

GC-MSMS 法测定海水及污水中 德克隆的含量

1 前言

德克隆(Dechlorane, DP)以顺式与反式德克隆 (syn-DP、anti-DP) 为主, 是一种添加型阻燃剂, 已广泛用于塑料、纤维等高分子材料的阻燃, 其具有良好的着色性、热稳定性。欧洲化学管理署于 2018 年 1 月将德克隆列入第 18 批高关注化合物清单, 为进行该类化合物在环境中的含量测定, 需开发德克隆的残留检测方法。

本文使用谱育科技自主研发生产的气相色谱-三重四极杆串联质谱仪, 通过液液萃取建立了海水及污水中德克隆快速且高灵敏度的检测方法。

2. 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

样品: 海水、污水

标准品: 顺式/反式德克隆标准品, 购自阿尔塔科技有限公司, 于-20℃冰箱保存。

试剂: 正己烷为色谱纯, 氯化钠为分析纯。

仪器: GC2000 气相色谱仪、EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪。



2.2 气相和质谱条件

表 1 5231 测试条件

GC 条件	载气	氦气		
	恒流	1.5 mL/min		
	色谱柱	Agilent DB-5MS (30m*0.25mm*0.25um)		
	进样口温度	280°C		
	进样量	1 uL		
	是否分流	不分流		
	运行时间	17.67 min		
	升温程序	升温速率 (°C/min)	温度(°C)	保持时间 (min)
	/	100	1	
	30	300	10	
MS 条件	电压	70eV		
	EI 源温度	260 °C		
	传输线温度	280 °C		
	数据采集	MRM		
	溶剂延迟时间	3 min		

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子如下

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	碰撞能量	分辨率
1	271.8	236.8	0.1	23	Unit-Unit
2	273.8	236.8	0.1	23	Unit-Unit
3	271.8	236.8	0.1	23	Unit-Unit
4	273.8	236.8	0.1	23	Unit-Unit

图 1 德克隆离子对

2.3 样品前处理

移取 10 mL 样品于加有 1 g NaCl 的 15mL 离心管并摇匀,随后加入 1 mL 正己烷震荡萃取 3 min, 收集上层萃取液上机测试。

增大取样量后可在分液漏斗中进行液液萃取, 萃取中分两次以 5 mL 正己烷震荡萃取 5 min, 收集并合并提取液后氮吹浓缩至 1 mL, 上机测试。

3. 结果

3.1 线性和灵敏度

配制系列梯度德克隆化合物的混合标样溶液(2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL)。以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标, 目标物的质量浓度(ng/mL)为横坐标拟合标准曲线, 在线性范围内, 2 种德克隆的线性系数 r 均大于 0.995。

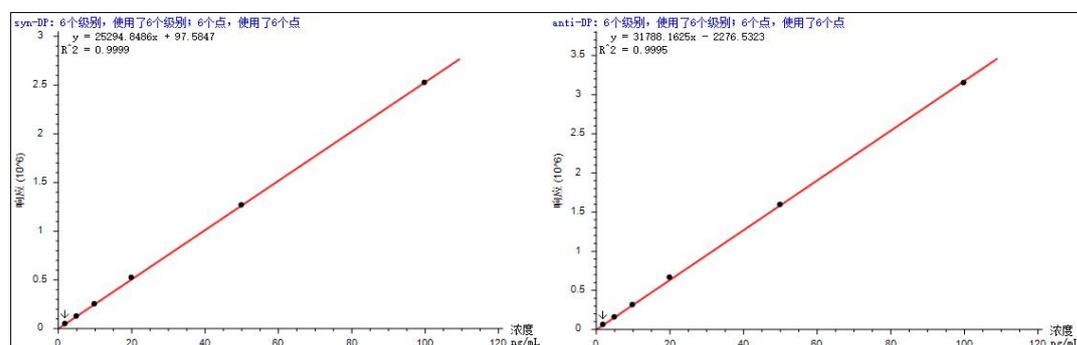


图 2 2 种德克隆的标准曲线

表 2 2 种德克隆的线性信息

化合物名称	拟合曲线方程	相关系数(r^2)
顺式德克隆	$y=25294.8486x+97.5947$	0.9999
反式德克隆	$y=31788.1625x-2276.5323$	0.9995

低浓度德克隆 (2 ng/mL) 标准溶液的灵敏度见表 3, 信噪比如图 2 所示, 在线性范围最低点浓度下, 各化合物灵敏度良好, 满足检测需要。

表 3 2 种德克隆的保留时间及信噪比

化合物名称	保留时间 (min)	信噪比 (s/n)
顺式德克隆	14.25	12.42
反式德克隆	15.01	14.41

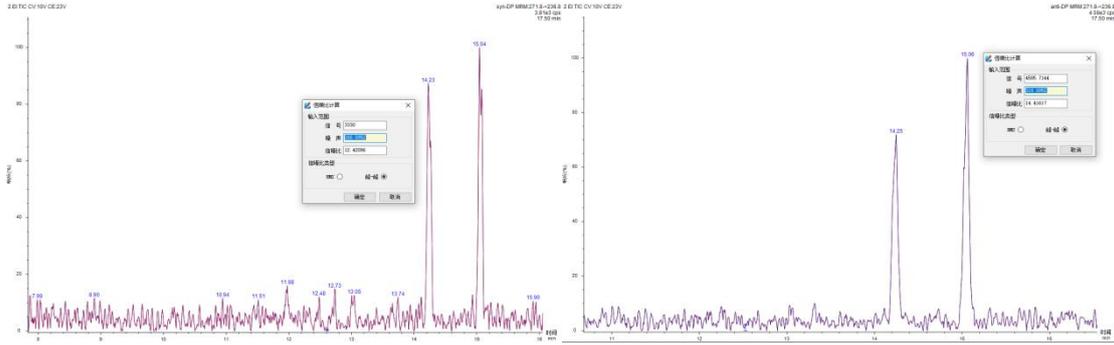


图 3 2 ng/mL 德克隆溶剂标各化合物信噪比

3.2 重复性

选取浓度为 10 ng/mL 的德克隆标准溶液连续进样 6 次，考察保留时间和响应的重复性，结果如图 4 所示。

	样品信息		anti-DP			syn-DP		
	数据名称	定量方法	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度
1	精密度1	定量方法	14.24	49951.48	9.16	15.06	69904.31	9.78
2	精密度2	定量方法	14.23	52059.71	9.60	15.03	68628.20	9.58
3	精密度3	定量方法	14.22	54152.65	10.04	15.04	72942.13	10.25
4	精密度4	定量方法	14.22	54779.46	10.17	15.05	72943.62	10.25
5	精密度5	定量方法	14.23	54804.57	10.18	15.06	72596.04	10.19
6	精密度6	定量方法	14.24	53278.50	9.86	15.07	73545.16	10.34
Min			14.22	49951.48	9.16	15.03	68628.20	9.58
Max			14.24	54804.57	10.18	15.07	73545.16	10.34
AVG			14.23	53171.06	9.84	15.05	71759.91	10.06
SD			0.01	1888.45	0.39	0.01	1996.79	0.31
RSD			0.07	3.55	4.01	0.09	2.78	3.04
IDL			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

图 4 10 ng/mL 溶剂中德克隆重复性



图 5 100 ng/mL 溶剂中德克隆的 TIC 图

4 结论

本文考察了海水及污水中德克隆的线性、精密度、灵敏度等指标。结果表明，德克隆均具有良好的线性，相关系数 r 均大于 0.999，测得 2 ng/mL 的顺/反式德克隆信噪比均大于 10，10 ng/mL 的德克隆峰面积 RSD 值均小于 5%。使用高灵敏度的 EXPEC 5231 系统，可以对海水及污水中德克隆进行灵敏且准确的定量分析。

● 附录

设备与耗材方案

一、EXPEC 5231 系统标准配置详情

配件类型	货号	名称	规格
配置			
进样器	P01260-0301	16 位液体自动进样器	16 位
	P01260-0302	SGE 进样针 (16 位)	10uL
色谱柱	GAAJ-122-5532	DB-5MS	30*0.25mm*0.25 μ m
耗材			
进样口配件	P01260-0108	超低流失进样口隔垫	直径 11cm; 耐温 300°C
	P01260-0111	不分流超惰性衬管	900ul
	P01260-0109	石墨压环	Vespel 和石墨混合压环
	P01260-0113	分流平板	惰性化分流平板, 孔内径 0.8mm
	P01260-0106	进样口 o 型密封圈	氟橡胶 o 圈 1.5mm*1.5mm
样品瓶	P01260-0121	进样瓶	2mL 样品瓶 (100 只/

			盒, 不含瓶盖垫片)
	P01260-0122	进样瓶盖	2mL 样品瓶瓶盖及垫片 (100 只/盒)

二、标准品

产品类型	货号	名称	规格
标准品	1ST162703-50T	顺式-德克隆	100 µg/mL
	1ST162704-100T	反式-德克隆	100 µg/mL