

# 使用GC-Orbitrap/MS轻松应对环境样品中多溴联苯醚 (PBDEs) 的分析挑战

## 作者

Jane Cooper,<sup>1</sup> Jordi Parera,<sup>2</sup> Esteban Abad,<sup>2</sup> Richard Law,<sup>1</sup> and Cristian Cojocariu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Thermo Fisher Scientific, Runcorn, UK

<sup>2</sup>Laboratory of Dioxins, Dept. of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), Spanish National Research Council (CSIC)

## 关键词

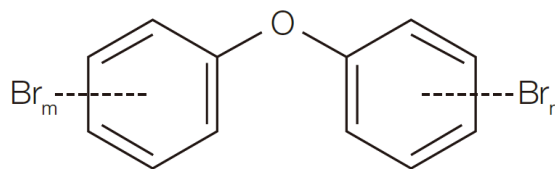
多溴联苯醚, 多溴二苯醚, 高分辨率GC-MS, 精确质量, 定量, GC Orbitrap, 环境, 沉积物, 滤尘, 污泥, 空气

## 目标

为了展示Thermo Scientific™ Exactive™ GC Orbitrap™ GC-MS 质谱仪在分析环境样品中多溴联苯醚 (PBDE) 方面的定量性能。

## 引言

多溴联苯醚 (图1) 是一组抑制有机材料燃烧的有机溴化学物质。自1970年代以来, 它们已广泛用作纺织品、建筑材料、电子产品、家具、汽车和塑料等商业和家用产品中的阻燃剂 1。



其中  $m + n = 1$  至  $10$

图 1. 多溴二苯醚 (PBDEs) 的结构

大多数 PBDEs 在环境和食物链中都很难降解，持久存在并在生物体内积累，而且可以通过空气和水进行长距离迁移。在空气、水、沉积物、鱼类、鸟类、海洋哺乳动物和人体中，乃至远离其使用区域的地方，都可以检出 PBDEs。<sup>2</sup> 多种 PBDEs 具有毒性，与癌症和内分泌失调有关。<sup>3</sup> 因此，许多国家禁止使用某些 PBDEs（包括五溴、四溴和十溴联苯醚），这几种化合物目前已被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物清单。<sup>4</sup>

由于其物理化学性质，气相色谱（GC）是用于分析 PBDE 的标准分析技术，可使用电子捕获检测器（ECD）或质谱仪（MS）进行检测。但是，在使用气相色谱质谱（GC-MS）分析 PBDE 时，要面临许多分析挑战。如：高分子 PBDEs（BDE-209）的检测，PBDEs 有大量同分异构体和同系物，复杂基质带来的干扰（BDE-49 和 BDE-71 的色谱分离）。

本实验证明了高分辨率、精确质量数的 GC-Orbitrap/MS 技术可以灵敏、快速、强大地对一系列复杂环境样品中的 27 种 PBDE 同系物进行目标分析。该方法考虑了选择性、灵敏度、线性、结果的重现性、方法的稳健性和分析时间。

## 实验条件

### 样品前处理

以下环境样品由西班牙巴塞罗那 IDAEA-CSIC 的 Dioxins 实验室提供：三个沉积物样品（包括两个实验室比对样品，一个 QA/QC 样品），三个污泥样品（来自废水处理厂），三个飞灰样品（QA/QC 样）和一个空气样品（实验室比对样品）。

样品（2g）用甲苯进行索式提取 24 小时，然后进行碱性氧化铝净化（6g），在 300°C 下活化过夜，然后用 50mL 正己烷/二氯甲烷（80:20）洗脱。将提取物吹干后，用 20 μL 壬烷重新溶解，然后上 GC-MS 分析。PBDE 分析工作流程如图 2 所示，在萃取前先添加同位素标记的（<sup>13</sup>C）PBDE 作为提取内标，然后在进样前添加（<sup>13</sup>C）PBDE 作为进样内标。

### 仪器和方法设置

所有实验均使用 Exactive GC Orbitrap GC-MS 质谱仪与 Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪联用。



图 2. PBDE 分析工作流程，包括样品提取、提取物纯化和 GC-MS 分析之前所需的浓缩步骤

液体进样是通过 Thermo Scientific™ TriPlus™ RSH™ 自动进样器进行的，并使用 TRACE 1300 GC 系统的 Thermo Scientific™ 程序升温进样口 (PTV)。在 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-PBDE (15 m×0.25 mm× 0.10 μm) 色谱柱上实现化合物分离 (P/N 26061-0350)。

使用 FC43 (CAS 311-89-7) 在 <1.5 分钟内对质谱仪进行调谐和校正，以实现 <0.5 ppm 的质量偏差。在电子轰击电离模式 (EI) 下运行全扫描，质量分辨率为 60,000 (半峰宽，在 m/z 200 下测量)。仪器参数的其他详细信息如表 1 和表 2 所示。

表 1.GC 和进样口条件

TRACE 1310 GC 系统参数

进样量:	1.0 μL
衬管:	PTV 带挡板衬管(Siltek™) (P/N: 453T2120)
入口:	40 °C
载气, (mL/min):	He, 1.5 mL/min
入口模块和模式:	PTV, 大体积模式
色谱柱:	TraceGOLD TG-PBDE (15 m × 0.25 mm × 0.10 μm) 毛细管柱 (P/N 26061-0350)
传输延迟:	0.2 min
进样时间:	0.1 min

PTV 参数:	速率 (°C/s)	温度 (°C)	时间 (分钟)	流速 (mL/min)
进样	—	40	0.10	—
传输	2.5	330	5.00	—
清洁	14.5	330	5.00	50
柱温箱程序:	RT (分钟)	速率 (°C/min)	目标温度 (°C)	保持时间 (分钟)
初始	0	—	100	2.00
最终	2.00	30	340	3.00
运行时间	13.00	—	—	—

表 2.质谱仪条件

Exactive GC 质谱仪参数

电子传输线温度:	300 °C
电离类型:	EI
离子源:	250 °C
电子能量:	35 eV
采集模式:	目标 SIM/全扫描
质量数范围:	68–1000 Da
分离窗口:	25 Da
质量分辨率:	m/z 200 下 60,000 FWHM

标准品 (BDE-CSV-G) 包含五个浓度水平的 27 种天然 PBDE 同系物 (附录 A) 和 16 种 (13C 标记的) 的 PBDE 内标 (附录 B)，购自 Wellington Laboratories, Inc. (加拿大安大略省)。

针对所测的 PBDE 同系物开发了目标物筛查方法。附录 C 中列出了 Targeted-SIM 方法的包含列表、扫描开始和结束时间，以及 每组扫描包含的 PBDE 名称。

## 数据处理

使用 Thermo Scientific™ Chromeleon™ 色谱数据系统 (CDS), 7.2版本 采集和处理数据。Chromeleon CDS 使分析人员能够建立数据采集、处理和报告方法, 以进行高通量分析, 并轻松进行数据审查和数据报告。

## 结果和讨论

这项研究的目的是评估基于 Orbitrap 的 GC-MS 技术在多溴联苯醚定量分析中的实用性, 以提高样品通量和实验室生产率。评估了各种分析参数, 包括色谱分辨率、仪器灵敏度和线性, 这些实验的结果描述如下。

## 色谱

使用表 1 所述的 GC 条件进行色谱分析, 在 11 分钟内完成。图 3a 中显示了混标中 27 种天然 PBDE 同系物的提取离子流图 (EIC), 其中放大显示了 BDE-49 和 BDE-71 的出色色谱分离效果 (图 3b)。

## 定量

通过定量分析 27 种多溴联苯醚, 测试了 Exactive GC Orbitrap GC-MS 系统的定量性能。评估了系统灵敏度、线性和峰面积重复性。另外, 在整个浓度范围内评估了目标化合物的质量精度。线性使用五种校准水平进行评估 (对于单溴到五溴二苯醚的浓度为 1-400 pg, 对于六溴到八溴二苯醚的浓度为 2-800 pg, 对于九溴-十溴二苯醚的柱上量为 5-2000 pg)。

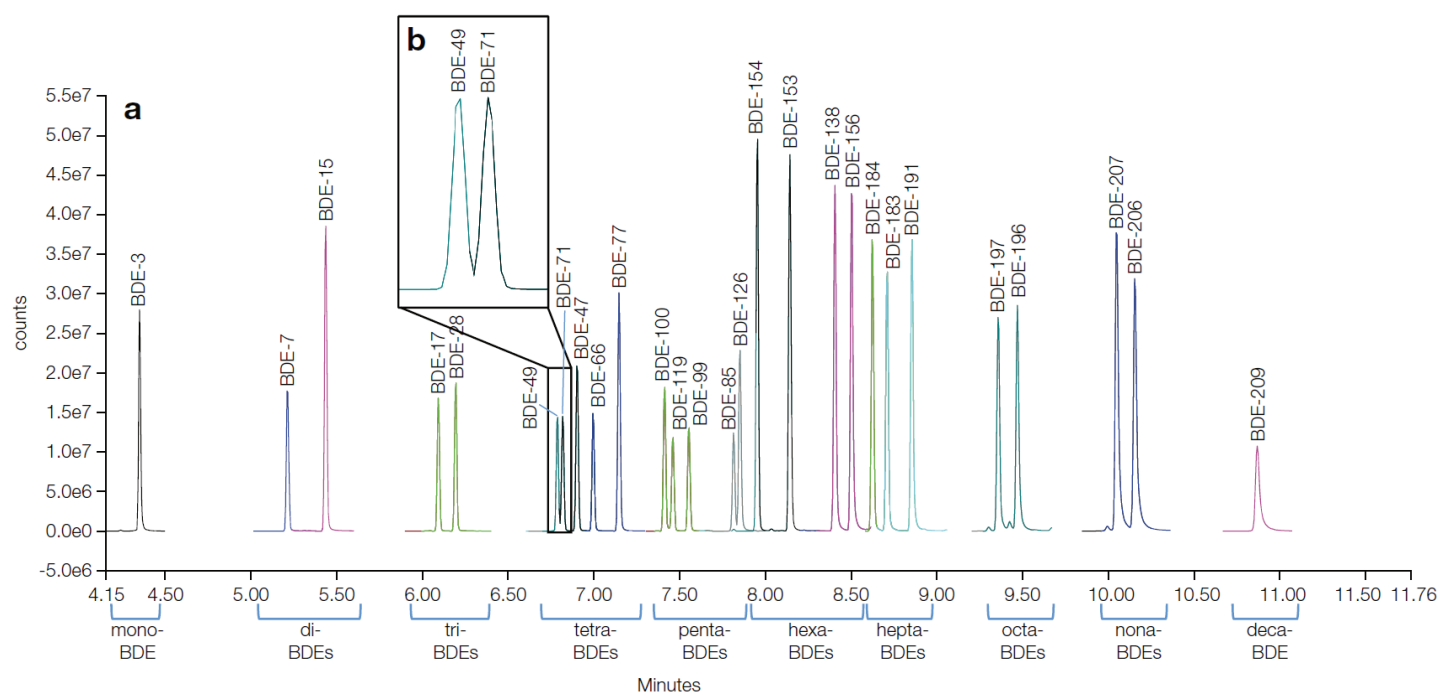


图 3. (A) 含 27 种天然 PBDE 同系物的标准液的叠加萃取离子色谱图 (EIC $\pm$ 5 ppm 提取窗口), 对于单溴到五溴二苯醚, 柱上量为 400 pg; 对于六溴到八溴二苯醚, 柱上量为 800 pg; 对于九溴联苯醚到十溴联苯醚, 柱上量为 2000 pg, 以及 (b) 分离关键对 (BDE-49 和 BDE-71)

使用Targeted-SIM 进行数据采集，进行化合物检测，并基于保留时间 ( $\pm 0.1$  分钟窗口)、准确质量 ( $\pm 5$  ppm 窗口) 以及定量离子与确认离子的离子比 ( $\pm 15\%$  窗口) 进行鉴定。附录 D 中显示了校准范围、保留时间、定量和确认离子以及离子比平均值和可接受范围的详细信息。

### 灵敏度

所有的 PBDEs 均以最低水平的标准品检出：单溴到五溴二苯醚为 1.0 ng/mL，六溴到八溴二苯醚为 2.0 ng/mL，九溴到十溴二苯醚为 5 ng/mL。

### 仪器检测限 (IDL) 评估

系统灵敏度定义为仪器检测限 (IDL)，通过对一系列稀释标准液的最低水平标准品 (PBDE 的柱上量为 50 至 100 fg) 执行 14 次重新进样，测定了每个化合物的仪器检测限。使用 t 检验在相应自由度的 99% 置信区间上进行 IDL 的计算，并考虑到每种 PBDE 同系物的柱上浓度和绝对峰面积 %RSD (图 4)。

### 质量准确性

维持质谱的质量精度和质谱图的保真度对于在复杂环境样品中正确鉴定化合物至关重要。图 5 展示了 BDE-209 的质量精度和天然同位素匹配情况，对于同位素簇中的每个离子，质量准确度均  $< 2$  ppm。

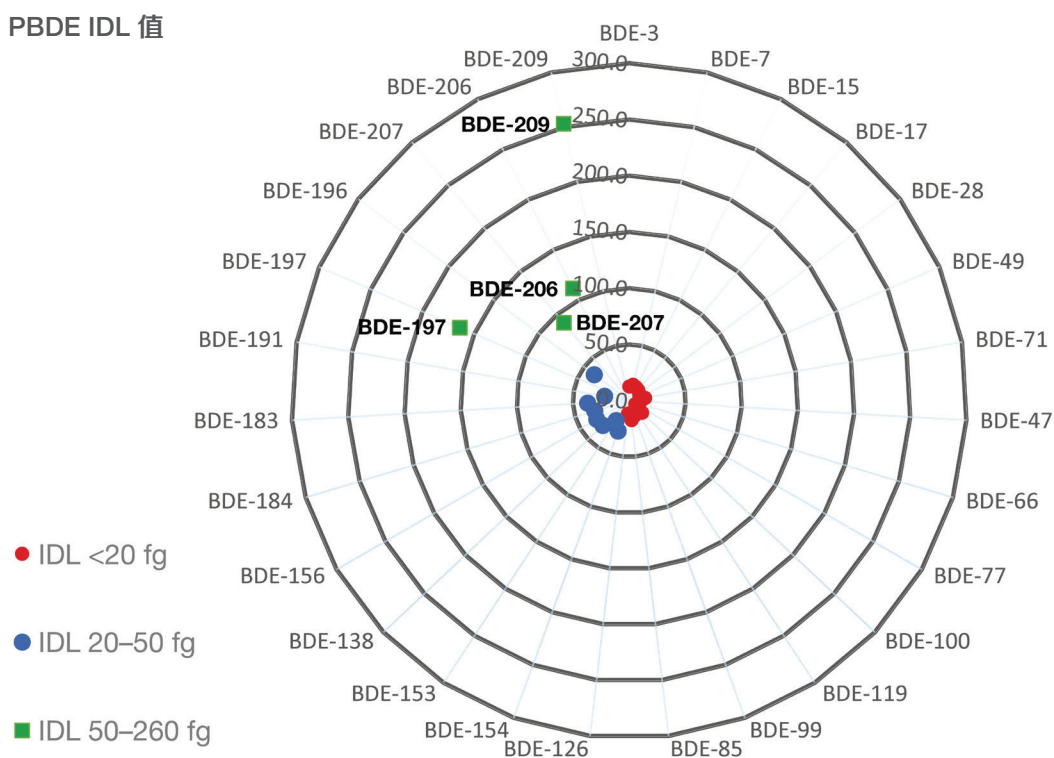


图 4.通过对一系列稀释标准液的最低水平标准品执行 n=14 次重新进样的结果进行统计计算，获得 27 种天然 PBDE 同系物的 IDL 值。



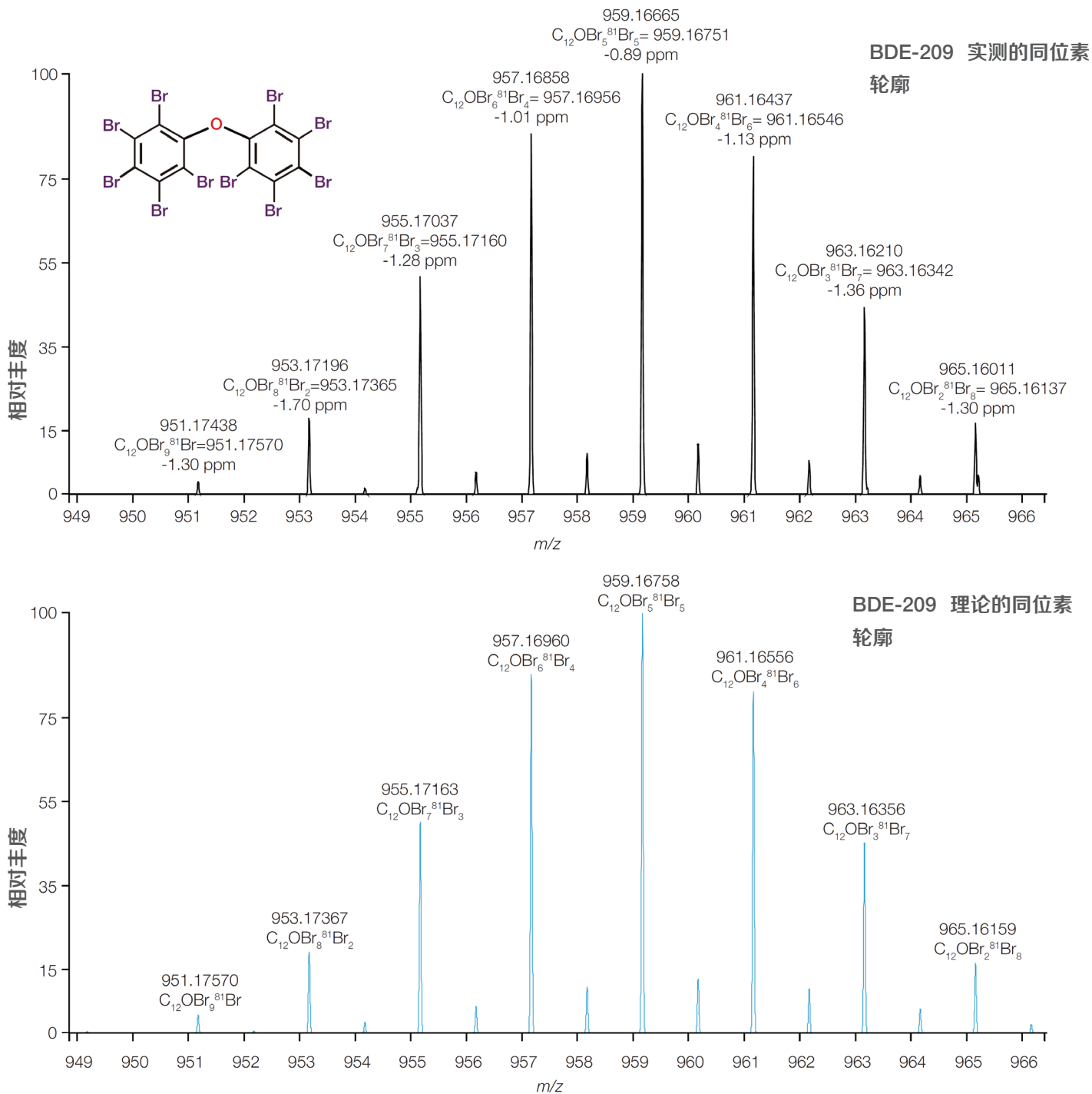
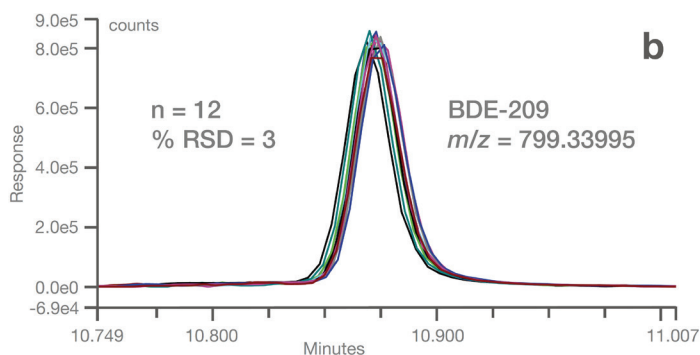
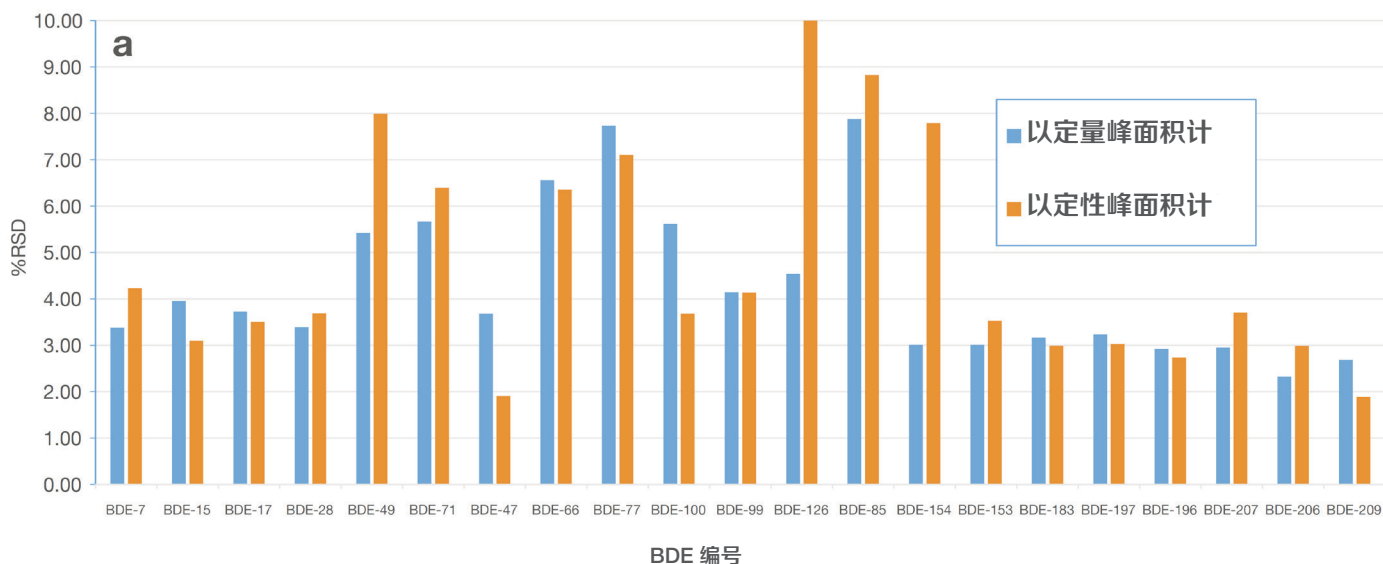


图 5. BDE-209 的质谱图比较，实测的同位素轮廓（上方）与理论同位素轮廓（下方）的比较。对于簇中的每个离子，获得稳定的 <2 ppm 质量精度的质谱图。标注了测得的质量、元素组成、理论质量以及质量精度（ppm）。

### 基质中峰面积重复性

为了对常规分析中的 PBDE 定量结果更有信心，基质下响应的稳定性至关重要。实验通过对飞灰样品提取物进行 n=12 次重复进样，可以评估基质中 PBDE 响应的重复性。

如图 6a 所示，获得了极好的可重复性，其中定量的 RSD% 和所有检出同系物的定性峰面积计数在 2% 和 10% 之间，图 6b 为 BDE-209 的叠加 EIC 图（m/z 799.33995）。



### 响应线性

为了评估化合物的线性，使用同位素稀释的五个校准水平（对于单溴到五溴二苯醚，其柱上量为 1 至 400 pg；对于六溴到八溴二苯醚，其柱上量为 2 至 800 pg；对于九溴到十溴二苯醚，其柱上量为 5 至 2000 pg）对所有目标同系物进行了定量分析。对于所有多溴二苯醚，均获得了出色的线性， $R^2$  值  $> 0.995$ ， $RSD\% < 13\%$ （图 7）。BDE-209 和 BDE-71 的校准曲线如图 8 所示，其中标注了  $R^2$  和  $RSD\%$ 。

图 6. 重复进样 (n=12) 飞灰样品, a) 已检出同系物的定量和定性峰面积计数的 %RSD 值, b) BDE-209 的叠加 EIC (m/z 799.33995)

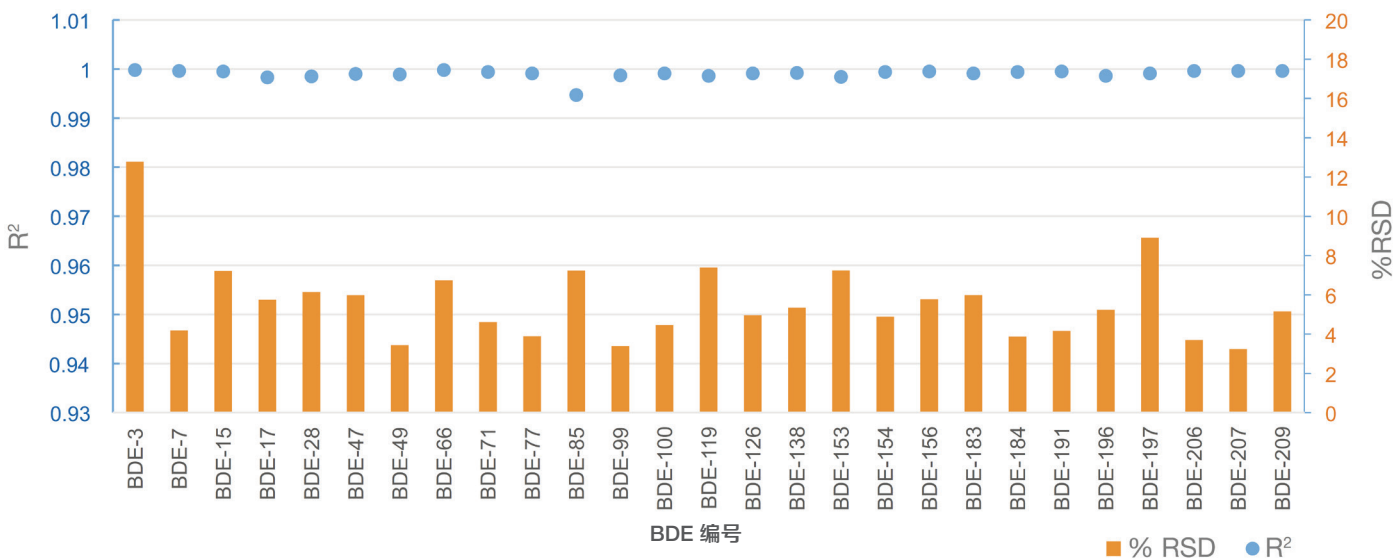


图 7.27 种天然 PBDE 同系物的 R<sup>2</sup> (左) 和 RSD% (右)

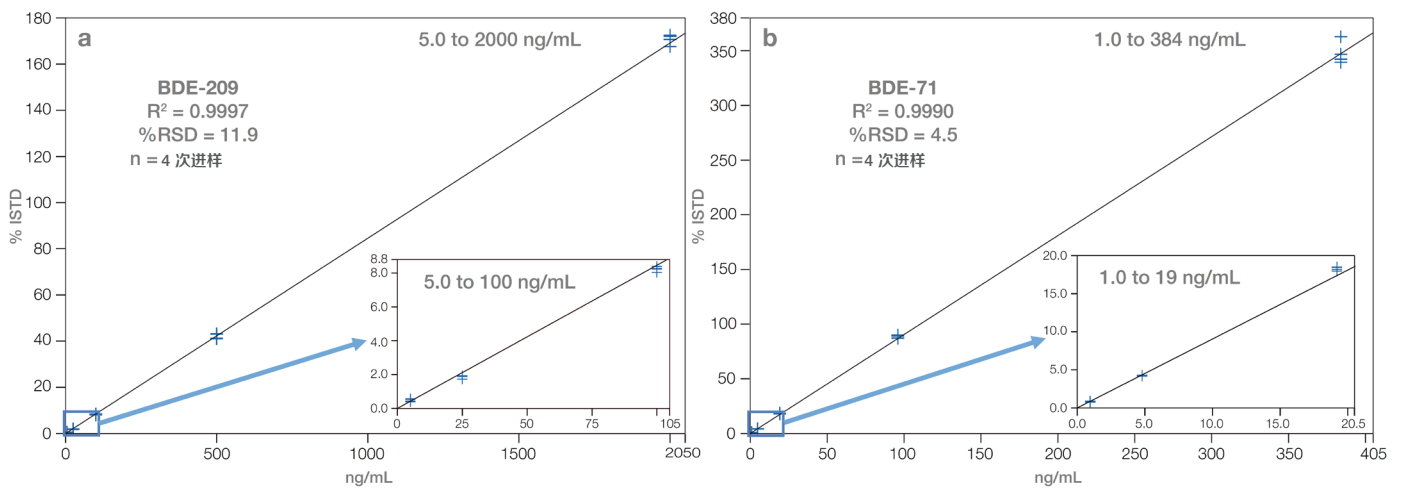


图 8.校准曲线示例 (a) BDE-209 和 (b) BDE-71, 展示了线性。小图中的校准曲线展示了最低 3 个校准水平的线性。

### 样品分析

对污泥、沉积物、飞灰和空气样品分别进行了前处理和上机分析, 检出的多溴联苯醚浓度如图 9 所示。

通过同位素稀释分析法, 使用标记的 PBDE 标准品对样品中 PBDEs 进行定量分析。分别在样品提取前添加提取内标, 在样品上机分析前加入进样内标, 来计算分析过程的回收率。

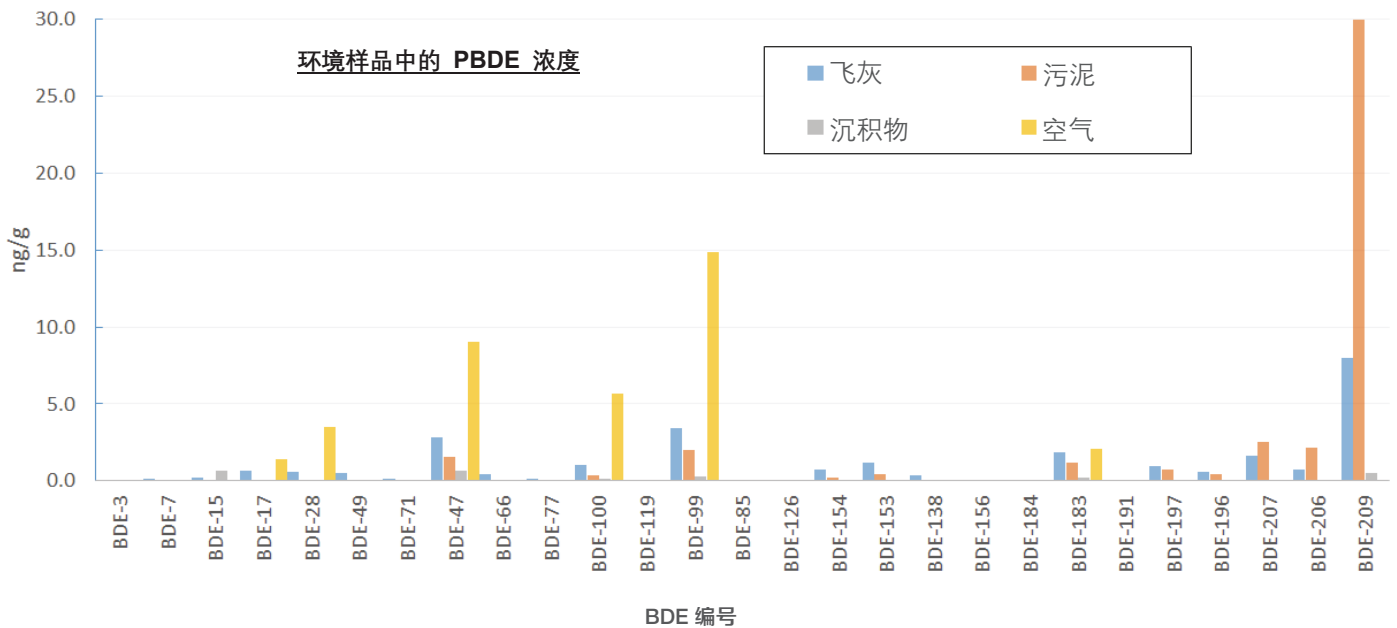


图 9.从飞灰、污泥、沉积物和空气样品中提取并定量的多溴二苯醚的计算浓度, 从而说明在分析的污泥样品中, 检出的主要 PBDE 同系物 为 BDE-209、206、207 和 99, 飞灰样品中检出的主要为 BDE-209、47 和 99, 空气样品中主要为 BDE-99、47 和 100, 沉积物样品中为 BDE-15、47 和 99。



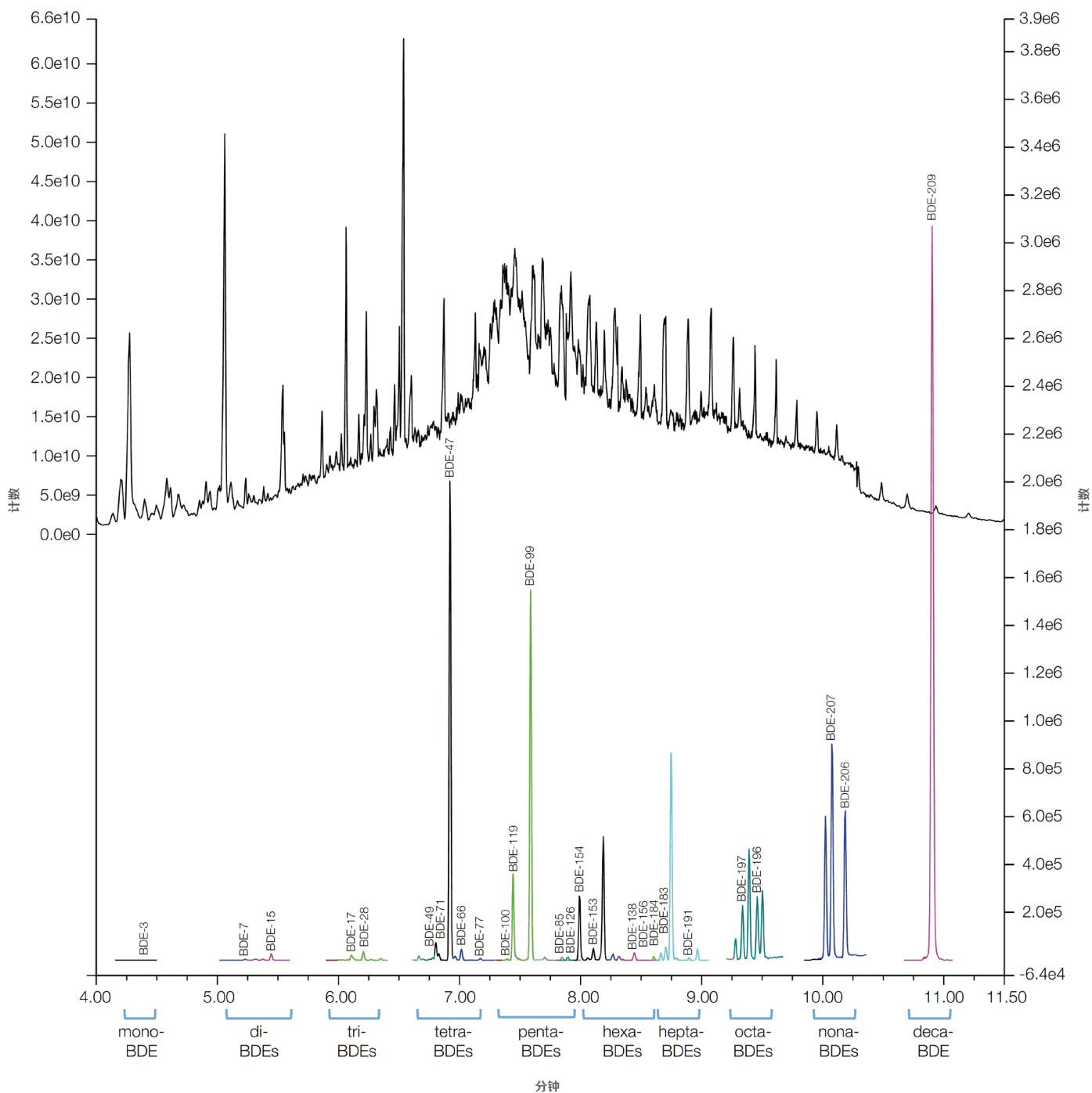


图 10. 污泥样品色谱图：（上）TIC 全扫描；（下）样品中检出的天然 PBDE 同系物的 EIC

实际样品的基质复杂程度如图10所示，图中显示了污泥样品的总离子流图（TIC）与 PBDEs EIC 叠加图，其中检测到的主要 PBDE 同系物为 BDE-209、207、206、99、47 和 183。TIC 和 PBDE 的 EIC 信号强度（Y 轴）被归一化处理，方便可视化比较。即使在最复杂的样品中，实验也充分展示了

GC-Orbitrap/MS 在 PBDEs 分析中的高分辨选择性和灵敏度。GC-Orbitrap/MS 在复杂的基质样品分析中依靠出色的高分辨选择性，可获得高质量精度的数据，以实现污染物的明确鉴定和元素组成确认。

## 基质中的选择性

高分辨的选择性在复杂基质中依旧有明显优势，本方法中，最低浓度水平的 BDE-28 和 17 标准品（1 ng/mL，柱上 1pg），在污泥样品中也有类似的色谱响应（图 11）。

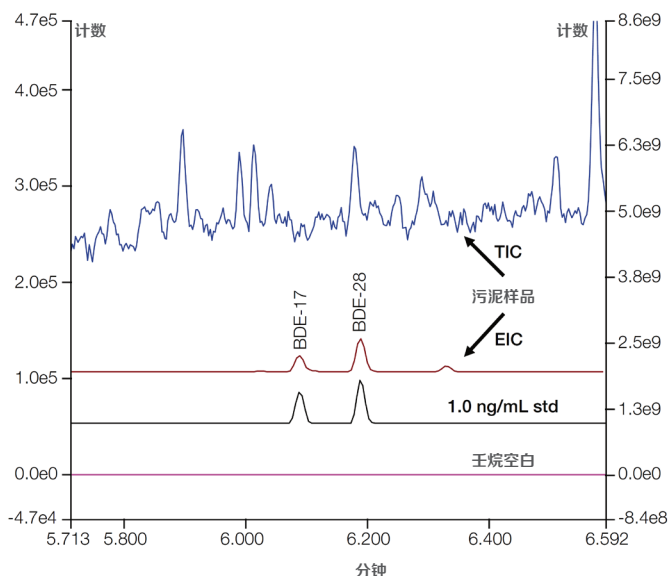


图 11. BDE-17 和 BDE-28 的叠加 EIC (左)，在 1.0 ng/mL 的标准液中，具有相似浓度水平的一个提取污泥样品和壬烷空白。还有，提取污泥样品的 TIC (右)。

## 结论

- 这项研究的结果表明，Exactive GC Orbitrap GC-MS 与 TRACE 1310 GC 系统结合，可为复杂环境样品中 PBDEs 的常规定量分析提供出色的解决方案。
- 在样品中鉴定、确认和定量的主要 PBDE 同系物是污泥中的 BDE-209、206、207 和 99，飞灰样品中的 BDE-209、47 和 99，空气样品中的 BDE-99、47 和 100 以及沉积物样品中的 BDE-15、47 和 99。
- 使用 TraceGOLD TG-PBDE 15m 毛细管色谱柱，所有 PBDE 同系物在 11 分钟内即可实现良好的色谱分离，并且关键对 (BDE-49 和 BDE-71) 具有出色的色谱分离度。

- 基质中 PBDE 响应峰面积具有出色的重复性，对于所有检出的同系物，其定量结果也具有优异的 RSD% (2%-10%)，这是常规 GC-MS 工作流程的重要分析参数。
- 在五个校准水平上， $R^2 > 0.995$ ， $RSD\% < 13\%$ ，化合物的线性良好。
- 所有的 PBDEs 均以最低水平的标准品检出：单溴到五溴二苯醚为 1.0 ng/mL，六溴到八溴二苯醚为 2.0 ng/mL，九溴到十溴二苯醚为 5 ng/mL。对于目标 PBDEs，仪器检测限为柱上 6 至 250 fg。
- Chromeleon CDS 软件具有人性化的数据处理和报告功能，是针对环境样品中同位素稀释法定量 PBDEs 的理想解决方案。

## 致谢

J. Parera wants to acknowledge Juan de la Cierva – Formación research fellowship (FJCI-2015-26722) from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness

## 参考文献

1. Alaei, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use pattern in different countries/regions, and possible modes of release. *Environ Int.*, 2003, 29: 683–699.
2. Hites, R. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environ. Sci. Technology* 2004, 38, 945–956.
3. Costa, L.G.; Giordano, G.; Tagliaferri, S.; Caglieri, A.; Mutti, A. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. *Acta Bio-medica*, 2008, 79(3), 172–183.
4. Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on POPs. [Online] <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/Guidance/GuidancefortheinventoryofPBDEs/tabid/3171/Default.aspx> (accessed May 8, 2018).

## 附录

附录 A.27 种天然 PBDE 同系物的详细分析信息, 包括 BDE 编号、化学式、CAS 编号和校准范围

BDE 编号	天然二苯醚	化学分子式	CAS 编号	校准范围 (ng/mL)
3	4-溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> BrO	101-55-3	1.0 - 400
7	2,4-二溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O	171977-44-9	1.0 - 400
15	4,4'-二溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O	2050-47-7	1.0 - 400
17	2,2',4-三溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	147217-75-2	0.96 - 384
28	2,4,4'-三溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	41318-75-6	1.0 - 400
47	2,2',4,4-四溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	5436-43-1	1.0 - 400
49	2,2',4,5'-四溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	243982-82-3	1.0 - 400
66	2,3',4,4'-四溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	189084-61-5	1.0 - 400
71	2,3',4',6-四溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	189084-62-6	1.0 - 400
77	3,3',4,4'-四溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	93703-48-1	1.0 - 400
85	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	182346-21-0	1.0 - 400
99	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	32534-81-9	1.0 - 400
100	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	189084-64-8	1.0 - 400
119	2,3',4,4',6-五溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	189084-66-0	1.0 - 400
126	3,3',4,4',5-五溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	366791-32-4	1.0 - 400
138	2,2',3,4,4',5-六溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	446254-95-1	2.0 - 800
153	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	68631-49-2	2.0 - 800
154	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	207122-15-4	2.0 - 800
156	2,3, 3',4,4',5-六溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	405237-85-6	2.0 - 800
183	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	207122-16-5	2.0 - 800
184	2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	117948-63-7	2.0 - 800
191	2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	446255-30-7	2.0 - 800
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	446255-39-6	2.0 - 800
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	117964-21-3	2.0 - 800
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴二苯醚	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub> O	63936-56-1	5.0 - 2000
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub> O	437701-79-6	5.0 - 2000
209	十溴二苯醚	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	1163-19-5	5.0 - 2000

附录 B. 16 种  $^{13}\text{C}$  标记的 PBDEs 内标的详细信息，包括 BDE 异构体编号，化学式，CAS 编号和浓度（后缀“L”表示质量标记）

BDE 异构体编号	$^{13}\text{C}$ 标记的多溴二苯醚	化学分子式	浓度 (ng/mL)
3L	4-溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}$	100
15L	4,4'-二溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$	100
28L	2,4,4'-三溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}$	100
47L	2,2', 4,4'-四溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	100
79L	3,3', 4,5'-四溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	100
99L	2,2', 4,4', 5-五溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	100
100L	2,2', 4,4', 6-五溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	100
126L	3,3', 4,4', 5-五溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	100
138L	2,2', 3,4,4', 5-六溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	200
153L	2,2', 4,4', 5,5'-六溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	200
154L	2,2', 4,4', 5,6'-六溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	200
183L	2,2', 3,4,4', 5', 6-七溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_7\text{O}$	200
197L	2,2', 3,3', 4,4', 6,6'-八溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Br}_8\text{O}$	200
206L	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{HBr}_9\text{O}$	500
207L	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{HBr}_9\text{O}$	500
209L	十溴 $^{13}\text{C}_{12}$ 二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$	500

附录 C. 目标 SIM 包括列表的详细信息，列出每个条目的质量 (m/z)，开始和结束时间以及 PBDEs

质量 (m/z)	开始时间 (分钟)	结束时间 (分钟)	BDE 编号
260.02339	4.00	4.50	3L, 3
327.89164	4.50	5.60	7, 15
339.93186	4.50	5.60	15L
405.80214	5.60	6.60	17, 28
417.84237	5.60	6.60	28L
485.71063	6.60	7.30	47, 49, 66, 71, 77
497.75084	6.60	7.30	47L, 79L
563.62113	7.30	8.00	85, 99, 100, 119, 126
575.66135	7.30	8.00	99L, 100L, 126L
483.69498	7.80	8.62	138, 153, 154, 156
495.73518	7.80	8.62	153L, 154L, 138L
561.60525	8.58	9.20	183, 184, 191
573.64569	8.58	9.20	183L
641.51390	9.20	9.70	196, 197
653.55416	9.20	9.70	197L
719.42446	9.70	10.40	206, 207
731.46467	9.70	10.40	207L, 206L
799.30000	10.40	12.50	209
811.30000	10.40	12.50	209L

## 附录 D. PBDE 保留时间、定量和确认离子以及离子比率的平均值和范围

BDE 编号	RT (分钟)	定量离子	确认离子	离子比率平均值	离子比率范围 (±15%)	
BDE-3	4.35	249.98108	247.98313	60	51	69
BDE-7	5.21	327.89164	325.89364	50	43	58
BDE-15	5.43	327.89164	325.89364	49	42	56
BDE-17	6.09	405.80214	407.80014	74	63	85
BDE-28	6.19	405.80214	407.80014	95	81	109
BDE-47	6.92	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-49	6.78	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-66	7.00	485.71063	783.71264	68	58	78
BDE-71	6.84	485.71063	783.71264	66	56	76
BDE-77	7.14	485.71063	783.71264	67	57	77
BDE-85	7.81	563.62113	565.61912	99	84	114
BDE-99	7.54	563.62113	565.61912	100	85	115
BDE-100	7.40	563.62113	565.61912	96	81	110
BDE-119	7.45	563.62113	565.61912	98	83	112
BDE-126	7.84	563.62113	565.61912	99	84	114
BDE-138	8.40	483.69498	481.69699	66	56	75
BDE-153	8.14	483.69498	481.69699	67	57	77
BDE-154	7.95	483.69498	481.69699	67	57	77
BDE-156	8.50	483.69498	481.69699	68	58	78
BDE-183	8.71	561.60525	563.60321	102	87	118
BDE-184	8.62	563.60315	565.60120	48	41	55
BDE-191	8.85	561.60525	563.60321	100	84	116
BDE-196	9.46	641.51390	639.51595	75	64	86
BDE-197	9.35	641.51390	639.51595	73	62	84
BDE-206	10.15	719.42446	721.42000	96	82	111
BDE-207	10.04	719.42446	721.42280	99	84	113
BDE-209	10.86	799.33295	797.33497	80	68	91



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
www.thermofisher.com

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC