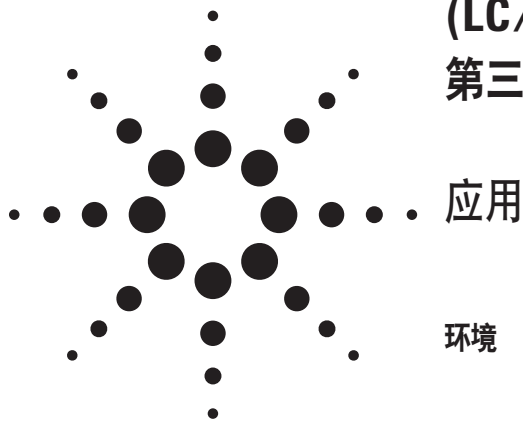


液相色谱/四极杆-飞行时间质谱 (LC/Q-TOF)分析环境有机物 第三部分：吡虫啉和泪杉醇



作者

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

L. Mark Hewitt and Suzanne Batchelor
Aquatic Ecosystem Protection Research Division
Water Science and Technology Directorate
Environment Canada
867 Lakeshore Road
Burlington, ON, L7R 4A6
Canada

摘要

纸浆厂、排污口或者农药径流将大量的废水以复杂混合物的形式排放至水生环境中。本研究以两类排放物（杀虫剂和纸浆厂冷凝物）来说明液相色谱/四极杆-飞行时间质谱(LC/Q-TOF)的灵敏度、线性范围和定量分析功能。

前言

加拿大环境署的任务是对各种化合物对环境的影响和潜在风险进行评估^[1,2]。纸浆厂、排污口或者农药径

流将大量的废水以复杂混合物的形式排放至水生环境中。固相萃取(SPE)或凝胶渗透色谱(GPC)和 GC/MS 通常用来表征排放物。液质联用技术已被用来鉴定这些极难检测的极性化合物。然而，LC/MS 鉴别未知的极性化合物的潜力还有待开发。

本研究采用了两种类型的排放物来说明 Q-TOF 的灵敏度、线性范围、数量和定性分析功能。吡虫啉（一种杀虫剂）用 GC / MS 分析较为困难。它已被用于加拿大大西洋地区（来自马铃薯田间的径流），而且确实存在一些此杀虫剂的非定标毒理学影响。Q-TOF 的精确质量和定量分析能力对目标化合物的常规检测至关重要。

另一个样品是纸浆厂冷凝物。纸浆厂是加拿大最大的淡水用户。漂白制浆和造纸厂的终出水是已知的污染源，它会影响鱼的生殖内分泌稳态^[3, 4]。加拿大环境署与纸浆厂有着密切的合作，已建立了反渗过程帮助纸浆厂满足其废水的监管要求的毒性。泪杉醇，树中的萜类化合物，是通过反渗过程而去除的化合物之一，它被怀疑是引起鱼的生殖问题的相关化合物。需要通过分析来确认反渗处理之后冷凝物中是否还存在上述化合物。Q-TOF 能筛选和识别杂质和降解产物。

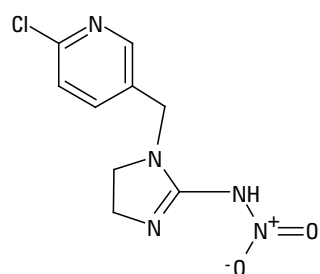


实验部分

样品

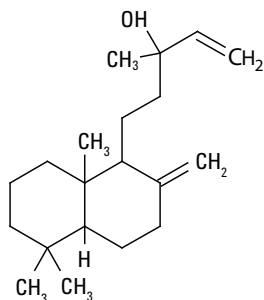
图 1 和图 2 给出了本研究的两种化合物。吡虫啉的校准溶液 (10 ppb、20 ppb、50 ppb、100 ppb 和 200 ppb) 通过 10.11 ppm 的储备液 (甲醇作溶剂) 制备而成。一个未知浓度的吡虫啉作为盲样用于评估 Q-TOF 的定量能力。

泪杉醇及储备液 (甲醇作溶剂) 和纸浆提取物通过反渗透过程处理。



分子式: $C_9H_{10}ClN_5O_2$
CAS: 13826-41-3
分子量: 255.05230

图 1. 吡虫啉



分子式: $C_{20}H_{34}O$
CAS: 596-85-0
分子量: 290.26095

图 2. 泪杉醇

仪器参数

所有的样品分析都是在 Agilent 1200 SL 型高分离度快速液相色谱/Agilent 6520 四极杆-飞行时间质谱联用系统上进行的。

质谱的参数都是以自动调谐得到的参数。不改变 6520 Q-TOF 任何参数, 只是针对雾化室类型、液相色谱流速和样品的热稳定性对离子源的条件进行优化, 测定了每个组分的质量精确度、灵敏度和分辨率。

流动相 A	5 mM 醋酸铵溶液, pH 4
流动相 B	甲醇
液相色谱柱	ZORBAX XDB 2.1 × 50 mm, C-18, 粒径 3.5 μm
流速	0.5 mL/min
进样量	5 μL
MS	扫描速度 2 谱图/秒 50 至 1,100 m/z
正离子模式的参比离子	m/z 121, 922
自动质谱/质谱	2 谱图/秒扫描和 2 谱图/秒质谱/质谱扫描
Q-TOF 参数	自动调谐
干燥气	12 L/min 氮气
干燥气温度	300 °C (吡虫啉), 150 °C (泪杉醇)
雾化器压力	50 psi
ESI (+)	3 KV
碰撞电压	120 V

结果与讨论

吡虫啉

图 3 是来自 Mass Hunter 软件的“一览全貌”界面。所有的样品分析结果都列在界面的上半部分。校正曲线和每个化合物的定量离子都显示在界面的下半部分。所有的校准标样(10 ppb、20 ppb、50 ppb、100 ppb 和 200 ppb)和样品都重复分析三次, 以计算出精确度和精密密度。

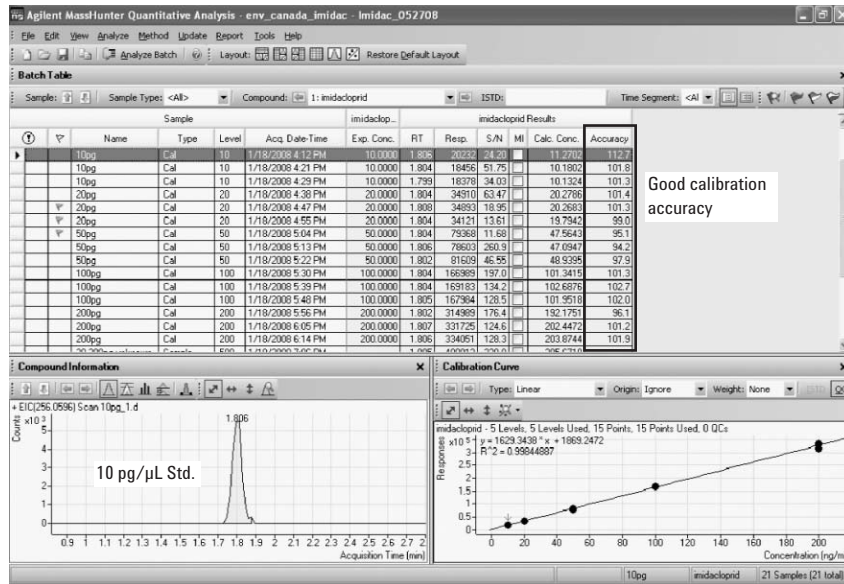


图3. 来自 Mass Hunter 软件的“一览全貌”界面显示了吡虫啉的定量分析和校正曲线结果

校正曲线的相关系数(R^2)是 0.9984 而且每个标样的准确度在 94% 至 113%之间。未知吡虫啉浓度的样品定量结果 (三次分析) 分别是 305 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 、287 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 和 296 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 。测量结果与真实值 (303.3 $\text{pg}/\mu\text{L}$) 极为接近。与真实值差异最大点的误差小于 6% (287 相对于 303.3)。表 1 为每个校准标样的精密度结果 (每个样品进样三次)。结果表明液相色谱 / 四极杆-飞行时间质谱(LC/Q-TOF) 具有良好的精确度和精密度。

表 1. 每个校准标样和未知样品的仪器精度(每个浓度水平进样三次)

Level	%RSD
10	5.5
20	1.3
50	2.0
100	0.7
200	3.2
(303.3)	3.1

表 2. 不同浓度吡虫啉 ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$) 的质量精确度

	精确质量数	理论值 MH^+	测量值 MH^+	精确度
10 ppb	255.052299	256.05958	256.06003	1.76 ppm
200 ppb	255.052299	256.05958	256.05984	1.03 ppm

表 2 显示 10-ppb 吡虫啉标样的质量精确度为 1.76 ppm; 200-ppb 标样的质量精确度为 1.03 ppm。结果表明在自动调谐条件下, 质量精确度和动态范围都得到了最优。

泪杉醇

泪杉醇的甲醇溶液在液相色谱 / 四极杆-飞行时间质谱联用仪上被分析。多组分的峰显示在图 4 中。其中几个峰是与泪杉醇相关的杂质峰 (二萜类)。有趣的是在 Q-TOF 上没有发现 4 泪杉醇的 MH^+ 峰 (见图 5)。最强的色谱峰是 $\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}$ 。其它离子包括 $\text{MNH}_4^+-\text{H}_2\text{O}$, MNH_4^+ 和 MNa^+ 。热中性丢失离子由二级质谱得到确认。图 6 和 7 分别是 m/z 308 和 290 离子的一级和二级质谱图。两个离子的二级质谱图相似, 说明母离子类似, 差异是丢失一个水分子(m/z 18)。

纸浆厂的冷凝提取物也在液相色谱 / 四极杆 - 飞行时间质谱联用仪上被分析。图 8 是总离子流图叠加图，并且利用分子特征提取功能找到了质荷比最大的 15 个化合物（质荷比在 m/z 200 至 600 之间）。

- $C_{20}H_{30}O_4$ (邻苯二甲酸二己酯)
- $C_{20}H_{34}O$ (泪杉醇)
- $C_{22}H_{34}O_4$ (邻苯二甲酸二庚酯)
- $C_{24}H_{38}O_4$ (邻苯二甲酸二辛酯)

还有一些未知的化合物，其分子式为 $C_{20}H_{30}O$ ， $C_{20}H_{30}O_3$ 以及 $C_{20}H_{34}O_2$ ，怀疑是含 20 个碳原子的泪杉醇的二萜类化合物。

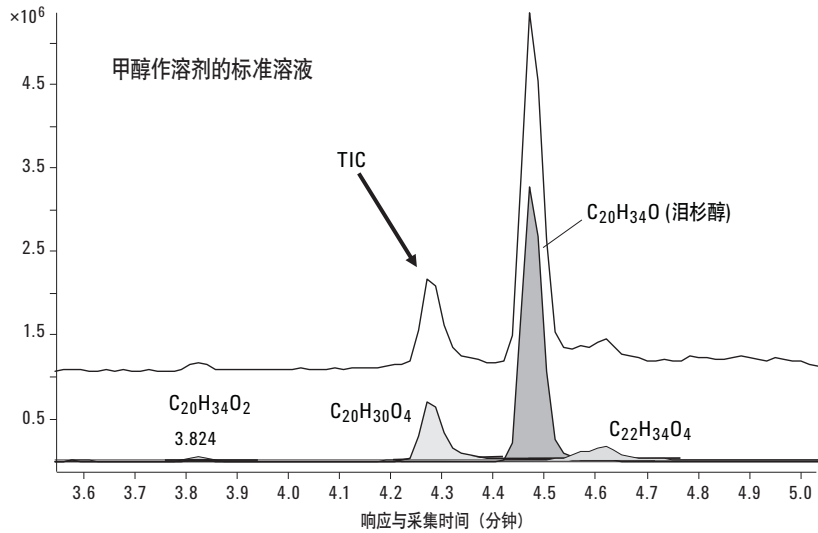


图 4. 泪杉醇及杂质的表征

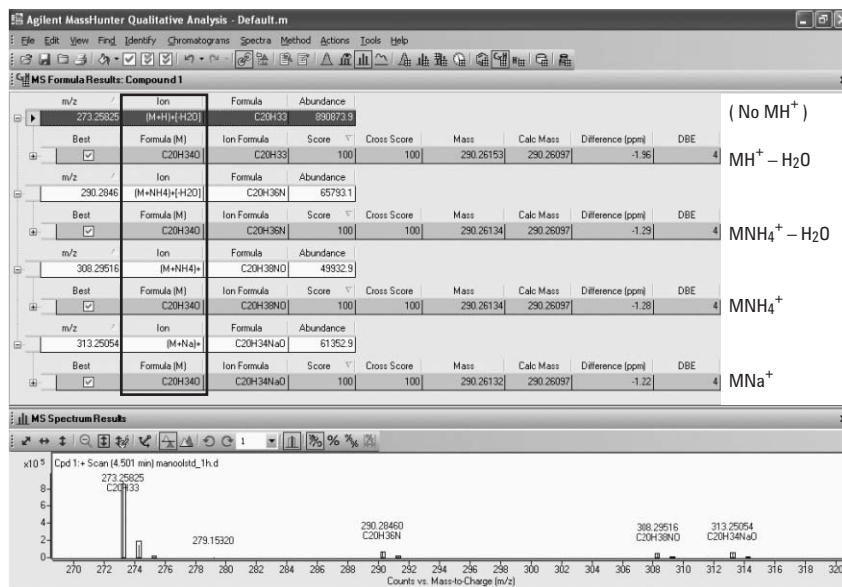


图 5. 泪杉醇的表征。质谱显示了所有的可能性(例如, 丢失峰, 附加离子)

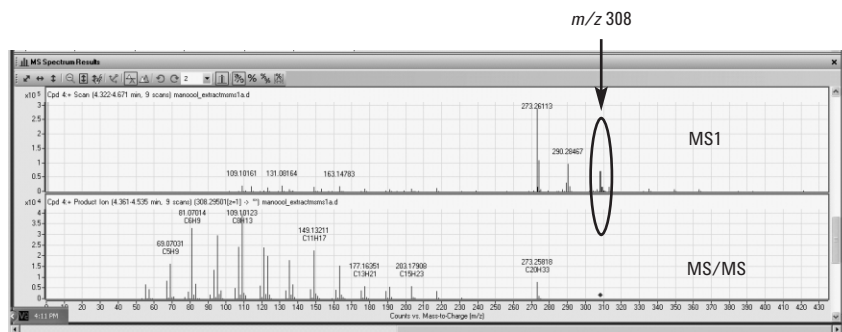


图 6. 确认热中性丢失离子来源的纸浆厂流出物样品的二级质谱图，图中质荷比为 308 (泪杉醇 + NH₄)⁺

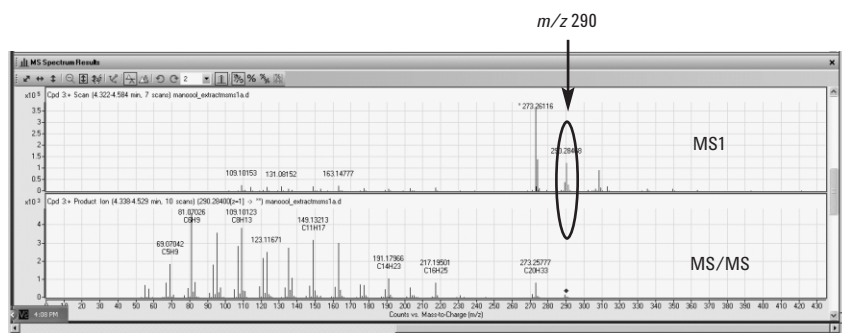


图 7. 确认热中性丢失离子来源的纸浆厂流出物样品的二级质谱图，图中质荷比为 290 (泪杉醇 - H₂O + NH₄)⁺

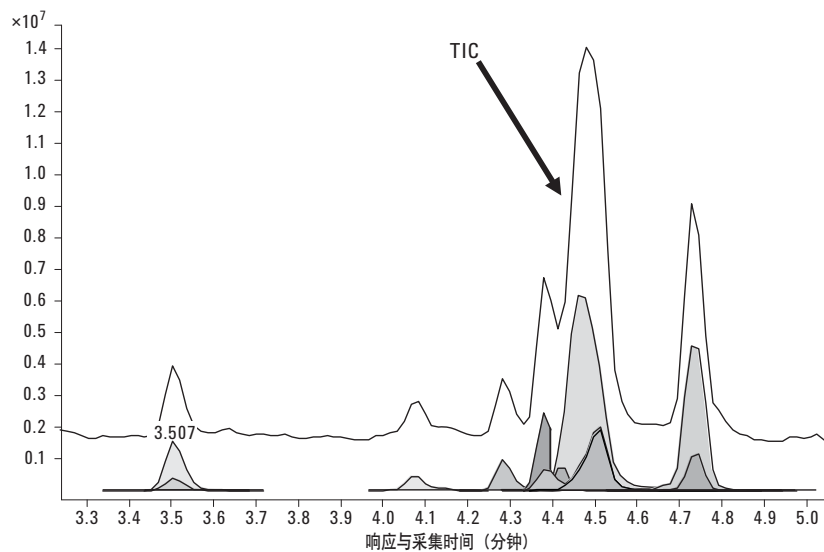


图 8. 分子特征提取提取的 15 个最大质荷比在 200 至 600 之间的组分的总离子流图

结论

对于吡虫啉分析，在液相色谱 / 四极杆 - 飞行时间质谱联用仪上获得了极佳的质量精确度 (< 2 ppm)、精密性 (%RSD < 6%) 和定量结果准确度 (准确度 < 6%)。

通过精确质量数数据库检索和 Q-TOF 的化合物分子式检索或分子特征提取还鉴定出了多个泪杉醇的相关化合物 (萜烯类)。降低离子源温度和流动相里加醋酸铵对于获得分子离子和二级质谱离子至关重要。

参考文献

1. Jim Lau, Chin-Kai Meng, Jennifer Gushue, Mehran Alaei, 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, Robert J. Letcher, and Shaogang Chu, "Analyzing Compounds of Environmental Interest Using an LC/Q-TOF – Part 2: Fluorotelomer Unsaturated Acids," Agilent Technologies publication 5989-9132EN, August 2008.
3. L. Mark Hewitt et al., "Isolation of Compounds from Bleached Kraft Mill Recovery Condensates Associated with Reduced Levels of Testosterone in Mummichog (*Fundulus heteroclitus*)," *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 7, pp. 1359–1367, 2002.
4. L. Mark Hewitt et al., "Altered Reproduction in Fish Exposed to Pulp and Paper Mill Effluents: Roles of Individual Compounds and Mill Operating Conditions," *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 3, pp. 682–697, 2008.

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
5989-9129CHCN

