

开发用于分析危险化学品的 GC/TQ 方法

Agilent MassHunter Optimizer 能够快速开发 MRM 数据采集方法

作者

Meena Mariappan
TÜV SÜD
印度班加罗尔

Soma Dasgupta
安捷伦科技有限公司
印度班加罗尔

Praveen Arya
安捷伦科技公司
印度马尼萨尔

摘要

欧洲《化学品注册、评估、许可和限制》(REACH) 法规用于控制危险化学品物质，候选物列表中包括 219 种“高度关注的物质”(SVHC)。候选物列表每六个月更新一次，以添加新的化合物，届时实验室必须重新审视其分析方法并开发多反应监测 (MRM) 离子对。本应用简报介绍了用于气相色谱三重四极杆系统 (GC/TQ) 的 Agilent MassHunter Optimizer 软件如何使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7000D GC/TQ 的联用系统帮助生成新添加化合物的 MRM 离子对。使用 Optimizer 可以大幅减少建立方法和分析结果数据所需的时间、精力和专业知识。MRM 优化后，可以将采集方法另存为基于时间段的 MRM 方法、动态 MRM (dMRM) 方法，或以数据库的形式导出。本研究中开发的 MRM 用于创建 170 种化合物的 dMRM 方法。在 0.1–10 mg/L 的浓度范围内绘制线性图，并通过分析聚合物样品对该方法进行评估。

前言

REACH 是一项欧盟法规 (EC No. 1907/2006)，它影响着世界各地的许多行业^[1]。REACH 通常被视为用于控制化学物质的最为复杂和严格的一套法规之一。SVHC 的候选物列表时常更新，以添加新的受关注化学物质。自创建以来，SVHC 列表已多次更新，目前包括 219 种物质。SVHC 可以从原材料或制造过程引入消费品。为符合有关规定，制造商和进口商必须对其产品进行 SVHC 检测和筛查。

像多残留农药分析一样，使用单一技术无法分析所有化合物。但可以使用气相色谱和质谱检测 (GC/MS) 分析几种 SVHC。根据“论坛推荐的检查是否遵循 REACH 附录 XVII 限制的分析方法文集”，GC/MS 是许多分析物的理想技术^[2]。

REACH 检测实验室常常面临的一项挑战是要测定不同产品中的化合物数量，由于干扰化合物的存在，这通常会变得更加复杂。多种 MRM 离子对通过在数据采集过程中使用替代 MRM 离子对而有助于避免干扰。GC/TQ MRM 离子对的开发是一个具有挑战性且耗时的多步骤过程，通常会因分析物共流出和基质干扰而变得更加复杂。用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer 可实现 MRM 离子对的端到端自动优化，并大幅缩短方法开发所需的时间。在 dMRM 模式下采集 MRM 数据

时，无需建立复杂的基于时间段的方法。与基于时间段的 MRM 方法相比，dMRM 方法可实现相似的灵敏度、线性动态范围和定量准确度，以及更高的精度。

本应用简报针对属于不同化学类别的 170 种化合物开发了一种动态 MRM 数据采集方法。优化的 MRM 可以轻松另存为基于 dMRM 的采集方法格式，并随时可用于实际样品的分析。最初，数据采集 MRM 方法使用传统方法开发，包括 100 种化合物。本研究通过用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer 开发了 70 多种化合物的 MRM 离子对，并将其添加到现有方法中。

实验部分

样品前处理

使用本研究开发的 GC-TQ 方法分析两种包含多组分析物的加标聚合物样品，以及一种包含邻苯二甲酸酯和烷基酚的加标聚合物样品。将样品切割为碎片 (2 cm × 2 cm)。萃取溶剂由己烷/丙酮 (1:1) 混合物组成。在 50 °C 下，用 5 mL 萃取溶剂混合物萃取 0.5 g 样品 1 小时。将 1 µL 样品萃取物进样至 GC/TQ。根据 70 种化合物生成的外部校准曲线对样品中的化合物进行定量。如果样品中测定的分析物响应超出校准范围，则进一步稀释样品。

标样配制

储备标样根据其化学类别进行分组。然后用萃取溶剂将它们适当混合，得到一系列校准溶液，其中各化合物的浓度为 0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 10 µg/mL。

仪器

配备 Agilent 7693A 自动液体进样器的 8890 气相色谱仪与 7000D 三重四极杆 GC/TQ 联用。在柱后反吹设置中开发方法。从进样口端，将一根 Agilent J&W HP-5ms 气相色谱毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm) 连接到 Agilent Ultimate 吹扫接头。从 Ultimate 吹扫接头端，将一根 0.7 m × 0.15 mm 去活毛细管连接到 MS。该方法的目的是在一次分析中包含多种分析物，从而缩短样品的总分析周期。气相色谱操作参数见表 1。结果表明，J&W Db-35ms 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm) 对于测试分析物的分析性能令人满意，它也可用作替代色谱柱。

质谱采集方法

所有化合物的 MRM 均使用 MassHunter Optimizer 中的 MRM Optimizer 工具开发。使用表 2 中所列的 TQ 操作参数进行数据采集。

结果与讨论

使用两种方法开发该方法的 MRM：传统方法（针对 100 种化合物）和用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer（针对 70 种化合物）。利用 100 种化合物的 MRM 创建了基于动态 MRM 的采集方法。

使用 MassHunter Optimizer 软件中的“从扫描数据开始”工作流程选项，通过自动化 MRM 开发获得 70 种化合物的优化 MRM。另一篇应用简报描述了自动化 MRM 开发的过程^[3]。优化的 MRM 可以另存为数据采集方法格式，以备实施。将 70 种化合物的优化 MRM 导出到包含之前开发的 100 种化合物 MRM 的方法中。然后进行样品采集。

MRM 的自动化开发步骤

图 1-3 描述了自动化开发 MRM 涉及的步骤。按以下步骤序列执行优化：

- 1. 采集全扫描数据以鉴定目标化合物
- 2. 鉴定母离子
- 3. 鉴定子离子
- 4. 优化碰撞能量 (CE)

GC/TQ 的 Optimizer 软件使用谱图解卷积来鉴定化合物并选择母离子。该软件可正确鉴定目标分析物，即使在存在色谱干扰物质（例如柱流失、共流出分析物或基质干扰物质）的情况下，也能够可靠地选择母离子。

表 1. Agilent 8890 气相色谱参数

参数	值	
MMI 进样模式	不分流	
进样口温度	280 °C	
柱温箱升温程序	60 °C (1 min) 以 40 °C/min 升至 170 °C (0 min) 以 10 °C/min 升至 310 °C (10 min)	
后运行	5 min	
总运行时间	32.75 min	
MS 传输线温度	310 °C	
进样量	1 µL	
配置	MMI + 30 m + PUU + 限流器 + MS	
色谱柱	1	2
	Agilent HP-5ms 超高惰性色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-433UI)	熔融石英, 去活, 0.7 m × 0.15 mm (部件号 160-2625-1)
控制模式	恒流	恒压
流速	1.2 mL/min	2.624 mL/min
进样口连接	多模式进样口 (MMI)	PSD (PUU)
出口连接	PSD (PUU)	MSD
后运行流速 (反吹)	-1.55	
载气	氦气, 1.2 mL/min (恒流) 进样口压力 2 psi (反吹过程中)	
限流器压力	1 psi (分析运行过程中) 35 psi (后运行过程中)	

表 2. Agilent 7000D TQ MS 参数

参数	值
调谐文件	atunes.eiex.tune.xml
模式	EI 模式, 70 eV
离子源温度	280 °C
四极杆温度	Q1 和 Q2 = 150 °C
MRM 模式条件	
碰撞气体流速	氮气, 1.5 mL/min
淬灭气体流速	氮气, 2.25 mL/min

下一步（图 2）是鉴定子离子。对 CE 进行粗略测定，在 Optimizer 采集子离子扫描数据时，用户可以定义多达四个不同的 CE。下一步是 CE 优化，可在上一步中选择的值附近或在用户定义的范围内执行。在这个优化实验中，CE 的优化在 0–60 eV 的范围内以 2 eV 为增量进行（图 3）。

从化合物鉴定到 CE 优化，整个 MRM 开发过程全自动进行，无需用户干预。针对表 3 中所示属于几个类别的化合物开发 MRM，包括邻苯二甲酸酯、胺类、有机锡化合物（用 NaBEt₄ 衍生后）、有机硅、有机氮、PAH 和阻燃剂等。开发的 MRM 用于分析标准品和样品的数据采集方法。

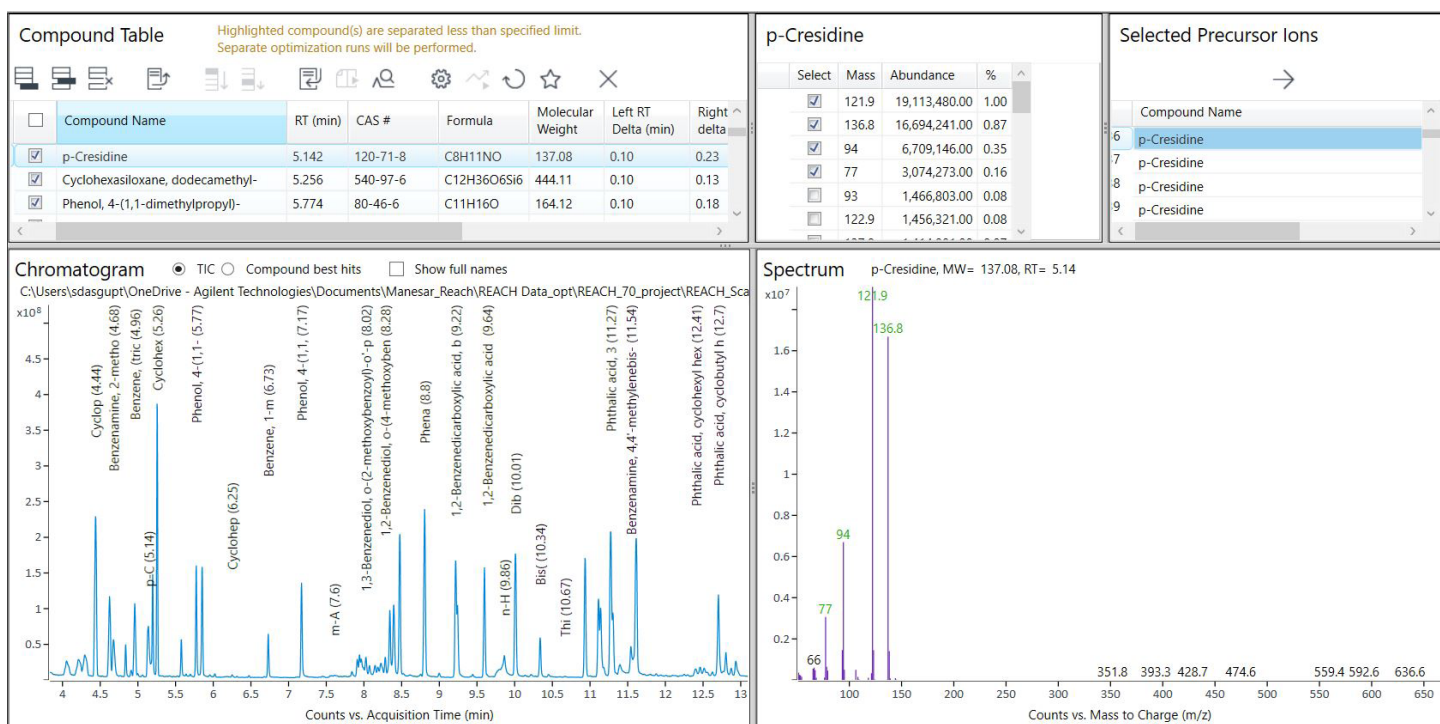


图 1. MRM 开发的第 1 步和第 2 步，包括“从扫描数据开始”工作流程、保留时间测定和母离子选择。鉴定解卷积的化合物并将其列于化合物表（左上窗格）中，自动进行母离子的理想选择并显示在相邻的窗格中。还显示了色谱图和光谱图。用户还可以根据化合物表相邻的窗格中显示的选择来修改母离子

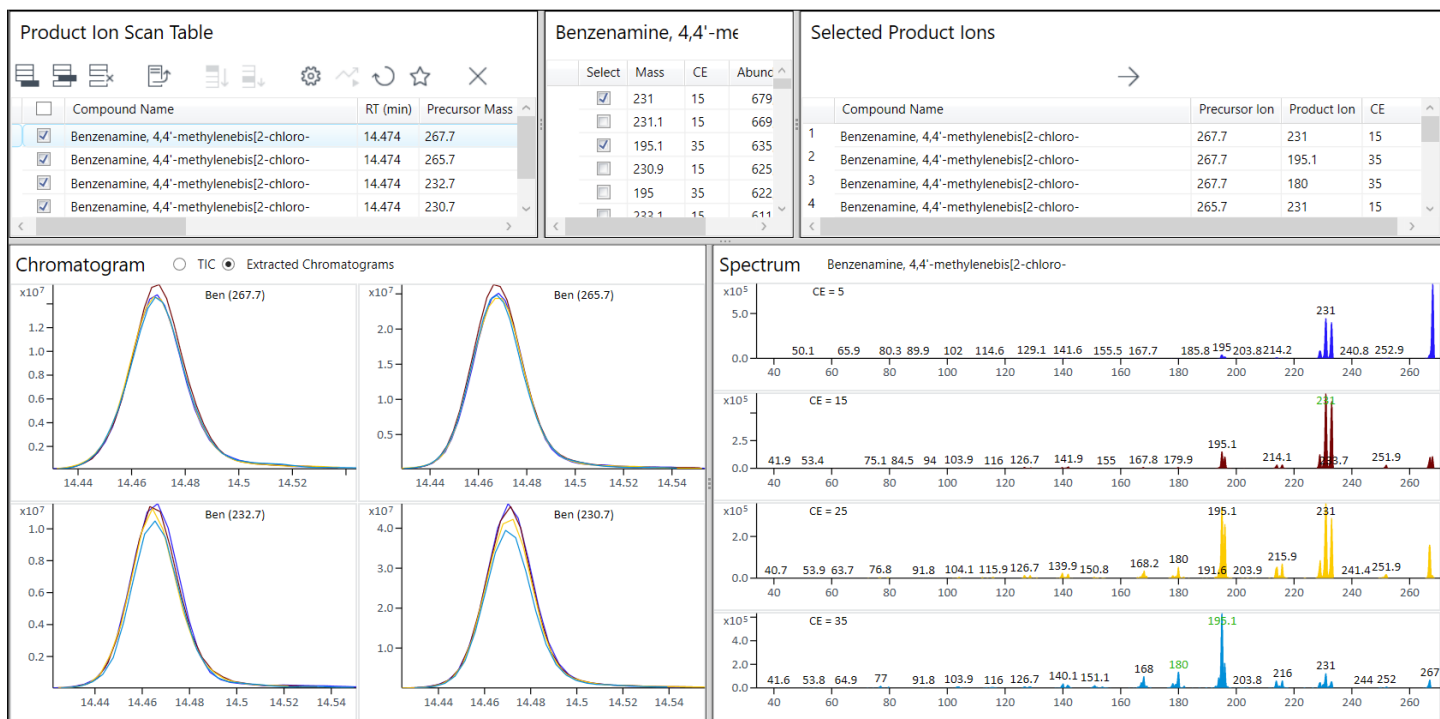


图 2. MRM 开发的第 3 步，包括“从扫描数据开始”工作流程和子离子鉴定。对于上一步中鉴定的每个母离子，可以使用多达 4 种不同的 CE 执行子离子扫描。本实验使用 5、15、25 和 35 V。子离子的选择自动进行，并显示所选子离子的列表（右上角）。下方所示为色谱图和光谱图。用户可以查看和修改选择

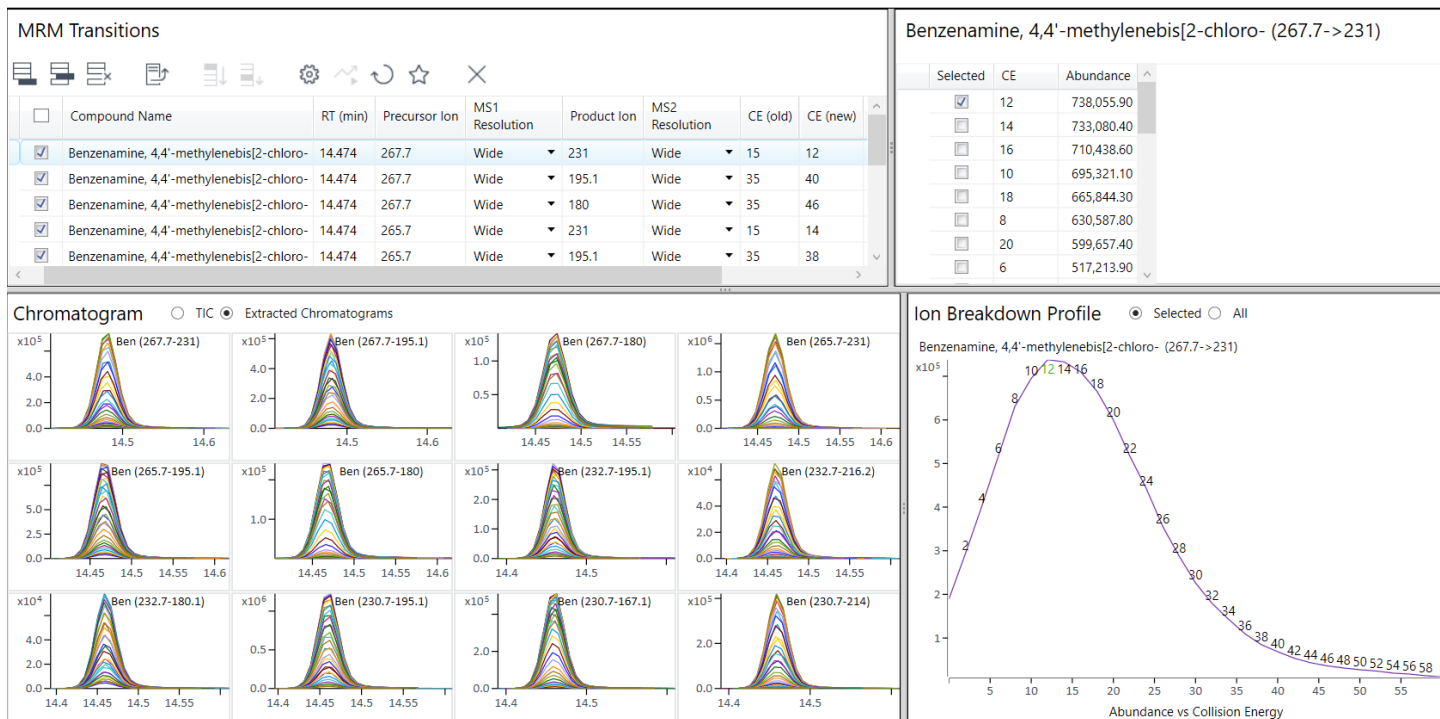


图 3. MRM 开发的第 4 步，包括“从扫描数据开始”工作流程和碰撞能量优化。该窗口包括 MRM 离子对列表、MRM 离子对的碰撞能量和丰度突出显示、不同 CE 下各 MRM 离子对的色谱图以及离子碎裂曲线。离子碎裂曲线展示了 MRM 离子对丰度与碰撞能量的关系。该曲线的峰值对应于每个相应 MRM 离子对的优化 CE 值

表 3. 数据采集方法中包含 CAS 编号的化合物列表。最初的 GC/TQ 方法包括 100 种化合物，其 MRM 离子对在之前使用传统方法开发。该方法添加了 70 种新化合物，其离子对使用 GC/TQ 的 Optimizer 开发

序号	化合物名称	CAS 号	序号	化合物名称	CAS 号
1	2-乙氧基乙醇 [†]	110-80-5	23	3,4-二氯甲苯	95-75-0
2	2-乙氧基乙基乙酸酯 [†]	111-15-9	24	2,6-二氯甲苯	118-69-4
3	1,2,3-三氯丙烷 [†]	96-18-4	25	1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷 (TEGDME, 三甘醇二甲醚) [†]	112-49-2
4	双(2-甲氧基乙基)醚 [†]	111-96-6	26	2-氯苯酚	95-57-8
5	八甲基环四硅氧烷 (D4) [†]	556-67-2	27	1,2,3-三氯苯	87-61-6
6	2-氯甲苯	95-49-8	28	α,α,α-三氯甲苯 [†]	98-07-7
7	3-氯甲苯	108-41-8	29	3-氯苯酚	108-43-0
8	4-氯甲苯	106-43-4	30	萘 [†]	91-20-3
9	苯酚	108-95-2	31	二丁基锡*	683-18-1
10	1,3-二氯苯	541-73-1	32	4-氯酚	106-48-9
11	1,4-二氯苯	106-46-7	33	1,3,5-三氯苯	108-70-3
12	邻甲苯胺	95-53-4	34	6-甲氧基-间甲苯胺 (对甲酚定) [†]	120-71-8
13	1,2-二氯苯	95-50-1	35	2,4-二甲苯胺	95-68-1
14	硝基苯 [†]	98-95-3	36	2,6-二甲苯胺	87-62-7
15	苯胺	62-53-3	37	十二甲基环己硅氧烷 (D6) [†]	540-97-6
16	十甲基环五硅氧烷 (D5) [†]	541-02-6	38	三正丙基锡*	2279-76-7
17	2,6-二甲苯基酚	576-26-1	39	2,3-二氯苯酚	576-24-9
18	2,3-二氯甲苯	32768-54-0	40	2,4,5-三氯甲苯	6639-30-1
19	2,4-二氯甲苯	95-73-8	41	2,3,6-三氯甲苯	2077-46-5
20	2,5-二氯甲苯	19398-61-9	42	2,4-二氯苯酚	120-83-2
21	1,2,4-三氯苯	120-82-1	43	2,5-二氯苯酚	583-78-8
22	2-甲氧基苯胺 (邻茴香胺) [†]	90-04-0	44	1,2,3,5-四氯苯	634-90-2

序号	化合物名称	CAS 号
45	2,6-二氯苯酚	87-65-0
46	4-氯苯胺	106-47-8
47	正丁基锡*	1118-46-3
48	对(1,1-二甲基丙基)苯酚 (PTAP) [†]	80-46-6
49	4-甲基-间苯二胺 (甲苯-2,4-二胺) [†]	95-80-7
50	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7
51	3,4-二氯苯酚	95-77-2
52	4-氯苯并三氯 [†]	5216-25-1
53	1,2,4,5-四氯苯	95-94-3
54	1,2,3,4-四氯苯	634-66-2
55	3,5-二氯苯酚	591-35-5
56	4-氯-邻甲苯胺	95-69-2
57	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4
58	2,3,4-三氯苯酚	15950-66-0
59	对苯二胺	106-50-3
60	四氯甲苯	2136-89-2
61	萘烯 [†]	208-96-8
62	萘 [†]	83-32-9
63	2,3,5-三氯苯酚	933-78-8
64	2,3,6-三氯苯酚	933-75-5
65	2,6,α,α-四氯甲苯	81-19-6
66	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2
67	三丁基锡*	1461-22-9
68	3,4,5-三氯苯酚	609-19-8
69	2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) [†]	121-14-2
70	五氯苯	608-93-5
71	邻苯二甲酸二乙酯 [†]	84-66-2
72	三正辛基锡*	2587-76-0
73	4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 (4-叔-辛基酚) [†]	140-66-9
74	蒎 [†]	86-73-7
75	2,3,5,6-四氯苯酚	935-95-5
76	2-苯基苯酚	90-43-7
77	2,3,4,5-四氯苯酚	4901-51-3
78	四丁基锡*	1461-23-2
79	2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2
80	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4
81	4-壬基酚 (支链与直链) [†]	-
82	4-溴联苯醚	101-55-3
83	2,3,4,5,6-五氯甲苯	877-11-2
84	4-溴联苯	92-66-0
85	4-苯基苯酚	92-69-3
86	2,4,6-三溴苯酚	118-79-6
87	六氯苯	118-74-1
88	2-萘胺	91-59-8
89	4-正辛基苯酚	1806-26-4
90	三 (2-氯乙基) 磷酸酯 [†]	115-96-8
91	邻苯二甲酸二异丙酯	131-16-8

序号	化合物名称	CAS 号
92	[1,1'-联苯]-4-胺 [†]	92-67-1
93	苯甲酸苄酯 [†]	120-51-4
94	1,2,4-苯三酸酐 (偏苯三酸酐, TMA) [†]	552-30-7
95	菲 [†]	85-01-8
96	5-硝基邻甲苯胺	99-55-8
97	蒎 [†]	120-12-7
98	地乐酚 (6-仲丁基-2,4-二硝基苯酚) [†]	88-85-7
99	五氯酚 [†]	87-86-5
100	四氯愈创木酚	2539-17-5
101	邻苯二甲酸二异丁酯 [†]	84-69-5
102	4-正壬基酚	104-40-5
103	5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯 (二甲苯麝香) [†]	81-15-2
104	二苯锡*	1135-99-5
105	邻苯二甲酸二正丁酯 [†]	84-74-2
106	双(2-甲氧基乙基)邻苯二甲酸酯 [†]	117-82-8
107	4,4'-二溴联苯醚	2050-47-7
108	4,4'-二溴联苯	92-86-4
109	邻苯二甲酸二异戊酯 [†]	605-50-5
110	蒎 [†]	206-44-0
111	4-氨基偶氮苯 [†]	60-09-3
112	正辛基锡*	3091-25-6
113	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯 [†]	776297-69-9
114	4,4'-二氨基二苯醚 [†]	101-80-4
115	蒎 [†]	129-00-0
116	4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MDA) [†]	101-77-9
117	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP) [†]	131-18-0
118	2,4,5-三溴联苯	115245-07-3
119	2,3,4-三溴联苯醚	147217-78-5
120	甲基蒎	2381-21-7
121	邻氨基偶氮苯 [†]	97-56-3
122	4,4'-亚甲基-二邻甲苯胺 [†]	838-88-0
123	三苯基锡*	639-58-7
124	邻苯二甲酸二己酯 [†]	84-75-3
125	邻苯二甲酸丁苄酯 [†]	85-68-7
126	2,2',4,5'-四溴联苯	60044-24-8
127	3,3',4,4'-四溴联苯	77102-82-0
128	N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (米氏碱) [†]	101-61-1
129	1,2-苯二甲酸、二-C6-8-支链烷基酯、富 C7 (DHNP C7-C11 或邻苯二甲酸二异庚酯) [†]	71888-89-6
130	苯并[a]蒎 [†]	56-55-3
131	蒎 [†]	218-01-9
132	联苯胺	92-87-5
133	2-苯并三唑-2-羟基-4,6-二叔丁基苯基 (UV-320) [†]	3846-71-7
134	三环己基锡*	3091-32-5
135	2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷 (MOCA) [†]	101-14-4
136	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(叔丁基)-6-(仲丁基)苯酚 (UV-350) [†]	36437-37-3
137	2,2',4,4'-四溴联苯醚	5436-43-1

序号	化合物名称	CAS 号	序号	化合物名称	CAS 号
138	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP) [†]	84-61-7	155	4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮 (米氏酮) [†]	90-94-8
139	1,2-苯二酸、二(C7-11支链与直链)烷基酯 (邻苯二甲酸十一烷基酯) [†]	68515-42-4	156	苯并[a]芘 [†]	50-32-8
140	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 [†]	117-81-7	157	邻苯二甲酸二壬酯	84-76-4
141	2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6	158	邻苯二甲酸二异癸酯 [†]	26761-40-0
142	二正辛基锡*	3542-36-7	159	3,3',4,4',5,5'-六溴联苯	60044-26-0
143	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚 (UV-328) [†]	25973-55-1	160	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	59080-40-9
144	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	161	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	68631-49-2
145	邻苯二甲酸二正辛酯 [†]	117-84-0	162	HBCDD [†]	25637-99-4
146	苯并[b]荧蒽 [†]	205-99-2	163	茚并[1,2,3-cd]芘 [†]	193-39-5
147	2,2',4,4',5-五溴联苯醚	60348-60-9	164	二苯并[a,h]蒽 [†]	53-70-3
148	苯并[j]荧蒽	205-82-3	165	苯并[g,h,i]芘 [†]	191-24-2
149	邻苯二甲酸二异壬酯 [†]	68515-48-0	166	2,2',3,4,4',5,6'-七溴联苯醚	207122-16-5
150	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	167	苯并[a]芘	191-30-0
151	苯并[k]荧蒽 [†]	207-08-9	168	易来灭 (双(六氯环戊二烯)环辛烷) [†]	-
152	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	169	二苯并[a,e]芘	192-65-4
153	苯并[e]芘	192-97-2	170	苯并[a,h]芘	189-64-0
154	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4			

[†] 已使用 TQ Optimizer 开发了标记化合物的 MRM

* 使用 NaBEt₃ 衍生化后

** 在 NaOH 的存在下用乙酸酐乙酰化后

使用开发的数据采集方法通过 GC/TQ 分析表 4 中所列的 170 种化合物的混合物。图 4 显示了化合物混合物的提取 MRM 色谱图。

表 4. 70 种化合物的列表，包含 R² 以及测试样品中的检测量

序号	化合物名称	R ²	检测浓度 (ppm)		
			聚合物样品 1	聚合物样品 2	聚合物样品 3
1	2-乙氧基乙醇	0.999			
2	2-乙氧基乙基乙酸酯	0.990			
3	1,2,3-三氯丙烷	0.999			
4	双(2-甲氧基乙基)醚	0.999			
5	八甲基环四硅氧烷 (D4)	0.999	6.45	2.17	
6	硝基苯	0.999			
7	十甲基环五硅氧烷 (D5)	0.999	7.95	35.85	
8	2-甲氧基苯胺 (邻茴香胺)	0.999	13.20	5.31	
9	1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷 (TEGDME, 三甘醇二甲醚)	0.998	8.55	5.23	
10	α,α,α-三氯甲苯	0.999	7.30	-	
11	萘	0.999			
12	6-甲氧基-间甲苯胺 (对甲酚定)	0.999	12.90	5.89	
13	十二甲基环己硅氧烷 (D6)	0.999	41.60	84.21	
14	对(1,1-二甲基丙基)苯酚 (PTAP)	0.999			
15	4-甲基-间苯二胺 (甲苯-2,4-二胺)	0.998	11.10		
16	4-氯苯并三氯	0.999	8.20	7.01	
17	蒎烯	0.999			

序号	化合物名称	R ²	检测浓度 (ppm)		
			聚合物样品 1	聚合物样品 2	聚合物样品 3
18	芘	0.999			
19	2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	0.992	10.15	—	
20	邻苯二甲酸二乙酯	0.998			
21	4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 (4-叔-辛基酚)	0.995	10.80	2.02	33.60
22	芴	0.997			
23	4-壬基酚 (支链与直链)	0.989	13.40	6.43	
24	三 (2-氯乙基) 磷酸酯	0.987	13.25	8.09	
25	[1,1'-联苯]-4-胺	0.992			
26	苯甲酸苄酯	0.999	14.65	9.66	
27	1,2,4-苯三酸酐 (偏苯三酸酐, TMA)	0.978	6.85	9.81	
28	菲	0.999			
29	蒽	0.998			
30	地乐酚 (6-仲丁基-2,4-二硝基苯酚)	0.975	16.20	10.86	
31	五氯苯酚	0.987			
32	邻苯二甲酸二正丁酯	0.999	13.55	6.24	
33	5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯 (二甲苯麝香)	0.982	6.55	8.83	
34	邻苯二甲酸二异丁酯	0.998	13.55	11.87	168.50
35	双(2-甲氧基乙基)邻苯二甲酸酯	0.997	13.60	11.76	163.80
36	邻苯二甲酸二异戊酯	0.994	10.70	9.74	8.05
37	荧蒽	0.999			
38	4-氨基偶氮苯	0.991	11.10	9.74	
39	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	0.999	10.90	7.99	80.50
40	4,4'-二氨基二苯醚	0.972	14.70	9.68	
41	芘	0.999			
42	4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MDA)	0.986	13.90	6.61	
43	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	0.999	10.90	6.94	118.00
44	邻氨基偶氮甲苯	0.995	12.45	9.63	
45	4,4'-亚甲基-二邻甲苯胺	0.978	10.15	9.41	
46	邻苯二甲酸二己酯	0.997	10.20	10.31	121.40
47	邻苯二甲酸丁苄酯	0.997	11.10	10.40	119.90
48	N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (米氏碱)	0.999	10.20	—	
49	1,2-苯二甲酸、二-C6-8-支链烷基酯、富 C7 (DHNUP C7-C11 或邻苯二甲酸二异庚酯)	0.987	10.15	11.62	
50	苯并[a]蒽	0.999			
51	蒽	0.999			
52	2-苯并三唑-2-羟基-4,6-二叔丁基苯基 (UV-320)	0.996	7.00	—	
53	2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA)	0.994	14.00	9.39	
54	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(叔丁基)-6-(仲丁基)苯酚 (UV-350)	0.989	6.85	11.02	
55	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	0.995	9.60	9.45	123.80
56	1,2-苯二甲酸、二(C7-11支链与直链)烷基酯 (邻苯二甲酸十一烷基庚酯)	0.989	7.30	11.20	128.50
57	双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.997	9.25	9.82	154.40
58	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚 (UV-328)	0.993	5.90	11.13	
59	邻苯二甲酸二正辛酯	0.991	10.05	9.40	130.60
60	苯并[b]荧蒽	0.999			
61	邻苯二甲酸二异壬酯	0.976	9.65	13.73	
62	苯并[k]荧蒽	0.999			

序号	化合物名称	R ²	检测浓度 (ppm)		
			聚合物样品 1	聚合物样品 2	聚合物样品 3
63	4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮 (米氏酮)	0.971	8.05	11.88	
64	苯并[a]芘	0.999			
65	邻苯二甲酸二异癸酯	0.975			
66	HBCDD	0.995			
67	茚并[1,2,3-cd]芘	0.999			
68	二苯并[a,h]蒽	0.999			
69	苯并[g,h,i]芘	0.999			
70	易来灭 (双(六氯环戊二烯)环辛烷)	0.984	7.55	12.14	

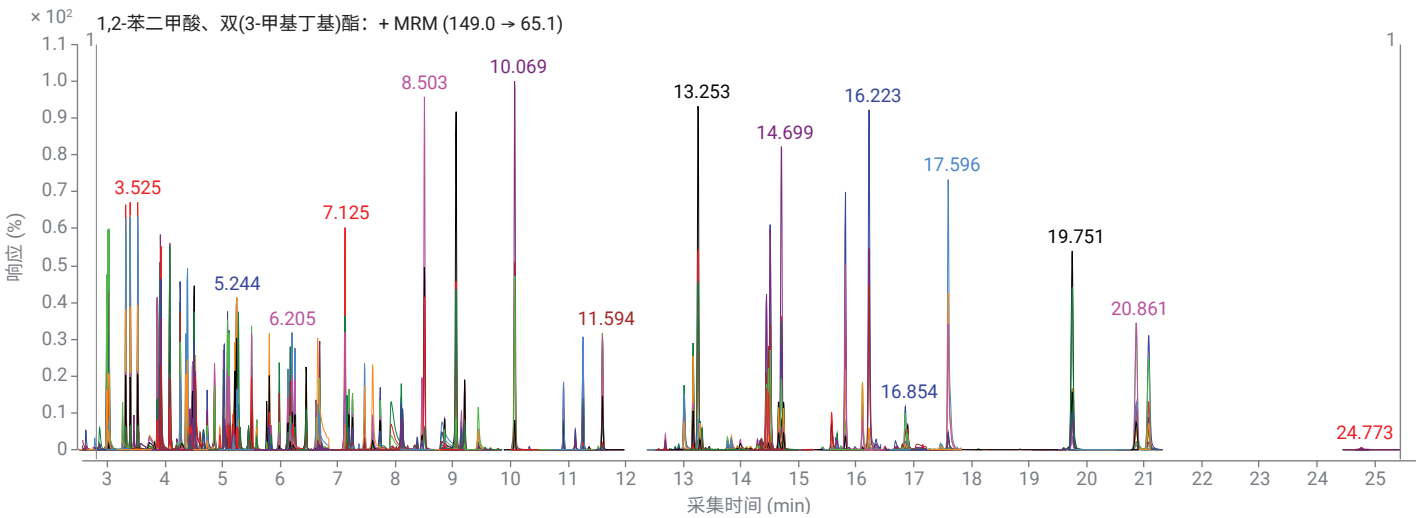


图 4. 170 种化合物（邻苯二甲酸酯、芳基胺、PAH 等）的提取 MRM

样品分析

采用 GC/TQ 法对三种样品提取物进行了分析。图 5–8 显示了其中一种样品和 0.5 mg/L 化合物混标的色谱图。

选择了 70 种化合物对测试样品进行靶向分析。采用外标法生成包含七个校准点 (0.1、0.2、0.5、1、2、5 和 10 mg/L)

的化合物校准曲线。在整个浓度范围内，大多数化合物的线性回归系数大于 0.97。校准方程和 R² 数据列于表 4。

对于壬基酚（直链和支链）等化合物，会以峰簇的形式洗脱，在构建校准曲线时需要考虑峰簇下的总面积。对于以峰簇形式洗脱并实现基线分离的其他化合物，例如

1,2-苯二甲酸、二(C7-11支链与直链)烷基酯（邻苯二甲酸十一烷基庚酯），利用了化合物的数学特征。根据所有单个峰的峰面积总和计算响应，并对浓度作图。图 9 显示了属于不同化合物类别的化合物的一些代表性校准曲线。

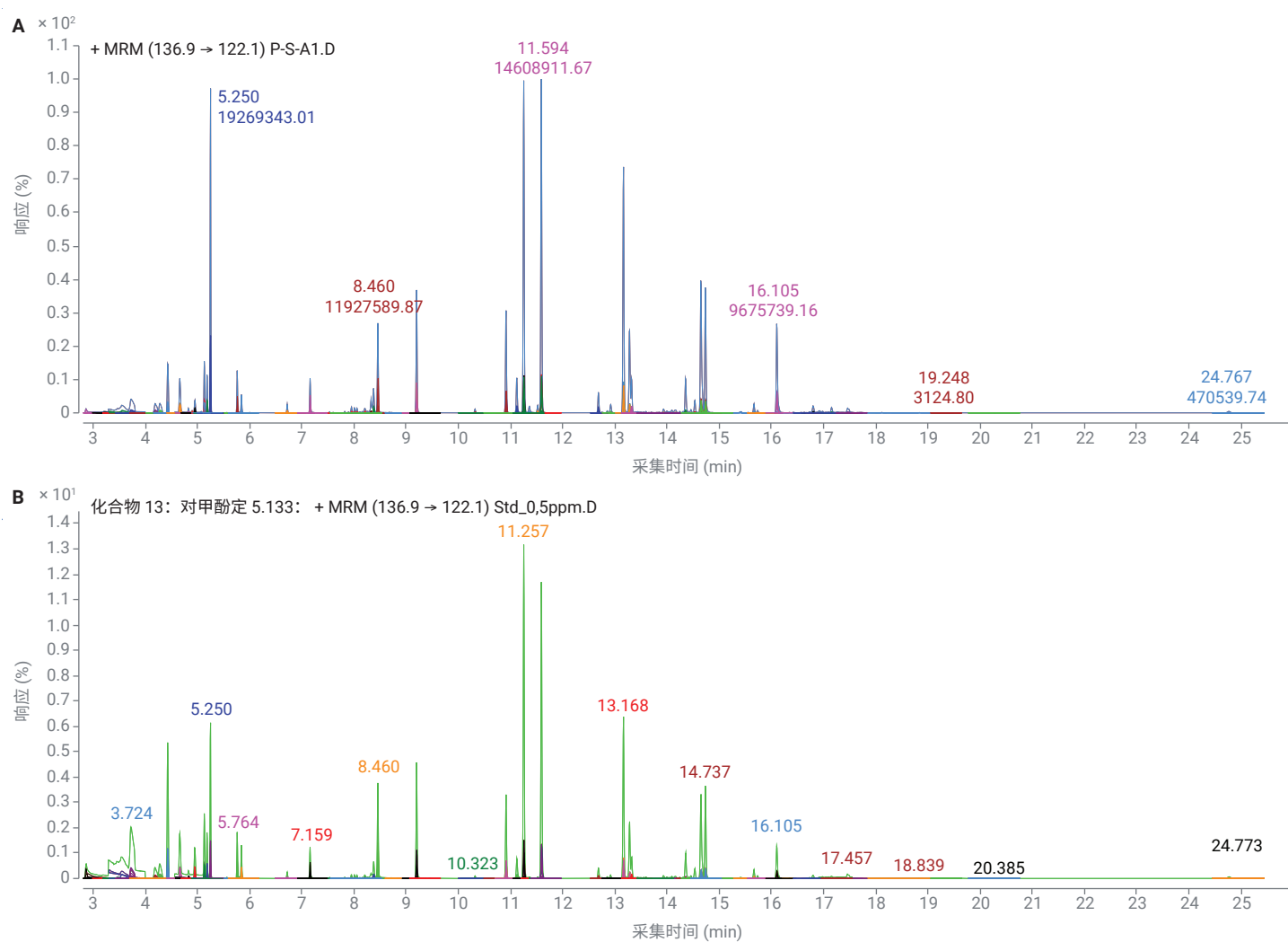


图 5. 实际样品 (A) 和 0.5 mg/L 标样 (B) 中化合物的提取 MRM 色谱图

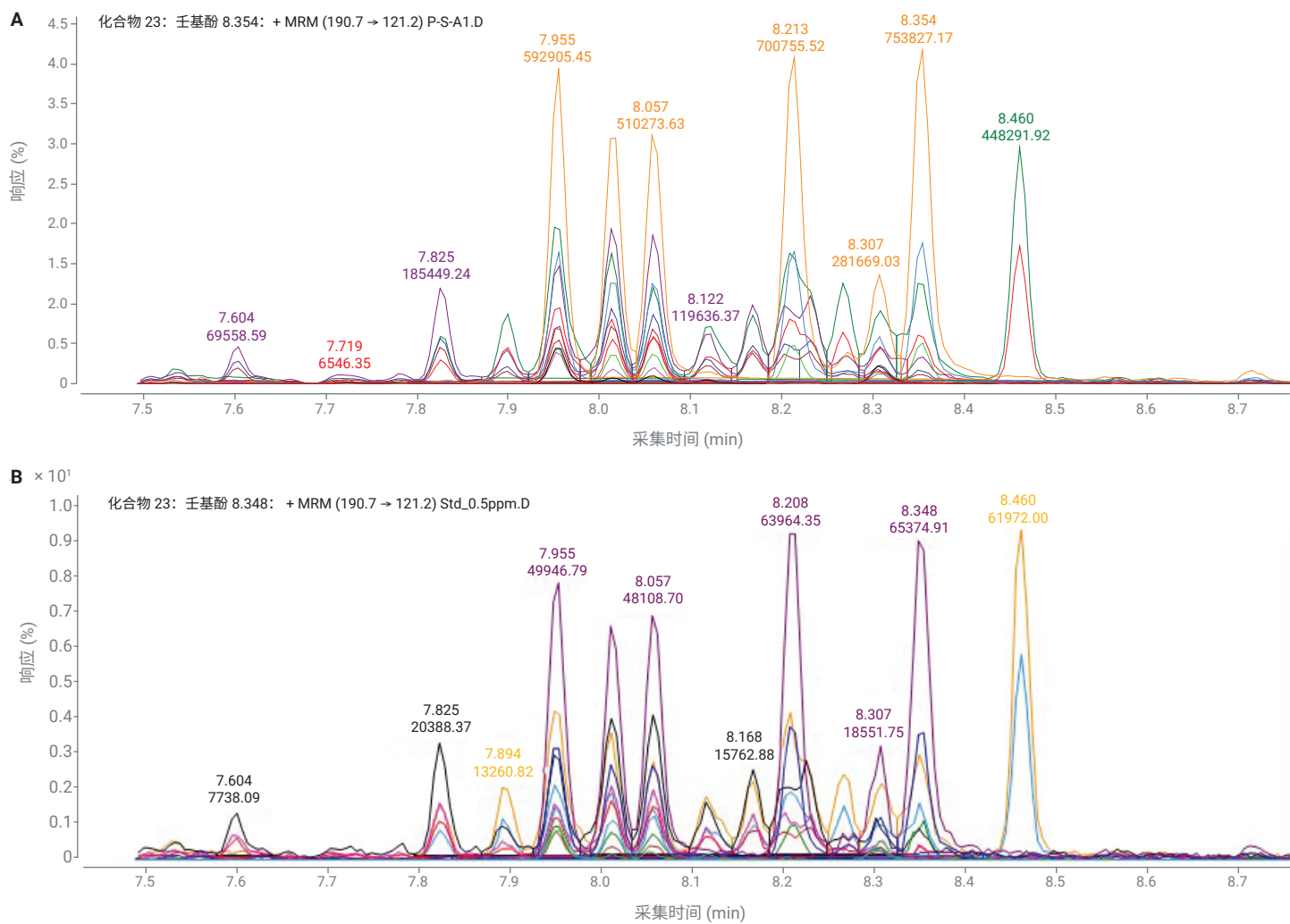


图 6. 样品 (A) 和 0.5 mg/L 标样 (B) 中的壬基酚 (支链与直链)

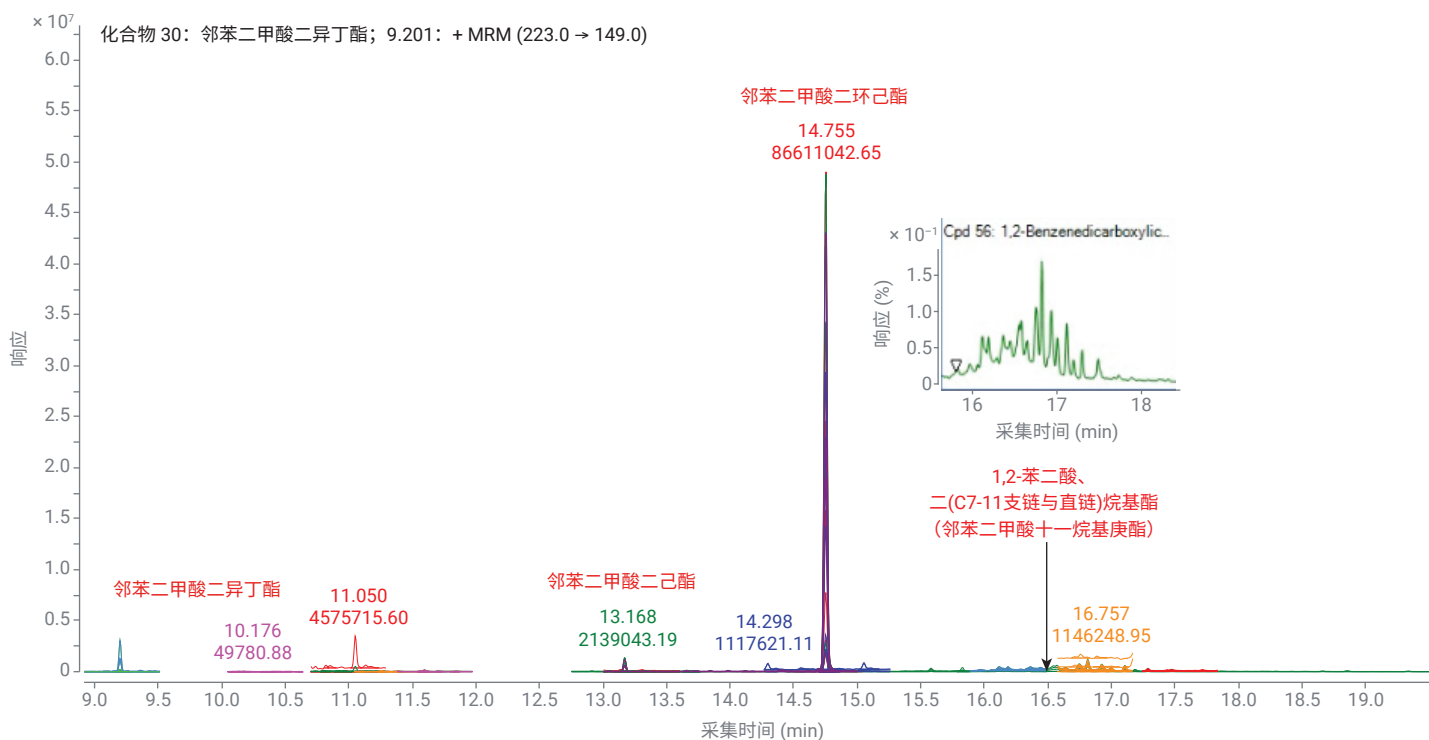


图 7. 在其中一个样品中检测到的一些邻苯二甲酸酯化合物

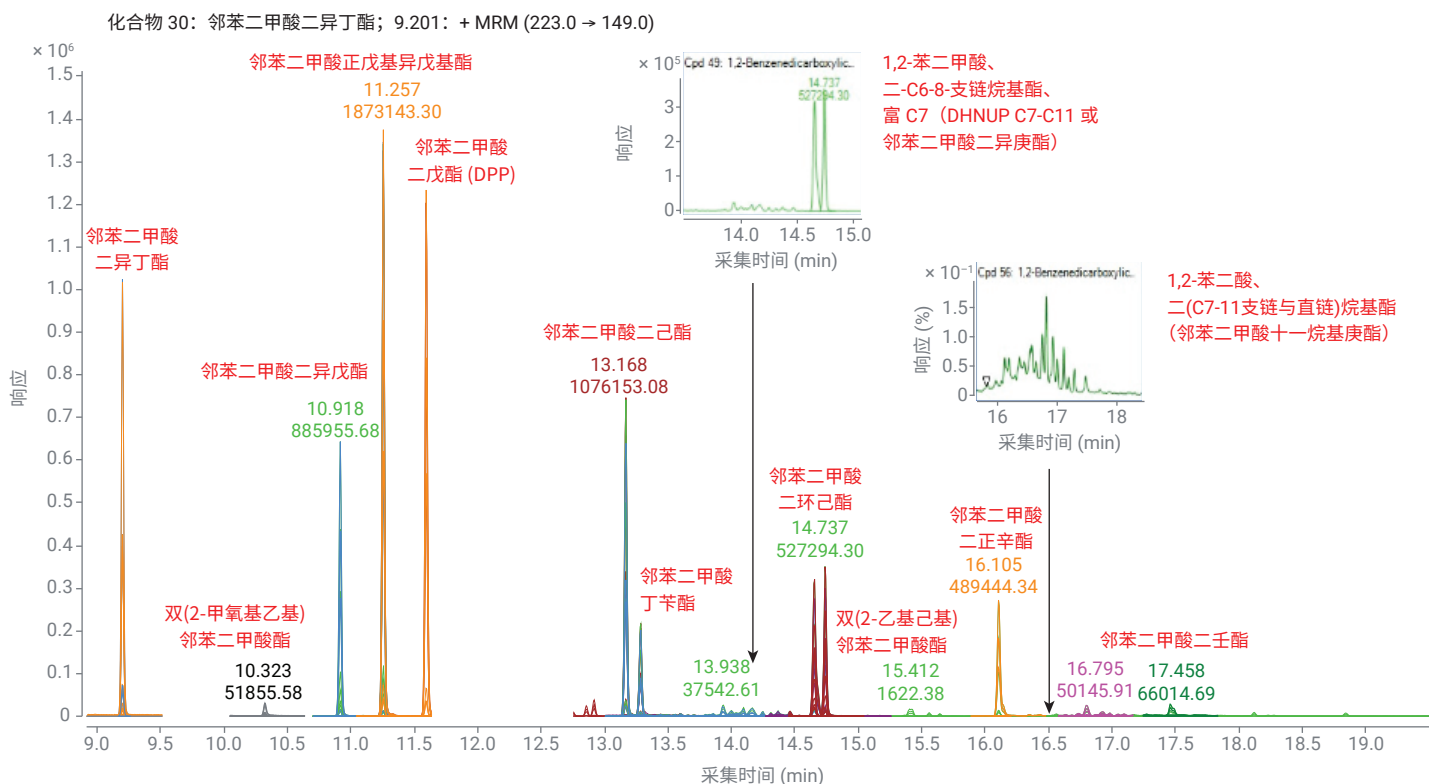


图 8. 0.5 mg/L 混标中的邻苯二甲酸酯

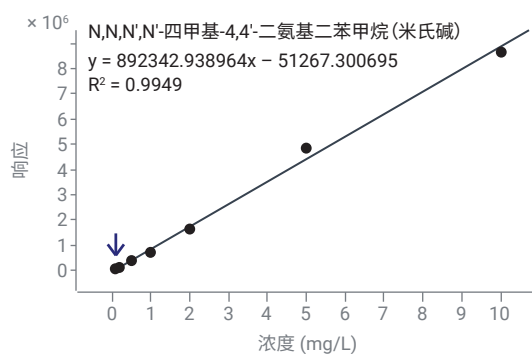
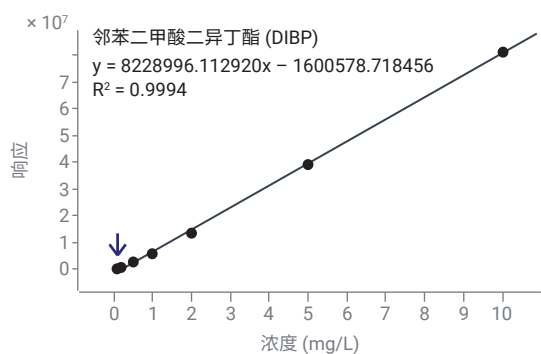
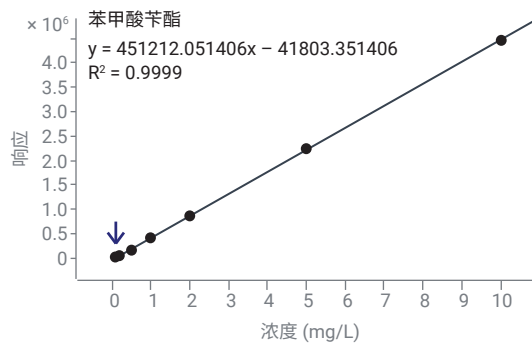
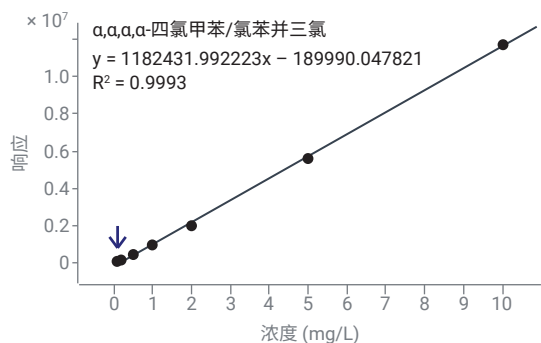
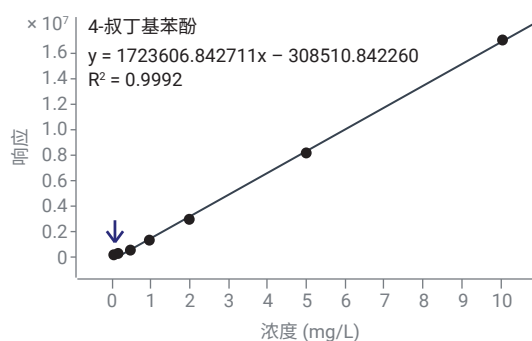
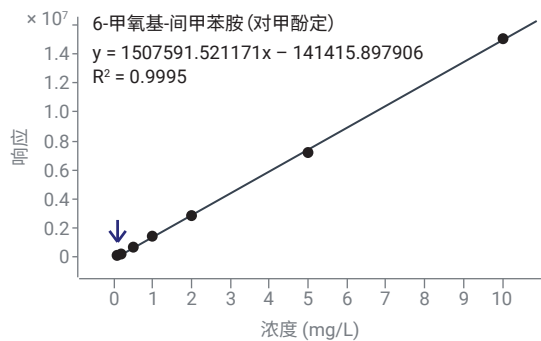
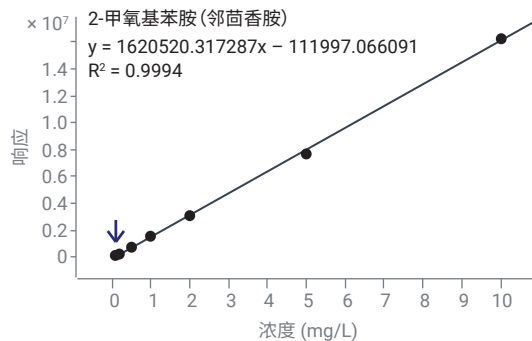
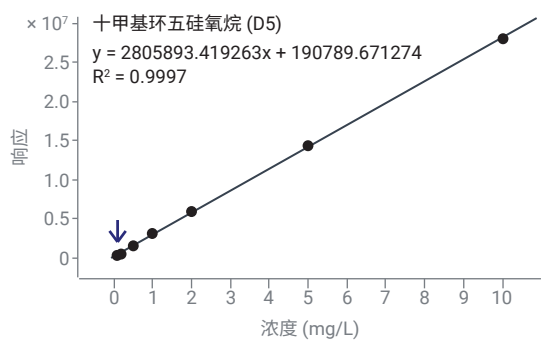


图 9. 从不同化合物类别中选择的化合物的校准结果示例

结论

用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 大大减少了 MRM 离子对开发所需的时间和精力。对于 SVHC 等化合物的复杂混合物，MRM 的选择性大大提高了方法性能，并减少了对样品进行复杂审查的需求。

生成的 MRM 列表可导出为动态 MRM 方法、基于时间段的 MRM 方法或另存为数据库。替代 MRM 离子对可用于可靠确认是否存在目标分析物，以及准确的定量。

使用 Optimizer 工具，通过“从扫描数据开始”工作流程开发 70 种化合物的 MRM 离子对。将新开发的 MRM 添加到已包含 100 个 MRM 的 MRM 数据采集方法中。该 100 个 MRM 使用传统方法开发。

以前，使用传统方法开发 MRM 所需的时间超过一周。将 MassHunter Optimizer 与 Agilent 8890 气相色谱仪和 Agilent 7000D TQ 结合使用，开发 MRM 的总时间不到 24 小时（包括数据分析）。总共 41 次色谱运行（1 次扫描运行，加上 20 次子离子鉴定运行，以及 20 次 CE 优化运行）均自动完成，无需任何用户干预。

该工作流程大大减少了构建复杂的多化合物 MRM 方法所需的时间和精力。

该方法为 REACH 法规中规定的 70 种化合物提供了可接受的校准数据。还使用 MRM 采集方法对 3 个测试样品中的 70 种化合物进行了痕量定量分析。

参考文献

1. The implementation of REACH and CLP are managed by ECHA, the European Chemicals Agency: <https://www.echa.europa.eu/web/guest/regulations/reach/understanding-reach>
2. Forum methodology for recommending analytical methods to check compliance with REACH Annex XVII restrictions
3. Andrianova, A.; Quimby, B.; Churley, M., 使用适用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 根据 US EPA 方法 8270 进行自动化 MRM 方法开发，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-2086ZHCN，2020

www.agilent.com

DE44369.4990393519

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2021
2021 年 9 月 27 日，中国出版
5994-3748ZHCN