

## 利用去活毛细管导入电离气相色谱-高分辨率质谱联用仪 比较不同载气条件下化合物的测试数据

### 相关产品：质谱仪(MS)

#### 前言

电场离子化法 (FI) 作为软电离离子化法之一，其与气相色谱-高分辨率质谱联用仪 (GC-HRMS) 的结合被用于表征有机化合物的化学组成以及分子量分布。与常规配置气象色谱分离的色谱-质谱法 (GC-MS) 相比，去活毛细管柱导入和FI的组合 (去活毛细管导入/FI法) 由于是通过去活毛细管柱将样品从GC端导入质谱仪内，因此能够在更短时间内完成样品的测定<sup>1)</sup>。此外，本测量方法与其它软电离质谱法相比具有使用自动进样器进行自动化操作的优势。

GC通常使用氦气作为载气，但因近几年来氦气的供不应求，氮气或氢气作为替代载气被使用。其中，氮气除了供给稳定之外，还有价格低，安全性高等特点，可称得上十分理想的替代载气。

在本应用报告中，分别以氦气和氮气作为载气，通过去活毛细管导入/FI法确定了有机化合物的化学组成和分子量分布，并对氮气作为载气的使用效果进行了评估。

#### 实验

本报告使用1,1'-双(二环己基磷基)二茂铁作为验证有机化合物化学组成的样品；使用市售的机械油作为验证分子量分布以及化学组成的样品。以乙烷为溶剂，将1,1'-双(二环己基磷基)二茂铁配制为1mg/mL，机械油配制为10mg/mL的溶液。分析测试条件的详细参数如Table 1所示。使用去活毛细管柱时无需设定最佳线速度，所设定的载气流量值确保GC在压力可控的范围内且能够维持质谱仪内的高真空度即可。此外，漂移补偿校准液在检测到样品后会立即从贮存器导入到质谱内。

#### 结果与分析

1,1'-双(二环己基磷基)二茂铁的总离子流色谱图 (TICC) 和FI质谱图如图Figure 1所示。两种载气条件下，从两种样品中都确认了分子离子[M]<sup>+</sup>的存在。1,1'-双(二环己基磷基)二茂铁分子离子的同位素模式在不同载气中未观察到差异。此外，无论使用哪种载气，样品成分都能在30秒左右通过去活毛细管柱，因此全部测定能够在1分钟内结束。

检测到的分子离子的精确质量和计算质量的误差如Table 2所示。结果表明，不同种类的载气具有同等的质量精度。

Table 1. Measurement conditions

GC-HRMS	
Gas Chromatograph	8890 GC (Agilent Technologies, Inc.)
Mode	Split30:1
Inlet temperature	280°C
GC column	Deactivated capillary column, 5m x 0.25mm
Oven	280°C (3min)
Carrier gas	He: 1.4mL/min N <sub>2</sub> : 1.4mL/min
Autoinjector	7650
Injection volume	1μL
HRMS	
HRMS	JMS-T2000GC (JEOL Ltd.)
Ionization	FI+ : -10kV, 40mA
Monitor ion range	m/z 10-800
Drift compensation	m/z 632.96261(PFTBA, C <sub>12</sub> NF <sub>25</sub> )

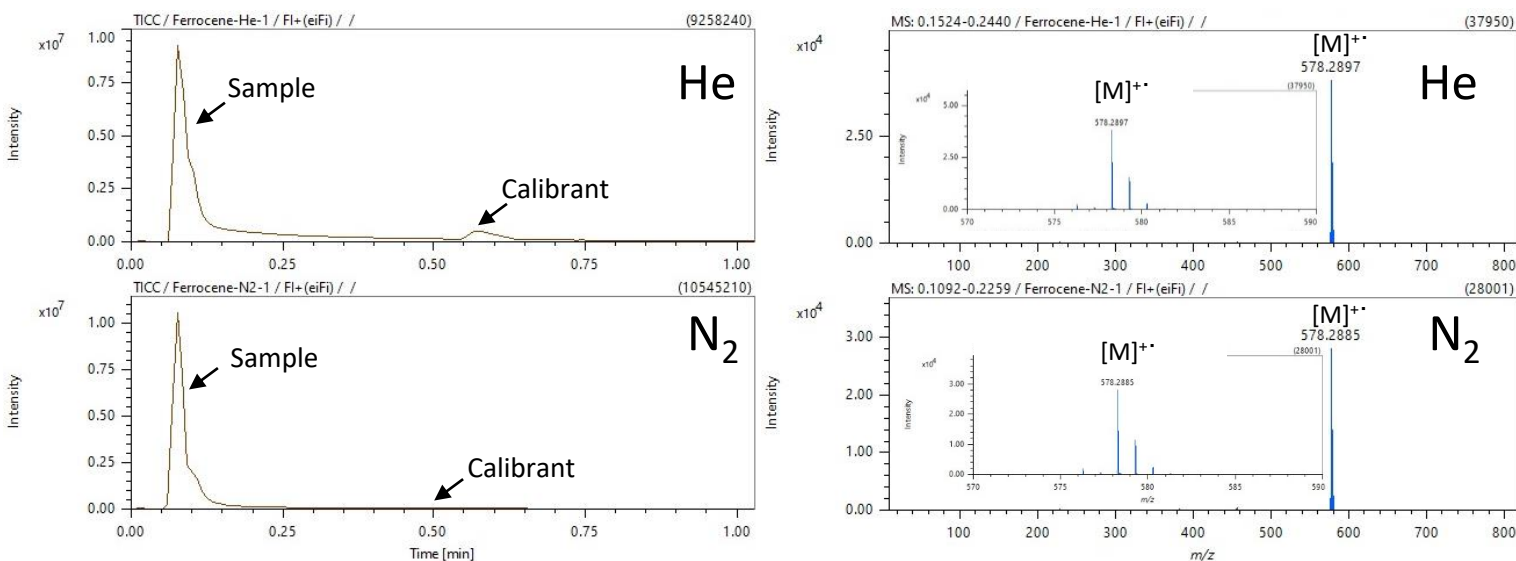


Figure 1. TICCs and FI mass spectra of 1,1'-bis(dicyclohexylphosphino)ferrocene under helium and nitrogen carrier gas conditions

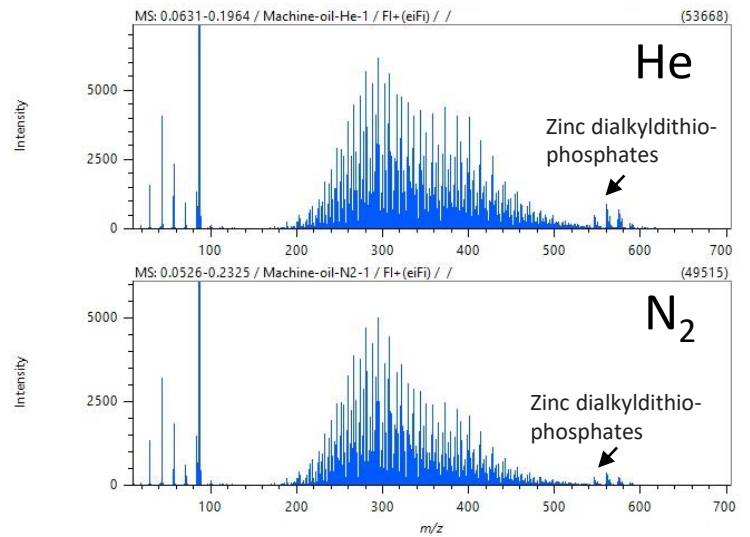
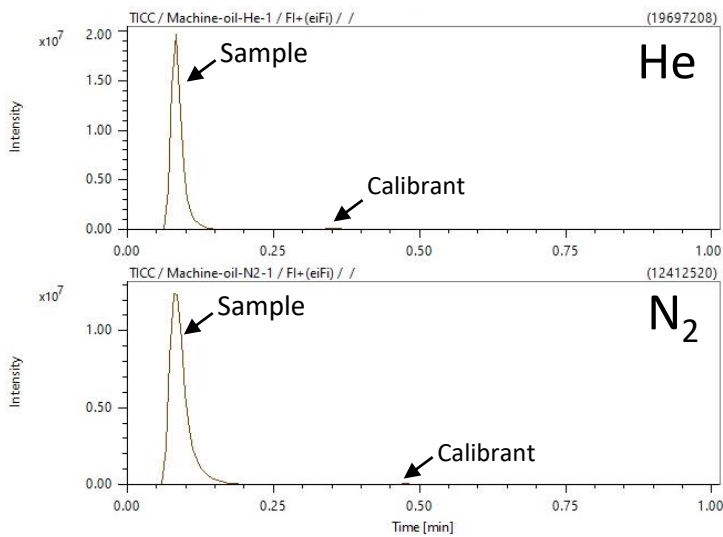


Figure 2. TICCs and FI mass spectra of machine oil using each helium and nitrogen carrier gas condition

机械油的TICC和FI质谱如Figure 2所示。两种载气条件下，从两种样品中都确认了分子离子[M]<sup>+</sup>的存在。从机械油的FI质谱图中除了检测到分子量分布为m/z188~540的烃类化合物，还在m/z546~616区间检测到了属于二烷基二硫代磷酸锌的峰。分子量分布的低分子量区间、最大强度的峰、高分子量区间、分别对应m/z188、294、540这3个点，其质量误差如Table 2所示。测定结果与1,1'-双(二环己基磷基)二茂铁相同，不同种类的载气条件下质量精度之间不存在差异，其结果为同等的精度值。

将Figure 2展示的FI质谱图中的m/z335~342附近以及m/z338附近扩大观察，如Figure 3所示。在m/z338附近的0.5u范围内观察到了3个峰。装置的高质量分辨率使得3个峰完全质量分离，使我们得以掌握其准确的分子量分布和化学组成。

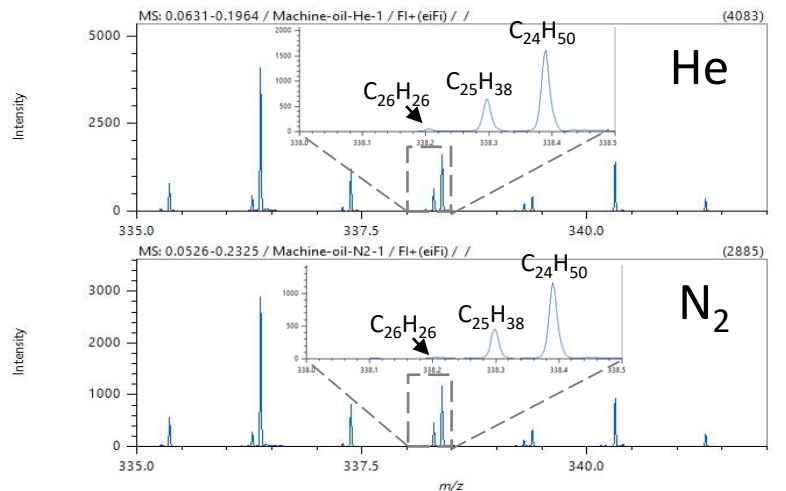


Figure 3. Enlarged FI mass spectra shown in Figure 2 (Around m/z 335~342)

Table 2. Comparison of molecular ion mass errors between He and N<sub>2</sub> carrier gas conditions

		1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocene	Machine Oil		
		C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> P <sub>2</sub> Fe m/z 578.28882	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> m/z 188.1556	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> m/z 294.3273	C <sub>39</sub> H <sub>72</sub> m/z 540.5629
He	Mass error (mDa)	0.91	0.09	-0.41	0.01
N <sub>2</sub>	Mass error (mDa)	-0.34	0.57	0.50	0.53

## 总结

在本应用报告中，针对去活毛细管导入/FI法的GC-HRMS测定采用的不同种类的载气，比较了氦气和氮气载气条件下的测试结果。实验结果表明质量精度、分子量分布和质量分辨率不依赖于载气类型。因此，利用氮气作为载气能够有效降低测试成本。

此外，无论使用氦气还是氮气作为载气，如果测试目的为无需色谱分离就能确认化合物化学组成以及分子量分布，我们能够期待本测定方法在各领域更为普遍的应用。

## 参考文献

- 1) Masaaki Ubukata, Akihiko Kusai, Junichi Osuga, Kazuo Tanaka, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi., J.Mass Spectrom. Soc. Jpn., 56(1), 13-19(2008).

