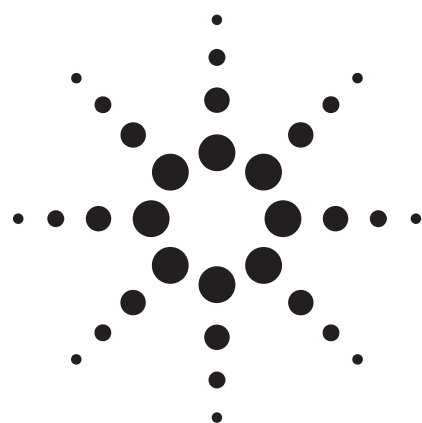




液相色谱/四极杆-飞行时间质谱(QTOF)分析环境有机物

第二部分：氟调聚类不饱和脂肪酸

应用

环境

作者

Jim Lau, Chin-Kai Meng, and Jennifer Gushue
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

Robert J. Letcher and Shaogang Chu
Wildlife and Landscape Science Directorate
Science and Technology Branch
Environment Canada
National Wildlife Research Centre
Carleton University
Ottawa, Ontario, K1A 0H3
Canada

摘要

全氟烷基化合物(PFASs)由于其优良的化学惰性、抗热性和防水油的特点而被广泛地用于各种产品。由于全氟烷基化合物(PFASs)在野生物中持续存在而且生物积聚的趋势越来越强,因此开始受到关注。由于不同的生产和降解过程,所以环境中存在不同长度的烷基链和功能团的全氟烷基化合物(PFASs)。液相色谱/四极杆-飞行时间质谱(LC/Q-TOF)是不同样品基质中筛查、定性及定量全氟烷基化合物(PFASs)的最佳手段。

本方法中的四极杆-飞行时间质谱(QTOF)具有优异的质量精确度(小于 3 ppm)和高分离度(> 13,500)。结果表明对于肝脏盲样中的全氟烷基化合物(PFASs)具有很好的定量线性。

前言

加拿大环保部的任务是对各种环境基质化合物(包括野生物组织、水、沉积物和空气)的影响进行危险评估分析[1, 2]。全氟烷基化合物(PFASs)由于其优良的化学惰性、抗热性和防水油的特点而被广泛地用于各种产品。一些全氟烷基化合物(PFASs)商品包括润滑剂、胶连剂、污渍和灰尘防护剂、纸张涂层和防火泡沫等。由于其独特的化学和生物稳定性,许多全氟烷基化合物(PFASs)在野生物的生物积聚的现象越来越严重。近几年来,生活在北极区域的海洋哺乳动物、海鸟以及鱼类中发现了全氟烷基化合物(PFASs),这受到人们的关注和担忧。特别是像全氟辛烷磺酸(PFOS) [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$]和 8 碳到 15 碳链的全氟羧酸类(PFCAs)在北极熊体内的含量与持久性有机氯化物含量相当甚至更高[3-5]。

大多数全氟烷基化合物(PFASs)都来自于两个生产过程,分别是电化学氟化(全氟烷基磺酞醇降解为全氟辛烷磺酸,PFOS)和调聚反应(调聚全氟辛基乙醇[FTOHs]转换为全氟辛酸 PFOA)。降解途径是:



Agilent Technologies

从 8:2 调聚全氟辛基乙醇到:

- 主产物: 8:2 调聚全氟辛基乙醛 (8:2 FTAL), 8:2 调聚全氟辛基羧酸酯(8:2 FTCA), 以及全氟辛酸 (PFOA) [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$]
- 次产物: 8:2 调聚全氟辛基不饱和羧酸酯 (8:2 FTUCA, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{COOH}$) 和全氟正壬酸 (PFNA)

然后从 8:2 调聚全氟辛基羧酸酯和 8:2 调聚全氟辛基不饱和羧酸酯 (来自上面的化合物的降解物) 到:

- 主产物: 全氟辛酸 (PFOA)
- 次产物: 全氟正壬酸 (PFNA)

本文以氟调聚类不饱和羧酸酯为例评价在液相色谱 / 四极杆 - 飞行时间质谱(LC/Q-TOF)上获得的质量精确度、分离度和定量的结果。

实验部分

样品

本研究中使用三个标准溶液, 分别是 1 ppb、100 ppb 和 250 ppb。三个内标物, 每个化合物的浓度是 50 ppb。第四个样品是肝脏盲样提取物, 但是没有三个目标化合物的浓度信息。

目标化合物:

FHUEA (C8, 6:2 FTUCA)	2 氢-全氟-2-辛烯酸 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$)
FOUEA (C10, 8:2 FTUCA)	2 氢-全氟-2-癸烯酸 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$)
FDUEA (C12, 10:2 FTUCA)	2 氢-全氟-2-十二碳烯酸 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$)

内标物:

MFHUEA	2 氢-全氟-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]-2-辛烯酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$
MFOUEA	2 氢-全氟-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]-2-癸烯酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$

MFDUEA	2 氢-全氟-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]-2-十二碳烯酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$
--------	---

仪器参数

所有的样品分析都是在安捷伦高分离度快速液相色谱 / 四极杆 - 飞行时间质谱联用仪上进行的。

质谱的参数都是以自动调谐得到的参数。测量了每个组分的质量精确度、灵敏度和分离度。但是针对喷雾的形式、液相色谱流速和样品的热稳定性, 对离子源的条件作了优化。

流动相 A	3 mM 醋酸铵水溶液
流动相 B	甲醇
色谱柱	ZORBAX XDB 2.1 mm $\times$ 50 mm, C-18, 3.5- μm 粒度
流速	0.5 mL/min
进样量	10 μL
质谱	扫描速度 2.5 谱图/秒 50 至 1,100 m/z
负离子模式的参比离子	m/z 113, 1034
Q-TOF 的参数	自动调谐
干燥气	12 L/min 氮气; 温度是 300 $^{\circ}\text{C}$
雾化器压力	50 psi
电喷雾 (-)	3 KV
碰撞电压	275 V

结果与讨论

表 1 显示了六个化合物的质量精确度和分离度。每个化合物的质量精确度优于 3 ppm, 分离度高于 13,500。表 2 为化合物的定量离子和分析结果。定量离子不是分子离子, 而是由碰撞解离产生的碎片离子。碎片是分子离子丢失 “ FCOOH ” 基团的离子($[\text{M}-\text{H}]^- - 64$)。校正曲线的范围是 1 至 250 ppb (也就是 10 pg 至 2.5 ng 的柱上进样量)。1 ppb 的三个标准物得到了极好的信噪比, 结果如图 1 所示, 谱图未经平滑处理。

利用 Q-TOF 对肝脏提取物的三个化合物添加的盲样进行了定量分析。对于三个化合物获得了很好的定量结果。

化合物	测量	真实值
FOUEA	4.0 ppb	5 ppb
FHUEA	2.7 ppb	5 ppb
FDUEA	6.7 ppb	5 ppb

通过与内标化合物比较，肝脏基质样品有离子抑制效应产生。使用带有大气压光电离（APPI）的三重串联四极杆液质联用（LC/QQQ）系统在分析调聚全氟辛基乙醇和全氟磺酰胺方面更有效[6]。

表 1. 六个全氟烷基化合物测得的质量精确度和分离度

	化学式	质量精确度 (ppm)	分离度
FHUEA	$C_8H_2F_{12}O_2$	-0.98	13692
MFHUEA	$[^{13}C]_2C_8H_2F_{12}O_2$	-0.39	13789
FOUEA	$C_{10}H_2F_{16}O_2$	-0.19	14018
MFOUEA	$[^{13}C]_2C_{10}H_2F_{16}O_2$	-2.08	13564
FDUEA	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	-0.62	15399
MFDUEA	$[^{13}C]_2C_{12}H_2F_{20}O_2$	-1.33	14322

表 2. 全氟烷基化合物的定量离子和线性（定量离子是分子离子减去“FCOOH”基团）

	化学式	$[M-H]^-$	定量离子 $([M-H]^- - 64)$	R^2 (1-250 ppb)
FHUEA	$C_8H_2F_{12}O_2$	357	293	0.9992
MFHUEA	$[^{13}C]_2C_8H_2F_{12}O_2$	359	294	—
FOUEA	$C_{10}H_2F_{16}O_2$	457	393	0.9998
MFOUEA	$[^{13}C]_2C_{10}H_2F_{16}O_2$	459	394	—
FDUEA	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	557	493	0.9972
MFDUEA	$[^{13}C]_2C_{12}H_2F_{20}O_2$	559	494	—

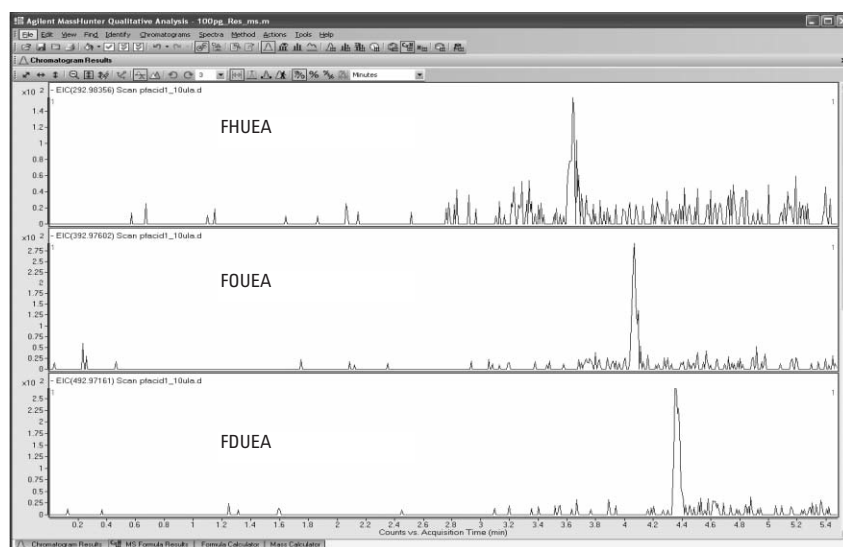


图 1. 1 ppb 全氟烷基标样的定量离子的萃取离子流图（信噪比大于 5，信号未平滑处理）

结论

液相色谱/四极杆-飞行时间质谱(LC/Q-TOF) 的最大的优势是质量精确度、线性动态范围以及信噪比。对于环境应用, 使用 Q-TOF 可以明显降低由于复杂基质而导致的干扰, 从而提高结果的精度。本应用中使用的 Q-TOF 具有优良的质量精确度 (小于 3 ppm) 和高分离度 (> 13,500)。结果表明对于肝脏盲样中的提取物具有优异的定量结果。

参考文献

1. Jim Lau, Chin-Kai Meng, Jennifer Gushue, Mehran Alaee, and Vimal Balakrishnan, "Analyzing Compounds of Environmental Interest Using an LC/Q-TOF – Part 1: Dyes and Pigments," Agilent Technologies publication 5989-9336EN, August 2008.
2. Jim Lau, Chin-Kai Meng, Jennifer Gushue, Mark Hewitt, and Suzanne Batchelor, "Analyzing Compounds of Environmental Interest Using an LC/Q-TOF – Part 3: Imidacloprid and Manool," Agilent Technologies publication 5989-9129EN, August 2008.
3. J. W. Martin, M. M. Smithwick, B. M. Braune, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir, and S. A. Mabury, "Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic," *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 373–380.

4. M. M. Smithwick, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, K. R. Solomon, J. W. Martin, C. Sonne, E. W. Born, R. J. Letcher, and R. Dietz, "Perfluoroalkyl Contaminants in Liver Tissue from East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24, 981–986.
5. M. M. Smithwick, S. A. Mabury, K. R. Solomon, C. Sonne, J. W. Martin, E. W. Born, R. Dietz, A. E. Derocher, R. J. Letcher, T. J. Evans, G. W. Gabrielsen, J. Nagy, I. Stirling, M. K. Taylor, and D. C. G. Muir, "Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*)," *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 5517–5523.
6. S. G. Chu and R. J. Letcher, "Methodological Comparison of the Determination of Fluorotelomer Alcohols and Perfluorinated Sulfonamides in Biotic Samples by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization and -Electrospray Mass Spectrometry," in preparation.

更多信息

要了解有关我们产品和服务的更多信息, 请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料中出现的错误, 以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

©安捷伦科技版权所有, 2008 年

中国印刷
2008 年 8 月 11 日
5989-9132CHCN



Agilent Technologies