

高分辨同位素稀释质谱法测定鳕鱼中20种多氯联苯

汤桦¹, 陈大舟¹, 吴雪¹, 徐锐锋¹, 王覃²

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 2. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

Determination of 20 Polychlorinated Biphenyls in Cod Fish by Isotope Dilution GC/HRMS

TANG Hua¹, CHEN Da-zhou¹, WU Xue¹, XU Rui-feng¹, WANG Tan²

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China;

2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: An Isotope Dilution mass spectrometry (IDMS) method for determination of 20 polychlorinated Biphenyls (PCBs) in cod fish has been established. 20 PCBs were extracted by Aceton/Hexan (1/1) soxhlet extraction under 70 °C. An gel permeation chromatography (GPC) and solid phase extraction (SPE) were used for cleaning up the extract. 20 PCBs were quantified by HRMS-MID, single point method. The recovery was in the rang 92%-105%. The detection limit of 20 PCBs was 8.9-9.4 ng·g⁻¹. The RSD (n=6) ranged from 2.9%-4.6%.

Key words: isotope dilution mass spectrometry (IDMS); PCBs; cod fish

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-29-02

多氯联苯(简称PCB)是一组氯化联苯同系物和异构体组成的合成工业品, 是由连在一起的两个苯环以及不同数目和位置的氯原子所构成^[1]。由于多氯联苯具有非常优良的物理特性, 早在20世纪30年代就被广泛应用于许多行业之中, 其中最广泛的是用作变压器绝缘液。多氯联苯在使用过程中, 可以通过废物排放、储油罐泄露、沉降等原因进入土壤及相连的水环境(简称土壤水环境)中, 造成土壤水环境的污染, 而土壤和环境水中的多氯联苯又通过自然循环进而进入到海洋中造成海洋的严重污染, 植物和水生生物可以吸收多氯联苯, 并通过食物链传递和富集^[2-4]。本研究并开发采用高分辨同位素稀释质谱法测定了鳕鱼中20种多氯联苯方法, 并探讨了和优化了前处理过程, 为相关的检测工作提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

正己烷: 色谱纯, Merck公司产品; 丙酮: 农残级, 美国Fluka公司产品; 环己烷: 农残级, 美国Tedia公司产品; Florisil固相萃取小柱: Supelclean, 3 mL。

标准品: 20种多氯联苯标准溶液均由中国计量科学研究院提供; 同位素标记物: 购于美国Cambridge Isotope公司; 冻干鳕鱼样品(添加20种PCBs): 由中国计量科学研究院提供。

1.2 仪器及条件

Supelco VisiprepTM DL固相萃取装置: Supelco公司产品; Sartorius CP324S分析天平: Sartorius ME 235S; 旋转蒸发仪RE-51, BM-51(YAMATO); Thermo Finnigan MAT 900双聚焦扇形场质谱仪; 气相色谱: Thermo Finnigan Trace GC; 自动进样器: AS 2000。

色谱柱: DB1, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 载气(高纯氦气)流速0.8 mL·min⁻¹; 进样口温度250℃;

基金项目: 国家十五攻关项目“重要技术标准研究”课题

作者简介: 汤桦(1977~), 女, 山东人, 工程师。E-mail: tanghua@nim.ac.cn

分流进样, 分流比10:1。程序升温为初始温度70 °C, 保持1 min, 以30 °C·min⁻¹升温至150 °C, 再以7 °C·min⁻¹升温至260 °C, 保持27 min。

电子轰击(EI)离子源; 离子源温度230 °C; 电子能量42 eV; 灯丝发射电流0.55 mA; 电子倍增检测器电压1.7 kV; 分辨率为2 500。多离子检测(MID)模式下测量, 采用FC43的碎片峰作为高分辨质谱质量锁定和质量校正标准, 针对20种多氯联苯设定不同的检测窗口, 分别测定其离子强度, 每个MID窗口检测两个离子, 包括目标物离子和相应的同位素标记物离子。

1.3 样品前处理方法

采用经典的索氏提取方法, 在定量添加同位素内标后, 使用正己烷/丙酮作为提取溶液。在净化方式上用固相萃取-氟罗里硅土小柱净化, 采用4 mL 丙酮清洗小柱, 5 mL正己烷作为洗脱液, 洗脱后氮气吹浓缩准备进行测定。

2 结果与讨论

采用高分辨磁质谱-同位素稀释质谱法(IDMS)结合内标法进行测定, 采用匹配的单点法检测, 共测定6个添加20种PCBs的冻干鳕鱼样品和1个空白样品。每个样品重复测定2次并取平均值, 空白样品经检测没有目标物干扰。6个样品测定的平均值和相对标准偏差见表1。

表1 鳕鱼中的20种PCBs的检测结果

Table 1 Test result of 20 PCBs in cod fish

多氯联苯	含量*/(μg·kg ⁻¹)	RSD/%	多氯联苯	含量*/(μg·kg ⁻¹)	RSD/%
PCB18	62.18	2.8	PCB132	41.82	4.0
PCB28	77.93	2.8	PCB128	32.56	3.9
PCB33	64.91	3.6	PCB127	32.98	3.5
PCB52	42.91	4.3	PCB180	25.45	5.2
PCB44	50.11	3.6	PCB170	26.33	3.9
PCB70	65.95	3.8	PCB199	25.54	4.0
PCB101	40.48	4.3	PCB195	23.5	3.5
PCB118	44.05	3.8	PCB194	41.57	4.4
PCB105	40.36	3.4	PCB206	24.3	4.7
PCB153	42.62	3.4	PCB209	34.22	4.2

注: *表示PCBs的含量为干燥后的冻干鳕鱼粉的含量

3 结论

采用气相色谱-双聚焦高分辨磁式质谱联用仪开发了同位素稀释质谱法测定鳕鱼中20种多环芳烃的检测方法。添加PCBs的冻干鳕鱼肉样品经过索氏抽提, 凝胶色谱和固相萃取净化, 浓缩等前处理步骤, 多离子检测(MID)模式下测定, 单点校正法定量。结果表明在PCB含量为20~80 μg·kg⁻¹的水平上, 该方法回收率为92%~105%, RSD为2.9%~4.6%。实验证实该方法准确、可靠, 灵敏度高, 可对海洋鱼类样品中痕量多环芳烃的准确检测提供可靠的技术支持。

参考文献:

- [1] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12 (2): 152-160.
- [2] 张秀芳, 全 燮, 赵雅芝, 等. 辽河下游水体中多氯有机物的残留量调查[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 31-35.
- [3] 康跃惠, 林 峥, 张 干, 等. 珠江三角洲河口及邻近海区沉积物中含氯有机污染物的分布特征[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 245-249.
- [4] 李 洪, 付宇众, 周传光, 等. 大连湾和锦州湾表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯分布特征[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 73-76.