

通过气相色谱/质谱联用仪 分析多溴联苯醚阻燃剂

简介

多溴联苯醚 (PBDE) 通常用作阻燃剂, 由于该物质已在全球范围内应用且能够迅速在生物体内积累, 目前正在对其进行广泛的研究。由于它对健康的潜在威胁, 近来司法机构和商业团体已纷纷出台计划, 以降低或消除特定 PBDE 同源物。本应用资料将演示气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 对常见 PBDE 同源物的分析。优化的方法和色谱柱让 PerkinElmer® Clarus® 气相色谱仪能够彻底分离 PBDE 同源物并获得很高的效益。珀金埃尔默 Clarus 质谱仪扩展的质量范围和高质量校正将生成准确性极高的质谱。

实验

珀金埃尔默 Clarus 气相色谱/质谱联用仪系统是此次研究的分析平台。表 1 (第 2 页) 中简要列出了仪器条件。气相色谱分离在一个 15 m x 0.25 mm ID x 0.1 µm 薄膜 Elite 1 色谱柱 (珀金埃尔默部件号 N9316006) 中完成; 选用短色谱柱可最大限度地减少色谱柱滞留时间并避免分析物降解¹。

作者:

William Goodman
PerkinElmer, Inc.
710 Bridgeport Ave.
Shelton, CT 06484

由于蒸汽气压低而 PBDE 沸点高, 使用的是温度编程的不分流进样, 这样一来就可以在进样器口 1 中将样品与热金属表面的接触降至最低; 为进一步降低进样器口活动, 使用了带玻璃棉的去活玻璃衬管 (珀金埃尔默部件号 N6502001)。如图 1 (第 2 页) 所示, 此次分析的总运行时间少于 15 分钟; 图中内容为 14 种 PBDE 同源物全扫描分析所提取的离子色谱。表 1 (第 2 页) 简要介绍了其余的气相色谱/质谱联用仪条件。

表 1. Clarus 气相色谱/质谱联用仪的仪器条件。

气相色谱仪条件	PSSI 温度 1:	100 °C	质谱仪条件
气相色谱仪周期时间: 13 分钟	PSSI 持续时间:	0 分钟	源温度: 280 °C
气相色谱仪柱温箱温度 1: 100 °C	PSSI 温度斜率:	999 °C/分钟	气相色谱仪衬管温度: 280 °C
气相色谱仪持续时间: 1 分钟	PSSI 温度 2:	320 °C	光电倍增管: 450 V
气相色谱仪温度斜率: 20 °C/分钟	载气:	氢	质谱仪功能类型: SIFI*
气相色谱仪温度 2: 320 °C	恒定流速:	1.5 mL/分钟	
进样: 不分流	真空补偿:	开	

* SIFI – 单个离子扫描和全部离子扫描

通过气相色谱/质谱联用仪进行高分子量检测需要非传统校正技术。标准校正气 PFTBA (FC-43, 二十七) 的离子限制为达到 m/z 614 的质量校正片段。Clarus 质谱仪的质量范围是 m/z 1-1200。为达到此质量范围上半部分 (m/z 600-1200) 的准确质量校正, 必须使用已知离子高于 m/z 600 的备用质量校正标准。此技术使用校正标准样三氯杂苯 (珀金埃尔默部件号 N9311730) 对气相色谱仪进样, 此进样可产生最高为 m/z 1185 的离子。高质量校正会持续产生其片段与理论非常接近的实验光谱。图 2 (第 3 页) 显示了十溴联苯醚 (BDE-209) 的分子离子簇。

除了气相色谱优化和高质量校正外, 还对质谱仪的数据采集功能进行了优化, 在收集足以定义各个光谱峰值的扫描期间, 实现了最大的灵敏度。在质谱仪方法中, 使用了单离子记录 (SIR) 和扫描功能。全扫描功能的简单易用性固然是首选; 但是, 当规定了灵敏度时, 会收集 3 离子 SIR 数据。

结果

此研究中使用的珀金埃尔默 Clarus 气相色谱/质谱联用仪在 PBDE 同源物的分析中提供了极佳的准确度、精度和灵敏度。优化的实验设置用于分析 14 种 PBDE 同源物的校正曲线。在将 SIR 数据用于校正七至十溴联苯醚时, 从全扫描功能提取的离子中收集了三至六溴联苯醚。图 3 (第 3 页) 演示了此分析中具有代表性的校正; BDE-028 在 10 ppb 到 1 ppm 的浓度范围内得到了校正。

即便使用完全优化的方法, 在聚合物中对 PBDE 的日常分析也会由于样品基体而产生其它问题。

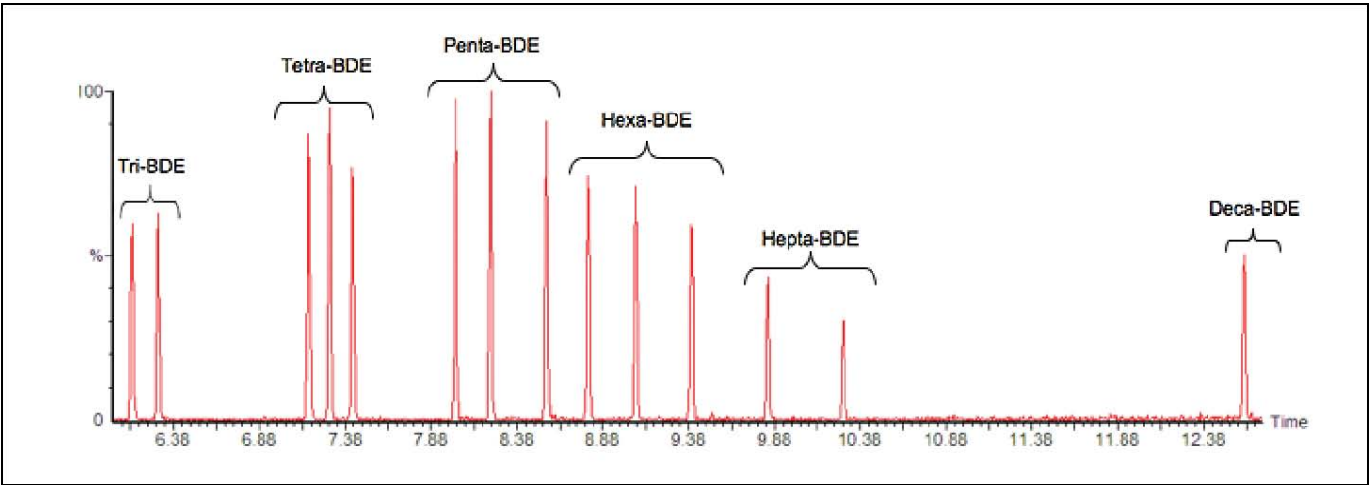


图 1. 通过全扫描分析 14 种 PBDE 阻燃剂提取的离子复合色谱。

PBDE 是利用甲苯或其它非极性溶剂从塑料中提取的；提取过程不仅会生成要研究的分析物，还会生成大量增塑剂、添加剂和聚合物。通过结合使用离心作用、硅胶和 GPC（凝胶渗透色谱）来净化这些提取物。虽然经过大量的清理净化，但仍有部分塑料基体会残留在样品提取物中。随时间流逝，在进样器口衬管和色谱柱头中会累积此样品基体，方法性能会下降。分析人员应执行定期维护以清理或更换进样器口衬管，以便清除任何累积的样品基体。此外，毛细管柱的末端应剪掉约 2 cm，这样可以清除可能累积的任何基体。对进样器口衬管和毛细管柱进行定期维护将有助于保持方法始终处于正常性能。

结论

尽管利用气相色谱/质谱联用仪分析 PBDE 仍存在很多问题，但此项研究已表明 Clarus 气相色谱/质谱联用仪将为快速、可靠的分析技术提供了可信赖的平台。通过将气相色谱柱和分析条件加以适当结合，解决了色谱应用中的挑战，并

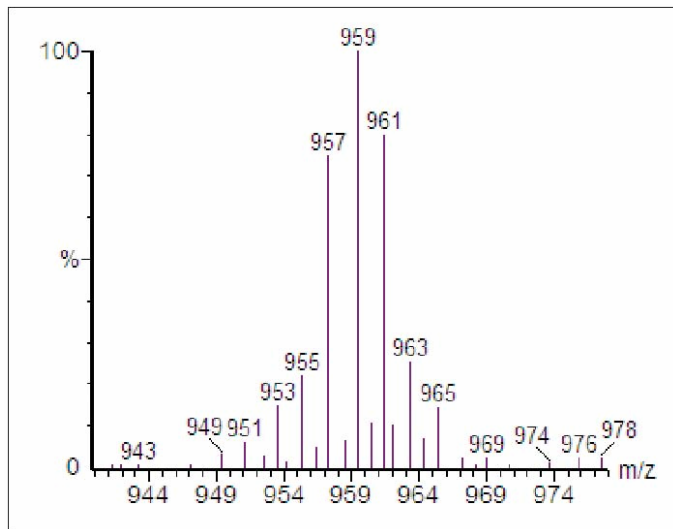


图 2. 十溴联苯醚 (BDE-209) 的分子离子簇质谱。

将运行时间减少到不足 15 分钟。SIFI 质谱仪数据收集功能在 PBDE 同源物的整个范围内提供了必要的灵敏度和光谱识别。通过进行适当的气相色谱仪日常维护，避免任何样品基体在系统中积聚，进一步优化仪器的正常运行时间。

参考文献

1. J. Bjorklund 等, “Influence of the injection technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers”, (2004) Journal of Chromatography A, 1041 (1-2) p. 201-210.

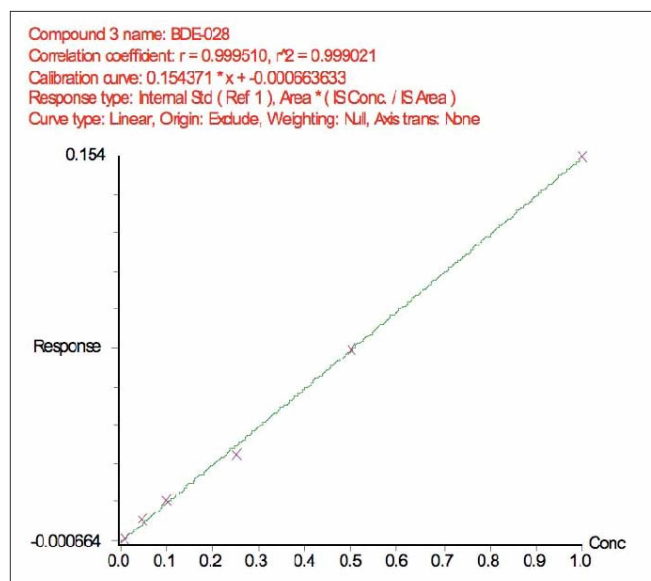


图 3. 从 10 ppb 到 1 ppm 浓度范围的三溴联苯醚（同源物 028）校正曲线

PerkinElmer, Inc.
940 Winter Street
Waltham, MA 02451 USA
电话: (800) 762-4000 或
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



要获取全球办事处的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/lasoffices

©2007 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。珀金埃尔默徽标和外观设计是珀金埃尔默有限公司的注册商标。Clarus 和 PerkinElmer 是珀金埃尔默有限公司及其子公司在美国或其它国家和地区的注册商标。文中提及的其它非珀金埃尔默有限公司及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。珀金埃尔默保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。