



## “New Analytical Methodologies based on Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization-Mass Spectrometry for the Determination of Halogenated Organic Contaminants”

Autor: Juan Francisco Ayala Cabrera

Directores: Encarnación Moyano Morcillo y Francisco Javier Santos Vicente

Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica de la Universidad de Barcelona

2 de octubre de 2020

El objetivo principal de esta tesis doctoral ha sido evaluar la aplicabilidad de las fuentes a presión atmosférica (API) para desarrollar nuevas metodologías basadas en el uso de la cromatografía de líquidos y gases acopladas a la espectrometría de masas (LC-API-MS y GC-API-MS) para la determinación de diversas familias de contaminantes orgánicos halogenados en muestras ambientales que incluyen las sustancias neutras per- y polifluoroalquiladas (nPFAS), el Dieldrino Plus (DP) y sus análogos, los naftalenos policlorados (PCNs), las dibenzo-*p*-dioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/Fs), los bifenilos policlorados similares a las dioxinas (dioxin like-PCBs) y las parafinas cloradas de cadena corta (SCCPs).

En lo que respecta a las sustancias neutras per- y polifluoroalquiladas (nPFAS), se ha realizado un amplio estudio de los mecanismos de ionización por electrospray (ESI), ionización química a presión atmosférica (APCI) y fotoionización a presión atmosférica (APPI) para conseguir alcanzar la máxima eficiencia en la ionización de estos compuestos. Estos estudios han hecho posible el desarrollo de métodos sensibles y selectivos tanto de cromatografía de líquidos acoplados a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) como de cromatografía de gases acoplados a la espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS). Estos métodos instrumentales combinados con tratamientos de muestra basados en técnicas de extracción eficientes como la extracción en fase sólida y la microextracción en fase sólida, han permitido detectar la presencia de los nPFAS en muestras de agua de Cataluña. Además, el establecimiento de las rutas de fragmentación para los iones generados por las nPFAS en las fuentes API han proporcionado una información muy útil para el desarrollo de estrategias de análisis dirigidas y no dirigidas (ej. *Flagging approach* y *mass defect plots*) que permitan la identificación tanto de familias conocidas como desconocidas de nPFAS en muestras ambientales.

Además, en esta tesis se propone por primera vez el uso del novedoso método GC-APPI-HRMS (Orbitrap) para hacer frente a las limitaciones observadas en la determinación de diferentes contaminantes clorados como DP y análogos, PCNs, PCDD/Fs, dioxin-like PCBs y las SCCPs. La suave ionización de la fuente GC-APPI ha favorecido la formación de iones moleculares o *quasi*-moleculares, así como otros iones característicos como el ion fenóxido, que han permitido desarrollar metodologías con una elevada selectividad y capacidad de detección (hasta pocos fg inyectados en columna). El amplio estudio de la ionización asistida por dopantes realizado con la fuente de APPI ha permitido conocer y predecir el comportamiento de estos analitos teniendo en cuenta su potencial de ionización, así como la presión de vapor y el potencial de ionización del dopante seleccionado. Por otro lado, se ha propuesto la ionización *anion-attachment* como estrategia para minimizar la fragmentación en la fuente de las mezclas de SCCPs y mejorar tanto la selectividad como la sensibilidad en su detección en muestras complejas. Esta mejora en la ionización se ha podido combinar con técnicas de separación multidimensional utilizando fases estacionarias basadas en líquidos iónicos y/o la movilidad iónica para mejorar la separación de familias que normalmente coeluyen en las separaciones multidimensionales como PCNs y SCCPs.

De esta manera, las fuentes API y, particularmente la novedosa fuente GC-APPI, usadas en los acoplamientos LC-MS/MS y GC-HRMS, han demostrado un alto rendimiento para determinar contaminantes orgánicos halogenados en muestras complejas de interés ambiental a niveles bajos, suponiendo así una alternativa real a las metodologías existentes.