

# DFS-高分辨气相色谱/质谱联用仪： 复杂基质样品中痕量二恶英的检定

Dirk Krumwiede and Hans Joachim Huebschmann, Thermo Fisher Scientific Inc. Bremen, Germany

## 前言

近30年以来，普通人群中二恶英的毒性当量水平和人体负荷水平一直在下降<sup>[1][2]</sup>。90%以上人群是通过食品接触到二恶英和二恶英类化合物的<sup>[2]</sup>。随着食品、饲料和组织中二恶英水平的不断降低，要想有效控制如此低的二恶英暴露水平，对定量限、选择性和质量控制水平的要求比以往更严格。



图 1: 配备有两套TRACE GC Ultra™气相色谱和TriPlus™自动进样器的DFS-高分辨气相色谱/质谱联用仪

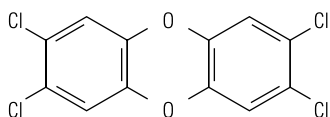


图 2: 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二恶英 (TCDD)

高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪由于满足上述要求，成为了二恶英分析中最有效的分析手段，欧盟法令和美国环保署 (EPA) 方法1613 B<sup>[3]-[7]</sup> 都要求采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪来进行食品和饲料中的二恶英分析。同时，也因为它的特异性，高分辨气相色谱/质谱联用仪被法规要求用来对样品中分析物的阳性确认。

新的法规要求不断提高分析仪器的灵敏度。例如，新的确认方法要求定量限 (LOQ) 低于法规规定最低下限值的80%，这就要求仪器要有更低的检测限，更少的进样量来满足分析要求。

现代仪器，例如DFS，能够满足这种更低检测的要求，因而样品制备更快，通量更高。高灵敏度的DFS高分辨气相色谱/高分辨质谱联用系统就是分析这些苛刻样品的完美选择。

## 实验条件

所有的测定都在联接有一台装备分流/不分流进样口的TRACE GC Ultra™气相色谱的DFS高分辨气相色谱/高分辨质谱联用系统上完成。样品通过TriPlus™自动进样器进样 (见图1)，进样量为2μL。色谱柱为60m × 0.25mm ID × 0.1μm液膜厚的TRACE™ TR-5MS。升温程序如表1所示。进样采用了热针头技术。空的针头在进样前在进样口中加热2-3秒。从而消除对高沸点同族体的歧视。

DFS质谱采用多离子检测方式 (MID) 采集，分辨率为10,000 (10%峰谷)。参比物质采用FC43来进行质量锁定和质量校正。通过对参比质量每次扫描的监测，来保证高分辨质谱分析常规目标化合物时需要的最高质量精度、稳定性和重现性。对所有天然的二恶英/呋喃的同族体以及它们相应的用<sup>13</sup>C标记的内标化合物，在MID中设置定量质量和丰度质量 (见表2)。每个MID窗口中参比质量的有效分辨率被连续监测并记录下来。

对于不同的分析，MID采集的设置可能需要做一定的修改。例如EPA 1613方法，通常不含有<sup>13</sup>C标记的内标八氯代呋喃，因此纯粹进行EPA1613方法的MID设定时它的质量可以从表2中删去。正确设定每种同族体的MID保留时间窗口必须使用窗口定义标准 (比如飞灰样品)。

## 关键词

- 确认
- 二恶英
- 二恶英类多氯联苯
- 呋喃
- 高分辨气相色谱/高分辨质谱联用
- 多离子检测(MID)
- 持久性有机污染物

选择二恶英和呋喃的确认质量碎片需要特别注意，依据不同分析方法可能需要进行相应的变动。在本次设定中，采用371.82300（52%）作为天然六氯代呋喃的丰度质量，而不采用正常的呋喃丰度质量375.81723。这是因为参比FC43的碎片375.980170，与呋喃的丰度质量非常接近，可能会干扰信号。这种选择可以减少背景噪音，提高这个质量的信噪比。类似的还有七氯代的二恶英，它的丰度质量425.77317和FC43的质量碎片425.976977接近。尽管如此，对于FC43和PEK这两种参比，FC43比PFK具有更加实用的优点。在二恶英分析中，即使在进入离子源的参比气流量降低的时候，FC43的质量碎片也可以为所有MID窗口提供良好的强度。另外，FC43的沸点比较低，比PFK更能减少对离子源的污染。

为了得到最好的结果，需要对仪器的电子能量进行优化。对于这台示范测定的DFS仪器，选择48eV电子能量得到了最优灵敏度。对于每一台设备，这个参数都应该测定一次，一般优化的电子能量应该在40到50eV之间。利用优化的电子能量，在10,000分辨下采用FC43参比质量414，对离子源进行自动调谐，可以使仪器性能达到最佳。

**表1: 气相色谱参数**

进样口温度	260°C
无分流时间	1.5min(隔垫吹扫停止1.2min)
吹扫流量	50 mL/min
色谱柱	Thermo TRACE TR-5MS 60 m×0.25 μm×0.1 μm
载气流速	0.8 mL/min
升温程序 (溶剂为壬烷)	120°C (3 min) 19°C/min – 210°C(0 min) 3°C/min – 275°C (12 min) 20°C/min – 300°C (3 min)
传输线温度	280°C

**表2: PCDD和PCDF分析的质谱MID设置: MID锁定模式 (首次锁定宽度: 0.3 u, 电子延迟: 10 ms)**

MID窗口号 (时间窗口)	参比质量 (FC43) L=锁定质量; C=校正质量	目标质量 (n-天然; is- <sup>13</sup> C 内标.)	MID循环时间 (强度, 采集时间 ms)
1 – Tetra-PCDD/F (9.00 – 19.93 min)	313.98336(L), 363.98017(C)	303.90088(n), 305.89813(n),	0.75 s (L/C:30,4 ms; n:1,137 ms; is:7,19 ms)
		315.94133(is), 317.93838(is),	
		319.89651(n), 321.89371(n),	
		331.93680(is), 333.93381(is)	
2 – Penta-PCDD/F (19.93 – 23.52 min)	313.98336(L), 363.98017(C)	339.85889(n), 341.85620(n),	0.80 s (L/C:30,4 ms; n:1,147 ms; is:7,21 ms)
		351.89941(is), 353.85702(n),	
		353.89646(is), 355.85400(n),	
		365.89728(is), 367.89433(is)	
3 – Hexa-PCDD/F (23.52 – 26.98)	375.97974(L), 413.97698(C)	371.82300(n), 373.82007(n),	0.80 s (L/C:30,4 ms; n:1,147 ms; is:7,21 ms)
		385.86044(is), 387.85749(is),	
		389.81494(n), 391.81215(n),	
		401.85535(is), 403.85240(is)	
4 – Hepta-PCDD/F (26.98 – 32.06 min)	413.97698(L), 463.97378(C)	407.78101(n), 409.77826(n),	0.90 s (L/C:35,4 ms; n:1,169 ms; is:7,24 ms)
		419.82147(is), 421.81852(is),	
		423.77588(n), 425.77317(n),	
		435.81638(is), 437.81343(is)	
5 – Octa-PCDD/F (32.06 – 36.00 min)	425.97681(L), 463.97378(C)	441.74219(n), 443.73929(n),	0.95 s (L/C:40,4 ms; n:1,183 ms; is:7,22 ms)
		453.78250(is), 455.77955(is),	
		457.73706(n), 459.73420(n),	
		469.77741(is), 471.77446(is)	



17 fg/μL的标准溶液和混合血液样品重复进样，对所有二恶英/呋喃的确认丰度比（定量质量与丰度质量的峰面积之比）进行评价（参见图7和8）。可以看到，在最低检测水平上，不管是标准溶液，还是血液样品，所有2,3,7,8-TCDD的结果都非常优异，都在要求的±15%窗口范围内，满足EPA 1613关于丰度比确认的要求。

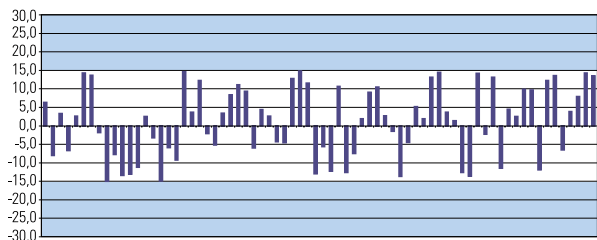


图7: 17 fg/μL TCDD的标准溶液重复进样下的离子丰度比320/322的百分比确认。

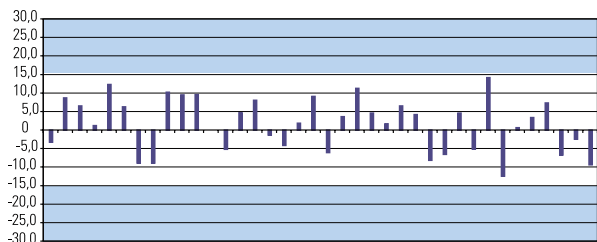


图8: 血液样品提取物重复进样下的离子丰度比320/322的百分比确认。

## 结论

利用DFS高分辨气质联用系统，可以对食品、环境和生物样品中飞克级的二恶英和二恶英类多氯联苯进行分析。即使是基质干扰很严重的样品也可以成功得到分析。

DFS的可靠性、灵敏度和长时间重现性，通过对基质复杂的血液样品的一系列重复进样得到体现。使用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪，DFS系统提供了经得起法律质询的确认分析。

DFS的独特设计使得它为保护我们日常生活的安全提供了精确的分析数据。DFS为当今世界带来了我们所需的安全和准确。

## 参考文献

[1] Lorber, M., A pharmacokinetic model for estimating exposure of Americans to dioxin-like compounds in the past, present, and future, *Sci. Tot. Environ.* 288 (2002), 81-95.

[2] United States Environmental Protection Agency (USEPA), Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin and Related Compounds, Washington, D.C.:National Center for Environmental Assessment, U.S. Environmental Protection Agency (2000) EPA/600/P-00/001Be.

[3] Council Directive 2006/13/EG, February 3, 2006 concerning the Zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europ. Parlamentes und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB, *Off. J. Europ. Communities* L32/44, 4.2.2006.

[4] Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, *Off. J. Europ. Communities* L221/8, 17.8.2002.

[5] Council Directive 2002/69/EC, July 26, 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs, *Off. J. Europ. Communities* L209/5, 6.8.2002.

[6] Council Directive 2002/70/EG, July 26, 2002 establishing requirements for the determination of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in feedingstuffs, *Off. J. Europ. Communities* L209/15, 6.8.2002.

[7] Method 1613 Rev.B, Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, U.S. Environmental Protection Agency Office of Water Engineering and Analysis Division, Washington, Oct 1994.

In addition to these offices, Thermo Fisher Scientific maintains a network of representative organizations throughout the world.

热电（上海）  
科技仪器有限公司

上海  
电话：86-21- 68654588  
传真：86-21- 64457830

北京  
电话：86-10- 58503588  
传真：86-21- 66210847

北京西苑饭店  
电话：86-10- 88370632  
传真：86-21- 88370548

广州  
电话：86-20- 83487138  
传真：86-20- 83486621

香港  
电话：852-28854613  
传真：852-25674447

[www.thermo.com](http://www.thermo.com)

Thermo Fisher Scientific, Madison, WI  
USA is ISO Certified.

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. Golden Gate is a trademark of Specac. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

An80112\_ChS 01/07B