

对常用柱型和仪器本底的分析研究 ——GC/MS 联用对毛细管柱的要求(二)

边雅明 康致泉

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

[摘要]本文报道了在 GC/MS 运行中常用毛细管柱流失和仪器系统中的本底,为辨别毛细管的优劣,合理识别谱图提供了科学数据。

关键词:毛细管 流失 本底 色质联用

我们在全中国有机质谱学术会上曾报告《对常用柱型仪器本底的分析研究》一文,由于该文对 GC/MS 联用分析研究工作有很好的应用价值,现重新整理发表,供质谱界的科技人员和谱图解析研究人员参考。

我们在 GC/MS 联用分析研究中,重视了毛细管柱流失和仪器本底的分析研究工作,这是 GC/MS 联用分析科技人员的基础研究工作之一。从长期 GC/MS 联用实践来看,造成仪器本底比较突出的原因有以下 3 个方面:仪器运行系统的本底、毛细管柱流失本底、分析样品残留物本底等。认识这几个主要方面的问题,对做出合理的谱图,辨别谱图的合理性,判断毛细管柱性能优劣,保持 GC/MS 联用仪的灵敏度等都有很重要的意义。

1 毛细管柱流失本底

1.1 常用毛细管柱流失本底(强度较大的离子碎片)(表 1)

表 1 常用毛细管柱流失本底

柱型	裂分离子碎片												
SE-30	73	147	167		207	221	267	281	327	355	415	429	503
SE-54	73	147	156		207	221	253	281	327	355	405	429	
DB-5	73	147	156	191	207		253	281	327	331	405	443	
OV-1	73	147		191	207	221	253	281	341	355	415	429	503
OV-101	73	147	163	191	207	221		281	325	355	415	429	503
OV-17	73	147		197		221	253	281	327	355			
OV-225	73	135	156	197	253	269	313	327	343	403	405	417	
FFAP	57	69	97	123	173	191	207	219	240	264	289	305	382
PEG	131	133	147	161	163	191	195	205	207	221	281	355	

1997-02-17 收

对不同固定相进质谱分析可得到固定相裂分全谱图。因挥发温度较高,易污染 GC/MS 系统。表 1 中的离子碎片是固定相进行交联键合后的裂分碎片,与单纯分析固定相的离子碎片不完全相同,而且是在长期 GC/MS 联用分析工作中的积累统计数据。有的毛细管生产厂家使用硼碳硅氧烷固定相,使其结构变成球形,高温时能量分散,不易热解,柱流失碎片又有不同。

1.2 从 GC/MS 联用总离子流图分析柱流失的变化趋向

1.2.1 SE-54 毛细管柱新柱老化图

图 1 为总离子流和质量色谱图,图 2 为质谱图。

从总离子流图和质量色谱图看出,新柱老化时有系列流失峰,硅氧烷裂分离子碎片为 73、147、207、281、355、429 等,说明该柱涂渍或交联键合差,造成热稳定性不好,不适合 GC/MS 联用分析要求。

1.2.2 SE-54 毛细管柱内涂层损坏老化流失图

图 3 为总离子流图,图 4 为质量色谱图,图 5 为吸附样品图,图 6 为清洗老化后分析图。

从总离子流图看出,老化时有突出的流失强峰。由质量色谱图看出,系列流失峰为 73、147、207、281、355 等硅氧烷裂分离子碎片,说明内涂层有损坏。从图 5、图 6 看出用此柱分析样品时有很强的吸附性。

1.3 从毛细管流失情况确定毛细管最佳使用温度

1.3.1 因商品柱所标的最高使用温度与应用时最高使用温度有时差距较大,所以 GC/MS 联用选柱和用柱时首先做热稳定性老化实验,确定其流失温度,分析样品时以选择最佳使用温度和柱性能,也就是对毛细管柱进行使用温度标定。

1.3.2 由于毛细管厂商测定柱性能是在气相色谱上在较低温度下进行分析,高温老化不够,因此 GC/MS 联用应用时要对毛细管柱进行高温老化,对最佳使用温度进行标定,一是保证分离效果,一是保护柱子不受损坏,延长柱子使用寿命。如以 207 流失质量碎片强度做曲线,可看出柱一在 200℃时流失上升,柱二在 250℃时流失上升,分析不同样品时选择不同的升温范围,见图 7a、7b。

1.4 从柱流失的离子碎片可初步评定出以下几方面的问题

1.4.1 毛细管柱内涂层的性能优劣及其变化。从柱流失可辨别固定相交联键合及涂渍优劣,是否适用于 GC/MS 应用分析,从柱流失可辨别内涂层有无损伤和破裂,找出吸附性大的原因;从柱流失可辨别柱效降低、保留时间变化的原因,以判断柱寿命是否可做定量工作;从柱流失可确定对柱子的老化方法和使用方法等。

1.4.2 认识柱流失对保持质谱灵敏度的影响,为做好定性、定量分析起保证作用。

1.4.3 对质谱谱图解析中辨别不合理碎片提供了科学依据。由于柱流失、样品残留物、仪器系统本底都是在一定温度下出现的,尤其对分析痕量高温样品时以上本底干扰更大。因此,本研究工作对质谱分析科技人员做出合理的质谱图,对没有从事过质谱分析实践的科技人员辨别质谱图中不合理裂分离子碎片提供了科学依据,用以提高谱图解析的准确性。

2 GC/MS 联用运行系统的本底

扩散泵油裂分离子碎片:77、115、141、149、260、354、446。

机械泵油裂分离子碎片:43、57、69、88、97、109、11、149。

氯苯醚:262、296、298。

灯丝铼(Re)氧化物:187、203、219、235、252。

塑料填充剂:149、167、225、279。

硅氧烷垫圈:73、147、207、221、281、355、415、429、503。

清洗剂等

3 样品残留物本底

3.1 石油化工系统仪器本底

石油部门对高碳烷烃、多环芳烃、甾萜等高温系列化合物分析较多,高温烘烤仪器系统时经常出现系列烷烃总离子流图。由于系统吸附样品残留物较多,对质量范围在 50amu 以下的低分子化合物干扰较大。由于经常分析高碳烷烃,进样量较大,高温时有部分样品碳化,复盖了毛细管内涂固定相,不仅降低了柱效,影响分离效果,而且高温时经常出现残留物本底。

3.2 环境监测系统仪器本底

在环境样品分析中,一般被分析物要经过预处理环节,而且不少样品是从水溶液中提取。预处理设备中、溶剂中、水中会有大量塑料填充剂,其典型特征离子是 149。由于塑料填充剂挥发点较高,易被吸附在毛细管中,在不重视高温清洗 老化技术条件下,毛细管柱内吸附塑料填充剂积累增加,这时很难清除,当高温分析样品时塑料填充剂流出,掩盖低含量有机物,出现的峰形见图 8。因此,应重视分析样品后的柱老化技术,防止残留积累。

3.3 强极性高温样品残留物本底

强极性高温 N、P、S 样品往往残留物较多,因此 GC/MS 分析此类样品后一定要对毛细管和离子源系统进行清洗老化,保持毛细管柱的分离效果和 GC/MS 系统的洁净,不影响痕量分析。

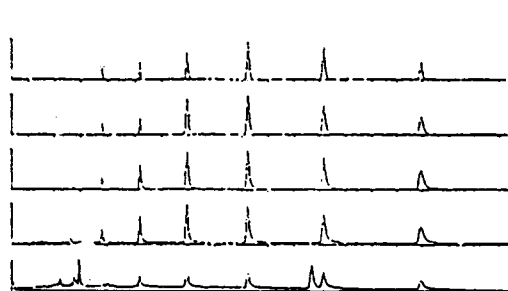


图 1 新柱老化流失图



图 2 新柱老化流失质谱图

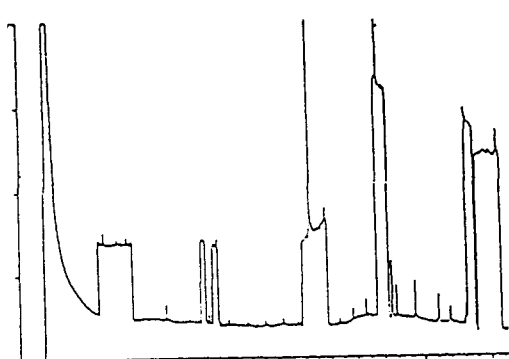


图3 总离子流图

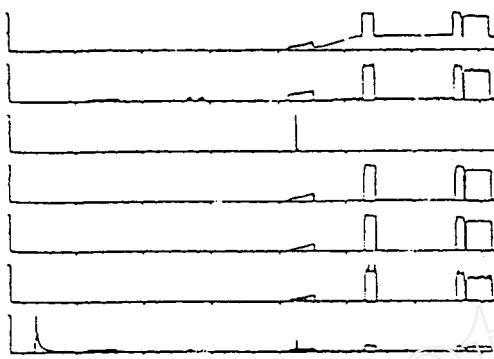


图4 质量色谱图

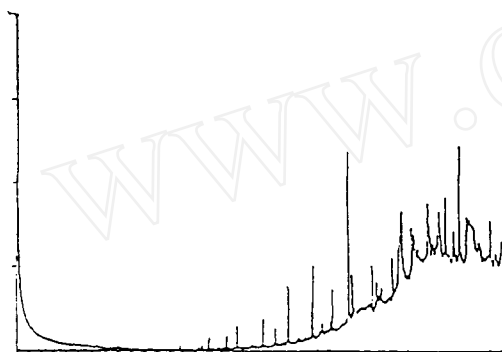


图5 吸附样品图

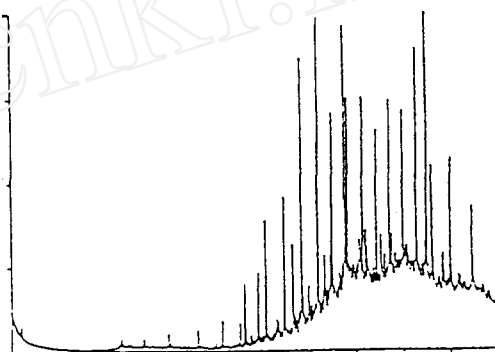


图6 清洗老化后分析图

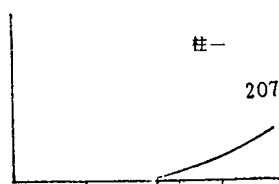


图7a 200℃时流失上升图

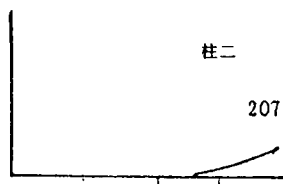


图7b 250℃时流失上升图

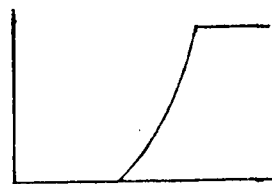


图8 吸附的填充剂流出图

3.4 不同学科、专业系统的 GC/MS 有不同的系统本底,在分析样品时一定要进行空白对比,以排除杂质对分析样品的干扰,得到准确的质谱数据。

参 考 文 献

- 1 傅若农,刘虎威编著.高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱,北京:北京理工大学出版社,1992
- 2 莫采樱,曾昭睿编.现代毛细管柱气相色谱法,武汉:武汉大学出版社,1990
- 3 边雅明,康致泉.质谱学报,1994;15(4):1~8

Study on Regular Capillary Column and Substrate of Instrument System —Requirement of Capillary Column in GC/MS Operation(I)

Bian Yaming, Kang Zhiquan

(Institute of Photographic Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Received 1997-02-17

Abstract

Flow-age of capillary column and substrate of instrument system are studied in this paper while GC/MS is running. The scientific data are given for choosing excellent capillary columns and identifying reasonable spectrogram.

Key Words: capillary column, flow-age, substrate, GC/MS