

赛里安气质联用仪对二噁英类物质的测定

前言

二噁英是指多氯二苯并-对-二恶英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs)，通常被称为二恶英同系物 (PCDD/Fs) (图 1)。这两组化合物是最有毒的化学物质之一，被归类为持久性有机污染物 (POPs)。二噁英是人为产生的化合物，主要在工业活动和废物燃烧过程中无意中产生。除了存在于环境中，二噁英还是动物和人体组织中的脂溶性和生物富集性化合物。食物摄入是人类最重要的暴露途径，特别是鱼、贝类、乳制品和肉类。

由于同位素稀释高分辨率气相色谱质谱法 (GC-HRMS) 的高灵敏度和高选择性，它一直是分析 PCDD/Fs 的主流方法。欧盟于 2014 年发布的 EU589/2014 和 2017 年更新的 EU2017/644 法规首次将三重四极杆气质联用法纳入食品和饲料的检测方法之一，大大降低了 PCDD/Fs 的分析成本。

Abstract

本文展示了赛里安三重四极杆气质联用仪 (GC-TQ) 在复杂基质中进行超微量二噁英分析所需的灵敏度和选择性。此外，与 GC-HRMS 相比，GC-TQ 具有较好的一致性，维护要求更低，操作更简单，并且色谱干扰方面更少，达到欧盟标准的检测要求。

1. 实验部分

仪器



赛里安 8300GC 与 8900TQ 搭配 8400Pro 自动进样

气相参数

进样口温度:	280°C
色谱柱:	BR-Dioxins, 60m×0.25mm×0.25µm

分流比:	20:1
升温程序:	140°C , 1min;
	20°C/min, 200°C, 1min
	5°C/min, 320°C, 14min
进样方式:	直接进样

质谱参数

离子源温度:	280°C
传输线温度:	280°C

2. 试剂及标准品

二噁英(cas: 262-12-4)、呋喃(cas: 110-00-9)



图 1.二噁英和呋喃

3. 结果

表 1.GC-TQMS 利用 MRM 对二噁英扫描数据

序号	化合物	保留时间 (min)	离子对	电压 (eV)	碰撞能	电压(eV)
1	¹³ C-1, 2, 3, 4-TCDD	22. 77	332 > 268	-22	334 > 270	-22
2	¹³ C-2, 3, 7, 8-TCDF	22. 88	316 > 252	-30	318 > 254	-30
3	2, 3, 7, 8-TCDF	22. 89	304 > 171	-55	306 > 243	-30
					304 > 206	-40
4	¹³ C-2, 3, 7, 8-TCDD	23. 29	332 > 268	-22	334 > 270	-22
5	2, 3, 7, 8-TCDD	23. 3	322 > 259	-22	320 > 194	-40
					322 > 196	-40
6	¹³ C 1, 2, 3, 7, 8-PCDF	25. 57	352 > 288	-32	350 > 286	-32
7	1, 2, 3, 7, 8-PCDF	25. 58	340 > 277	-30	338 > 205	-55
					338 > 240	-40
8	¹³ C-2, 3, 4, 7, 8-PCDF	26. 41	352 > 288	-32	350 > 286	-32
9	2, 3, 4, 7, 8-PCDF	26. 42	340 > 277	-30	338 > 205	-55
					338 > 240	-40
10	¹³ C-1, 2, 3, 7, 8-PCDD	26. 57	368 > 304	-22	370 > 306	-22

11	1, 2, 3, 7, 8-PCDD	26. 57	356 > 293	-25	354 > 291	-25
					356 > 230	-40
12	¹³ C-1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	28. 73	386 > 322	-32	388 > 324	-32
13	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	28. 74	374 > 311	-30	372 > 239	-55
					372 > 309	-30
14	¹³ C 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	28. 83	386 > 322	-32	388 > 324	-32
15	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	28. 83	374 > 311	-30	372 > 239	-55
					372 > 309	-30
16	¹³ C-2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	29. 41	386 > 322	-32	388 > 324	-32
17	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	29. 42	374 > 311	-30	372 > 239	-55
					372 > 309	-30
18	¹³ C-1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	29. 48	402 > 338	-22	404 > 340	-22
19	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	29. 49	390 > 264	-40	388 > 262	-40
					390 > 327	-25
20	¹³ C-1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	29. 56	402 > 338	-22	404 > 340	-22
21	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	29. 58	390 > 264	-40	388 > 262	-40
					390 > 327	-25
22	¹³ C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	29. 87	402 > 338	-22	404 > 340	-22
23	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	29. 87	390 > 327	-25	388 > 262	-40
					390 > 264	-40
24	¹³ C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	30. 21	386 > 322	-32	388 > 324	-32
25	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	30. 22	372 > 309	-30	374 > 311	-30
					372 > 239	-55
26	¹³ C-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	31. 76	420 > 356	-35	422 > 358	-35
27	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	31. 78	408 > 345	-35	410 > 347	-35
					408 > 275	-55
28	¹³ C-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	33. 15	436 > 372	-22	438 > 374	-22
29	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	33. 15	424 > 361	-25	422 > 226	-70
					424 > 298	-42
30	¹³ C-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	33. 87	420 > 356	-35	422 > 358	-35
31	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	33. 9	408 > 345	-35	410 > 347	-35
					408 > 275	-55
32	¹³ C-OCDD	37. 77	470 > 406	-25	472 > 408	-25
33	OCDD	37. 78	458 > 395	-25	460 > 397	-25
					458 > 332	-42
34	OCDF	38. 04	444 > 381	-30	442 > 379	-30
					444 > 309	-60

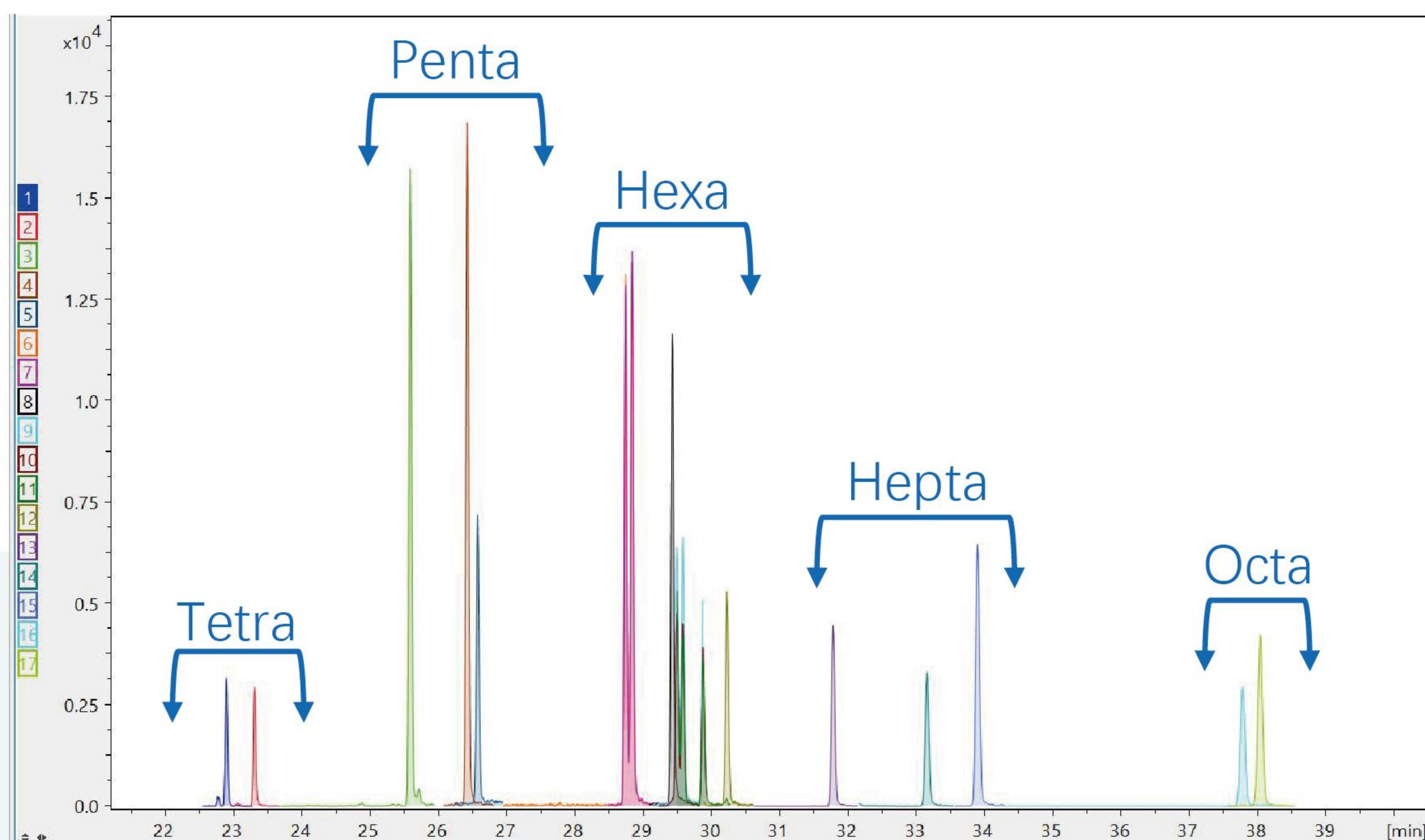


图 2.MRM 二噁英色谱图

该方法中包含了欧盟 EU 644/2017 所描述的所有分析性能标准。如果报告值超过设定值，软件将触发红色信号以警示用户需要检查该化合物，详见图 3。

内部标准包含同位素标记，是监管框架中至关重要的组成部分。Compass TQ 软件可实现自动定量，并能快速轻松地查看结果。用户可以设置多种评估规则以满足任何严格的分析法规要求。这些规则适用于方法中的任何化合物，并且可以根据化合物自定义值设定。

RQ	Score	RT Score	Ions Score
■	+++	++	++
■	+++	++	++
■	+++	++	++
■	+	++	+
■	+	++	+
■	+	++	+
■	---	++	---
■	---	++	---

图 3.标准可视化图

3.2 标准曲线

校准曲线（图 4） $R^2>0.9993$ ， $RSD<13\%$ 。保留时间及漂移低（ $<\pm 0.1m$ ），回收率在 94-107%之间。

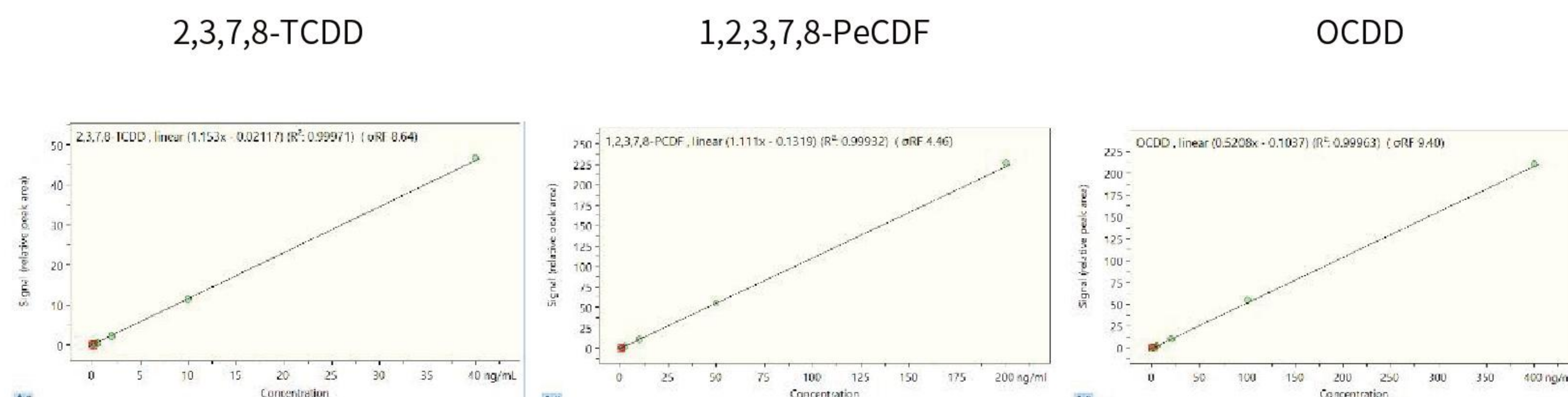


图 4. 标准曲线

3.3 粉煤灰分析

为了验证该方法，对几种市售的认证标准物质进行了分析。标准物质被划分为两部分：一部分使用 8900 GC-TQ 进行分析，另一部分使用 GC-HRMS 进行分析。根据对粉煤灰(认证材料 BCR-615)进行的比较性分析。HRMS 和 TQ 结果之间显示出良好的相关性，并且准确度在 $\pm 20\%$ 范围内，详见表 2、图 5。

表 2.标准&HRMS&TQMS 含量结果

化合物	标准值 (ng/Kg)	GC-HRMS (ng/Kg)	GC-MS/MS (ng/Kg)
2, 3, 7, 8-TCDD	27	31. 5	25. 8
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	92	97. 5	108. 6
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	74	69. 9	70. 7
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	103	100. 4	100. 9
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	108	104. 7	89
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	870	845. 6	885. 4
OCDD	1750	1907. 5	2037
2, 3, 7, 8-TCDF	86	93. 3	85. 2
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	176	162. 5	156. 7
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	125	129. 7	111. 3
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	203	185. 4	189. 6
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	204	204. 1	182. 3
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	13. 3	9. 6	11. 2
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	130	170. 6	151. 4
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	750	703. 8	723
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	61	66. 4	61. 1
OCDF	290	274. 7	318. 3

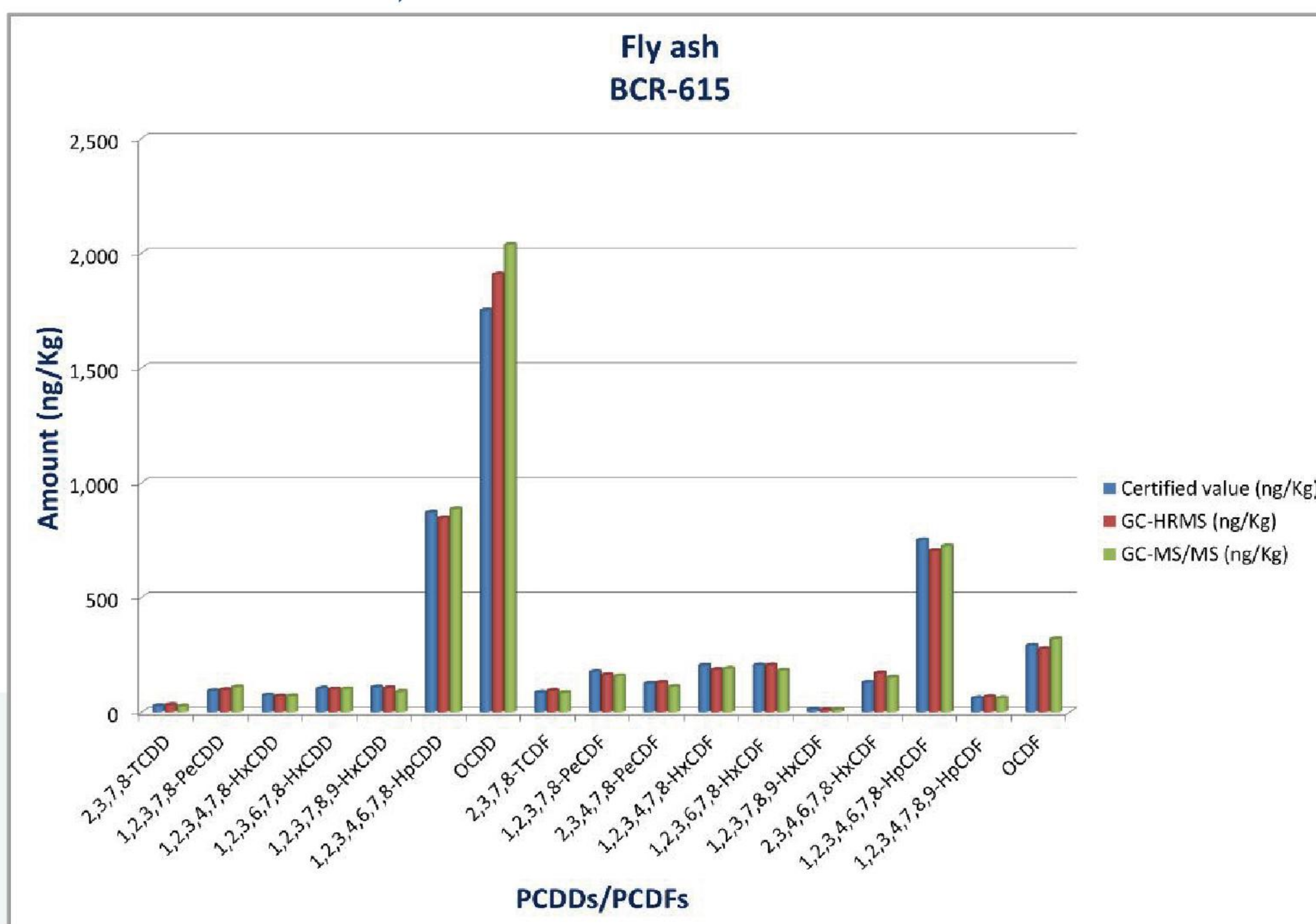


图 5.标准&HRMS&TQMS 相关性

3.4 动物饲料中二噁英的测定

为了评估该方法在实际样品中的性能，对动物饲料进行二噁英测定时，在样品中添加了极低浓度的二噁英。同位素标记内标回收率为 60 ~ 120%。每次分析时，Compass TQ 软件会检查每种目标化合物的离子比公差（RQ 分数），以确保满足用户对符合监管标准需求。图 6 展示了 2,3,7,8- TCDD 离子在完成整批标准品和样品后的离子比率的重复性。

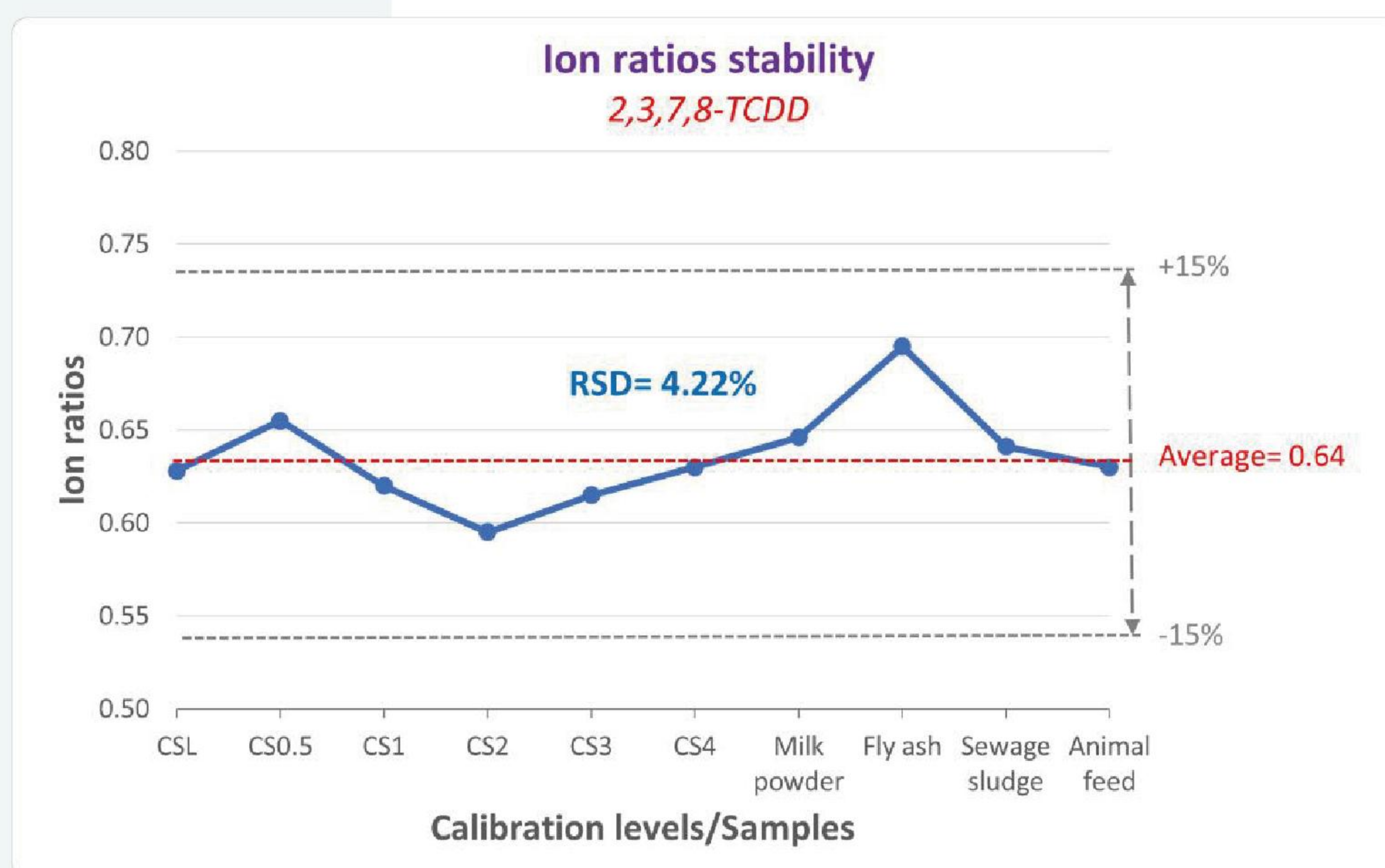


图 6. 2,3,7,8- TCDD 离子比率的重复性

4. 结论

根据 8900 GC-TQ 的分析性能表明, 可以完全满足分析食品、饲料和环境样品中的二噁英。具有高选择性以及特定的 MRM 转换参数, 可以明确地识别和确认二噁英, 避免假阳性和假阴性结果, 能够满足欧盟标准的相关要求。