

利用新型高分辨率 GC/Q-TOF 分析 消防员保护设备的燃烧副产物

应用简报

作者

Christiane Hoppe-Jones¹、Shawn Beitel¹、Sofia Nieto²、Nathan Eno²、Craig Marvin³ 和 Shane Snyder¹

¹ 亚利桑那大学化学与环境工程系，
Tucson, AZ

² 安捷伦科技有限公司，
Santa Clara, CA

³ 安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE

前言

癌症是造成消防行业中发病和死亡的一个主要病因 [1,2]。在火场中，消防员暴露于烟雾和高浓度有机化学物中，例如来自家具、地毯等的阻燃剂及其燃烧副产物。使用全谱采集模式下的高分辨率质谱对复杂基质中的环境污染物进行非目标分析具有很大优势，鉴定痕量化合物时尤其如此。为鉴定多环芳烃 (PAH)、多溴联苯醚 (PBDE) 等燃烧产物，我们采用了新型的高分辨率 Agilent 7250 GC/Q-TOF。



Agilent Technologies

实验部分

样品采集和萃取方法

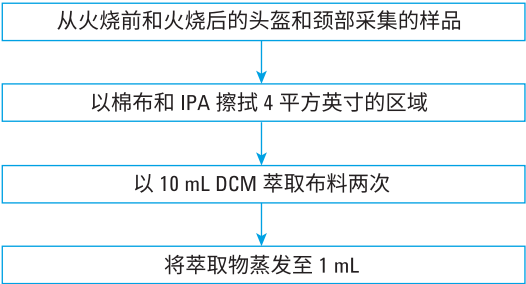


图 2. 样品采集和萃取工作流程

分析

将 Agilent 7890B GC 系统与配备低能量 EI 离子源的新型高分辨率 (m/z 272 处为 25000) Agilent 7250 GC/Q-TOF 联用进行 GC/MS 分析。

表 1 列出了仪器参数。

表 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 分析的仪器参数

参数	值
色谱柱	Agilent DB-5MS, 0.25 mm × 30 m, 0.25 μm
进样量	1 μL
进样模式	不分流进样
分流/不分流进样口温度	280 °C
柱温箱升温程序	50 °C 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升至 300 °C, 保持 7 min
载气	氮气, 1.5 mL/min, 恒流
传输线温度	300 °C
电离模式	标准 EI 为 70 eV 低能量 EI 为 15 eV 和 12 eV
离子源温度, 70 eV/15 eV 及以下	240 °C/200 °C
四极杆温度	150 °C
质量数范围	50-1200 m/z
谱图采集速率	5 Hz

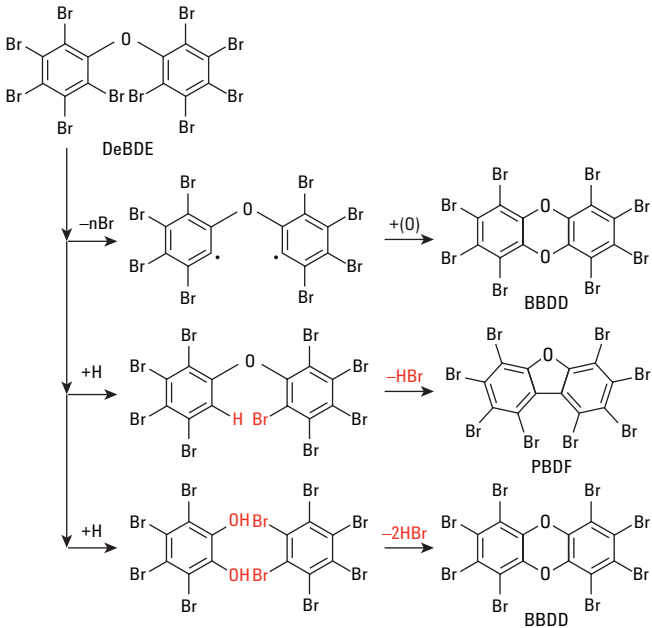


图 1. PBDE 的分解以及二恶英和呋喃结构的形成

数据分析

利用 7250 精确质量数高分辨率 GC/Q-TOF 系统采集数据。首先，利用未知物分析软件 B.08.00 中的特征检测算法 SureMass 对数据进行处理。利用 NIST14 EI 谱库进行谱图比较，完成初步化合物鉴定，若可能，再通过保留指数 (RI) 匹配对鉴定结果进行确认 (图 3)。根据未知物分

析软件的结果在 Agilent MassHunter 定量分析软件 B.08.00 中创建定量方法，以对 PAH 和 PAH 类化合物进行半定量分析 (图 4)。在低电子能量化合物谱图的帮助下，鉴定了 PBDE 和未知溴化物的分子离子。利用 MassHunter 定性分析软件 B.08.00 的分子式生成器 (MFG) 来评估整个同位素离子簇的 m/z 、同位素丰度和同位素比，从而对分子离子进行确认。

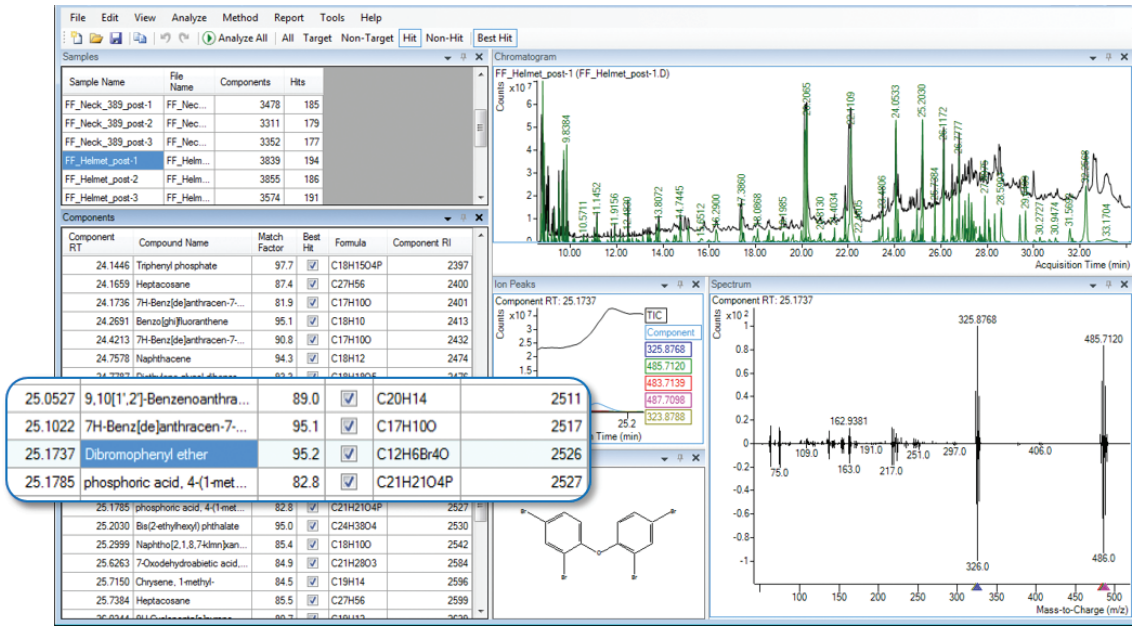


图 3. 未知物分析软件 B.08.00 及利用 NIST14 的谱图比较

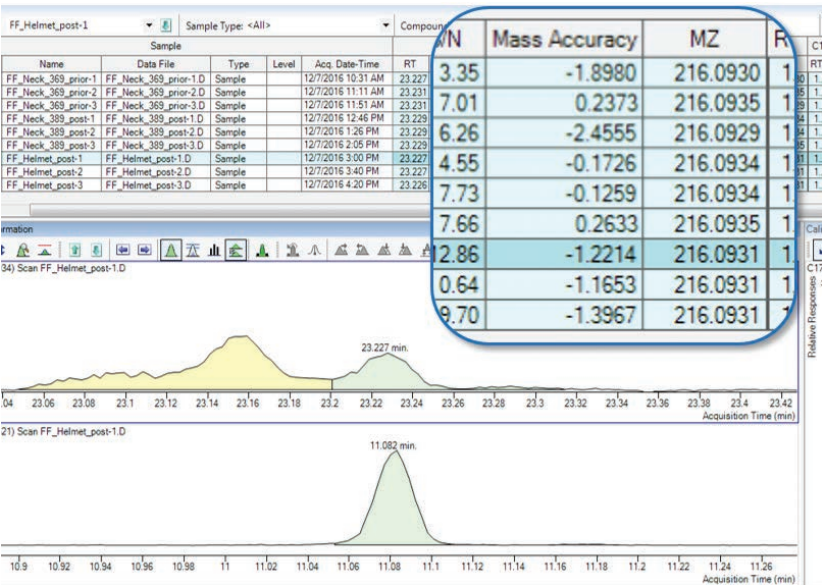


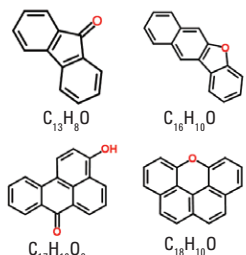
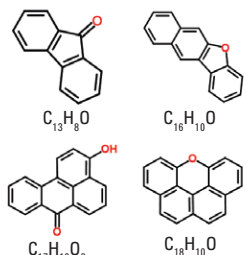
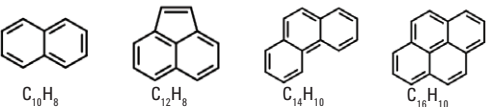
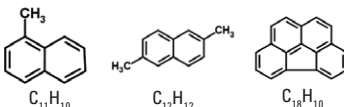
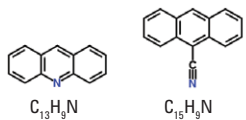
图 4. 利用 Agilent MassHunter 定量软件 B.08 对 PAH 进行的定量分析

结果与讨论

PAH 鉴定

对所有火烧后样品中的 PAH 进行了鉴定。在火烧后头盔中鉴定出 50 多种 PAH。通过保留指数对采用 NIST14 鉴定出的管制 PAH 进行确认。表 2 总结了火烧后头盔中鉴定出的 PAH 和 PAH 类化合物的示例。

表 2. 鉴定出的 PAH 的组合表 注：多数 PAH 和 PAH 类分子式均鉴定出多种异构体

化合物/分子式	m/z	平均质量数误差 (ppm)	化合物/分子式	m/z	平均质量数误差 (ppm)	化合物/分子式	m/z	平均质量数误差 (ppm)
管制 PAH			其他 PAH			含氧 PAH		
萘 [C ₁₀ H ₈]	128.0626	1.01	C ₁₀ H ₁₂	132.0934	0.91	C ₁₃ H ₈ O	180.057	0.90
蒽 [C ₁₂ H ₈]	152.0626	0.82	C ₁₁ H ₁₄	146.109	1.07	C ₁₆ H ₁₀ O	218.0726	1.47
芘 [C ₁₂ H ₁₀]	154.07825	0.35	C ₁₁ H ₁₀	142.0777	0.55	C ₁₇ H ₁₀ O	230.0726	1.99
芴 [C ₁₃ H ₁₀]	166.07825	1.15	C ₁₂ H ₁₆	160.1247	1.22	C ₁₇ H ₁₀ O ₂	246.0675	1.27
菲 [C ₁₄ H ₁₀]	178.07825	1.25	C ₁₂ H ₁₂	156.0934	1.07	C ₁₈ H ₁₀ O	242.0726	2.03
蒽 [C ₁₄ H ₁₀]	178.07825	0.96	C ₁₃ H ₁₂	168.0934	1.14	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	258.0675	1.15
荧蒽 [C ₁₆ H ₁₀]	202.07825	1.06	C ₁₄ H ₁₄	182.109	0.59	C ₂₀ H ₁₂ O	268.0883	1.68
芘 [C ₁₆ H ₁₀]	202.07825	1.51	C ₁₅ H ₁₂	192.0934	0.53			
苯并[a]蒽 [C ₁₈ H ₁₂]	228.0939	1.27	C ₁₅ H ₁₀	190.0777	2.57			
䓞 [C ₁₈ H ₁₂]	228.0939	1.07	C ₁₈ H ₂₂	238.1716	1.07			
苯并[b]荧蒽 [C ₂₀ H ₁₂]	252.0939	1.81	C ₁₈ H ₁₈	234.1403	1.04			
苯并[k]荧蒽 [C ₂₀ H ₁₂]	252.0939	2.23	C ₁₇ H ₁₂	216.0934	0.87			
苯并[a]芘 [C ₂₀ H ₁₂]	252.0939	1.79	C ₁₈ H ₁₀	226.0777	0.92			
茚并[1,2,3-cd]芘 [C ₂₂ H ₁₂]	276.0939	1.65	C ₂₀ H ₁₄	254.109	1.05			
二苯并[a,h]蒽 [C ₂₂ H ₁₄]	278.10955	1.55	C ₁₉ H ₁₄	242.109	0.58			
苯并[ghi]䓞 [C ₂₂ H ₁₂]	276.0939	1.73	C ₁₉ H ₁₂	240.0934	2.17	化合物/ 分子式	m/z	平均质量数误差 (ppm)
	C ₂₂ H ₁₄	278.10955	0.91	含氮 PAH				
	C ₂₄ H ₁₈	306.1403	1.67					
	C ₂₂ H ₁₂	276.0939	2.25					
								
C ₁₃ H ₉ N		179.073	1.24					
C ₁₂ H ₉ N		167.073	1.55					
C ₁₅ H ₉ N		203.073	1.52					
C ₁₇ H ₁₁ N	229.0886	0.63						
C ₁₉ H ₁₁ N	253.0886	1.08						

所鉴定分子式的可能结构如表 2 所示。这些化合物与 Fernando 等人 [3] 在火灾后空气中以及消防员皮肤上检测到的 FAH 相似。

根据相对丰度得知，荧蒽、芘和分子量较大的 PAH 是火烧后头盔中检测到的主要 PAH。图 5 展示了火烧后头盔中鉴定出的 PAH 和 PAH 类化合物的丰度。

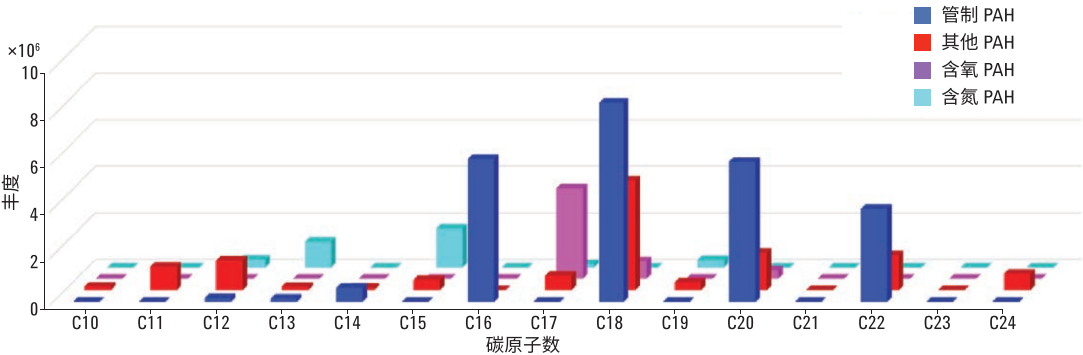


图 5. 火烧后头盔擦拭物中的 PAH 和 PAH 类化合物

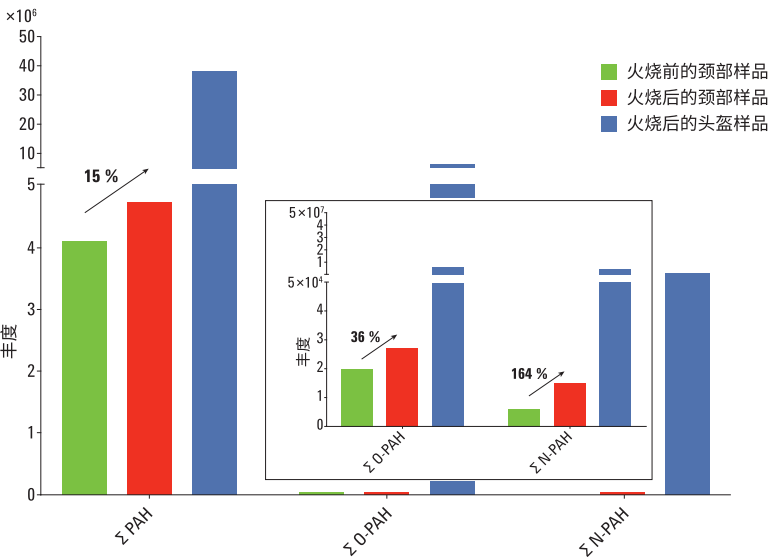


图 6. 火烧前和火烧后擦拭物中鉴定出的总 PAH

图 6 显示了所有样品中 PAH、含氧 PAH 及含氮 PAH 的总量。火烧后头盔上的 PAH 超过了其在皮肤上的浓度。火烧后皮肤样品中的所有 PAH 均表现出较高浓度。

溴化物

仅在火烧后样品中检测到了溴化物，说明它们来自烟雾暴露。

在火烧后的头盔和颈部检测到了三溴二苯醚、四溴二苯醚、五溴二苯醚和六溴二苯醚异构体，这些物质均由含阻燃剂的材料燃烧后产生。表 3 总结了相对丰度。采用天然标样验证了保留时间。

其他含溴化合物仅在火烧后的头盔上检出，未在颈部检出。这些都是可能的 PBDE 燃烧副产物（如 C₆H₄Br₂O）和溴化 PAH（如 C₁₆H₉Br）。图 7 和图 8 给出了不同电子能量下一些溴化物的质谱图。低电子能量有助于实现未知化合物分子离子的鉴定。

表 3. 火烧后样品中鉴定出的 PBDE 及其他溴化物列表

分子式	m/z	质量数误差 (ppm)*	分离能力	MFG 得分	验证的标样	保留时间 (min)	颈部：火烧前，丰度%	颈部：火烧后，丰度%	头盔：火烧后，丰度%
C ₆ H ₄ Br ₂ O	249.8623	1.7	27336	98.34		13.15	未检出	未检出	15.26
C ₁₄ H ₂₁ BrO	284.077	0.92	26911	90.92		16.409	未检出	未检出	31.17
C ₇ H ₈ Br ₂ N ₂	277.9049	0.22	27495	88.15		19.891	未检出	未检出	5.72
C ₇ H ₆ Br ₂ N ₂ O	291.8841	0.99	26072	90.08		20.832	未检出	未检出	13.84
C ₁₀ H ₈ BrN ₂	235.9944	1.27	27136	97.41		21.122	未检出	未检出	1.53
C ₁₆ H ₈ Br	279.9882	1.69	26187	98.71		24.609	未检出	未检出	4.39
C ₁₅ H ₁₄ Br ₂ O ₂	383.9355	0.25	29880	95.36		25.88	未检出	未检出	0.32
C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	403.8047	0.45	31609	90.67	三溴二苯醚	22.687	未检出	1.1	0.29
		0.23	29157	96.13		23.063	未检出	1.41	0.4
C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	481.7152	1.36	30425	91.87	四溴二苯醚	24.835	未检出	0.9	0.4
		2.62	31364	95.40		25.175	未检出	58.84	13.09
		1.15	27322	93.01		25.507	未检出	0.69	0.3
C ₁₂ H ₈ Br ₅ O	559.6257	2.59	30367	95.05	五溴二苯醚	26.684	未检出	8.99	2.74
		2.03	30813	94.57		27.159	未检出	25.29	9.26
		1.24	29448	91.29		27.974	未检出	1.1	0.35
C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	637.5357	0.7	30817	91.38	六溴二苯醚	28.335	未检出	0.83	0.51
		1.7	31299	94.73		29.058	未检出	0.85	0.43

* 质量数误差计算为整个同位素离子簇质量数误差的加权平均值

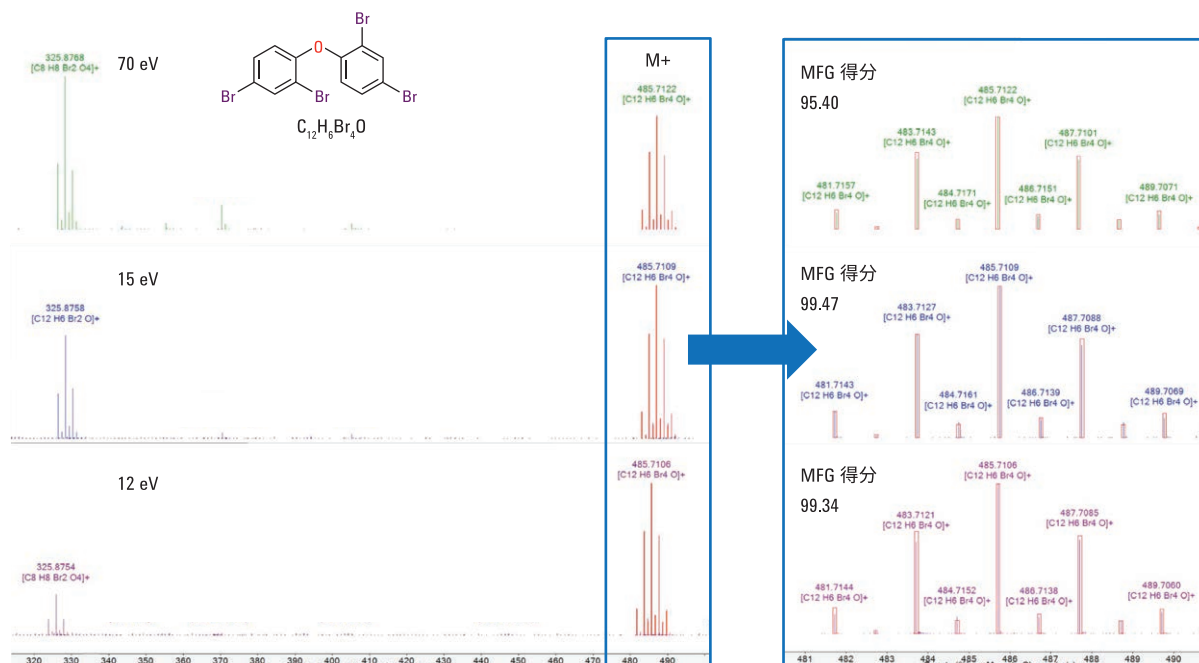


图 7. 火烧后颈部擦拭物上检测到的 PBDE 示例。MFG 得分基于质量准确度、同位素间隔以及相对同位素丰度比

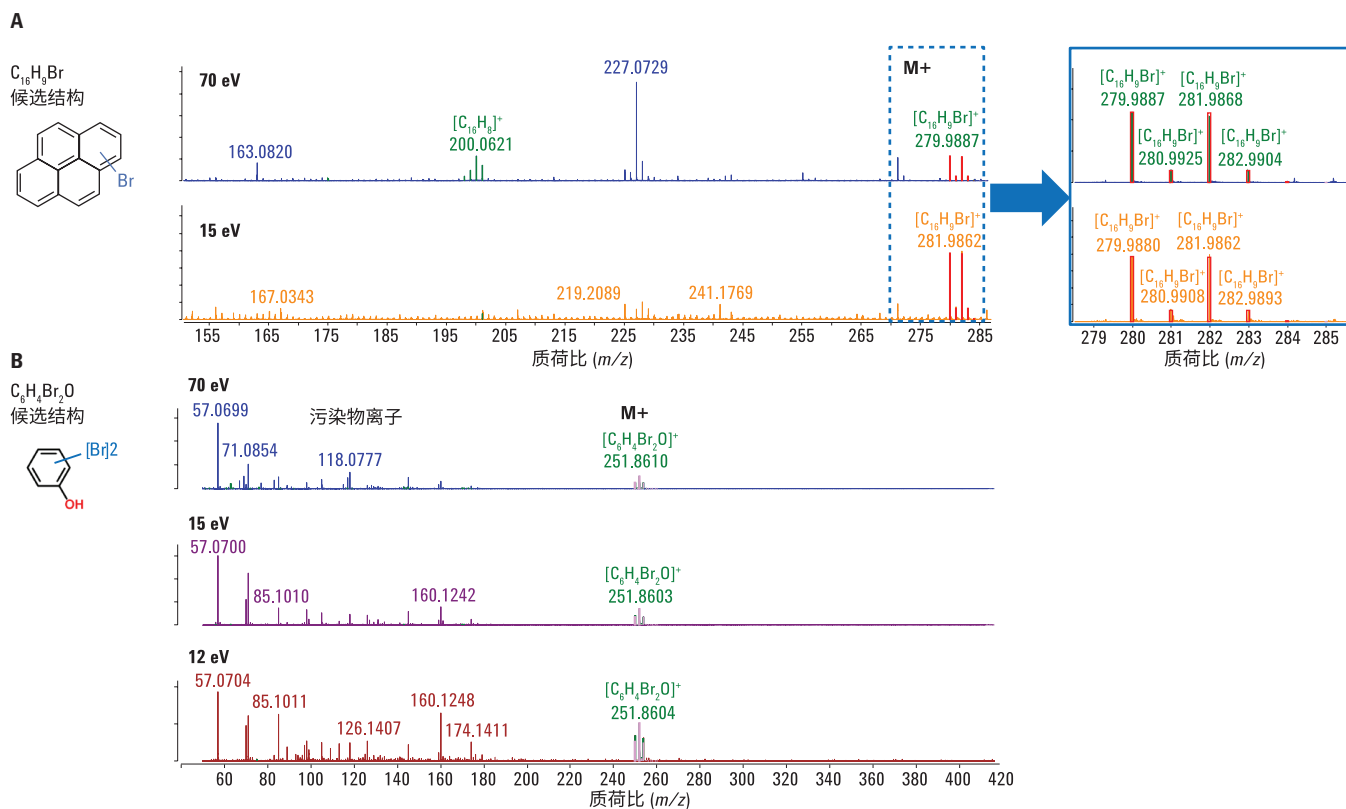


图 8. 不同电子能量条件下的未知溴化物物质谱图示例。采用带碎片分子式标注的 MFG 工具对质谱图进行标注。未标注的离子可能是来自共洗脱化合物的污染离子。根据 70 eV 和低电子能量质谱图的候选结构如左图所示

结论

火后采集的颈部擦拭物表明，头罩无法完全阻挡烟雾产生的污染物。PAH、PBDE 和其他溴化物均在火灾后消防员的颈部和头盔上检出。由于溴化物的检测限较低，因此可作为消防员暴露于烟雾的生物标记物。

所用 GC/Q-TOF 方法经过证明，在检测多种 PAH、PBDE 和其他溴化燃烧副产物时灵敏度和选择性均较高。

支持低能量的 EI 离子源有助于鉴定未知溴化物的分子离子。

参考文献

1. M. N. Bates. "Registry-based case-control study of cancer in California firefighters" *Am. J. Ind. Med.* **50** (5), 339-344 (2007)
2. D. Kang, *et al.* "Cancer incidence among male Massachusetts firefighters 1987-2003" *Am. J. Ind. Med.* **51**(5), 329-335 (2008)
3. S. Fernando. "Evaluation of firefighter exposure to wood smoke during training exercises at burn houses" *Environ. Sci. Tech.* **50**, 1536-1543 (2016)

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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 7 月 6 日，中国出版
5991-8197CHCN



Agilent Technologies