

Screening di composti organici semivolatili (SVOC) su particelle di aerosol con il sistema GC/Q-TOF Agilent Serie 7200

Nota applicativa

Ambiente

Autori

Tingting Xu e Xiang Li
Fudan University
Shanghai, Cina

Shifen Xu
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
Shanghai, Cina

Kai Chen
Agilent Technologies Inc.
Santa Clara, CA

Abstract

La composizione dei composti organici adsorbiti su particelle in aerosol può fornire indizi importanti nell'ambito degli studi di inquinamento dell'aria basati su aerosol. La modalità di ionizzazione elettronica (EI) full spectrum del sistema MS GC/Q-TOF Accurate Mass Agilent Serie 7200, abbinata agli strumenti software MassHunter Agilent, ha permesso di utilizzare un approccio al lavoro non mirato per lo screening di un'ampia gamma di composti in un estratto complesso di particelle. La funzionalità EI-MS/MS è stata impiegata per gli studi strutturali su composti incogniti in base alla massa accurata misurata dei frammenti degli ioni prodotto.



Agilent Technologies

Introduzione

I composti organici semivolatili (SVOC) presentano un'ampia varietà di strutture molecolari e sono correlati alla formazione e agli effetti sulla salute delle particelle di aerosol [1,2]. In seguito al sempre maggiore interesse nel campo dell'inquinamento da particelle di aerosol fine e alla crescente eterogeneità dei composti organici adsorbiti, lo screening dei composti organici semivolatili è un'attività sempre più laboriosa e complessa che richiede selettività e sensibilità superiori, oltre a una procedura di lavoro non mirata per l'analisi dei dati.

Un approccio basato sulla massa accurata misurata con l'analisi del contenuto organico delle particelle di aerosol tramite la spettrometria di massa a quadrupolo time-of-flight (Q-TOF) migliora l'affidabilità dell'identificazione e permette lo screening simultaneo di un numero pressoché illimitato di composti organici semivolatili. Questo approccio, inoltre, mette a disposizione uno strumento analitico ideale per lo screening e la conferma di composti target e incogniti in estratti complessi di particelle di aerosol.

In questa nota applicativa è illustrato un approccio non mirato per lo screening di composti organici semivolatili assorbiti su particelle di aerosol tramite l'uso di un sistema GC/Q-TOF Agilent Serie 7200 ad alta risoluzione. L'identificazione dei composti è stata ottenuta mediante deconvoluzione degli spettri di massa e confronto con le librerie di spettri di massa NIST. La massa accurata misurata dello ione molecolare o degli ioni frammento è stata utilizzata per la conferma della formula dei composti. Un ulteriore vantaggio è rappresentato dalla possibilità di far funzionare il sistema GC/Q-TOF in modalità MS/MS per eseguire studi strutturali su composti incogniti.

Condizioni sperimentali

Strumenti

Lo studio è stato condotto utilizzando un gascromatografo Agilent 7890B accoppiato a un sistema Q-TOF Agilent 7200A. La configurazione degli strumenti è mostrata in Figura 1 e le condizioni strumentali sono riportate in Tabella 1. Nella funzionalità del GC è stato attivato il sistema di blocco del tempo di ritenzione (RTL) a flusso costante con backflush a metà colonna, incluso nel database MRM 3.0 Agilent per pesticidi e inquinanti ambientali (P&EP; codice 9250AA).

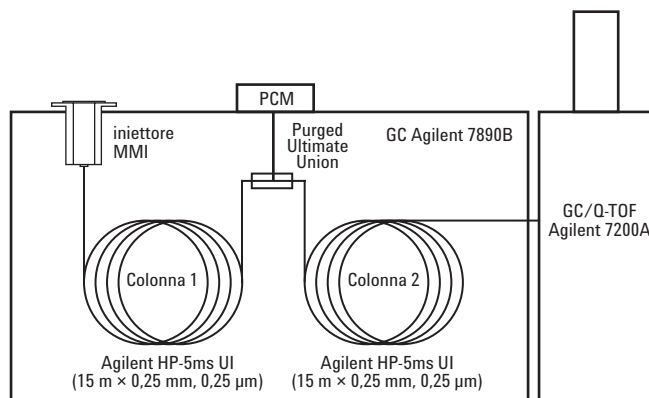


Figura 1. Configurazione del sistema GC/Q-TOF Agilent 7200: è illustrato il backflush a metà colonna. Il gascromatografo Agilent 7890B è stato accoppiato al sistema Q-TOF Agilent 7200A.

Tabella 1. Condizioni del gascromatografo Agilent 7890B e dello spettrometro di massa GC/Q-TOF Agilent 7200A

Condizioni GC

Colonne	Agilent HP-5ms UI, 15 m × 0,25 mm, film da 0,25 µm (due ciascuna)
Gas di trasporto	Elio
Flusso nella colonna 1	1,0 mL/min
Flusso nella colonna 2	1,2 mL/min
Temperatura dell'iniettore	280 °C
Modalità di iniezione	Splitless
Volume di iniezione	2 µL
Programma di temperatura del forno	60 °C per 1 minuto, 40 °C/min fino a 120 °C, 0 minuti, 5 °C/min fino a 310 °C, 10 minuti
Tempo di analisi	50,5 minuti
Backflush	5 minuti (post-analisi)
Temperatura transfer line	310 °C

Condizioni del sistema MS Q-TOF

Modalità di ionizzazione	EI
Temperatura sorgente	300 °C
Temperatura quadrupolo	180 °C
Intervallo di massa	Da 50 a 500 m/z
Velocità di acquisizione spettrale	5 Hz, sia in modalità centroide sia in modalità profile

Preparazione del campione

Particelle di aerosol (PM_{2,5}) sono state raccolte su filtri in fibra di quarzo (QFF, Whatman, 5 pollici × 8 pollici) utilizzando campionatori (Guangzhou, Cina) a una velocità di flusso pari a 300 L/min. I filtri QFF sono stati equilibrati a 20 °C e 40% di umidità relativa (RH) in una camera bianca a temperatura e umidità controllate per 24 ore prima e dopo il campionamento. La massa di particelle su ciascun filtro QFF è stata determinata tramite microbilancia elettronica (Sartorius, IL, USA) avente una sensibilità pari a 0,001 mg. L'estrazione del filtro (metà) tramite Soxhlet è stata eseguita con 50 mL di una miscela diclorometano/esano (1:1, v/v) a 70 °C per 48 ore. L'estratto è stato filtrato con un dispositivo di filtrazione. Una volta eseguita la concentrazione mediante evaporatore rotante, l'estratto è stato ulteriormente concentrato fino a 2 mL sotto flusso di N₂ puro, sostituendo il solvente con *n*-esano.

Analisi dei dati

L'elaborazione dei dati è stata eseguita tramite deconvoluzione dei picchi cromatografici con lo strumento Unknowns Analysis del software di analisi quantitativa MassHunter Agilent (B.07.01), seguita da identificazione dei composti per confronto con le librerie di spettri di massa NIST 14. Le identità dei picchi deconvolti possono essere ulteriormente confermate utilizzando le informazioni in massa accurata e gli strumenti di massa accurata misurata del software di analisi qualitativa MassHunter (B.07.01).

Il software Molecular Structure Correlator (MSC) è stato utilizzato per eseguire ulteriori studi strutturali sui composti identificati ipoteticamente.

Risultati e discussione

Deconvoluzione dei picchi cromatografici e ricerca nella libreria

L'elaborazione dei dati è stata eseguita tramite deconvoluzione dei picchi cromatografici nel software Unknowns Analysis con un'impostazione pari a 100 parti per milione (ppm) della finestra di estrazione in massa accurata misurata e un fattore dimensionale della finestra del tempo di ritenzione variabile tra 50 e 200 per individuare il massimo numero di componenti (Figura 2). Il confronto con la libreria NIST con un punteggio del fattore di corrispondenza > 50 ha permesso di identificare circa 2600 componenti tra cui alcani, opani, chetoni, idrocarburi aromatici policiclici (IPA), idrocarburi aromatici policiclici ossigenati (O-IPA), esteri e composti eterociclici. Per confermare l'identità di ciascun composto individuato tramite deconvoluzione sono state utilizzate le funzioni Molecular Formula Generator e Formula Calculator. I risultati dello screening di IPA e O-IPA sono mostrati nel seguito a titolo di esempio (Figura 3 e Figura 4). Un approccio al lavoro analogo può essere adottato per lo screening di altri gruppi chimici.

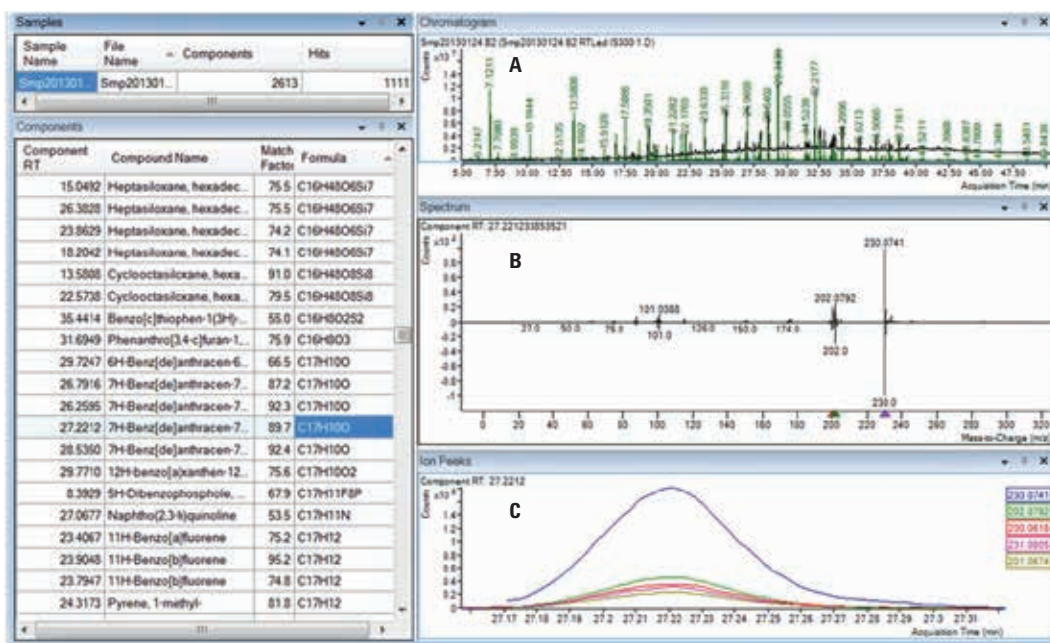


Figura 2. Il software Unknowns Analysis è stato utilizzato per eseguire la deconvoluzione del cromatogramma. Sono mostrati il cromatogramma ionico totale (TIC) (A), il grafico speculare degli spettri del componente e della corrispondenza in libreria (B) e i cromatogrammi sovrapposti degli ioni estratti (EIC) del componente (C).

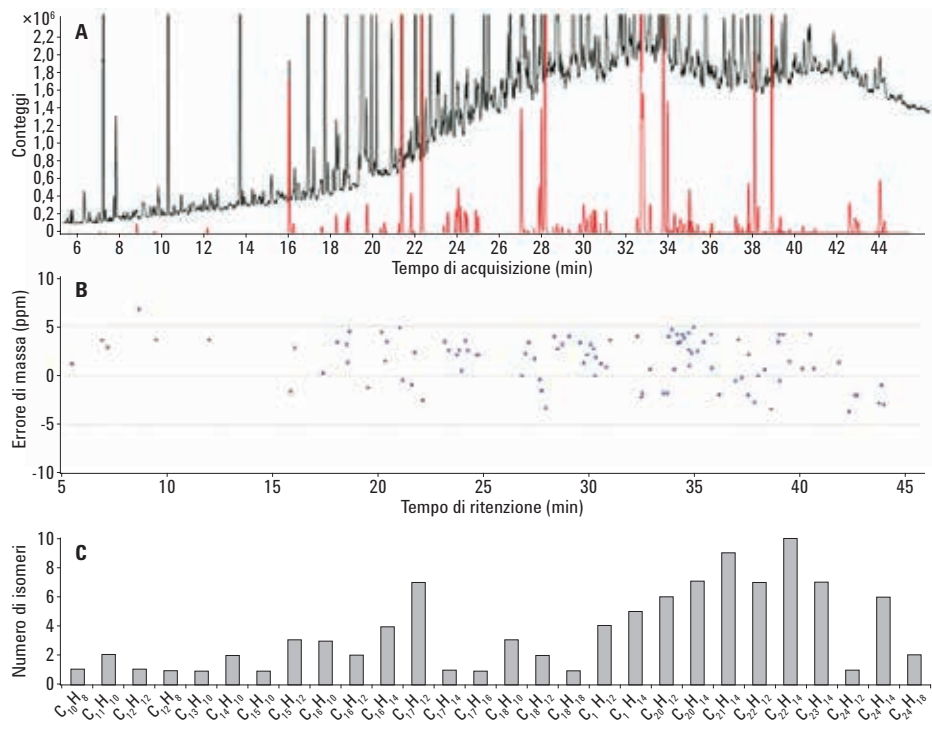


Figura 3. Risultati dello screening degli IPA. Nel cromatogramma (A) sono sovrapposti i TIC (in nero) e i profili dei componenti degli IPA identificati (in rosso), mentre nel riquadro B sono mostrati gli errori di massa (calcolati da Formula Calculator) degli ioni molecolari degli IPA identificati; infine, la distribuzione delle formule è riportata in C.

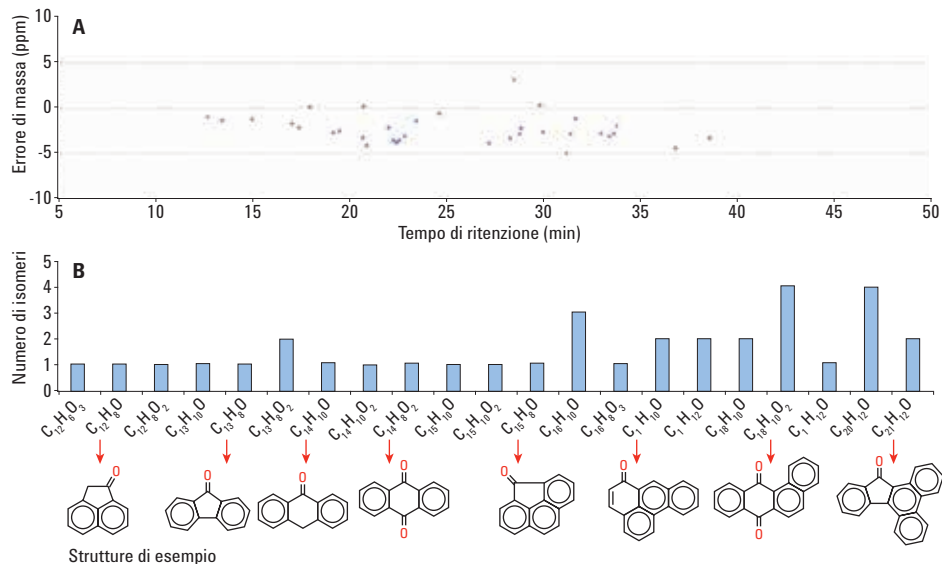


Figura 4. Conferma di O-IPA tramite informazioni in massa accurata. Nel riquadro A sono mostrati gli errori di massa (calcolati da Formula Calculator) degli ioni molecolari degli O-IPA identificati, mentre distribuzione delle formule e strutture di esempio sono riportati in B.

Identificazione di IPA e O-IPA

Il software Unknowns Analysis ha identificato un alto numero di IPA che coeluvano nella miscela complessa non risolta, come mostrato in Figura 3. Le informazioni in massa accurata sono state utilizzate per confermare circa 100 IPA, con errori di massa inferiori a 5 ppm. Il database MRM P&EP contiene i tempi di ritenzione (RT) per molte delle specie IPA ed è stato utilizzato per confermare ulteriormente le corrispondenze. Tutte le differenze RT tra database e campione rientrano in un intervallo di 0,03 minuti. La bontà della corrispondenza RT è un'ulteriore prova della validità dell'uso delle informazioni in massa accurata come strumento di conferma. La distribuzione delle formule, con numeri di atomi di carbonio compresi tra 10 e 28, evidenzia un ampio spettro di PAH nell'estratto di particelle di aerosol.

In maniera analoga, nell'estratto di particelle di aerosol sono stati identificati anche O-IPA: 34 componenti sono stati confermati tramite informazioni in massa accurata. In Figura 4 sono riportati gli errori di massa e la distribuzione delle formule di tutti gli O-IPA identificati. In Figura 4 sono visualizzate anche le strutture di alcuni O-IPA tipici.

Struttura di un composto incognito proposta tramite MS/MS

La deconvoluzione dei picchi cromatografici ha rivelato la presenza di composti incogniti, come mostrato in Figura 5. La corrispondenza migliore per lo spettro in questione nella libreria NIST è la specie antra[1,9-cd]pirazol-6(2H)-one, avente formula bruta $C_{14}H_8N_2O$. Questa presunta corrispondenza, tuttavia, poteva essere facilmente scartata in considerazione della sola accuratezza di massa, poiché l'errore sullo ione molecolare è pari a 48,62 ppm. Ciò evidenzia il vantaggio del ricorso a dati di massa accurata ottenuti da un sistema Q-TOF rispetto a uno strumento con risoluzione di massa unitaria.

Utilizzando le informazioni in massa accurata è stato possibile proporre per il composto incognito la formula $C_{15}H_8O_2$, con un errore di massa pari a 2,83 ppm. Nella libreria MS NIST, tuttavia, non è stato possibile individuare alcun composto avente la formula proposta. Uno degli altri vantaggi del sistema GC/Q-TOF 7200 è rappresentato dalla possibilità di eseguire esperimenti MS/MS in massa accurata, preziosi per l'identificazione strutturale di sostanze incognite.

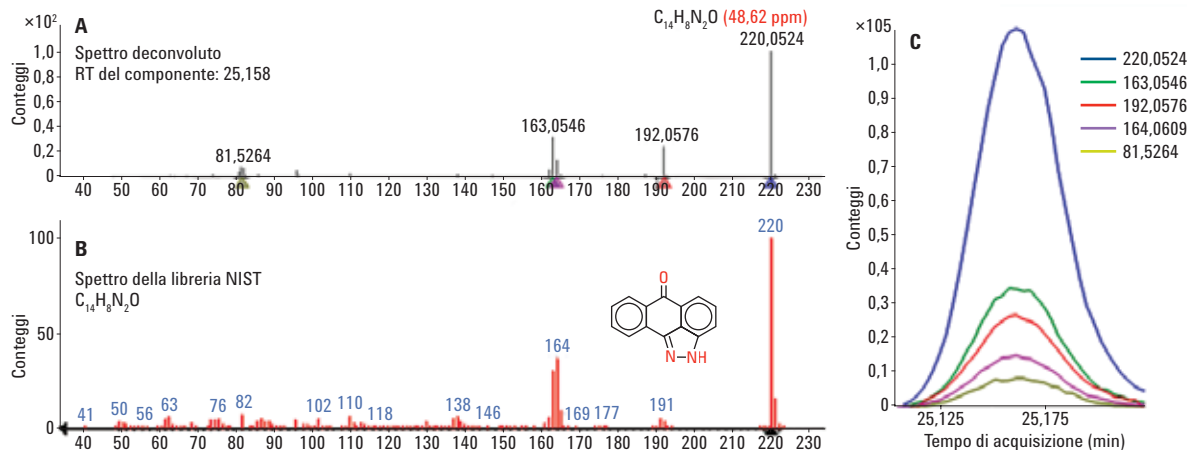


Figura 5. Confronto dello spettro di massa tra un composto incognito e un'ipotetica corrispondenza nella libreria NIST (A, B). I profili di coeluzione degli ioni deconvoluti (C) confermano che appartengono tutti allo stesso componente. Questo composto, tuttavia, può essere facilmente scartato in considerazione della sola accuratezza di massa, poiché l'errore sullo ione molecolare è pari a 48,62 ppm.

In Figura 6 è mostrato il flusso di lavoro basato sulla modalità MS/MS con frammenti di massa accurata per proporre la struttura di questo composto incognito. Lo strumento Formula Generator è stato utilizzato per assegnare una formula empirica accurata allo ione molecolare e ai principali ioni frammento. Per proporre la struttura del composto incognito, lo spettro è stato importato nel software Molecular Structure

Correlator (MSC) come file CEF; MSC ha quindi eseguito una ricerca nel database ChemSpider per individuare tutti i possibili isomeri strutturali. Sebbene questo tipo di conferma non sia del tutto inequivocabile, fornisce un'ulteriore validazione dell'identificazione ipotetica della specifica specie O-PAH. In Figura 7 è illustrata una via di frammentazione proposta in base ai frammenti elencati nel software MSC.

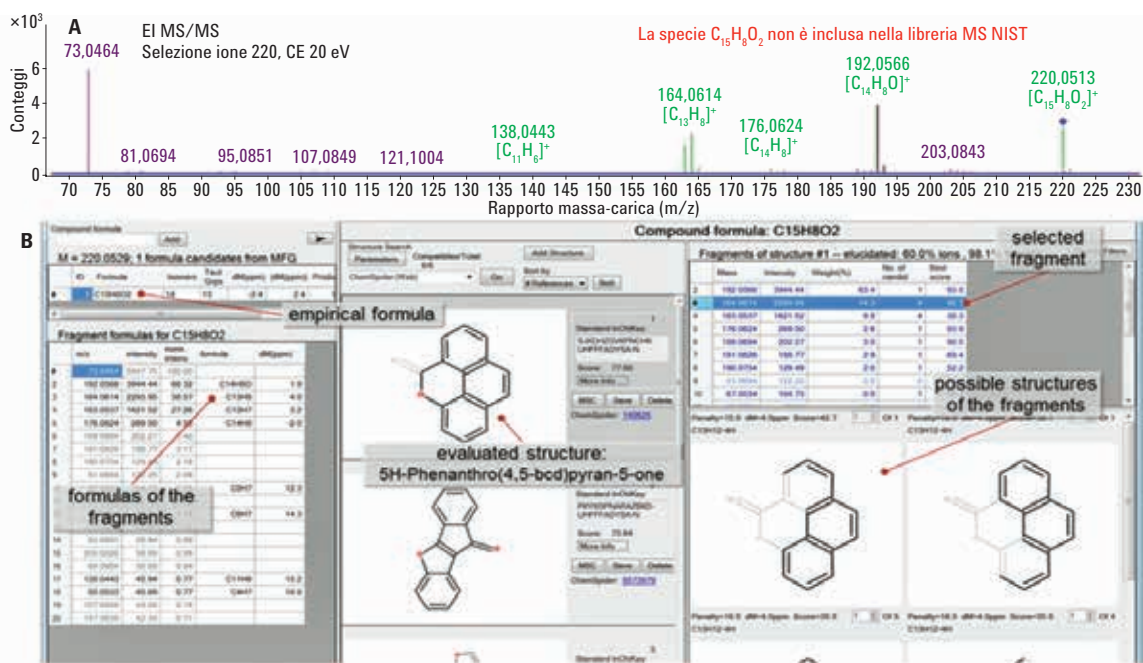


Figura 6. Formule empiriche generate a partire da uno spettro MS/MS utilizzando lo strumento Formula Generator (A) e risultati dell'identificazione strutturale del composto avente formula empirica C₁₅H₈O₂ utilizzando il software MSC (B). Ciascuno ione frammento singolo è classificato in base all'errore di massa corrispondente alla formula proposta, unitamente a una penalità basata sul numero di legami da rompere per generare la formula proposta.

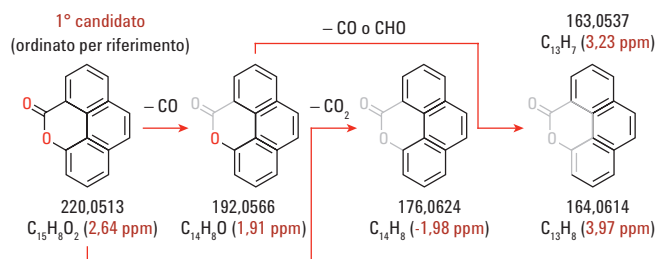


Figura 7. Via di frammentazione della specie candidata C₁₅H₈O₂ basata sui frammenti elencati nel software MSC.

Conclusioni

È possibile migliorare significativamente gli studi sui composti SVOC assorbiti su particelle di aerosol ricorrendo alle varie funzioni del sistema GC/Q-TOF Agilent 7200, quali le informazioni in massa accurata, l'alta sensibilità nella modalità full spectrum e le funzionalità MS/MS. L'uso di funzionalità del software MassHunter Agilent quali la deconvoluzione, l'annotazione automatica della formula dei frammenti e l'identificazione strutturale ha permesso di adottare un approccio non mirato allo screening dei composti organici semivolatili. Altri utili strumenti di indagine sono la conferma dei composti tramite ricerche nelle librerie e le strutture suggerite per i composti incogniti.

Bibliografia

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. (Cina)*, **19**, 1-11 (2007).

Ulteriori informazioni

Questi dati rappresentano i risultati tipici. Per ulteriori informazioni sui nostri prodotti e servizi, visitare il nostro sito web all'indirizzo www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Agilent non può essere ritenuta responsabile per errori contenuti nella presente pubblicazione o per danni accidentali o consequenziali derivanti dalla fornitura, dalle prestazioni o dall'utilizzo del presente materiale.

Le informazioni, descrizioni e specifiche fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc., 2016
Stampato negli Stati Uniti
9 febbraio 2016
5991-5899ITE



Agilent Technologies