

LCMS-2050 在宽极性范围的 SVHC 类物质检测中的应用

LCMS-028

摘要：本文使用高效液相色谱质谱联用仪 LCMS-2050 定性分析了 REACH 高度关注物质 (SVHC) 清单中 11 种极性差异较大的物质。结果显示，浓度为 5 mg/L 的混合标准溶液中，LogP 值为 -0.66~13.08 的 11 种物质在不同保留时间下均显示出良好峰形及灵敏度，S/N > 120；重复进样 6 针，其保留时间和峰面积的 RSD% 分别为 0.044~0.319% 和 0.343~6.256%，仪器精密度良好，体现了 LCMS-2050 中复合双离子源 (DUIS) 的宽极性范围特点，是一种可以同时确定弱极性到强极性范围内化合物分子量的理想手段。

关键词：单四级杆质谱 SVHC 宽极性

SVHC (Substance of Very High Concern)，即高度关注物质，是指对人类健康和环境有严重且不可逆影响的物质。根据欧盟 REACH 法规，若产品中含有 SVHC，并且含量超过 0.1%，必须向下游进口商进行相关信息传递，同时出具相关证明文件说明；若产品中含有 SVHC，含量超过 0.1%，同时年出口量超过 1 吨，必须向 ECHA 进行通报。2022 年 6 月 10 日，欧盟化学品管理局 (ECHA) 将第 27 批 1 项评议物质 (N-羟甲基丙烯酰胺) 纳入 SVHC 候选物质清单，至此 REACH 高度关注物质 (SVHC) 清单正式增至 224 项。

SVHC 检测在快速确定物品中是否含有 SVHC 方面发挥着重要的作用，很多企业选择以检测的方式应对 REACH 法规或者采购商的要求。由于 SVHC 物质数量繁多且化合物极性范围广，对于部分弱极性

物质，普通 ESI 离子源往往不能得到很好的结果，而 LCMS-2050 采用复合双离子源 (DUIS)，可同时进行 ESI 和 APCI 离子化，适于分析宽极性范围的化合物；同时，在此基础上新增辅助加热气设计，提高化合物离子化效率。对于那些同时分析极性和非极性物质的药物检测或合成实验室十分有用。只需 6 分钟即可开始工作，启动速度比 LCMS-2020 至少快 3 倍，且维护拆卸较简单，可最大限度地提高实验室生产力。

本文使用 LCMS-2050 定性分析了 11 种 SVHC 物质，对于极性差距较大的化合物，在灵敏度、峰形和重复性上均有良好表现，显著提高分析效率，该案例体现了 LCMS-2050 的加热复合离子源 (DUIS) 更于适用的宽极性范围的特点。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：SCL-40

脱气机：DGU-405

输液泵：LC-40D XR (含 LPGE)

自动进样器：SIL-40C XR

柱温箱：CTO-40C

检测器：SPD-40

质谱仪：LCMS-2050 单四级杆质谱仪

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.114

与其他单四级杆质谱相比，LCMS-2050 标配复合双离子源 (DUIS)，可同时进行两种离子化 (ESI 和 APCI)，适合多种离子化方法的样品进行分析。原理为通过到双离子源的样品先被辅助加热的电喷雾 (ESI) 离子化，同时又经由 ESI 下方的电晕放电针进行 APCI 离子化。这对于希望在一次分析中同时使用 ESI 和 APCI 分析的化合物十分有用。因为无论 ESI 还是 APCI 电压都是连续进行的，不需要进行离子化方式切换。此外，LCMS-2050 在操作简便的同时还兼具高灵敏度与耐久性特点，如下图 1 所示。

LCMS-2050特点 [SIMPLY EFFORTLESS]

- ① **无缝融合**
 - 可将MS嵌入已有LC系统, 无需增设空间
- ② **优异性能**
 - 标配ESI/APCI(DUIS)离子源
 - 高灵敏度
 - 可测定高极性到低极性的化合物
 - 宽质量范围2-2000
 - 高达15000 u/s的超快速扫描技术
 - 高耐久性, 抗污染性能强
- ③ **操作简便**
 - 支持分子式输入
 - 在LC色谱图上显示质量数信息 (Mass-it™)
 - 维护轻松简单
 - 通过系统自动检查MS性能状态

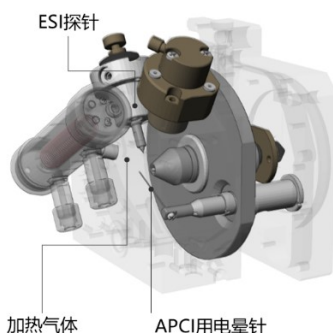


图 1 高效液相色谱质谱联用仪 LCMS-2050 及内部硬件构造

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 Column (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2.0 μm, P/N: 227-30001-04, 岛津(上海)实验器材有限公司)

流动相：A相 - 10mM 乙酸铵 / 水, B相 - 甲醇 进样体积：5 μL

流速：0.3 mL/min 柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱, B相初始浓度为 20%, 时间程序见表 1。

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
5.50	Pumps	Pump B Conc.	98
12.5	Pumps	Pump B Conc.	98
12.6	Pumps	Pump B Conc.	20
17.0	Controller	Stop	

质谱条件：

离子源：DUIS (ESI+APCI)

DL 温度：200°C

雾化气：2.0 L/min

脱溶剂温度：450°C

干燥气：5.0 L/min

接口电压：+3/ -2kV

加热气：7.0 L/min

扫描模式：SIM(±)

表 2 11 种 SVHC 清单物质参数

No.	中文名	英文名	CAS No.	定性离子 m/z	LogP
1	偏苯三酸酐	TMA	552-30-7	-209	1.28
2	2- 巯基咪唑啉	IMDT	96-45-7	+103	-0.66
3	2- 甲氧基苯胺	2-Anisidine	90-04-0	+124	1.09
4	刚果红	Congo Red	573-58-0	-651	10.79
5	地乐酚	Dinoseb	88-85-7	-239	3.77
6	4,4- 二氨基 -3,3- 二氯二苯甲烷	MOCA	1-1-14-4	+267	3.59
7	4,4-(1,3- 二甲基丁基) 二苯酚	13-DMBBP	6807-17-6	-269	4.84
8	邻 - 氨基偶氮甲苯	N5	97-56-3	+226	4.88
9	全氟十二烷酸	PF12A	307-55-1	-613	11.31
10	3- 亚苄基樟脑	3-BC	15087-24-8	+241	4.10
11	全氟十四烷酸	PF14A	376-06-7	-713	13.08

1.3 样品前处理方法

精密量取 11 种 REACH 限用标准品适量，用甲醇溶液稀释成浓度为 5 mg/L 的混合标准溶液。

■ 结果与讨论

2.1 定性分析结果

通常，普通 ESI 源适用于中高极性化合物，低极性物质检测困难，化合物极性范围明显受限。采用 LCMS-2050 标配的双离子源（DUIS），即同时通过两种方法离子化样品：ESI 电离适用于高极性化合物，而 APCI 电离适用于低到中等极性化合物。因此，它能够离子化的化合物范围较广，包括从低到高级性的各种化合物。化合物极性越弱，油水分配系数（LogP）越大；极性较强的物质往往 LogP<0。如表 2 所示，11 种 SVHC 类物质的 LogP 值在 -0.66~13.08，极性差异较大。选择正和负离子 SIM 模式，结果显示，从低到高级性的 11 种 SVHC 清单物质的 MS 色谱峰峰形良好，如图 2 所示。灵敏度结果如下表 3 所示，S/N 在 121.23~1443.61。

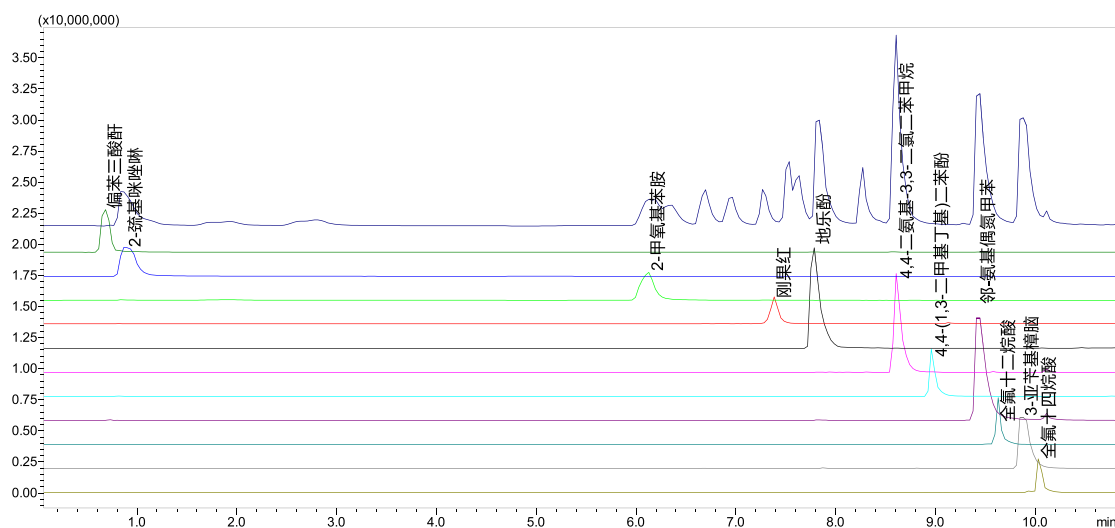


图 2 11 种 SVCH 物质的 MS 色谱图（浓度为 5 mg/L）

表 3 灵敏度测试结果

No.	中文名	m/z	保留时间	面积	高度	S/N
1	偏苯三酸酐	209	0.683	4052876	680760	772.35
2	2- 巯基咪唑啉	103	0.887	8318674	773031	1411.47
3	2- 甲氧基苯胺	124	6.123	10584736	1109993	462.39
4	刚果红	651	7.387	344643	68942	121.23
5	地乐酚	239	7.785	55542639	8089227	307.2
6	4,4- 二氨基 -3,3- 二氯二苯甲烷	267	8.616	41295866	7951431	1227.78
7	4,4-(1,3- 二甲基丁基) 二苯酚	269	8.967	3061148	762173	760.03
8	邻 - 氨基偶氮甲苯	226	9.43	65845692	8226412	1443.61
9	全氟十二烷酸	613	9.632	2594713	747210	1054.29
10	3- 亚苄基樟脑	241	9.866	69479047	8253717	561.53
11	全氟十四烷酸	713	10.041	1901757	521933	856.94

2.2 重复性结果

连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下表 4 所示。混合标准溶液的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.044~0.319% 和 0.343~6.256%，仪器精密度良好。

表 4 重复性测试结果 (n=6)

No.	中文名	R.T.	Area	No.	中文名	R.T.	Area
1	偏苯三酸酐	0.216	0.710	7	4,4-(1,3- 二甲基丁基) 二苯酚	0.053	2.288
2	2- 巯基咪唑啉	0.319	1.668	8	邻 - 氨基偶氮甲苯	0.116	4.749
3	2- 甲氧基苯胺	0.151	0.343	9	全氟十二烷酸	0.044	2.509
4	刚果红	0.084	3.895	10	3- 亚苄基樟脑	0.138	3.157
5	地乐酚	0.122	0.805	11	全氟十四烷酸	0.105	3.447
6	4,4- 二氨基 -3,3- 二 氯二苯甲烷	0.053	6.256				

■ 结论

高效液相色谱质谱联用仪 LCMS-2050 标配了双离子源 (DUIS)，可同时进行 ESI 与 APCI，正离子与负离子模式分析，不需要进行离子化方式切换，在一次进样中即可对从弱极性到强极性范围内化合物同时分析，分析效率显著提高；同时采用辅助加热气设计，在保证灵敏度的同时仍可进行高可靠和可重现性的分析。本文以 11 种宽极性范围的 SVHC 物质为例，介绍了 DUIS 源可以同时分析更大极性范围的化合物来提高实验室的效率，且易于维护，是同时分析极性差异较大的多组分物质的理想手段。

岛津应用云

