

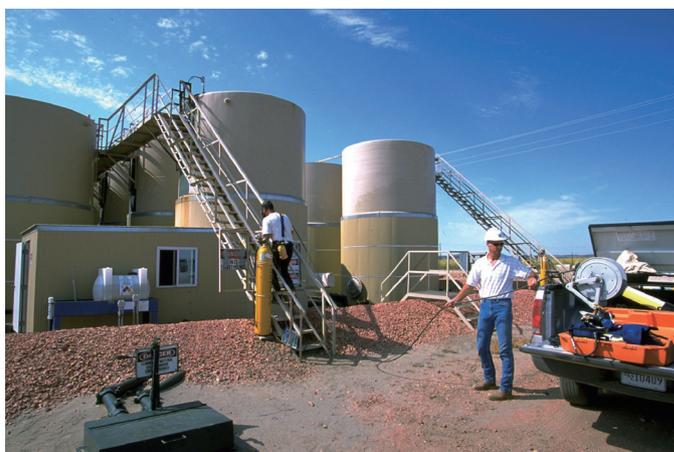
正负 CI 交替扫描分析复杂基质中的半挥发性有机物

1. 前言

半挥发性有机物 (SVOCs) 是一大类较挥发性有机物 (VOCs) 挥发性较慢的有机物。世界卫生组织认为沸点从 240~260 °C 到 380~400 °C 的为半挥发性有机物。美国 EPA 指出半挥发性有机物是在室温下沸点高于水的有机物。通常, 有机氯农药、有机磷农药、其它除草剂、多环芳烃类、酞酸酯类、多氯联苯类、苯胺类、酚类、硝基苯类等有机物都可归入这类有机物范围内。这些物质中, 人们更关注那些具有剧毒、有毒、致癌、致突变性、生殖毒性或持久性有机污染物等物质。

截止目前, 大多关于 SVOCs 的研究或标准法规, 多集中在土壤、水等环境领域中。而 GC/MS 技术则是分析半挥发性有机物的通用分析方法。美国 EPA 很多系列方法中均有一个 GC/MS 分析挥发性有机物和半挥发性有机物的方法, 例如, 525 和 524 分别是分析饮用水清洁水中半挥发性有机物和挥发性有机物, 625 和 624 分别是分析地表水和污水中半挥发性有机物和挥发性有机物。EPA8270d 是 2007 最新版的土壤、沉积物和固体废物中半挥发性有机物的分析方法, 其目标物包括美国《资源保护及恢复法》RCRA 中 241 种半挥发性有机毒物的分析。

SVOCs 涉及物质广泛, 需要一个完整的并且可以不断扩充的分析体系应对各种复杂基质的分析。当基质干扰极其严重时, CI 软电离方式可以有效避免基质干扰。而正负 CI 交替扫描在高灵敏度的基础上, 可以高效率的实现大部分 SVOCs 的通用性分析。因此, 它可以被当做很好的补充性方法。



2. 实验部分

2.1 仪器和试剂

质谱仪: TSQ 8000 Evo 质谱仪 (赛默飞世尔科技, 美国); 气相色谱仪: Trace1310 气相色谱配 AI 1310 自动进样器 (赛默飞世尔科技, 美国); 色谱柱: TG-5SILMS 30 m*0.25 mm*0.25 μm 毛细管色谱柱; 试剂: 二氯甲烷、甲醇、丙酮、正己烷等;

2.2 仪器方法

色谱方法

升温程序: 40 °C (1.5 min)_25 °C /min_90°C (1.5 min)_25 °C /min_180 °C _5 °C /min_280 °C _10 °C /min_ (5 min);

进样方式: 不分流进样 (不分流时间: 1 min), 进样口温度 270 °C;

载气流速: 1.2 mL/min (恒流)

进样体积: 1.0 µL

质谱方法

传输线温度: 280 °C

离子源温度: 280 °C

扫描方式: 定时扫描 -SRM 模式 (Timed -SRM)

2.3 样品前处理方法

实验前处理方法参照 EPA 8270d 进行处理。

3. 实验结果及分析

3.1 CI 源硬件介绍

近 40 年三重四极杆气质联用仪的制造技术, 使得赛默飞在硬件上有独到的认知和专利技术。CI 源是唯一具备双通道电子流量控制技术, 可同时连接两种反应气, 并实现精确流量控制, 确保结果的稳定性。另外, CI 源可以实现任意分析时间内的正负切换。由此, 在同一分析序列中, 可以实现反应气在不同样品间的切换, 同时, 在每一个样品分析中, 可实现正负 CI 源的交替扫描。

真空锁技术, 可以在不卸真空情况下, 快速实现 EI 与 CI 之间的切换, 从而提高效率, 满足不同的需求。

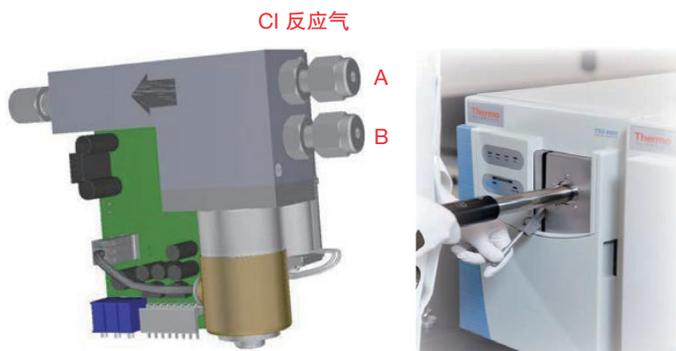


图 1 赛默飞独有的 CI 源和真空锁技术

3.2 方法建立

Auto-SRM 功能可帮助实验人员快速建立起 SRM 的方法 (Auto-SRM 可参考相关 AN)。

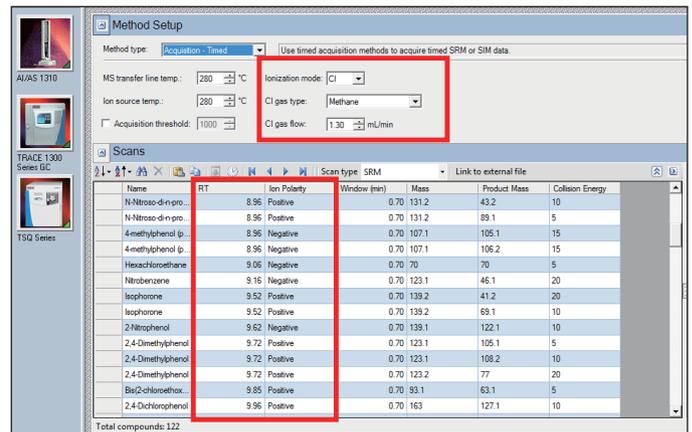


图 2 正负 CI 交替扫描方法截图

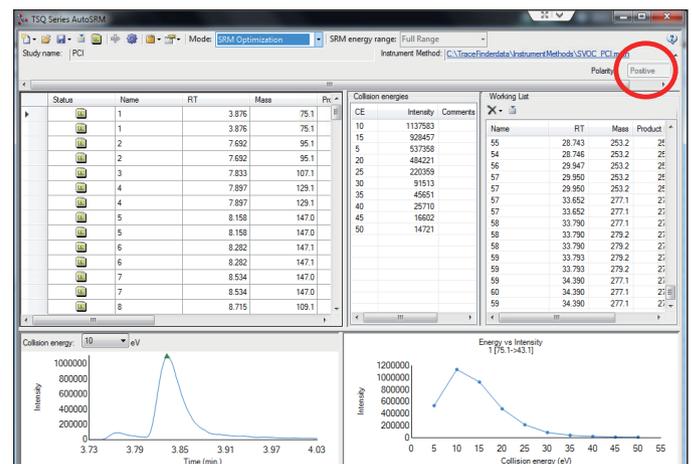
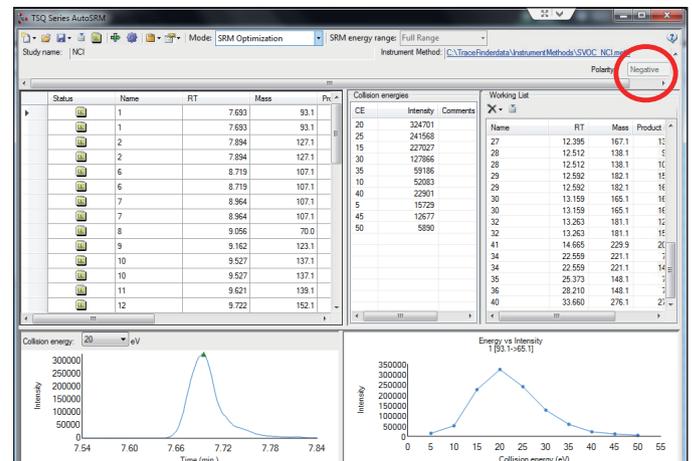


图 3 AutoSRM 软件截图

3.3 试验结果对比

绝大多数情况下, EI SRM 扫描具有足够的特异性, 能够很好的避免基质干扰, 提高灵敏度。但在分析诸如柴油等极其复杂基质中的 SVOCs 时, 尤其是不同物质浓度悬殊比较大时, 相较于 EI SRM 扫描, PPINCI 扫描是一个不错的选择。

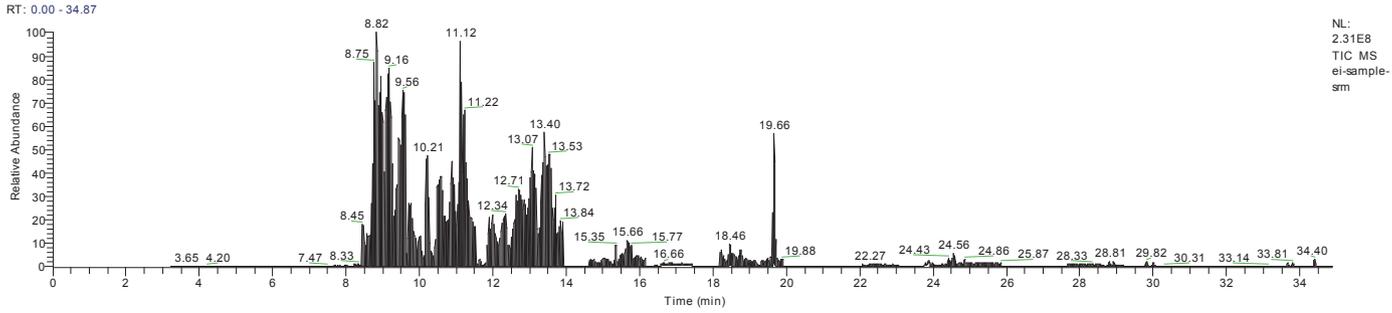
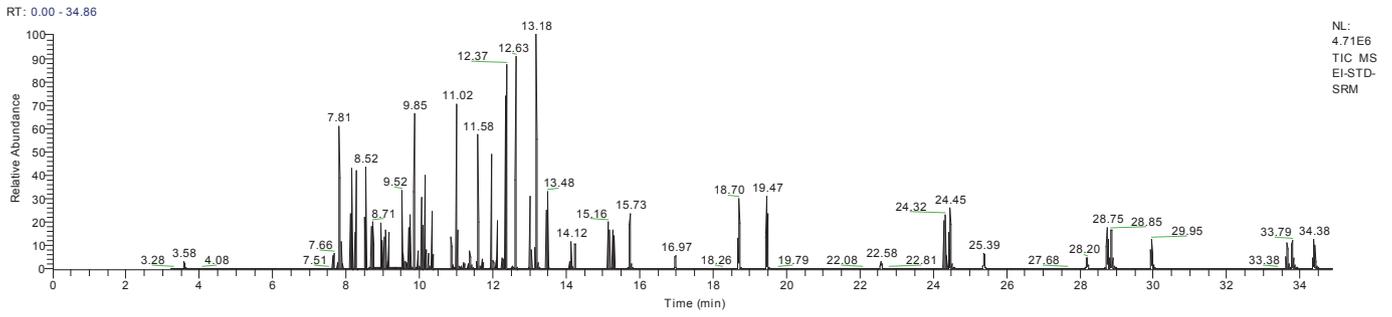


图 4 EI SRM 扫描下标品与样品的对比结果

由图 4 可看出，在 RT 8-14 min 内，基质干扰极其严重，EI SRM 扫描并没有得到很好的结果。

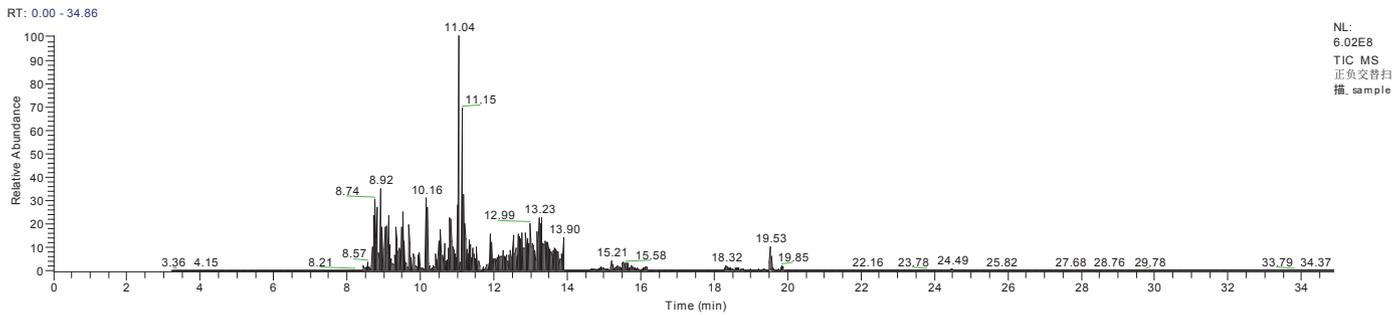
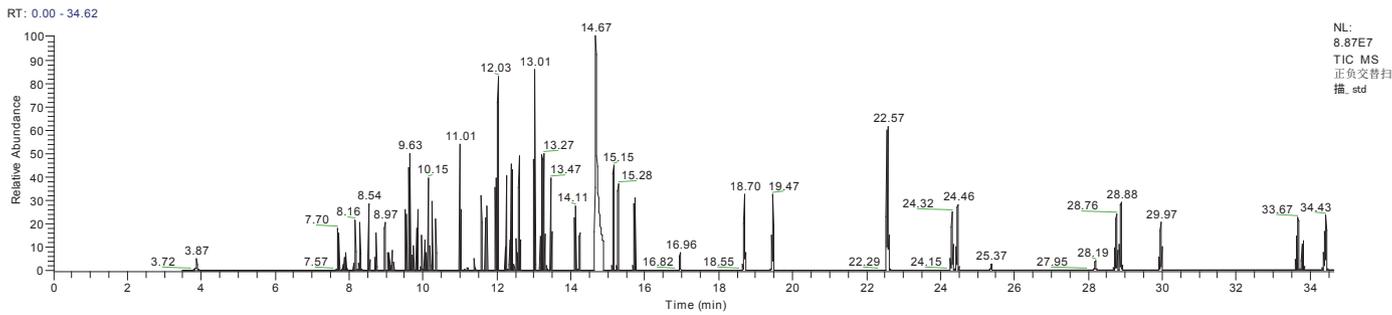
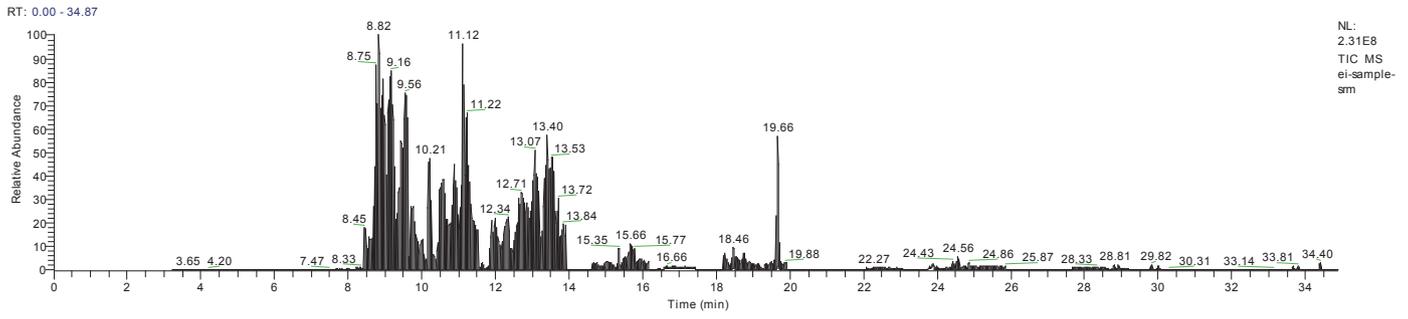
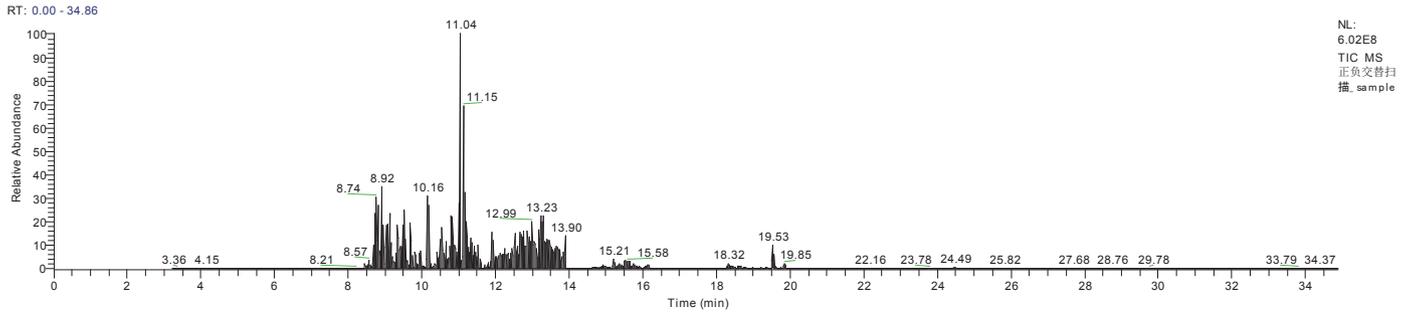


图 5 PPINCI 扫描下标品与样品的对比结果



NL:
2.31E8
TIC MS
ei-sample-
srm



NL:
6.02E8
TIC MS
正负交替扫
描_sample

图 6 同一样品 EI SRM 扫描与 PPINCI 扫描的对比结果

4. 结论

本文应用赛默飞三重四极杆气质联用仪 TSQ 8000 Evo，结合独有的 CI 源技术，建立了极其复杂基质中 SVOCs 的 PPINCI-SRM 交替扫描的分析方法。在此方法下，原本 EI-SRM 扫描下不能够很好出峰的物质，在 PPINCI-SRM 扫描下，能够很好的降低背景噪音，去除干扰。这为 SVOCs 分析提供了一种补充方法。

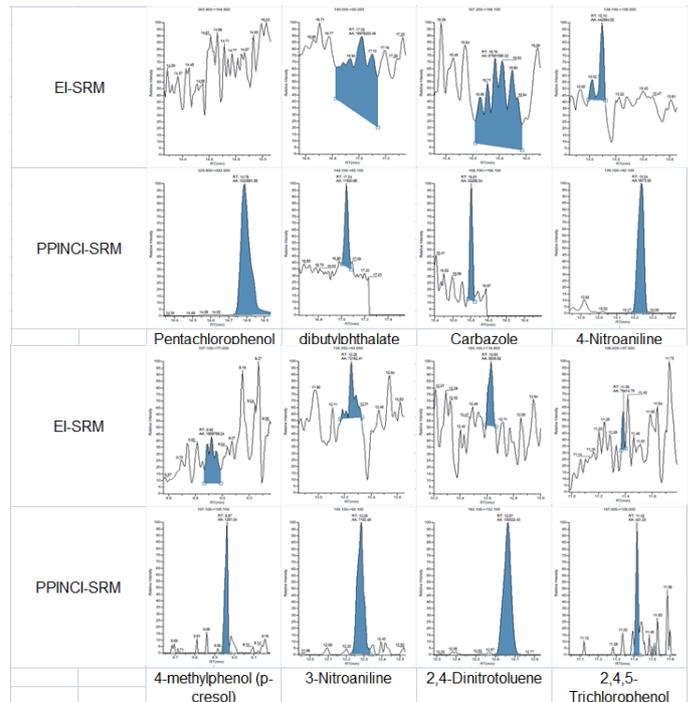


图 7 样品中部分物质两种扫描模式下的对比结果



Orbitrap 组学俱乐部



赛默飞小分子质谱应用技术群