

同位素稀释质谱法测定贻贝中多氯联苯的 国际比对研究(CCQM-P67)

陈大舟, 汤桦, 邵明武

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

International Comparison of Pcb's in Mussel (CCQM-P67) Using Isotope Dilution Mass Spectrometry

CHEN Da-zhou, TANG Hua, SHAO Ming-wu

(National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: A method developed to participate the pilot study of international comparison CCQM-P67 was introduced. Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) was used in the detection of five PCB congeners in freeze-dried muscle tissue. Soxhlet Extraction is used for extraction of mussel, duplicate clean-up of GPS and SPE column were used, C-13 labeled PCB congeners were added as internal standard to avoid the error from sample preparation and diction. High resolution Mass spectrometer was used to give good result of detection.

Key words: isotope dilution mass spectrometry (IDMS); mussel; polychlorinated biphenyls (PCBs)

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-19-02

多氯联苯 (简称PCBs)有致癌、致畸性能,可引起肝损伤和白细胞增加症,使胎儿畸形。在2001年签署的《斯德哥尔摩公约》中,多氯联苯被列入第一批停止或限制持久性有机污染物。在2005年国际计量局质量咨询委员会(BIPM-CCQM)有机工作组会议上,决定就PCBs在生物组织样品中的检测进行国际比对研究,定为“贻贝中多种多氯联苯测定国际比对”,代号CCQM-P67。共有包括中国在内的10个国家参加。本实验室通过采用了同位素稀释高分辨质谱法测定,在这次比对中取得了较好的结果,对我国在相关领域的国际计量等效互认提供了有力的支持。

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置

MAT900高分辨质谱联用仪:美国Thermo-Finnigan公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及Xcalibur数据处理系统; Trace2000气相色谱系统:美国Thermo-Finnigan公司产品;分析天平(Mettler M3型):美国Mettler公司产品,最小分辨 0.001 mg, 不确定度0.003 mg; Mettler ME215S型:美国Mettler公司产品,最小分辨0.01 mg, 不确定度0.10 mg。

1.2 主要材料与试剂

PCB28、PCB101、PCB105、PCB153、PCB170溶液标准物质:中国计量科学研究院提供;对应的5种碳-13同位素标记多氯联苯:美国Cambridge公司产品。正己烷:HPLC级,美国Tedia公司产

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:陈大舟(1962~),男(汉族),广东人,研究员,从事化学计量与质谱分析。E-mail: chenzd@nim.ac.cn

品; 环己烷: 农残级, 美国Tedia公司产品; 乙酸乙酯: 农残级, 美国Tedia公司产品; 异辛烷: 农残级, Fisher公司产品; 丙酮: 农残级, 美国Tedia公司产品。CCQM-P67样品: 冷冻干燥的贻贝粉末, 美国国家标准与技术研究院 (NIST) 提供。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: Varian VF-1石英毛细柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 70 °C 保持1 min, 以20 °C·min⁻¹升至150 °C, 以2 °C·min⁻¹升至250 °C, 保持20 min; 载气 (He) 流速: 1.0 mL·min⁻¹; 进样量1 μL; 不分流进样。

1.3.2 质谱条件 电子轰击 (EI) 源, 电子能量42 eV, 质量分辨率2 500 (10%峰谷), 倍增管电压1.7 kV, 传输线温度280 °C, 离子源温度230 °C, 选择离子采集 (SIM) 方式。

1.4 样品前处理

1.4.1 萃取 样品经干燥后, 准确称量1 g样品, 同时加入C-13稳定同位素标记的PCBs。采用索氏提取方法, 用V (正己烷):V (丙酮)=1:1的混合溶液作为提取溶液, 提取的温度70 °C, 时间24 h。提取后, 用孔径为0.45 μm的有机相滤膜过滤。

1.4.2 净化 过滤后的提取液在40 °C恒温水浴中旋转蒸发至1 mL, 转移至10 mL安瓿瓶中, 氮气吹扫浓缩至200 μL, 经GPC净化和SPE净化后, 样品溶液用氮吹方法定容到500 μL, 准备质谱测定。

1.5 样品检测

选择离子检测, 根据5种多氯联苯及其同位素标记化合物的离子设定检测窗口, 同时检测天然化合物和C-13同位素标记物的强度。

2 结果与讨论

2.1 检测结果

使用精确匹配的单点法测定, 每进一针标准品, 进一针样品, 每瓶样品测定3次, 结果见表1。

表1 CCQM-P67样品中5种待测PCBs含量

Table1 Concentration of 5 PCBs in CCQM-P67 samples

| PCB编号(IUPAC) | 14C# | 含量 / (ng·g ⁻¹) | 平均值/(ng·g ⁻¹) | RSD/% | | |
|--------------|-------|----------------------------|---------------------------|-------|------|-----|
| 28 | 9.06 | 9.28 | 9.90 | 9.14 | 9.35 | 4.1 |
| 101 | 60.23 | 59.61 | 60.92 | 58.06 | 59.7 | 2.0 |
| 105 | 23.50 | 23.70 | 24.35 | 23.21 | 23.7 | 2.0 |
| 153 | 78.58 | 78.96 | 80.57 | 77.48 | 78.9 | 1.6 |
| 170 | 0.751 | 0.735 | 0.767 | 0.714 | 0.74 | 3.1 |

2.2 不确定度分析

由于采用同位素稀释质谱的测定方法, 认为在前处理过程中目标化合物和同位素内标的损失相当。主要将不确定度的来源分为标准溶液的制备和测量过程中, 其中标准品标准合成不确定度为1.4%, 检测过程的相对标准偏差为1.6%~4.1%, 合成标准不确定度为1.6%~2.5%。

3 结论

由于生物基体对测量的干扰很大, 因此CCQM-P67贻贝中5种多氯联苯的检测难度较大。本实验室的数据与美国标准与技术研究院NIST、欧盟联合研究中心IRMM、日本计量院NMIJ、韩国计量院KRSS和都比较接近, 一致性较好。相比起来, 我们的测量结果中PCB28偏低一点, 其原因可能是在样品在烘干过程的损失所致。

参考文献略