

气相色谱负化学源质谱测定多溴联苯醚

吕建霞 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

单四极杆质谱，负化学源，环境污染物

目标

建立高灵敏度的 GC-NCI-MS 方法检测多溴联苯醚类化合物

引言

GC-MS 的电离方式中，相对于常用的 EI，NCI 电离方式对具有强电负性的物质（如含有卤素、硫、磷、氮、氧的物质）有高选择性和高灵敏度，电负性愈强，灵敏度愈高。由于多溴联苯醚的化学结构中含有溴原子，因此，GC-NCI/MS 可成为该类化合物的特征分析方法。另一方面，使用 NCI 时，由于其高选择性，很多杂质没有响应，从而避免了杂质的干扰，降低本底。本方法对 15 种化合物采用 NCI 模式进行了分析，对几个关键参数进行了优化，建立了 GC-NCI-MS 测定多溴联苯醚的方法。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，包括：

- TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口
- ISQ LT 单四极杆质谱，配 CI 源
- AS1310 自动进样器

Thermo Scientific™ TraceFinder 3.1 数据处理系统



耗材

TR-5 MS, 15 m, 0.25 mm, 0.1 μm (PN: 260F035P)

标准溶液的制备

15 种目标物用正己烷配制成混合标准工作溶液，其中 PCB141 的浓度为 80 $\mu\text{g/L}$ ，BDE209 的浓度为 2000 $\mu\text{g/L}$ ，其他 13 种物质的浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 。

实验条件

仪器参数设置见表 1。

表 1. 气质联用仪参数设置

色谱柱类型尺寸、S/N 号及柱温	色谱柱类型尺寸：TR-5 MS, 15 m, 0.25 mm, 0.1 μm ；100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)，30 $^{\circ}\text{C}$ /min 到 310 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)。PN: 260F035P; SN: 00306B04
检测器类型、工作参数	MS 检测器，NCI 模式检测：反应气，甲烷，2.0mL/min，选择离子监测模式 离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度：300 $^{\circ}\text{C}$
载气类型及流速	高纯氦气，恒流模式，流速：1.2 mL/min
进样方式及进样体积	液体直接进样，1 μL ；进样模式：加压不分流进样，不分流时间，1 min，加压压力，100 kPa，时间 0.8 min，进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

结果与讨论

采用 400 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 全扫描模式对气相色谱部分的参数进行了简单优化, 比较了不同的进样口温度、进样模式、程序升温条件、载气流速对化合物响应的影响, 发现较高的进样口温度、加压不分流的进样技术、较快的程序升温、较快的载气流速可以使该类化合物的峰型良好, 响应较高, 因此确定气相色谱部分的参数设置如下: 进样模式: 加压不分流, 加压压力 100kPa, 时间 0.8min; 进样体积: 1 mL。温度: 300 $^{\circ}\text{C}$ 。不分流时间: 1 min。载气: 高纯氦气, 恒流模式, 流速: 1.2 mL/min。柱温: 100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6 min。

相对 EI 方式, 影响 NCI 方式离子化效率和稳定性的因素较多, 需要考虑到特征离子、离子源和反应气等各种因素对分析结果的影响, 以达到最佳的灵敏度和重现性。本方法主要考察了离子源温度、反应气流量两个影响较大的参数。

NCI 离子源使用温度一般较 EI 源低, 因为离子源温度设置过高, 会造成离子易断裂, 难以得到 M⁻ 离子。在本方法中, 发现大部分化合物在离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时灵敏度最优, 所以确定离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

反应气甲烷的流量也直接影响到分析物的灵敏度, 甲烷气流量过低, 产生的阴离子碎片丰度很小, 目标物信号弱; 流量过大, 产生的阴离子碎片丰度会增大, 但在目标物

信号增强的同时, 背景噪声也急剧升高, 反而降低了灵敏度。本方法中优化了甲烷气流速, 最后选用 2.0mL/min 为甲烷气的流速。

扫描模式采用选择离子监测模式, 保留时间、定量离子列于表 2 中。

表 2. 化合物保留时间、定量离子

保留时间	化合物	选择离子, 带 * 的为定量离子
5.32	BDE17	161*,163
5.45	BDE28	161*,163
5.62	PCB-141	372,374*
6.07	BDE71	161*,163
6.15	BDE47	161*,163
6.26	BDE66	161*,163
6.65	BDE100	161*,163
6.82	BDE99	161*,163
7.08	BDE85	161*,163
7.20	BDE154	161*,163
7.42	BDE153	161*,163
7.69	BDE138	161*,163
7.98	BDE183	161*,163
8.36	BDE190	161*,163
12.64	BDE209	486.5,488.5*

标准溶液 (10 $\mu\text{g/L}$) 直接进样, 选择离子监测模式采集得到的标准品谱图如下:

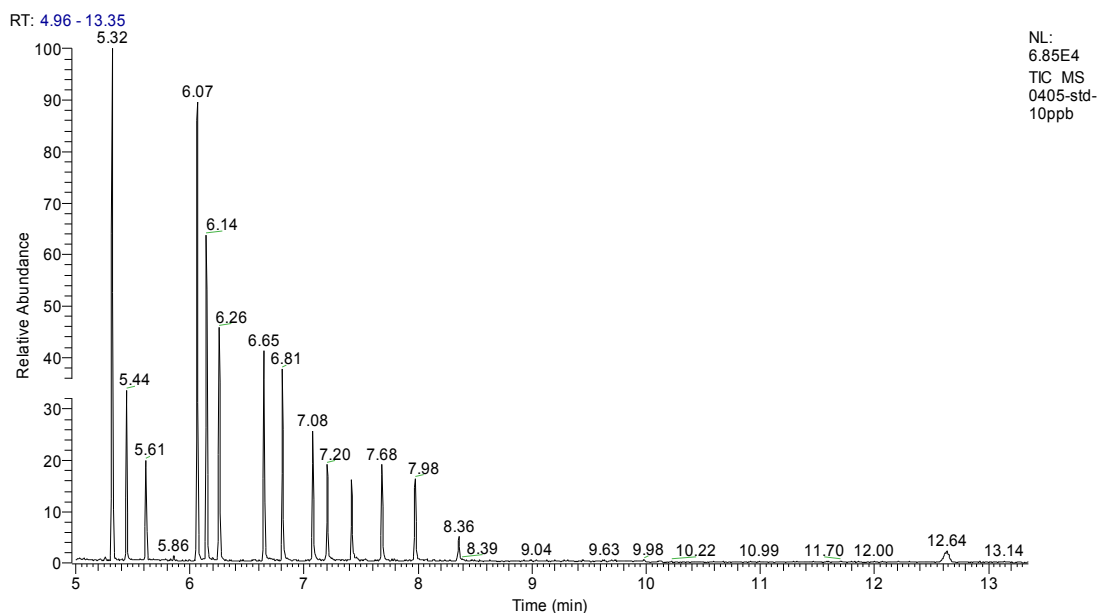


图 1. 标准溶液 (10 $\mu\text{g/L}$) 色谱图

GC-NCI-MS 测定多溴联苯醚类化合物，灵敏度高，检出限达到 0.1-5 $\mu\text{g/L}$ ，线性良好，线性相关系数均达到 0.995 以上，详见表 3。

表 3. 化合物检出限和线性情况

保留时间	化合物	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	校正曲线浓度范围	相关系数
5.32	BDE17	0.2	1.0-40	0.9999
5.45	BDE28	0.5	1.0-40	0.9998
5.62	PCB-141	0.1	0.2-8.0	1.0000
6.07	BDE71	0.5	1.0-40	0.9999
6.15	BDE47	0.5	1.0-40	0.9997
6.26	BDE66	0.5	1.0-40	0.9998
6.65	BDE100	0.5	1.0-40	0.9998
6.82	BDE99	0.5	1.0-40	0.9992
7.08	BDE85	0.5	1.0-40	0.9982
7.20	BDE154	0.5	1.0-40	0.9982
7.42	BDE153	0.5	1.0-40	0.9967
7.69	BDE138	0.5	1.0-40	0.9988
7.98	BDE183	0.5	1.0-40	0.9995
8.36	BDE190	1.0	1.0-40	0.9991
12.64	BDE209	5.0	5.0-200	0.9984

结论

多溴联苯醚类化合物含有电负性基团，用 NCI 模式检测灵敏度较高，在实际样品测定时，NCI 由于具有很高的选择性，因此能去除基质干扰，能体现出更大的优势。赛默飞的 ISQ 单四级杆气质联用仪具有不泄真空更换离子源的优势，适合该类化合物的检测应用技术的推广。

参考文献

- [1] 余彬彬，方钺，饶钦全等。气相色谱质谱法分析土壤中多溴联苯和多溴联苯醚类化合物。分析化学研究报告，2011,6:833-838
- [2] 董静，潘玉香，秦亚萍等。程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中 103 种农药残留。色谱，2010,28(7)：654-663

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC