯醚	$C_{12}H_8Br_2O$	171977-44-9	1.0 - 400
15	4,4'- 二溴二苯醚	$C_{12}H_8Br_2O$	2050-47-7	1.0 - 400
17	2,2',4- 三溴二苯醚	$C_{12}H_7Br_3O$	147217-75-2	0.96 - 384
28	2,4,4'- 三溴二苯醚	$C_{12}H_7Br_3O$	41318-75-6	1.0 - 400
47	2,2',4,4- 四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	5436-43-1	1.0 - 400
49	2,2',4,5'- 四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	243982-82-3	1.0 - 400
66	2,3',4,4'- 四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	189084-61-5	1.0 - 400
71	2,3',4',6- 四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	189084-62-6	1.0 - 400
77	3,3',4,4'- 四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	93703-48-1	1.0 - 400
85	2,2',3,4,4'- 五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	182346-21-0	1.0 - 400
99	2,2',4,4',5- 五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	32534-81-9	1.0 - 400
100	2,2',4,4',6- 五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	189084-64-8	1.0 - 400
119	2,3',4,4',6- 五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	189084-66-0	1.0 - 400
126	3,3',4,4',5- 五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	366791-32-4	1.0 - 400
138	2,2',3,4,4',5- 六溴二苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	446254-95-1	2.0 - 800
153	2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	68631-49-2	2.0 - 800
154	2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	207122-15-4	2.0 - 800
156	2,3，3',4,4',5- 六溴二苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	405237-85-6	2.0 - 800
183	2,2',3,4,4',5',6- 七溴二苯醚	$C_{12}H_3Br_7O$	207122-16-5	2.0 - 800
184	2,2',3,4,4',6,6'- 七溴二苯醚	$C_{12}H_3Br_7O$	117948-63-7	2.0 - 800
191	2,3,3',4,4',5',6- 七溴二苯醚	$C_{12}H_3Br_7O$	446255-30-7	2.0 - 800
196	2,2',3,3',4,4',5,6'- 八溴二苯醚	$C_{12}H_2Br_8O$	446255-39-6	2.0 - 800
197	2,2',3,3',4,4',6,6'- 八溴二苯醚	$C_{12}H_2Br_8O$	117964-21-3	2.0 - 800
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴二苯醚	$C_{12}HBr_9O$	63936-56-1	5.0 - 2000
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- 九溴二苯醚	$C_{12}HBr_9O$	437701-79-6	5.0 - 2000
209	十溴二苯醚	$C_{12}Br_{10}O$	1163-19-5	5.0 - 2000

附录 B. 16 种 13C 标记的 PBDEs 内标的详细信息，包括 BDE 异构体编号，化学式，CAS 编号和浓度（后缀“ L”表示质量标记）

BDE 异构体编号	13C 标记的多溴二苯醚	化学分子式	浓度 (ng/mL)
3L	4- 溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_9BrO$	100
15L	4,4'- 二溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_8Br_2O$	100
28L	2,4,4'- 三溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_7Br_3O$	100
47L	2,2'，4,4'- 四溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_6Br_4O$	100
79L	3,3'，4,5'- 四溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_6Br_4O$	100
99L	2,2'，4,4'，5- 五溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_5Br_5O$	100
100L	2,2'，4,4'，6- 五溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_5Br_5O$	100
126L	3,3'，4,4'，5- 五溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_5Br_5O$	100
138L	2,2'，3,4,4'，5- 六溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_4Br_6O$	200
153L	2,2'，4,4'，5,5'- 六溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_4Br_6O$	200
154L	2,2'，4,4'，5,6'- 六溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_4Br_6O$	200
183L	2,2'，3,4,4'，5'，6- 七溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_3Br_7O$	200
197L	2,2'，3,3'，4,4'，6,6'- 八溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}H_2Br_8O$	200
206L	2,2',3,3',4,4',5,5',6- 九溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}HBr_9O$	500
207L	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- 九溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}HBr_9O$	500
209L	十溴 [$^{13}C_{12}$] 二苯醚	$^{13}C_{12}Br_{10}O$	500

附录 C. 目标 SIM 包括列表的详细信息，列出每个条目的质量（m/z），开始和结束时间以及 PBDEs

质量 (m/z)	开始时间（分钟）	结束时间（分钟）	BDE 编号
260.02339	4.00	4.50	3L, 3
327.89164	4.50	5.60	7, 15
339.93186	4.50	5.60	15L
405.80214	5.60	6.60	17, 28
417.84237	5.60	6.60	28L
485.71063	6.60	7.30	47, 49, 66, 71, 77
497.75084	6.60	7.30	47L, 79L
563.62113	7.30	8.00	85, 99, 100, 119, 126
575.66135	7.30	8.00	99L, 100L, 126L
483.69498	7.80	8.62	138, 153, 154, 156
495.73518	7.80	8.62	153L, 154L, 138L
561.60525	8.58	9.20	183. 184, 191
573.64569	8.58	9.20	183L
641.51390	9.20	9.70	196, 197
653.55416	9.20	9.70	197L
719.42446	9.70	10.40	206, 207
731.46467	9.70	10.40	207L, 206L
799.30000	10.40	12.50	209
811.30000	10.40	12.50	209L

附录 D. PBDE 保留时间、定量和确认离子以及离子比率的平均值和范围

BDE 编号	RT（分钟）	定量离子	确认离子	离子比率平均值	离子比率范围	(±15%)
BDE-3	4.35	249.98108	247.98313	60	51	69
BDE-7	5.21	327.89164	325.89364	50	43	58
BDE-15	5.43	327.89164	325.89364	49	42	56
BDE-17	6.09	405.80214	407.80014	74	63	85
BDE-28	6.19	405.80214	407.80014	95	81	109
BDE-47	6.92	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-49	6.78	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-66	7.00	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-71	6.84	485.71063	783.71264	66	56	76
BDE-77	7.14	485.71063	783.71264	67	57	77
BDE-85	7.81	563.62113	565.61912	99	84	114
BDE-99	7.54	563.62113	565.61912	100	85	115
BDE-100	7.40	563.62113	565.61912	96	81	110
BDE-119	7.45	563.62113	565.61912	98	83	112
BDE-126	7.84	563.62113	565.61912	99	84	114
BDE-138	8.40	483.69498	481.69699	66	56	75
BDE-153	8.14	483.69498	481.69699	67	57	77
BDE-154	7.95	483.69498	481.69699	67	57	77
BDE-156	8.50	483.69498	481.69699	68	58	78
BDE-183	8.71	561.60525	563.60321	102	87	118
BDE-184	8.62	563.60315	565.60120	48	41	55
BDE-191	8.85	561.60525	563.60321	100	84	116
BDE-196	9.46	641.51390	639.51595	75	64	86
BDE-197	9.35	641.51390	639.51595	73	62	84
BDE-206	10.15	719.42446	721.42000	96	82	111
BDE-207	10.04	719.42446	721.42280	99	84	113
BDE-209	10.86	799.33295	797.33497	80	68	91

土壤污染物的全面表征 GC-Orbitrap 使样品通量提高了四倍

前言

多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）为有毒有机化合物，自然和人为过程均会导致土壤、空气、沉积物和水污染。PCBs 和 PAHs 不易降解，可以远距离运输。此外，由于这些化学物具有亲脂性，因此会在食物链中发生生物富集和蓄积，对人类构成重大健康风险。因其毒性较强，即使浓度非常低，也需要进行监测，以将摄入食物链及人体内的风险降至最低。

最近研究表明，与非取代物相比，PAHs 的氧化和取代衍生物（如氧基和甲基 PAHs）的毒性类似，甚至更强；因此，各国政府已开始对土壤和颗粒物进行监测。[1,2] 含氮、硫和氧的多环芳烃（NSO-PAHs）为另一类化合物，因广泛存在于环境中而受到关注，但缺乏相关毒性数据。[2,3]

PCBs 和 PAHs（及其衍生物）通常使用气相色谱（GC）质谱（MS）联用技术进行分析。PAHs 和 PCBs 所面临的分析挑战是复杂且昂贵样品的制备（如索氏提取）。样品通常需要较长的色谱分离时间（每个样品 >40 min），导致分析通量较低，成本较高。

为了全面表征环境样品，可以采用多种方法对这些化合物进行样品制备和 GC-MS 分析。然而，同一样品使用多种色谱方法增加了对分析人员和仪器的要求。采用多种方法并由多位化学家来审查分析过程并报告数据，同时增加了分析时间和成本。

本应用使用高灵敏度 HRMS 仪器，建立了一种兼具高效且经济的综合方法对土壤样品中的 16 种 EPA PAHs，7 种标记 PCBs，3 种 oxyPAHs，10 种甲基 PAHs 和 9 种 NSO-PAHs 分析。为此，开发了一种改良的 QuEChERS 样品萃取和净化方法。此外，对目标化合物的色谱分离进行了优化，获得了一种每个样品 <20 min 的分析方法，并使用 Orbitrap Exploris GC 系统进行检测。

系统耐用性评估及 PAHs 和 PCBs GC-MS 分析方法适用性评估不在本应用范围内，相关讨论参见支持性技术文档（TN10728）。

实验

样品制备

校正标样包括 45 种 PCBs、PAHs、甲基 PAHs、oxyPAHs、PANHs、PASHs 和 PAOHs，共有十二个浓度水平（附录 1- 表 1）。校正标样和 14 种（^{13}C 标记）内标（附录 2- 表 2）均购自 Fisher Scientific，AccuStandards 和 Wellington Laboratories Inc.（Ontario，Canada）。

对 QuEChERS 土壤萃取物加标 0.5、1.0、1.5、2.5 和 5.0 pg/µL，用于计算 MDL 和 LOQ。使用改良的 QuEChERS 萃取和净化方法处理之前，将土壤冷冻干燥、均质化并过筛。QuEChERS 方法总结参见最近发布的应用文档（AN10720）。

GC-MS 分析

使用 Orbitrap Exploris GC 仪器（配置 ExtractaBrite™ 离子源）进行分析。与传统放空方法（长达 4 个小时）相比，该系统可在 2 分钟内完成无需放空质谱进行色谱柱更换和离子源维护，节省了 98% 的时间。该系统采用最先进的 NeverVent 技术，帮助用户实现了这一点，并通过尽可能减少仪器停机时间，提高了实验室分析效率。

使用 Thermo Scientific™ TriPlus™ RSH 系列自动进样器对样品萃取物进行液体进样，并使用 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5 SilMS 30 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm 膜（P/N 26096-1420）毛细管柱进行色谱分离。其他仪器参数见表 1 和表 2。所使用耗材的完整详细信息参见 Thermo Scientific™ AppsLab™ 库。

表 1. GC 条件。耗材和仪器的完整列表参见 AppsLab 库。

Trace 1310 GC 参数	
进样量（µL）	1.0
衬管	单鹅颈，含玻璃棉 LinerGOLD™（P/N 453A1925-UI）
进样口温度（℃）	300
进样口模块和进样模式	SSL，不分流
不分流时间（min）	1.0
分流流量（mL/min）	50.0
隔垫吹扫流速（mL/min）	5.0
载气，流速（mL/min）	氦气，1.2
柱温箱升温程序	
温度 1（℃）	40
保持时间（min）	1.0
温度 2（℃）	285
升温速率（℃ /min）	28
保持时间（min）	0
温度 3（℃）	305
升温速率（℃ /min）	3
保持时间（min）	0
温度 4（℃）	350
升温速率（℃ /min）	30
保持时间（min）	5
GC 总运行时间（min）	20

表 2. 质谱仪条件

Orbitrap Exploris GC EI GC-MS 参数	
传输线温度（℃）	320
离子源（电离类型）	ExtractaBrite (EI)
离子源温度（℃）	350
电离能量（eV）	70
发射电流（μA）	50
采集模式	全扫描（FS）
质量数范围（m/z）	50-550
质量数分辨率	60,000（FWHM @ m/z 200，扫描速度 7.4 Hz）：
锁定质量模式（m/z）	207.03235
传输线温度（℃）	320
离子源（电离类型）	ExtractaBrite (PCI)
反应气类型	甲烷（含 10% 氨）
流速（mL/min）	0.6
离子源温度（℃）	190
电离能量（eV）	70
发射电流（μA）	100
采集模式	全扫描（FS）
质量数范围（m/z）	65-690
质量数分辨率（FWHM @ m/z 200）	60,000（扫描速度 7.4 Hz）
锁定质量模式	无

数据处理

使用全扫描（FS）模式采集数据，然后使用 Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3 色谱数据系统（CDS）处理和报告数据。同时使用 Compound Discover 软件对样品中其他未知物进行筛查。此外，Thermo Scientific™ Compound Discoverer™ 软件（3.2 版）还可用于质谱解卷积、NIST 库搜索以及基于 EI 和 CI 数据进行化合物识别。

结果与讨论

使用溶剂标样对色谱分离、方法选择性和线性进行评估。使用上述改良的 QuEChERS 方法处理土壤样品，然后进行灵敏度（作为基质检测限和定量限）、回收率和方法选择性进行评估。

色谱法

在 <20 min 时间内完成所有化合物的分析，16 种 EPAPAH 标准品（i）菲 / 蒽、（ii）苯并（a）蒽 / 屈、（iii）苯并（b）荧蒽 / 苯并（k）荧蒽均得到完全分离（图 1，A-D）。正如预期，快速多残留方法确实发生了共洗脱，在这种情况下，报告数据为峰面积总和，例如包含（i）1- 乙基萘二烯 /2- 乙基萘、（ii）1,3 - 二甲基萘 /1，6- 二甲基萘。TraceGOLD 硅亚苯基色谱柱具有出色的惰性，为强碱性化合物喹啉等所有物质提供出色的峰形，其欧洲药典（EP）不对称值为 1.0[3]。

由于样品基质具有不同程度的复杂性，因此可能为土壤 GC-MS 分析的选择性带来挑战。样品复杂性示例见图 1， E-F 为超声处理未加标 QuEChERS 土壤萃取物（顶部色谱图）TIC EI 全扫描谱图和 目标物的 FS XIC（底部色谱图） 的叠加图。

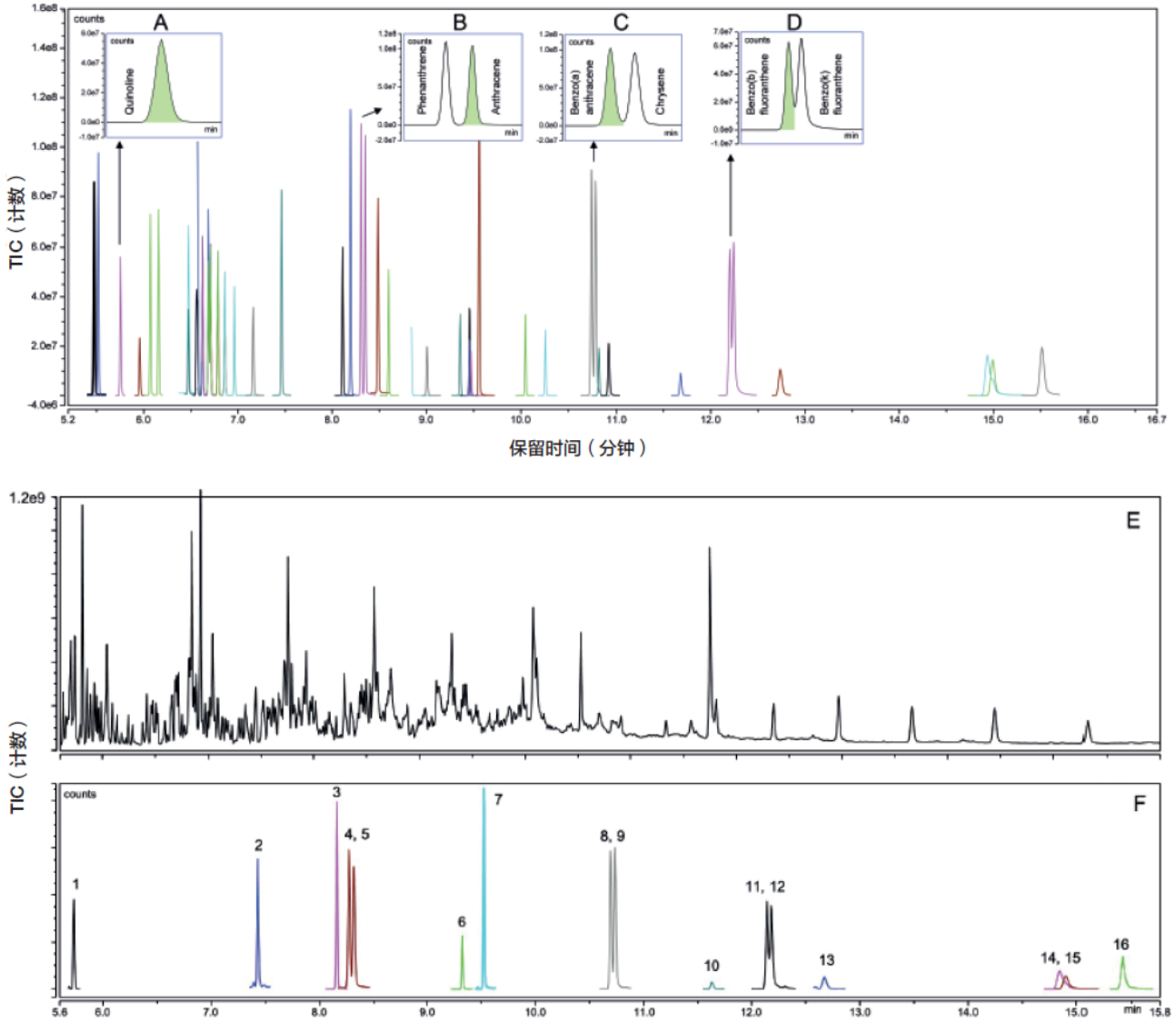


图 1. 示例色谱图显示了 50 pg/μL（50 pg 柱上进样量（OC））溶剂标样（溶剂为正己烷）中 PAHs 和 PCBs 的 FS XIC 谱图的叠加图，所有化合物在 <20 min 内均呈现出出色的色谱峰形。A）含氮多环芳烃杂环喹啉的峰不对称度为 1.0；（B）关键组分菲和蒽的 EP 分离度为 1.5；（C）关键组分苯并（a）蒽和屈的分离度为 1.3；（D）关键组分苯并（b）荧蒽和苯并（k）荧蒽的 EP 分离度为 1.0。（E）QuEChERS 未加标土壤萃取物，FS，m/z = 50–550；（F）QuEChERS 未加标土壤萃取物，天然残留物的 XIC 图；化合物：1= 喹啉，2= 芴，3= 二苯并噻吩，4、5= 菲 / 蒽，6= 荧蒽，7= 芘，8、9 = 苯并 [a] 蒽、屈，10 = 5,12– 萘并蒽，11、12 = 苯并 [b/k] 荧蒽，13 = 苯并 [a] 芘，14 = 茚并 [1,2,3–cd] 芘，15 = 二苯并 [a，h] 蒽，16 = 苯并 [ghi] 苝。图中未显示 C13 标记的内标。

灵敏度：方法检测限（MDL）的测定

为了真实评价 MDL，使用浓度分别为 0.5、1.0、2.5 pg/ul 的基质匹配标样进行重复进样（n=18），峰面积 % RSD<15%。然后，结合进样量、峰面积 % RSD 和 t 分数 2.567（相当于 99% 置信度下的自由度 17（n-1））计算 MDL 值（图 2）。计算得到的 MDL 值为 118-475 fg 柱上进样量（样品浓度相当于 0.1-0.5 μg/kg）。

灵敏度：定量限（LOQ）的测定

使用 0.5、1.0、2.5 和 5.0 pg/μL 的基质匹配标样计算方法 LOQ。每种标样重复进样 18 次（n=18），浓度范围为 0.5pg/μL-5.0 pg/μL，样品浓度相当于 0.5-5.0 μg/kg（附录 3- 表 3）。

LOQ 值评估标准：

• 离子比在预期值的 ±30% 范围内，该预期值为 0.1-500pg/μL（样品浓度相当于 0.1-500 μg/kg，图 3）范围内的校正曲线计算得出的平均值

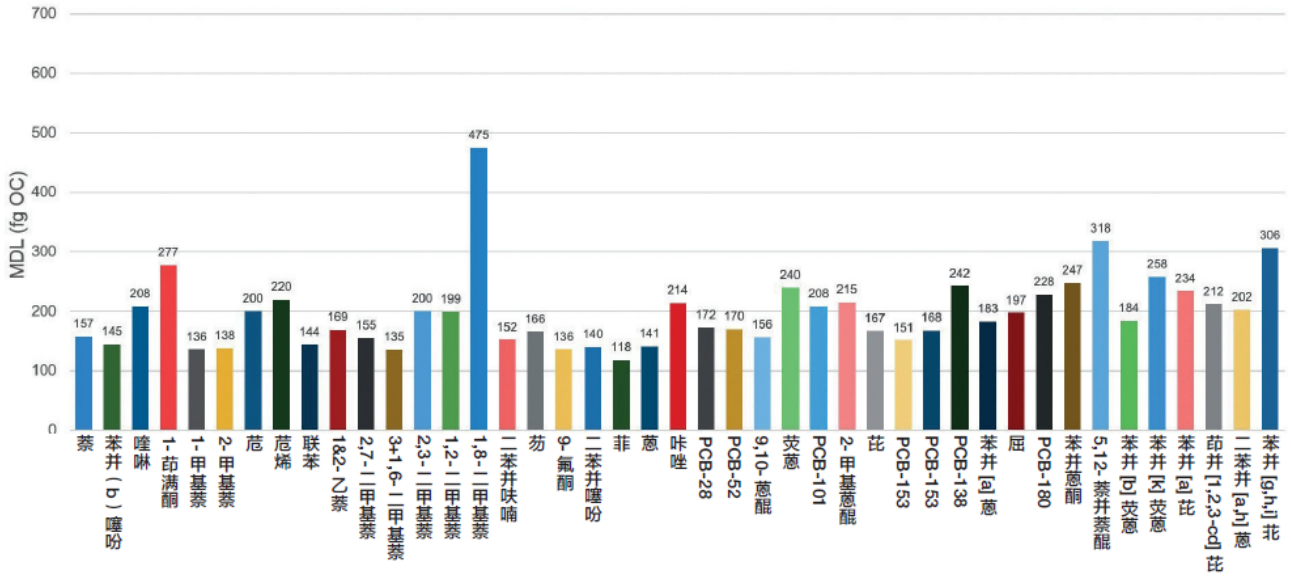


图 2. 该图显示了使用最低浓度基质匹配标样进行 n=18 次重复进样测得的 45 种天然 PCB、PAH、methyl PAH、oxyPAH 和 NSOPAH 的 MDL（可检出的 fg 上柱量）。*1,8– 二甲基萘 1.0 pg 上柱量的峰面积 % RSD> 15%，因此使用最接近的 2.5 pg 标样柱上进样量可得到更高的 MDL；但是，使用较低柱上进样量量（~1.5 pg），真实 MDL 预期值可能更低。

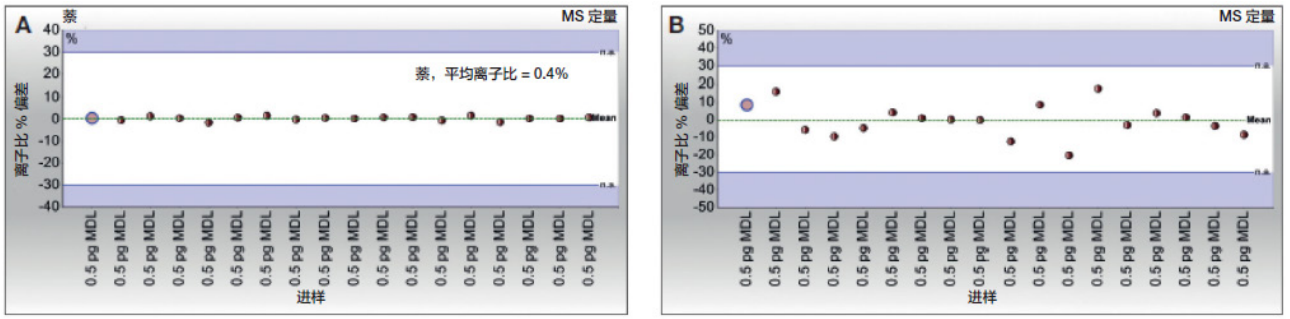


图 3. 该图显示了所选 PAHs 和 PCBs 的离子比一致性。（A）萘；（B）PCB 118，使用 LOQ 浓度重复进样 18 次（n=18）。中间绿色虚线显示根据校正范围计算得到的平均离子比 % 偏差。此外，还规定了 ±30% 离子比容差上限和下限。所有 PAHs 和 PCBs 的进样离子比 % 偏差均在该规定范围内。其也展示了如何使用 Chromeleon CDS 交互式图表帮助用户轻松处理和解析 MS 数据。

线性

使用 0.1-500 pg/µL 溶剂标样测定线性范围。每种浓度水平三次进样后，使用 Chromeleon CDS（AvCF）中的线性 / 平均校正因子函数对每种化合物进行校正（图 4）。

所有化合物均呈现出出色的线性，相关系数 R^2 0.995，整个校正范围内的平均校正因子 % RSD <13%。R^2 为 0.9951-1.0000，平均为 0.999。（附录 4 – 表 4）。

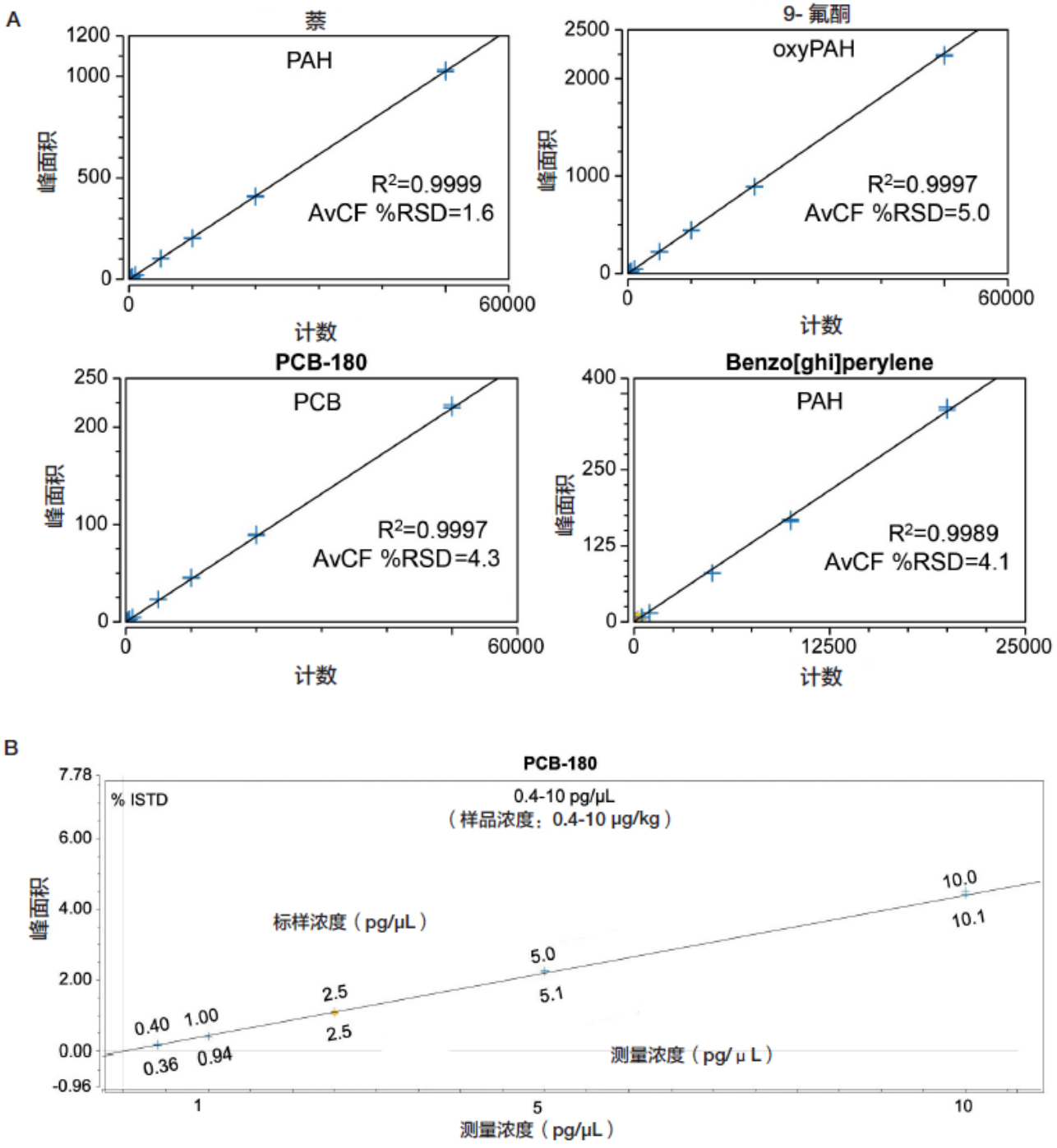


图 4.（A）使用 0.1–500 pg/µL（样品浓度相当于 0.1–500 µg/kg）溶剂标样校正范围对 PAH 和 PCB 的线性进行分析的示例。在 Chromeleon CDS 中使用平均校正因子（AvCF），每种浓度重复进样三次并执行内标校正。图中显示了测定系数（R^2）和平均校正因子值（AvCF % RSD）。（B）显示了 PCB 180 校正曲线线性范围的放大图，线性范围：0.4–10 pg/µL（样品浓度相当于 0.4–500 µg/kg），每个点重复进样三次，均呈现出出色的精密度和准确度。

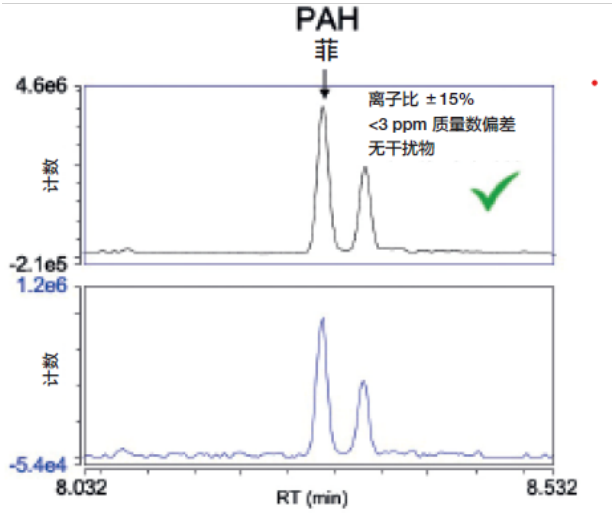
回收率

使用七份重复的 QuEChERS 土壤萃取物评估化合物回收率，样品提取前使用氘代内标进行加标处理（50 ng/g）。有关样品制备的详细信息，参见最近发布的应用文档（AN10720）。样品萃取后，加入磷酸三苯酯（100 ng/g）用作内标以调节可能出现的进样变异性（附录 5- 表 5）。所有化合物均具有良好的回收率，平均值为 79%（附录 5- 表 5）。较低沸点的化合物（例如萘 -d8）具有较低的回收率，这是因为溶剂蒸发阶段存在损失。尽管此类化合物的回收率较低，但所有化合物在 n=7 次重复提取后的测量精度均 <15% RSD，且大多数 <5%。

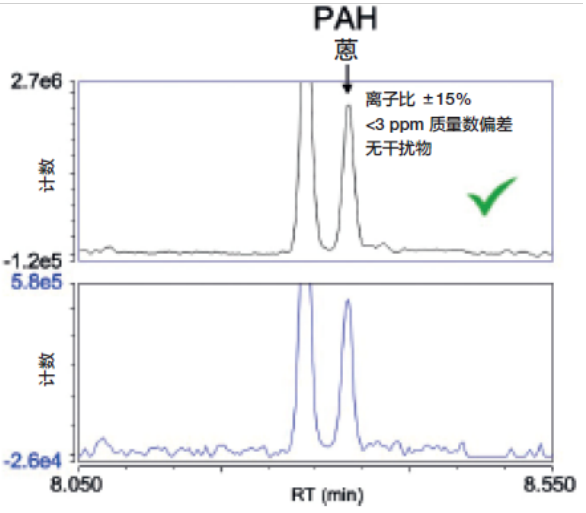
结果表明，QuEChERS 萃取和 dSPE 方法具有很高的重现性，适用于分析测试实验室。样品制备总时间小于 2 小时，与经典索氏提取法（24-48 小时）相比，节省了 10-20 倍时间（和成本）。

QuEChERS 土壤萃取物中 PAHs 和 PCBs 的定量

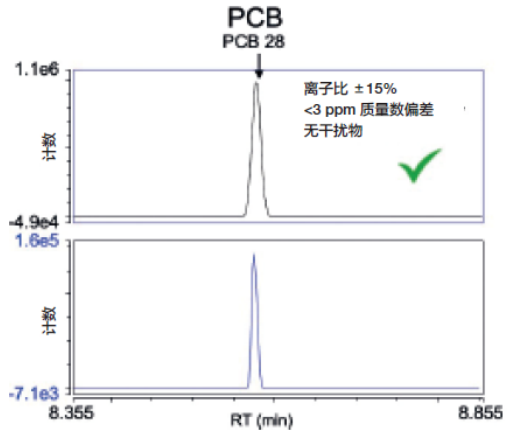
按照 AN10720 中描述的方法萃取土壤样品，分析其天然残留物。以下内容重点展示了该方法的定量性能（灵敏度和选择性），包括少量天然残留物示例（图 5）。

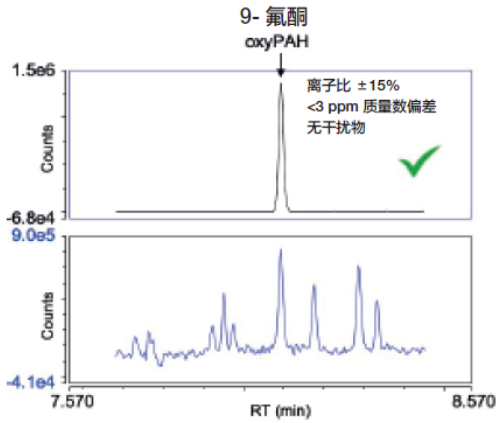


样品中的含量	1.3 µg/kg
离子比 % 偏差	0.1%
测量质量数（m/z）	178.07771
理论质量数（m/z）	178.07770
化学分子式	$C_{14}H_{10}$
质量偏差（ppm）	0.1



样品中的含量	0.7 µg/kg
离子比 % 偏差	5.6%
测量质量数（m/z）	178.07779
理论质量数（m/z）	178.07770
化学分子式	$C_{14}H_{10}$
质量偏差（ppm）	0.5





样品中的含量	0.6 μg/kg
离子比 % 偏差	0.7%
测量质量数（m/z）	255.96074
理论质量数（m/z）	255.96078
化学分子式	$C_{12}H_7Cl_3$
质量偏差（ppm）	0.2

样品中的含量	0.8 μg/kg
离子比 % 偏差	4.8%
测量质量数（m/z）	180.05698
理论质量数（m/z）	180.05697
化学分子式	$C_{13}H_8O$
质量偏差（ppm）	0.1

图 5. FS XIC 色谱图示例（黑色为定量离子，蓝色为确认离子），分别用于分析土壤中的菲（左上图）、蒽（右上图）、PCB–28（左下图）和 9– 芴酮（右下图）。每个 FS XIC 色谱图下方标注以下内容：（i）样品中的含量（μg/kg）；（ii）与校正平均值的离子比偏离，（iii）测量质量数（m/z），（iv）理论质量数（m/z），（v）化学分子式，以及（vi）质量偏差（ppm）。

总之，实验结果表明，该分析方法（基于改良的 QuEChERS 样品制备方法）可用于定量土壤中的 PAHs 和 PCBs。对于 PCB-28，检出并定量了低残留物（0.6 μg/kg），与校正均值的离子比偏差仅为 0.7%，理论准确质量数的质量偏差为 0.2 ppm，并且全扫描谱图始终保持最低基质干扰。

筛查其他土壤污染物

利用高分辨和高质量精度的全扫描采集的优势，对样品进行了回顾性分析以及其他未知污染物筛查（通过化学电离（CI）法进行确认）。Compound Discoverer 平台包含用于 GC EI 数据的简化工作流程，适用于峰提取、解卷积和基于质谱库匹配（NIST 2017）识别未知物。该软件首先使用自定义信噪比（S/N）执行质谱解卷积，然后进行化合物检测和分组，考察相同保留时间下（±6s 窗口内）洗脱的化合物。

然后，基于质谱库（例如 NIST）搜索解卷积谱图，并基于库检索索引（SI）得分和分子离子存在 / 不存在以及根据 NIST 元素组成可以进行解释的碎片离子的百分比得出总分数对搜索结果进行评分。使用与样品分析相同的条件获得保留指数，增加了化合物识别的可靠性。NIST SI 分数 >750 的化合物见图 6A。借助 Compound Discoverer，将 10.95 min（m/z 136.07579）下洗脱峰的重叠 XIC 图识别为最佳结果（基于 NIST），见图 6B。该峰经确认为吡丙醚，SI 值为 953；但是，未观察到分子离子 m/z 321.135945， 这说明需要进一步进行化学电离并确认分子离子的质量精度。解卷积数据 EI NIST 匹配的完整结果见附录 6- 表 6。

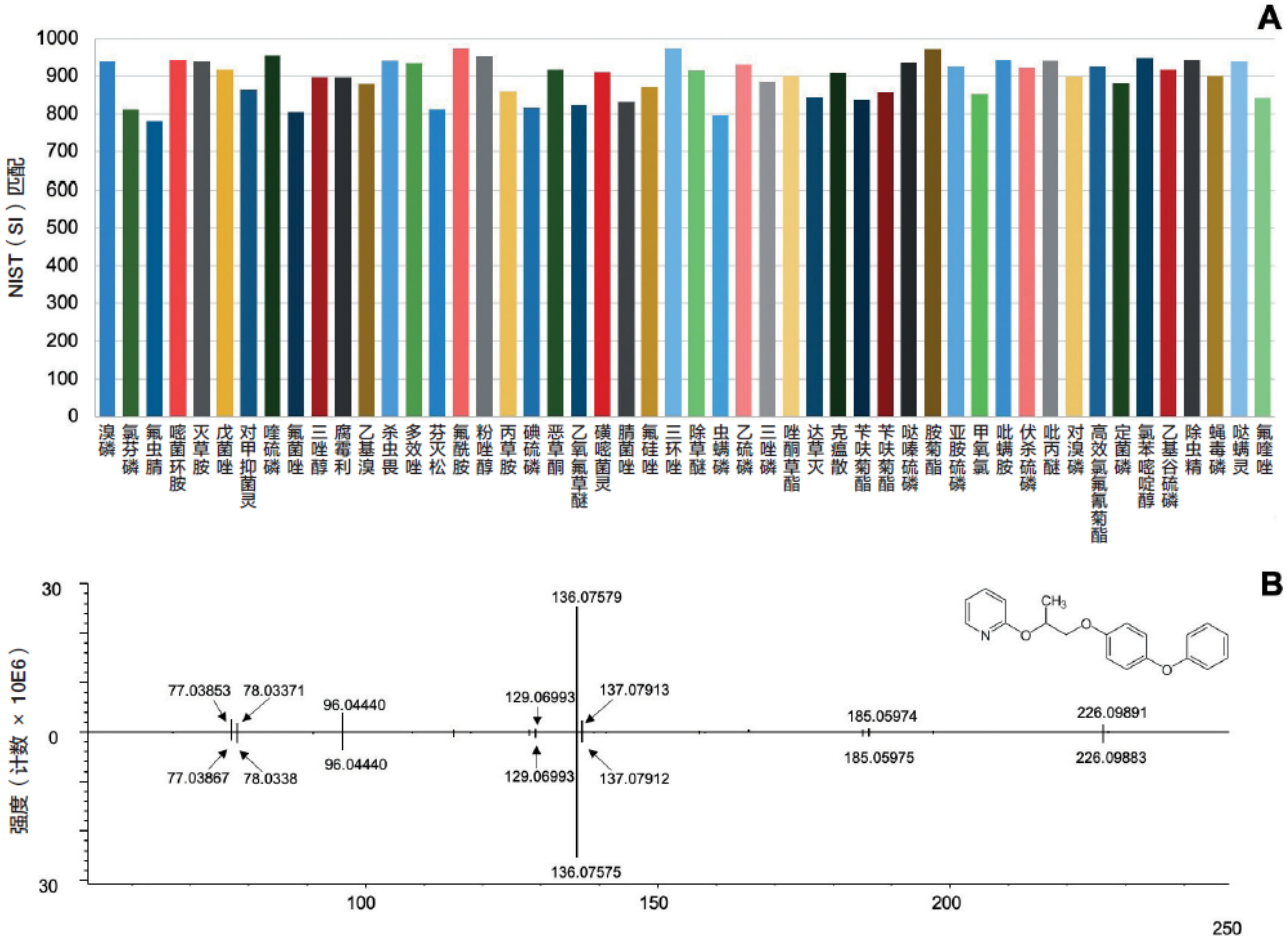


图 6.（A）QuEChERS 土壤萃取物（加标浓度为 100 pg/μL）解卷积 EI 质谱图中检测到的化合物的 NIST SI 匹配分数示例。（B）加标 QuEChERS 土壤萃取物的 Compound Discoverer 软件 EI 质谱图 −10.95 min（m/z 136.07579）洗脱峰的解卷积谱图（NIST 库），以及结果表中最高 SI 匹配化合物吡丙醚的结构式

使用 Compound Discoverer 3.2 软件分析空白和 QuEChERS 加标土壤萃取物（100 pg/μL）的全扫描数据并进行峰识别。识别流程为，根据解卷积 EI 质谱图，基于检索索引分数（SI）和相应分子离子和 / 或加合物的确认结果（使用正离子化学电离进行确认）。使用 Chromeleon 7.3 在 EI 和 PCI 模式下以 60,000 FWHM 分辨率采集全扫描数据，然后导入 Compound Discoverer 3.2 软件。该软件用于对峰进行解卷积、对齐和过滤，根据质谱库匹配（NIST 17）推定化合物。当叠加 FS TIC 和解卷积质谱图时，解卷积算法的功能愈发清晰可见（图 7）。

使用正离子化学电离确认可疑污染物

可以通过 PCI 质谱图查看常见加合物，识别母离子的元素组成。化合物识别结果得到了进一步确认。在使用甲烷作为反应气的 PCI 实验中，通常可以观察到三种加合物：$[M+H]^+$、$[M+C_2H_5]^+$ 和 $[M+C_3H_5]+$。示例为 9.44 min 处的色谱峰，经 NIST 库识别为氟酰胺；但是，分子离子 m/z323.11276 未见明显响应（图 8A）。当查看该化合物的 PCI 数据时，分子离子的响应明显增强，质量数误差低至 0.09 ppm（图 13B）。此外，还观察到另外两个加合物 $[M+H]^+$ 和 $[M+C_2H_5]^+$，质量数误差分别为 -0.1 和 -0.03 ppm。PCI 确认的完整结果见附录 7- 表 7。

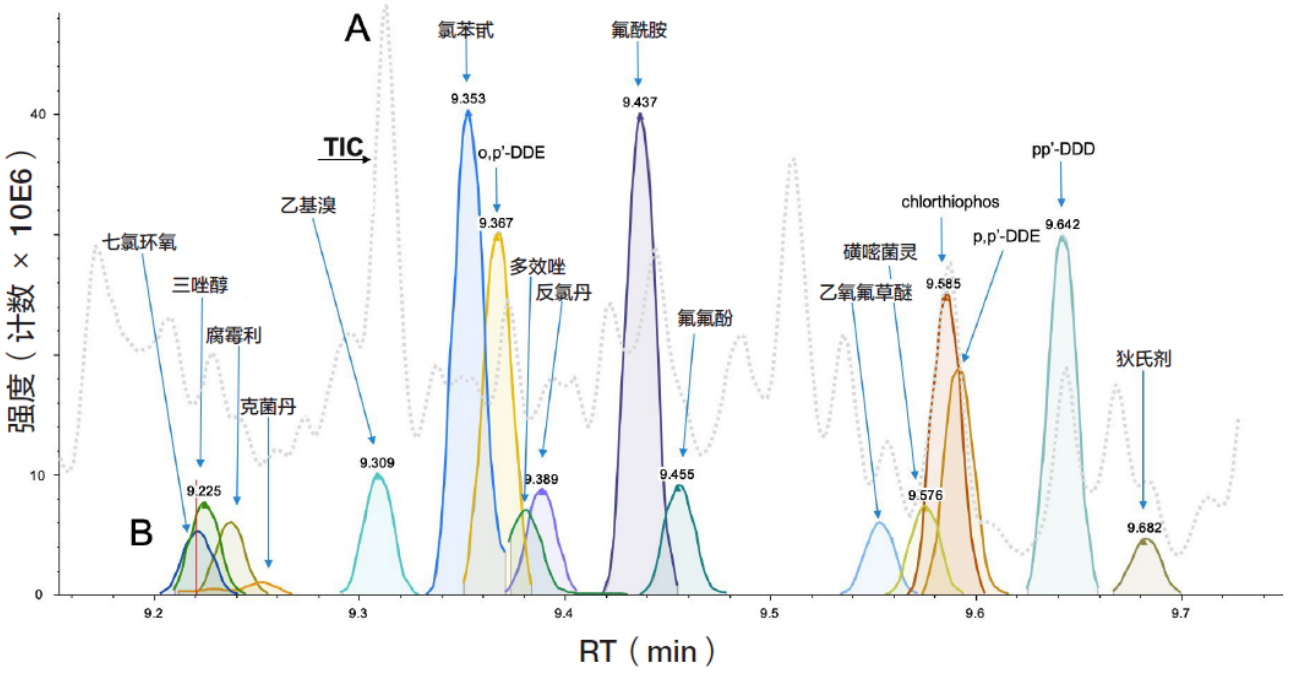


图 7.（A）QuEChERS 加标土壤萃取物（100 pg/μL）的农残重叠 FS（m/z = 50–550）TIC 图。（B）使用 Compound Discoverer 3.2 软件解卷积得到的 EI 谱图，显示出了不同化合物保留时间非常接近。

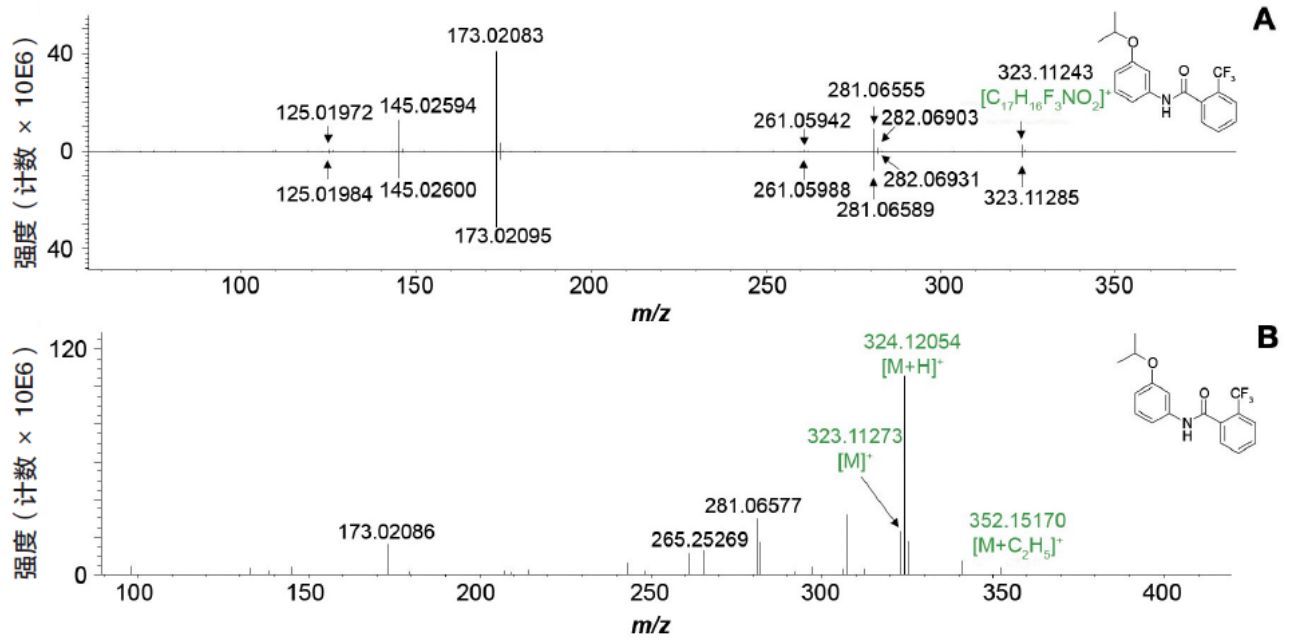


图 8.（A）QuEChERS 加标土壤萃取物的 Compound Discoverer 软件 EI 质谱图–9.437 min（m/z 323.11243）洗脱峰的解卷积谱图（基于 NIST 库），以及结果表中最高 SI 匹配化合物氟酰胺的结构式。（B）氟酰胺的 PCI 质谱图，显示了加合物 $[M+H]^+$ 和 $[M+C_2H_5]^+$，用于结合 EI 数据确认化合物。

结论

以上结果表明，QuEChERS 改良方法、TriPlus RSH 自动进样器与 Orbitrap Exploris GC 结合使用，为希望提高分析效率并获得可靠结果的分析测试实验室提供了理想的解决方案。

- 该分析方法在不到 20 min 的时间内即可完成土壤中 PAH 和 PCB 的分析，同时得到较好的方法学性能指标。

- 与传统索氏提取方法相比，QuEChERS 改良方法的分析通量提高了高达 20 倍，节省了成本和时间。

- 计算了 45 种天然化合物在 115-475 fg 柱上进样量范围内（样品浓度相当于 0.1-0.5 µg/kg）的 MDL 值。Orbitrap Exploris GC 系统实现了飞克级灵敏度。

- 使用最低浓度基质匹配标样重复进样 n=18 次，测得土壤样品的 LOQ 范围为 0.5-5.0 µg/kg，满足以下标准限度要求：

– 离子比在预期值的 ±30% 范围内，该预期值为 0.1- 500 pg/µL（样品浓度相当于 0.4-5.0 µg/kg）范围内的校正曲线计算得出的平均值

– 峰面积重复性 <15% RSD

- 在 0.1-500 pg/µL（土壤浓度相当于 0.1-500 µg/kg） 的校正范围内呈线性，测量系数 R2≥0.995，残留物 <13%。

- 所有化合物总体具有良好的回收率，平均内标回收率为 79%，重现性试验的精密度 <5% RSD（n=7）。

- 当用于确认土壤中的低浓度残留物（如 PAHs、PCBs 和 oxyPAHs）时，离子比的接近程度和质量偏差（与预期值相比）结果证实，土壤样品的定量性能非常好。

- 系统可将 EI（用于谱库搜索）快速切换为软电离方式，例如 PCI（用于使用加合物信息确认分子离子）。

- Compound Discoverer 软件内置简化的 GC-EI 数据处理工作流程，有助于快速提取、解卷积和识别未知化合物。

参考文献

1. S.R. CEN/TR 16998:2016 ambient air –report on nitro- and oxy-PAHs - origin, toxicity, concentrations and measurement methods.

2. Sun, Z.; Zhu. Y.; Zhuo, S.; Liu, W, Z.; Zheng, E.Y.; Wang, X.; Xing. B.; Tao. S Occurrence of nitro- and oxy- PAHs in agricultural soils in eastern China and excess lifetime cancer risks from human exposure through soil ingestion. Environ Int. 2017, 108, 261-270.

3. Anderson, J.T.; Achten, C. Time to say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes. Polycyclic Aromatic Compounds 2015, 35, 330–354.

4. Thermo Fisher Scientific (2017) Application note 21736: Ultra-inert low bleed GC columns with advanced silphenylene polymer technology. https://assets. thermofisher. com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/ an-21735-gc-ms-ultra-inert-columns- an21735-en.pdf

5. Hites, R.A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta- analysis of concentrations. Environ. Sci. Technology 2004, 38, 945.

6. Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on POPs. [Online] http://chm.pops.int/ Implementation/ NationalImplementationPlans/Guidance/ GuidancefortheinventoryofPBDEs/tabid/3171/ Default. aspx (accessed May 8, 2018).

7. Fernandes, A.; White, S.; D'Silva, K.; Rose, M. Simultaneous determination of PCDDs, PCDFs, PCBs and PBDEs in food. Talanta 2004, 63, 1147–1155.

8. Thermo Fisher Scientific (2009) Technical note 51797: Timed SRM: improved capabilities for multi- target compound analysis. https://tools.thermofisher. com/ content/ sfs/brochures/AN51797-TimedSRM- Multitarget-Compound-Analysis.pdf

附录 1 – 表 1. 45 种天然化合物的详细信息，包括化合物类型、CAS 号和校正范围

天然标准品	化合物类型	CAS 号	校正范围（ng/mL）
萘	PAH	91-20-3	
苯并（b）噻吩	PASH	95-15-8	
喹啉	PANH	91-22-5	
1- 茚满酮	PAOH	83-33-0	
2- 甲基萘	甲基 PAH	91-57-6	
1- 甲基萘	甲基 PAH	90-12-0	
联苯	芳香族	92-52-4	
苊烯	PAH	208-96-8	
1- 乙萘	甲基 PAH	1127-76-0	
2- 乙萘	甲基 PAH	939-27-5	
苊	PAH	83-32-9	
2,7- 二甲基萘	甲基 PAH	582-16-1	
1,3- 二甲基萘	甲基 PAH	575-41-7	
1,6- 二甲基萘	甲基 PAH	575-43-9	
2,3- 二甲基萘	甲基 PAH	581-40-8	
1,2- 二甲基萘	甲基 PAH	573-98-8	
1,8- 二甲基萘	甲基 PAH	569-41-5	
二苯并呋喃	PAOH	132-64-9	
芴	PAH	86-73-7	
9- 氟酮	oxyPAH	486-25-9	
二苯并噻吩	PASH	132-65-0	
菲	PAH	85-01-8	
蒽	PAH	120-12-7	0.1-500
咔唑	PAOH	86-74-8	
PCB-28	PCB	7012-37-5	
PCB-52	PCB	35693-99-3	
9,10- 蒽醌	PAOH	84-65-1	
荧蒽	PAH	206-44-0	
PCB-101	PCB	37680-73-2	
2- 甲基蒽醌	PAOH	84-54-8	
芘	PAH	129-00-0	
PCB-118	PCB	31508-00-6	
PCB-153	PCB	35065-27-1	
PCB-138	PCB	35065-28-2	
苯并 [a] 蒽	PAH	56-55-3	
屈	PAH	218-01-9	
PCB-180	PCB	35065-29-3	
苯并蒽酮	oxyPAH	82-05-3	
5,12- 萘并萘醌	oxyPAH	1090-13-7	
苯并 [b] 荧蒽	PAH	205-99-2	
苯并 [k] 荧蒽	PAH	207-08-9	
苯并 [a] 芘	PAH	50-32-8	
茚并 [1,2,3-cd] 芘	PAH	193-39-5	
二苯并 [a,h] 蒽	PAH	53-70-3	
苯并 [g,h,i] 苝	PAH	191-24-2	

附录 2 – 表 2. 14 种内标的详细信息，包括化合物类型、CAS 号和浓度（后缀“L”表示标记质量数）

内标	化合物类型	CAS 号	浓度（ng/mL）
萘 -d-8	PAH	1146-65-2	
二苯并呋喃 -d8	PAOH	93952-04-6	
9- 氟酮 -d8	oxyPAH	137219-34-2	
芘 -d-10	PAH	1718-52-1	
PCB-28L	PCB	7012-37-5	
PCB-52L	PCB	35693-99-3	
PCB-101L	PCB	37680-73-2	100
PCB-118L	PCB	31508-00-6	
PCB-153L	PCB	35065-27-1	
PCB-138L	PCB	35065-28-2	
PCB-180L	PCB	35065-29-3	
喹啉 -d7	PANH	34071-94-8	
邻三联苯	芳香族	84-15-1	
苝 -d-12	PAH	1520-96-3	

附录 3 – 表 3. 使用最低浓度 QuEChERS 加标稀释萃取液测得的方法 LOQ 值，样品制备方法详见实验部分，LOQ 符合标准要求。每种稀释标样重复进样 18 次，浓度范围为 0.5 pg/μL–5.0 pg/μL。LOQ 评估标准为：（i）与根据校正范围计算得到的平均离子比（目标离子比）相比，测得的离子比（IR）范围为 ±30%；（ii）峰面积 <15% RSD。

化合物	进样量（pg OC）	最小 IR 偏差 %	最大 IR 偏差 %	平均 IR 偏差 %	峰面积 RSD%	LOQ（pg OC）	LOQ（μg/kg）
萘	0.5	-1.4	1.7	0.4	4.5%	0.5	0.5
苯并（b）噻吩	1.0	-0.8	-13.3	1.0	5.7%	1.0	1.0
喹啉	1.0	10.9	-0.7	1.0	8.1%	1.0	1.0
1- 茚满酮	2.5	-10.9	13.0	2.6	6.2%	2.5	2.5
1- 甲基萘	0.5	6.9	10.3	8.8	2.2%	0.5	0.5
2- 甲基萘	0.5	4.6	7.3	6.0	2.2%	0.5	0.5
苊	0.5	-5.8	13.5	4.4	5.6%	0.5	0.5
苊烯	0.5	-10.2	14.7	2.8	6.6%	0.5	0.5
联苯	0.5	-12.0	1.6	-5.2	3.6%	0.5	0.5
1 & 2- 乙萘	0.5	-9.1	9.9	3.0	2.9%	0.5	0.5
2，7- 二甲基萘	0.5	5.6	14.7	10.0	2.2%	0.5	0.5
1,3 & 1,6- 二甲基萘	0.5	10.4	17.5	13.7	3.3%	0.5	0.5
2,3- 二甲基萘	0.5	-13.3	13.2	0.3	10.2%	0.5	0.5
1,2- 二甲基萘	0.5	-24.2	16.1	-12.1	5.8%	0.5	0.5
1,8- 二甲基萘	2.5	-12.5	11.3	-3.1	3.2%	2.5	2.5
二苯并呋喃	0.5	-13.9	2.1	-5.4	2.0%	0.5	0.5
芴	1.0	11.1	5.4	1.0	6.5%	1.0	1.0
9- 氟酮	1.0	9.1	-2.3	1.0	5.3%	1.0	1.0
二苯并噻吩	1.0	9.7	-4.4	1.0	5.4%	1.0	1.0
菲	0.5	-13.3	2.9	-5.6	2.6%	0.5	0.5
蒽	1.0	11.5	0.8	1.0	5.5%	1.0	1.0
咔唑	1.0	11.3	-1.0	1.0	8.3%	1.0	1.0
PCB-28	2.5	-11.7	9.5	-3.6	3.7%	2.5	2.5
PCB-52	1.0	12.1	0.4	1.0	6.6%	1.0	1.0

附录 3 – 表 3（续）. 使用最低浓度 QuEChERS 加标稀释萃取液测得的方法 LOQ 值，样品制备方法详见实验部分，LOQ 符合标准要求。每种稀释标样重复进样 18 次，浓度范围为 0.5 pg/µL–5.0 pg/µL。LOQ 评估标准为：（i）与根据校正范围计算得到的平均离子比（目标离子比）相比，测得的离子比（IR）范围为 ±30%；（ii）峰面积 <15% RSD。

化合物	进样量（pg OC）	最小 IR 偏差 %	最大 IR 偏差 %	平均 IR 偏差 %	峰面积 RSD%	LOQ（pg OC）	LOQ（µg/kg）
9,10- 蒽醌	1.0	14.6	8.8	1.0	6.1%	1.0	1.0
荧蒽	0.5	-11.3	13.7	4.5	6.7%	0.5	0.5
PCB-101	0.5	-27.9	15.3	-12.9	8.3%	0.5	0.5
2- 甲基蒽醌	1.0	13.5	-1.4	1.0	8.4%	1.0	1.0
芘	0.5	-12.2	2.6	-4.1	3.6%	0.5	0.5
PCB-118	0.5	-20.4	17.8	-0.3	7.0%	0.5	0.5
PCB-153	1.0	19.5	1.5	1.0	6.6%	1.0	1.0
PCB-138	1.0	13.2	1.2	1.0	9.4%	1.0	1.0
苯并 [a] 蒽	1.0	6.8	-0.6	1.0	7.1%	1.0	1.0
屈	1.0	10.7	0.0	1.0	7.7%	1.0	1.0
PCB-180	0.5	-24.2	24.7	-4.5	9.5%	0.5	0.5
苯并蒽酮	2.5	-12.3	12.0	1.3	6.3%	2.5	2.5
5, 12- 萘并萘醌	2.5	-12.2	12.8	0.4	8.1%	2.5	2.5
苯并 [b] 荧蒽	1.0	6.3	-2.7	1.0	7.2%	1.0	1.0
苯并 [k] 荧蒽	1.0	7.6	-3.9	1.0	10.1%	1.0	1.0
苯并 [a] 芘	1.0	8.3	-3.1	1.0	9.1%	1.0	1.0
茚并 [1,2,3-cd] 芘	1.0	-7.8	-14.6	1.0	8.3%	1.0	1.0
二苯并 [a,h] 蒽	2.5	-6.4	9.6	1.4	4.6%	2.5	2.5
苯并 [g,h,i] 苝	2.5	-9.9	11.8	-0.2	3.0%	2.5	2.5

附录 4 – 表 4. 相关系数（R^2）和残留平均响应因子（RSD%）

化合物	化合物类型	R^2	AVCF % RSD
萘	PAH	0.9999	1.6
苊烯	PAH	0.9987	5.4
苊	PAH	0.9995	4.0
联苯	PAH	0.9998	2.6
芴	PAH	0.9981	9.0
菲	PAH	0.9995	3.8
蒽	PAH	0.9981	4.3
荧蒽	PAH	0.9998	3.0
芘	PAH	0.9997	3.2
苯并 [a] 蒽	PAH	0.9999	1.7
屈	PAH	0.9997	3.1
苯并 [b] 荧蒽	PAH	0.9998	2.6
苯并 [k] 荧蒽	PAH	0.9994	4.5
苯并 [a] 芘	PAH	0.9987	5.4
茚并 [1,2,3-cd] 芘	PAH	0.9964	9.3
二苯并 [a,h] 蒽	PAH	0.9978	7.3
苯并 [g,h,i] 苝	PAH	0.9989	5.1
1- 甲基萘	甲基 PAH	1.0000	1.1
2- 甲基萘	甲基 PAH	0.9999	1.8

附录 4 – 表 4（续）. 相关系数（R^2）和残留平均响应因子（RSD%）

化合物	化合物类型	R^2	AVCF % RSD
萘	PAH	0.9999	1.6
苊烯	PAH	0.9987	5.4
苊	PAH	0.9995	4.0
联苯	PAH	0.9998	2.6
芴	PAH	0.9981	9.0
菲	PAH	0.9995	3.8
蒽	PAH	0.9981	4.3
荧蒽	PAH	0.9998	3.0
芘	PAH	0.9997	3.2
苯并 [a] 蒽	PAH	0.9999	1.7
屈	PAH	0.9997	3.1
苯并 [b] 荧蒽	PAH	0.9998	2.6
苯并 [k] 荧蒽	PAH	0.9994	4.5
苯并 [a] 芘	PAH	0.9987	5.4
茚并 [1,2,3-cd] 芘	PAH	0.9964	9.3
二苯并 [a,h] 蒽	PAH	0.9978	7.3
苯并 [g,h,i] 苝	PAH	0.9989	5.1
1- 甲基萘	甲基 PAH	1.0000	1.1
2- 甲基萘	甲基 PAH	0.9999	1.8

附录 5 – 表 5. QuEChERS 土壤萃取物 IS% 回收率数据

化合物	萃取内标加标回收率%							平均值	STDEV	RSD%
	1	2	3	4	5	6	7			
萘 d8	70.6	69.3	68.4	69.1	69.1	71.0	64.8	69	2.015	2.9%
喹啉 d7	72.0	71.7	69.9	74.8	72.4	71.9	69.3	72	1.792	2.5%
二苯并呋喃 d8	82.0	82.8	80.4	80.7	79.8	82.4	77.4	81	1.847	2.3%
9- 氟酮 d8	81.8	81.4	78.2	82.5	79.1	79.9	78.7	80	1.676	2.1%
PCB 28L	89.2	89.5	90.9	93.7	86.0	92.7	91.2	91	2.546	2.8%
PCB 52L	89.7	88.5	87.0	85.2	85.1	86.5	83.8	87	2.063	2.4%
PCB 101L	85.2	82.6	82.7	78.0	81.6	79.5	80.3	81	2.375	2.9%
芘 d10	92.9	91.0	90.0	86.7	88.7	86.0	85.7	89	2.734	3.1%
PCB 118L	83.9	82.1	80.0	78.8	80.0	79.3	77.8	80	2.067	2.6%
PCB 153L	83.0	82.1	78.2	76.9	79.0	77.0	76.1	79	2.685	3.4%
PCB 138L	84.9	83.5	82.6	78.1	82.2	81.9	80.5	82	2.168	2.6%
PCB 180L	75.2	73.8	71.3	68.8	71.9	72.3	70.8	72	2.0735	2.9%
苝 d12	63.6	63.6	62.3	64.4	66.7	70.4	68.1	66	2.9116	4.4%

附录 6 – 表 6. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物解卷积 EI 数据 NIST 检索索引

化合物名称	RT 参考值 [min]	实测值（m/z）	NIST 分子式	NIST 理论值（m/z）	质量数误差（ppm）	峰面积	RI 计算值	RI 差值	NIST 分子式	分数	SI	RSI
苯甲醇	4.466	79.05409	C_6H_7	79.05423	1.78	16069986	1039	5	C_7H_8O	95.7	937	987
速灭磷	6.543	127.01549	$C_2H_8O_4P$	127.01547	0.13	17076195	1429	16	$C_7H_{13}O_6P$	99	960	962
克草猛	6.729	128.10695	$C_7H_{14}NO$	128.10699	0.32	8595860	1469	0	$C_{10}H_{21}NOS$	95.2	895	936
邻苯二甲酰亚胺	6.788	147.03149	$C_8H_5NO_2$	147.03148	0.10	1242332	1482	0	$C_8H_5NO_2$	99.4	968	968
虫螨畏	6.874	180.00058	$C_5H_9O_3PS$	180.00045	0.71	6569371	1501	6	$C_7H_{13}O_5PS$	98.5	931	932
氯甲氧苯	6.945	190.96625	$C_7H_5Cl_2O_2$	190.96611	0.72	17004439	1517	0	$C_8H_8Cl_2O_2$	98.2	960	981
苯，五氯 -	7.084	249.84847	C_6HCl_5	249.84859	0.50	24762934	1549	0	C_6HCl_5	94.2	943	973
四氯硝基苯	7.384	202.87970	C_5HCl_4	202.87974	0.18	4337238	1609	0	$C_6HCl_4NO_2$	94.3	975	988
毒草安	7.411	120.08082	$C_8H_{10}N$	120.08078	0.36	9254651	1612	0	$C_{11}H_{14}ClNO$	97.2	938	964
二苯胺	7.501	169.08841	$C_{12}H_{11}N$	169.0886	1.13	24878507	1624	2	$C_{12}H_{11}N$	95.6	954	983
农药草灭特	7.537	83.08540	C_6H_{11}	83.08553	1.48	12902977	1628	8	$C11H_{21}NOS$	96.4	859	874
氯苯胺灵	7.587	127.01830	C_6H_6ClN	127.01833	0.20	9390559	1634	0	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	97.9	953	976
氟乐灵	7.590	264.02240	$C_8H_5F_3N_3O_4$	264.02267	1.01	10518127	1635	0	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	96.9	855	860
氟草胺	7.612	292.05356	$C_{10}H_9F_3N_3O_4$	292.05397	1.40	11572988	1637	0	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	98.3	915	924
硫特普	7.640	293.99060	$C_6H_{16}O_5P_2S_2$	293.99089	0.98	5705056	1641	0	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	98.9	945	948
甲拌磷	7.764	75.02623	C_3H_7S	75.0263	0.89	9945770	1656	0	$C_7H_{17}O_2PS_3$	93.4	858	914
五氯苯甲醚	7.934	264.83575	C_6Cl_5O	264.83568	0.28	10759890	1677	0	$C_7H_3Cl_5O$	98.6	950	954
氯硝胺	7.936	123.99490	C_6H_3ClN	123.99485	0.35	2725458	1677	0	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$	96	886	907
阿特拉津	7.963	200.06975	$C_7H_{11}ClN_5$	200.06975	0.00	8074011	1681	67	$C_8H_{14}ClN_5$	97.5	947	948
异恶草酮	8.022	125.01531	C_7H_6Cl	125.01525	0.41	24300346	1688	0	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	95.9	84	907
特丁津	8.073	214.08533	$C_8H_{13}ClN_5$	214.0854	0.34	9737849	1694	82	$C_9H_{16}ClN_5$	98.5	969	969
二嗪酮	8.102	137.07097	$C_7H_9N_2O$	137.07094	0.22	13998989	1698	90	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	98.5	924	926
拿草特	8.113	172.95569	$C_7H_3Cl_2O$	172.95555	0.82	17602860	1699	85	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	98.2	942	944
地虫硫磷	8.148	108.98717	C_2H_6OPS	108.98715	0.17	23490821	1708	73	$C_{10}H_{15}OPS_2$	98.3	950	956
嘧霉胺	8.177	198.10248	$C_{12}H_{12}N_3$	198.10257	0.48	45520948	1715	0	$C_{12}H_{13}N_3$	94.9	918	978
氯唑磷	8.203	118.98820	$C_2H_2ClN_3O$	118.98809	0.90	9010911	1722	0	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$	98.1	905	915
乙拌磷	8.221	88.03407	C_4H_8S	88.03412	0.56	8860789	1727	0	$C_8H_{19}O_2PS_3$	97.2	921	951
百菌清	8.239	265.87787	$C_8Cl_4N_2$	265.87806	0.72	19236284	1732	0	$C_8Cl_4N_2$	97.1	966	971
蒽	8.252	178.07787	$C_{14}H_{10}$	178.0777	0.93	764555	1736	70	$C_{14}H_{10}$	97.8	909	914
野麦畏	8.287	268.03238	$C_{10}H_{16}Cl_2NOS$	268.03242	0.14	6379150	1745	80	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	97.4	896	897
驱虫特	8.386	149.02332	$C_8H_5O_3$	149.02332	0.03	5881147	1772	181	$C_{16}H_{22}O_4$	98.1	915	916
敌稗	8.464	160.97940	$C_6H_5Cl_2N$	160.97936	0.28	19471408	1793	0	$C_9H_9Cl_2NO$	98.7	955	960
甲基毒死蜱	8.514	285.92539	$C_7H_7Cl_2NO_3PS$	285.92558	0.69	20128971	1807	72	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	97.9	940	941
四氟苯菊酯	8.523	163.01637	$C_7H_3F_4$	163.01654	1.02	11807916	1809	0	$C_{15}H_{12}Cl_2F_4O_2$	97.3	897	927
农利灵	8.526	212.00269	$C_{10}H_8Cl_2N$	212.00283	0.68	3926786	1810	0	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	97.6	921	942
甲草胺	8.561	160.11224	$C_{11}H_{14}N$	160.11208	1.05	8630775	1820	74	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	92.8	849	907
甲基立枯磷	8.570	264.98505	$C_9H_{11}ClO_3PS$	264.98496	0.34	30985887	1822	74	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	97	848	848
皮蝇磷	8.643	284.93015	$C_8H_8Cl_2O_3PS$	284.93033	0.66	22859648	1843	0	$C_8H_8Cl_3O_3PS$	97.4	887	973
甲基嘧啶磷	8.682	290.07211	$C_{10}H_{17}N_3O_3PS$	290.07228	0.56	12041239	1853	79	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	98.1	913	914
杀螟松	8.726	260.01404	$C_9H_{11}NO_4PS$	260.01409	0.20	6776685	1866	0	$C_9H_{12}NO_5PS$	97.7	911	918
马拉硫磷	8.755	124.98213	$C_2H_6O_2PS$	124.98206	0.55	9227531	1874	0	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	99	953	954
利谷隆	8.786	61.05217	C_2H_7NO	61.05222	0.67	996941	1882	0	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	93.7	754	767
抑菌灵	8.801	123.01375	C_6H_5NS	123.01372	0.22	10765859	1886	71	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$	98.3	923	924

附 录 6 – 表 6（续）. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物解卷积 EI 数据 NIST 检索索引

化合物名称	RT 参考值 [min]	实测值（m/z）	NIST 分子式	NIST 理论值（m/z）	质量数误差 (ppm)	峰面积	RI 计算值	RI 差值	NIST 分子式	分数	SI	RSI
甲基五氯苯基硫	8.839	295.83633	$C_7H_3Cl_5S$	295.83631	0.08	10450278	1897	58	$C_7H_3Cl_5S$	98.1	937	954
对硫磷	8.894	96.95074	H_2O_2PS	96.95076	0.27	4484103	1913	75	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	97.9	907	912
DCPA	8.901	300.87985	$C_9H_3Cl_4O_3$	300.88013	0.93	23819724	1915	72	$C_{10}H_6Cl_4O_4$	98.5	944	947
三唑酮	8.918	208.02710	$C_9H_7ClN_3O$	208.02722	0.56	4235155	1919	77	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	97.7	896	898
9,10- 蒽醌	8.949	208.05202	$C_{14}H_8O_2$	208.05188	0.65	8399424	1928	55	$C_{14}H_8O_2$	97.5	903	919
嘧啶磷	8.956	168.05891	$C_7H_{10}N_3S$	168.05899	0.48	9261908	1930	0	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	98.4	928	945
异乐灵	9.011	238.08212	$C_{10}H_{12}N_3O_4$	238.08223	0.46	11131988	1946	0	$C_{15}H_{23}N_3O_4$	97.8	892	902
溴磷	9.027	330.87711	$C_8H_8BrClO_3PS$	330.87687	0.72	18301347	1951	68	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$	97.9	938	949
氯芬磷	9.060	266.93747	$C_8H_6Cl_2O_4P$	266.93753	0.22	423034	1960	0	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	94.6	813	831
氟虫腈	9.080	366.94272	$C_{11}H_4Cl_2F_3N_4OS$	366.94295	0.62	1478777	1966	0	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	95.6	781	781
嘧菌环胺	9.093	224.11832	$C_{14}H_{14}N_3$	224.11822	0.41	40372063	1969	0	$C_{14}H_{15}N_3$	97.3	943	971
灭草胺	9.117	132.08084	$C_9H_{10}N$	132.08078	0.50	11264282	1976	68	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	98.6	939	941
戊菌唑	9.137	158.97646	$C_7H_5Cl_2$	158.97628	1.09	18713951	1982	74	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	98.3	917	918
对甲抑菌灵	9.161	137.02948	$C_3H_{12}Cl_2F$	137.02946	0.15	13660572	1989	74	$C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S_2$	96.6	864	894
喹硫磷	9.201	146.04755	$C_8H_6N_2O$	146.04746	0.56	10014184	2000	77	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	98.4	956	959
氟菌唑	9.214	205.99829	$C_8H_4ClF_3N$	205.99789	1.96	3132804	2004	83	$C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$	96	805	806
三唑醇	9.225	112.05049	$C_4H_6N_3O$	112.05054	0.42	8170623	2008	78	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	97.9	897	897
腐霉利	9.238	96.05702	C_6H_8O	96.05697	0.58	6299842	2012	0	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	96.9	897	916
乙基溴	9.309	302.84604	$C_7H_4BrCl_2O_2S$	302.84574	0.97	10486942	2034	0	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	96.8	880	888
杀虫畏	9.342	328.92981	$C_{10}H_9Cl_3O_4P$	328.92985	0.13	8515425	2044	0	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	97.8	940	952
多效唑	9.382	125.01531	C_7H_6Cl	125.01525	0.41	7793995	2057	0	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	98.5	935	979
芬灭松	9.417	55.05417	C_4H_7	55.05423	1.11	8959158	2068	0	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	93.4	813	896
氟酰胺	9.437	173.02083	$C_8H_4F_3O$	173.02088	0.27	42560841	2074	0	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	99.5	974	976
粉唑醇	9.455	123.02410	C_7H_4FO	123.02407	0.26	9903083	2080	50	$C_{16}H_{13}F_2N_3O$	98.5	953	960
丙草胺	9.508	162.12763	$C_{11}H_{16}N$	162.12773	0.62	10905234	2096	0	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	95.3	860	902
碘硫磷	9.510	376.86569	$C_8H_8ClIO_3PS$	376.86595	0.68	21511075	2097	61	$C_8H_8Cl_2IO_3PS$	93.1	816	857
恶草酮	9.530	174.95873	$C_6H_3Cl_2NO$	174.95862	0.60	11688803	2103	0	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	98.3	916	918
乙氧氟草醚	9.554	252.03917	$C_{13}H_7F_3O_2$	252.03927	0.38	6287263	2111	85	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	95.9	824	826
磺嘧菌灵	9.576	208.14444	$C_{11}H_{18}N_3O$	208.14444	0.01	7679148	2118	0	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	98.2	911	915
腈菌唑	9.583	179.02463	$C_8H_6ClN_3$	179.02448	0.85	7298452	2120	0	$C_{15}H_{17}ClN_4$	96.1	832	891
氟硅唑	9.592	233.05919	$C_{13}H_{11}F_2Si$	233.05926	0.30	20153005	2123	73	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	90.3	871	891
三环唑	9.614	189.03554	$C_9H_7N_3S$	189.03552	0.10	3484770	2129	43	$C_9H_7N_3S$	97.1	973	981
除草醚	9.759	282.97965	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	282.97975	0.37	4113285	2175	60	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	97	915	922
虫螨磷	9.782	268.92563	$C_7H_7ClO_3PS_2$	268.92573	0.36	4905455	2182	0	$C_{11}H_{15}Cl_2O_3PS_2$	95.5	796	815
乙硫磷	9.837	230.97318	$C_5H_{12}O_2PS_3$	230.97315	0.09	17039535	2199	73	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	98.1	932	970
三唑磷	9.934	162.06630	$C_8H_8N_3O$	162.06619	0.68	4817402	2229	75	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	97.6	886	887
唑酮草酯	9.974	312.05896	$C_{13}H_9F_3N_3O_3$	312.05905	0.29	7221687	2242	0	$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$	97.9	900	922
达草灭	10.055	303.03787	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	303.03808	0.67	5679397	2267	0	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	96.9	843	845
三硫磷	10.062	156.98746	C_6H_6OPS	156.98715	1.97	11686197	2269	62	$C_{11}H_{16}ClO_2PS_3$	98.4	941	946
克瘟散	10.102	109.01067	C_6H_5S	109.01065	0.17	11653922	2282	0	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	94.3	910	920
苄呋菊酯	10.214	128.06212	$C_{10}H_8$	128.06205	0.53	3084053	2315	0	$C_{22}H_{26}O_3$	96.4	838	852
哒嗪硫磷	10.422	199.08656	$C_{12}H_{11}N_2O$	199.08659	0.13	4151296	2375	0	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	98.8	937	942
胺菊酯	10.481	164.07062	$C_9H_{10}NO_2$	164.07061	0.08	16344579	2392	0	$C_{19}H_{25}NO_4$	99.4	972	976
亚胺硫磷	10.539	160.03935	$C_9H_6NO_2$	160.0393	0.30	28822343	2408	0	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	98.4	926	986

附录 6 – 表 6（续）. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物解卷积 EI 数据 NIST 检索索引

化合物名称	RT 参考值 [min]	实测值（m/z）	NIST 分子式	NIST 理论值（m/z）	质量数误差 (ppm)	峰面积	RI 计算值	RI 差值	NIST 分子式	分数	SI	RSI
甲氧氯	10.574	227.10657	$C_{15}H_{15}O_2$	227.10666	0.39	20536768	2417	69	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	94.2	852	895
吡螨胺	10.609	171.03200	$C_6H_8N_2O_2P$	171.03179	1.22	13061973	2426	76	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	96.7	942	956
伏杀硫磷	10.852	182.00035	$C_8H_5ClNO_2$	182.00033	0.10	11687589	2490	0	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	97	922	938
吡丙醚	10.883	136.07579	$C_8H_{10}NO$	136.07569	0.73	30668503	2498	71	$C_{20}H_{19}NO_3$	97.9	940	953
对溴磷	10.885	171.00285	C_7H_8OPS	171.0028	0.32	13220533	2499	51	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$	95.6	899	913
高效氯氟氰菊酯	10.921	181.06485	$C_{13}H_9O$	181.06479	0.33	12337809	2507	85	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	98.2	925	928
定菌磷	11.064	221.07954	$C_{10}H_{11}N_3O_3$	221.07949	0.24	6802604	2540	0	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	97.6	881	923
氯苯嘧啶醇	11.177	138.99460	C_7H_4ClO	138.99452	0.57	7620002	2567	52	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	97.9	947	950
乙基谷硫磷	11.214	132.04440	C_8H_6NO	132.04439	0.10	6897902	2575	0	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2$	97.7	916	960
除虫精	11.503	183.08044	$C_{13}H_{11}O$	183.08044	0.02	14135701	2639	0	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	98.8	942	952
哒螨灵	11.578	147.11690	$C_{11}H_{15}$	147.11683	0.48	25077978	2655	0	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	98.5	938	944
氟喹唑	11.583	340.03946	$C_{16}H_8ClFN_5O$	340.03959	0.39	19132298	2656	62	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	87.6	842	941

附录 7 – 表 7. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物 PCI 确认数据（[M+]、[M+H]、[M+C_2H_5] 和 [C_3H_5]）及相关质量偏差（ppm）（若可用）

化合物名称	RT 参考值 [min]	NIST 分子式	$[M]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+H]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_2H_5]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_3H_5]^+$	质量数误差 (ppm)
苯甲醇	4.466	C_7H_8O	108.05697	0.83	109.06534	0.88	137.09664	0.19	149.09664	0.04
速灭磷	6.543	$C_7H_{13}O_6P$	224.04443		225.05280	-0.16	253.08410	-1.36	265.08410	
克草猛	6.729	$C_{10}H_{21}NOS$	203.13384		204.14221	0.68	232.17351	0.33	244.17351	
邻苯二甲酰亚胺	6.788	$C_8H_5NO_2$	147.03148		148.03986	-0.22	176.07116		188.07116	
虫螨畏	6.874	$C_7H_{13}O_5PS$	240.02158	0.06	241.02996	0.15	269.06126	-0.25	281.06126	-0.2
氯甲氧苯	6.945	$C_8H_8Cl_2O_2$	205.98959	0.5	206.99796	1.42	235.02926	-0.26	247.02926	
苯，五氯 -	7.084	C_6HCl_5	247.85154	0.21	248.85992	2.63	276.89122		288.89122	
四氯硝基苯	7.384	$C_6HCl_4NO_2$	258.87559	0.53	259.88397	0.74	287.91527		299.91527	
毒草安	7.411	$C_{11}H_{14}ClNO$	211.07584	0.39	212.08422	0.24	240.11552	0.50	252.11552	-1.15
二苯胺	7.501	$C_{12}H_{11}N$	169.08860	0.65	170.09698	0.19	198.12828	0.50	210.12828	0.57
农药草灭特	7.537	$C_{11}H_{21}NOS$	215.13384		216.14221	0.45	244.17351	0.13	256.17351	
氯苯胺灵	7.587	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	213.05511	0.21	214.06348	1.39	242.09478		254.09478	
氟乐灵	7.590	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335.10874	-0.34	336.11712	-0.14	364.14842		376.14842	
氟草胺	7.612	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335.10874	-0.34	336.11712	-0.14	364.14842		376.14842	
硫特普	7.640	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	322.02219	-0.02	323.03057	-0.46	351.06187	-0.25	363.06187	-0.04
甲拌磷	7.764	$C_7H_{17}O_2PS_3$	260.01228	-0.24	261.02066	0.10	289.05196		301.05196	
五氯苯甲醚	7.934	$C_7H_3Cl_5O$	277.86210	-0.02	278.87048	2.27	306.90178		318.90178	
氯硝胺	7.936	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$	205.96443	0.34	206.97281	0.94	235.00411		247.00411	
阿特拉津	7.963	$C_8H_{14}ClN_5$	215.09322	0.46	216.10160	0.44	244.13290	-0.01	256.13290	0.45
异恶草酮	8.022	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	239.07076		240.07913	0.11	268.11043	0.43	280.11043	-1.17
特丁津	8.073	$C_9H_{16}ClN_5$	229.10887	0.34	230.11725	0.10	258.14855	-0.37	270.14855	-0.27
二嗪酮	8.102	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304.10050	-0.09	305.10888	-0.84	333.14018	-0.37	345.14018	-0.62
拿草特	8.113	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	255.02122	0.43	256.02960	-0.02	284.06090	0.84	296.06090	-1.29
地虫硫磷	8.148	$C_{10}H_{15}OPS_2$	246.02964	-0.11	247.03802	-0.26	275.06932	-0.40	287.06932	-0.41
嘧霉胺	8.177	$C_{12}H_{13}N_3$	199.11040	0.99	200.11878	0.17	228.15008	-0.11	240.15008	-0.28

附录 7 – 表 7. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物 PCI 确认数据（[M+]、[M+H]、[M+C_2H_5] 和 [C_3H_5]）及相关质量偏差（ppm）（若可用）

化合物名称	RT 参考值 [min]	NIST 分子式	$[M]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+H]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_2H_5]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_3H_5]^+$	质量数误差 (ppm)
氯唑磷	8.203	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$	313.04113	-0.09	314.04950	-0.37	342.08080	-0.17	354.08080	-0.17
乙拌磷	8.221	$C_8H_{19}O_2PS_3$	274.02793	-0.74	275.03631	-0.28	303.06761		315.06761	
百菌清	8.239	$C_8Cl_4N_2$	263.88101	-0.22	264.88939	1.09	292.92069	-0.58	304.92069	
蒽	8.252	$C_{14}H_{10}$	178.07770	0.03	179.08608	-0.18	207.11738		219.11738	
野麦畏	8.287	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	303.00127		304.00965	-0.33	332.04095	-0.07	344.04095	
驱虫特	8.386	$C_{16}H_{22}O_4$	278.15126		279.15964	-0.06	307.19094		319.19094	
敌稗	8.464	$C_9H_9Cl_2NO$	217.00557	0.06	218.01395	0.21	246.04525	-0.82	258.04525	
甲基毒死蜱	8.514	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	320.89443	0.46	321.90281	-0.29	349.93411	-0.20	361.93411	0.03
四氟苯菊酯	8.523	$C_{15}H_{12}Cl_2F_4O_2$	370.01450	-0.04	371.02288	-0.40	399.05418	0.74	411.05418	
农利灵	8.526	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	284.99540	-0.55	286.00378	1.29	314.03508	-0.34	326.03508	
甲草胺	8.561	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269.11771	0.16	270.12608	0.20	298.15738	0.21	310.15738	
甲基立枯磷	8.570	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	299.95381		300.96218	-0.21	328.99349	-0.28	340.99349	-0.27
皮蝇磷	8.643	$C_8H_8Cl_3O_3PS$	319.89919		320.90756	0.10	348.93886	-0.27	360.93886	0.08
甲基嘧啶磷	8.682	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	305.09575	0.41	306.10413	-0.16	334.13543	0.22	346.13543	0.32
杀螟松	8.726	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.01683	0.42	278.02521	0.25	306.05651	0.30	318.05651	
马拉硫磷	8.755	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.03552		331.04389	0.02	359.07519	-0.50	371.07519	
利谷隆	8.786	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	248.01138	0.08	249.01976	0.48	277.05106		289.05106	
抑菌灵	8.801	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$	331.96175	-0.08	332.97013	0.39	361.00143		373.00143	
甲基五氯苯基硫	8.839	$C_7H_3Cl_5S$	293.83926	0.23	294.84764	1.63	322.87894	0.30	334.87894	-0.4
对硫磷	8.894	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291.03248	0.27	292.04086	0.35	320.07216		332.07216	
DCPA	8.901	$C_{10}H_6Cl_4O_4$	329.90147	0.33	330.90985	0.37	358.94115	-0.89	370.94115	
三唑酮	8.918	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	293.09256		294.10093	-0.06	322.13223	2.74	334.13223	
9,10- 蒽醌	8.949	$C_{14}H_8O_2$	208.05188	0.71	209.06026	0.86	237.09156	0.33	249.09156	
嘧啶磷	8.956	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	333.12705	0.24	334.13543	-0.34	362.16673	0.27	374.16673	-0.1
异乐灵	9.011	$C_{15}H_{23}N_3O_4$	309.16831		310.17668	0.45	338.20798		350.20798	
溴磷	9.027	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$	363.84867		364.85705	0.54	392.88835	0.33	404.88835	0.92
氯芬磷	9.060	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	357.96898		358.97736	-0.11	387.00866		399.00866	
氟虫腈	9.080	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	435.93816		436.94653	-0.10	464.97783		476.97783	
嘧菌环胺	9.093	$C_{14}H_{15}N_3$	225.12605	1.74	226.13443	0.40	254.16573	-0.07	266.16573	0.2
灭草胺	9.117	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	277.09764	0.86	278.10602	-0.23	306.13732		318.13732	
戊菌唑	9.137	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	283.06375		284.07213	-0.10	312.10343		324.10343	
对甲抑菌灵	9.161	$C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S_2$	345.97740	-1.96	346.98578	-0.07	375.01708		387.01708	
喹硫磷	9.201	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	298.05355	-0.05	299.06193	-0.10	327.09323	-0.16	339.09323	-0.31
氟菌唑	9.214	$C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$	345.08503		346.09340	-0.31	374.12470		386.12470	
三唑醇	9.225	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	295.10821		296.11658	-0.77	324.14788		336.14788	
腐霉利	9.238	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	283.01614	-0.08	284.02451	-0.17	312.05581	-0.39	324.05581	-0.16
乙基溴	9.309	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	391.87997		392.88835	0.04	420.91965	0.36	432.91965	1.75
杀虫畏	9.342	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	363.89871		364.90708	-0.21	392.93838		404.93838	
多效唑	9.382	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293.12894		294.13732	-0.13	322.16862		334.16862	
芬灭松	9.417	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	303.10525	-0.3	304.11363	1.41	332.14493	1.84	344.14493	
氟酰胺	9.437	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.11276	0.09	324.12114	-0.09	352.15244	0.03	364.15244	
粉唑醇	9.455	$C_{16}H_{13}F_2N_3O$	301.10212		302.11050	-0.37	330.14180		342.14180	

附录 7 – 表 7. Compound Discoverer 3.2 软件 QuEChERS 土壤萃取物 PCI 确认数据（[M+]、[M+H]、[M+C_2H_5] 和 [C_3H_5]）及相关质量偏差（ppm）（若可用）

化合物名称	RT 参考值 [min]	NIST 分子式	$[M]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+H]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_2H_5]^+$	质量数误差 (ppm)	$[M+C_3H_5]^+$	质量数误差 (ppm)
丙草胺	9.508	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	311.16466	-0.66	312.17303	-0.06	340.20434	0.50	352.20434	0.62
碘硫磷	9.510	$C_8H_8Cl_2IO_3PS$	411.83480		412.84318	-0.04	440.87448	-0.26	452.87448	-0.01
恶草酮	9.530	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	344.06890	0.02	345.07728	-0.12	373.10858	1.81	385.10858	
乙氧氟草醚	9.554	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	361.03232	-1.34	362.04070	-0.02	390.07200		402.07200	
磺嘧菌灵	9.576	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	316.15636	0.13	317.16474	-0.03	345.19604	-0.51	357.19604	-0.47
腈菌唑	9.583	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288.11363		289.12200	-0.26	317.15330		329.15330	
氟硅唑	9.592	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	315.09978	0.35	316.10816	0.20	344.13946	1.59	356.13946	
三环唑	9.614	$C_9H_7N_3S$	189.03552	0.96	190.04390	0.70	218.07520		230.07520	
除草醚	9.759	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	282.97975	-0.57	283.98813	-1.32	312.01943		324.01943	
虫螨磷	9.782	$C_{11}H_{15}Cl_2O_3PS_2$	359.95718	0.17	360.96556	0.28	388.99686	0.22	400.99686	-0.33
乙硫磷	9.837	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	383.98707	0.19	384.99544	0.29	413.02674		425.02674	
三唑磷	9.934	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	313.06445	-1.35	314.07283	0.18	342.10413	0.02	354.10413	
唑酮草酯	9.974	$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$	411.03588	0.16	412.04426	0.15	440.07556	2.15	452.07556	
达草灭	10.055	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	303.03808	0.52	304.04645	0.41	332.07775	-0.37	344.07775	
克瘟散	10.102	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	310.02456	-0.21	311.03294	0.33	339.06424		351.06424	
苄呋菊酯	10.214	$C_{22}H_{26}O_3$	338.18765	0.5	339.19602	0.40	367.22732		379.22732	
苄呋菊酯	10.258	$C_{22}H_{26}O_3$	338.18765	0.5	339.19602	0.40	367.22732		379.22732	
哒嗪硫磷	10.422	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	340.06412	-0.63	341.07249	-0.09	369.10379	-0.99	381.10379	
胺菊酯	10.481	$C_{19}H_{25}NO_4$	331.17781		332.18619	-0.34	360.21749		372.21749	
亚胺硫磷	10.539	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	316.99399		318.00236	-0.14	346.03366		358.03366	
甲氧氯	10.574	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	344.01321		345.02159	0.14	373.05289	0.86	385.05289	0.23
吡螨胺	10.609	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	333.16024	0.15	334.16862	0.22	362.19992	-0.37	374.19992	
伏杀硫磷	10.852	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	366.98632	-0.29	367.99469	0.32	396.02599		408.02599	
吡丙醚	10.883	$C_{20}H_{19}NO_3$	321.13595		322.14432	-0.09	350.17562		362.17562	
对溴磷	10.885	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$	409.86941		410.87778	0.22	438.90908	0.15	450.90908	
高效氯氟氰菊酯	10.921	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.10001		450.10838	-0.05	478.13968		490.13968	
定菌磷	11.064	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	373.08558	-1.03	374.09396	0.10	402.12526	0.09	414.12526	
氯苯嘧啶醇	11.177	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	330.03212	-1.22	331.04050	-0.52	359.07180		371.07180	
乙基谷硫磷	11.214	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2$	345.03652		346.04490	-0.31	374.07620		386.07620	
除虫精	11.503	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	390.07840		391.08678	0.07	419.11808		431.11808	
蝇毒磷	11.563	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$	362.01391	0.55	363.02229	0.56	391.05359	-0.88	403.05359	
哒螨灵	11.578	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	364.13706	-1.4	365.14544	0.55	393.17674		405.17674	
氟喹唑	11.583	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	375.00845		376.01682	0.86	404.04812	-0.67	416.04812	
氟菌唑	9.214	$C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$	345.08503		346.09340	-0.31	374.12470		386.12470	
三唑醇	9.225	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	295.10821		296.11658	-0.77	324.14788		336.14788	
腐霉利	9.238	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	283.01614	-0.08	284.02451	-0.17	312.05581	-0.39	324.05581	-0.16
乙基溴	9.309	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	391.87997		392.88835	0.04	420.91965	0.36	432.91965	1.75
杀虫畏	9.342	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	363.89871		364.90708	-0.21	392.93838		404.93838	
多效唑	9.382	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293.12894		294.13732	-0.13	322.16862		334.16862	
芬灭松	9.417	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	303.10525	-0.3	304.11363	1.41	332.14493	1.84	344.14493	
氟酰胺	9.437	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.11276	0.09	324.12114	-0.09	352.15244	0.03	364.15244	
粉唑醇	9.455	$C_{16}H_{13}F_2N_3O$	301.10212		302.11050	-0.37	330.14180		342.14180	

土壤和沉积物 多溴联苯的测定 高分辨气相色谱 – 高分辨质谱法

引言

本文使用高分辨双聚焦磁式质谱仪 DFS（德国，不莱梅）对土壤和沉积物中多溴联苯的含量的检测方法进行了气相色谱质谱方法开发及条件优化。多溴联苯同系物共 209 种，对 209 种化合物都进行精确的定性定量比较困难，受限于市场化的标准物质，检测的必要性和方法的复杂性，我们选择 20 个多溴联苯单体进行检测，采用同位素稀释法二级内标法定量。净化方式选择多层硅胶柱净化。色谱柱选择：30m（柱长）*0.25um（内径）*0.1um（膜厚），进样方式采用脉冲不分流进样（Surge Splitless），质谱分辨率 R 5000（10% 峰谷定义）。

实验表明：高分辨双聚焦磁质谱 DFS 完全适合土壤和沉积物中的多溴联苯的分析，结合同位素的二级内标法，能够带来准确的样品数据和低含量多溴联苯的准确检出。

注意事项：

1. 低溴联苯（1-3 溴），由于化合物蒸气压低，容易在样品浓缩时损失，适当的降低旋转蒸发的水浴温度和适当升高真空度，有利于提高地溴代化合物的回收率的提高。

2. 高溴联苯（8-10 溴），由于高溴代化合物容易脱溴，所以采用脉冲不分流进样模式和选择 0.1um 膜厚的色谱柱。由于高溴化合物的质量数较大，参考物质的消耗较快，建议使用高沸点 PFK，如果受条件限制，只能使用低沸点 PFK，要注意摸索 PFK 的添加量和锁定时长的管理。FC43 受限于高端质量数，不能使用。

3. 高溴联苯（8-10 溴），由于高溴代化合物容易脱溴，Cs 系列的校准频次高于二噁英检测，需要经常使用 Cs3 来确认 Response 是否有效。

多溴联苯简介

多溴联苯（PBBs）是一类以联苯为原料在催化剂的作用下，经 Friedel-Crafts 反应溴化合成的溴代联苯同系物，分子结构式见图 1。多溴联苯的分子式为 C12H(10-X-Y)Br(X+Y)，其中 0X，Y5，多溴联苯共有 209 种异构体，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）按分子中溴原子数或溴取代位置的不同，分别以 PBB-1、PBB-2、PBB-3……PBB-209 进行命名。这类化合物并不由自然界产生，其中的一部分异构体被人工合成并被作为添加型阻燃剂用于纺织、电子电气等产品的阻燃中，商品化的多溴联苯均为混合物，因其生产过程为联苯的溴化，所以理论上 209 种异构体均有可能出现在商品多溴联苯中。

PBBs 的存在状态是固体，随着溴原子取代数目增加蒸气压逐渐降低。PBBs 不溶于水，溶于脂肪，溶于各类有机溶剂，且随着溴原子取代数目增加溶解度逐渐降低。这类化合物相对稳定，具有一定的化学惰性，高溴代的多溴联苯在紫外线的照射下会发生光降解脱溴。

PBBs 的存在状态是固体，随着溴原子取代数目增加蒸气压逐渐降低。PBBs 不溶于水，溶于脂肪，溶于各类有机溶剂，且随着溴原子取代数目增加溶解度逐渐降低。这类化合物相对稳定，具有一定的化学惰性，高溴代的多溴联苯在紫外线的照射下会发生光降解脱溴。

实验部分

实验仪器：

DFS 高分辨双聚磁式质谱仪

Thermo Scientifc TRACE™1310

试剂与材料

色谱柱：30*0.25mm*0.10um，固定相为 5% 苯基 -95% 甲基聚硅氧烷

试剂：硅胶：Silica gel 60（0.063-0.100mm） 硅藻土：Thermo scientific，P/N 062819

丙酮：农残级；正己烷：农残级；壬烷：农残级；

无水硫酸钠：优级纯；浓硫酸：优级纯；氢氧化钠：优级纯；

全氟代煤油（PFK）：纯度 98%，高沸点

标准品：MBB-MXA（含 13C-BB-52、13C-BB-153、13C-BB-194、13C-BB-209 混标）1.2ml，WellingtonMB-D E-MXFR（含 13C-BDE-77、13C- BDE-138 混标）1.2 ml， wellington， 2000ng/ml 20 种多溴联苯单标，BB-1 ~ BB-209，50±2.5ug/ml，纯度 > 98%

工作曲线制备

使用液：

物质名称	母液类型 / 浓度（ug/ml）	配置方式
BB-1 BB-2 BB-9 BB-10 BB-15 BB-30	单标 /50	稀释 50 倍，配置混标，浓度为 1000ng/ml；
BB-49、BB-52、BB-77、BB-101、BB-103、BB-153、BB-154、BB-156、 BB-169、BB-180、BB-194、BB-205	单标 /50	稀释 25 倍，配置混标，浓度为 2000ng/ml
BB-206 BB-209	单标 /50	稀释 10 倍，配置混标，浓度为 5000ng/ml；

工作曲线配置：使用液配置工作曲线溶液，MBB-MXA 净化内标浓度 50 ~ 250ng/ml，MBDE-MXFR 上机标浓度 50ng/ml，5 个点 CS1-CS5，浓度如下：

工作曲线：CS1-CS5 上机测试，通过 TargetQuan 数据处理软件处理，得到 5 点的 RRF 曲线。

标准溶液编号		浓度（ng/ml）				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
未标记化合物	BB-1	10	25	50	100	200
	BB-2	10	25	50	100	200
	BB-9	10	25	50	100	200
	BB-10	10	25	50	100	200
	BB-15	10	25	50	100	200
	BB-30	10	25	50	100	200
	BB-49	20	50	100	200	400
	BB-52	20	50	100	200	400
	BB-77	20	50	100	200	400
	BB-101	20	50	100	200	400
	BB-103	20	50	100	200	400
	BB-153	20	50	100	200	400
	BB-154	20	50	100	200	400
	BB-156	20	50	100	200	400
	BB-169	20	50	100	200	400
	BB-180	20	50	100	200	400
	BB-194	20	50	100	200	400
	BB-205	20	50	100	200	400
	BB-206	50	125	250	500	1000
	BB-209	50	125	250	500	1000

样品前处理

预处理：土壤避光风干，研磨过 10 目 /60 目筛，10 目样品测干物质，60 目样品测多溴联苯，具体见标准征求意见稿。

提取：称取 10g 的 60 目风干土，取适量硅藻土混合均匀加入萃取池，加入 MBB-MXA 稀释 10 倍使用液 10ul，以 10% 的丙酮 / 正己烷溶液为提取剂，ASE350 提取，提取温度 100℃， 静态提取 5min，循环 3 次。

净化：提取液水浴 40℃旋蒸浓缩至 2-3ml 待净化，净化住规格为（自上而下）：5g 无水硫酸钠：2g 中硅：10g 硫酸硅胶（44%）：2g 中硅：5g 氢氧化钠碱硅（33%）：3g 中硅：3g 无水硫酸钠，100ml 正己烷预淋洗，浓缩液转至净化柱，120ml 洗脱，收集洗脱液旋蒸浓缩至 2ml。

氮吹加标：2ml 浓缩液氮吹转移至全回收进样小瓶，加入 10ul 的 MBDE-MXFR10 倍稀释液，壬烷定容至 50ul。

仪器条件

气相色谱条件：100℃保持 5min，以 10℃ /min 升至 325℃保持 10min

进样方式：不分流脉冲进样；进样口温度：280℃；进样量：1.0μL；

载气：高纯氦气，流量：1.2ml/min；传输线温度：280℃。

质谱条件：离子源温度：280℃；电子能量 45eV；

数据采集方式：选择离子扫描（SIM）；动态分辨率≥5000。

表 1 各种目标物及 7 种同位素内标定性定量离子、离子丰度比

化合物	化学式	化合物代号	定性离子（m/z）	定量离子（m/z）	理论离子丰度比
一溴联苯	$C_{12}H_9Br$	BB-1	233.9867	231.9887	0.99
		BB-2			
二溴联苯	$C_{12}H_8Br_2$	BB-9	309.8992	311.8972	0.51
		BB-10			
		BB-15			
三溴联苯	$C_{12}H_7Br_3$	BB-30	391.8057	389.8077	0.98
四溴联苯	$C_{12}H_6Br_4$	BB-49	467.7182	469.7162	0.68
		BB-52			
		BB-77			
五溴联苯	$C_{12}H_5Br_5$	BB-101	549.6249	547.6266	0.98
		BB-103			
六溴联苯	$C_{12}H_4Br_6$	BB-153	625.5171	627.5351	0.76
		BB-154			
		BB-156			
		BB-169			
七溴联苯	$C_{12}H_3Br_7$	BB-180	707.4436	705.4456	0.98
八溴联苯	$C_{12}H_2Br_8$	BB-194	783.3561	785.3541	0.82
		BB-205			
九溴联苯	$C_{12}H_1Br_9$	BB-206	865.2625	863.2645	0.98
十溴联苯	$C_{12}Br_{10}$	BB-209	941.1750	943.1730	0.85
13C-BB-52	$^{13}C_{12}H_6Br_4$		479.7584	481.7564	0.68
13C-BB-153	$^{13}C_{12}H_4Br_6$	净化内标	637.5774	639.5754	0.76
13C-BB-194	$^{13}C_{12}H_2Br$		795.3963	797.3934	0.82
13C-BB-209	$^{13}C_{12}Br_{10}$		953.2153	955.2133	0.85
13C-BDE-77	$^{13}C_{12}H_6BrO$	上机内标	495.7533	497.7513	0.70
13C-BDE-138	$^{13}C_{12}H_4BrO$		653.5723	655.5703	0.77

定量计算

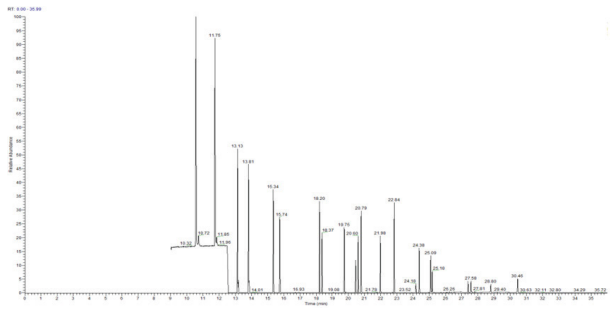
采用选择离子扫描（SIM），同位素稀释法进行定量，section 划分、依赖关系、保留时间如表 2 所示：

Section	锁定质量数	化合物代号	保留时间（min）	内标
1	Lock：218.98508	BB-1	10.56	^{13}C-BB-52
	Cali：242.98508	BB-2	11.75	
2	Lock：292.98190	BB-9	13.81	
	Cali：404.97550	BB-10	13.13	
3	Lock：442.97230	BB-15	15.34	
	Cali：530.96590	BB-30	15.74	
		BB-49	18.37	
		BB-52	18.21	
		BB-77	20.79	
		^{13}C-BB-52	18.20	
		^{13}C-BDE-77	20.45	
		BB-101	20.60	^{13}C-BDE-77
		BB-103	19.75	-
4	Lock：616.96272	BB-153	22.84	^{13}C-BB-153
	Cali：704.44360	BB-154	21.98	
		BB-156	24.38	
		BB-169	25.08	
		BB-180	28.18	

		13C-BB-153	22.83	^{13}C-BDE-77
		13C-BDE-138	24.18	-
5	Lock：754.95314	BB-194	27.40	^{13}C-BB-194
	Cali：892.94356	BB-205	27.58	
		13C-BB-194	27.39	^{13}C-BDE-138
		BB-206	28.80	^{13}C-BB-209
		BB-209	30.46	
		^{13}C-BB-209	30.45	^{13}C-BDE-138

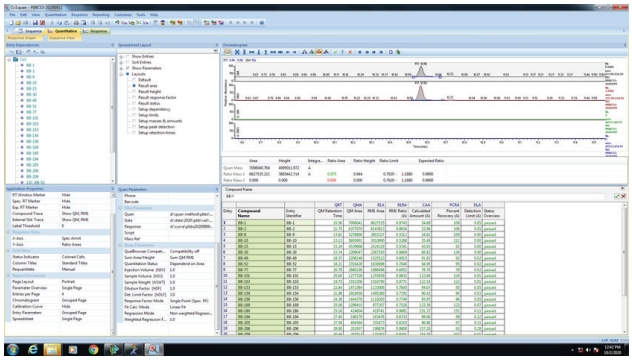
结果与讨论

标准品 TIC 图



图一，BB1 ~ BB209 浓度 50-250ng/ml

TargetQuanX 数据处理软件



相对响应因子及 RSD

5 点校准曲线各点的相对相应因子差异较大，19 种目标物的相对响应因子在 0.7-7.0，另外 1 种 BB-180（七溴代联苯）响应较小，在 0.5 以下，一溴到八溴联苯的相对响应因子的相对标准偏差在 10% 以内，高溴代的相对标准偏差较大。4 种净化内标中 13C-BB-194、13C-BB-209 响应都较低，其中 13C-BB-209 表现为从 CS1 ~ CS5 响应升高，且稳定性差， 相对标准偏差在 20% 以上，该结果与高溴代联苯受热易脱溴性质一致。

实际样品测定

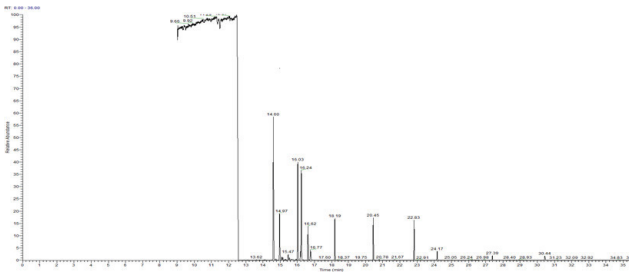


图 2 实际样品

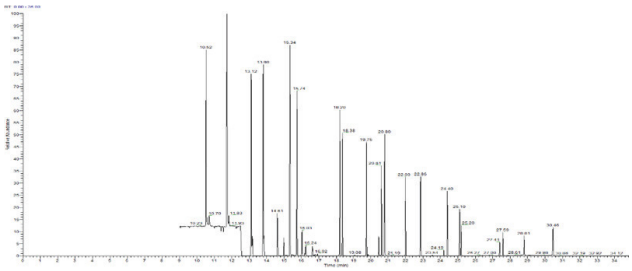


图 3 样品加标

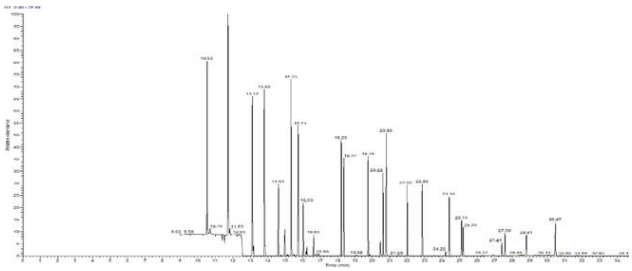


图 4 加标平行

取 3 份土壤样品进行实际样品、样品加标、加标平行样测定，样品的净化内标 13C-BB-209 回收率在 81-178%，波动较大，另外 3 种回收率在 60-100% 之间。加标回收率情况除一溴代联苯的加标回收率偏低在 50% 以下，其他目标物结果良好，造成一溴代加标回收率低可能原因：1 是前处理过程中未避光；2 是浓缩温度过高、旋蒸速度过快。

本文的前处理方法和仪器方法中的部分，参考《土壤和沉积物多溴联苯的测定高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法（征求意见稿）》及其编制说明。

C-MS/MS 结合加速溶剂萃取仪（ASE）测定土壤中半挥发性有机物（SVOC）含量

前言

半挥发性有机污染物（SVOCs）是指沸点在 170~350 ℃、蒸汽压在 13.3~10^{-5} Pa 的有机物。主要包括二噁英类、多环芳烃、有机农药类、氯代苯类、多氯联苯类、吡啶类、喹啉类、硝基苯类、领苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类、苯酚类、多氯萘类和多溴联苯类等化合物。其中既含有环保经典名著《寂静的春天》中导致“万鸟齐喑”的滴滴涕等首批被列入斯德哥尔摩公约控制的“Dirtydozen”的多种有机氯农药，还包括 1999 年曾在欧洲引起鸡肉污染事件轩然大波、直接导致比利时内阁集体下台的二噁英类。

由于 SVOCs 涵盖化合物种类繁多，环境中被广泛检出，截止目前，大多关于 SVOCs 的研究或标准法规，多是集中在土壤、水等环境领域中。而气质联用技术则是半挥发性有机物的通用分析方法。美国 EPA 很多系列方法中均有一个 GC/MS 分析挥发性有机物和半挥发性有机物的方法，例如，525 和 524 分别是分析饮用水清洁水中半挥发性有机物和挥发性有机物，625 和 624 分别是分析地表水和污水中半挥发性有机物和挥发性有机物。EPA8270d 是 2007 最新版的土壤、沉积物和固体废物中半挥发性有机物的分析方法，其目标物包括美国《资源保护及恢复法》RCRA 中 241 种半挥发性有机毒物的分析。而在国内的众多分析标准中，也对水质、土壤、空气等领域的 SVOC 有限量要求，如《GB5749-2006 生活饮用水卫生标准》即有 20 多项 SVOC 项目，最低含量要求达 0.01 μg/L（苯并 [a] 芘）；《GB15618 农用地土壤环境质量标准（征求意见稿 - 替代 GB15618-1995)》中也涉及到六六六、滴滴涕、苯并 [a] 芘、邻苯二甲酸酯等 SVOC 的限量要求；《GBT 18883-2002 室内空气质量标准》也规定了苯并 [a] 芘得限量要求。针对这些限量要求，国内外均有众多的标准方法来检测这些化合物，我国最新发布的《HJ834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定气相色谱 - 质谱法（发布稿）》中，则详细介绍了 70 种 SVOCs 的测定方法及方法学参数要求。

本文利用加速溶剂萃取仪土壤样品进行萃取，串级质谱 TSQ8000 Evo T-SRM 分析技术，建立了多种 SVOCs 同时分析的方法，操作方便快捷，灵敏度高，充分体现了赛默飞串级质谱测定复杂基质样品时完美的抗干扰能力。

1. 实验部分

1.1 仪器

质谱仪：TSQ 8000 Evo（赛默飞世尔科技，美国）；

气相色谱仪：Trace 1310 GC 配 AI 1310 自动进样器（赛默飞世尔科技，美国）；

色谱柱：毛细管色谱柱 TG-5SIL MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm；赛默飞世尔科技，美国）；加速溶剂萃取仪：DIONEX ASE-350（赛默飞世尔科技，美国）；

1.2 分析条件

ASE 条件：

溶剂：丙酮：正己烷（1：1）温度：100 ℃

循环次数：3 次

静态萃取时间：10 min

压 力 ：1500 psi GC-MS/MS 条件：

进样口温度：270 ℃

进样方式：脉冲不分流进样（1.5 min）

柱温程序：40 ℃（1.5 min）_25 ℃ /min_90 ℃（1.5 min）_25 ℃ /min_180 ℃ _5 ℃ /min_280 ℃ _10 ℃ /min_300 ℃(5 min）恒流：1.2 mL/min

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：300 ℃ 传输线温度：250 ℃

采集方式：T-SRM，化合物保留时间及特征离子信息如表 1 所示。

1.3 样品处理

将土壤样品冷冻干燥，粉碎、过筛，秤取 10 g 样品放入 ASE 样品池内进行萃取：加热 5 min，静态萃取 10 min，吹扫 120 s，循环 3 次，收集全部萃取液。然后通过旋转蒸发仪进行浓缩，定容至 10 mL，用 0.2 μm 滤膜过滤后进样分析。

表 1. 组分名称、保留时间及特征离子

Compound Name	RT	Quan Ion		CE	Qual Ion 1		CE	Qual Ion 2		CE
Phenol	5.54	93.6	39.0	28	93.6	65.0	16	93.6	66.1	10
Aniline	5.56	93.0	65.0	20	93.0	65.8	12	93.0	92.0	14
Bis(2-chloroethyl)ether	5.66	94.9	27.1	22	93.0	63.0	6	94.9	65.0	6
2-Chlorophenol	5.74	129.9	62.9	26	128.0	62.9	24	128.0	64.2	16
1,3-Dichlorobenzene	5.95	147.9	74.7	26	146.0	74.7	26	146.0	111.0	14
1,4-Dichlorobenzene	6.03	147.9	74.7	28	146.0	74.6	26	146.0	111.0	14
1,2-Dichlorobenzene	6.30	147.9	74.7	26	146.0	74.7	26	146.0	111.0	14
2-methylphenol	6.44	108.1	107.1	15	79.1	77.1	10	107.1	77.1	15
bis(2-chloro-1-methylethyl)ether	6.48	121.1	45.1	5	41.1	39.1	10	45.1	43.1	15
N-Nitroso-di-n-propylamine	6.65	113.1	71.1	10	70.1	41.0	12	70.1	42.7	6
4-methylphenol	6.66	108.1	107.1	15	77.1	51.1	15	107.1	77.1	15
Hexachloroethane	6.73	200.9	163.9	14	117.0	81.9	28	200.9	165.8	14
Nitrobenzene	6.85	123.1	51.0	28	77.0	50.9	12	123.1	77.0	12
Isophorone	7.17	138.1	82.0	8	82.1	39.0	12	82.1	54.1	6
2-Nitrophenol	7.29	139.1	65.0	20	139.1	81.0	12	139.1	109.0	8
2,4-Dimethylphenol	7.36	122.1	77.0	26	107.1	77.0	14	122.1	107.0	12
Bis(2-chloroethoxy) methane	7.48	123.0	63.0	10	93.0	63.0	6	94.9	65.0	6
2,4-Dichlorophenol	7.59	163.9	63.0	26	162.0	62.9	26	162.0	98.0	14

2. 结果讨论

2.1 色谱图

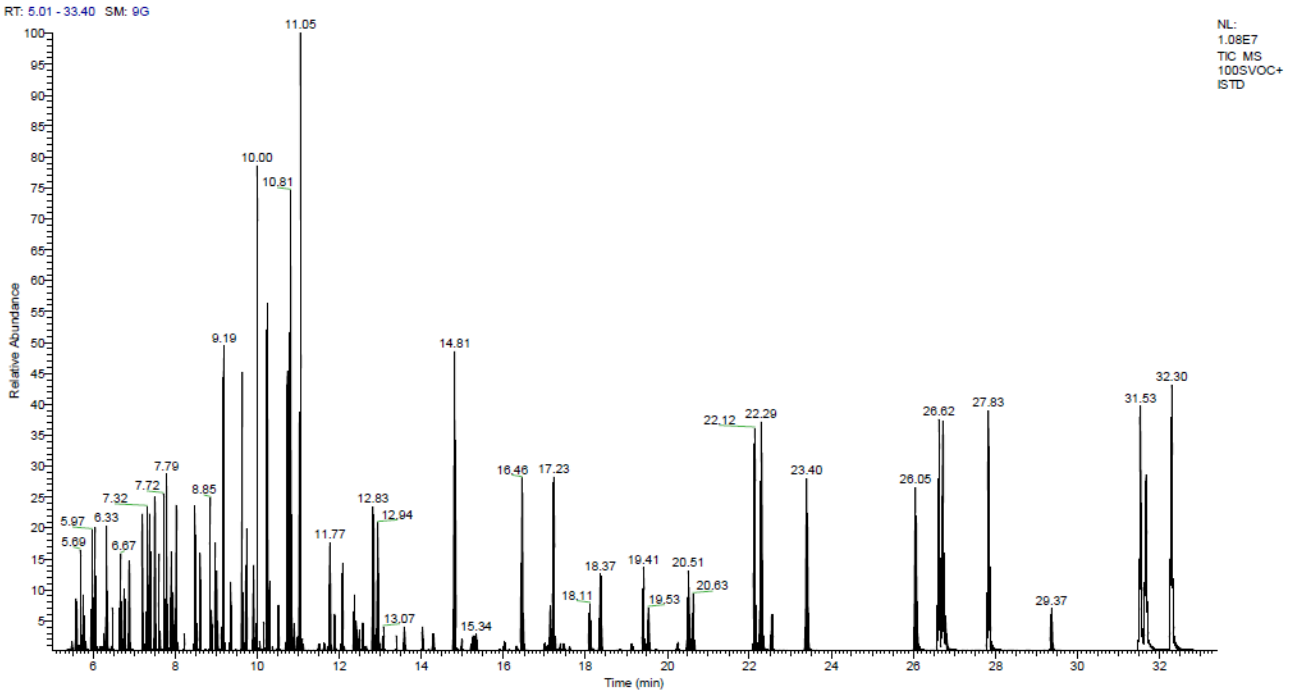
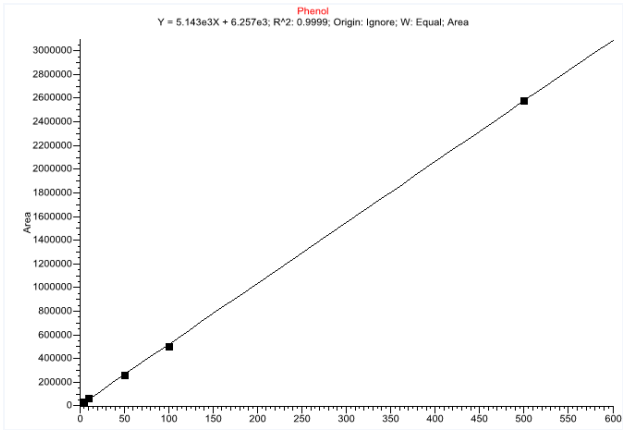


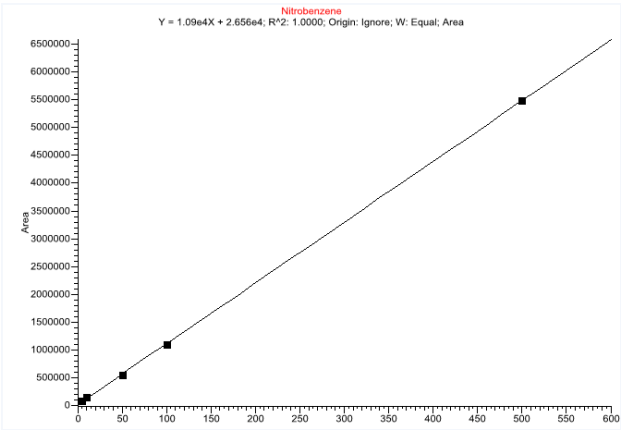
图 1. 101 种 SVOCs 标准品溶液 T-SRM 色谱图

2.2 标准曲线、重复性和检出限

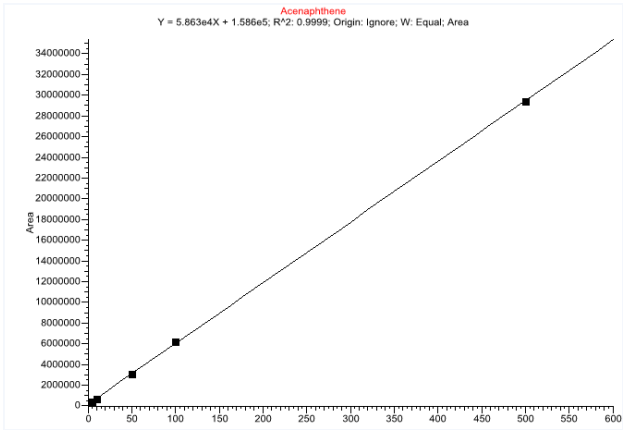
利用基质加标法配制浓度为 5、10、50、100、500 μg/L 的 SVOCs 混合标准溶液。以 T-SRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分化合物标准曲线见图 2，检出限按照 3 倍信噪比计算，峰面积的重复性以 5 μg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其峰面积的相对标准偏差（RSD%）。化合物标准曲线的相关系数（R^2）、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 见表 2。



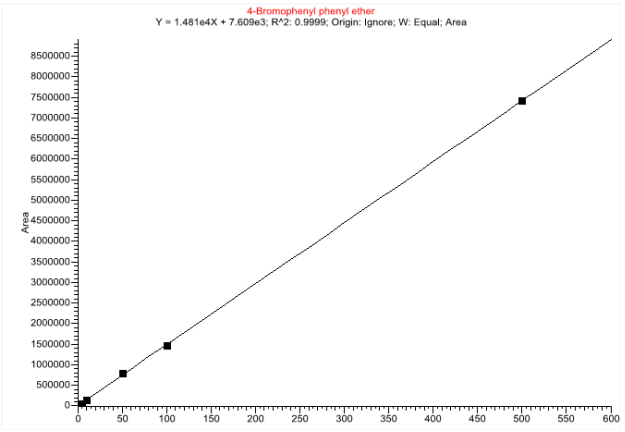
Phenol



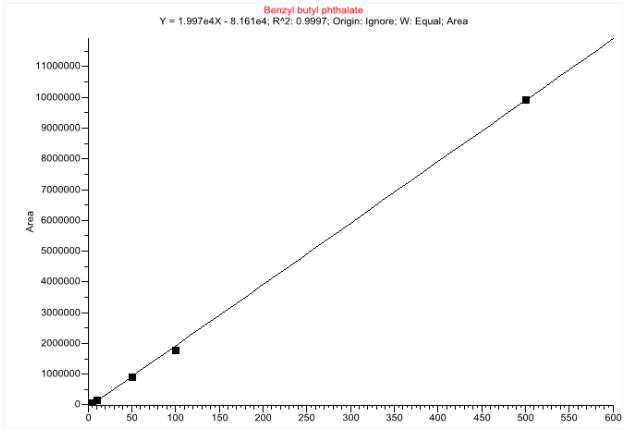
Nitrobenzene



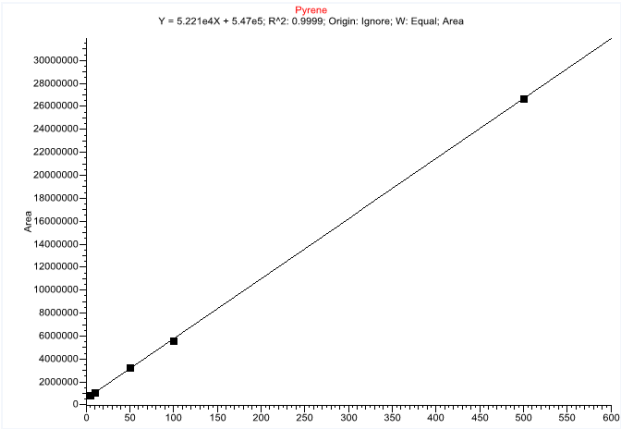
Acenaphthene



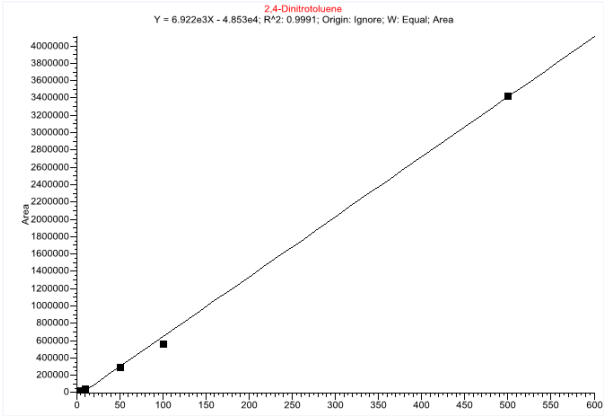
4-Bromophenyl phenyl ether



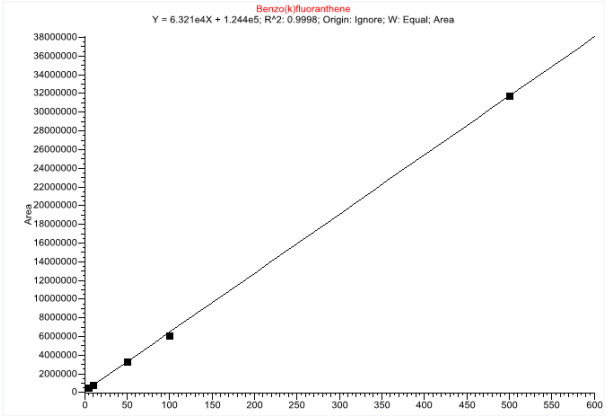
Benzyl butyl phthalate



Pyrene



2,4-Dinitrotoluene



Benzo(k)fluoranthene

图 2. 部分化合物标准曲线

表 2. 各物质最低检出限（LOD，μg/L）、峰面积的 RSD（n=6）、标准曲线相关系数及回收率

化合物	检出限	RSD%	R^2	平均回收率 %
Phenol	0.06	4.46	0.9999	81.6
Bis(2-chloroethyl)ether	0.01	4.34	1.0000	91.9
2-Chlorophenol	0.01	10.62	1.0000	85.9
1,3-Dichlorobenzene	0.01	6.82	0.9999	96.3
1,4-Dichlorobenzene	0.01	3.40	1.0000	97.2
1,2-Dichlorobenzene	0.01	5.92	0.9999	93.4
Hexachloroethane	0.01	6.37	1.0000	97.3
Nitrobenzene	0.12	10.01	0.9999	88.1
Isophorone	0.03	8.78	1.0000	91.0
2-Nitrophenol	0.01	9.70	0.9999	74.8
2,4-Dimethylphenol	0.04	10.84	0.9999	92.8
Bis(2-chloroethoxy) methane	0.01	3.46	0.9999	87.9
2,4-Dichlorophenol	0.01	7.04	1.0000	90.1
1,2,4-Trichlorobenzene	0.01	7.97	1.0000	105.6
Naphthalene	0.01	4.59	0.9999	105.5
4-Chloroaniline	0.02	7.62	0.9998	88.0
Hexachlorobutadiene	0.01	3.99	0.9998	114.8
4-Chloro-3-methylphenol	0.01	8.05	1.0000	84.7
Hexachlorocyclopentadiene	0.01	3.55	0.9992	86.8
2,4,6-Trichlorophenol	0.01	8.09	0.9995	86.3
2,4,5-Trichlorophenol	0.01	5.05	0.9998	85.5
2-Chloronaphthalene	0.01	8.38	0.9997	126.0
2-Nitroaniline	0.03	11.63	0.9998	77.8
Dimethylphthalate	0.01	5.85	1.0000	116.5
2,6-Dinitrotoluene	0.01	9.40	0.9992	76.7
Acenaphthylene	0.02	10.24	1.0000	107.7
3-Nitroaniline	0.01	8.43	0.9991	75.8
Acenaphthene	0.01	7.64	1.0000	109.9
4-Nitrophenol	0.01	5.13	0.9995	72.7
Dibenzofuran	0.01	5.96	0.9999	106.1
2,4-Dinitrotoluene	0.03	9.94	0.9999	79.3
Diethylphthalate	0.01	8.40	0.9998	98.4
Fluorene	0.01	5.81	1.0000	109.0
4-Bromophenyl phenyl ether	0.01	9.19	1.0000	114.1
Hexachlorobenzene	0.01	7.08	1.0000	135.5
Phenanthrene	0.01	4.14	0.9999	99.7
Anthracene	0.03	8.71	1.0000	100.6
Di-n-butylphthalate	0.01	7.23	0.9998	87.2
Fluoranthene	0.01	3.20	0.9999	103.7
Pyrene	0.01	2.41	0.9998	118.0
Benzyl butyl phthalate	0.04	9.25	0.9999	84.3
Benzo(a)anthracene	0.01	4.73	0.9998	102.8
Chrysene	0.03	4.04	0.9997	105.5
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	0.01	5.54	0.9996	95.3
Di-n-octyl phthalate	0.05	6.42	0.9998	87.3
Benzo(b)fluoranthene	0.01	5.70	0.9999	114.7
Benzo(k)fluoranthene	0.02	7.31	0.9997	121.2

化合物	检出限	RSD%	R^2	平均回收率 %
Benzo(a)pyrene	0.02	5.01	0.9998	113.5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.02	7.87	0.9992	105.1
Dibenzo(a,h)anthracene	0.02	6.52	0.9992	100.3

2.3 回收率

在 10 g 土壤中加入 SVOCs 混标 1 μg，平行三份，放入 ASE 样品池中进行萃取，经过浓缩，最终定容至 10 mL，得到理论浓度值为 100 μg/L 的溶液，进样测定其浓度，计算三份回收率的平均值，如表 2 所示。

3. 结论

采用赛默飞世尔科技三重四极杆气质联用仪 TSQ8000 Evo 结合加速溶剂萃取仪 DIONEX ASE-350 建立了测定土壤样品中 110 种半挥发性有机物（SVOC）的方法，该方法操作简单，重现性好，回收率高，最低检出限均小于 0.1 μg/L，完全能够满足对土壤中 SVOC 的检测要求。采用全自动加速溶剂萃取的前处理方法可以有效节省时间；通过串级质谱 T-SRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。

裂解 – 气质联用技术测试环境中的微塑料

引言

微塑料（Microplastics，MPs）是近年来环境领域新兴污染物研究的热点。与较大的塑料颗粒相比，微塑料更易转移和扩散。微塑料现在被公认为存在于环境中，包括雨水、生活污水、海洋湖泊及沉积物、甚至饮用水中，在鱼类和鸟类等生物体内也有发现。更重要的是，人类也可以通过呼吸和食物链摄入微塑料。科学研究表明，微塑料可能会引起生物体氧化应激、细胞毒性和慢性炎症，增加罹患癌症的风险。

2004 年，英国普利茅斯大学的汤普森等人在《科学》杂志上发表了关于海洋水体和沉积物中塑料碎片的论文，首次提出了“微塑料”的概念，现在学术界对于微塑料的尺寸还没有确定的定义，通常认为粒径小于 5mm 的塑料颗粒为微塑料。

微塑料的来源非常广泛，汽车轮胎的磨损产生的碎片、我们穿的衣服（合成材料，比如尼龙）、废弃的外卖包装、玩具，甚至是牙膏、洗面奶、湿巾等等，都是微塑料的产生源头。在物理、化学和生物等因素的作用下，塑料垃圾可进一步分解成细小碎片。

环境中的微塑料很容易被处于食物链底端的生物吃掉，食物链底端的生物会被上层动物吃掉，而食物链顶端的生物是人类，人类在富集的作用下，会累积大量的微塑料在体内，这些难以消化的小颗粒对人体会产生难以预计的危害。微塑料中存在大量的工业添加剂如增塑剂、染料、阻燃剂等，由于其较大的比表面积，会导致这些工业添加剂在环境及生物体内被释放出来。同时，比表面积大、不规则或多孔的特性导致微塑料具有吸附重金属、持久性有机污染物的特性。因此，微塑料释放的污染物危害可能远大于微塑料本身。

2015 年召开的第二届联合国环境大会将微塑料污染列入环境与生态科学研究领域的第二大科学问题，并将其与全球气候变化、臭氧耗竭和海洋酸化并列为重大全球环境问题。作为世界上最大的塑料生产国和消耗国，我国微塑料污染防治形势严峻。

方法原理

通过特定的前处理分离手段，首先分离出水和土壤中的微塑料，然后通过热裂解气质联用仪来定性定量测试微塑料的不同成分。不同塑料的化学组成和结构有着明显的差异，其在高温裂解条件下会产生相应的特征热裂解产物。利用高温裂解产生的特征碎片信息经色谱分离和质谱鉴定，能够有效鉴别塑料成分和进行定量测定。

仪器

Thermo Scienti c ISQ 7000 气相色谱质谱联用仪

Frontier Lab EGA/PY-3030D 热裂解仪，配备 Auto-Shot Sampler（AS-1020E）自动进样器

热裂解条件

热裂解仪采用 Single-Shot Analysis 测试模式，裂解炉温设置为 600℃，样品在 600℃下瞬间裂解。

气质联用仪条件

色谱柱：TG-5SilMS，30 m×0.25 mm ID ×0.25 μm 毛细管柱（Thermo Scientic, P/N: 26096-1420）；

柱温：60℃，保持 1 min，20℃ /min 升温至 300℃，保持 7min；

进样模式：分流进样，分流比 50:1，进样口温度：300℃；

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.2 mL/min；

质谱：EI 源，传输线温度：300℃，离子源温度：300℃；扫描模式：Full Scan，采集范围：33-500m/z。

标准品准备

本方法选择 4 种塑料标准物质聚乙烯（PE，CAS：9002-88-4）、聚丙烯（PP，CAS：9003-07-0）、聚苯乙烯（PS，CAS：9003-53-6）聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET，CAS：25038-59-9）进行分析，塑料标品经过液氮粉碎机粉碎，并使用 5mm 孔径筛网过筛，备用。

备注：此方法可作为多种微塑料成分分析的参考方法，不仅限于这 4 种微塑料的分析。

样品制备

1、样品制备

准备若干纯水和空白土壤，把过筛的微塑料标准品颗粒按照一定比例混入纯水和空白土壤中，并混合均匀，制成水中微塑料样品和土壤中微塑料样品。

2、分离和富集

2.1 水样：

取 100mL 水样，使用滤膜抽滤收集微塑料样品。滤膜采用非塑料材质的玻璃纤维滤膜（滤膜孔径 1 m），收集滤膜，晾干备用。如果是实际环境水样，可从大到小逐步采用不同孔径的滤膜过滤，防止滤膜堵塞。

2.2 土样：

采用密度分离法分离土壤中的微塑料样品。

密度分离法指的是利用塑料制品的密度与环境样品不同，而将微塑料分离出来。一般塑料制品的密度为 0.8 ~ 1.6g/cm^3，而土壤或沉积物的密度一般都大于 2.3g/cm^3，在不同密度的溶液中，微塑料与环境样品得以分离。可利用 $ZnCl_2$（1.8-2.0g/cm^3）水溶液分离塑料样品与土壤基质。

取 1-5g 土壤样品，倒入装有氯化锌溶液的烧杯中，然后超声震荡，静止后收集上层清液，必要时再经过 1-2 次氯化锌溶液分离。收集到的上层清液经过玻璃纤维滤膜过滤，收集滤膜，晾干备用。（实际环境土样，可从大到小逐步采用不同孔径的滤膜过滤，防止滤膜堵塞。）

3、净化和消除干扰

收集 2 中过滤后的滤膜，放入双氧水（30%）中进行消解，在 60℃水浴加热下 12-24h，去除环境干扰成分（主要为有机质）。

收集溶液，使用玻璃纤维滤膜再过滤一次，收集滤膜，晾干备用。

4、样品收集

把 3 中收集的滤膜放入复合有机溶剂中，可使用超声的方式，震荡、溶解或者洗下滤膜上的微塑料，收集溶液，浓缩至 50-100 μL，待测。

结果与讨论

1. 微塑料定性分析

将浓缩后的微塑料溶液转移至热裂解样品杯中，低温烘干有机溶剂，然后上机测试。得到不同微塑料热裂解气质联用谱图。

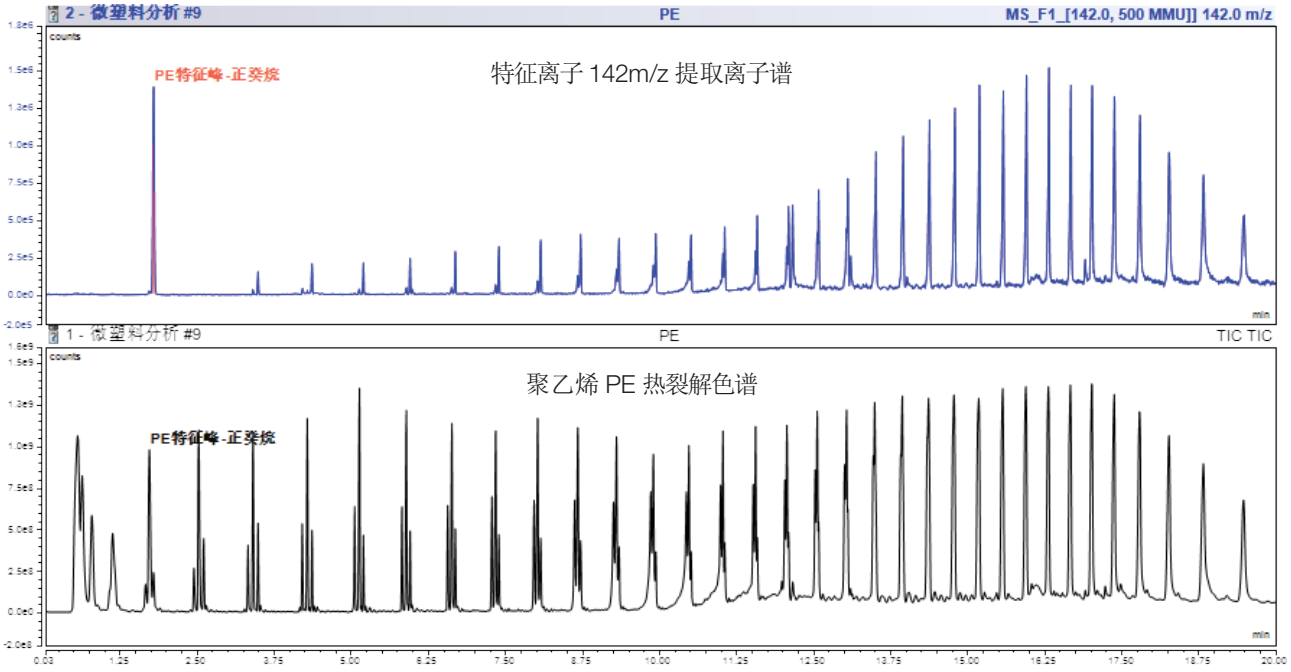


图 1 聚乙烯 PE 热裂解色谱图、特征离子 142m/z 提取离子谱图

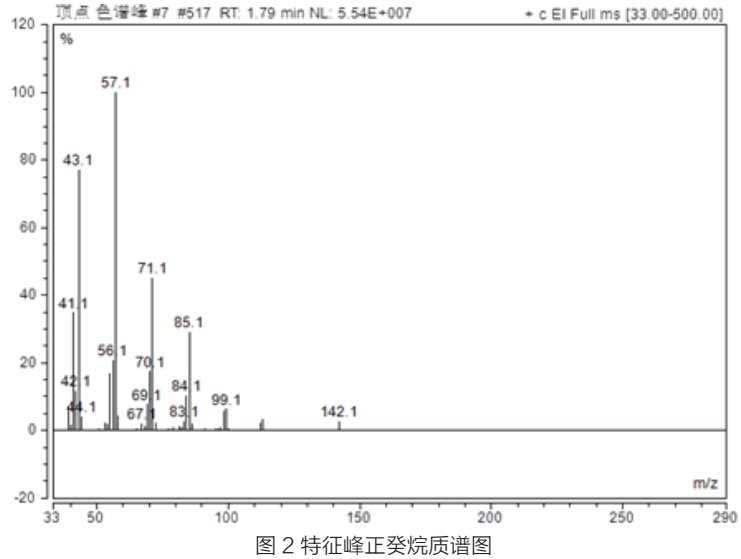


图 2 特征峰正癸烷质谱图

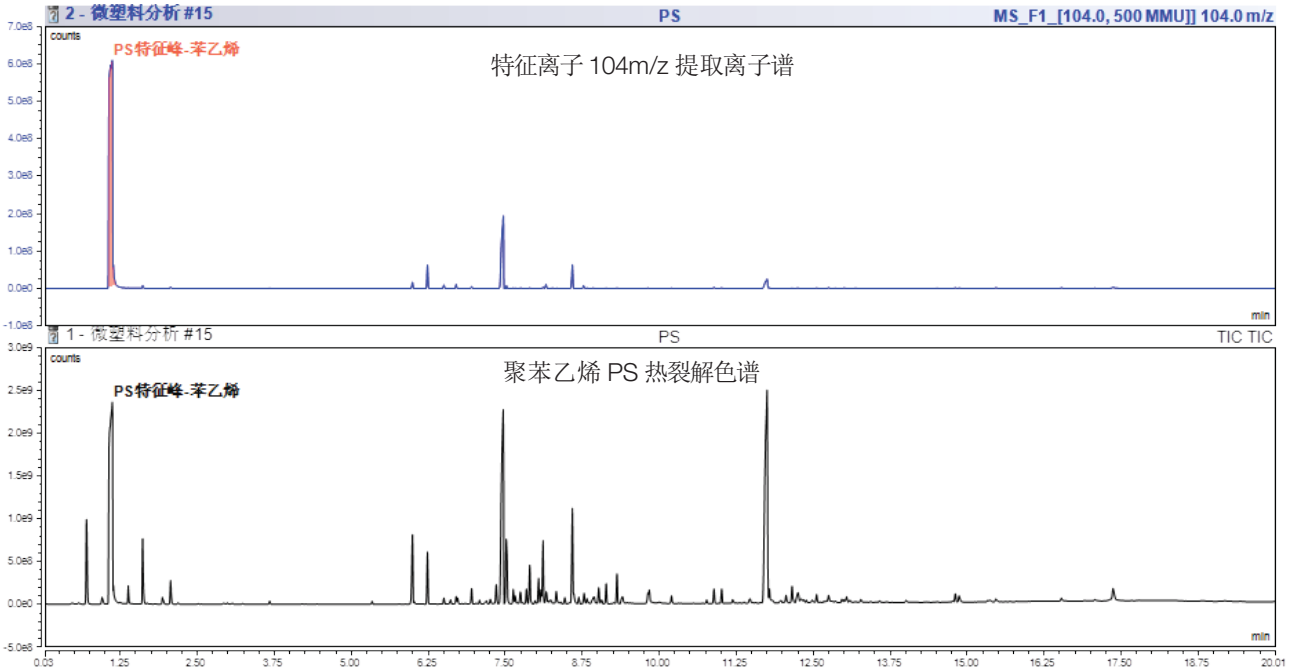


图 3 聚丙烯 PP 热裂解色谱图、特征离子 126m/z 提取离子谱图

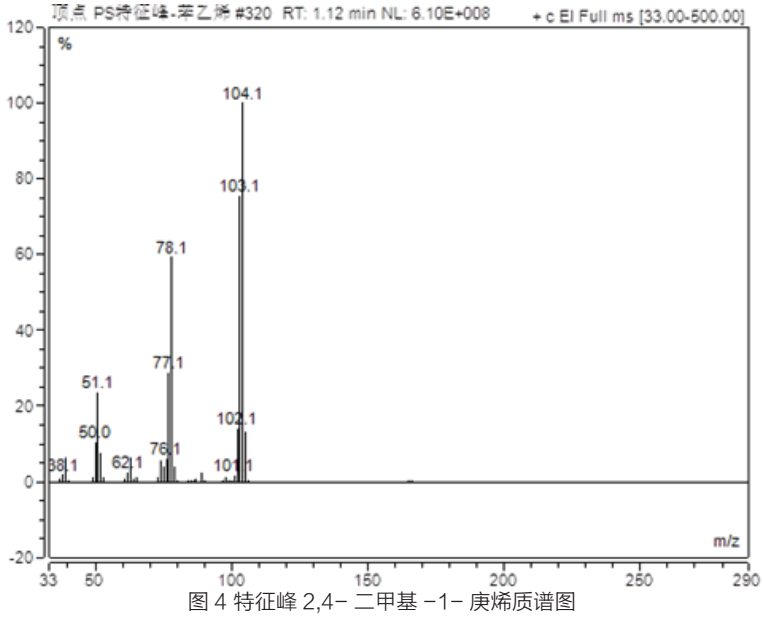


图 4 特征峰 2,4– 二甲基 –1– 庚烯质谱图

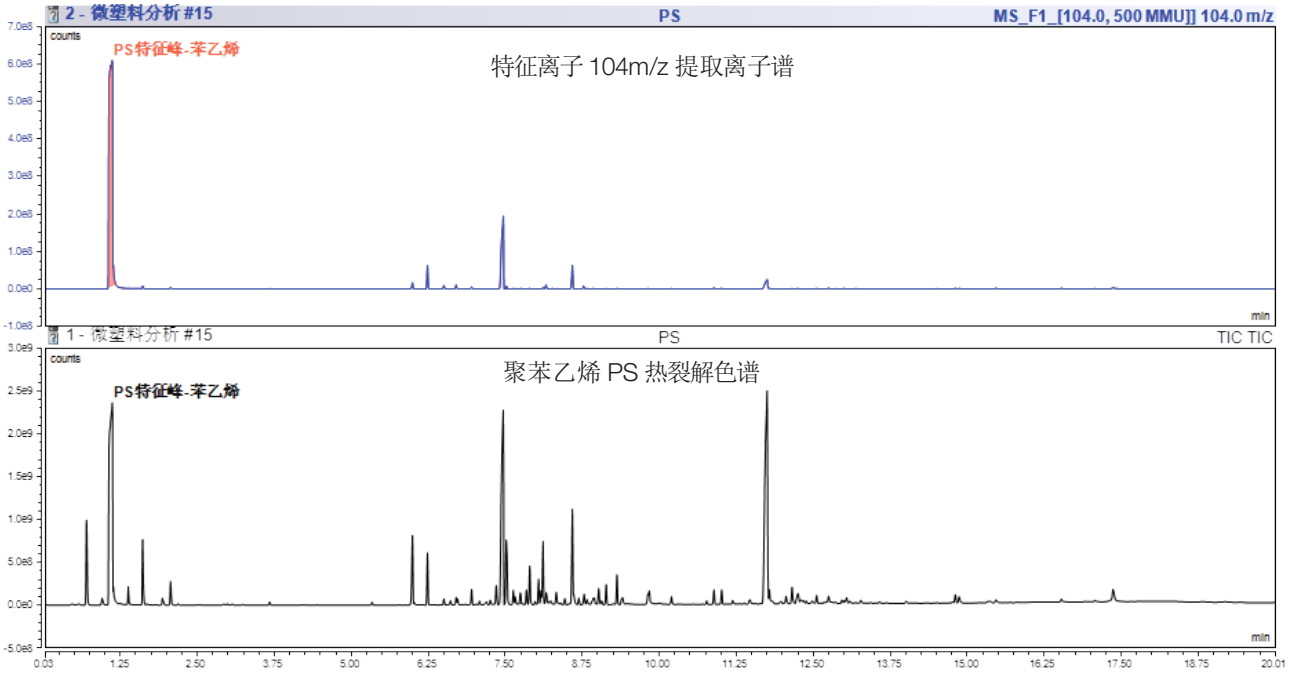


图 5 聚苯乙烯 PS 热裂解色谱图、特征离子 104m/z 提取离子谱图

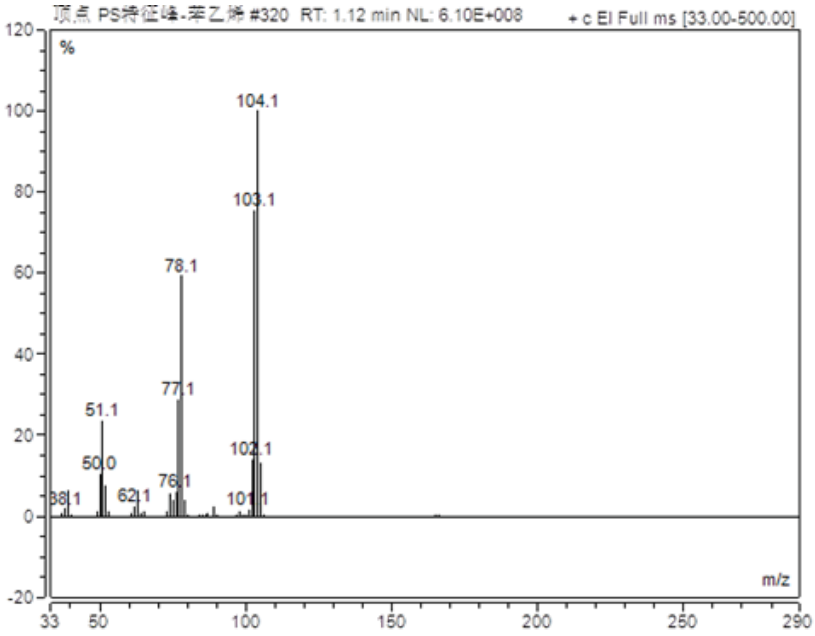


图 6 特征峰苯乙烯质谱图

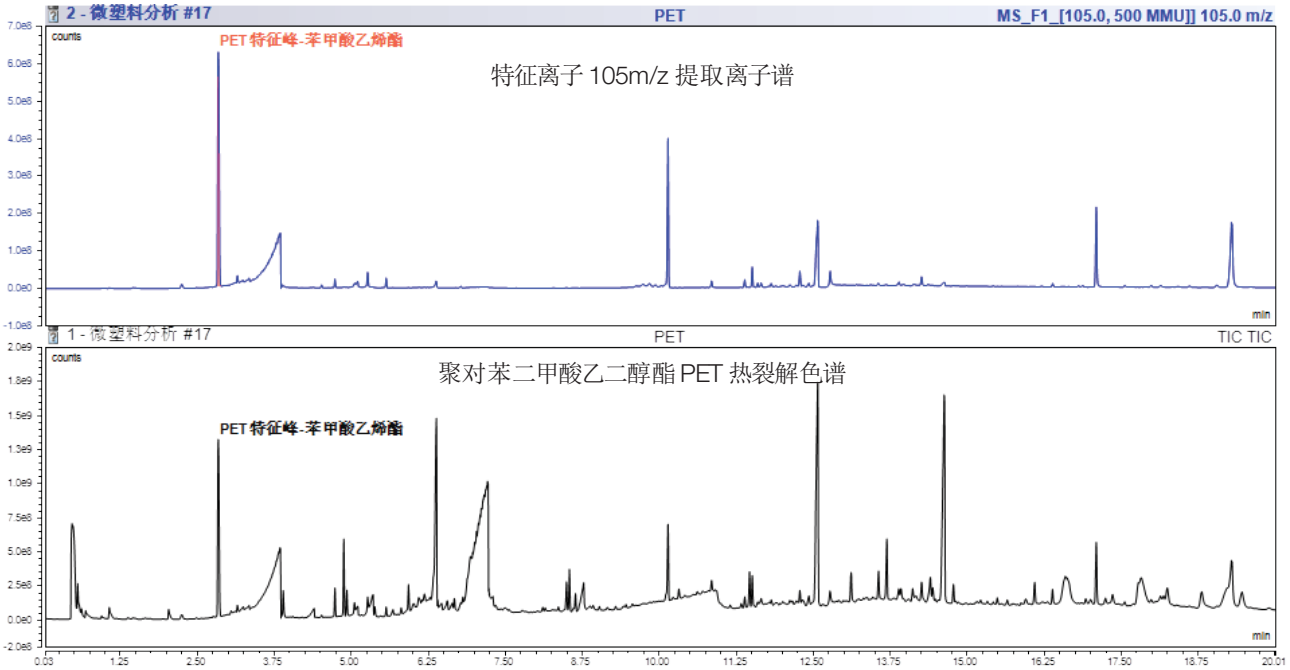


图 7 PET 热裂解色谱图、特征离子 105m/z 提取离子谱图

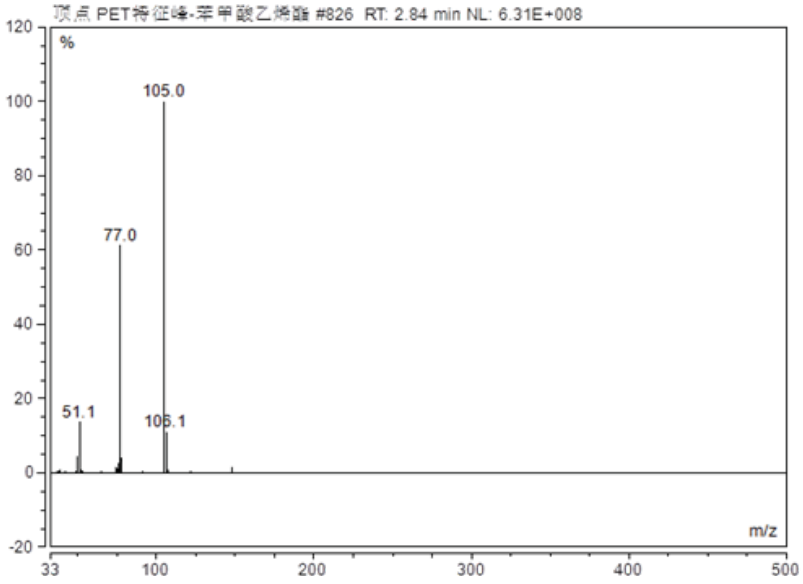


图 8 特征峰苯甲酸乙烯酯质谱图

通过查找微塑料样品的热裂解气质联用谱图中是否含有 PE、PP、PS、PET 的特征热裂解产物，即可对微塑料样品中的成分进行定性。图 1- 图 8 展示了 4 种微塑料成分的热裂解气质联用谱图、特征裂解产物质谱图与特征离子谱图。图中仅选择展示 PE、PP、PS、PET 的一种特征裂解产物，必要时可选择 3-4 组特征裂解产物进行定性分析。

使用 F-search 软件进行定性分析

我们也可以采用选配的 F-search 软件进行全自动数据分析工作。

F-search 是一个自动谱图检索工具，它有一套算法可对每个聚合物的特征热裂解碎片进行识别分析。下图演示了使用 F-search 自动检索工具，对微塑料中的聚丙烯 PP 进行识别的过程。m/z41、43、55、70 的离子被作为 PP 的特征碎片离子，与谱库进行对比，得到 97.1% 的相似度，因此可确认微塑料中存在聚丙烯 PP 的成分。

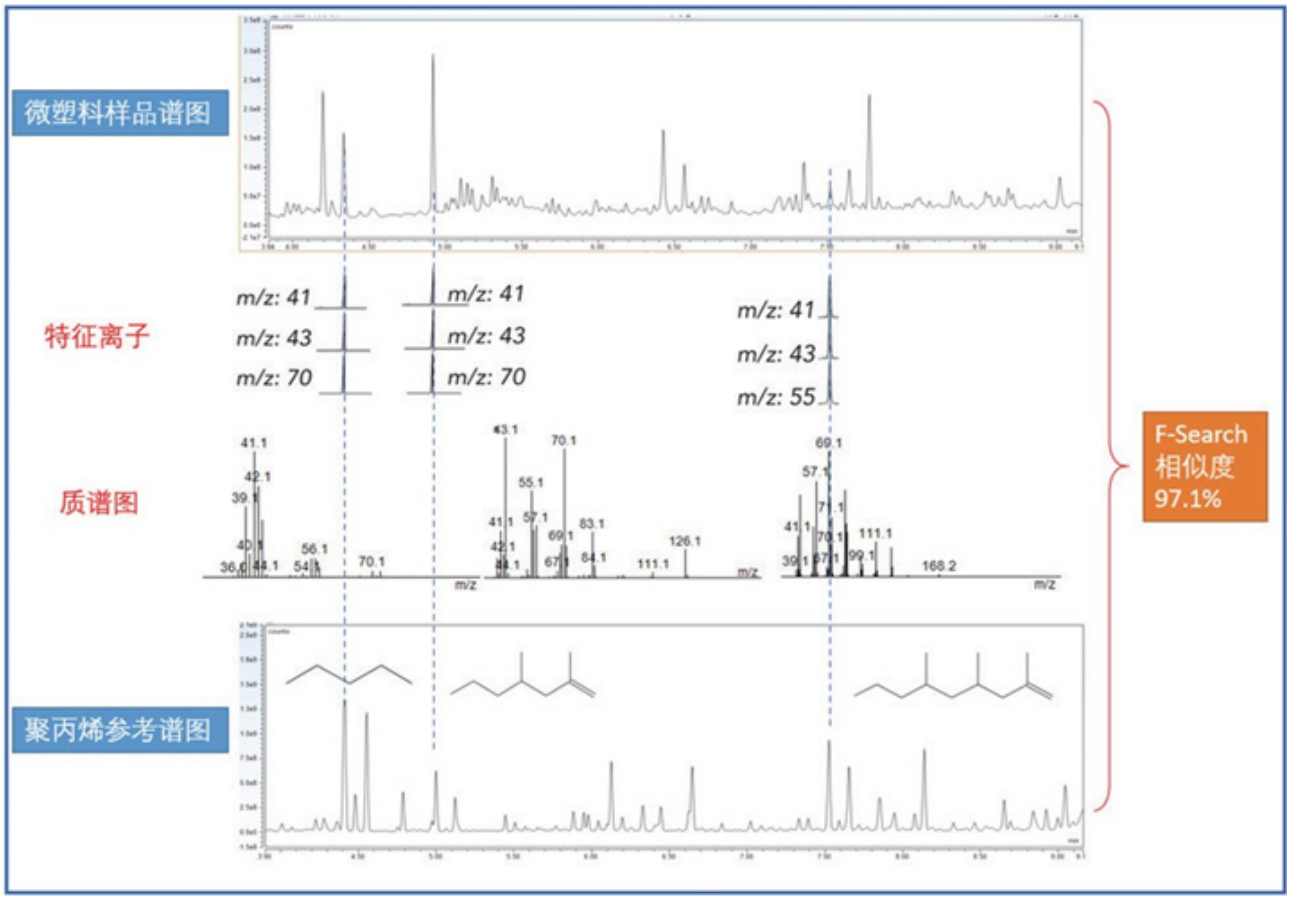
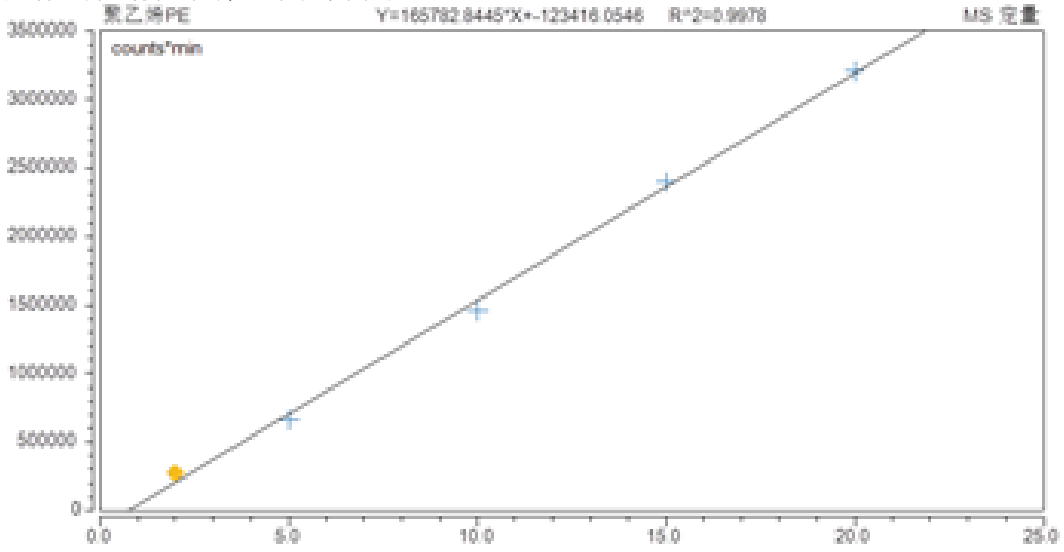


图 9 使用 F-search 自动检索工具分析微塑料样品

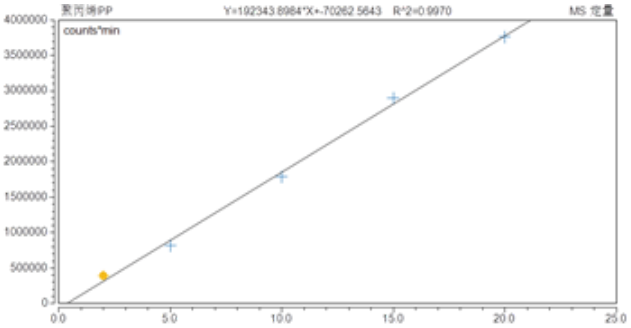
2. 微塑料定量分析

微塑料进行定性分析后，也可进行定量分析。根据 PE、PP、PS、PET 四种微塑料的特征裂解碎片的峰面积建立标准曲线，进行定量测定，可得到微塑料中不同成分的含量。

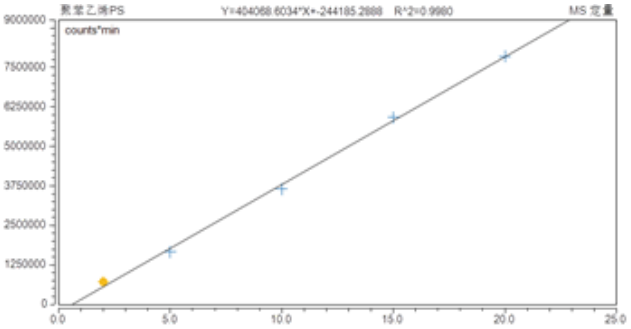
分别取少量粉碎好的聚乙烯 PE、聚丙烯 PP、聚苯乙烯 PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 颗粒加热超声溶解在三氯甲烷 / 甲苯 / 四氢呋喃特制混合溶剂中，制成一定浓度的母液（母液浓度不可过大，否则不易溶解）。然后分别移取不同体积的母液， 转移至热裂解样品杯中，使样品杯中的聚合物质量分别为 2.0、5.0、10.0、15.0、20.0μg。使用热裂解气质联用仪测试，根据每种塑料的特征碎片，绘制标准曲线。



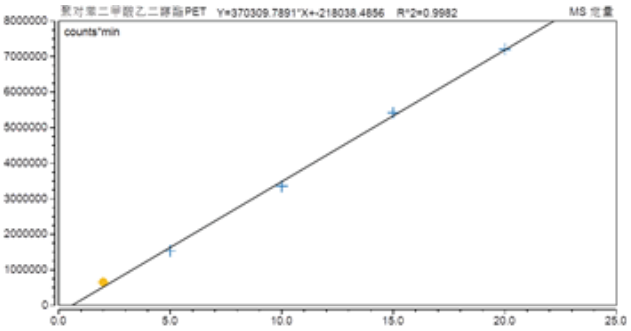
聚乙烯校正曲线



聚丙烯校正曲线



聚苯乙烯校正曲线



聚对苯二甲酸乙二醇酯校正曲线

图 10 PE、PP、PS、PET 四种微塑料的特征裂解碎片标准曲线

实际样品测试时，根据特征峰面积，通过标准曲线计算可得到样品中不同微塑料成分的浓度。

总结

热裂解气质联用技术是鉴别微塑料种类、添加剂甚至污染物成分的一种良好测试方式。方法稳定性好，聚合物识别速度快，易于标准化。相对于传统的光谱技术，热裂解气质联用方法受到的限制更低，灵敏度更佳。F-search 自动谱图检索工具可在几秒内自动检索微塑料的成分，大大提高了分析效率。同时，基于不同塑料成分的特征碎片离子或目标添加物 / 污染物特征离子，可进一步进行准确的定量分析。

参考文献

1、自然环境中微塑料样品的采集与分离方法，邓延慧，环境监测管理与技术，2020 第 32 卷第 4 期

2、DB21/T 2751-2017 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

3、水环境中微塑料污染特性及去除技术研究进展，田立平，山东建筑大学学报，2020 年 8 月

4、ASTM D8332-2020 Collection of Water Samples with High, Medium, or Low Suspended Solids for Identi cation and Quanti cation of Microplastic Particles and Fibers

Py-GC-Orbitrap MS— 生物基质样品中微塑料定性与定量的强有力分析工具

前言

从 20 世纪 50 年代开始，塑料这种有机合成聚合物，开始大规模的商业应用。其中，约占沙滩垃圾 40% [1] 的一次性塑料（购物袋、食品包装、瓶子、器皿）最终会进入海洋环境，而对海洋环境造成持续性污染，据报道，全球每年估计有 800 万公吨的塑料垃圾进入了海洋 [2]。大多数塑料的降解需要很长时间，并且经过几个世纪的风化，它们最终会变成大颗粒塑料、微塑料和纳米塑料。由于其特性和其它成分（单体残留物、增塑剂、阻燃剂等），微米和纳米塑料可因为被直接食用 [3-5] 和 / 或其渗滤液 [6] 对海洋生物产生复杂的毒理学影响。通过消费和摄入，微塑料可能对生态环境和人类暴露产生危害 [7]。由于这是一个新兴领域，关于塑料聚合物鉴定的研究很有限，严格的定量要求仍有待方法的开发。海洋中的塑性荷载估计高达 6 个数量级，而在使用相当广泛的农业领域，仍然没有土壤中微塑料的全面数据。

微塑料的分析技术包括傅立叶变换红外（FTIR）、拉曼光谱、显微镜以及热裂解 - 气相色谱质谱（py-GC- MS）。Py-GC-MS 为关注样品通量的应用提供了一种很有前景的方法。此外，这种分析方法可以节省大量微塑料和纳米塑料分析的时间，受到的尺寸限制比显微镜技术小得多。因此，低检测限、动态范围和线性以及化合物选择性和测量不确定度是至关重要的。

与以往文献用到的单四极杆技术不同，本研究采用热裂解 GC 与高分辨率、高质量精度质谱联用技术来定性和定量分析微塑料，将样品热解仪与台式高分辨率、高质量精度的 Orbitrap GC-MS 系统相联用，有助于定量检测复杂化学基体中的低浓度化合物。本实验的重点是对利用精确质量数对塑料聚合物的表征，以及该系统定量性能进行初步评估。

实验部分

样品制备

塑料标品来自 BASEMAN 研究项目，BASEMAN 研究项目作为海洋联合计划倡议（JPI）的一部分由挪威研究理事会（NFR）提供资金支持。将溶解在乙酸乙酯中的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚苯乙烯（PS）标准品转移到热解杯中， 每个杯中每种聚合物的最终质量分别为约 0.05、0.5、5 和 50 µg。为了验证能否很容易地检测出更复杂基质中的这些聚合物，先在 50℃下用 10% KOH（w/w）溶液，然后在 40℃下用 30% H_2O_2（w/w）分解鱼粉。最终 0.3-0.5 克鱼粉产生约 5-10 毫克分解样品，再加入 2.5 微克 PMMA 和 2.7 微克 PS。为了评估 py-GC-MS 的定性能力，称量聚酰胺（PA）、聚碳酸酯（PC）、聚乙烯（PE）、PMMA、聚丙烯（PP）、PS、聚氯乙烯（PVC）、聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（PET）的固体单标和混合样品（每种聚合物 10-100 µg）置于热解杯中。最后向所有样品中加入 10 µL 四甲基氢氧化铵（TMAH，25% v/v，Sigma-Aldrich）作为甲基化试剂，随后进行分析。

仪器分析

配备 Auto-Shot Sampler™（AS-1020E） 的 Frontier Lab Multi-Shot 热裂解仪 ™（Frontier EGA/PY-3030D）与配备 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-5SilMS 30 m×0.25 mm ID ×0.25µm 毛细管柱（P/N 26096-1420） 的 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪相连接，气相色谱仪与 Thermo Scientific™ Exactive™ GC Orbitrap™ 质谱仪相连接（图 1）。使用 PFTBA 在一分钟内对 Exactive GC 质谱仪进行调谐和校准，以获得最佳离子传输和亚 ppm 的质量精度。质谱仪采用全扫描模式，质量分辨率为 60,000（m/z 200， FWHM）， 使用 Thermo Scientific™ TraceFinder™ 软件处理 Lockmass 校正后的数据。热裂解仪、气相色谱仪和质谱仪的具体参数详见表 1 和表 2。

图 1. 仪器配置：配备 Auto–Shot Sampler（AS–1020E）的 Multi–Shot 热裂解仪（Frontier EGA / PY–3030D）与 Exactive GC Orbitrap 质谱仪联用

表 1. GC 和进样器条件

TRACE 1310 气相色谱仪参数	
进样口：	Thermo ScientificTM 即时连接热喷雾（TSI）
进样口温度：	270℃
载气：	氦气，1.2 mL/min
分流流速：	200 mL/min
柱温程序	
温度 1：	50℃
保持时间：	1 分钟
温度 2：	320℃
升温速率：	15℃ /min
保持时间：	5 分钟
Multi-Shot 热裂解仪 EGA/PY-3030D 参数	
炉温：	600℃
接口温度 ：	300℃

表 2. 质谱仪参数

Exactive GC Orbitrap 质谱仪参数	
传输线温度：	320℃
电离类型：	EI
离子源温度：	280℃
电子能量：	70 eV
发射电流：	20 μA
采集模式：	全扫描，棒状图
质量范围：	50-650 Da
分辨率：	60,000 FWHM at m/z 200
Lockmass，柱流失：	207.03235 m/z

数据处理

使用 TraceFinder4.1 软件以全扫描模式采集棒状数据，该软件平台可同时实现仪器控制、方法开发、定性和定量为主的工作流程等多种功能。TraceFinder 软件还包含谱图解卷积和谱图检索功能。

结果与讨论

通过向标品和鱼粉加入已知量塑料聚合物的标准品和鱼粉，对该系统用于微塑料的定性和定量分析的适用性进行测试。使用不同的 m/z 提取窗口用于表征塑料化合物的特征碎片离子，以证明高分辨率和高质量精度的优势。

灵敏度、选择性和线性

参考用热解 -GC-MS 分析实际样品时发现的物质浓度范围（Kögel 等人，未发表），使用 PS 和 PMMA 标准品对线性进行评估，其浓度点为 0.05、0.5、5 和 50 μg。结果表明，两种化合物均获得了优异的线性响应，相关系数 R^2> 0.999，RSD% <15%（图 2-1）。使用表 1 和表 2 中的 GC-MS 条件，3.5 秒宽峰里可以对 PS 进行超过 25 次扫描对 PMMA 超过 20 次扫描，可实现精确的峰积分和化合物定量（图 2-2）。

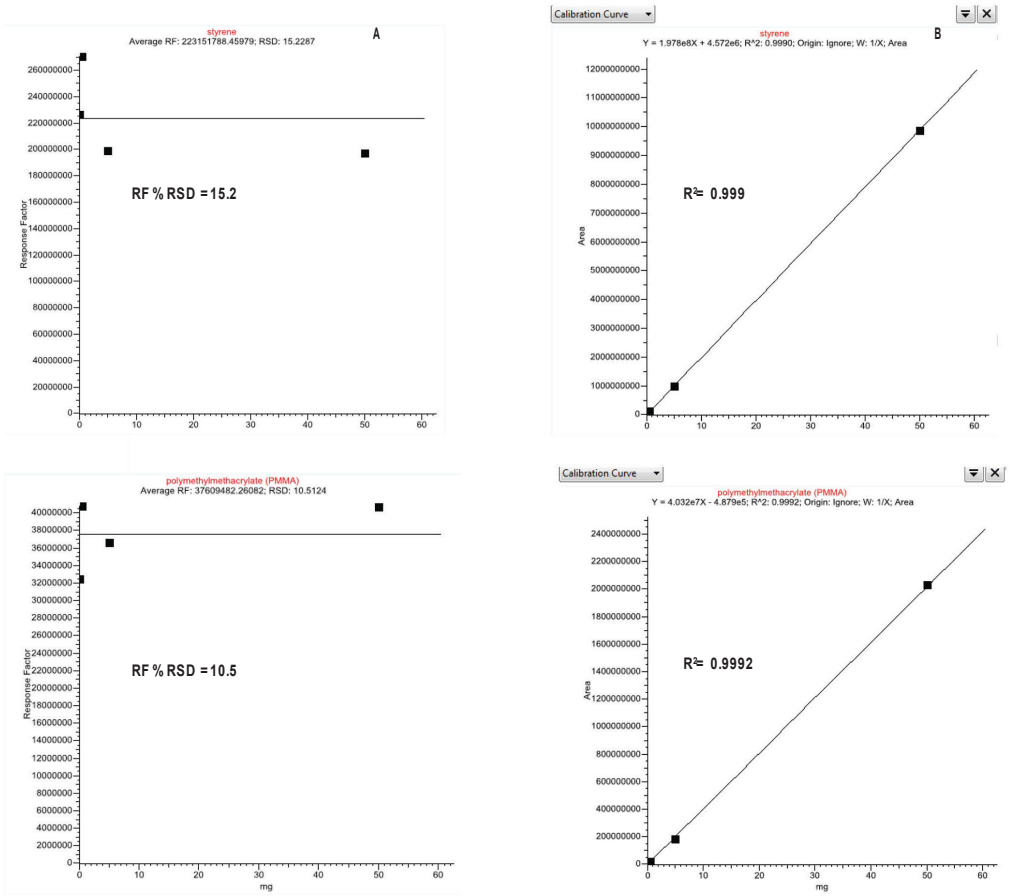


图 2. −1 苯乙烯（上图）和甲基丙烯酸甲酯（下图）的线性和 0.05 µg 标准品色谱图。使用苯乙烯（m/z 104.0621）和甲基丙烯酸甲酯（m/z 99.0441）的提取离子色谱图评估在 0.05−50 µg（A 和 B）的四个浓度点下响应的线性（R^2 和响应系数% RSD）。

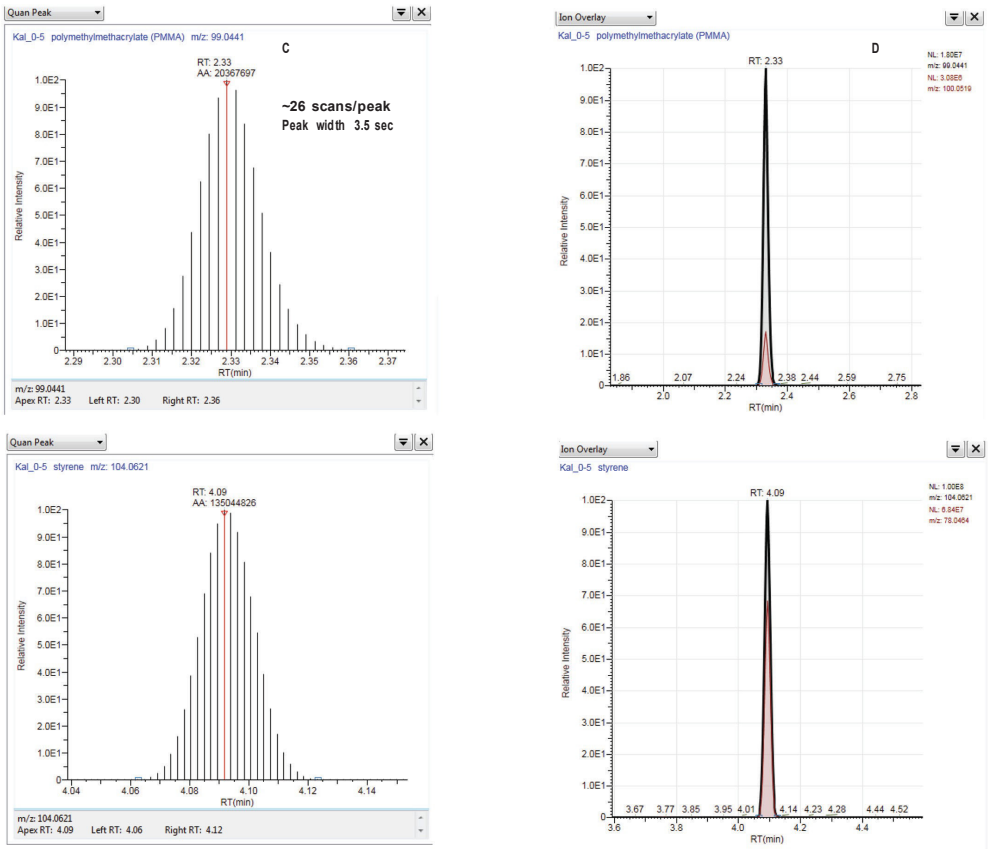


图 2. −2 甲基丙烯酸甲酯（上图）和苯乙烯（下图）在 0.05 µg 标准品中的色谱和线性。C 显示定量离子的积分峰面积与相应的扫描点数，D 显示定量离子和确认离子的重叠图。以 60,000 分辨率（FWHM，m/z 200）全扫描模式采集数据。保留时间（RT）以及峰面积（AA）显示在图上。色谱峰经平滑处理（5× 平均值）。

持续一致的质量准确度

获取准确的质量数信息对于避免错误识别和错误定量至关重要。本试验除定量性能外，还评估了所有浓度的目标化合物的质量准确度。结果表明，所有目标化合物的质量准确度均小于 1 ppm，与样品基质复杂性或浓度水平无关。图 3 显示了对最低（0.05 µg）和最高（50 µg）浓度的 PS 标准品测量的谱图中所有离子始终保持恒定的高质量准确度。

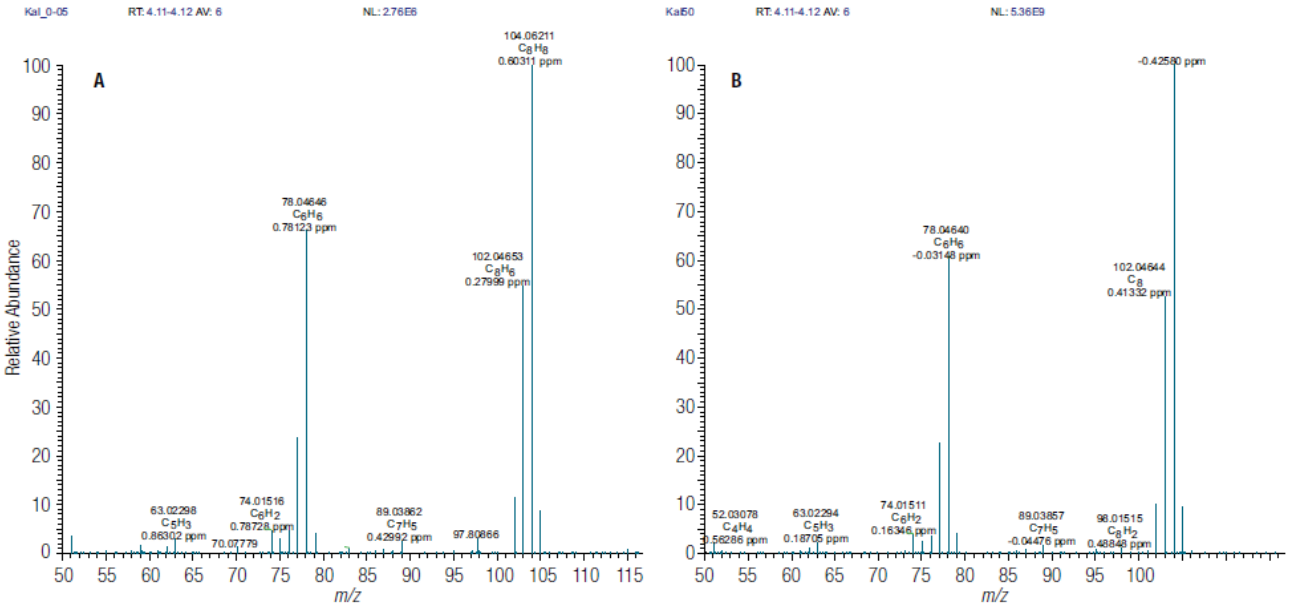


图 3. 质谱图和质量准确度的稳定性（PS 化合物（苯乙烯单体）的浓度为 0.05 µg（A）和 50 µg（B）加标 PS 与 PMMA 的鱼粉样品中微塑料的定量

加标 PS 与 PMMA 的鱼粉样品中微塑料的定量

为了评估 Exactive GC Orbitrap py-GC-MS 方法测定微塑料的定量准确性，向鱼粉样品加入已知量的 PS 和 PMMA（表 3）并回算出加标量。使用 0.05 至 50 µg 范围内的 PS 和 PMMA 单标绘制外标校准曲线进行计算。即使不使用内标校正，复杂基质中的分析结果与预期结果的平均偏差也很好（对于 PS 和 PMMA，平均偏差为 -2.3%）（表 3）。

表 3. 分解鱼粉样品中的 PS 和 PMMA 的加标定量准确度。PS 的定量采用 m/z 104.06211 与 m/z 91.05418 之和，而 PMMA 的定量采用 m/z 99.04407 与 m/z 100.05188 之和

化合物	加标量（µg）	测量值（µg）	%偏差
聚苯乙烯（PS）	2.7	2.9	7.4
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）	2.5	2.2	-12.0

选择性

Exactive GC Orbitrap py-GC-MS 常用的 60,000 分辨率即可以选择性地区分出各种聚合物热解产物对应的 m/z 值。PA、PC、PE、PMMA、PP、PS、PVC 和 PET 的选择性示例如图 4 和图 5 所示。用于识别和定量不同塑料材料的典型碎片质量从 m/z 78（PVC）到 m/z 228（PC）[9]。当提取定量离子时，具有使用价值的最小质量偏差是所应用分辨率的函数。图 4 显示了所提取的定量离子，提取离子窗口设定为 ±5 ppm，仅大于分辨率为 60,000 时的最小质量偏差。从图 4 可以清晰地看到众多具有很小单体（PP 和 PE）的聚合物类所产生的 x-meric 热解产物特征峰。另一个重要特征是 PS 存在明显的多聚体峰，它是选择性检测 PS 所必需的，能够与同样来自于天然海洋贝类的热解产物苯乙烯单体区分开 [9]。

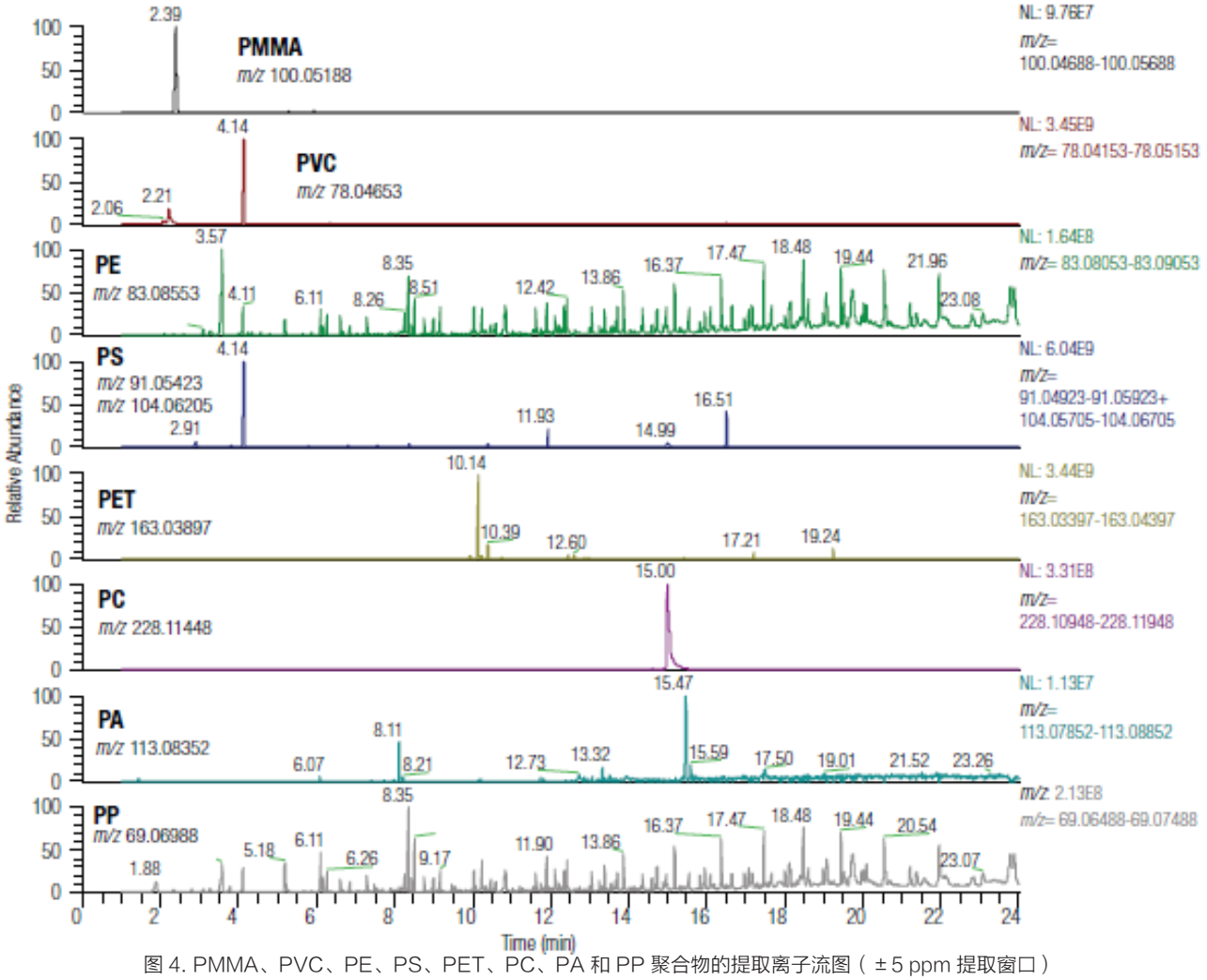


图 4. PMMA、PVC、PE、PS、PET、PC、PA 和 PP 聚合物的提取离子流图（ ± 5 ppm 提取窗口 ）

此外，图 5 的 PA 质谱图和图 6 的 PS 质谱图也显示了高分辨率及高质量精度对选择性的重要性。使用 >±100 mmu 的提取窗口来模拟低分辨率质谱仪，可以看到干扰离子。而使用 ±2 ppm 的提取窗口的定量色谱峰则更加可靠。

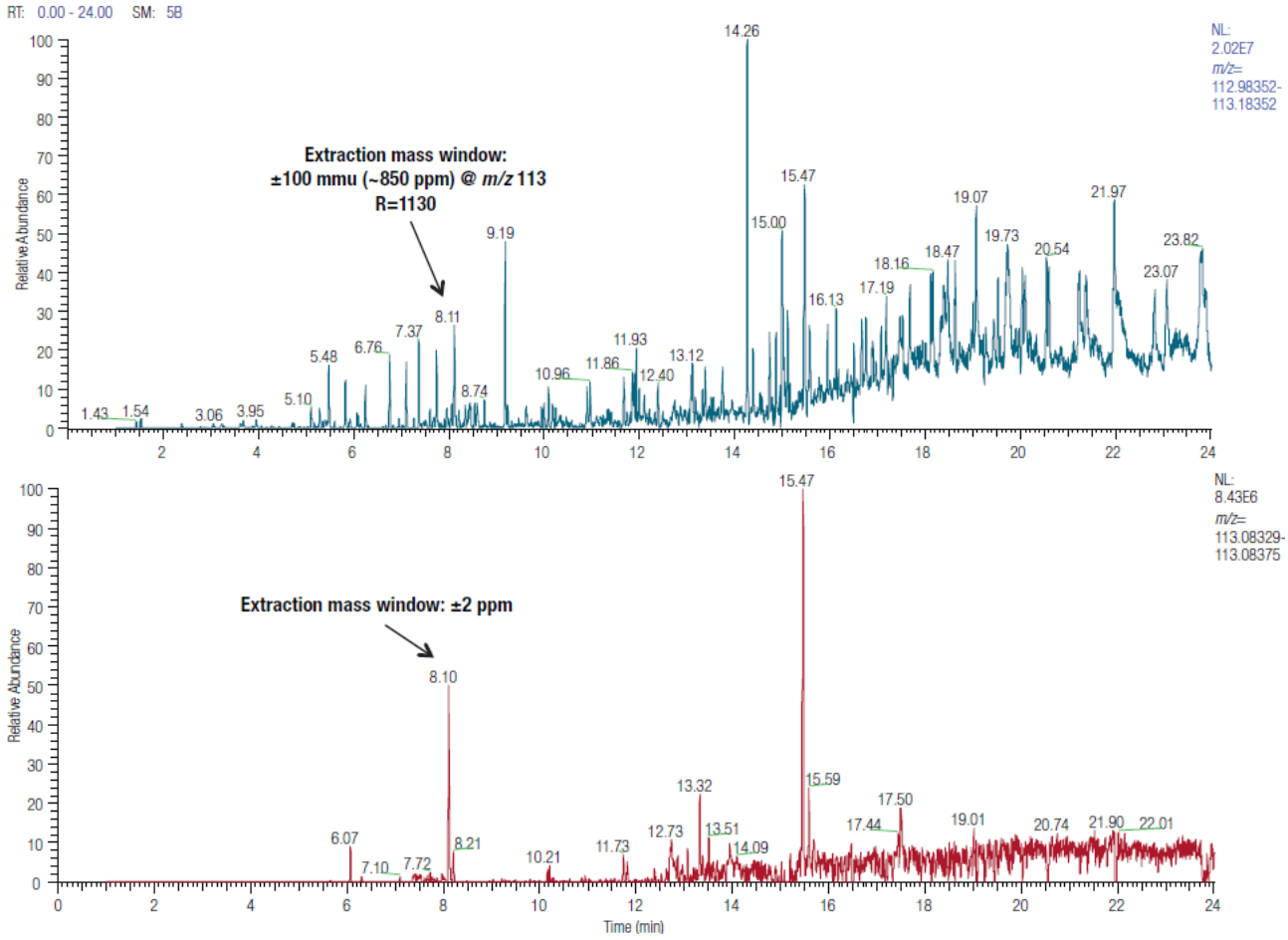


图 5. PA 碎片的选择性示例。RT = 8.10 min，分别模拟质量分辨率约为 1100 的 m/z 113.08352 ± 100 mmu 提取窗口（相当于 ~850 ppm）（上图）和使用精确质量数的 ± 2 ppm 提取窗口（下图）

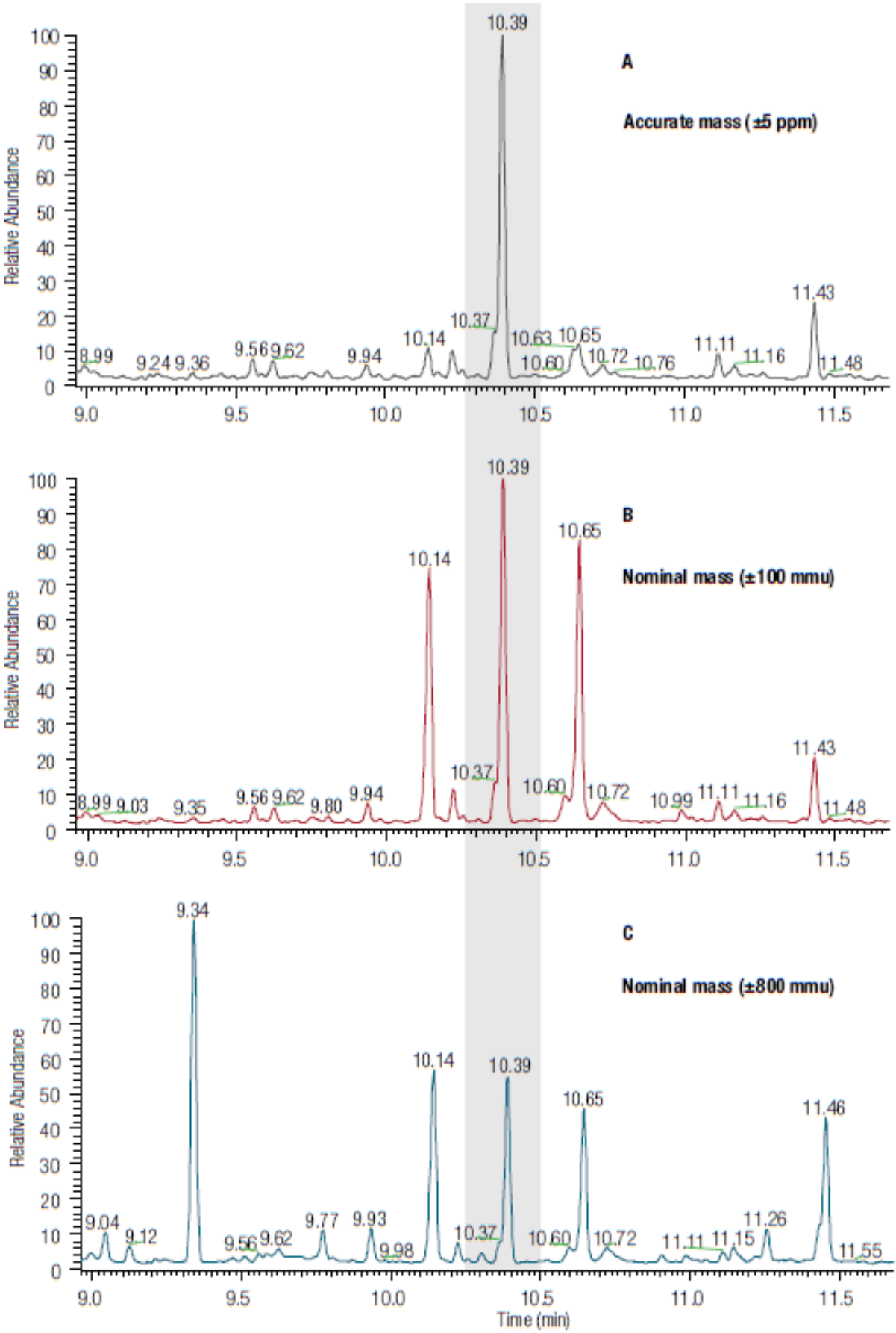


图 6. 在含有 PS、PA、PC、PE、PMMA、PP、PVC 和 PET 的混合样品中，PS 的全扫描精确质量数的选择性示例。精确质量数实现了可靠的检测（ ±5 ppm，A），而使用单位质量分辨率采集数据时，可检出额外的干扰化合物（ ±100 mmu，B 和 ±800 mmu，C）

其他非目标未知物的鉴定

除目标物的定量外，TraceFinder 软件还可对 GC-Orbitrap 系统采集的样品进行非靶向分析。Orbitrap GC 技术可以在高分辨率条件下，实现常规的全扫描分析。通过这种方式，分析人员可以从定量实验的原始数据中搜索并鉴定裂解过程产生的其他化学物质。图 7 给出了 PS 热裂解产物中部分非目标未知物鉴定结果。α- 甲基苯乙烯（2- 苯基丙烯）是其中一个例子，而 α- 甲基苯乙烯是 PS 热解产生的已知降解产物 10。

结论

本研究的结果表明：

- Exactive GC Orbitrap GC-MS 系统与热裂解仪联用已被证明是一种非常有前途的分析技术，为生物基质中的微塑料聚合物分析开辟了新的可能性。
- 在每种塑料材料的 0.05 µg 至 50 µg 绝对重量浓度范围内，Exactive GC Orbitrap GC-MS 系统表现出优异的线性响应，并可对实际样品中的微塑料聚合物进行精确定量检测。
- Exactive GC Orbitrap GC-MS 系统的高分辨性能，有助于在低浓度和高浓度下实现亚 ppm 的质量准确度， 这对于获得足够的选择性以确保分离和鉴定热裂解产物并降低检测限（例如 PS 和 PP）至关重要。
- 全扫描采集可以检测和识别微塑料热裂解过程中产生的其他化合物，推测的鉴定结果可使用分析标准品进行确认。

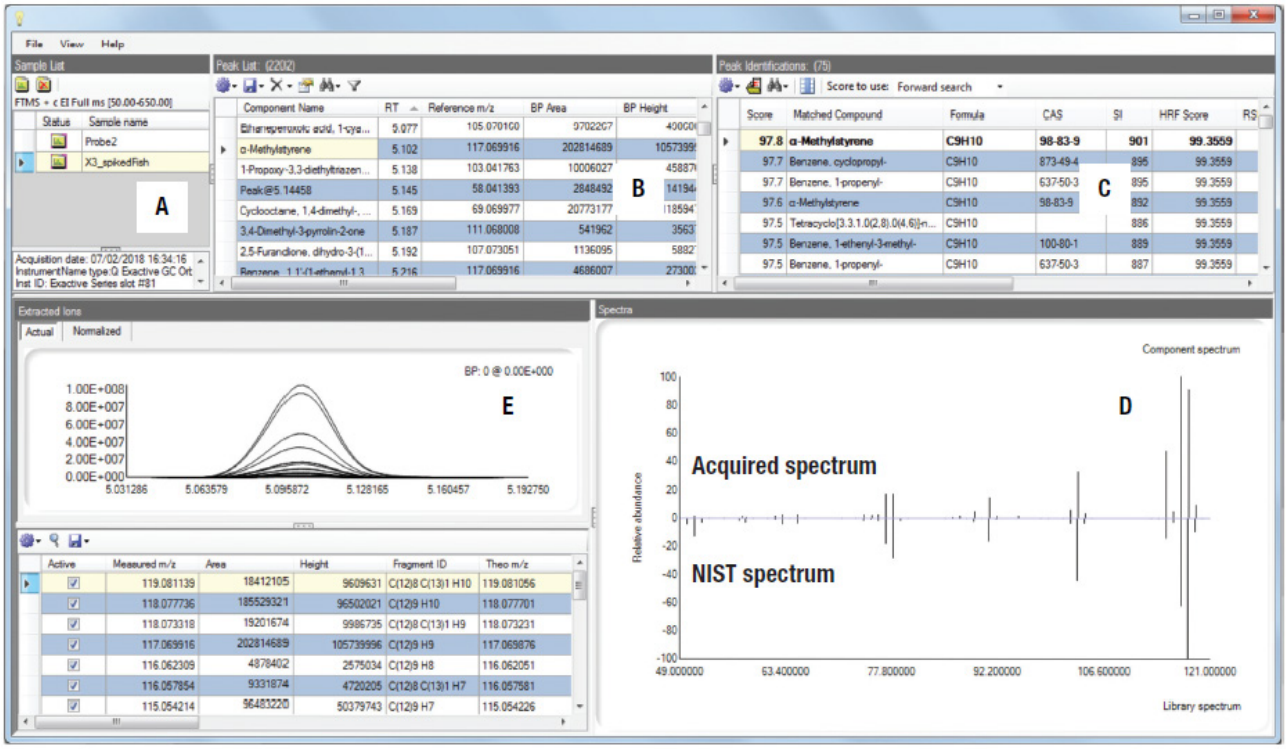


图 7. 利用 TraceFinder 去卷积对 α－甲基苯乙烯（RT = 5.1 分钟）的鉴定结果。基于谱库（NIST）匹配度（SI 901）、置信度 > 97%的碎片合理性、以及测量碎片离子的质量准确度（例如，基峰 m/z 117.069，Δppm= 0.3）。

A 为分析的样品，B 为峰检测结果，C 为化合物鉴定结果，D 为获得的谱图与标准谱图比较结果和 α－甲基苯乙烯（E）的解卷积质谱图

参考文献

1. Plastics – the Facts 2016 An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. https://www.plasticseurope.org/application/ files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf

2. Jambeck, J.R., et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. Science 2015,347.6223, 768–771.

3. Peda, C.; Caccamo, L.; Fossi, M. C.; Gai, F.; Andaloro, F.; Genovese, L.; Perdichizzi, A.; Romeo, T.; and Maricchiolo, G. Intestinal alterations in European sea bass Dicentrarchus labrax (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results. Environ Pollut 2016, 212, 251–256.

4. Jeong, C. B.; Kang, H. M.; Lee, M. C.; Kim, D. H.; Han, J.; Hwang, D. S.; Souissi, S.; Lee, S. J.; Shin, K. H.; Park, H. G.; and Lee, J. S. Adverse effects of microplastics and oxidative stress-induced MAPK/ Nrf2 pathway-mediated defence mechanisms in the marine copepod Paracyclopina nana. Sci Rep-Uk 2017, 7, 41323.

5. Mattsson, K.; Johnson, E. V.; Malmendal, A.; Linse, S.; Hansson, L. A.; and Cedervall, T. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. Sci Rep-Uk 2017, 7, 11452.

6. Bejgarn, S.; MacLeod, M.; Bogdal, C.; Breitholtz,

M. Toxicity of leachate from weathering plastics: an exploratory screening study with Nitocra spinipes. Chemosphere 2015, 132, 114–19.

7. Dris, R.; Gasperi, J.; Rocher, V.; Saad, M.; Renault, N.; and Tassin, B. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. Environ Chem 2015,12, 592–599.

8. Alimi, O. S.; Budarz, J. F.; Hernandez, L. M.; and Tufenkji, N. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. Environ Sci Technol 2018, 52, 1704–1724.

9. Fischer, M. and Scholz-Bottcher, B. M. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Environ Sci Technol 2017, 51,5052–5060.

10. Fabbri, D.; Trombini, C.; and Vassura I. Analysis of polystyrene in polluted sediments by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatographic Science 1998, 36, 600–604.

赛默飞新一代液质联用系统 TSQ Altis 同时分析检测 17 种全氟化合物

1. 引言

全氟化合物(PFCs)是一类具有特殊化学性质的人造化合物，其以表面活性、热稳定性、耐酸性以及疏水疏油性而广泛应用于生产与生活中，如纺织品涂层、染色剂、泡沫灭火器、皮革等行业。PFCs 具有键能很强的 C-F 键，其极大的稳定性导致该类化合物难以在环境介质中化学降解及生物降解，并且可在生物体内放大、富集。研究表明，全氟类化合物在生物体内的蓄积水平高于已知的有机氯农药和二恶英等持久性有机污染物的数百倍至数千倍。全氟类化合物还具有生殖毒性、诱变毒性、发育毒性、神经毒性、免疫毒性等多种毒性，是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物。因此在 2009 年，全氟辛烷磺酰氟、全氟辛烷磺酸及其盐类、全氟辛酸及其盐类作为新型持久性有机污染物（POPs）被添加到《斯德哥尔摩公约》的附件 B 中。此后，中国、欧盟及世界各国都对相关产品中的 PFCs 提出了限制要求，并陆续发布了相应的检测标准。

这些标准涉及的检测方法有 LCMS、GCMS 以及 LCMSMS 等。其中，EPA 537 针对生活饮用水中的 PFCs 更是规定了方法检出限低至 0.53 ng/L - 6.5 ng/L（取样量 250mL，经 SPE 净化浓缩，LCMSMS 检测，进样体积 10L）。

本文建立了超高效液相色谱串联三重四极杆质谱 TSQ Altis 分析 17 种全氟化合物的直接进样方法，该法选择性高，分析速度快，灵敏度完全满足法规要求，同时具有良好的重现性和线性范围。实际环境基质样品分析结果满意，可用于环境水体中痕量 PFCs 的快速、准确定量分析。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂：

Thermo Scientific™ Vanquish 超高效液相色谱仪；Thermo Scientific™ TSQ Altis 三重四极杆质谱；甲醇（色谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）；实验用水为 Milli-Q 去离子水；乙酸（色谱纯，SIGMA）；乙酸铵（色谱纯，SIGMA）。17 种全氟化合物（MPFACs-MXB）及其 9 种内标（MPFACs-MXA）标准品来自 Wellington 试剂(化合物列表信息见表 1)。

表 1. 化合物列表

混标名称	中文名称	英文名称	简写	分子式	分子量
MPFACs-MXB	全氟正丁酸	Perfuoro-n-butanoic acid	PFBA	C4HF7O2	213.986476
	全氟正戊酸	Perfuoro-n-valproic acid	PFPeA	C5HF9O2	263.983282
	全氟正己酸	Perfuoro-n-hexanoic acid	PFHxA	C6HF11O2	313.980088
	全氟正庚酸	Perfuoro-n-heptanoic acid	PFHpA	C7HF13O2	363.976894
	全氟正辛酸	Perfuoro-n-octanoic acid	PFOA	C8HF15O2	413.9737
	全氟正壬酸	Perfuoro-n-nonanoic acid	PFNA	C9HF17O2	463.970506
	全氟正癸酸	Perfuoro-n-decanoic acid	PFDA	C10HF19O2	513.967312
	全氟正十一烷酸	Perfuoro-n-undecanoic acid	PFUdA	C11HF21O2	563.964118
	全氟正十二烷酸	Perfuoro-n-dodecanoic acid	PFDoA	C12HF23O2	613.960924
	全氟-正十三烷酸	Perfuoro-n-tridecanoic acid	PFTrDA	C13HF25O2	663.95773
	全氟正十四烷酸	Perfuoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	C14HF27O2	713.954536
	全氟正十六烷酸	Perfuoro-n-hexadecanoic acid	PFHxDA	C16HF31O2	813.948148
	全氟正十八烷酸	Perfuoro-n-octadecanoic acid	PFODA	C18HF35O2	913.94176
	全氟-1-丁磺酸钾	Perfuoro-1-butanesulfonicacid	L-PFBS	C4F9KO3S	337.906149
	全氟-1-己烷磺酸钠	Perfuoro-1-hexanesulfonicacid	L-PFHxS	C6F13NaO3S	421.925821
	全氟-1-辛烷磺酸钠	Perfuoro-1-octanesulfonicacid	L-PFOS	C8F17NaO3S	521.919433
	全氟-1-癸烷磺酸钠	Peruoro-1-decane sodium sulfonate	L-PFDS	C10HF21NaO3S	621.913045

表 1. 化合物列表 (续)

混标名称	中文名称	英文名称	简写	分子式	分子量
MPFACs-MXA	全氟 - 正 - [1,2,3,4-13C4] 丁酸	Peruoro-n-[1,2,3,4-13C4] butanoicacid	13C4-PFBA	13C4HF7O2	217.999896
	全氟 - 正 - [1,2-13C2] 己酸	Peruoro-n-[1,2-13C2] hexanoicacid	13C2-PFHxA	13C2C3HF9O2	315.986798
	全氟 - 正 - [1,2,3,4-13C4] 辛酸	Peruoro-n-[1,2,3,4-13C4] octanoicacid	13C4-PFOA	13C4C4HF15O2	417.98712
	全氟 - 正 - [1,2,3,4,5-13C5] 壬酸	Perfluoro-n-[1,2,3,4,5-13C5] nonanoicacid	13C5-PFNA	13C5C4HF17O2	468.987281
	全氟 - 正 - [1,2-13C2] 癸酸	Peruoro-n-[1,2-13C2] decanoicacid	13C2-PFDA	13C2C8HF19O2	515.974022
	全氟 - 正 - [1,2-13C2] 十一烷酸	Peruoro-n-[1,2-13C2] undecanoicacid	13C2-PFUdA	13C2C9HF21O2	565.970828
	全氟 - 正 - [1,2-13C2] 十二烷酸	Peruoro-n-[1,2-13C2] dodecanoicacid	13C2-PFDoA	13C2C10HF23O2	615.967634
	全氟 -1- 己烷 [18O2] 磺酸钠	Sodiumperfluoro-1-hexane[18O2]sulfonate	18O2-PFHxS	C6F13Na18O2S	425.933769
	全氟 -1- [1,2,3,4-13C4] 辛烷磺酸钠	Sodiumperfluoro-1-[1,2,3,4-13C4]octanesulfonate	13C4-PFOS	13C4C4F17NaO3S	525.932853

2.2 色谱条件

色谱柱：Trap 柱：Thermo Scientific Accucore C18，50*2.1mm，2.6μm；分析柱：Thermo Scientific Accucore aQ (100 × 2.1 mm, 2.6 μm)；柱温 35 ℃；进样量 10 μL；流动相 A： 10mM 乙酸铵水溶液，B：甲醇；

表 2. 梯度洗脱程序

Time(min)	Flow Rate(mL/min)	A%	B%
0.0	0.3	80	20
1.5	0.3	60	40
9.0	0.3	5	95
12.0	0.3	5	95
12.1	0.3	80	20
15.0	0.3	80	20

2.3 质谱条件

采集模式：SRM 负模式扫描；喷雾电压：3000V；鞘气压力：50Arb；辅助气压力：10Arb；雾化器温度：400℃；离子传输管温度：320℃。Q1 分辨率：0.7；Q3 分辨率：0.7；CID 碰撞能：2.0 mTorr。

表 3. 17 种全氟化合物及其 9 种内标 SRM 参数

Compound	RT(min)	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Collision Energy (V)	Min Dwell Time (ms)	RF Lens (V)
PFBA	3.23	212.9	168.988*	10.23	98.667	30
PFBA	3.23	212.9	194.929	11.44	98.667	30
13C4-PFBA	3.23	216.993	172	9	98.667	30
PFPeA	5.12	262.868	218.887*	10.23	73.786	30
PFPeA	5.12	262.868	244.875	10.23	73.786	30
PFBS	5.42	298.87	79.917*	32.59	58.599	78.74
PFBS	5.42	298.87	98.988	28.42	58.599	78.74
PFHxA	6.33	312.87	118.917	18.72	35.992	30
PFHxA	6.33	312.87	268.988*	10.23	35.992	30
13C2-PFHxA	6.33	314.99	269.988	10.23	35.992	30
PFHpA	7.18	362.9	168.988	15.72	35.992	32.78
PFHpA	7.18	362.9	318.917*	10.23	35.992	32.78
PFHxS	7.24	398.888	79.946*	37.37	35.992	79.86
PFHxS	7.24	398.888	98.917	32.71	35.992	79.86
18O2-PFHxS	7.24	402.888	83.946	37.37	35.992	80
PFOA	7.84	412.87	168.988	16.14	23.408	33.71
PFOA	7.84	412.87	368.917*	10.23	23.408	33.71
13C4-PFOA	7.84	416.9	371.917	16.14	23.408	34
PFNA	8.38	462.868	218.917	15.08	18.415	39.64
PFNA	8.38	462.868	418.988*	10.23	18.415	39.64
13C5-PFNA	8.38	467.868	422.988	12	18.415	40
PFOS	8.38	498.85	79.917*	40.44	18.415	78.74
PFOS	8.38	498.85	98.917	38.17	18.415	78.74
13C4-PFOS	8.38	502.85	79.917	40.44	18.415	79
PFDA	8.83	512.87	268.917	15.31	18.415	47.05
PFDA	8.83	512.87	468.988*	10.23	18.415	47.05
13C2-PFDA	8.83	514.87	469.988	10.23	18.415	47
PFDS	9.18	598.85	79.917*	44.65	18.415	83.38
PFDS	9.18	598.85	98.917	42.87	18.415	83.38
PFUdA	9.21	562.85	268.917	16.37	18.415	52.24
PFUdA	9.21	562.85	318.958	15.91	18.415	52.24
PFUdA	9.21	562.85	518.917*	10.23	18.415	52.24
13C2-PFUdA	9.21	564.85	519.917	12	18.415	52
PFDoA	9.53	612.87	318.958	17.09	18.479	55.39
PFDoA	9.53	612.87	568.917*	10.23	18.479	55.39
13C2-PFDoA	9.53	614.89	569.917	10.23	18.479	55
PFTrDA	9.8	662.87	318.958	18.07	18.479	58.73
PFTrDA	9.8	662.87	368.857	17.85	18.479	58.73
PFTrDA	9.8	662.87	618.917*	10.23	18.479	58.73
PFTeDA	10.05	712.92	368.917	18.8	19.945	63.55
PFTeDA	10.05	712.92	668.958*	10.23	19.945	63.55
PFHxDA	10.46	812.9	318.929	21.68	28.559	83.56
PFHxDA	10.46	812.9	768.917*	11.33	28.559	83.56
PFODA	10.79	912.868	618.887	21.34	28.649	78.19
PFODA	10.79	912.868	868.917*	12.2	28.649	78.19
PFODA	10.79	912.868	887.679	10.57	28.649	78.19

备注：标记 * 的为定量子离子

3. 结果与讨论

3.1 质谱条件的优化

采用 “T” 型三通对十七种全氟化合物及其内标的质谱参数进行优化。Tune 软件可以监控多种化合物的信号强度和喷雾稳定性，并能实现对离子源参数诸如鞘气、辅助气、喷雾电压、RF Lens、碰撞能量等的全自动同时优化，最终可得到所有化合物的最优质谱条件。

3.2 仪器灵敏度、线性和精密度

将 2ppm 储备液混标逐级稀释，配制成含 50pg/mL 内标的系列标准曲线：1.0 pg/mL、2.0 pg/mL、5.0 pg/mL、10 pg/mL、20 pg/mL、40pg/mL、50 pg/mL、80 pg/mL、100 pg/mL、200 pg/mL、250 pg/mL、500 pg/mL。在 Altis 上使用上述条件进行分析，考察仪器灵敏度、重现性和线性。

结果表明，所有化合物的检出限在 1~10 pg/mL 之间，定量限 LOQ 在 2~20 pg/mL 之间，各化合物灵敏度完全满足 EPA 537 的要求。图 1 为 20 pg/mL 浓度下 17 种化合物的提取离子流色谱图；20 pg/mL 混标连续进 6 针，峰面积重现性均≤5.1%，图 2 为代表性化合物 PFNA 连续 6 针的色谱图；各化合物在 1 pg/mL~500 pg/mL 浓度范围内呈现良好的线性关系，图 3 为几个典型化合物的线性标曲。

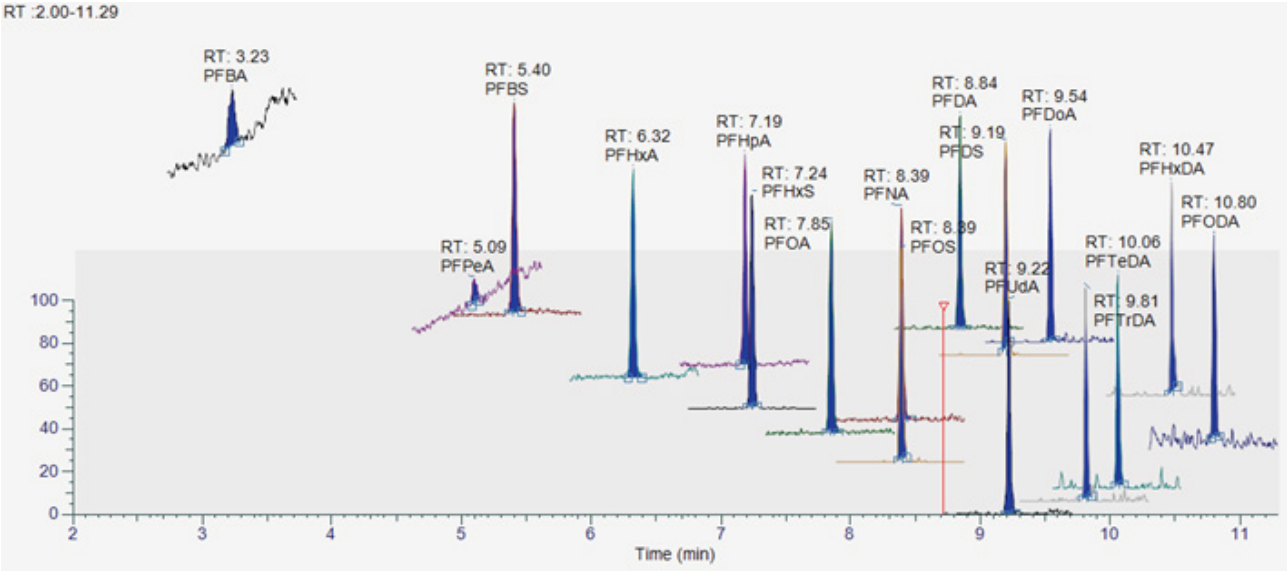


图 1. 20 pg/mL 混标中 17 种外标化合物提取离子流色谱叠加图

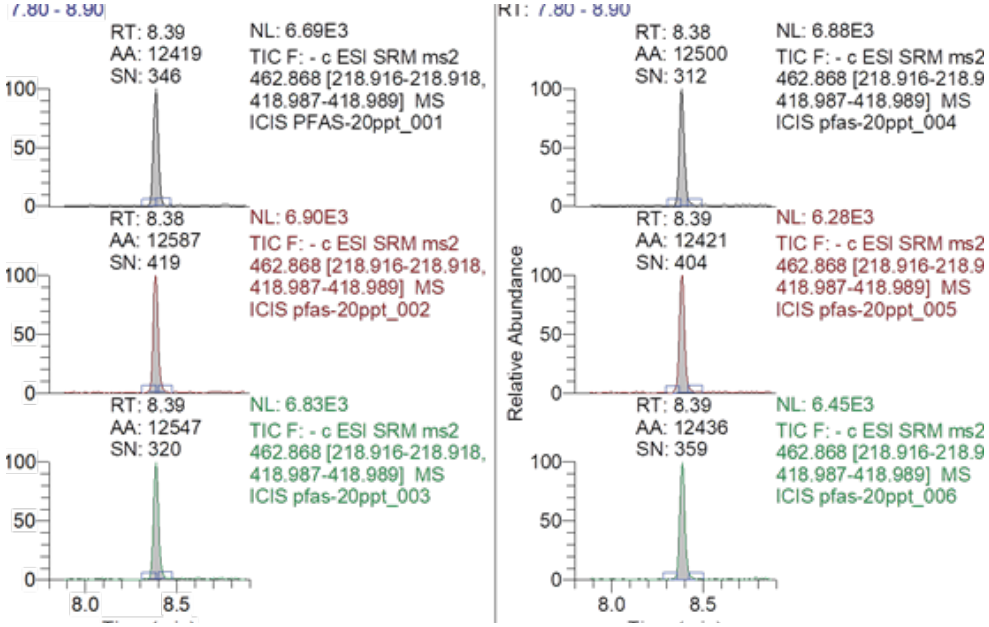


图 2. 混标中代表性化合物 PFNA 连续进样 6 针（RSD=0.6%）

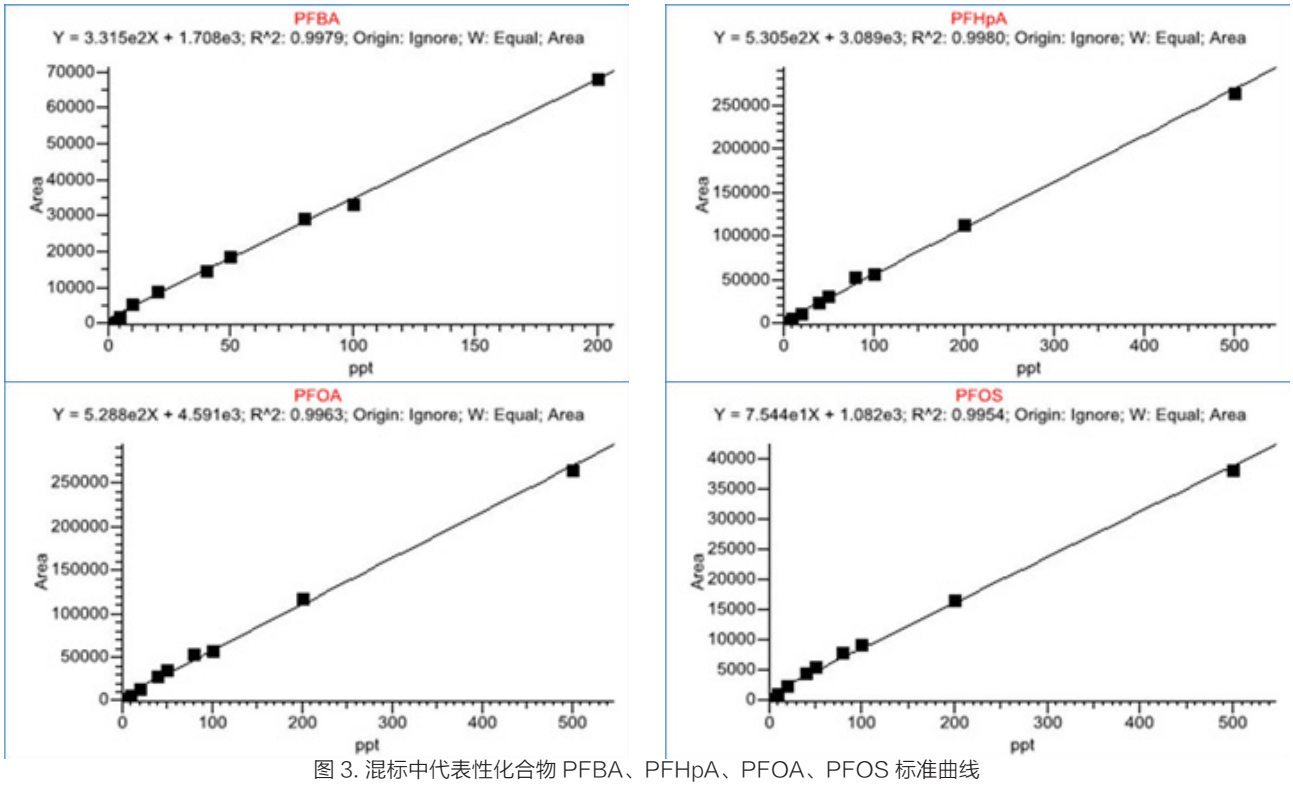


图 3. 混标中代表性化合物 PFBA、PFHpA、PFOA、PFOS 标准曲线

3.3 环境基质分析

基质样品处理：取 1mL 水样于 1.5mL 离心管，12000 rpm 离心 5min，再取上清液过 0.22 m 水系滤膜。

生活饮用水基质样品来源：赛默飞世尔科技（中国）北京望京实验室自来水。图 4 为自来水基质样品提取离子流色谱图，由图可知，自来水检出 PFOA。

地下水基质样品来源：河北省地下水。图 5 为地下水基质样品提取离子流色谱图，由图 5 可知，地下水没有检出 PFACs。

空白基质加标：选取地下水作为空白基质，添加浓度为 20pg/mL。连续进样 6 针，17 种化合物峰面积重现性 RSD 均 6.3%。图 6、图 7 分别为基质添加 20 pg/mL 混标的提取离子流色谱叠加图及代表性化合物 PFUdA、PFTeDA 连续 6 针的色谱图。

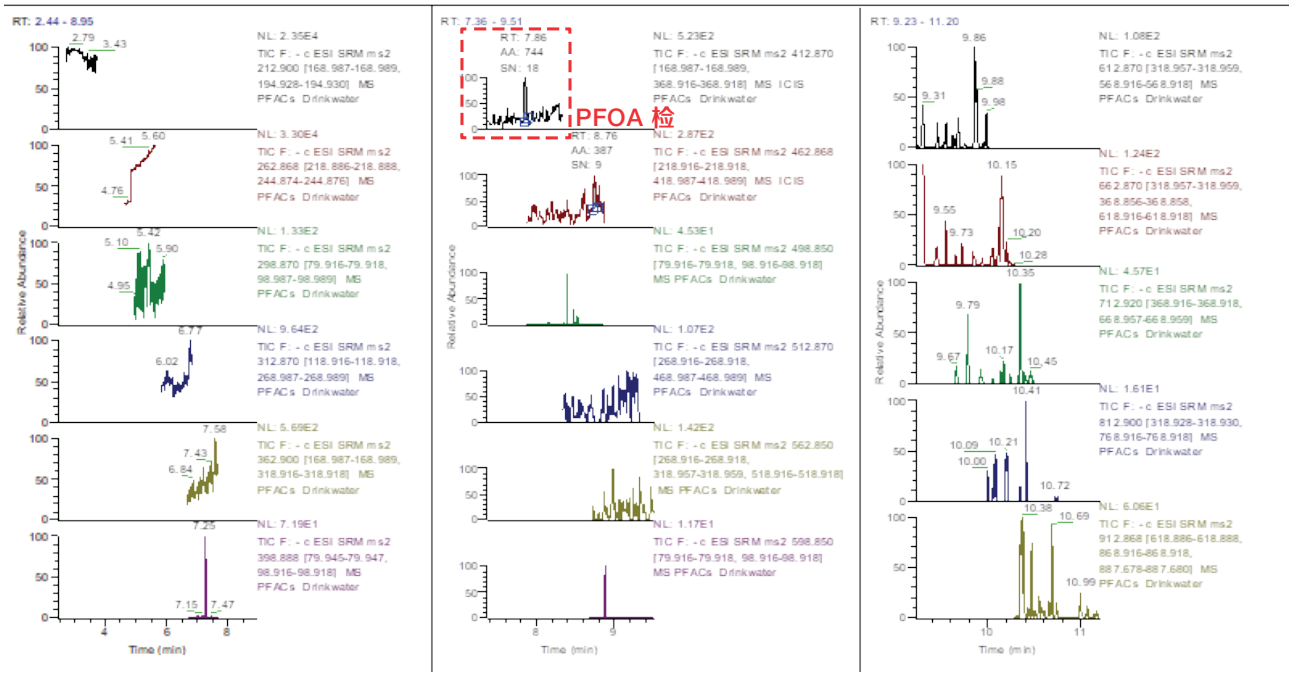


图 4. 生活饮用水（自来水）基质空白

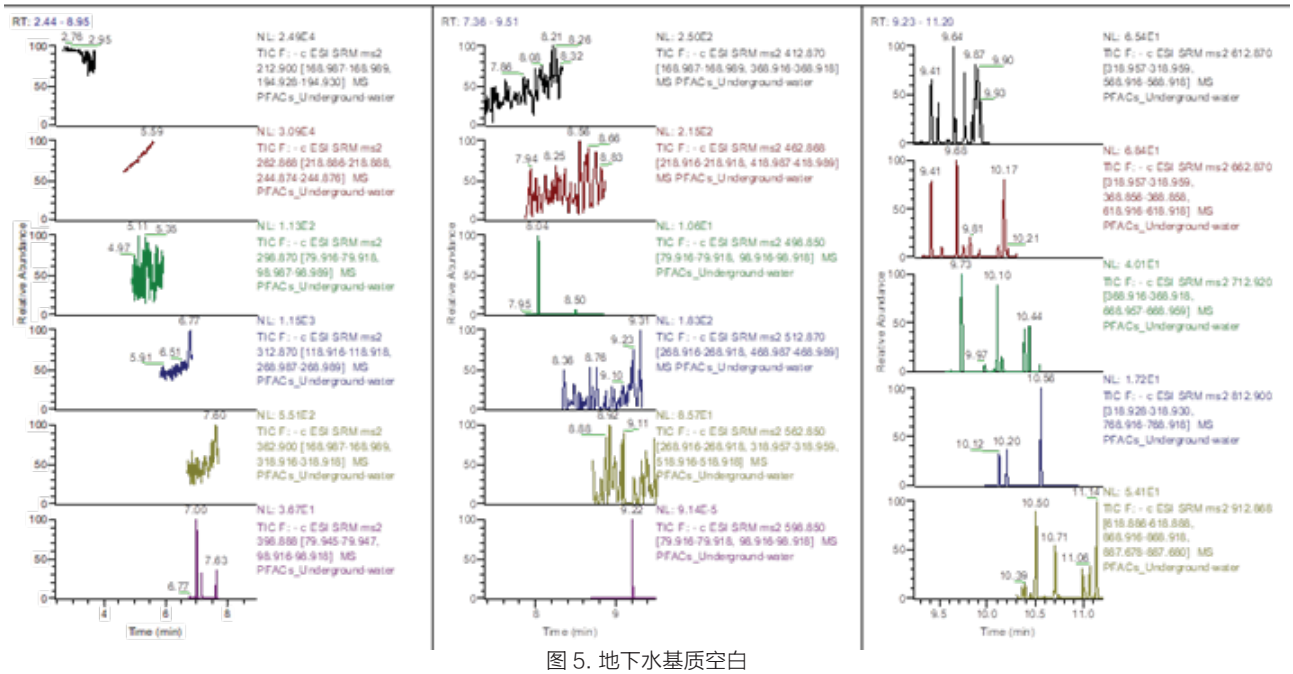


图 5. 地下水基质空白

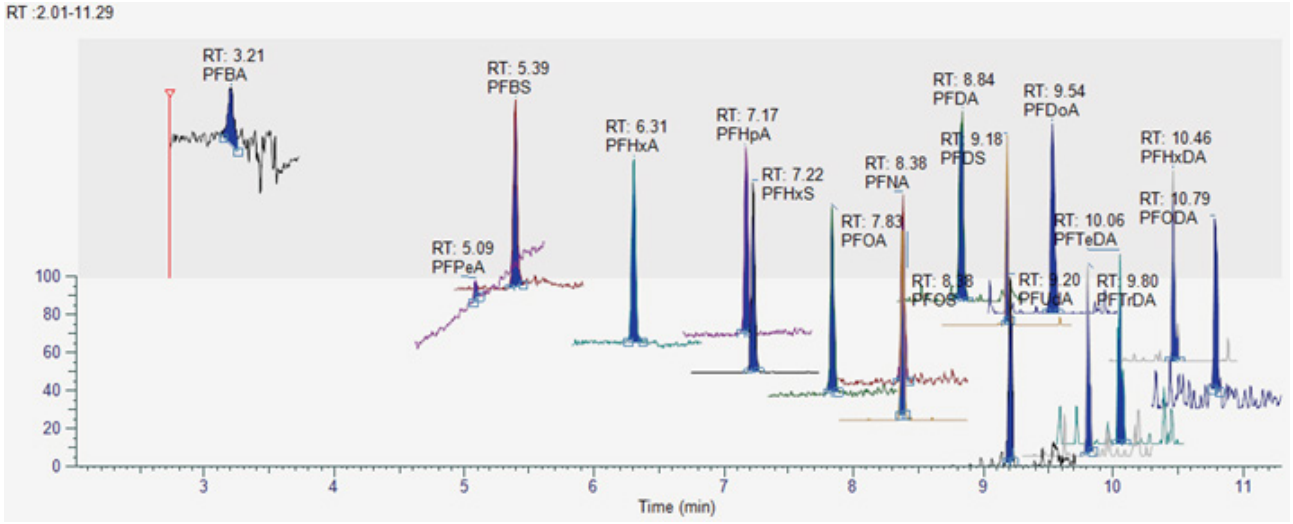


图 6. 基质添加 20 pg/mL 样品提取离子流色谱叠加图

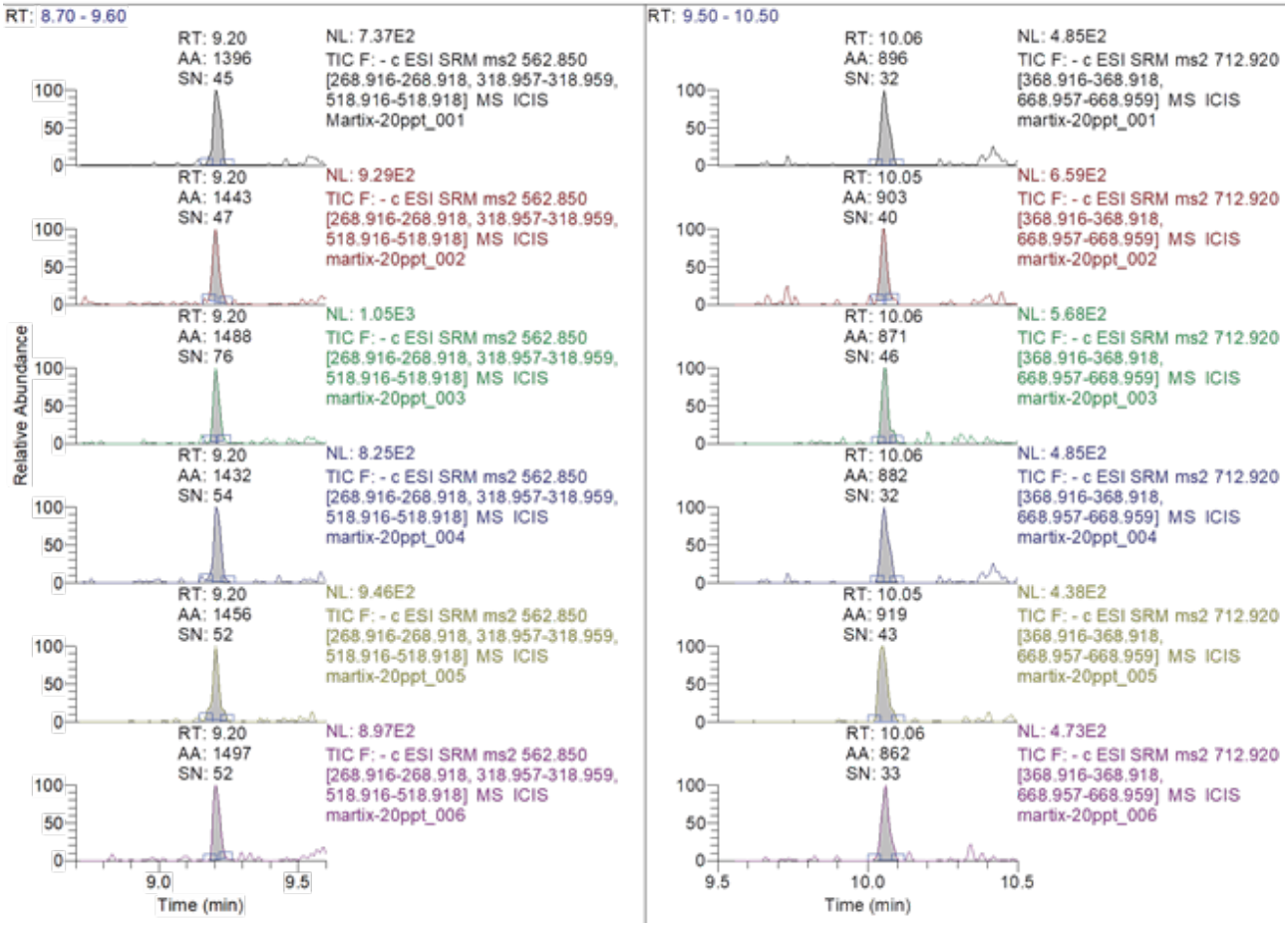


图 7. 基质添加 20 pg/mL 样品中代表性化合物连续进样 6 针 PFUdA（左，RSD=2.5%）、PFTeDA（右，RSD=2.4%）

3.4 应用 TraceFinder 软件进行数据处理

TraceFinder 工作站软件为集成的、流程化设计软件，可完成高通量的定量定性数据分析工作，也可用于常规的方法开发、仪器控制、数据采集、特定的数据分析、出具报告等。

4. 结论

本文基于 TSQ Altis 建立了水样中 17 种全氟化合物同时分析检测的方法。该法选择性高，干扰小，稳定性好，优异的灵敏度较好满足国际国内环境法规要求。采用该法对生活饮用水及地下水等环境基质样品进行了直接进样分析，发现自来水中有 PFOA 检出，而地下水未有检出。选取地下水作为空白基质考察了基质样品中各全氟化合物的灵敏度及稳定性，也取得了优异的灵敏度和重现性结果，可见该法完全适用于环境中 PFCs 等有机污染物的快速高效监测分析。

三重四极杆 TSQ Quantis 测定 17 种苯胺类污染物

1. 引言

苯胺类化合物作为工业原料被广泛用于多种行业，如染料工业中的中间体，橡胶助剂的重要原料可用于制造防老剂，也可作为医药合成中间体，农药工业中用于生产许多杀虫剂，同时也是生产香料、塑料、清漆等的原料。少量苯胺就能引起急性中毒，其中一些苯胺类化合物可以快速透过皮肤或呼吸道系统进入体内，造成溶血性贫血，损害肝脏引起中毒性肝炎，对肾功能造成损害。同时，持续接触苯胺类物质，还可引起慢性中毒，对人的造血系统的损害表现为红血球逐渐减少，出现不同程度的青紫；对神经系统的损害表现为持续性头痛，智力减退或丧失以及各种神经官能症状；对泌尿系统的损害表现为排尿困难，血尿等现象，甚至发生尿道癌，前列腺癌或膀胱癌；对皮肤的损害表现为皮肤发红，疼痛，荨麻疹等过敏反应。

苯胺类物质具特殊的气味，一般难溶于水，而易溶于有机试剂，易挥发，结构稳定，对人体的危害高，随着工业发展，此类物质被大量使用，如不控制其排放，对环境和人类的饮用水安全会导致严重的持久性危害，是我国规定的优先控制污染物。通过吸附材料处理、催化氧化法或是微生物降解的方式， 可以显著减少苯胺类物质进入生态系统。

因此，2019 年 10 月，生态环境部发布了水质 17 种苯胺类化合物的测定液相色谱 - 三重四极杆质谱法 [1]，标准于 2020 年 4 月实施。本文建立了基于 Thermo Scientific™ TSQ Quantis™ 三重四极杆串联质谱仪针对 17 种苯胺类物质的检测方法。本方法灵敏度高、专属性强、稳定性好，可以满足生态环境部的检测要求，可为此类化合物风险监控提供有效的技术支持。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Scientific™ Vanquish™ 超高效液相色谱仪 Thermo Scientific™ TSQ Quantis™ 三重四极杆质谱仪

2.1.2 甲醇（质谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）；水（质谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）；甲酸（质谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）

2.2 化合物信息及溶液配制

2.2.1 17 种苯胺类化合物信息（表 1）

化合物名称	英文名称	CAS 编号	分子式	分子量
联苯胺	Benzidine	92-87-5	C12H12N2	184
邻苯二胺	o-Phenylenediamine	95-54-5	C6H8N2	108
苯胺	Aniline	62-53-3	C6H7N	93
邻甲氧基苯胺	o-Anisidine	90-04-0	C7H9NO	123
对甲苯胺	p-Toluidine	106-49-0	C7H9N	107
邻甲苯胺	o-Toluidine	95-53-4	C7H9N	107
2,4- 二甲基苯胺	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	C8H11N	121
4- 硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	C6H6N2O2	138
2- 萘胺	2-Aminonaphthalene	91-59-8	C10H9N	143
4- 氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	C6H6ClN	127
3- 硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	C6H6N2O2	138
2,6- 二甲基苯胺	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	C8H11N	121
3- 氯苯胺	3-Chloroaniline	108-42-9	C6H6ClN	127
2- 硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	C6H6N2O2	138
3,3- 二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	C12H10Cl2N2	252
2,6- 二乙基苯胺	2,6-Diethylaniline	579-66-8	C10H15N	149
2- 甲基 -6- 乙基苯胺	2-Methyl-6-ethylaniline	24549-06-2	C9H13N	135

2.2.2 储备液：分别精确吸取相应标准品溶液，用甲醇稀释配置成 10μg/ml 的储备液。

2.2.3 系列标准曲线：以 10:90 甲醇水作为溶剂，稀释成系列标准曲线 0.05 –200 ng/mL（不同化合物标曲浓度点有所不同）。

2.3 色谱条件：

色谱柱：Thermo Scientific™ Hypersil GOLDTM（C8，3μm, 150 x 3 mm）；

柱温：35℃；

进样量：10 μL；

流动相：A 为水（含 0.02% 甲酸），B 为甲醇（含 0.01% 甲酸），

梯度洗脱程序（表 2）

表 2 梯度洗脱程序

时间	A%	B%	流速 mL/min
0.00	95	5	0.4
0.50	95	5	0.4
6.00	70	30	0.4
12.00	5	95	0.4
14.50	5	95	0.4
14.51	95	5	0.4
16.00	90	5	0.4

2.4 质谱条件：

可加热电喷雾电离源（ HESI ），正离子扫描模式；扫描方式：SRM；喷雾电压 (+)： 3500V；离子传输管温度：260℃；

鞘气压力 60 arb；辅助气压力 20 arb；离子源温度：450℃；碰撞气压力：1.5 mTorr；选择反应监测离子对信息见表 3。

表 4　17 种化合物的线性范围、相关系数、LOQ、LOD

Compound Name	线性范围 / ng/mL	相关系数 (r^2)	LOQ/ ng/mL	LOD/ ng/mL	LOQ 标准要求	LOD 标准标要求
联苯胺	0.05-200	0.9984	0.05	0.01	0.8	0.2
邻苯二胺	0.05-200	0.9995	0.05	0.01	0.8	0.2
苯胺	0.05-200	0.9992	0.05	0.01	0.8	0.2
邻甲氧基苯胺	0.05-200	0.9987	0.05	0.01	0.8	0.2
对甲苯胺	0.05-200	0.9994	0.05	0.01	0.8	0.2
邻甲苯胺	0.05-200	0.9988	0.05	0.01	0.4	0.1
2,4- 二甲基苯胺	0.05-200	0.9988	0.05	0.01	0.8	0.2
4- 硝基苯胺	0.05-200	0.9989	0.05	0.01	0.8	0.2
2- 萘胺	0.05-200	0.9990	0.05	0.01	0.4	0.1
4- 氯苯胺	0.05-200	0.9984	0.05	0.01	0.8	0.2
3- 硝基苯胺	0.5-200	0.9928	0.5	0.1	8	2
2,6- 二甲基苯胺	0.05-200	0.9986	0.05	0.01	0.8	0.2
3- 氯苯胺	0.05-200	0.9982	0.05	0.01	0.8	0.2
2- 硝基苯胺	5-200	0.9982	5	1	12	3
3,3- 二氯联苯胺	0.05-200	0.9972	0.05	0.01	1.2	0.3
2,6- 二乙基苯胺	0.05-200	0.9972	0.05	0.01	0.4	0.1
2- 甲基 -6- 乙基苯胺	0.05-200	0.9990	0.05	0.01	0.8	0.2

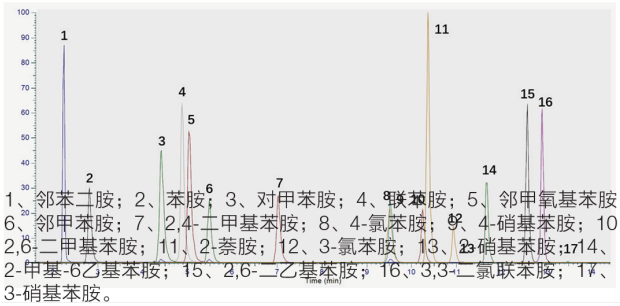
表 3 17 种化合物及质谱采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	RF Lens (V)
联苯胺	185.08	167.15	28	91
	185.08	168.12	18.9	91
苯胺	94	51.04	30.86	52
	94	77.04	18.98	52
对甲苯胺	108.03	91.12	19.91	60
	108.03	93.12	17.17	60
2,4- 二甲基苯胺	122.08	77.05	28.67	65
	122.08	107.07	16.79	65
2- 萘胺	144.05	77.07	36.8	77
	144.05	127.04	24.17	77
3- 硝基苯胺	139.05	76	28	62
	139.05	122	14	62
3- 氯苯胺	128	93.12	18.02	69
	128	110.98	22.65	69
3,3- 二氯联苯胺	252.9	182.12	28.72	118
	252.9	217.04	21.18	118
2- 甲基 -6- 乙基苯胺	136.08	91.12	23.07	71
	136.08	117.07	19.57	71
邻苯二胺	109.03	65.07	23.62	62
	109.03	92.12	16.29	62
邻甲氧基苯胺	124.05	80.05	30.4	67
	124.05	109.04	17.51	67
邻甲苯胺	108.08	91.12	18.86	61
	108.08	93.12	17.13	61
4- 硝基苯胺	139	92.12	22.69	61
	139	121.97	13.89	61
4- 氯苯胺	128	93.12	18.27	69
	128	110.95	23.62	69
2,6- 二甲基苯胺	122.11	77.05	27.83	66
	122.11	105.05	17.13	66
2- 硝基苯胺	139	91	22	60
	139	120.92	10	60
2,6- 二乙基苯胺	150.03	105.05	19.53	81
	150.03	122.05	16.08	81
苯胺 -d5（内标）	99.03	54.07	31.62	53
	99.03	82.12	20.59	53
联苯胺 -d8（替代物）	193.12	174.13	25.64	99
	193.12	176.19	20.75	99

3. 实验结果与讨论

3.1 色谱图

采用上述仪器方法，此 17 种苯胺类类获得了良好的色谱峰，图 1 为此 17 种化合物的色谱图，浓度为 50 ng/mL。



1、邻苯二胺；2、苯胺；3、对甲苯胺；4、联苯胺；5、邻甲氧基苯胺；6、邻甲苯胺；7、2,4-二甲基苯胺；8、4-氯苯胺；9、4-硝基苯胺；10、2,6-二甲基苯胺；11、2-萘胺；12、3-氯苯胺；13、2-硝基苯胺；14、2-甲基-6乙基苯胺；15、2,6-二乙基苯胺；16、3,3-二氯联苯胺；17、3-硝基苯胺。

图 1　17 种苯胺类物质提取离子流图

3.2 线性范围及重现性

采用上述仪器方法，对此 17 种苯胺类化合物进行线性范围测试，线性相关系数 r^2 均大于 0.99，线性关系良好。17 种苯胺类线性范围、线性相关系数、LOQ、LOD 结果见表 4，部分化合物标准曲线图见图 2。

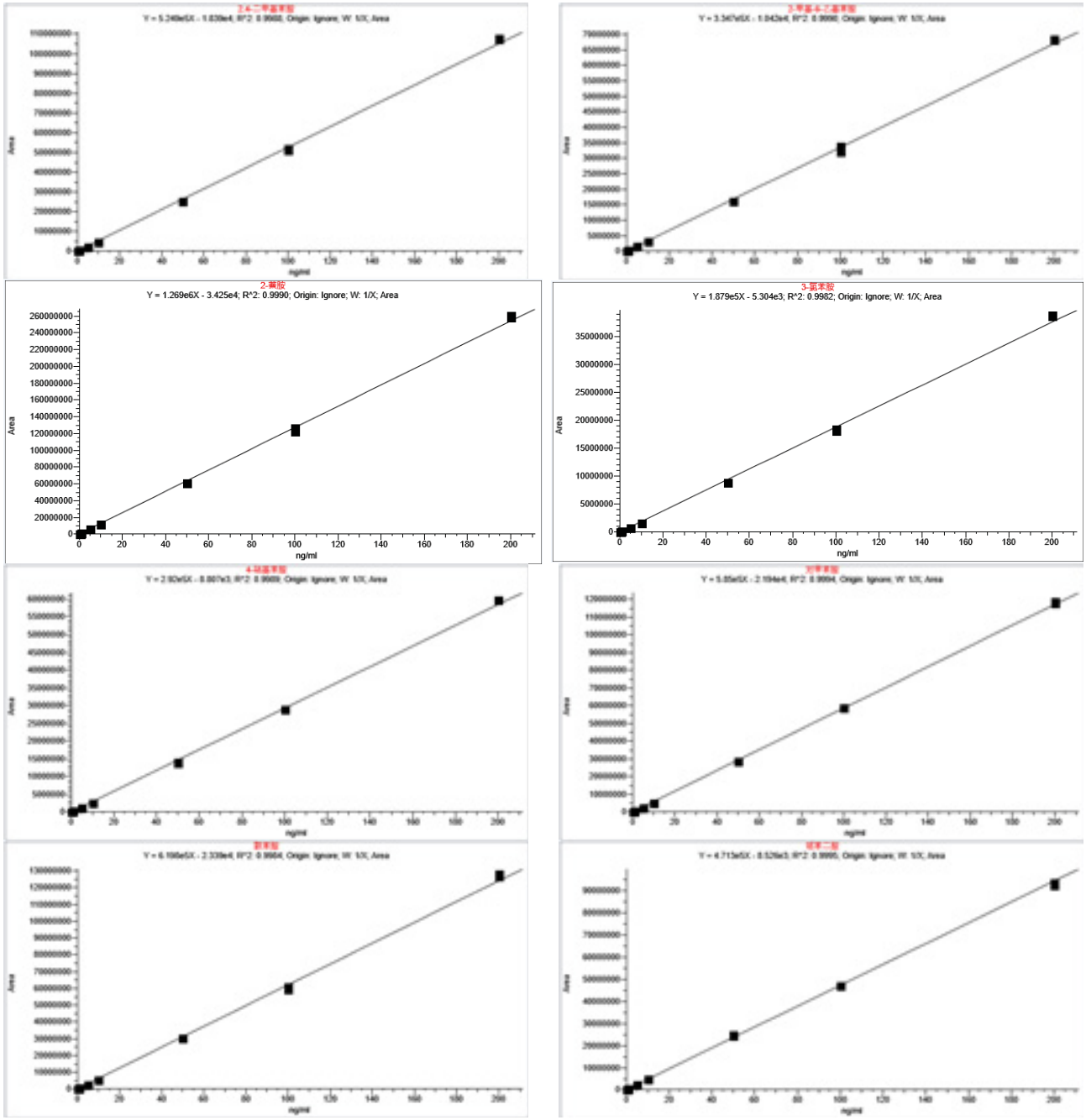


图 2　部分化合物标准曲线图

17 种苯胺类物质重现性及基质（地表水）加标重现性结果见表 5。

Compound name	QC 浓度 ng/ ml	RSD% (n=6)	基质加标浓度 ng/ml	RSD% (n=6)
联苯胺	1	2.23	1	2.17
	10	1.72	10	0.69
	50	0.49	50	0.82
邻苯二胺	1	1.89	1	1.47
	10	1.6	10	0.67
	50	1.01	50	1
苯胺	1	2.62	1	2.04
	10	0.87	10	0.41
	50	0.62	50	0.39
邻甲氧基苯胺	1	0.54	1	0.96
	10	0.37	10	1.27
	50	0.58	50	0.73
对甲苯胺	1	1.73	1	1.99
	10	0.71	10	1.04
	50	0.37	50	0.6
邻甲苯胺	1	2.17	1	1.63
	10	0.85	10	0.76
	50	0.52	50	0.33
2, 4- 二甲基苯胺	1	1.77	1	2.06
	10	0.58	10	0.3
	50	0.53	50	0.29
4- 硝基苯胺	1	1.71	1	0.85
	10	1.38	10	1.23
	50	0.39	50	0.71
2- 萘胺	1	0.39	1	1.24
	10	0.56	10	0.22
	50	0.63	50	0.68
4- 氯苯胺	1	0.86	1	0.46
	10	0.96	10	0.65
	50	0.38	50	0.88
3- 硝基苯胺	10	3.15	10	4.21
	50	1.43	50	1.79
2, 6- 二甲基苯胺	1	2.29	1	1.96
	10	0.8	10	0.5
	50	0.17	50	0.31
3- 氯苯胺	1	1.74	1	2.04
	10	1.14	10	1.02
	50	0.26	50	0.48
2- 硝基苯胺	10	1.93	10	3.22
	50	2.59	50	3.86
3, 3- 二氯联苯胺	1	1.57	1	1.56
	10	1.64	10	0.41
	50	0.36	50	0.69
2, 6- 二乙基苯胺	1	0.36	1	0.49
	10	0.43	10	0.34
	50	0.39	50	0.31
2- 甲基 -6- 乙基苯胺	1	1.68	1	2.36
	10	0.53	10	0.6
	50	0.33	50	0.69

表 5 17 种化合物的重现性

4. 总结

本文建立了三重四极杆液质联用仪（TSQ Quantis）分析 17 种苯胺类化合物的检测方法。由实验结果可以看出，基于 Thermo Scientific™ TSQ Quantis™ 建立的检测方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围，同时具备良好的重现性，符合生态环境部标准。本方法可用于苯胺类物质的日常分析检测。

5. 参考文献

[1]. HJ 1048-2019 水质 17 种苯胺类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法 .

全新一代三重四极杆液质联用仪 TSQ Fortis 测定水中硝基酚类污染物

1. 引言

硝基酚是一类重要且常用的化工原料，作为原材料或中间体被广泛应用于炸药，医药，杀虫剂，染料，木材防腐剂和橡胶等生产中。硝基酚在生产和使用过程中，会随工业废水的排放对环境造成污染，使地表水等极易受到污染。硝基酚对人和哺乳动物都有毒性，在生物体内易被酶转化为亚硝基和羟胺基衍生物，这些衍生物可生成正铁血红蛋白或亚硝基胺，前者能与氧结合，后者是致癌物 [1]。

2019 年 11 月，生态环境部发布水质 4 种硝基酚类化合物的测定液相色谱 - 三重四极杆质谱法 [2]，标准于 2020 年 4 月实施。本文建立了基于 Thermo Scientific™ TSQ Fortis™ 三重四极杆串联质谱仪，针对 4 种硝基酚（4- 硝基酚，2,4- 二硝基酚，2,6- 二硝基酚和 2,4,6- 三硝基酚）污染物的检测方法。本方法专属性强、稳定性好，可以满足生态环境部的检测要求，为水质中分析此类化合物提供有效的检测方法。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Scientific™ Vanquish™ 超高效液相色谱仪 Thermo Scientific™ TSQ Fortis™ 三重四极杆质谱仪

2.1.2 甲醇（质谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）；水（质谱纯，美国 Thermo Fisher 公司）；乙酸（HPLC 纯，美国 Thermo Fisher 公司）

2.2 化合物信息及溶液配制

2.2.1 4 种硝基酚化合物信息（表 1）

化合物名称	英文名称	CAS 编号	分子式	分子量
4- 硝基酚	4-nitrophenol	100-02-7	$C_6H_5NO_3$	139
2,4- 二硝基酚	2,4-dinitrophenol	51-28-5	$C_6H_4N_2O_5$	184
2,6- 二硝基酚	2,6-dinitrophenol	573-56-8	$C_6H_4N_2O_5$	184
2,4,6- 三硝基酚	2,4,6-trinitrophenol	88-89-1	$C_6H_3N_3O_7$	229

2.2.2 标准品

4 种硝基酚混标溶液，浓度 1mg/mL (AccuStandard)，溶剂甲醇内标 2,4-dinitrophenol-d3 浓度 100μg/mL(First Standard), 溶剂甲醇

2.2.3 储备液：精确吸取相应标准品溶液，用甲醇稀释配置成 10μg/ml 的储备液。

2.2.4 标准曲线各溶液：以水作为溶剂，稀释成系列标准曲线 0.2–200ng/mL，各浓度的标准品溶液中加入 10μL 内标溶液（200ng/ mL）。

2.3 色谱条件：

色谱柱：Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™（C18，1.9μ，100 x 2.1mm）；

柱温：35℃；

进样量：10 μL；

流动相：A 为 2% 甲醇水溶液（含 0.01% 乙酸），B 为甲醇，梯度洗脱程序见下面表 2

表 2 梯度洗脱程序

时间	A%	B%	流速 mL/min
0.0	95	5	0.3
6	40	60	0.3
7	5	95	0.3
8	5	95	0.3
8.1	95	5	0.3
10	95	5	0.3

2.4 质谱条件：

可加热电喷雾电离源（HESI），负离子扫描模式；扫描方式：SRM；喷雾电压 (-)：3200V；离子传输管温度：300℃；鞘气压力 40arb；辅助气压力 3arb；离子源温度：360℃；碰撞气压力：2 mTorr；选择反应监测离子对信息见表 3。

表 3 4 种硝基酚化合物质谱采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)	Tube Lens(V)
4- 硝基酚	138	46.05	30.27	83
	138	92*	22.31	83
2,4- 二硝基酚	182.91	64.05	30	82
	182.91	79*	25	82
2,6- 二硝基酚	182.91	109.05*	24.08	82
	182.91	123.05	16.71	82
2,4,6- 三硝基酚	227.91	182*	17.47	79
	227.91	198	15.19	79
2,4- 二硝基酚 -d3（内标）	185.95	112.13*	24.59	83
	185.95	126.13	17.53	83

标 * 的子离子为定量离子

3. 实验结果与讨论

3.1 色谱图

采用上述仪器方法，此 4 种硝基酚类化合物获得了良好的色谱峰。2,4- 二硝基酚和 2,6- 二硝基酚为同分异构体，进行了基线分离， 可以分别准确测定。图 1 是 4 种硝基酚化合物（10ng/mL）和内标的色谱图。

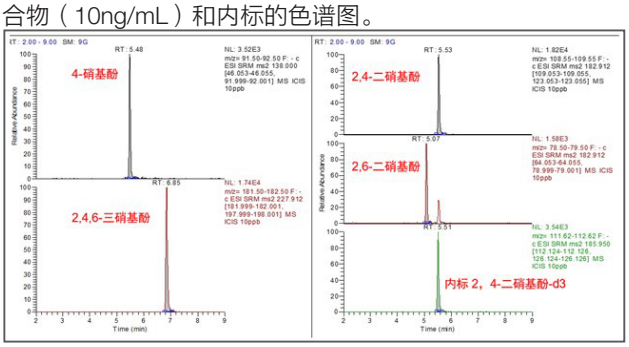


图 1 4 种硝基酚类化合物和内标色谱图

3.2 线性范围

采用上述仪器方法，对 4 种硝基酚类化合物进行线性范围测试，线性相关系数 r^2 均大于 0.99，线性关系良好。4 种硝基酚化合物线性范围、线性相关系数、LOQ、LOD 结果见表 4，化合物标准曲线图见图 2。

表 4 4 种硝基化合物的标曲范围、相关系数、LOQ、LOD

Compound Name	标曲范围 ng/mL	相关系数 (r^2)	LOQ ng/mL	LOD ng/mL	LOQ 标准要求	LOD 标准要求
4- 硝基酚	1-100	0.9999	1.0	0.2	1.6	0.4
2,6- 二硝基酚	1-100	0.9997	1.0	0.2	2.4	0.6
2,4- 二硝基酚	0.2-100	0.9990	0.2	0.05	1.6	0.4
2,4,6- 三硝基酚	0.2-100	0.9996	0.2	0.05	2.0	0.5

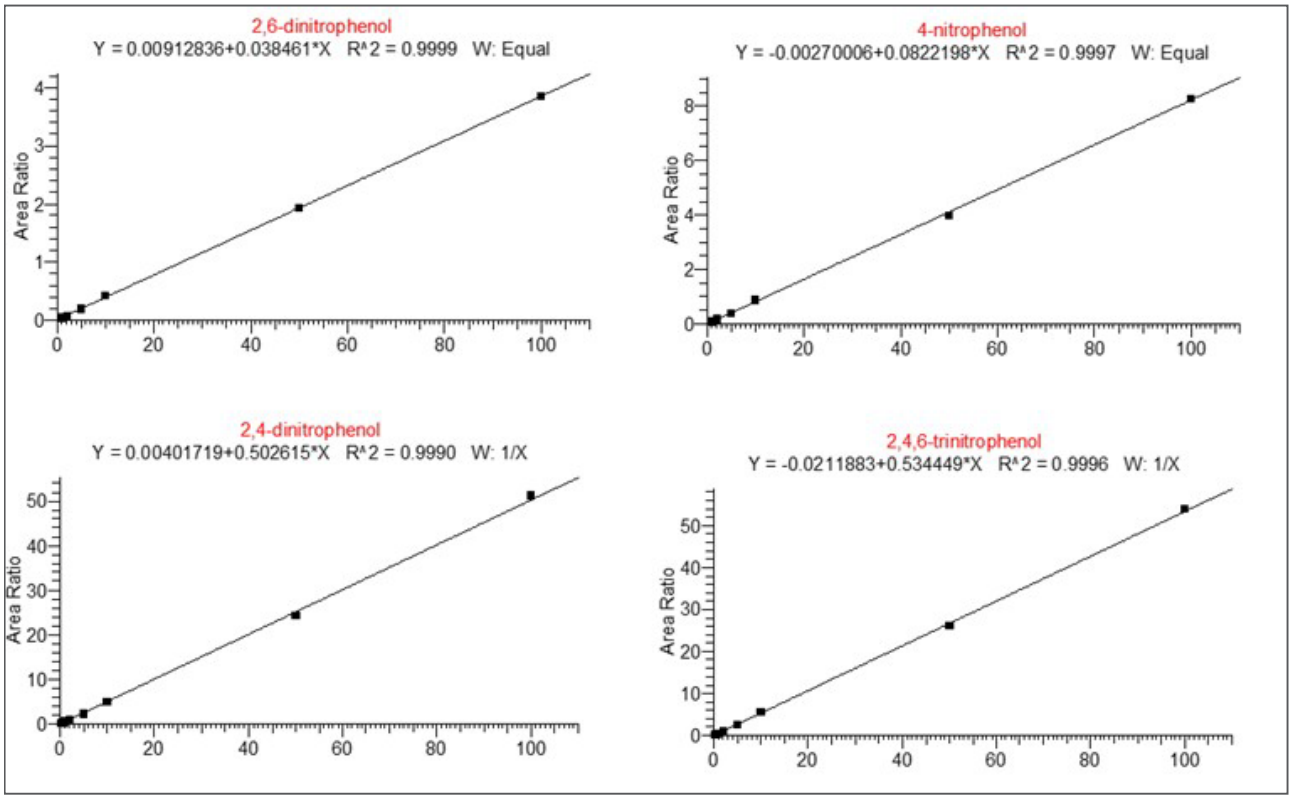


图 2 4 个硝基酚化合物标准曲线

3.2 样品测试及重现性

分别测定地表水（北京潮白河水，取样时间 2020-3-29）和地下水样品，地下水中未测到此 4 种硝基酚化合物。地表水中测得 2,4- 二硝基酚含量 0.28ppb, 如图 3 所示

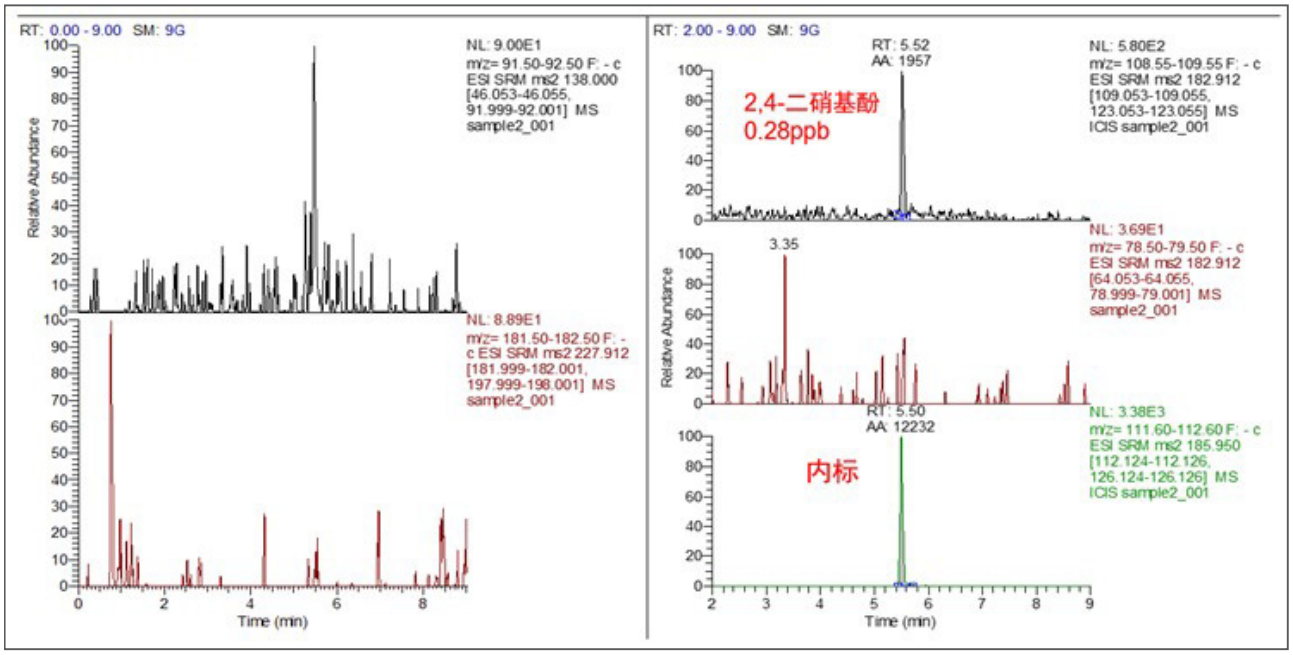


图 3. 地表水样品（北京潮白河水样品取样时间 2020-3-29）谱图

标准品 2ppb,10ppb,50ppb 浓度，地下水分别加标 2ppb,10ppb 和 50ppb 浓度分别进行测试，有良好的重现性，具体重现性结果如下表 5。

表 5 4 种化合物标准溶液和地下水加标的重现性

Compound name	标准品 ng/ml	RSD% (n=6)	地下水加标 ng/ml	RSD% (n=6)
4- 硝基酚	2	4.24	2	3.19
	10	3.22	10	3.42
	50	2.75	50	1.83
2,6- 二硝基酚	2	3.98	2	3.58
	10	3.77	10	3.32
	50	2.15	50	0.76
2,4- 二硝基酚	2	3.92	2	2.09
	10	3.57	10	2.45
	50	1.44	5	1.34
2,4,6- 三硝基酚	2	3.49	2	3.23
	10	3.20	10	0.98
	50	2.27	50	2.09

4. 总结

本文建立了三重四极杆液质联用仪（TSQ Fortis）分析水中硝基酚类化合物的检测方法。由实验结果可以看出，基于 Thermo Scientific™ TSQ Fortis™ 建立的检测方法不仅具有优异的灵敏度和线性范围，同时具备良好的重现性，符合生态环境部标准。本方法可用于水质中硝基酚类物质的分析检测。

5. 参考文献

[1]. 废水中硝基酚类化合物生物降解的研究进展环境工程学报 2007，Vol 1.No.7

[1]. HJ 1049-2019 水质 4 种硝基酚类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法 .

全二维气相色谱 – 高分辨质谱法测定食品和环境中短链氯化石蜡

前言

氯化石蜡是烃类物质经过氯化处理后得到的一系列复杂的衍生物。被广泛用于金属加工、纺织品和皮革处理、密封剂和润滑剂原料等，是一种重要的工业产品。根据其碳链的长度，可分为短链（C10-C13）、中链（C14-C17）、长链（C18-C30）氯化石蜡。由于短链氯化石蜡（SCCPs）在环境中具有较强的传输能力和生物富集作用，2017 年被列入斯德哥尔摩公约控制的持久性有机物名单。目前在欧盟、北美、日本等发达国家，短链氯化石蜡的使用被严格控制甚至禁止。我国对食品和环境中的氯化石蜡的研究、检测和相关政策也逐渐起步。

对短链氯化石蜡的检测一直以来都是具有挑战性的工作。由于氯化石蜡单体众多，在一维色谱上呈现大量共流出峰的多指鼓包（宽驼峰），其中不同碳链长度的氯化石蜡相互重叠。由于不同氯取代单体在检测器的响应相差较大，需要将不同单体尽量分离才能实现准确定量。而且，市面上氯化石蜡标样都是多种单体的混合物质，而且实际样品中存在的氯化石蜡也可能不包含在标样中。这对氯化石蜡的定量工作带来很大困难。

近年来，全二维气相色谱法应用于氯化石蜡分析的工作受到广泛关注。得益于其强大的分离能力，可以实现对复杂氯化石蜡样品中不同单体的分离，相比常规一维色谱，准确性得以极大提高。另外，使用高分辨质谱，可以进一步减少其他含氯污染物质的干扰，最终得到较为可靠的定量结果。

本方法采用全二维气相色谱技术，结合静电轨道场高分辨质谱，开发了针对食品和环境中短链氯化石蜡的定量测定方法，配合定制化的氯化石蜡专用数据处理软件包，形成一套方便易用的短链氯化石蜡分析解决方案。

实验条件

样品和试剂

短链氯化石蜡标样（标称含氯量 51.5%，55.5%，63%），将三种不同氯含量标样进行混合，配置成 5 种不同氯含量梯度的标准溶液，53.5%，55.5%，56.25%，57.75%，59.25%。浓度均为 100mg/L。

葵花籽油样品（Sun ower oil）。前处理方法如下：

用正己烷和二氯甲烷溶剂（1:1）进行提取，提取液经 GPC 净化除去脂质分子，再通过组合填充柱（从下到上分别为 Florisi，活化硅胶，用硫酸酸化后的硅胶），依次用正己烷和正己烷二氯甲烷溶剂进行洗脱，收集第二段洗脱液，氮吹至 0.5mL。

所有标样和样品在进样前加入反式氯丹（trans-chlordane，CHL）作为内标，浓度均为 1mg/L。

仪器

使用赛默飞（Thermo Scientific™） Q Exactive GC Orbitrap 质谱仪，配备赛默飞 TriPlus RSH 自动进样器及赛默飞 Trace1310 气相色谱仪进样样品分析。

调制器为雪景科技（J&X Technologies）固态热调制器 SSM1810，安装在气相色谱顶部，见图 1。

本方法使用的一维柱和二维柱以及调制柱如下一维柱：TG-5SILMS 30m 0.25mm 0.25μm

二维柱：DB-17ms, 1.5m, 0.25mm, 0.15μm（含 0.5m 质谱传输线）

调制柱：DV（C9-C40+）

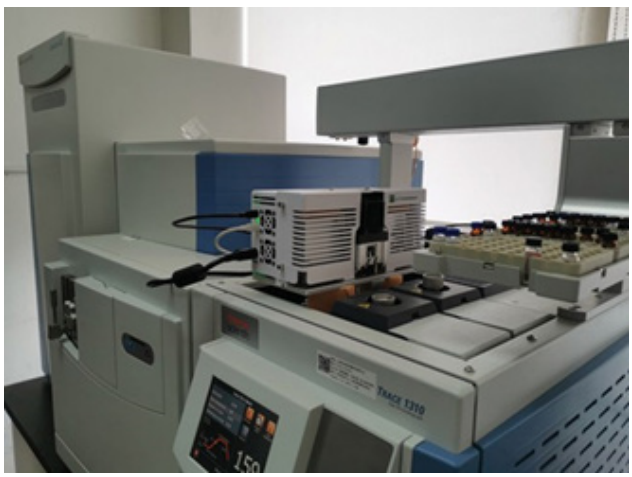


图 1. 全二维气相色谱静电轨道场高分辨质谱仪器图

全二维气相色谱分析条件

气相色谱

进样口温度：250°C 进样量：1μL

不分流进样

柱温：100°C 保持 1min，以 30°C/min 升高到 160°C，保持 5min，以 1.5°C /min 升高到 262°C ，保持 2min

载气：He

流量：1.2ml/min

静电轨道阱高分辨质谱

电离模式：负化学电离源（NCI）化学源气体：甲烷

传输线温度：280°C 电离源温度：200°C

扫描模式：全扫，60-900m/z 分辨率：7500

扫描速率：约 25Hz

固体热调制器

进口热区：和柱箱温度偏置 -50°C（最低 50°C）

出口热区：柱箱温度偏置 0°C

调制器冷区： 9°C

调制周期：12 秒

软件及数据处理

使用赛默飞 Xcalibur 软件进行数据采集，数据处理使用雪景科技 Canvas 全二维色谱数据处理软件。

结果与讨论

由于氯化石蜡样品基质比较复杂，一般采用负化学电离源（NCI）模式，利用定量离子和定性离子进行确认和定量计算。氯化石蜡在 NCI 电离源上主要产生 [M-Cl]- 离子。本实验使用的短链氯化石蜡 24 种单体的定量离子、定性离子和按分子式计算的氯含量如表 1 所示。

表 1. 24 种短链氯化石蜡单体的分子式、定量离子、定性离子和氯含量

单体分子式	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3	氯含量 %
$C_{10}H_{17}Cl_5$	279.0049	277.0079	281.0020	282.0090	56.40
$C_{10}H_{16}Cl_6$	312.9660	314.9630	310.9689	316.9601	61.00
$C_{10}H_{15}Cl_7$	346.9270	348.9240	344.9299	350.9211	67.90
$C_{10}H_{14}Cl_8$	380.8880	382.8851	378.8910	384.8821	54.00
$C_{10}H_{13}Cl_9$	416.8461	414.8490	418.8431	420.8402	68.50
$C_{10}H_{12}Cl_{10}$	450.7885	448.7915	446.7944	452.7856	60.40
$C_{11}H_{19}Cl_5$	293.0206	291.0235	295.0176	297.0147	64.80
$C_{11}H_{18}Cl_6$	326.9816	328.9787	324.9846	330.9757	70.60
$C_{11}H_{17}Cl_7$	360.9426	362.9397	358.9456	364.9367	58.70
$C_{11}H_{16}Cl_8$	394.9037	396.9007	398.8978	392.9066	70.90
$C_{11}H_{15}Cl_9$	430.8617	428.8647	432.8588	426.8676	63.70
$C_{11}H_{14}Cl_{10}$	464.8228	462.8257	466.8198	468.8169	49.80
$C_{12}H_{21}Cl_5$	307.0368	305.0397	309.0333	311.0303	72.90
$C_{12}H_{20}Cl_6$	340.9973	339.0002	342.9943	344.9914	62.50
$C_{12}H_{19}Cl_7$	374.9583	376.9553	372.9612	378.9524	51.80
$C_{12}H_{18}Cl_8$	408.9193	410.9146	412.9143	406.9223	66.50
$C_{12}H_{17}Cl_9$	444.8774	442.8803	446.8744	440.8803	54.50
$C_{12}H_{16}Cl_{10}$	478.8348	476.8414	480.8355	482.8325	61.70
$C_{13}H_{23}Cl_5$	321.0524	319.0554	323.0489	325.0460	65.70
$C_{13}H_{22}Cl_6$	355.0135	357.0105	353.0159	359.0070	56.50
$C_{13}H_{21}Cl_7$	388.9739	390.9710	386.9769	392.9680	68.90
$C_{13}H_{20}Cl_8$	422.9350	424.9320	426.9291	420.9379	58.40
$C_{13}H_{19}Cl_9$	458.8930	456.8960	460.8901	454.8989	64.60
$C_{13}H_{18}Cl_{10}$	492.8546	490.8576	494.8511	496.8482	67.10

氯化石蜡的不同单体在二维谱图上可产生相比一维色谱更好的分离效果[1-2]，形成层次分明的“瓦片效应”（如图 2）。碳数和氯数之和相同的单体在同一层内，在图中用同一种颜色显示。同一层内的单体可以用定量离子和定性离子进行区分定量。而每种单体都含有大量的同分异构体，一般将属于同一个单体的氯化石蜡归为一个族类，将峰面积全部加和进行计算。

研究发现，不同氯化石蜡单体之间在质谱检测器上的响应差异较大，如果采用统一的响应因子，实际结果会产生误差[3]。为了克服这一缺点，本研究中首先测定了不同氯含量氯化石蜡标样的响应因子，对其氯含量绘制成标准曲线。然后根据实际样品中测得的平均氯含量在标准曲线中计算得到其响应因子，最终测定样品中的短链氯化石蜡含量。该方法首先由 Reth 等提出[4]，并在之后的全二维色谱分析方法中得到广泛应用[1-2]，取得不错的效果。

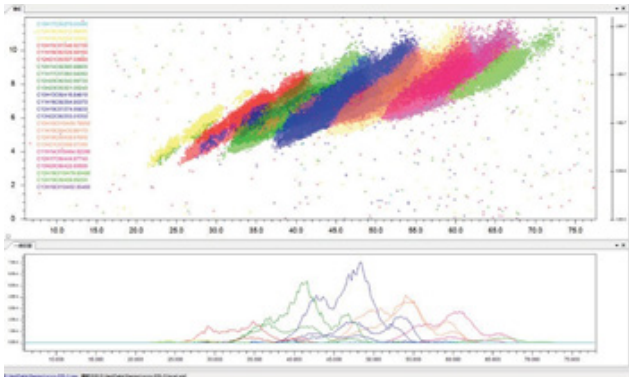


图 2. 氯化石蜡标样的全二维色谱提取离子图

响应因子标准曲线

对不同氯含量的氯化石蜡标样进行混合后得到 5 个氯含量梯度（标称值）的短链氯化石蜡样品，进行全二维分析后，各单体经过定量离子和定性离子确认，同样分子式的单体物质峰面积加和得到单体总峰面积，然后计算出平均响应因子和按色谱计算的平均氯含量。这些流程都可通过雪景科技定制化的氯化石蜡专用数据处理软件包完成，其中使用的公式如下：

$$单体相对峰面积 = \frac{单体i的总峰面积}{内标峰面积} \quad (1)$$

$$SCCPs相对总峰面积 = \sum_i 单体相对峰面积 = \sum_i \frac{单体i的总峰面积}{内标峰面积} \quad (2)$$

$$SCCPs平均响应因子 = \frac{\text{SCCPs 相对峰面积}}{\text{SCCPs 浓度}} \quad (3)$$

$$按色谱计算的平均氯含量 = \sum_i \frac{单体相对峰面积 \times 按分子式计算的氯含量}{\text{SCCPs 相对总峰面积}} \quad (4)$$

然后做出不同氯含量梯度和平均响应因子的标准曲线，如图 3 所示。该标样实验表明线性较好，线性回归系数 R^2>0.99。

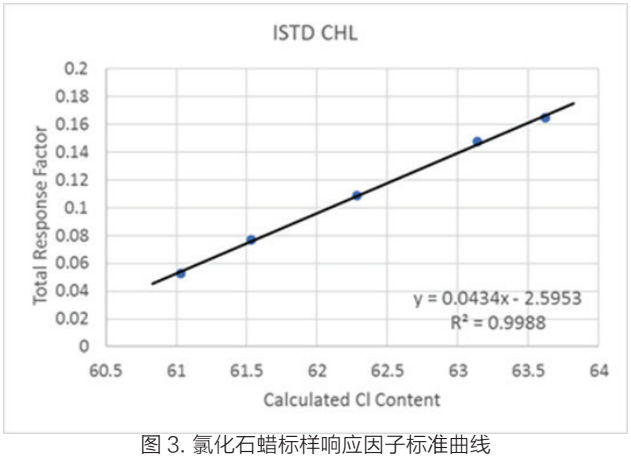


图 3. 氯化石蜡标样响应因子标准曲线

样品定量测定

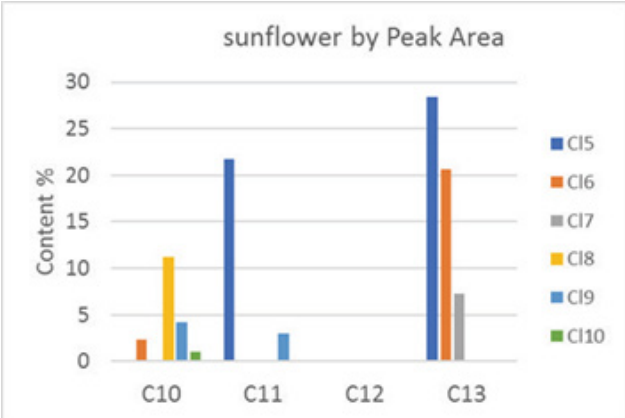
对样品进行同样条件的全二维色谱分析，经过定量离子和定性离子确认后得到不同单体的峰面积，根据公式（4）计算平均氯含量，然后从标准曲线得到其平均响应因子，再根据公式（3）反推计算出样品中短链氯化石蜡的含量，结果见表 2。

表 2. 样品中短链氯化石蜡含量

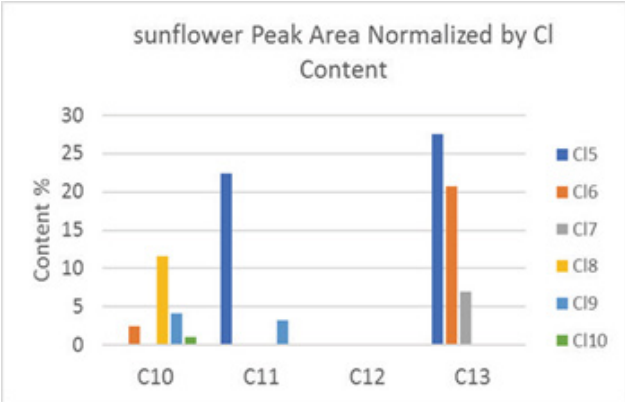
	葵花籽油样品
平均氯含量 %	62.65
平均响应因子	0.124
含量 mg/L	43.50

样品中短链氯化石蜡单体分布

另外，本方法还可以对样品中不同短链氯化石蜡单体的含量分布进行考察。图 4a 是未经氯含量校正（响应因子）的各单体峰面积相对比例（归一化百分含量）；图 4b 是经过氯含量（响应因子）校正的峰面积比例。两者差异不大，和文献报道相符[3-4]。结果表明，该样品中主要包括 C10、C11、C13 的短链氯化石蜡，其中 C13 的含量最高。而 C12 的氯化石蜡没有检出。



(a)



(b)

图 4. 样品中短链氯化石蜡单体分布

总结

基于固态热调制全二维气相色谱高分辨质谱的氯化石蜡定量测定方法，无需液氮或任何制冷剂，使用方便，维护简单，适合于实验室常规使用。

全二维色谱法相较传统的一维色谱方法，对氯化石蜡不同单体具有更好的分离效果，可排除中链和其他含氯化合物的干扰，再加上高分辨质谱的精确质量数确认，进一步减少不同分子式单体间的干扰，定量准确可靠。

结合专用的氯化石蜡数据处理软件工具，实现了精确的氯化石蜡流程化定量过程的数据处理，减少人工干预和手工计算，极大提高实验室分析效率。

致谢

本应用成果得到了上海市疾病预防控制中心、雪景科技的大力支持，特别感谢卢大胜、冯超、乐孙阳在方案开发过程中提供设备、样品、技术支持、以及定制化数据处理方法建议。特此感谢！

参考文献

[1] D. Xia, L. Gao, M. Zheng, Q. Tian, H. Huang, L. Qiao, A novel method for profiling and quantifying short- and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron capture negative ionization high-resolution time-of- ight mass spectrometry, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 7601–7609.

[2] Y. Zou, S. Niu, L. Dong, N. Hamada, Y. Hashi, W. Yang, P. Xu, K. Arakawa, J. Nagata, Determination of short-chain chlorinated paraffins using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with low resolution mass spectrometry, J.Chromatogr. A 1581–1582 (2018) 135- 143.

[3] G.A.S.G.T. Tomy, D.C.G. Muir, A.T. Fisk, C.D. Cymbalistry,J.B. Westmore, Quantifying C10-C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromato- graphy/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry, Anal. Chem. 69 (1997) 2762-2771.

[4] M. Reth, Z. Zencak, M. Oehme, New quantification proce- dure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry, J. Chro- matogr. A 1081 (2005) 225–231.

赛默飞世尔科技

上 海
上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588*2570

北 京
北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座7层/8层
邮编 100000
电话 010-87946888

广 州
广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景星辉广场北塔204-206 单元
邮编 510000
电话 020-82401600

成 都
成都市临江西路1号锦江国际大厦1406 室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

沈 阳
沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109 室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

西 安
西安市高新区科技路38号林凯国际大厦1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

南 京
南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

武 汉
武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路生物医药园C8栋5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

昆 明
云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字楼908单元
邮编 650021
电话 0871-63118338*7001

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国有共21个办事处。本资料中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

赛默飞
官方微信

赛默飞中国技术培训中心
CHina Service Training Center

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

ThermoFisher SCIENTIFIC