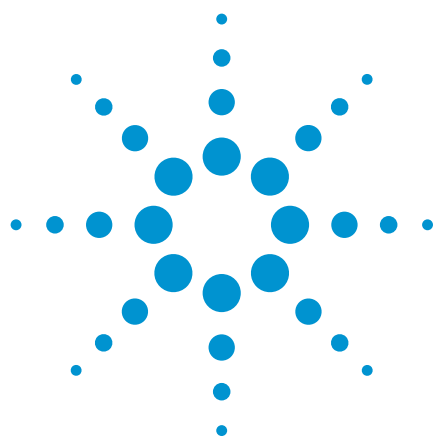




使用 Agilent 7200 系列 GC/Q-TOF 系统对气溶胶颗粒上的半挥发性有机化合物 (SVOC) 进行筛选

应用简报

环境

作者

Tingting Xu 和 Xiang Li
复旦大学
中国上海

Shifen Xu
安捷伦科技(上海)有限公司
中国上海

Kai Chen
安捷伦科技公司
Santa Clara, CA

摘要

气溶胶颗粒上吸附的有机化合物组成能够为气雾剂的空气污染研究提供重要线索。将 Agilent 7200 系列精确质量数 GC/Q-TOF MS 的全采集电子电离 (EI) 模式与 Agilent MassHunter 软件工具相结合, 能够得到一种用于筛选复杂颗粒提取物中多种化合物的非靶向工作流程。使用 EI-MS/MS 功能根据子离子碎片的精确质量数来研究未知化合物的结构。



Agilent Technologies

前言

半挥发性有机化合物 (SVOC) 具有多种分子结构，与气溶胶颗粒的形成及其对健康的影响息息相关 [1,2]。由于人们对微小气溶胶颗粒引起污染的关注度日益增长，且颗粒吸附的有机化合物日益多样化，因此 SVOC 的筛选成为了一项要求日益严格的复杂任务，需要采用高选择性、高灵敏度的非靶向工作流程进行数据分析。

一种使用四极杆飞行时间质谱 (Q-TOF) 分析气溶胶颗粒有机物含量的精确质量数方法提供了更可靠的鉴定结果，并能够同时筛选几乎无限数量的 SVOC。它提供的理想分析工具可用于筛选和确证复杂气溶胶颗粒提取物中的目标化合物及未知化合物。

本应用简报展示了一种使用高分辨率 Agilent 7200 系列 GC/Q-TOF 系统对气溶胶颗粒上吸附的 SVOC 进行非靶向筛选的工作流程。采用通过 NIST 标称质谱库搜索的解卷积质谱图获得化合物匹配结果。利用分子离子或碎片离子的精确质量数确证化合物分子式。GC/Q-TOF 系统的另一个优势是能够在 MS/MS 模式下运行以研究未知化合物的结构。

实验部分

仪器

采用 Agilent 7890B 气相色谱系统与 Agilent 7200A Q-TOF 系统联用开展研究。仪器配置如图 1 所示，仪器条件列于表 1 中。气相色谱运行中启用了保留时间锁定 (RTL) 功能以及安捷伦农药与环境污染物 (P&EP) MRM 数据库 3.0（部件号 9250AA）中包括的恒流柱中反吹筛选方法。

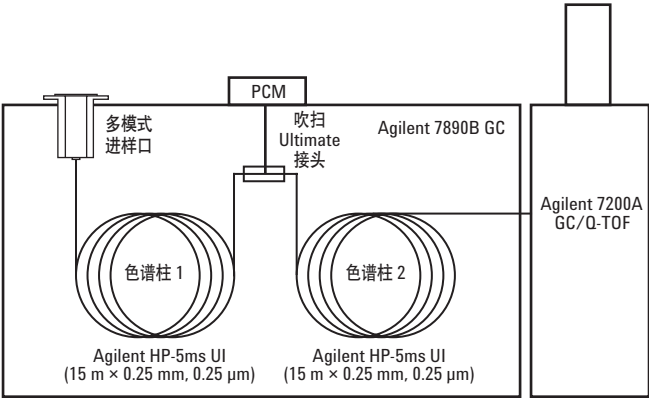


图 1. 显示柱中反吹的 Agilent 7200 GC/Q-TOF 系统配置。将 Agilent 7890B GC 与 Agilent 7200A Q-TOF 进行了联用

表 1. Agilent 7890B 气相色谱与 Agilent 7200A GC/Q-TOF 质谱的仪器条件

气相色谱条件	
色谱柱	Agilent HP-5ms UI 柱, 15 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm (各两根)
载气	氦气
色谱柱 1 流量	1.0 mL/min
色谱柱 2 流量	1.2 mL/min
进样口温度	280 °C
进样模式	不分流
进样量	2 μL
柱温箱升温程序	60 °C 下保持 1 min, 以 40 °C/min 升至 120 °C, 保持 0 min, 以 5 °C/min 升至 310 °C, 保持 10 min
运行时间	50.5 min
反吹	5 min (后运行)
传输线温度	310 °C
Q-TOF MS 条件	
电离模式	EI
离子源温度	300 °C
四极杆温度	180 °C
质量范围	50 - 500 m/z
谱图采集速率	5 Hz, 以棒状图和轮廓图两种模式采集

样品前处理

使用采样器（中国广州）在 300 L/min 的流速下，将气溶胶颗粒 (PM_{2.5}) 采集到石英纤维过滤器 (QFF, Whatman, 5 英寸 × 8 英寸) 上。在采样前后，将 QFF 置于 20 °C 和相对湿度 (RH) 40% 的恒温恒湿洁净室中平衡 24 小时。采用灵敏度达 0.001 mg 的电子微量天平 (Sartorius, IL, US) 测定各个 QFF 上的颗粒质量。用 50 mL 二氯甲烷/己烷 (1:1, v/v) 在 7 °C 下对滤液（一半）索氏提取 48 小时。用过滤器装置对提取物进行过滤。提取物经旋转蒸发器浓缩后，在纯 N₂ 流下进一步浓缩至 2 mL，溶剂替换为正己烷。

数据分析

在数据处理时，使用 Agilent MassHunter 定量分析软件 (B.07.01) 中的未知物分析工具进行色谱峰解卷积，然后通过 NIST 14 质谱库进行对比来鉴定化合物。利用精确质量数信息和 MassHunter 定性分析软件 (B.07.01) 中的精确质量数工具进一步确证解卷积峰的归属。使用分子结构关联 (MSC) 软件进一步研究初步鉴定出的化合物结构。

结果与讨论

色谱峰解卷积和谱库搜索

使用未知物分析软件中的色谱峰解卷积进行数据处理，为找到尽可能多的化合物，将精确质量提取窗口设置为 100 ppm，并将可变保留时间窗口大小因子设置为 50 - 200（图 2）。根据与 NIST 谱库比较得到的匹配因子得分 > 50 的结果鉴别出大约 2600 种化合物，其中包括烷烃类、萘类、酮类、多环芳烃 (PAH)、含氧多环芳烃 (O-PAH)、酯类和杂环化合物。利用分子式生成器和分子式计算工具对通过解卷积找到的每种化合物的归属进行确证。PAH 和 O-PAH 的筛选结果示例如下文所示（图 3 和图 4）。类似的工作流程可应用于筛选其他类别的化合物。

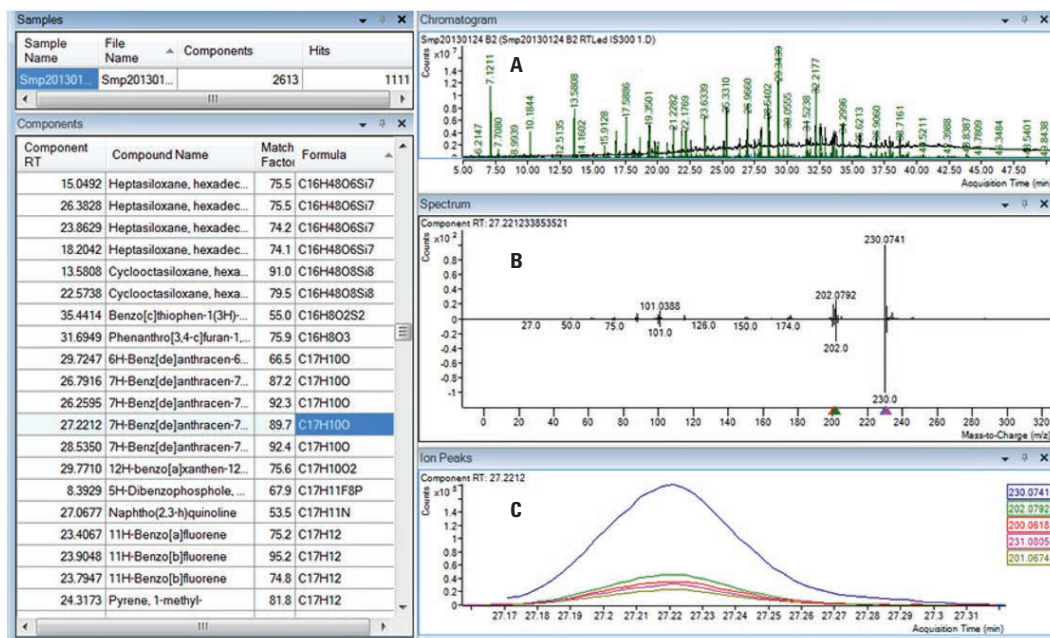


图 2. 用于进行色谱柱解卷积的未知物分析软件。图中显示了总离子流色谱图 (TIC) (A)、组分和谱库匹配谱图的镜像图 (B) 以及组分的叠加提取离子谱图 (EIC) (C)

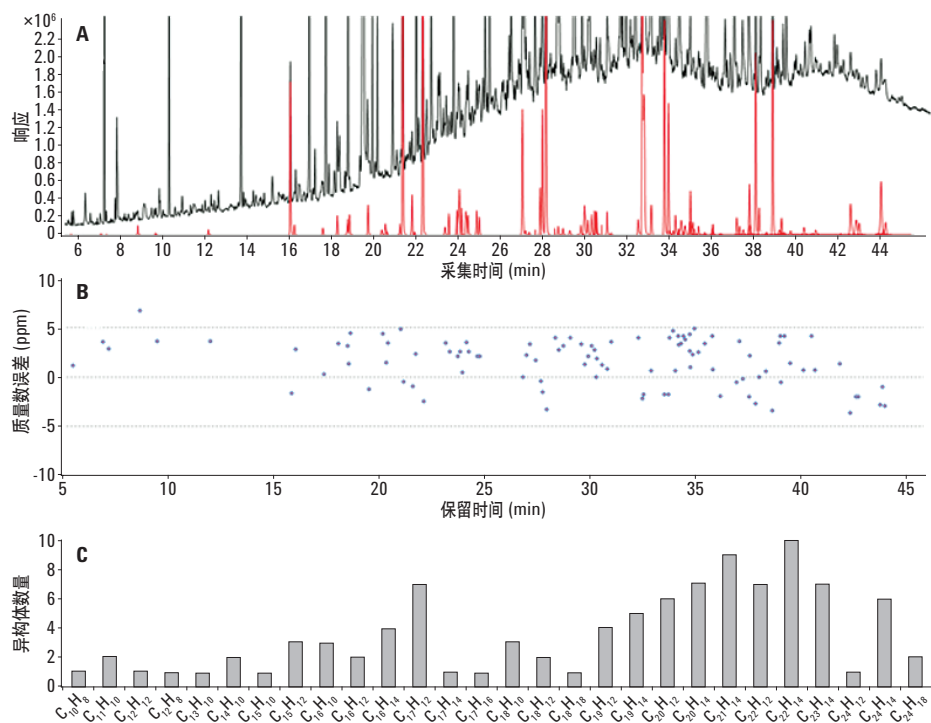


图 3. PAH 的筛选结果。色谱图 (A) 叠加了 TIC (黑色) 和已鉴定 PAH 的组分图谱 (红色)，而通过分子式计算器计算得到的已鉴定 PAH 分子离子的质量数误差显示于图 B 中，分子式分布显示于图 C 中

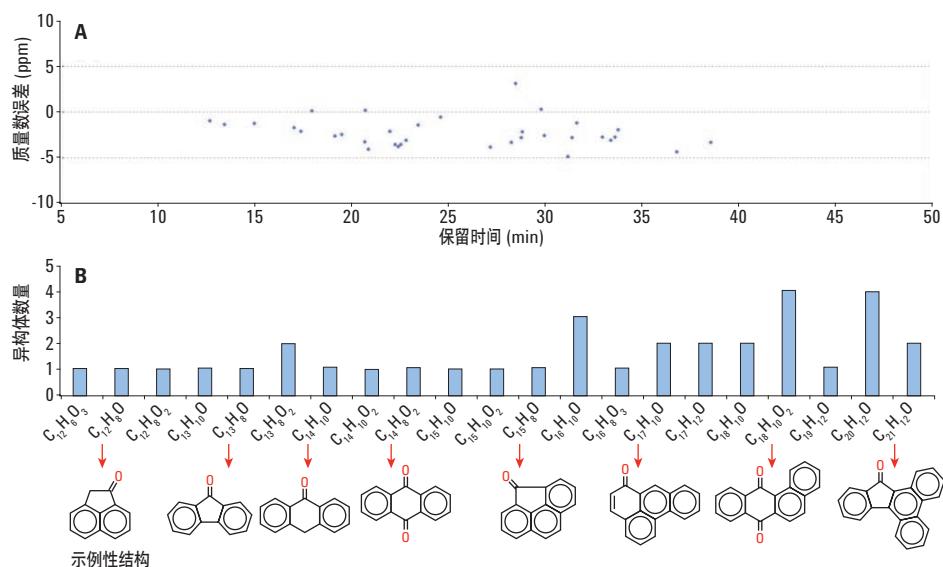


图 4. 利用精确质量数信息确认 O-PAH。使用分子式计算器计算得到的已鉴定 O-PAH 的分子离子质量数误差显示于图 A 中，而分子式分布和示例性结构显示于图 B 中

PAH 和 O-PAH 的鉴定

未知物分析能够鉴定与未分离的复杂混合物共流出的大量 PAH，如图 3 所示。精确质量数信息可用于确证大约 100 种 PAH，质量数误差小于 5 ppm。P&EP MRM 数据库包含若干 PAH 的保留时间 (RT)，利用该数据库可进一步确证匹配结果。数据库与样品之间的 RT 差值均处于 0.03 分钟的窗口内。良好的 RT 匹配结果进一步验证了精确质量数信息可用作确证工具。分子式分布显示气溶胶颗粒的提取物中存在各种 PAH，这些化合物含有 10 - 28 个碳原子。

同样，在气溶胶颗粒的提取物中也鉴定出了 O-PAH，通过精确质量数信息确认了其中 34 种组分。图 4 显示了所有鉴定出的 O-PAH 的质量数误差和分子式分布。一些典型 O-PAH 的结构也显示于图 4 中。

利用 MS/MS 给出未知化合物的结构

色谱峰解卷积能够发现未知化合物，如图 5 所示。NIST 谱库中与这一谱图最接近的匹配结果是蒽并[1,9-cd]吡啶-6(2H)-酮，其分子式为 $C_{14}H_8N_2O$ 。然而，仅仅根据质量准确度即可排除这一初步匹配结果，因为该分子离子的误差达到了 48.62 ppm。这突出体现了 Q-TOF 获得的精确质量数据相对于单位质量仪器获得数据的优势。

使用精确质量数信息给出了该未知化合物的分子式 $C_{15}H_8O_2$ ，其质量数误差为 2.83 ppm。然而，采用该分子式在 NIST 质谱库中未能找到任何化合物。7200 GC/Q-TOF 的另一优势在于能够执行精确质量 MS/MS 分析，该分析对于未知物的结构解析非常有价值。

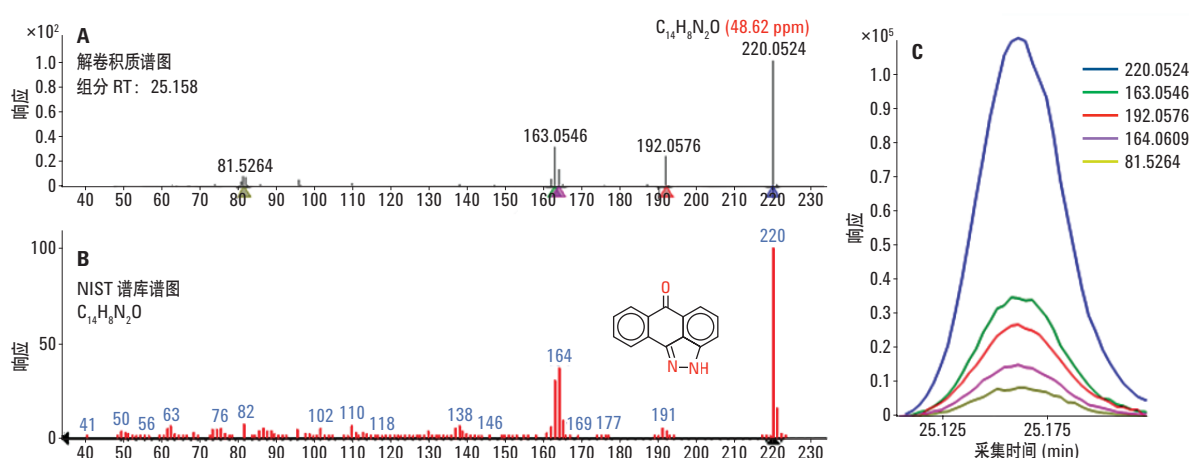


图 5. 未知化合物与初步 NIST 谱库匹配化合物之间的质谱图比较 (A,B)。解卷积离子的共流出曲线 (C) 确认它们全部属于同一组分。然而，仅仅根据质量准确度即可排除该化合物，因为其分子离子的误差达到了 48.62 ppm

图 6 显示了使用 MS/MS 模式通过精确质量碎片得出该未知化合物结构的工作流程。利用分子式生成器工具可为分子和主要碎片离子分配准确的经验式。为了给出该未知化合物的结构，将谱图作为 CEF 文件导入分子结构关联 (MSC) 软件，MSC 将搜索

ChemSpider 数据库以查找所有的结构异构体。虽然这种确证并不是完全明晰的，但它还是提供了对初步鉴定的 O-PAH 的进一步验证。图 7 示出了根据 MSC 软件中所列的碎片给出的碎裂途径。

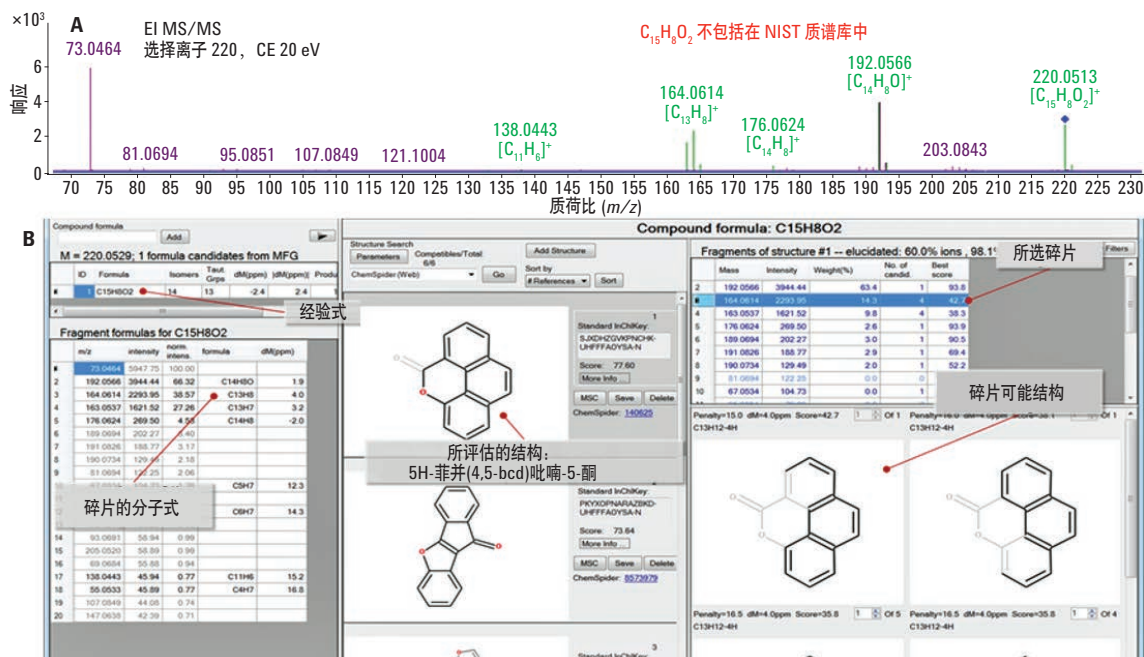


图 6. 使用分子式生成工具由 MS/MS 谱图生成的经验式 (A), 以及使用 MSC 软件对经验式为 $C_{15}H_8O_2$ 的化合物的结构解析结果 (B)。根据相对于所提出的分子式的质量误差, 以及需要断裂多少化学键来生成所给出的分子式的得分对每个单独的碎片离子进行了排序

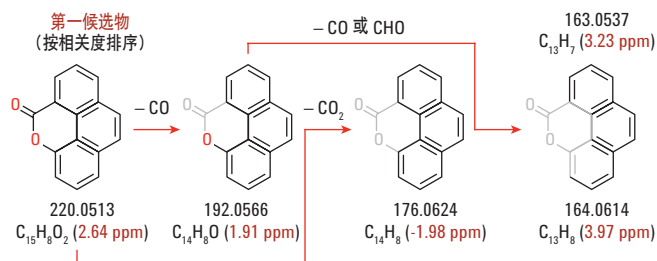


图 7. 根据 MSC 软件中所列碎片得到的 $C_{15}H_8O_2$ 候选物的碎裂途径

结论

利用 Agilent 7200 GC/Q-TOF 的多种功能（如精确质量数信息、全谱模式下的高灵敏度和 MS/MS 功能）可大大改善对气溶胶颗粒上吸附的 SVOC 化合物的研究。使用 Agilent MassHunter 软件的解卷积、自动碎片分子式标注和结构解析等功能得到了用于 SVOC 筛选的非靶向方法。通过谱库搜索进行的化合物确证和针对未知化合物的结构建议也是重要的研究工具。

参考文献

1. U. Pöschl. "Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects" *Angew Chem. Int.*, Ed. **44**, 7520-7540 (2005)
2. L.B. Liu, *et al.* "Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review" *J. Environ. Sci. (China)*, **19**, 1-11 (2007)

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016
2016 年 2 月 9 日，中国出版
5991-5899CHCN



Agilent Technologies