



SCION TQ三重四级杆质谱应用于 食品与饲料中的二噁英检测

EU 589/2014 & EU 2017/644

前言

多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)通常被统称为二噁英同系物(PCDD/Fs)。这类化合物具有非常大的潜在毒性，在体内半衰期约为7至11年，且容易聚集在食物链中，动物在食物链中的位置越高，二噁英的聚集程度就越高。其中2,3,7,8位全部被取代的PCDD/Fs的毒性最强而备受关注。

由于同位素稀释高分辨气相色谱质谱法(HRGC/HRMS)的高灵敏度和选择性，一直是分析PCDD/Fs的主流方法。2014年欧盟发布的法规EU 589/2014和2017年更新的EU 2017/644，首次将三重四级杆气质联用法作为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

本应用建立了使用SCION TQ三重四级杆气质联用仪分析食品和饲料中PCDD/Fs的检测方法，并与高分辨气相色谱质谱法的检测结果进行对比，具有较好的一致性，表明SCION TQ能够达到欧盟标准的检测要求

Author:

SCION Instrument

实验条件

使用配置为CP8400自动进样器、1079程序升温进样口的SCION 436GC气相色谱仪，结合SCION TQ三重四级杆质谱仪进行实验。工作站为SCION MS WorkStation 8.2.1。

试剂和标准品

标准品：17种PCDD/Fs混标如表1所示，其中包括多氯二苯并-对-二噁英7种，多氯二苯并呋喃10种。

PCDD/Fs内标物：已知浓度的同位素标记 (^{13}C) PCDD/Fs标准物质。

表1. 17种PCDD/Fs混标

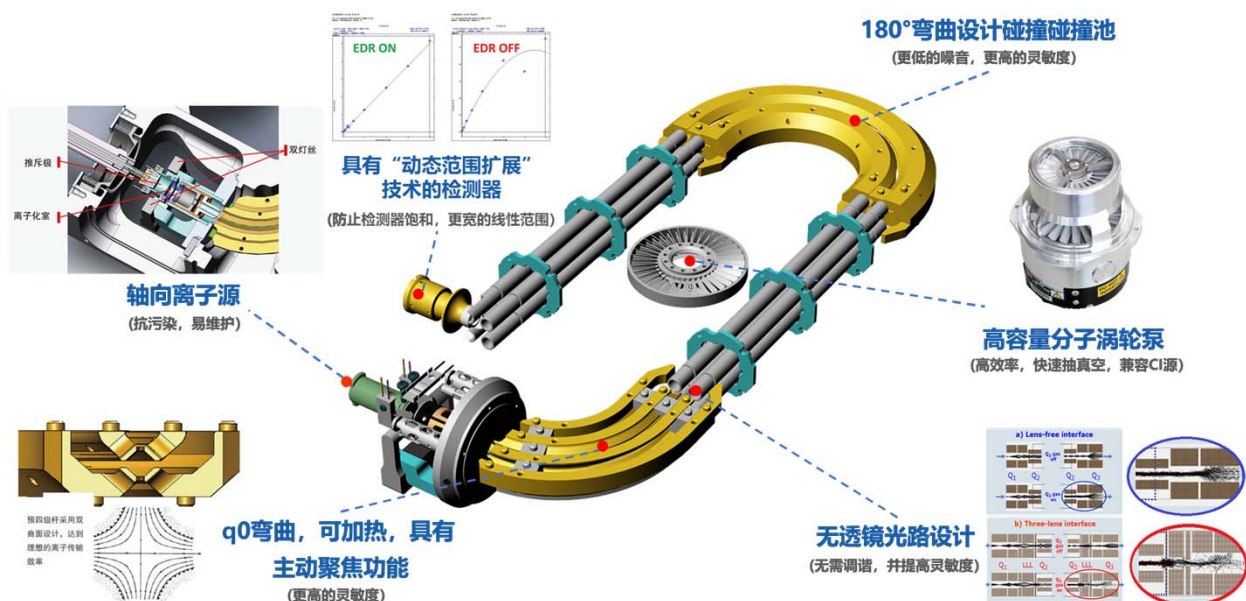
#	化合物	缩写
1	2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英类	2,3,7,8-T ₄ CDD
2	1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,7,8-P ₅ CDD
3	1,2,3,4,7,8-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD
4	1,2,3,6,7,8-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD
5	1,2,3,7,8,9-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
6	1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD
7	八氯二苯并-对-二噁英类	OCDD
8	2,3,7,8-四氯二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDP
9	1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDP
10	2,3,4,7,8-五氯二苯并呋喃	1,2,4,7,8-P ₅ CDP
11	1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDP
12	1,2,3,6,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDP
13	1,2,3,7,8,9-六氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDP
14	2,3,4,6,7,8-六氯二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDP
15	1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDP
16	1,2,3,4,7,8,9-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDP
17	八氯二苯并呋喃	OCDP

气相色谱条件

色谱柱	SCION-5ms 60m*0.25mm*0.25μm
进样口温度	300 °C
载气	He
载气流速	1.0 mL/min
分流比	不分流
进样量	1μL
升温程序	初始140 °C，保持1.0min； 以20°C/min的速率升至220 °C，保持1min； 以5°C/min的速率升至320 °C，保持14min；

质谱条件

传输线温度	300°C
离子源温度	280 °C
Manifold温度	40°C
碰撞气	Ar (1.5 mTorr)
EDR模式	开
扫描模式	MRM模式
扫描时间	根据CDS方法算出



PCDD/Fs同系物及¹³C标记内标物的保留时间和MRM
条件见表2

表2. PCDD/Fs同系物和内标的保留时间及MRM条件设置

RT(min)	待测物	母离子	子离子	碰撞能(V)
22.84	¹³ C-2,3,7,8-T ₄ CDF	316	252	30
		318	254	30
22.86	2,3,7,8-T ₄ CDF	304	171	55
		304	206	40
		304	241	30
		306	243	30
22.94	¹³ C-1,2,3,4-T ₄ CDD	332	268	22
		334	270	22
23.24	¹³ C-2,3,7,8-T ₄ CDD	332	268	22
		334	270	22
23.25	2,3,7,8-T ₄ CDD	320	194	40
		320	257	22
		322	196	40
		322	259	22
25.52	¹³ C-1,2,3,7,8-P ₅ CDF	350	286	32
		352	288	32
		350	286	32
		352	288	32
25.53	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	338	205	55
		338	240	40
		338	275	30
		340	277	30
26.36	¹³ C-2,3,4,7,8-P ₅ CDF	350	286	32
		352	288	32
26.37	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	338	205	55
		338	240	40
		338	275	30
		340	277	30
26.52	¹³ C-1,2,3,7,8-P ₅ CDD	368	304	22
		370	306	22
26.52	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	354	291	25
		356	230	40
		356	293	25
28.66	¹³ C-1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	386	322	32
		388	324	32
28.67	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	372	239	55
		372	309	30
		374	311	30
		376	313	30
28.78	¹³ C-1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	386	322	32
		388	324	32
28.79	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	372	239	55
		372	309	30
		374	311	30
		376	313	30
29.38	¹³ C-2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	386	322	32
		388	324	32

续表2. PCDD/Fs同系物和内标的保留时间及MRM条件设置

RT(min)	待测物	母离子	子离子	碰撞能(V)
29.38	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	372	239	55
		372	309	30
		374	311	30
		376	313	30
29.45	¹³ C-1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	402	338	22
		404	340	22
29.47	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	388	262	40
		390	264	40
		390	327	25
29.54	¹³ C-1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	402	338	22
		404	340	22
29.54	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	388	262	40
		390	264	40
		390	327	25
29.82	¹³ C-1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	402	338	22
		404	340	22
29.82	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	388	262	40
		390	264	40
		390	327	25
30.19	¹³ C-1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	386	322	32
		388	324	32
30.20	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	372	239	55
		372	309	30
		374	311	30
		376	313	30
31.71	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	420	356	35
		422	358	35
31.72	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	408	275	55
		408	345	35
		410	347	35
33.08	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	436	372	22
		438	374	22
33.10	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	422	226	70
		424	298	42
		424	361	25
		426	363	25
33.82	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	420	356	35
		422	358	35
33.82	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	408	275	55
		408	345	35
		410	347	35
37.71	¹³ C-OCDD	470	406	25
		472	408	25
37.71	OCDD	458	332	42
		458	395	25
		460	397	25
37.97	OCDF	442	379	30
		444	309	60
		444	381	30

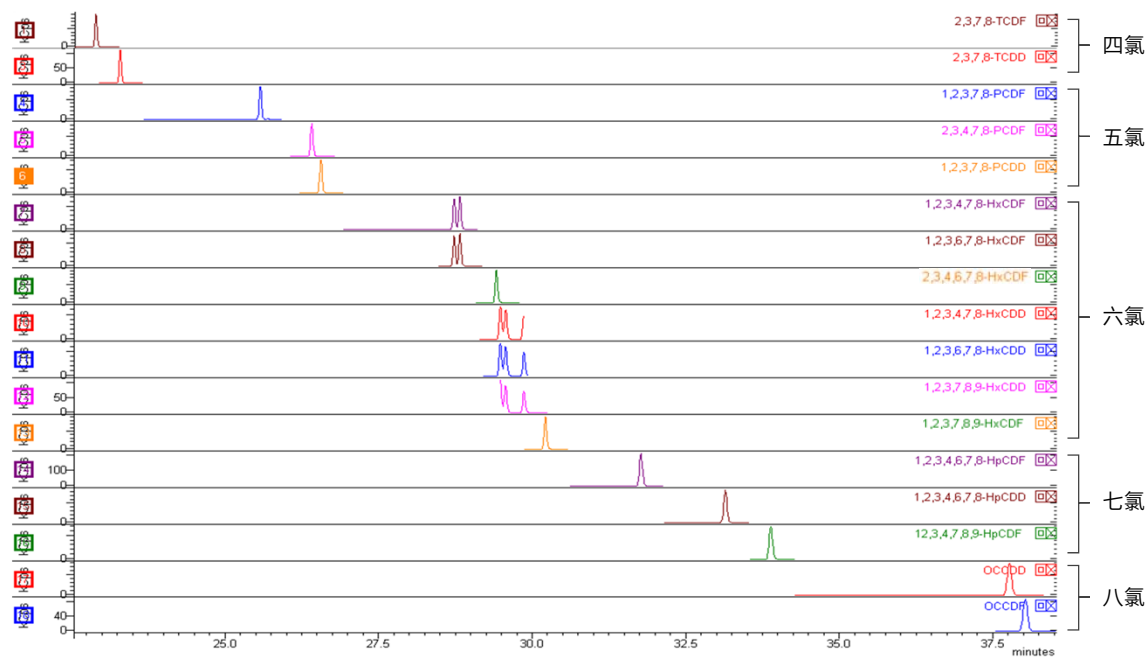


图1. PCDD/Fs同系物分析色谱图

实验结果

图1为17种PCDD/Fs同系物的分析色谱图，可见各谱峰能够得到良好的分离，同时由于MS WorkStation独有的CDS功能，各扫描事件之间相互独立，以保证更好的分析结果。

校正曲线

配置一系列浓度的PCDD/Fs同系物，其中T₄CDF和T₄CDD的浓度范围在0.1~40ng/mL；OCDF和OCDD的浓度范围在1~400ng/mL；其余同系物的浓度范围均在0.5~200ng/mL内。所得到的校正曲线结果如表3所示，所有化合物的线性相关系数R²均大于0.999，且响应因子RSD<15%。图2分别例举了2,3,7,8-T₄CDF、2,3,7,8-T₄CDD、2,3,4,7,8-P₅CDF和OCDD的校正曲线。

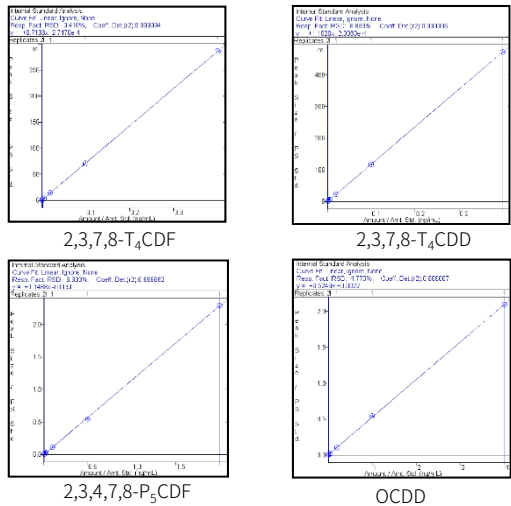


图2. 4种PCDD/Fs同系物的校正曲线

表3. 各PCDD/Fs同系物校正曲线的相关系数和响应因子RSD值

待测物	R ²	RF RSD (%)
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.999994	9.4
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.999996	8.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.999891	10.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.999862	6.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.999990	7.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.999992	14.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.999978	11.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.999864	8.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.999984	10.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.999992	10.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.999710	9.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.999983	4.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.999974	11.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.999924	11.3
12,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.999996	10.2
OCDD	0.999887	4.8
OCDF	0.999846	10.0

实际样品分析

奶粉经过前处理后，在相同的气相色谱条件下，进行GC-MS/MS和HRGC/HRMS分析。分析结果对比如表4和图3所示。

采用世界卫生组织（WHO）2005年重新指定的毒性当量因子计算奶粉样品的毒性当量（TEQ）。使用GC-MS/MS法计算得出的结果为1.99ng/kg，HRGC/HRMS法结算得出的结果为2.09ng/kg，可见两种出的结果具有良好的一致性，无显著差异。

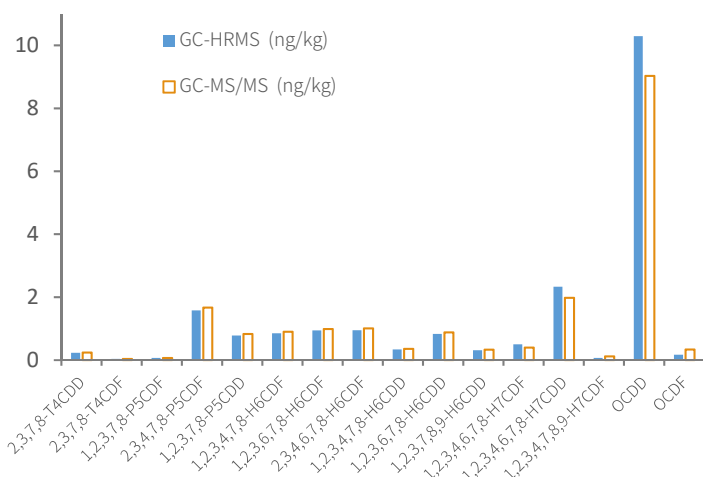
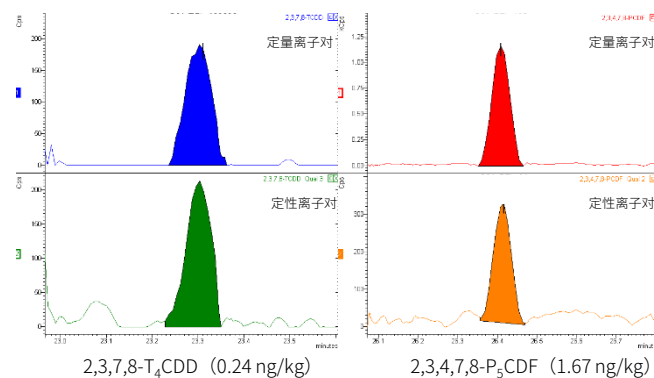


图3.奶粉中PCDD/Fs的GC-MS/MS和HRGC/HRMS检测结果对比

表4. 奶粉中PCDD/Fs同系物的GC-MS/MS和HRGC/HRMS检测结果

待测物	GC-HRMS (ng/kg)	GC-MS/MS (ng/kg)
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.23	0.24
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.04	0.04
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.07	0.07
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.58	1.67
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.78	0.83
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.85	0.90
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.94	0.99
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.95	1.01
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.34	0.36
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.83	0.88
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.31	0.33
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.50	0.40
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.33	1.98
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.07	0.12
OCDD	10.29	9.03
OCDF	0.17	0.34

实验结论

本应用介绍了使用SCION TQ三重四级杆气质谱联用仪测定PCDD/Fs的检测方法。实验结果表明，该方法具有较好的灵敏度和线性，与传统的HRGC/HRMS方法进行对比，表现出良好的一致性，说明SCION TQ能够满足EU 2017/644等法规的检测要求。



天美集团总部

香港九龙葵涌青山道552-566号美达中心6楼

t 00852-27519488

e techcomp@techcomp.com.hk

北京分公司

北京市朝阳区红军营南路天畅园7号楼1、3层(100107)

t 010-64010651

e TIL_CH@techcomp.cn

天美仪拓实验室设备(上海)有限公司

上海市松江新桥民益路201号16幢(201612)

t 021-67687200

e TIL_CH@techcomp.cn

广州分公司

广州市天河区体育西路109号高盛大厦16C(510620)

t 020-38899384

e TIL_CH@techcomp.cn

上海分公司

上海市徐汇区桂平路333号5号楼6楼(200233)

t 021-64870138

e TIL_CH@techcomp.cn

400-810-7898

www.techcomp.cn

www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美集团官方微信