

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2015.04.14

配置 EI 源三重四极杆气相色谱质谱联用仪校准方法研究

何海红¹, 韩文斌², 王卫华¹, 邵明武¹, 靳松²

(1. 中国计量科学研究院 化学与分析研究所, 北京 100029; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司 北京分公司, 北京 100020)

摘要: 讲述了气相色谱-串联质谱联用仪相对于气相色谱-质谱联用仪的优点, 通过系统研究及参考 JJF1164-2006 台式气相色谱-质谱联用仪校准规范, 拟定了一套配置电子轰击(EI)源的气相色谱-串联质谱联用仪的校准方法, 详述了校准过程。结果数据表明本方法能适用于该类仪器的校准。

关键词: 气相色谱; 串联质谱; 仪器; 校准

中图分类号: TB99; TQ056.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2015)04-0054-04

Study on Calibration Method of Gas Chromatography-tandem Triple Quadrupole Mass Spectrometer Equipped with the Source of Electron Impact(EI)

HE Haihong¹, HAN Wenbin², WANG Weihua¹, SHAO Mingwu¹, JIN Song²

(1. Chemical Metrology & Analytical Science Division, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

2. Shimadzu(China) Co., Ltd. Beijing Branch, Beijing 100020, China)

Abstract: This article presented the advantages of gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometer(GC-MSMS) over gas chromatography-mass spectrometer, formulated a calibration method of GC-MSMS equipped with the source of electron impact(EI), by the reference to JJF1164-2006 "Calibration Specification for Bench Top Gas Chromatography-Mass Spectrometers", and described in details the calibration process. The result data show that the method can be applied to the calibration of this instrument.

Key words: gas chromatography; tandem triple quadrupole mass spectrometer; instrument; calibration

0 引言

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)是利用带电粒子在磁场或电场中的运动规律, 按其质荷比(m/z)实现分离, 能够给出化合物的分子量、元素组成及结构式等重要信息, 具有定性专属性强、灵敏度高等优点, 在食品和环境污染物、法医、毒物学、兴奋剂、农药、持久性有机污染物等的鉴定、定量方面有着广泛用途^[1-4], 近些年, 污染物种类增加以及检测标准、法规要求的提高使得 GC-MS 无法满足实际检测需要。随着技术的进步, 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪^[5](GC-MSMS)在近些年得到了飞速的发展, 它相对于单四极杆 GC-MS 的优点主要有灵敏度更高、定量限

更低、拥有多种离子监测方式、能够更好地进行定性定量分析等。市场上主要的 GC-MSMS 生产厂家有赛默飞世尔科技、美国 Agilent 公司、德国 Bruker 公司、日本岛津制作所, 型号主要有 TSQ Quantum XLS, TSQ8000, Agilent 7000A, Agilent 7000B, Scion TQ, TQ8030, TQ8040 等。

JJF1164-2006《台式气相色谱-质谱联用仪校准规范》只适用于离子阱和单四极杆类型的 GC-MS^[6], 但 GC-MSMS 仪器用户迫切需要对这类仪器进行校准来保证检测数据的可靠及量值溯源。笔者在参照已有规范的基础上与日本岛津制作所的技术人员进行了交流探讨, 拟定了一套配置电子轰击(EI)源的气质联用仪的校准方法, 主要校准内容包括定性定量重复性项目、信噪比项目、质量准确数项目与谱库检索项目。串联气质的特有监测方式主要有反应监测(Multiple Reaction Monitoring, MRM; 有时也叫选择反应监测 Selected Reaction Monitoring, SRM)和中性丢失扫描(Neutral Loss Scan), MRM 是高度特异性的并且几乎完全消除

收稿日期: 2015-03-30; 修回日期: 2015-04-20

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ51039104)

作者简介: 何海红(1981-), 男, 工程师, 从事仪器检定、校准及标准物质研制工作。

了基质背景,使得被检测样品的检出限大大降低,是串联气质最具竞争力的指标。本校准方法中的前两个项目采用MRM模式的监测方式,并选择有代表性的八氟萘二级特征离子进行采集,充分体现了串联气质仪器的特点与优势。经笔者验证,这套校准方法在不同公司生产的不同型号的仪器上均适用,所以对校准此类仪器有很好的参考价值,同时为日后制定串联气质仪器的校准规范提供参考。本方法只对配置EI源质谱仪校准进行了研究,以后会在此基础上对配置CI源的质谱仪进行相应研究。

1 实验部分

1.1 主要设备与试剂

气相色谱-串联质谱联用仪系统:岛津GC-2010 Ultra和TQ-8040,配置EI源;

容量瓶:100 mL, 10 mL;

移液枪:Eppendorf, 1 mL;

氦气:氮普北分;

八氟萘-异辛烷溶液:标准物质编号GBW(E)130245, 100 pg/ μ L, $U=3.0\%$, $k=2$;

硬脂酸甲酯-异辛烷溶液:标准物质编号BW5069, 10 ng/ μ L, $U=3.0\%$, $k=2$ 。

1.2 色谱条件

色谱柱:DB-5MS(30 mm $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m);

载气流速:2.0 mL/min;

进样口温度:250 $^{\circ}$ C;

信噪比、重复性项目程序升温程序:50 $^{\circ}$ C(保持1 min, 升温速率40 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C(保持1 min);

质量准确数项目程序升温程序:100 $^{\circ}$ C(升温速率25 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 240 $^{\circ}$ C(保持10 min);

传输杆温度:250 $^{\circ}$ C;

进样量:1 μ L;

进样方式:不分流,分流阀开启时间1 min。

1.3 质谱条件

离子源温度:200 $^{\circ}$ C

Q1与Q3分辨力:单位分辨力(Unit);

电子倍增器电压:2.5 kV;

信噪比、重复性项目监测方式:MRM模式,母离子为272,子离子为222,碰撞能量CE为24 V, E-VENT Time 0.2 s,采集时间:3~5 min;

质量准确数项目监测方式:SCAN模式,扫描范围:50~300,采集时间:3~15 min;

阈值:0;

溶剂延迟时间:2.5 min。

2 GC-MSMS 校准

2.1 校准方法

2.1.1 开机准备

第一,用1.2中的色谱柱连接气相色谱仪的进样口,然后经过传输杆与质谱检测器连接,通1.1中的氦气,开机抽真空后等待仪器达到测样要求;

第二,连接工作站后,打开气相色谱参数设定界面,设定1.2中色谱条件;

第三,打开质谱参数设定界面,设定1.3中质谱条件;

第四,等仪器达到设定条件后,进入调谐界面运行自动调谐,通过后保存调谐文件,回到原始参数设定界面准备进样。

2.1.2 定性定量重复性项目

质谱条件采用信噪比、重复性监测方式,标物编号为GBW(E)130245。取100 pg/ μ L八氟萘溶液1 mL倒入100 mL容量瓶里面,用异辛烷溶剂稀释到刻度,得到1 pg/ μ L八氟萘-异辛烷溶液;取1 pg/ μ L八氟萘溶液1 mL加入到10 mL容量瓶里面,用异辛烷稀释到刻度得到100 fg/ μ L八氟萘-异辛烷溶液。用100 fg/ μ L八氟萘溶液进行定性定量重复性校准,连续进样7次,每次进样1 μ L,记录每次进样后所得八氟萘峰的保留时间和峰面积;取连续6次进样所得八氟萘峰面积与保留时间数据作为定性定量重复性数据,分别计算保留时间和峰面积的相对标准偏差。

2.1.3 信噪比项目

质谱条件采用信噪比、重复性监测方式。取1 pg/ μ L八氟萘溶液1 mL倒入100 mL容量瓶里面,用异辛烷溶剂稀释到刻度得到10 fg/ μ L八氟萘-异辛烷溶液;用10 fg/ μ L八氟萘溶液进行信噪比较准,连续进样3次,每次进样1 μ L,记录每次进样后所得八氟萘的峰高,取3个峰高值的平均值作为八氟萘最终峰高值。

2.1.4 质量准确数

质量准确数是用硬脂酸甲酯的5个特征离子的实测值与相应理论值进行比较,二者差值在 $\pm 0.3 u$ 的范围内就说明该质谱仪的质量轴没有偏移,用该仪器进行定性分析所得结果是准确可靠的。质谱条件采用质量准确数监测方式,用标物编号为BW5069、质量浓度为10 ng/ μ L的硬脂酸甲酯溶液进行质量准确数校准,进样1次,进样1 μ L,点击硬脂酸甲酯峰最高处得到相应的质谱图,按要求记录5个特离子的实测值,然后与相应的理论值相减,所得结果的绝对值最大者作为最终质量准

确数数据，分别进行 Q1 与 Q3 两个四极杆的校准。

2.1.5 谱库检索项目

分别对 2.1.4 中 Q1, Q3 得到的硬脂酸甲酯质谱图进行谱库检索^[7]，记录谱库名称、匹配度、保留时间信息。

2.2 校准数据

2.2.1 定性定量重复性数据

利用 100 fg/μL 八氟萘溶液在 TQ-8040 气质联用仪上进行定性定量重复性校准，校准数据见表 1，质量色谱图见图 1。由表 1 可得，保留时间、峰面积的相对标准偏差分别为 0.01% 和 2.9%。

表 1 定性定量重复性数据

进样次数	保留时间/min	峰面积/intensity
1	3.981	20964
2	3.981	19661
3	3.980	19444
4	3.981	19508
5	3.980	19625
6	3.980	19995
平均值	3.980	19866

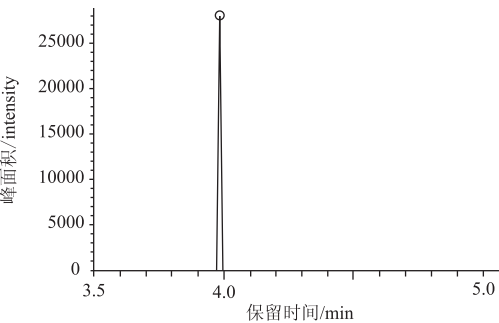


图 1 定性定量重复性色谱图

2.2.2 信噪比数据

利用 10 fg/μL 八氟萘溶液在 TQ-8040 气质联用仪上进行信噪比校准，按照公式(1)计算信噪比，数据及结果见表 2，质量色谱图分别见图 2、图 3。

$$SN = \frac{H_{272}}{H_{\text{噪音}}} \tag{1}$$

式中: SN 为信噪比，无量纲; $H_{\text{噪音}}$ 为基线噪声峰高，intensity; H_{272} 为八氟萘峰高，intensity。

表 2 信噪比峰高数据及结果

进样次数	峰高/intensity	峰高平均值/intensity	噪音高度值/intensity	信噪比结果
1	3247			
2	3717	3463	10	346: 1
3	3426			

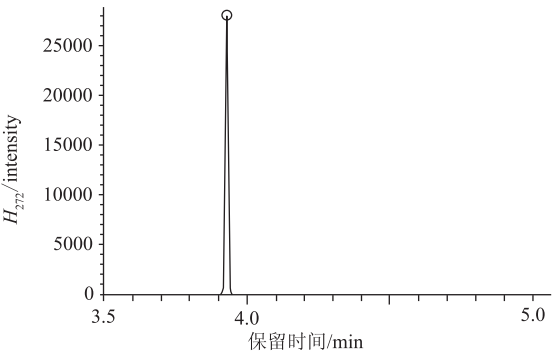


图 2 信噪比中八氟萘色谱图

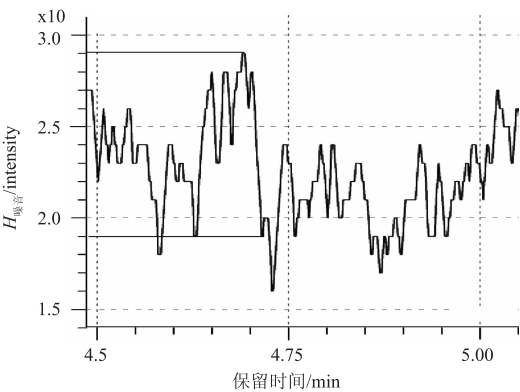


图 3 信噪比中噪音色谱图

2.2.3 质量准确数数据

在 TQ-8040 气质联用仪上进行质量准确数的校准，Q1 和 Q3 的质量准确数数据及结果分别见表 3、表 4，Q1 与 Q3 的硬脂酸甲酯质谱图分别见图 4、图 5。在硬脂酸甲酯的质谱图中纵坐标表示相对高度，横坐标是带电粒子的质量与所带电荷之比值简称质荷比(m/z)，对于硬脂酸甲酯这种单电荷离子，质荷比与对应的分子量是一样的。

表 3 Q1 质量准确数数据 u

特征离子理论值	实测值	实测值 - 理论值	质量准确数
74.04	74.05	0.01	
143.11	143.15	0.04	
199.17	199.20	0.03	0.04
255.23	255.25	0.02	
298.29	298.30	0.01	

表 4 Q3 质量准确数数据 u

特征离子理论值	实测值	实测值 - 理论值	质量准确数
74.04	74.00	-0.04	
143.11	143.10	-0.01	
199.17	199.15	-0.02	-0.04
255.23	255.20	-0.03	
298.29	298.25	-0.04	

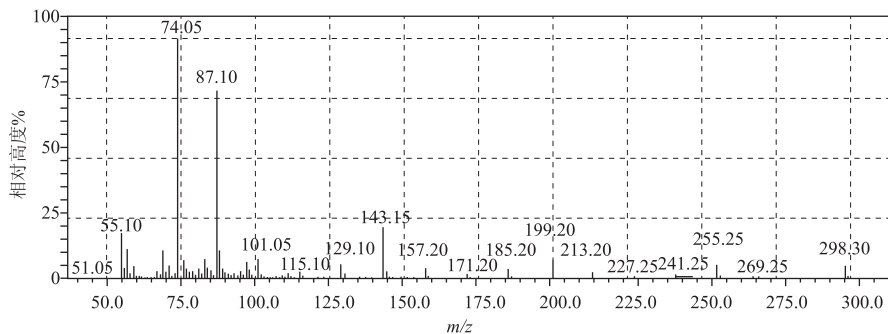


图4 Q1硬脂酸甲酯质谱图

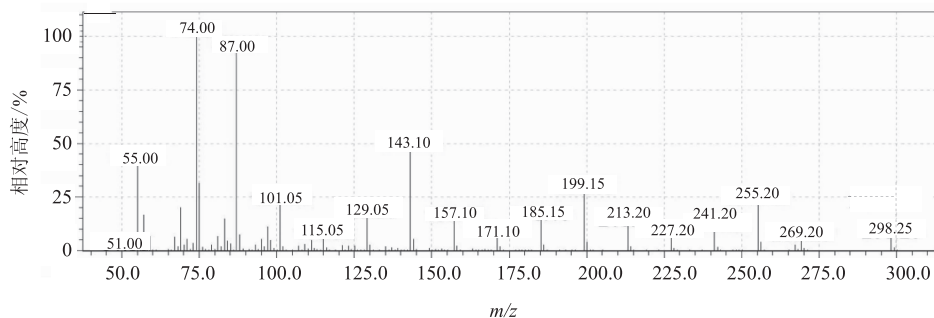


图5 Q3硬脂酸甲酯质谱图

2.2.4 谱库检索

Q1 硬脂酸甲酯数据为保留时间: 8.564 min, 检索匹配度: 91%, 命中次序 1, 谱库为 NIST;

Q3 硬脂酸甲酯数据为保留时间: 8.561 min, 检索匹配度: 90%, 命中次序 1, 谱库为 NIST。

3 注意事项

质谱仪在进行校准之前一定要达到真空度的要求, 最好能提前一天抽真空。从校准项目与过程可以看出, 气相色谱-串联质谱联用仪与单四极气质很类似, 但是在进行信噪比与定性定量重复性校准时, 要充分利用串联质谱的特点, 质谱采用 MRM 模式的监测方式; 对于质量准确数校准项目, 由于串联质谱有两个四极杆质谱检测器, 所以要分别进行校准(有部分仪器在做扫描时只能使用一个四极杆质量分析器进行, 这时只校准一个四极杆质谱检测器即可)。

4 结语

气相色谱-串联质谱联用仪是气质联用仪未来的发展趋势, 有着广泛应用的前景。笔者通过不断地研究总结出该仪器的校准方法, 并通过实验证明此校准

方法是可行的, 在目前尚没有气相色谱-串联质谱联用仪国家校准规范的情况下, 对该类仪器的校准具有一定的借鉴作用。

参考文献

- [1] 李东刚. 三重四极杆气质联用法分析乳粉中三聚氰酸和三聚氰胺[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 180-183.
- [2] 王维国. 有机质谱应用-在环境、农业和法庭科学中的应用色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-23.
- [3] 叶英. GPC-GCMSMS 结合分散固相萃取法测定茶叶中农药残留[J]. 中国食品, 2014(4): 30-33.
- [4] 李春丽. 三重四极杆气质联用法(TSQ8000)测定水产品中6种多氯联苯[J]. 中国食品, 2013(17): 72-74.
- [5] 盛龙生. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 50-60.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1164-2006 台式气相色谱-质谱联用仪校准规范[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [7] 王光辉. 有机质谱解析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 107-110.