

气相色谱-串联质谱法测定得克隆及其 相关化合物在土壤样品中的含量

刘合欢^{1,2} 李会茹^{*1} 张文兵¹ 盛国英¹ 傅家谟¹ 彭平安¹

¹(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,
广东省环境资源利用与保护重点实验室,广州 510640)

²(中国科学院大学,北京 100049)

摘要 建立了得克隆(DP)及其脱氯产物和结构类似物等共 11 种化合物的气相色谱-串联质谱联用分析方法,并用于环境土壤中目标物的分析和污染特征研究。土壤样品抽提液经多段硅胶-氧化铝柱净化后,采用如下仪器条件分析:电子轰击电离源;选择反应离子对监测模式;DB-5HT 毛细管柱(15 m × 0.25 mm i.d., 0.1 μm);进样口温度 260℃,传输线温度 280℃,离子源温度 250℃;无分流进样 1 μL,载气为氦气(1.5 mL/min)。实验结果表明,测定 DP 及其相关化合物的标准曲线线性范围为 4~5 个数量级,线性相关系数在 0.9977~0.9999 之间,仪器检出限在 0.005~0.100 pg 之间,方法检出限为 0.25~5.00 fg/g,50 pg/μL 标准样品平行 5 次进样的相对标准偏差(RSD)为 1.1%~19.8%。对某典型污染区及其周边地区土壤进行分析,其中 DP 及相关化合物的总浓度在 0.275~681 ng/g dw 之间,检出率 100%;单个目标物浓度在 n.d.~537 ng/g dw 之间,其中 anti-DP 和 syn-DP 为优势污染物。样品及质控样品中两种回收率指示物的加标回收率分别为 55.0%~103.0%和 83.4%~107.0%,空白/基质加标样品中目标物的平均回收率和 RSD 分别为 53.9%~117.0%和 6.0%~19.1%。

关键词 得克隆;气相色谱-串联质谱联用;土壤;卤系阻燃剂;持久性有机污染物

1 引言

近年来,随着防火标准的日益严格和高分子材料使用量的快速增长,阻燃剂市场一直呈增长趋势,至 2014 年底,全球用量已达到 262 万吨,其中卤系阻燃剂处于市场领先地位^[1]。得克隆(Dechlorane plus, DP)是一类重要的氯系阻燃剂,具有光热稳定、密度低、价格低廉等特点^[2],被广泛应用于塑料、家庭装修材料、电子电器等产品中已近 50 年^[3],用以取代对环境具有危害的持久性有机污染物(POPs)灭蚊灵(Mirex),近年来也被用作新型 POPs 多溴联苯醚(PBDEs)的替代品。作为添加型阻燃剂,DP 自身与聚合物之间无化学键连接,在其相关产品的生产使用和回收过程中极易释放到环境中,但由此产生的污染近年才引起人们的关注,并成为研究热点^[3,4]。研究表明,DP 广泛存在于世界各地甚至两极地区,在环境中表现出持久性、长距离迁移性和生物富集性^[5]。随着研究的深入,DP 相关化合物如脱氯产物和结构类似物等也逐渐引起了关注。其中 DP 的两种脱氯产物(Cl₁₁-DP 和 Cl₁₀-DP)自 2008 年在北美 DP 生产厂附近河流/湖泊沉积物中被发现后又陆续在生物^[6]、土壤^[7]、大气^[8]以及电子垃圾拆解区人体样品中检出^[7,9],在部分样品中的浓度甚至高于 DP^[10]。同时,Dechlorane 602(Dec-602)、Dechlorane 603(Dec-603)、Dechlorane 604(Dec-604)和 Chlordene plus(CP)等一系列具有双环[2.2.1]庚烯结构的 DP 结构类似物也陆续在环境中被检出^[11,12],这些化合物和 DP 一样长期作为 Mirex 的替代品使用^[3],并在环境中表现出与 DP 相似甚至更强的亲脂性、生物可利用性、蓄积性和环境持久性,值得引起进一步的关注,但目前国内外的相关研究还很少。

目前,环境中 DP 类污染物的分析主要采用气相色谱-负化学电离质谱法(GC-NCI-MS)^[9,13],易受基质干扰^[14],选择性较低。气相色谱-电子轰击-高分辨质谱法(GC-EI-HRMS)^[15]、气相色谱-负化学电

2016-09-05 收稿;2017-01-13 接受

本文系国家自然科学基金(No. 41273002)、有机地球化学国家重点实验室专项基金(No. SKLOG2015A02)和广东省科技计划项目(No. 2014B030301060)资助

* E-mail: huiruli@gig.ac.cn

离-串联质谱法(GC-NCI-MS/MS)^[16]以及液相色谱-大气压化学电离-串联质谱法(LC-APCI-MS/MS)^[17]等均可提高 DP 类化合物分析的选择性和准确性。气相色谱-电子轰击-串联质谱法(GC-EI-MS/MS)可有效减少基质干扰,提高 DP 分析的选择性和灵敏度^[16],但尚未用于其它 DP 相关化合物的分析。本研究在已有的 DP 分析方法基础上,优化建立了 11 种 DP 类化合物(化学名称和结构见图 1)的 GC-EI-MS/MS 联合分析方法和质控体系,并用于实际土壤样品中该类化合物的分析和污染特征研究。

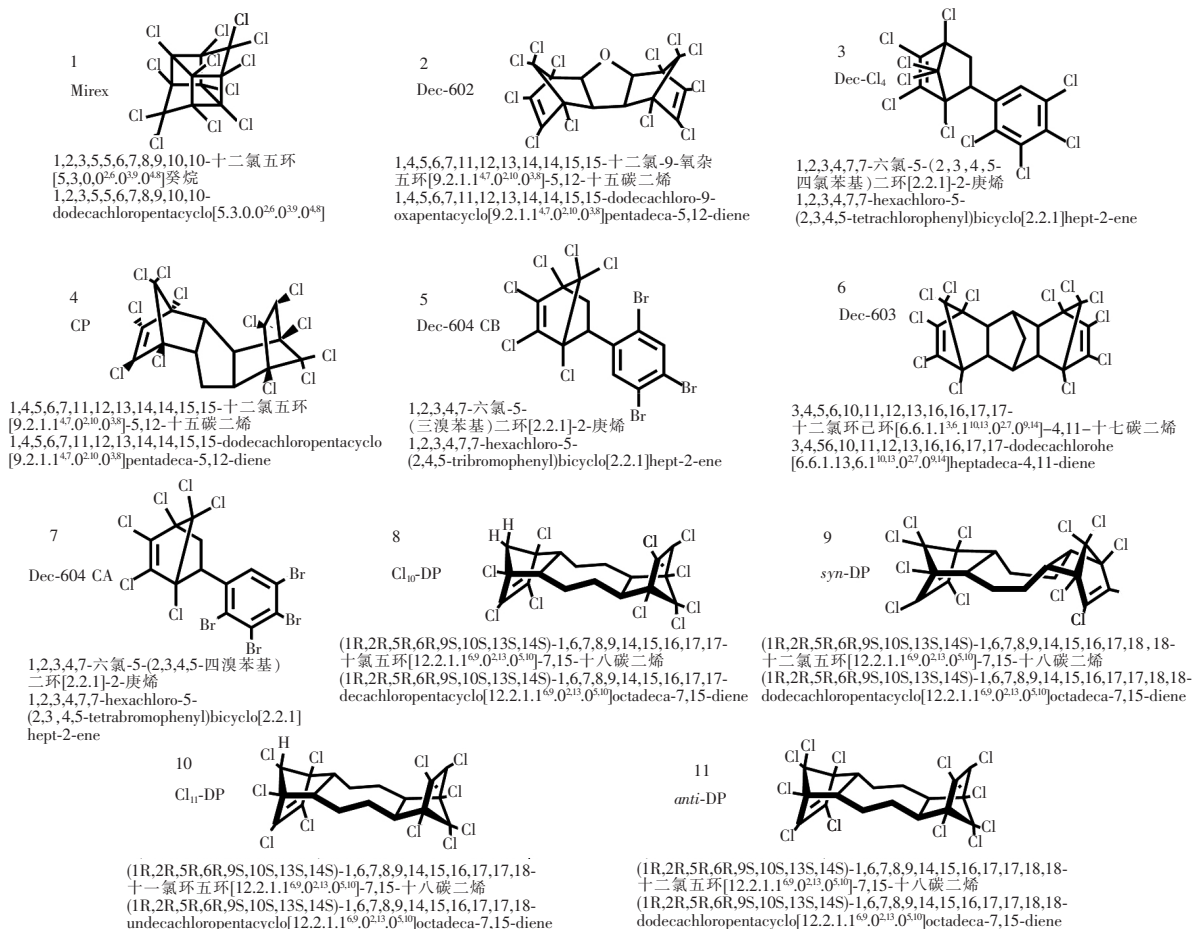


图 1 DP 及其相关化合物的化学名称(缩写)和结构式

Fig.1 Chemical names (abbreviations) and structures of Dechlorane plus (DP) and related compounds

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

DP 类化合物标准溶液(Wellington Laboratories Inc., Canada); 回收率指示物¹³C-2,2',3,4,5,5'-六氯联苯(¹³C₁₂-PCB-141)和¹³C₁₂-十氯联苯(¹³C₁₂-PCB-209)标准溶液(Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA); 仪器进样内标十氯联苯醚(DCDE)标准溶液(AccuStandard, Inc., USA); 色谱纯或农残级甲醇、正己烷、二氯甲烷和丙酮(Merck, Germany 或 J.T. Baker, USA); 超纯水由标准试剂型超纯水机制得; 中性硅胶(0.063~0.2 mm, Merck, Germany)用前于 180℃活化 12 h 后加入 3%(w/w)超纯水失活,酸性硅胶由中性硅胶活化后加入 50%(w/w) H₂SO₄混匀,碱性硅胶由中性硅胶活化后加入 33%(w/w) 1 mol/L NaOH 溶液混匀,中性氧化铝(~0.106 mm, Sigma-Aldrich 公司)用前于 250℃活化 12 h 后加入 3%(w/w)超纯水失活; 硅胶和氧化铝填料配制后用正己烷浸泡并置于干燥器中保存待用。

TSQ Quantum XLS 型 GC-EI-MS/MS(Thermo Fisher Scientific Inc., USA); FBZ2002-UP-P 型超纯水机(青岛富勒姆科技有限公司); R-114 型旋转蒸发器(BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland); DC12H-

RT 型氮吹浓缩仪(上海安谱实验科技股份有限公司)。

2.2 样品萃取与净化

土壤样品经干燥研磨后过 0.28 mm 筛,抽提前称取 20 g 并加入 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-141 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-209 混匀,静置平衡 12 h 后,二氯甲烷索氏抽提 48 h;抽提液浓缩后采用多段硅胶-氧化铝柱(1 cm i.d.,自下到上依次为 6 cm 中性氧化铝、2 cm 中性硅胶、5 cm 碱性硅胶、2 cm 中性硅胶、8 cm 酸性硅胶和 2 cm 无水 Na_2SO_4) 净化,样品上柱后分别用 10 mL 正己烷和 70 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, V/V) 混合溶剂洗脱,收集混合溶剂洗脱液并浓缩至约 100 μL ,加入 DCDE 进行仪器分析。

2.3 仪器条件优化

DB-5HT 毛细管柱(15 m \times 0.25 mm i.d., 0.1 μm , 美国 Agilent 公司),无分流进样 1 μL ,氦气 1.5 mL/min, EI 电离源,电压 70 eV,电流 50 μA ,进样口、传输线和离子源温度分别为 260 $^\circ\text{C}$ 、280 $^\circ\text{C}$ 和 250 $^\circ\text{C}$,选择反应离子对监测(SRM)模式,化合物质谱参数和柱升温程序的优化过程和结果如下:

质谱条件 分别对 11 种目标物、2 种回收率指示物和进样内标进行单级质谱全扫描,根据化合物结构(图 1)及质谱强度确定其特征碎片离子,再以该离子为母离子进行子离子碎片扫描,确定各化合物的特征离子对;然后在 SRM 模式下优化各离子对的碰撞能量等参数,确定最佳仪器分析条件。选择化合物同位素离子对中响应较强的一对分别用于定量和定性分析,各化合物质谱参数见表 1。

色谱条件 选用 DP 类化合物分析常用的 DB-5HT 毛细管柱,优化柱升温程序,以获得目标物的最佳分离条件,最终升温程序为 110 $^\circ\text{C}$ 保持 5 min, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^\circ\text{C}$ 并保持 4.5 min,再以 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^\circ\text{C}$,最后以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^\circ\text{C}$ 并保持 10 min。此条件下各目标物保留时间见表 1。

表 1 目标物、回收率指示物及内标物的化学信息、监测离子对、碰撞能和保留时间

Table 1 Chemical information, ion pair, collision energy and retention time of each target, surrogate and internal standard

化合物 Compounds	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	碰撞能 Collision energy (eV)	离子对 Parent ion/Product ion (m/z)		保留时间 Retention time (min)
				定量 Quantitative	定性 Qualitative	
Mirex	$\text{C}_{10}\text{Cl}_{12}$	545.51	20	271.8/236.8	273.8/238.8	13.12
Dec-602	$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_{12}\text{O}$	613.62	12	271.8/236.8	273.8/238.8	17.27
Dec-Cl ₄	$\text{Cl}_3\text{H}_4\text{Cl}_{10}$	514.68	25	239.9/169.9	241.9/171.9	18.20
CP	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_{12}$	611.61	12	271.8/236.8	273.8/238.8	19.95
Dec-604CB	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Cl}_6\text{Br}_3$	613.61	42	360.7/200.9	362.9/202.9	20.52
Dec-603	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_{12}$	637.65	38	262.8/193.0	264.8/193.0	28.08
Dec-604 CA	$\text{C}_{13}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{Br}_4$	692.49	32	440.6/280.9	442.6/282.9	29.64
Cl ₁₀ -DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_{10}$	584.81	26	201.9/166.9	203.9/168.9	31.93
syn-DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	653.69	16	271.8/236.8	273.8/238.8	36.24
Cl ₁₁ -DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Cl}_{11}$	619.25	16	237.8/202.9	239.8/204.9	37.30
anti-DP	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_{12}$	653.69	16	271.8/236.8	273.8/238.8	38.23
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-141	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	372.77	16	371.9/336.9	373.9/338.9	10.84
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-209	$^{13}\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$	510.54	18	509.7/439.7	511.7/441.9	19.89
DCDE	$\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}$	514.63	31	441.7/378.8	443.7/380.8	24.61

2.4 质量保证与质量控制(QA/QC)

玻璃器皿使用前于 450 $^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h,以去除背景污染;有机溶剂使用前进行仪器分析,确保无目标物的本底污染;滤纸和棉花分别用甲醇、二氯甲烷、丙酮抽提 24 h 后晾干密封待用;样品抽提前均加入回收率指示物以评价分析流程;在样品分析的同时设置了实验室空白(滤纸)、空白加标(滤纸+50 ng 目标物)、基质加标(土壤样品+50 ng 目标物)和土壤样品重复样进行质量控制。

3 结果与讨论

3.1 线性范围、仪器检出限和精密度

采用优化后的仪器条件进行分析,对目标物和内标的峰面积比(y)和质量比(x)进行线性回归,考虑到目标物在环境中处于超痕量水平,线性回归时强制过原点。由表 2 可知,各目标物标准曲线的线性

相关系数(R^2) > 0.9977, 多数目标物线性范围为 0.1 ~ 1000 pg/ μ L, 达 4 个数量级, Mirex 和 Cl₁₀-DP 线性范围可低至 0.01 pg/ μ L, 达到 5 个数量级。

本研究对 1 pg/ μ L 目标物标准溶液进行逐级稀释和仪器分析, 以目标物响应信噪比(S/N) 约为 3 时的稀释液浓度作为仪器检出限。结果表明, 各目标物的仪器检出限在 0.005 ~ 0.100 pg/ μ L 之间(表 2), 由此对应的样品检出限为 0.25 ~ 5.00 fg/g, 远低于 GC-NCI-MS 法的检出限^[18, 19]。

本研究选取中间浓度的目标物标准溶液(50 pg/ μ L) 进行日间平行分析, 目标物与内标峰面积比值的相对标准偏差(RSD, $n=5$) 在 1.1% ~ 19.8% 之间(表 2), 表明本方法精密度高、仪器稳定性好。

表 2 各目标物的线性范围、标准曲线、相关系数、仪器检出限、平行样相对标准偏差和加标回收率

Table 2 Linear range, standard curve, correlation coefficient (R^2), instrumental detection limit, relative standard deviation (RSD) of 5 parallel analyses and recoveries in standard spiked samples of each analyte

化合物 Compounds	线性范围 Linear ranges (pg/ μ L)	标准曲线 Standard curve	相关系数 (R^2)	仪器检出限 Instrumental detection limits (pg inj.)	平行样相对 标准偏差 RSD (%, $n=5$)	回收率 Recovery (%)			
						空白加标 Standard spiked blank sample		基质加标 Standard spiked matrix sample	
						平均值 Mean	RSD (%)	平均值 Mean	RSD (%)
Mirex	0.01 ~ 5000	$y = 16.5691x$	0.9991	0.005	19.8	61.3	13.8	53.9	19.1
Dec-602	0.1 ~ 5000	$y = 4.0985x$	0.9998	0.1	14.6	114.0	14.9	54.5	12.7
Dec-Cl ₄	0.1 ~ 5000	$y = 2.2961x$	0.9987	0.05	10.3	88.0	12.0	80.9	11.1
CP	0.1 ~ 5000	$y = 5.4444x$	0.9992	0.05	12.6	81.0	6.6	62.8	11.6
Dec-604CB	0.1 ~ 1000	$y = 0.8092x$	0.9998	0.05	7.7	86.5	9.5	76.2	17.6
Dec-603	0.1 ~ 1000	$y = 0.9996x$	0.9989	0.05	6.3	74.6	14.7	98.8	14.8
Dec-604 CA	0.1 ~ 1000	$y = 0.4538x$	0.9985	0.05	14.9	95.3	5.6	99.6	14.2
Cl ₁₀ -DP	0.01 ~ 1000	$y = 2.9082x$	0.9977	0.005	11.0	87.2	14.2	106.0	15.7
syn-DP	0.1 ~ 1000	$y = 2.1192x$	0.9998	0.01	3.0	113.0	9.8	83.7	6.0
Cl ₁₁ -DP	0.1 ~ 1000	$y = 5.1662x$	0.9999	0.05	3.2	94.0	12.5	108.0	16.3
anti-DP	0.1 ~ 5000	$y = 2.4587x$	0.9997	0.01	1.1	88.5	14.5	117.0	17.6

3.2 方法空白和加标回收率

本研究中回收率指示物¹³C₁₂-PCB-141 和¹³C₁₂-PCB-209 在所有样品中的回收率分别为 55.0% ~ 103.0% 和 83.4% ~ 107.0%; 实验室空白样品中未检出目标物; 3 个平行空白加标样品中目标物的平均回收率在 61.3% ~ 114.0% 之间, RSD < 15% (表 2); 3 个平行基质加标样品中目标物的平均回收率和 RSD 分别在 53.9% ~ 117.0% 和 6.0% ~ 19.1% 之间, 满足该类化合物的分析要求。

3.3 实际样品分析

对某电子垃圾拆解区及其周边地区 6 个代表性土壤样品进行了分析, 标准溶液和实际土壤样品中目标物的 GC-MS/MS 谱图见图 2。分析结果(表 3) 表明, DP, Mirex 在 6 个土壤样品中的检出率为 100%; Dec-602 和 Cl₁₁-DP 在 5 个样品中被检出, Dec-604 CA 和 CP 的检出率分别为 50% 和 17%, 所有样品中均未检出 Dec-Cl₄、Dec-604 CB、Dec-603 和 Cl₁₀-DP; 11 种目标物的总浓度为 0.275 ~ 681 ng/g dw (干重), 单个目标物浓度为 n.d. ~ 537 ng/g dw, 以 anti-DP 和 syn-DP 为主, 其次是 Mirex 和 Dec-602。

目前, 有关土壤中的 DP 及其相关化合物报道很少。Wang 等^[19] 测得淮安 DP 生产基地附近土壤中的 DP、Mirex 和 Dec-602 平均浓度分别为 1490, 81.6 和 7.45 ng/g^[19]。相比之下, 本研究中 Σ DPs (0.146 ~ 678 ng/g dw) 为中等污染, 其余化合物污染水平较低。此外, 土壤样品中 anti-DP 在总 DPs 中的浓度比例(f_{anti}) 平均值 0.79, 接近 DP 商业品的 f_{anti} 值^[3], 表明该区域存在本地污染源, 且 DP 脱氯产物的浓度远低于 DP, 说明 DP 在排放及进入环境土壤过程中未发生明显的脱氯降解过程。

4 结论

与普通的 GC-MS 法相比, 本研究建立的 GC-EI-MS/MS 法可同时测定样品中的 11 种 DP 及其相关化合物, 且具有检出限低、稳定性好、选择性强、基质干扰小, 可对土壤中超痕量水平的 DP 类化合物进行有效分离和准确的定性与定量分析, 为环境中该类污染物的研究提供了可靠的分析和研究手段。

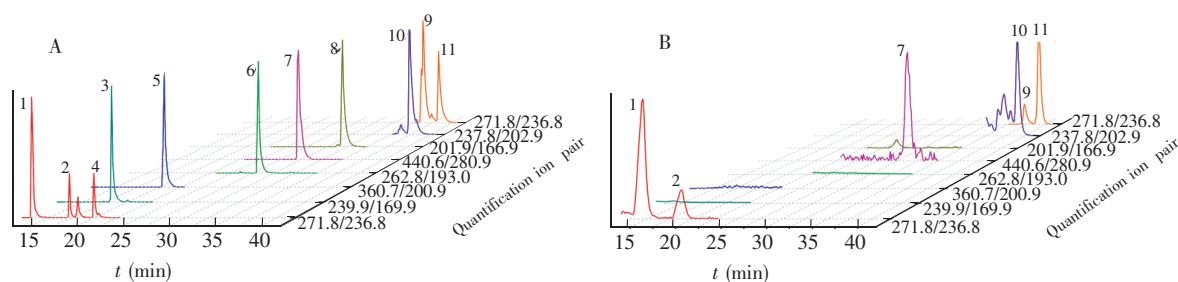


图2 标准品 (A) 及土壤样品 (B) 中 DP 及其相关化合物的 GC-MS/MS 谱图

Fig.2 GC-MS/MS spectra of DP and related compounds in (A) standard solution and (B) field soil sample

1. Mirex; 2. Dec-602; 3. Dec-Cl₄; 4. CP; 5. Dec-604 CB; 6. Dec-603; 7. Dec-604 CA; 8. Cl₁₀-DP; 9. *syn*-DP; 10. Cl₁₁-DP; 11. *anti*-DP.

表3 实际土壤样品中 DP 及其相关化合物的浓度 (ng/g dw) 和检出率 (%)

Table 3 Concentrations (ng/g dw) and detection rates (%) of DP and related compounds in field soil samples

化合物 Compound	土壤 1 Soil 1	土壤 2 Soil 2	土壤 3 Soil 3	土壤 4 Soil 4	土壤 5 Soil 5	土壤 6 Soil 6	检出率 Detection rate (%)
Mirex	0.019	1.42	0.441	0.056	0.023	0.003	100
Dec-602	0.069	0.814	n.d.	0.025	0.055	0.123	83.3
Dec-Cl ₄	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0
Dec-604CB	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0
Dec-603	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0
Dec-604CA	0.298	0.331	n.d.	0.312	n.d.	n.d.	50.0
Cl ₁₀ -DP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0
Cl ₁₁ -DP	0.058	0.600	0.004	0.075	0.151	n.d.	83.3
CP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	16.7
<i>syn</i> -DP	5.52	141	0.076	7.99	10.7	0.028	100
<i>anti</i> -DP	11.9	537	0.320	35.8	41.3	0.118	100
ΣDPs ¹	17.42	678	0.396	43.79	52.0	0.146	100
Σ ₁₁ DECs ²	17.90	681	0.841	44.30	52.2	0.275	133
f_{anti}^3	0.68	0.79	0.81	0.82	0.79	0.81	-

Note: n. d. = not detected; 1: ΣDPs = *syn*-DP + *anti*-DP; 2: Σ₁₁DECs is the concentration sum of 11 target compound;

3: $f_{anti} = C_{anti-DP} / (C_{anti-DP} + C_{syn-DP})$. dw: dry weight.

References

- 1 WANF Yu-Zhong, CHEN Li. *The Journal of New Industrialization*, **2016**, 6(1): 38-61
王玉忠, 陈力. 新型工业化, **2016**, 6(1): 38-61
- 2 Yang R Q, Wei H, Guo J H, Mcleod C, Li A, Sturchio N C. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(12): 5156-5163
- 3 Wang P, Zhang Q, Zhang H, Wang T, Sun H, Zheng S, Li Y, Liang Y, Jiang G. *Environ. Int.*, **2016**, 88: 206-220
- 4 Sun R, Luo X, Tang B, Li Z, Wang T, Tao L, Mai B. *Environ. Res.*, **2016**, 146: 371-378
- 5 Sverko E, Tomy G T, Reiner E J, Li Y F, Mccarry B E, Arnot J A, Law R J, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(12): 5088-5098
- 6 Li L, Wang W Y, Lv Q X, Ben Y J, Li X H. *J. Environ. Sci. China*, **2014**, 26(3): 636-642
- 7 Tao W, Zhou Z, Shen L, Zhao B. *Environ. Pollut.*, **2015**, 206: 361-368
- 8 Chen S J, Tian M, Wang J, Shi T, Luo Y, Luo X J, Mai B X. *Environ. Pollut.*, **2011**, 159(5): 1290-1296
- 9 Chen K, Zheng J, Yan X, Yu L, Luo X, Peng X, Yu Y, Yang Z, Mai B. *Chemosphere*, **2015**, 123: 43-47
- 10 Sverko E, Tomy G T, Marvin C H, Zaruk D, Reiner E, Helm P A, Hill B, Mccarry B E. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(2): 361-366
- 11 Shen L, Jobst K J, Reiner E J, Helm P A, Mccrindle R, Taguchi V Y, Marvin C H, Backus S, Macpherson K A, Brindle I D. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48(19): 11170-11177

- 12 Shen L , Reiner E J , Helm P A , Marvin C H , Hill B , Zhang X , Macpherson K A , Kolic T M , Tomy G T , Brindle I D. *Environ. Sci. Technol.* , **2011** , 45(8) : 3333–3340
- 13 Peng Y , Wu J P , Tao L , Mo L , Zheng X B , Tang B , Luo X J , Mai B X. *Sci. Total Environ.* , **2015** , 514: 77–82
- 14 Xu P , Tao B , Ye Z , Qi L , Ren Y , Zhou Z , Li N , Huang Y , Chen J. *Talanta* , **2015** , 144: 1014–1020
- 15 Kim J , Son M H , Shin E S , Choi S D , Chang Y S. *Environ. Pollut.* , **2016** , 212: 330–336
- 16 Baron E , Eljarrat E , Barcelo D. *J. Chromatogr. A* , **2012** , 1248: 154–160
- 17 Zhu B Q , Lam J C W , Yang S Y , Lam P K S. *Chemosphere* , **2013** , 93(3) : 555–560
- 18 Ma W L , Liu L Y , Qi H , Sun D Z , Shen J M , Wang D G , Li Y F. *Environ. Int.* , **2011** , 37(1) : 66–70
- 19 Wang D G , Yang M , Qi H , Sverko E , Ma W L , Li Y F , Alaei M , Reiner E J , Shen L. *Environ. Sci. Technol.* , **2010** , 44(17) : 6608–6613

Co-analysis of Dechlorane Plus and Related Compounds in Soil Sample by Gas Chromatography Coupled with Triple Tandem Mass Spectrometry

LIU He-Huan^{1,2} , LI Hui-Ru^{*1} , ZHANG Wen-Bing¹ , SHENG Guo-Ying¹ , FU Jia-Mo¹ , PENG Ping-An¹

¹(State Key Laboratory of Organic Geochemistry and Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China)

²(University of Chinese Academy of Science , Beijing 100049 , China)

Abstract A co-analysis method of gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed for the determination of 11 kinds of Dechlorane plus (DP) related compounds , including DPs , dechlorinated DPs and its structural analogs. This method was successfully applied to the analysis of DPs in field soil samples. After clean-up through a multi-layer silica/aluminum column , the soil sample concentrate was measured with the following instrumental parameters: electron impact ion source , select reaction monitoring mode , DB-5HT capillary column (15 m × 0.25 mm i. d. , 0.1 μm) , and temperatures for injection port , transfer line and ion source were 260°C , 280°C and 250°C , respectively. About 1 μL of sample was injected in splitless mode with helium at 1.5 mL/min as carrier gas. The results showed that the analyte standard curves demonstrated linearity of 4 or 5 magnitude ranges with the correlation coefficient varying between 0.9977 and 0.9999. The instrumental detection limits for these analytes were in the range of 0.005–0.100 pg , and the relative standard deviations (RSDs) for 5 parallel analyses at concentration level of 50 pg/μL were 1.1% – 19.8%. With this method , the total concentrations of DP and related compounds in the field soil samples from a typical polluted site and its surrounding area changed between 0.275 and 681 ng/g dw (dry weight) with a detection rate of 100% , and the concentrations for individual analyte varied from n. d. to 537 ng/g dw with anti-DP and syn-DP as the dominant pollutants. The mean recoveries of the two surrogate standards in all samples were 55.0% – 103.0% and 83.4% – 107.0% , respectively , and the mean recoveries and RSDs of all analytes in blank and matrix samples were 53.9%–117.0% and 6.0%–19.1% , respectively.

Keywords Dechlorane plus; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Soil; Halogenated flame retardant; Persistent organic pollutants

(Received 5 September 2016; accepted 13 January 2017)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41273002) , the Earmarked Fund of the State Key Laboratory of Organic Geochemistry (No. SKLOD2015A02) , and the Science and Technology Project of Guangdong Province , China (No. 2014B030301060) .