

APPLICATIONS

采用 Zebron® ZB-Dioxin GC-MS/MS 分析从四到八氯取代的二噁英和呋喃类物质

Ramkumar Dhandapani¹, Rola El abaji¹, Eric Cull² and Agustin Pieri²

¹Phenomenex, Inc., 411 Madrid Ave., Torrance, CA 90501 USA

²Weck Laboratories, Inc., 14859 Clark Avenue, Industry, CA 91745 USA

简介

二噁英是一种有毒化合物,由于芳香环上存在吸电子的氯原子,从而具有稳定的结构,并因此被归为持久性有机污染物(POP)类别,常在环境样品中有检出。除了环境样本,二噁英还会进入食物链。因此,提取和分离此类物质的高效分析方法显得尤为重要。目前常用的分析方法是使用GC-HRMS或GC-MS/MS精确定量和分离有毒二噁英和呋喃。EPA-1613和EPA-8290建议使用GC-HRMS在两根不同的GC色谱柱上进行分析。本文介绍利用单柱采用GC-MS/MS的方法分析。此外,食品样品中存在大量的干扰成分,需要通过监测母离子-子离子才能通过GC-MS/MS定量二噁英。

本方法利用特定的二噁英和呋喃同位素化合物作为内标,从而精确地定量二噁英和呋喃。对GC-MS/MS方法的分析结果进行了详细的评价。ZB-Dioxin GC色谱柱的选择性提高了2,3,7,8-TCDD和2,3,7,8-TCDF的分离度,从而使GC-MS/MS方法的优化更加容易,并可作为传统HRMS分析的替代技术。

所有色谱图的GC-MS/MS方法参数

色谱柱: Zebron ZB-Dioxin
规格: 60 m x 0.25 mm x 0.20 μm, 带5米的 Guardian™ 保护柱
货号: [7KG-G045-10-GGA](#)
进样: 脉冲不分流(1.0 min, 30 psi) @ 110 °C 持续0.31 min至330 °C, 速度为600°C/min
推荐衬管: Zebron PLUS 2 mm ID, 中部带直棉
衬管货号: [AG2-0E00-05](#)
载气: 氮气 @ 1.056 mL/min (恒定流量)
升温程序: 100 °C 保持 0 min至220 °C @ 30 °C/min 保持 15.5 min 至240 °C @ 2 °C/min 保持 5 min至270 °C @ 5 °C/min 保持 5.0 min至330 °C @ 15 °C/min 保持 7.0 min
检测器: GC-MS/MS
传输管路温度: 340 °C

图1

在带5米 Guardian 的60米 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 2,3,7,8-TCDD 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。

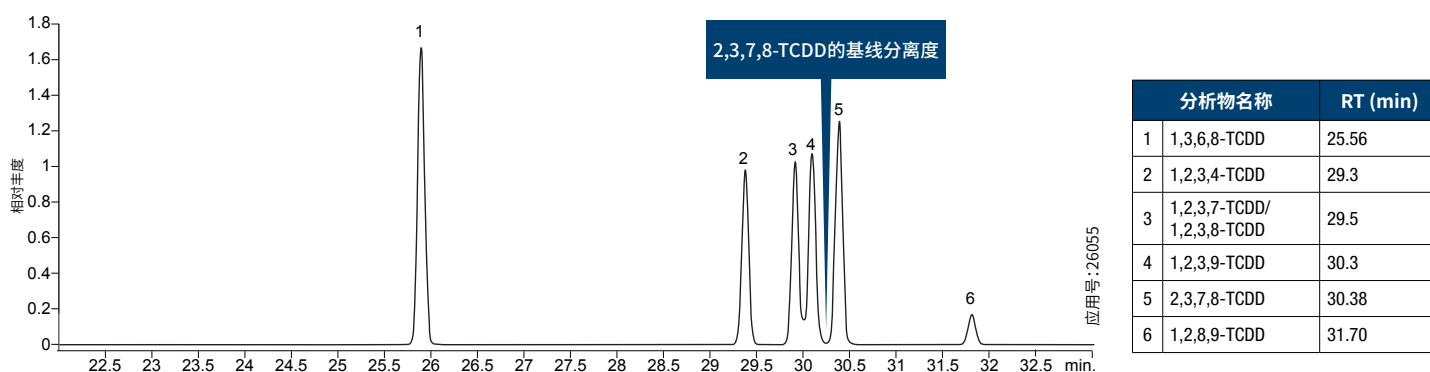
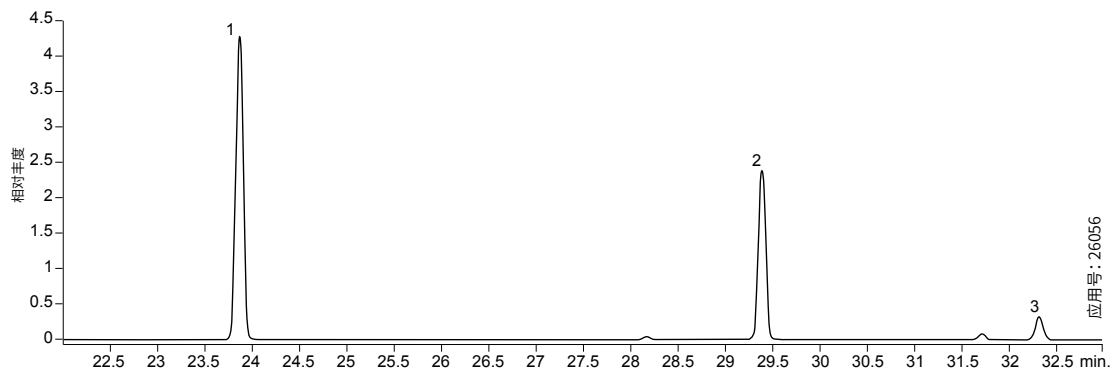


表 1
检测四氯到八氯取代的二噁英和呋喃定量时的MS/MS参数。

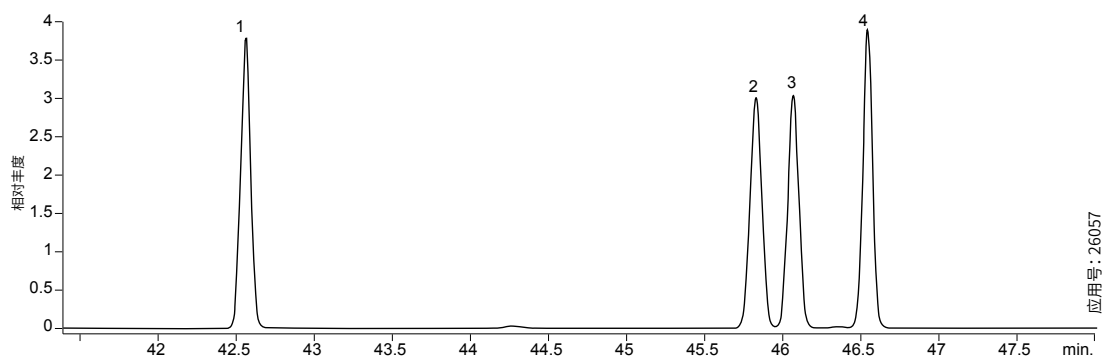
分析物	溶剂延迟 (min)	母离子	子离子	驻留时间(ms)	CE (V)	
13C-TCDD	22.0	333.9	269.9	50	26	
		331.9	267.9			
37Cl-TCDD		328	263.5	10	26	
		326	261.5			
TCDD		321.9	258.9	100	26	
		319.9	256.9			
13C-TCDF		317.9	253.9	50	40	
		315.9	251.9			
TCDF		305.9	242.9	100	40	
		303.9	240.9			
13C-PeCDF		31.2	351.9	287.9	25	40
PeCDF			349.9	285.9	75	40
			339.9	276.9		
13C-TCDD			337.9	274.9	25	26
	333.9		269.9			
13C-TCDD	331.9		267.9	75	26	
	321.9		258.9			
13C-TCDF	319.9		256.9	25	40	
	317.9		253.9			
TCDF	315.9		251.9	75	40	
	305.9		242.9			
13C-PeCDD	303.9		240.9	50	26	
	367.9		303.9			
PeCDD	365.9		301.9	100	26	
	355.9	292.9				
	353.9	290.9				
	351.9	287.9				
13C-PeCDF	349.9	285.9	50	40		
	339.9	276.9				
PeCD	337.9	274.9	100	40		
13C-HxCDDs	41.4	403.9	339.9	50	25	
		401.9	337.9			
HxCDDs		391.8	328.8	100	25	
		389.8	326.8			
13C-HxCDFs		387.9	323.9	50	40	
		385.9	321.9			
HxCDFs		375.8	312.8	100	40	
		373.8	310.8			
13C-HpCDD		48.0	437.8	373.8	50	24
			435.8	371.8		
HpCDD			425.8	362.8	100	24
			423.8	360.8		
13C-HpCDF	421.8		357.8	50	40	
	419.8		355.8			
HpCDF	409.8		346.8	100	40	
	407.8		344.8			
13C-OCDD	51.5	471.8	407.8	50	24	
		469.8	405.8			
OCDD		459.7	396.7	100	24	
		457.7	394.7			
13C-OCDF		455.8	391.8	50	40	
		453.8	389.8			
OCDF		443.7	380.7	100	40	
		441.7	378.7			

图 2
在带5米 Guardian™ 的60米 Zebron® ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 2,3,7,8-TCDF 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。



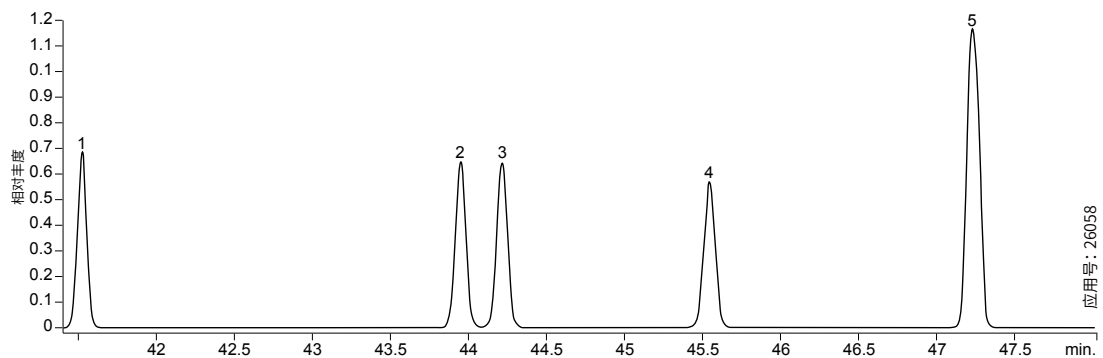
分析物名称	RT (min)	
1	1,3,6,8-TCDF	23.7
2	2,3,7,8-TCDF	29.4
3	1,2,8,9-TCDF	32.4

图 3
在带5米 Guardian 的60米 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 HxCDD 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。



分析物名称	RT (min)	
1	1,2,4,6,7,9-HxCDD	42.5
2	1,2,3,4,7,8-HxCDD	45.8
3	1,2,6,7,8-HxCDD	46.2
4	1,2,3,7,8,9-HxCDD	45.6

图 4
在带5米 Guardian 的60米 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 HxCDF 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。



分析物名称	RT (min)	
1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	41.1
2	1,2,3,4,6,8-HxCDF	43.9
3	1,2,3,6,7,8-HxCDF	44.3
4	2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.6
5	1,2,3,7,8,9-HxCDF	47.2

图 5
在带5米 Guardian™ 的60米 Zebron® ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 PeCDD 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。

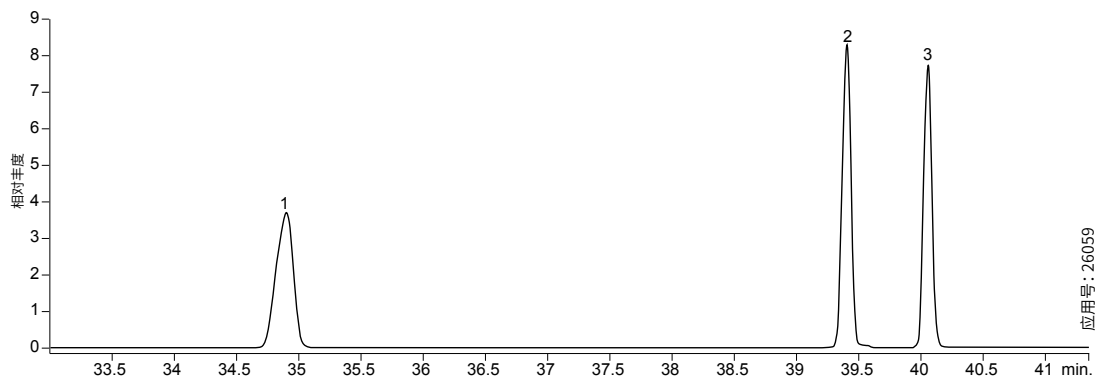


图 6
在带5米 Guardian 的60米 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 PeCDF 及其异构体进行 GC-MS/MS 分离。

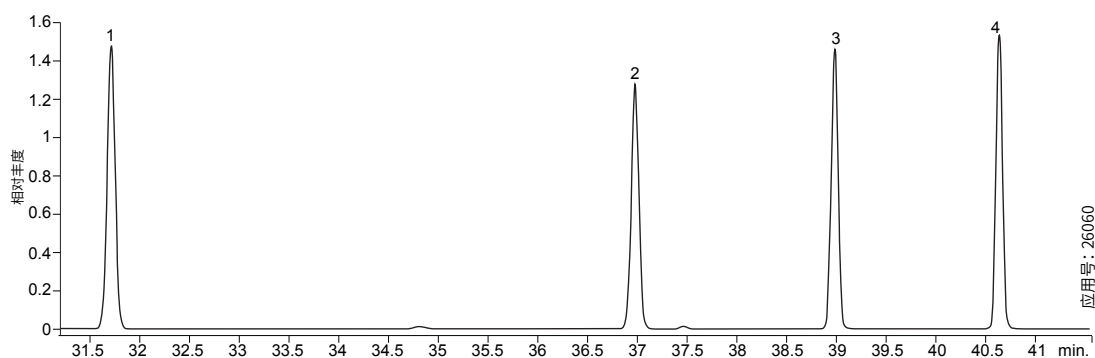


图 7
在带5米 Guardian 的60米 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 OCDD 进行 GC-MS/MS 分离。

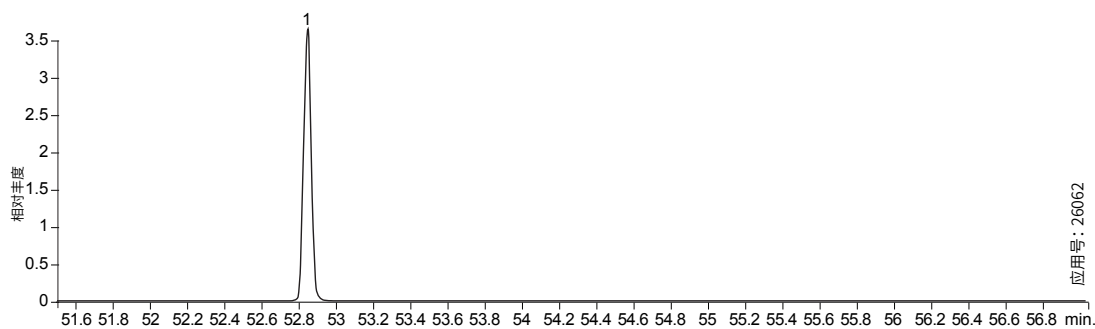


图 8
在带5米 Guardian™ 的60米 Zebron® ZB-Dioxin GC 色谱柱上对 OCDF 进行 GC-MS/MS 分离。

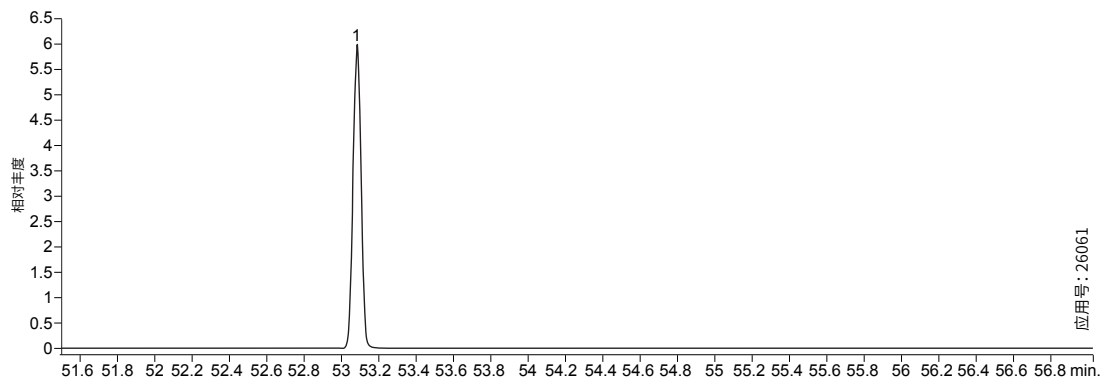


图 9
带集成 Guardian 的 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱

带集成Guardian 的 Zebron ZB-Dioxin GC 色谱柱具备以下优势:

- 作为保护柱防止非挥发性污染物
- 防止对分析柱的过度剪切,从而提高关键对的分离度
- 作为保留间隙为大容量样品以及用作萃取溶剂的低沸点溶剂提供溶剂聚焦
- 为分析柱和保护柱提供无缝、无泄漏连接,减少了质谱维修和停机时间

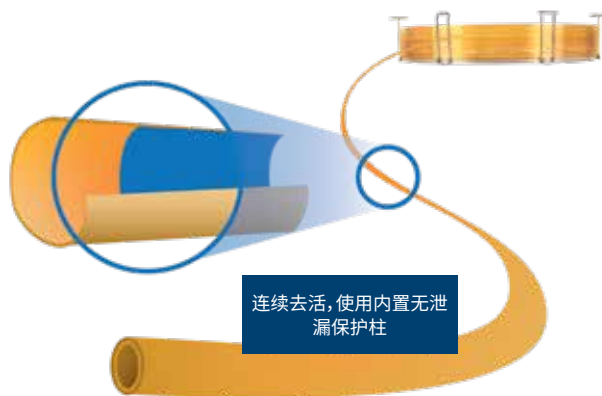


表 2

在 ZB-Dioxin 色谱柱上四到八氯取代的二噁英和呋喃进行 GC-MS/MS 分析时的线性和准确性。

分析物	保留时间(min)	内标	浓度 (ppb)	R ²
13C-1,2,3,4-TCDD	29.41	13C-2,3,7,8-TCDD	100	-
2,3,7,8-TCDF	29.37	13C-2,3,7,8-TCDF	0.05-219	0.98996
37Cl-2,3,7,8-TCDD	30.364	13C-2,3,7,8-TCDD	0.2-222	0.98562
2,3,7,8-TCDD	30.38	13C-TCDF	0.05-224	0.98996
1,2,3,7,8-PeCDF	36.95	13C-1,2,3,7,8-PeCDF	0.3-1045	0.99778
2,3,4,7,8-PeCDF	38.97	13C-2,3,4,7,8-PeCDF	0.3-1042	0.99789
1,2,3,7,8-PeCDD	39.39	13C-1,2,3,7,8-PeCDD	0.2-1055	0.99638
1,2,3,4,7,8-HxCDF	43.93	13C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.2-1109	0.98727
1,2,3,6,7,8-HxCDF	44.20	13C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.25-1073	0.99391
2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.53	13C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.22-1121	0.98465
2,3,4,6,7,8-HxCDD	45.81	13C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.24-1114	0.98631
1,2,3,7,8,9-HxCDD	46.53	13C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.22-1120	0.98552
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	48.96	13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.26-1003	0.99995
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50.11	13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.25-1021	0.99998
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	50.66	13C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.25-1021	0.99942
OCDD	52.83	13C-OCDD	0.6-1950	0.99917
OCDF	53.08	13C-OCDF	0.5 to 2043	0.99941

表 3

由线性关系计算 2,3,7,8-TCDF 的检出限和定量限。

ppb 浓度	相对响应
0.05	0.0005
0.45	0.005
1.90	0.0212
10.26	0.1145
42.45	0.4745
219.21	2.4468
斜率	0.01
剩余标准差 (RSD)	0.000316
2,3,7,8-TCDF 的检出限	3.3*RSD/坡度
	0.09 ppb
2,3,7,8-TCDD 的定量限	10*RSD/坡度
	0.28 ppb

结果和讨论

许多二噁英和呋喃化合物在结构上很相似，所以二噁英分析是复杂的。在 EI 质谱源下，相似化合物离子碎片都是非常相似。无论是 GC-HRMS 或 GC-MS/MS 这样的高端检测器，都需要通过 GC 固定相来进行关键对的色谱分离。随着色谱分离度的提高，GC-MS/MS 方法的优化变得更加容易，而且 GC-MS/MS 方法可以在许多情况下解决共洗脱问题。图 1 是 2,3,7,8-TCDD 及其异构体中分离的过程。EPA-1613 这样的规范方法要求这些关键对的分度峰谷比峰高小于 25%。利用 Zebtron[®] ZB-Dioxin GC 色谱柱，实现 1,2,3,9-TCDD 和 2,3,7,8-TCDD 的基线分离。图 1-8 显示了使用单一方法分析四到八氯取代的二噁英和呋喃的分离。通常，我们会采用 225 固定相作为确证色谱柱来解决 TCDF 异构体的共洗脱。使用 ZB Dioxin GC 色谱柱后，固定相的选择性将 2,3,7,8-TCDF 从其异构体中完全分离，从而消除了使用确证色谱柱的必要性。

表 2 是在 Zebtron ZB-Dioxin GC 柱上开发的 GC-MS/MS 方法的优点分析图。该方法为各种分析物提供了从低到高的十亿分率线性范围。每个的二噁英的准确范围列于该表内。为了消除由于分析物的物理化学性质的不同而造成的准确性差异，需要使用与目标分析物结构相近的替代物和内标。出于同样的原因，我们选用了 ¹³C 和 ³⁷Cl 同位素标记的二噁英和呋喃，绘制了每个二噁英和呋喃的六点校准曲线，以建立该方法的线性和范围。所开发的方法的线性度的表中列出了 R² 值。采用第一个和第三个四极杆上的选择性，使用 GC-MS/MS 对样品的分析消除噪声水平，因此明智的做法是采用一种替代技术来确定分析物的检出限和定量限，而不是采用传统的信噪比方法。表 3 为使用线性数据进行的 2,3,7,8-TCDF 的检出限和定量限计算。该方法独立于仪器和方法，并通过线性误差来计算准确的检出限和定量限。

该方法可用于环境样品和食品样品。具体地说，当样品具有非挥发性污染物时，使用保护柱捕获非挥发性基质污染物是非常必要的。该方法所选择的色谱柱规格采用了 5 米的集成 Guardian[™]，为保护柱与分析柱提供了无缝连接（图 9）。这种无缝连接对于基于 MS 的检测非常有用。使用传统的防护柱时，连接处泄漏的可能性很高，这可能导致昂贵的质谱维修和维护。

带集成 Guardian 的 Zebtron ZB-Dioxin GC 柱具备以下优点：

- 作为保护柱防止非挥发性污染物
- 防止对分析柱的过度剪切，从而提高关键对的分度
- 作为保留间隙为大容量样品以及用作萃取溶剂的低沸点溶剂提供溶剂聚焦
- 为分析柱和保护柱提供无缝、无泄漏连接，减少了质谱维修和停机时间

这些保护柱确保你不需要频繁更换色谱柱，从而减少仪器停机时间，提高实验室的生产率。

除了提高 TCDD 和 TCDF 异构体的分离度之外，Zebtron ZB-Dioxin 固定相还通过工程自交联 Engineered Self Cross-Linking-TM (ESCTM) 工艺进行广泛的交联，从而满足与质谱兼容的低流失率色谱柱。减少了潜在的柱流失，从而减少了仪器的停机时间和维护时间。因此，ZB-Dioxin 特有的选择性、对 TCDD 和 TCDF 的高分离度、ESC、集成 Guardian 保护和高效率使其成为 GC-MS/MS 分离二噁英和呋喃化合物的理想选择。

结论

Zebtron ZB-Dioxin GC 色谱柱为 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 提供出色的分离度，是使用 GC-MS/MS 分离二噁英的单 GC 柱解决方案。集成的 Guardian 保护柱可防止分析柱的过度修剪，从而增加实验室通量。

感谢

本研究在 Weck 实验室进行，感谢他们在这个项目上的合作。Phenomenex 与 Weck Laboratories, Inc 无从属关系。

订购信息

Zebron® ZB-Dioxin GC 色谱柱

ID(mm)	df(μm)	温度限值 °C	货号
60 米			
0.25	0.2	40 to 320/340	7KG-G045-10
60 米, 带5米 Guardian™			
0.25	0.2	40 to 320/340	7KG-G045-10-GGA
40 米			
0.18	0.14	40 to 320/340	7PD-G045-47

Zebron PLUS 衬管

描述	入口类型	尺寸 ID x L (mm)	去活	货号	单位
用于 Agilent 和 Thermo					
单细径锥	S/SL	4 x 78.5	PLUS 惰性	AG2-0A10-05	5/包
用于 Agilent 和 Thermo					
单细径锥	S/SL	2 x 78.5	PLUS 惰性	AG2-0E00-05	5/包

标准 Z-Guard™ 色谱柱和套件

ID (mm)	描述	货号	
		5 米	10 米
0.25	保护柱	7AG-G000-00-GZO	7CG-G000-00-GZO
	保护柱套件	7AG-G000-00-GZK	7CG-G000-00-GZK

Easy Seals™ 进样口底座密封

描述	进样类型	槽样式	进样孔直径 (mm)	10/包
				货号
Easy Seals Gold 进样口密封	分流式	单槽	0.8	AG0-8620



Australia 澳大利亚
电话: +61 (0)2-9428-6444
auinfo@phenomenex.com

Austria 奥地利
电话: +43 (0)1-319-1301
anfrage@phenomenex.com

Belgium 比利时
电话: +32 (0)2 503 4015 (法语)
电话: +32 (0)2 511 8666 (荷兰语)
beinfo@phenomenex.com

Canada 加拿大
电话: +1 (800) 543-3681
info@phenomenex.com

China 中国
电话: +86 400-606-8099
cninfo@phenomenex.com

Czech Republic 捷克共和国
电话: +420 272 017 077
cz-info@phenomenex.com

Denmark 丹麦
电话: +45 4824 8048
nordicinfo@phenomenex.com

Slovakia 斯洛伐克
电话: +420 272 017 077
sk-info@phenomenex.com

Finland 芬兰
电话: +358 (0)9 4789 0063
nordicinfo@phenomenex.com

France 法国
电话: +33 (0)1 30 09 21 10
franceinfo@phenomenex.com

Germany 德国
电话: +49 (0)6021-58830-0
anfrage@phenomenex.com

India 印度
电话: +91 (0)40-3012 2400
indiainfo@phenomenex.com

Ireland 爱尔兰
电话: +353 (0)1 247 5405
eireinfo@phenomenex.com

Italy 意大利
电话: +39 051 6327511
italiainfo@phenomenex.com

Luxembourg 卢森堡
电话: +31 (0)30-2418700
nlinfo@phenomenex.com

Mexico 墨西哥
电话: 01-800-844-5226
tecnicomx@phenomenex.com

The Netherlands 荷兰
电话: +31 (0)30-2418700
nlinfo@phenomenex.com

New Zealand 新西兰
电话: +64 (0)9-4780951
nzinfo@phenomenex.com

Norway 挪威
电话: +47 810 02 005
nordicinfo@phenomenex.com

Portugal 葡萄牙
电话: +351 221 450 488
ptinfo@phenomenex.com

Singapore 新加坡
电话: +65 800-852-3944
sginfo@phenomenex.com

Spain 西班牙
电话: +34 91-413-8613
espinfo@phenomenex.com

Sweden 瑞典
电话: +46 (0)8 611 6950
nordicinfo@phenomenex.com

Switzerland 瑞士
电话: +41 61 692 20 20
swissinfo@phenomenex.com

United Kingdom 英国
电话: +44 (0)1625-501367
ukinfo@phenomenex.com

USA 美国
电话: +1 (310) 212-0555
info@phenomenex.com

所有其他国家/地区 
请联系美国总部
电话: +1 (310) 212-0555
传真: +1 (310) 328-7768
info@phenomenex.com



www.phenomenex.com.cn

Phenomenex的产品正在全球发售。如需接洽贵国经销商，
请联系 Phenomenex 美国总部: international@phenomenex.com

条款和条件

本文档受 Phenomenex 标准条款与条件的约束, 具体详情请浏览
www.phenomenex.com.cn/TermsAndConditions。

商标

Zebtron 是 Phenomenex 的注册商标。Guardian, Engineered Self Cross-linking, ESC, Z-Guard, Easy Seals 是 Phenomenex 的商标。

免责声明

对比分离不能代表所有应用。所有数据对比信息均来源于各厂商的公开资料, 在此目录中仅用于参考, 无意用作不同品牌之间的比较。
仅用于研究目的。不用于临床诊断流程。

© 2020 Phenomenex, Inc. 保留所有权利。