

气相色谱四极杆质谱 用以分析环境样品中的多溴联苯醚 (PBDE)

Jason Cole, Eric Phillips and Meredith Conoley, Thermo Electron Corporation, Austin, Texas, USA

摘要

采用TRACE™ DSQ气相色谱四极杆质谱, 选择三溴联苯醚到十溴联苯醚的质量范围, 分析十种多溴联苯醚同源物。为了确保样品中有用成分全部转移到柱子中, 为柱头进样配置程序升温进样口。TRACE DSQ 质谱仪可以执行片断扫描, 这样可以为从TRACE GC Ultra洗脱出来的分析物的不同片断自定义调谐参数。这个方法从灵敏度到线性检测器, 都能达到要测试的多溴联苯醚同源物的浓度和质量范围的要求。

对于被分析的每种化合物, 首先要获得一张全扫描质谱图, 用来对未知化合物定性, 然后为定量挑选选择离子监测的离子。进而一个选择离子监测的方法被开发, 然后在所选质量范围内验证灵敏度, 稳定性以及线性。验证这个方法在环境分析方面的可行性, 收集一个土壤样品然后分析多溴联苯醚同源物。

引言

阻燃剂中多溴联苯醚同源物的使用导致人们日常生活中一些有害化合物的增涨。他们存在于家具, 空气中的灰尘颗粒以及人的奶水中。研究表明, 广泛使用的同源物之一, 五溴联苯醚能够导致出生前老鼠神经发育变异¹。2008年1月1日在加利福尼亚开始实施五溴联苯醚和八溴联苯醚的法律规定, 其含量不得超过物质本身质量的千分之一²。同样, 欧盟已经通过了一项法令, 它的成员国家必须确保其投放市场的新的电器和电子设备不能含有多溴联苯醚³。

由于对身体的危害已经发出了预警而且环境中多溴联苯醚的数量在不断增涨, 因此非常需要对这些化合物进行定性和定量分析。为了满足这种需要, 下面描述的方法被开发, 并且证明了TRACE DSQ 质谱仪(图 1)分析多溴联苯醚同源物是快速, 灵敏, 可靠的方法。



图1: TRACE DSQ质谱仪。

方法

TRACE GC Ultra气相装有程序升温进样口配置柱头进样并且进样口的升温程序与炉子的升温程序接近。一根0.53mm ID脱活石英毛细管预柱, 大约2米长, 被连接到进样口推动柱头进样。程序升温进样口的配置决定了它能够比直接分流/不分流(SSL)进样口更有效转移高质量的同源物到分析柱中。这个方法的气相条件被列在表1中。

方法条件

TRACE GC Ultra气相

炉温:	初始温度80°C. 80°C保持0.1Min, 以60°C/min 梯度升温到275°C. 不需要保持. 继续以 45°C/min加热到300°C. 保持12 min.
程序升温进样口的温度:	初始温度 80°C保持 0.1 min, 以 1°C/sec梯度升温到300°C保持10 min.
传输线温度:	300°C
流速:	1 mL/min
模式:	程序升温分流进样
分流流速 (mL/min):	10
进样体积:	3 µL
隔垫吹扫:	开

TRACE DSQ质谱仪

除了下面手工设定的参数以外其他参数采用自动调谐参数:

电子能量:	-130 eV
预四极补偿:	-17.10 V
为三到六溴联苯醚的片断设定:	发射电流 = 50 µA 检测器增益 = 3×10^5
为八到十溴联苯醚片断设定:	发射电流 = 350 µA 检测器增益 = 3×10^6

表1: 方法的仪器条件

TRACE DSQ质谱仪和 Xcalibur™ 软件允许运行单一程序可进行阶段性扫描。这样使得用户可以为从柱子中洗脱出来的每个被分析物自定义调谐参数。本研究开发的方法对于那些更容易检测到的较低质量的同源物使用了较低的发射电流值。随后的运行中, 因为要检测较高质量的同源物, 所以发射电流被提高。这就为较高质量同源物的检测增加了灵敏度。

在运行过程中预四极补偿值从自动调谐值增加到 -17.1伏特。自动调谐运行后, 通过在调谐窗口使用选择离子监测, 隔离校准气离子 $m/z = 512$ 来选择这个值。调节预四极的补偿值使离子强度达到最大, DSQ质谱仪能够手动调谐来增加高质量端离子的灵敏度(图 2)。

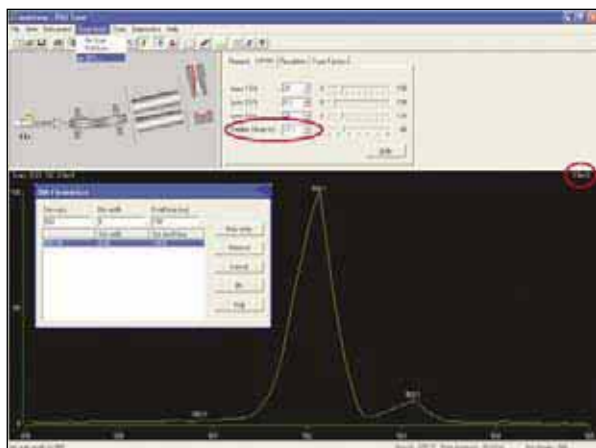


图 2:通过手动设定预四极电压使 m/z 502的离子强度达到最大以此来增大高质量端离子的灵敏度。在手动调谐窗口能够改变预四极电压和基峰的强度，在这个例子中 m/z 502离子强度显示在调谐窗口的右上角。一般的应用建议预四极电压设定在-10到-25伏特。

最后，电子能量的设定在它的默认值-70 eV 到-130 eV之间。这个值的设定主要看峰强度和十溴联苯醚的信号和噪音比随着电子能量增加到-130 eV而逐渐增加的情况。根据自动调谐或者默认值改变的调谐参数被列在表1中

一根15m 0.25mm内径 0.1 μ m膜厚 TRACE TR-5(热电公司)柱子用来做分析柱。选择一根短的，薄固定相的预柱以便在较低温度下较高质量的同源物能够迅速通过预柱子，将样品在预柱中的损失降低到最小。使用一个玻璃接头将预柱与分析柱连接。TRACE DSQ四极杆质谱仪用来做本研究。这台仪器对于分析多溴联苯醚是很好的，因为它能够达到1024amu的扫描范围，即使是最重的同源物要获得分子离子谱图也足够了。同样，因为仪器有快速扫描功能，即使采用快速升温程序，轻的，先洗脱出来的同源物也能够被采集。这样可以缩短运行时间，并且减少同源物在柱子中停留时间，从而将柱内降解导致的高质量同源物丢失，减少到最小。

从Accustandard购买十种不同的十溴联苯醚同源物，其在异辛烷溶剂中浓度为50 ng/ μ L。将这些物质以相等的量混合到一起，得到5 ng/ μ L的混合物。对每种物质从2 pg/ μ L 到 5 ng/ μ L浓度做五个点的校准曲线，每个浓度运行3个重复。四溴联苯醚（77）作为内标物质浓度为500 pg/ μ L。异辛烷作为溶剂。

分析

为每种测试的同源物采集一张全扫描质谱图，然后利用它确定保留时间和选择离子监测的离子。图3是十溴联苯醚的典型质谱图。这张质谱图获得了它的分子离子簇，以及它丢失两个溴原子的碎片离子簇。

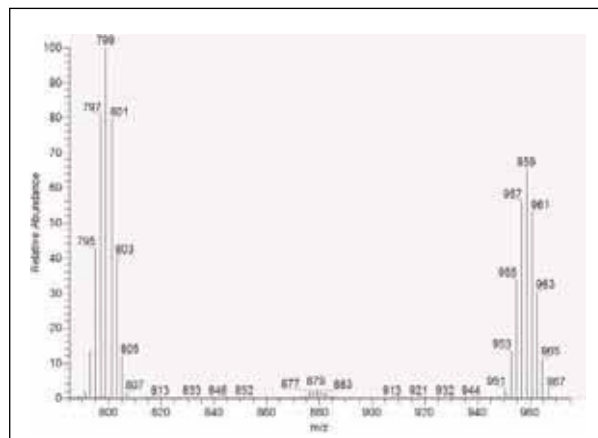


图 3: 十溴联苯醚的全扫描数据(209)

对于每种测试的同源物，检测到的最高强度的离子簇，应该是丢失了两个溴原子的碎片离子簇。因此，被选择的做选择离子监测的离子，应该是离子簇中强度最大的。被选择的做选择离子监测的离子列在表2中。

结果

图4为十种多溴联苯醚混合物的色谱图。这个方法为我们提供了十种同源物的高效色谱的分离情况。即使利用很短的运行时间获得一张全扫描的质谱图，也有大量的点通过每个峰，正如图5三溴联苯醚（28）一样。

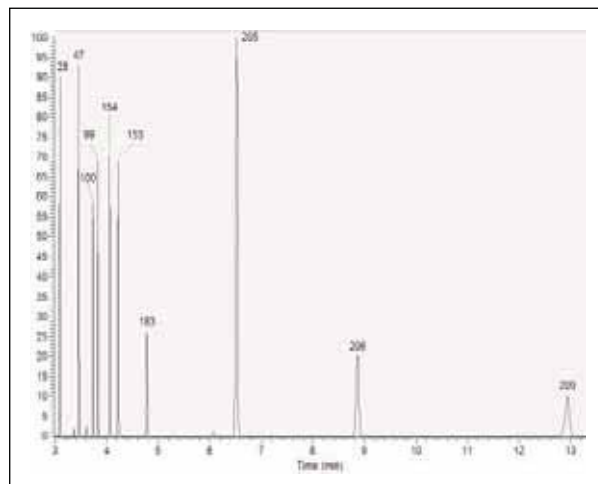


图4:十种多溴联苯醚同源物的色谱分离图

CONGENER	SIM PARAMETERS: (MASS, WIDTH, DWELL TIME) UNITS: amu, amu, msec	LINEAR CALIBRATION RANGE (pg/μL)	LIMIT OF DETECTION (fg/μL)	R2 VALUE FOR CALIBRATION CURVE
Tri-BDE (28)	(246.1, 1.0, 75), (248.1, 1.0, 75)	2 – 5,000	62.5	0.9999
Tetra-BDE (47)	(224.0, 1.0, 50), (326.0, 1.0, 50), (328.0, 1.0, 50)	2 – 5,000	62.5	0.9999
Tetra-BDE (77) (Internal Standard)	(224.0, 1.0, 50), (326.0, 1.0, 50), (328.0, 1.0, 50)	N/A	N/A	N/A
Penta-BDE (99)	(403.9, 1.0, 75), (405.9, 1.0, 75)	2 – 5,000	31.3	0.9999
Penta-BDE (100)	(403.9, 1.0, 75), (405.9, 1.0, 75)	2 – 5,000	31.3	1.0000
Hexa-BDE (153)	(481.8, 1.0, 75), (483.8, 1.0, 75), (485.8, 1.0, 75)	2 – 5,000	31.3	1.0000
Hexa-BDE (154)	(481.8, 1.0, 75), (483.8, 1.0, 75), (485.8, 1.0, 75)	2 – 5,000	31.3	1.0000
Hepta-BDE (183)	(561.7, 1.0, 100), (563.1, 1.0, 100)	2 – 5,000	125	0.9998
Octa-BDE (205)	(639.6, 1.0, 150), (641.6, 1.0, 150), (643.6, 1.0, 150)	2 – 5,000	125	0.9979
Nona-BDE (206)	(719.6, 1.0, 400), (721.6, 1.0, 400)	2 – 5,000	1,000	0.9972
Deca-BDE (209)	(797.5, 1.0, 400), (799.5, 1.0, 400), (801.5, 1.0, 400)	2 – 5,000	2,000	0.9971

表 2: 被分析的多溴联苯醚同源物的定量数据

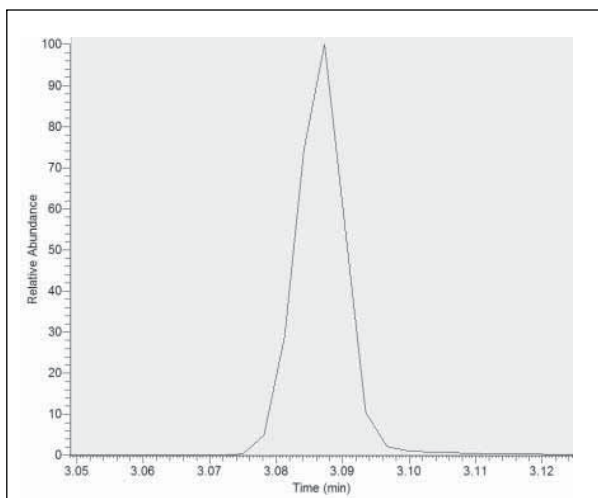


图5: 三溴联苯醚的色谱峰(28),它是从气相中流出的第一个物质,其峰是由6个点组成,形成了良好的峰形。

仪器和方法都提供良好的定量数据。被分析的每种同源物良好的线性范围和检出限(LOD)列在表2中。每种同源物的最低检出限 (LOD) 通过连续一倍稀释能够检测到的最低浓度标准溶液,直到该浓度标准溶液不能被检测到,即可确定该物质的最低检出限。图6的校准曲线就是从这些数据中获得的。内标物质的相对标准偏差 (RSD%), 利用做校准曲线的四溴联苯醚 (77) 测定15次后计算得出, 结果为6.3%, 这说明此方法在连续运行时,有良好的精密度和稳定性。

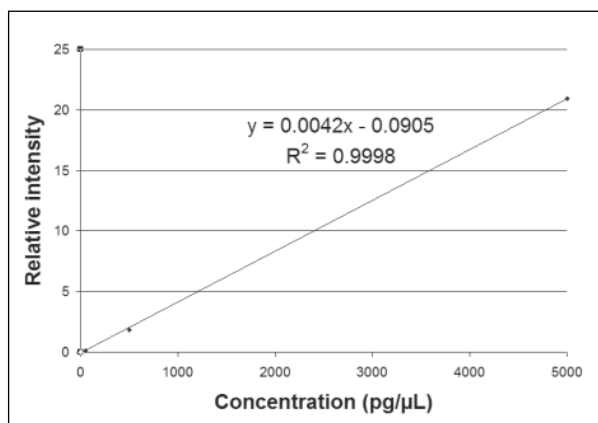


图6: 七溴联苯醚的校准曲线 (183).

从附近的地面上取一些土壤样品,做多溴联苯醚的提取和分析。在二氯甲烷溶剂中先搅拌,然后超声提取大约十分钟。超声后的溶液倒入玻璃棉中过滤,除去土壤颗粒。在低温(~ 60°C)下吹干二氯甲烷溶剂,然后用异辛烷溶解。5ml异辛烷加入到吹干的样品提取液中。

14. 306g土壤样品被提取,样品按照上面描述的方法测定,测定结果发现土壤中含有十溴联苯醚。

确定十溴联苯醚浓度,提取液均分成四等份,加入十溴联苯醚标准溶液至浓度为5 pg/μL 到500 pg/μL之间。另外,每份溶液中加入四溴联苯醚(77)标准溶液至浓度为500 pg/μL作为内标物质。测定样品,作出校准曲线,其相关系数R2 = 1.0000。下面是线性方程 $I = m * (C + C_o)$,“I”为峰强度,“m”为响应因子,“C”为加标浓度以及“Co”为每个土壤样品提取液中目标物质的浓度。当C=0时,利用校准曲线可以确定响应因子和峰强度,从而得出5ml异辛烷原始溶液中十溴联苯醚的浓度,然后,利用该浓度计算出它在原始土壤样品中的浓度,计算得出土壤样品中十溴联苯醚的浓度为36.5 ppb。

结论

对于四极杆分析每种多溴联苯醚同源物，TRACE DSQ质谱仪是很好的选择。TRACE DSQ质谱仪能够扫描到1050 amu，每种多溴联苯醚的同源物都能获得分子离子质谱。使用TRACE TR-5柱子以及上面描述的方法，对于每种多溴联苯醚同源物仪器能够检测到2 pg/ μ L或者更低的浓度。在13分钟时，从柱子中洗脱出来的最后一个化合物十溴联苯醚既有好的色谱分离也有好的峰形。而且，仪器能够很好地对普通环境样品中的多溴联苯醚做定性和定量分析。

参考文献

1. P. Eriksson, H. Viberg, E. Jakobsson, U. Orn, A. Fredriksson. 2002 Toxicol. Sci. 67(1):98-103.
2. California Legislature Bill No. 302, Chaptered August 11, 2003.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of the European Union, January 27, 2003.
4. D. Baker, J. Ragsdale, 2001, Thermo Electron Applications Note AN9171.