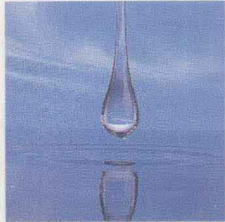
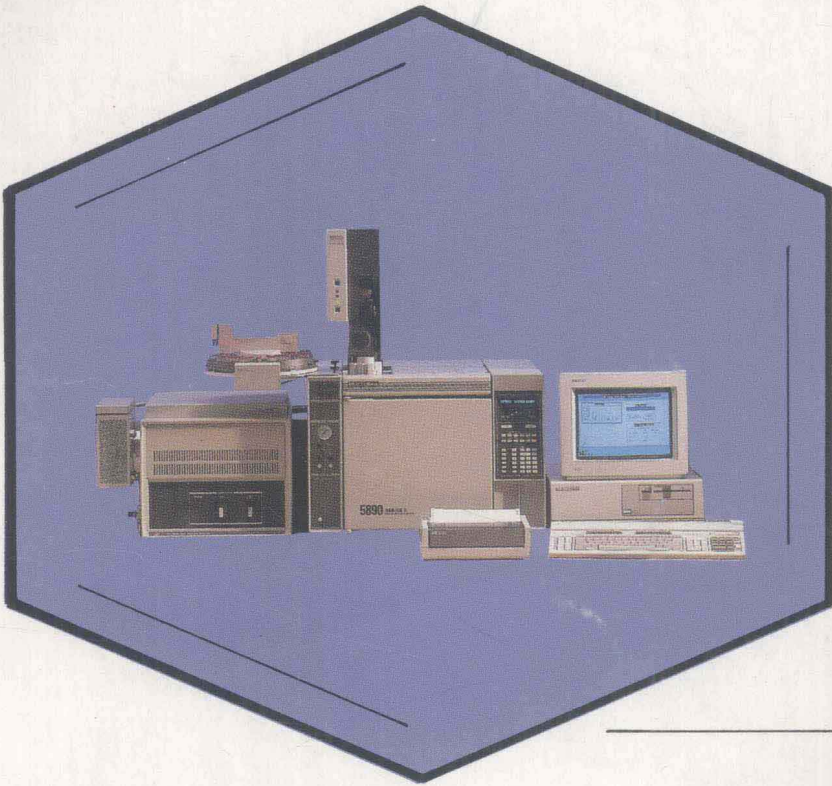


气相色谱/质谱联用技术应用文集

GC/MS Application Solutions



前 言

惠普开创质谱新天地

——崭新世界

气相色谱/质谱(GC/MS)技术始于五十年代,经过三十多年的探索与发展,这一技术日臻完善,已被广泛地应用于复杂组分的分离与鉴定,成为分析化学技术中最主要的检测手段。

高分辨率毛细色谱技术的出现,以及计算机技术的不断发展,使GC/MS技术获得飞速发展,以其更高的分辨能力,更可靠的定性、定量数据而服务于化学工作者。

惠普公司自六十年代以来,一直致力于四极质谱的研究、开发和生产,对四极质谱技术的迅速发展作出巨大贡献,为国际上的最大的四极质谱仪制造厂之一。其首创的MSD(质量选择检测器)是目前国际上唯一荣获 IR-100 奖的质谱。至今已有数千用户正在MSD上应用真正的EI/CI技术,结合标准的NBS 库和 HP 公司的13 万张谱库服务于各个应用领域。

惠普公司开发的研究级气相/液相/质谱(GC/LC/MS)系统与高质量数、多离子源和强功能的大型四极质谱仪,特别是惠普公司近年开发的热喷雾和粒子束LC/MS接口,使她成为这一领域的先驱者,同时,也使中国用户跻身于世界GC/LC/MS研究的大家庭!

我们高兴地与广大用户一起分享这一殊荣:自1972年以来,HP独家为历届奥运会、亚运会和其它大型国际体育比赛时兴奋剂检测提供全部质谱仪,国际上共有20 家兴奋剂检测中心也全部使用惠普质谱仪!

多年来,惠普公司化学家与广大用户不断开发新的应用领域和应用技术。为便于查阅、参考,我公司编辑部分应用论文,奉献给广大用户和质谱界同行。我们将陆续编译出版最新应用报告,以飨读者。

惠普公司热诚地希望与广大用户一起,相互交流,共同探讨,为普及、提高和发展质谱技术而努力!

中国惠普有限公司
化学分析仪器部

目 录

一、石油化工及化工产品

1. 溶剂的分析	1
2. 气—油馏份中的碳氢化合物分析	4
3. GC/IR/MSD 联用测定气油中的氧化合物	7
4. 聚乙烯热解的 GC/IR/MSD 分析	11
5. Kraton 1107 的热解 GC/IR/MSD 的分析	16
6. 利用 HP 5988 GC/MS 对杀菌剂三唑酮的分析	22
7. 气相色谱—傅里叶变换红外光谱法检测——氧化碳和二氧化碳	24
8. 用于石油化学:鉴别原油中的轻挥发物	28
9. 多环芳香族的分析	31
10. 痕量气体分析	33
11. 顶空采样技术应用于汽油样品分析	37
12. 分析碱中性物	42

二、制药、毒品及法医

1. THC(大麻)的 GC/MS 鉴定法	44
2. 可卡因的 GC/MS 鉴定	49
3. 苯异丙胺的 GC/MS 鉴定法	54
4. 芬太尼和它的衍生物的 GC/MS 鉴别法	59
5. 标准药物混合物的运行	65
6. 用于未被衍生的毒品鉴别:逼真的谱图	78
7. HP 5971A MSD 对毒品分析的临床评价	82
8. 利尿剂氨氯吡咪, 苄硫噻嗪和三胺喋啶的 LC/MS 分析	86
9. 法庭毒物学—鉴别未知混合物中的毒品	93
10. 确认微微克量级的 LSD	96
11. 氨基酸分析	98
12. 药物分析	100
13. 顶空采样技术应用于纵火分析	102

三、环境保护

1. 水中挥发性有机物的分析	106
2. GC/MSD 测定水中 PPT 级硝基苯	114
3. 6号溶剂油的 GC/MSD 分析	118
4. 工业废水中 2—甲基—丙烯酸甲酯的 HS/GC/MSD 直接测定	121
5. 水中有机物与浑浊度之相关性	123
6. 鉴别多氯联苯	128
7. TCDD 定量分析的检测极限	132

四、食品工业及香精香料

1. GC/MS 测定高蛋白食物中的 J 凯尔	134
2. 芜荬油中某些微量组分的 GC/IR/MS 分析	142
3. 烈酒的顶空分析	147
4. 白兰地酒中氨基甲酸乙酯的分析	156
5. 用于酒中二甘酸的分析	161
6. 动态顶空进样色质联用在酒类与饮料分析中的应用	163
7. 顶空采样技术应用于化妆品分析	167

五、质谱的基础及仪器性能

1. 真空系统的基础	170
2. 调谐 MSD 满足 DF TPP 标准谱	179
3. MSD 具有代表性的性能:仪器灵敏度	183
4. MSD 仪器性能简介	192
5. HP 5970 质量选择检测器(MSD)——一种理想的气相色谱(GC)检测器	209
6. HP 公司向世界各实验室推荐新型 GC/MS	211

六、应用图谱

1. 应用图谱	216
---------	-----

溶剂的分析

作者: Loren Dunham Neely
Santa Clara Steve Berger
惠普公司 美国SID分部

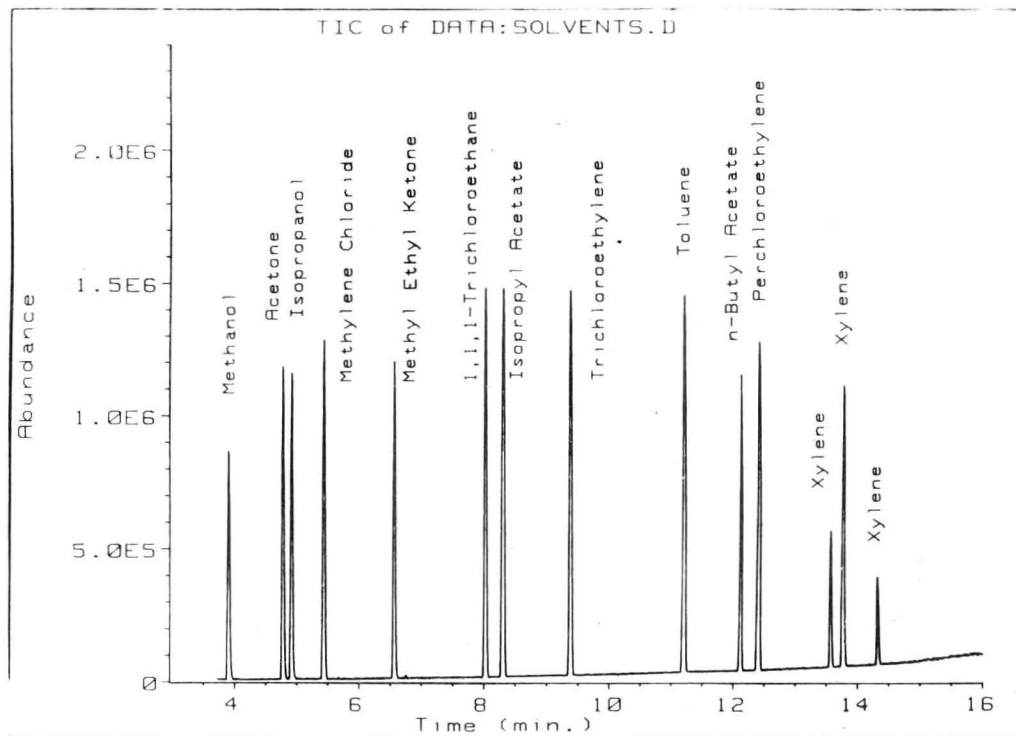
问题:

在各种工业中人们要使用溶剂。为了控制质量或监测废弃的化产品的目的而进行的这些溶剂分析,需要有一种技术能提供明确的定性信息。

如何借助MSD:

HP 5970B/5890A能给出一种复杂混合物中化合物的典型的电子轰击质谱图,可进行检索并且可与参考谱图相对照。因此,HP 5970B/5890A能提供鉴别化合物的极好的证据。

在下面所列的条件下,分析一种普通溶剂的混合物,得到的色谱图如图1所示。



31. 溶剂的总离子色谱

分析条件

炉子:

40°C(3分)–150°C 10°C/分–180°C 20°C/分

注样器入口:

250°C

注样器:

0.1微升,分流比150:1

运行时间:

16分钟

柱子:

50米×0.2毫米PONA

线速度:

24厘米/秒

传输管:

280°C

扫描方式:

10–200amu 阈值1000

电子倍增器:

2000伏以下自动调节

一个简短的宏程序被写入,以便自动地选择扣除本底后的谱图(已从每个色谱峰项扣除了本底),并且与用户建立的谱库数据相对照检索这些谱图。该宏程序与以前发表过的那些程序是类似的。下面所示为最新的3:1版化学工作站(Chmestation)软件。该宏程序产生一个表格,对每个峰列出十种最好的谱库检索匹配度,并且图象显示出与参考谱图相对照其匹配度最好的每个未知物的归一化谱图。表示这种输出的一个例子。为了证实如图1所示的三个苯二甲基(Xylene)峰的位置同素异构体的鉴别。一种相似的技术,如GC/IR联用就会相当有用。

NAME AUTOSEARCH

```
FILE
TABULATE HEADER, PRINTER
TIC
INTEGRATE
DRAW 3
SCREENPRINT
N=1
WHILE N<=NPEAKS
PEAKNUMBER, N, TOP
PEAKNUMBER N, START Y.
SUBTRACT SUPPRESS
SEARCH SOLVENTS.L
TABULATE RESULTS, PRINTER:
RETRIEVE 1
MERGE
NORMALIZE
```

DRAW 3
SCREENPRINT
EXCHANGE
N=N+1
END WHILE

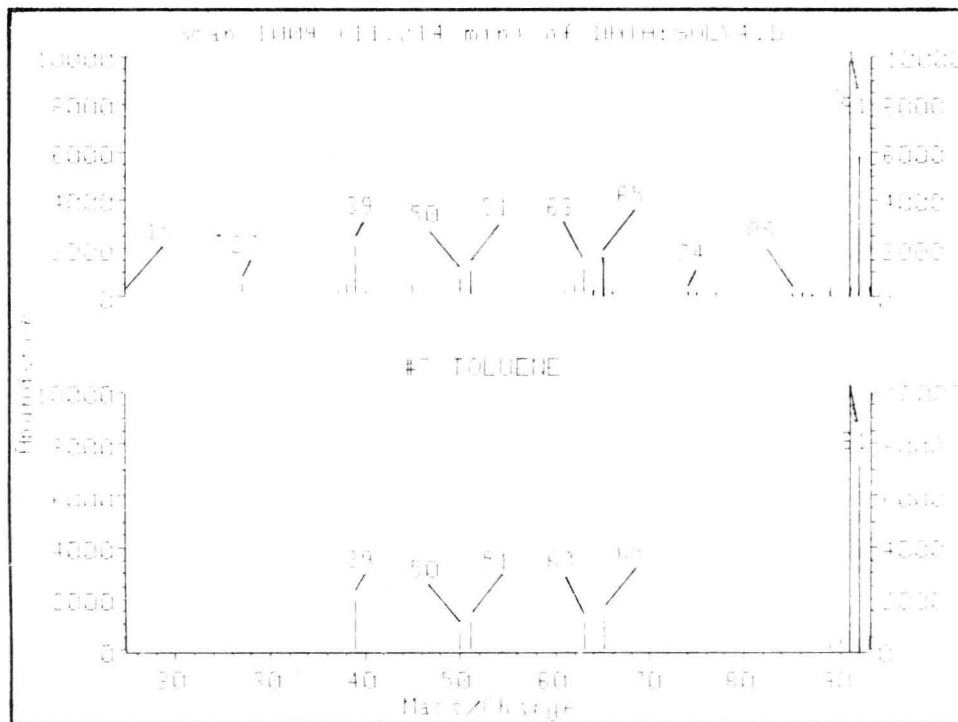


图2. 谱库检索结果

HP的出版号 23-5953-8065

气—油馏份中的碳氢化合物分析

作者: Steve Berger

惠普公司 美国SID分部

问题

在石油工业中用低分辨质谱法分析气/油混合物要求数据具有可重复性和可再现性。精确测定原油中平均碳原子数常被用来检验纯度,同时用以确定哪一批原油最适合于这类产品的标准。

如何借助MSD

本项研究中,我们使用分批进样和一个5970B质量选择检测器对低沸点和高沸点饱和烃类及芳香族烃类液态石油样品作碳的类型分析。在MSD上开发这种类型分析的实验方法。该仪器证明在收集数据质量上,具有良好的短周期稳定性。

我们能计算碳氢基团的百分饱和度(石蜡、熔化的1-6环烷、单环芳香族环烃)并能用于确定原油样品中平均碳原子数。为作这种计算,我们将百分饱和度标准偏差作为检验5970B可重复性的度量标准。ASTM D2786方法提供一种计算收集到的饱和馏分数据的方法,并且使用为这种方法编制的通用软件进行分析。没有什么方法可适用于计算芳香族烃数据。表1概括了每种碳氢基团百分饱和度的标准偏差值。图1-3表示这项实验过程中每天做试验所收集的百分饱和度数据。

基团类型	C-16	高沸点饱和	低沸点饱和
石蜡	0.519	0.697	0.551
1-环	0.167	0.424	0.528
2-环	0.071	0.327	0.645
3-环	0.304	0.251	0.310
4-环	0.121	0.611	0.275
5-环	0.000	0.587	0.243
6-环	0.000	0.000	0.000
单环芳香族环烃	0.065	0.167	0.270

表1. 三种石油样品基团类型给出的百分饱和度的标准偏差

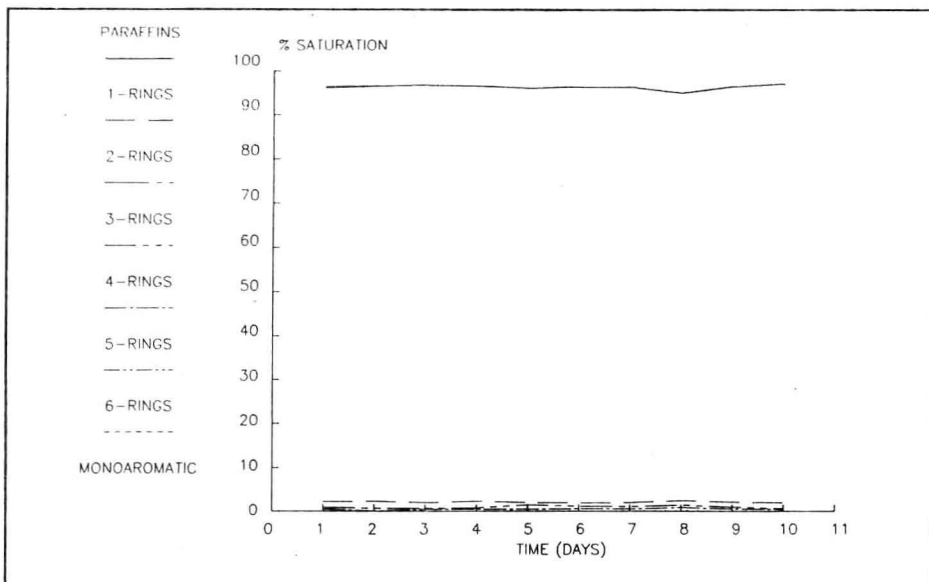


图1. C-16基图类型百分饱和值

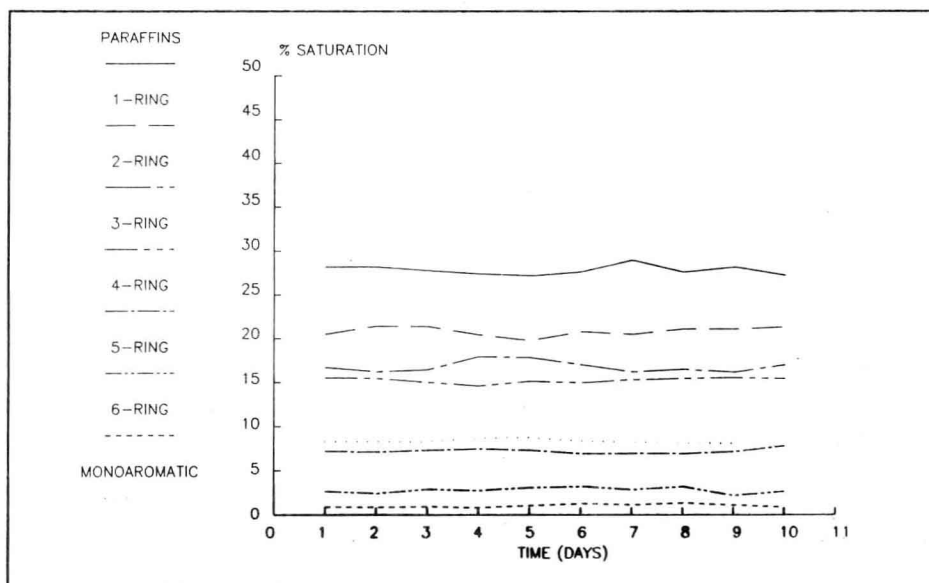


图2. 高沸点饱和烃类基图类型日分饱和值

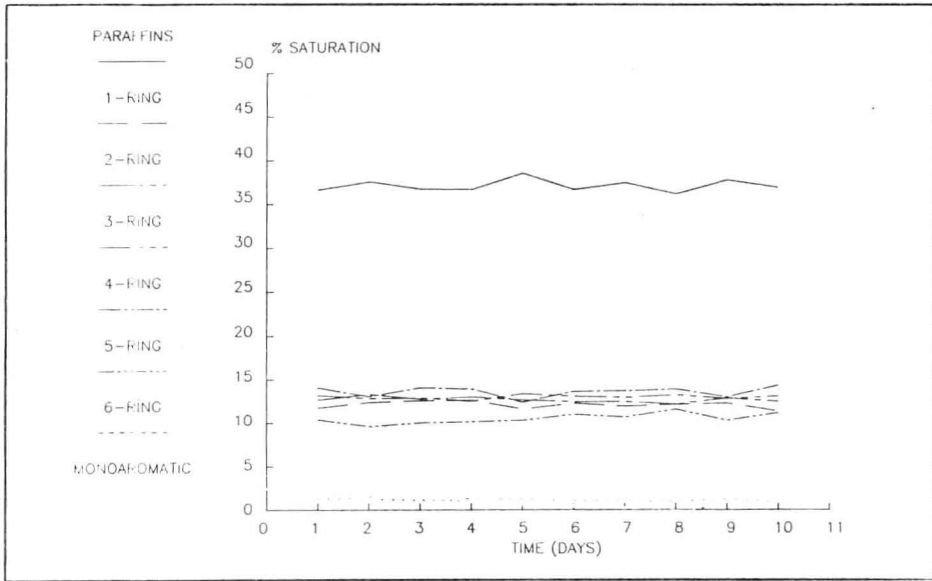


图3. 低沸点饱和烃类基图类型百分饱和值

将一个体积为0.8升的玻璃膨胀室(由俄克拉何马州Bartlesville的Brunfeldt公司制造)经由一根内径为0.2毫米的熔融石英毛细管柱与仪器相连接。

在试验开始时完成自动调谐以设定一套主要参数(倍增器设为1600,离子聚焦为0,入口透镜为50,推斥极为10.2,X射线为45),Daily Quick调谐可以在不修正主要参数下保持峰宽和校正质量轴的必要条件。

10天中,每天做8个样品。每次运行用手动注射3微升样品。选择这个进样量是因为已经知道3微升PFTBA(全氟三丁胺)可以在进样系统内建立起1.2托的压力,并且m/z丰度有了足够的量。质量数扫描范围从m/z=40至500,其扫描阈值为0。

每天开始除调谐化合物之外先做N-16碳烷(C-16)样品,以提供对系统的校正。石蜡(质量数71+85+99+

113)与单环(质量数69+83+97+111

+125+139)的C-16比值在0.18-0.22之间时,适合于做其它物质样品。

每天按下列程序做样品:

①C-16; ②高沸点饱和烃; ③低沸点饱和烃 ④高沸点芳香族烃; ⑤低沸点芳香族烃; ⑥ m-苯二甲基; ⑦高沸点芳香族烃; ⑧低沸点芳香族烃。

结果表明使用HP 5970B MSD和分批进样能为分析复杂的石油混合物能提供一种精确而低耗费的解决办法。

GC/IR/MS 联用测定汽油中的氧化合物

作者: Juergen Schulz等

一、红外线检测器(IRD)生产率分布

工业——石油

化学制品——醇和醚

样品基质——汽车汽油

分析——定性和定量测定辛烷

世界上许多国家中,因从汽油中消除铅防爆化合物而已造成诸如低分子量的醚类和醇类(作为辛烷值增强器)等杂质氧化合物。因为经济和环境的原因,经常要对无铅汽油中的氧化合物的量加以限制。例如,欧洲经济共同体限制甲醇的体积百分含量为3%、乙醇为5%、异丙醇为5%,*t*-丁醇为7%以及其某些其它象*t*-丁基甲醚(MTBE)之类的化合物为10%。这些法律上的限制必须有一个可靠的分析方法,以能毫不含糊的鉴定和定量象汽油这种复杂混合物中的氧化物。本报告提供的是:HP 5965 A红外线检测器(IRD)同HP 5970B质量选择检测器(MSD)联用方便地鉴定和定量汽油中氧化合物的情况。

汽油样品掺以上述浓度范围的有关在醇类和醚类。从一次注射中,由IRD得到的总响应色谱(TRC)和由MSD得到的总离子色谱(TIC)示于图1。正如从这些色谱中看到的那样,两种检测器对各类化合物的响应是有差别的:由于比较弱的芳香烃的红外吸收带,IRD对色谱中较晚流出的芳香烃化合物的响应低于MSD的响应。

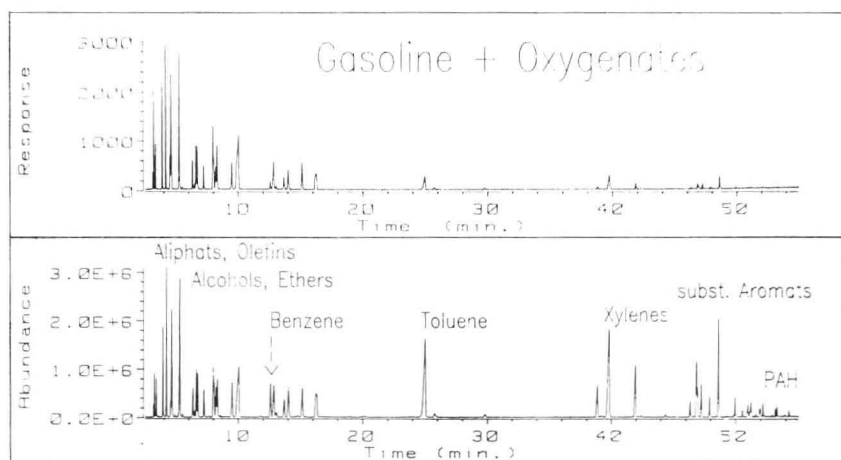


图1. 汽油样品,上:IRD TRC;下:MSD TIC

另一方面,色谱中靠前的一段,即脂肪化合物对红外有强吸收,而显示出比MSD强的响应。作为一般准则,按扫描方式操作的MSD可检测0.5~5ng弱吸收剂方可给出5:1信噪比的色谱峰。极限灵敏度在某种程度上也取决于色谱条件和样品的基质。在本文进行的研究中,IRD与MSD串联,这意味着MSD的峰比对应的IRD峰滞后约5秒。通过IRD的流量在进入MSD前放空一部分,达到的5:1的分流比。

对于象汽油这样复杂基质的样品,一个困难的因素是:很难以适当的时间间隔对所有成分实现色谱分离。本GC/IRD/MSD系统的优点就在于,为得到有效的结果,并不总是需要完全的分离。例如,对于MTBE,经常是连同汽油中的烯烃碳氢化合物共流出。图2给出MTBE同几种代表性烯烃化合物的谱对比。图中,MTBE显示出在 1092cm^{-1} 处有一特征碳—氧展宽带,这用来监测该化合物的存在,即便这种化合物同碳氢物共流出也无妨。这很容易做到:只需作一次选择波长色谱(SWC)的IRD分析即可,这是本GC/IRD/MSD系统的标准软件的特长。图3给出的例子是汽油的TRC和对应的SWC,后者O—H展宽区($3600 \sim 3750\text{cm}^{-1}$)指出了哪些峰是醇类。

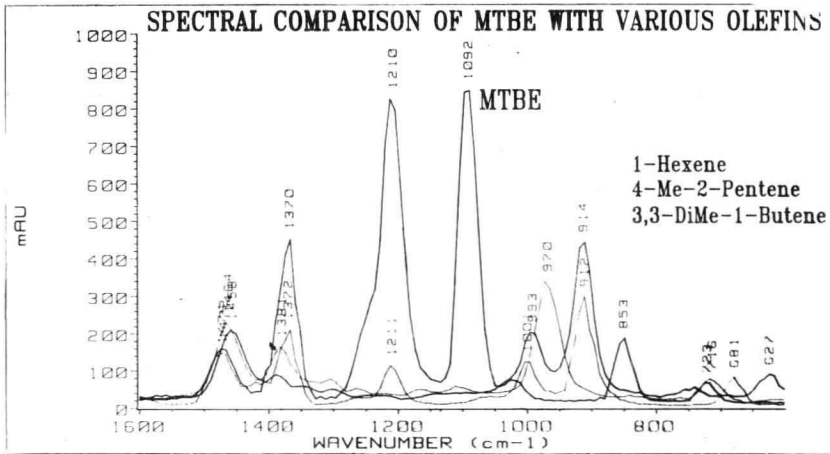


图2. MTBE同烯烃的谱对比,在 1092cm^{-1} 处显示一特征带

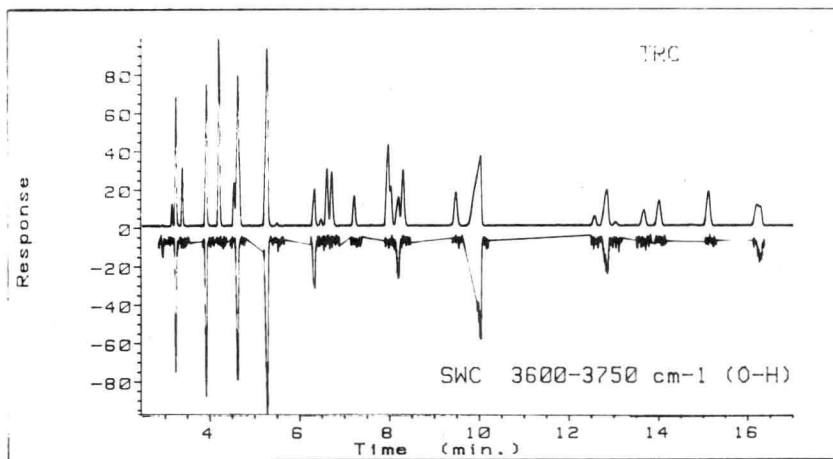


图3. 汽油的TRC和SWC,表明哪些峰是醇类

MSD恰好弥补了IRD,帮助确认对未知化合物的鉴定,特别是在共流出的情况下。例如,在一种汽油样品中,烷烃与烯烃共流出时。这在图4给出的SWC中显得很清楚:在4.75分的峰前沿展现一个含碳—碳双键的化合物。提取这个峰两侧的质谱并作图库检索,IRD和MSD都确认对共流出化合物的鉴定结果是甲基丁烯和戊烷,如图5所示。

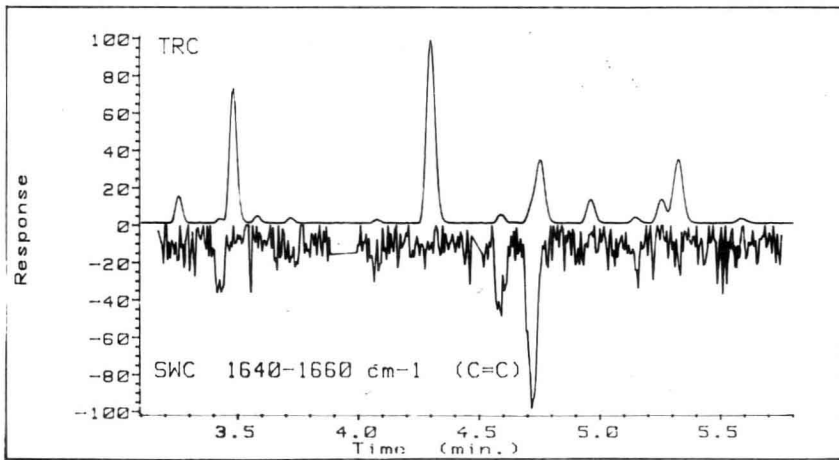


图4. 汽油样品的TRC和SWC, 其中, 烯烃与另一种化合物在4.75分共流出

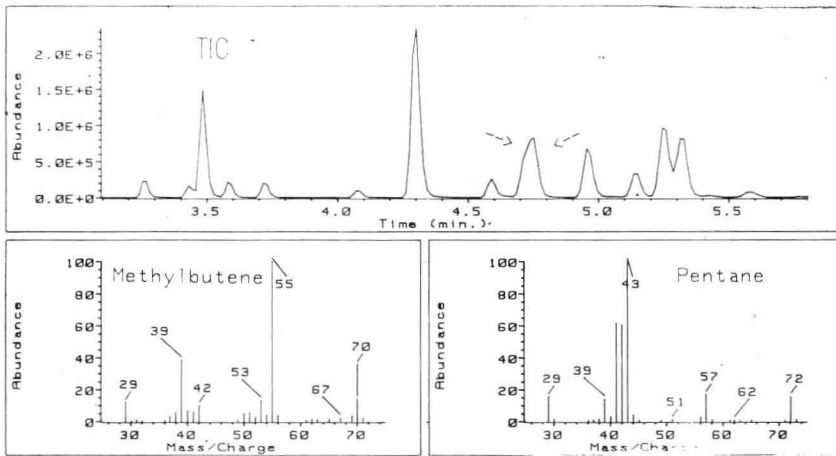


图5. 4.75分共流出的化合物的TIC和质谱

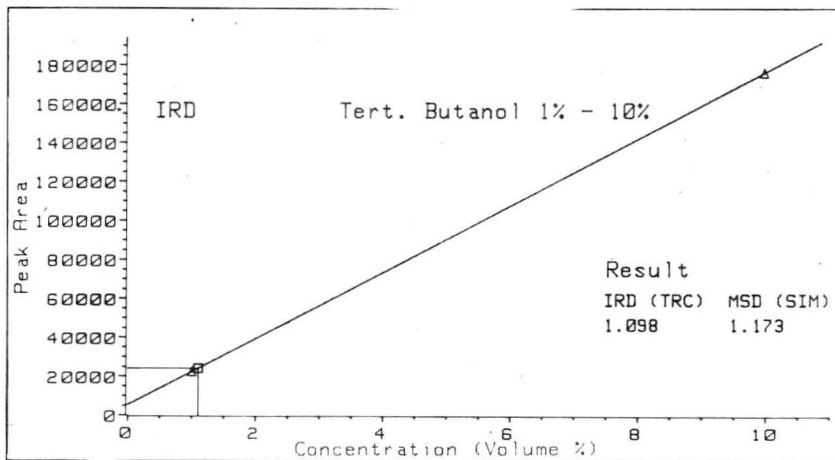


图6. IRD定量分析t-丁醇的校准曲线

IRD和MSD皆提供了综合和定量能力。为了检验和比较该联用系统的这些能力,用来自IRD的TRC和来自MSD的选择离子色谱鉴定并定量分析t-丁醇和苯,两个完全独立的定量结果显得很吻合。

图6 给出IRD/TRC方法对t-丁醇的校准曲线和分析结果。给定t-丁醇的体积百分含量1.098时,峰面积响应为22336。MSD/SIM方法与IRD/TRC方法的差别,对苯为0.2%,对t-丁醇为6%。应指出:SWC色谱也可进行积分以对氧化合物作定量,即使这些氧化合物同碳氢物成分共流出情况下也能做。

二、结论

GC/IRD/MSD联用分析系统可从一次注样中给出三维互补的数据用SWC,IRD可以方便地筛选不同类别的化合物,预先鉴定过的化合物能用MSD的SIM方式进行可靠的定量,即使低pg范围也能做。

三、条件

柱子:

50米HP5 (5%苯基聚甲基硅氧烷),0.32毫米内径,1微米膜

载气:

He,压力13 psi

注样:

1微升,分流比50:1,注样口温度250°C

柱箱:

35°C(1分钟),再以1°C/分升至45°C,以3°C/分升至70°C,以12°C/分升至250°C

光导管:

250°C

IRD传输管:

250°C

MS传输管:

250°C

分辨率: 8cm^{-1}

聚乙烯热解的GC/IR/MSD分析

作者: Matthew S. Klee.

惠普公司Avondale分部

摘要

用热解气相色谱阐明热解温度对聚乙烯热解碎片分布的影响。采用柱头进样器和炉温(HP 5890II型气相色谱仪)的低温冷却方式可对分子量低至乙烯的热解产物进行色谱分离。利用并联的质量选择检测器和红外检测器对热解物作检测和鉴定。程序压力控制可作快速分析并保持色谱效率。

前言

热解气相色谱是判别聚合物特性的有用工具。非挥发性而又无法用常规气相色谱分析的聚合物可热裂解成分子量低的挥发性碎片再进行分离和分析。所产生的色谱图具有和聚合物组份, 文化和缺陷相关的结构信息, 添加剂的信息相关联的特征指纹。

由于在热解过程中产生许多碎片, 故提供这些碎片高效分离能力的仪器是非常重要的。低死体积联接及柱和进样器的低温冷却毛细管色谱仪赋予热解产物以最佳分离度。同时, 由于毛细管柱的流速随炉温增高而下降(气体粘度增加而致使固定柱头压下的流速下降), 标准压力控制系统可避免柱效损失和分析时间增长的缺点。用于本研究中的HP 5890II型具有一种程序压力控制器, 能在分析过程中自动增加柱头压来保持恒定流速。

此外, 当热解产物被冷捕后, 低温进样器单独快速程序升温以保证溶质带的狭窄进样断面。

热解物色谱峰的选择性检测对起始聚合物的准确判别, 它的热解机理, 添加剂和残余溶剂的鉴定是非常有用的。因此, 毛细管色谱和质谱及红外检测器的组合对聚合物热解研究极其有效。

实验

聚乙烯从化学数据系统(Chemical Data System, Oxford, PA)处获得。热解在700°C和1000°C温度下用铂圈热解探针进行的。样品量在图1的标题中已注明, 低于1毫克用量。

热量是在供HP 5890系列气相色谱仪用的加热接口装置(CDS, Oxford, PA)中进行。标准接口的针形装置过大而无法装入贮头进样器内, 采用具1/8-1/16英寸套管接头和石墨填圈的28号注射针管来代替。所使用的热解器接口内无标准石英衬管, 该热解器接口供以辅助氦气。该辅助氦气连接于一个信号控制的电磁阀(BB位置排气), 借助一个时间程序控制其开闭。只要供给接口的辅助压力超过程序压力控制器(PPC)所控制的压力, 即迫使PPC失效, 致使色谱系统的全部载气流径接口。一旦电磁阀关闭流径接口的气体, PPC即恢复对贮头压的控制, 再无氦气流径热解接口。

分析柱的入口端接于柱头进样器, 尾端和无死体积的1/16英寸套管接头一端连接。接头的另一端通过双孔石墨填圈联接二根毛细管柱: 一根0.32 mm内径的HP-5涂渍毛细管短柱与红外检测器连接; 另一根2m×0.10 mm内径空柱用于和质量选择检测器相接。

结果和讨论

聚乙烯热解产生三个主要直链烃类同系物: 烷烃、烯烃和二烯烃(1)。这三个化合物类型的比例取决于热解温度, 温度上升速率和最后的保持时间。

图1比较了聚乙烯在1000°C和700°C温度下热解的总离子色谱(质谱)。图2是总再现(Reconstructed)红外色谱图,同时和质谱信息一起取得。进样器和色谱柱的低温冷却方式可允许对分子量低至乙烯的热解碎片进行色谱分离,这已经质谱和红外谱库检索的证实。

通过二个检测器后的色谱效率仍能保持。峰呈对称性,且二个检测器间的峰宽相关性很好。部分原因是程序压力控制器的恒流操作。其在分析过程中,会自动控制柱头压自0°C温度时的起始压5 psi 增至结束温度275°C时的7.8 psi。

每组色谱峰都比前一组相应递增一个碳原子。在这些实验中都使用5%苯基乙基硅酮柱(HP-5),每组色谱峰间的洗脱顺序是二烯烃、烯烃、然后烷烃,组内色谱峰都具相同的碳数。

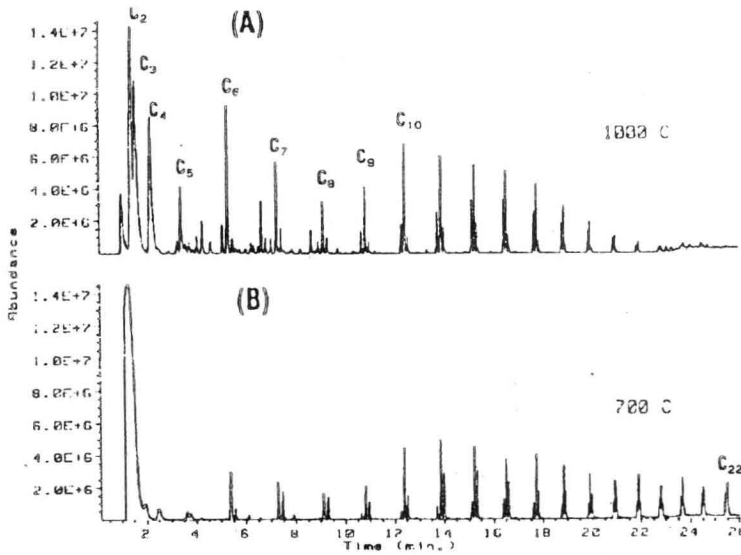


图1. 0.35mg聚乙烯于1000°C (A)和0.45mg在700°C (B)热解的总离子色谱(质谱)。组上端的数字为每组内烃类化合物的碳链长度。

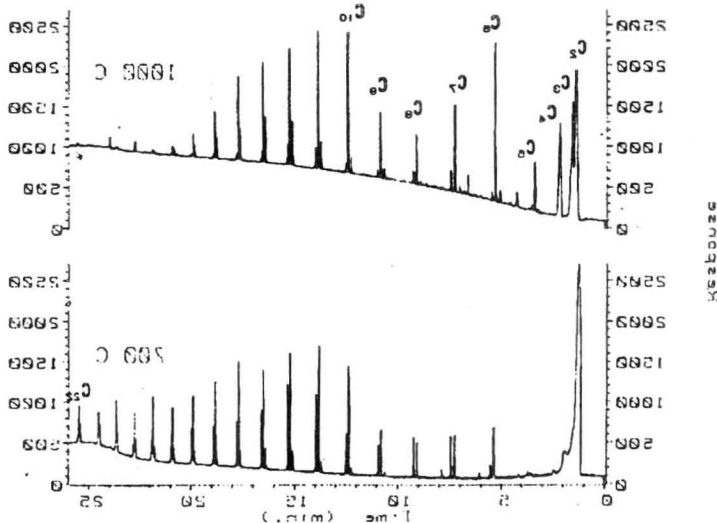


图2. 和图1质谱数据同时取得的总再现(Reconstructed)红外色谱

聚乙烯热解所产生的绝大多数热解碎片是末端带双键的直链烯烃。这点可从图1和图2各自用质谱和红外检测所得到的每组中间色谱峰大小看出来。其次较多数的热解碎片是饱和烷烃或是末端双烯烃,这取决于热解条件。图3是700°C和1000°C温度热解所得到的总离子色谱放大大部分,表明在1000°C温度热解后二烯烃色谱峰高于相应的烷烃,在700°C温度下,烷烃碎片却高于相应的二烯烃色谱峰。

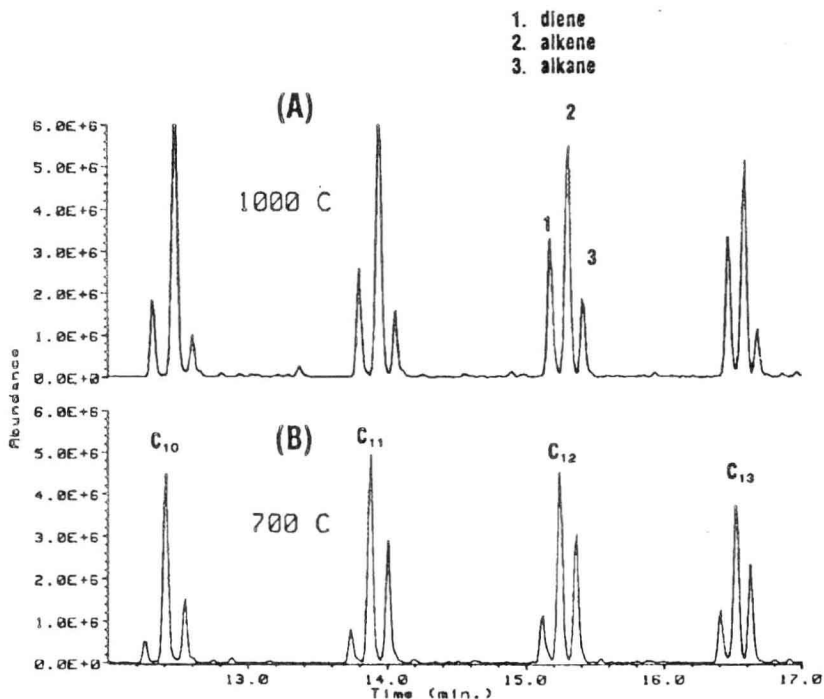


图3. 1000°C (A)和700°C (B) 温度热解所得到的放大总离子色谱,表明在每组第一和第三个谱峰的相对高度随热解温度函数而变化。

烃链的长短也取决于热解温度。1000°C温度热解所得到的最后一组色谱峰是C₁₈,而在700°C温度热解时的最长碳链至少是C₂₂(分析在全部热解产物洗脱前终止)。在700°C温度热解的热解碎片的分布明显朝较长碳链漂移,这点可从较平坦的热解指纹得到证实。

这些结果是预料之中的,因为高热断裂更多的分子键,产生较小碎片和较多的双不饱和烃。

图4表示在12.2分保留时间处色谱组中三个谱峰的红外光谱。末端烯烃基的主要吸收谱带(3084cm⁻¹和914cm⁻¹)的相对高度从图中可看出从烷烃,烯烃至二烯烃顺序地有意义增加。

图5比较了在1000°C热解温度下的-C-H键吸收波长2867cm⁻¹和=C-H键吸收波长3084cm⁻¹的单波长红外色谱。用3084cm⁻¹单波长时的每组色谱峰中第一个谱峰相对于第二个谱峰的高度要高于用2867cm⁻¹单波长的,因为双键和单键的比例有二倍那么大。