

常压萃取化学电离源的研制及应用

胡 斌¹, 李建强¹, 杨水平¹, 梁华正¹, 陈焕文^{1,2}

(1. 东华理工大学应化系, 江西 抚州 344000; 2. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130023)

Extractive Atmospheric Pressure Chemical Ionization

HU Bin¹, LI Jian-qiang¹, YANG Shui-ping¹, LIANG Hua-zheng¹, CHEN Huan-wen^{1,2}

(1. Applied chemistry department, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

2. Chemistry College, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: An extractive atmospheric pressure chemical ionization (EAPCI) source was developed and coupled to a commercially available linear ion trap mass spectrometer for direct analysis of polar and non-polar compounds in complex matrices. Mass spectra of non-polar molecule such as diethylether and methylbenzene were obtained in the humid air and/or other solvents. The limit of determination of this method was found to be $5.0 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Preliminary data show that EAPCI is potentially useful for applications in fast detection of non-polar molecules and fast analysis of biological samples such as ocimene in gardenia flower without sample pre-treatment.

Key words: extractive atmospheric pressure chemical ionization (EAPCI); non-polar molecule; complex materials

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-119-02

电喷雾萃取电离质谱技术实现了样品采集与电离过程在时间和空间上的分离, 非常适合于进行复杂基体样品的实时在线分析, 尤其是复杂生物样品的活体质谱分析。但是, 由于采用电喷雾技术产生初级离子, 对弱极性物质的离子化效率较低。为了进一步提高离子化效率, 拓宽其应用领域, 实现弱极性物质的快速测定, 本工作研制了常压萃取电离源(extractive atmospheric pressure chemical ionization, EAPCI)及其与商品仪器(LTQ-MS)的接口, 开发了EAPCI-MS技术, 能够简便有效地获得非极性分子的信号。与其他技术相比, EAPCI技术是在EESI基础上发展起来的一种新兴离子化技术, 具有APCI和EESI的优点而且结构简单、操作简便, 而且能够在常压下操作, 对非极性和弱极性化合物均具有较高的效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

EAPCI 离子源: 实验室自制, 示于图 1; LTQ-XL 型线性离子阱质谱仪: 美国 Finnigan 公司产品, 配有 Xcalibur 数据处理系统; 乙醚、甲苯、乙酸乙酯(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 质谱条件

设置 EAPCI-MS 为正离子检测模式, 电离电压 3.0 kV, 离子传输管温度 200 °C, 氮气 0.2 MPa, 放电针距质量进样口 1 cm, 样品通过载气引入, 形成的离子被引入到质谱中进行分析, 其他条件由系统自动优化。

基金项目: 科技部仪器升级改造专项基金 (No. 2006SJ156100) 资助

作者简介: 胡 斌 (1984~), 男 (汉族), 江西兴国人, 硕士研究生, 有机生物质谱专业。E-mail: hubin707@gmail.com

通信作者: 陈焕文 (1973~), 男 (汉族), 江西兴国人, 教授, 从事分析化学研究。E-mail: chw8868@gmail.com

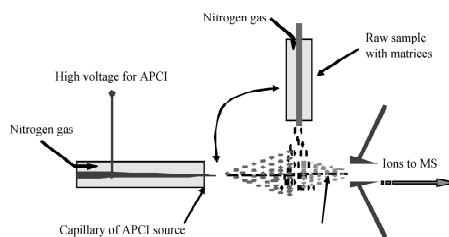


图 2 常压萃取化学电离源示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an extractive atmospheric pressure chemical ionization (EAPCI) source

2 结果与讨论

常压化学萃取电离源(EAPCI)充分结合了 APCI 和 EESI 的优点。EAPCI 分析时,液态样品从套有雾化气套管的毛细管引入并被氮气流雾化,电晕放电的电离效率要比电喷雾高,能高效地把溶剂分子离子化,产生大量的试剂离子。试剂离子与气态中性样品分子碰撞,发生化学电离。常压下碰撞频率很高,由于流速不快,样品分子在电离区域停留的时间较长(约 1~10 ms),样品分子基本被完全电离,提高电离效率。因此,如果待测物为碱性较强的物质,则容易获得质子化分子离子;对于非极性物质则可以利用惰性气体作辅助气体,从而获得较高强度的自由基阳离子。部分物质所获得的质谱信号如表 1 所示。

表 1 几种弱极性分子的质谱信息

Table 1 Mass spectrum information of low-pole molecules

样品	相对分子质量	主要信号	主要碎片离子 (m/z)
乙酸乙酯 Acetic ether	88	$[M+H]^+$ 89, 177	61, 89, 106 (MS/MS)
甲苯 Methylbenzene	92	$[M+H]^+$ 92, 94	77, 78, 79 (MS/MS)
乙醚 Diethylether	74	$[M+H]^+$ 75, 149	47, 75, 121, 131 (MS/MS)
苯 Benzene	78	$[M]^+$ 78	77 (MS)
萘 Naphthalene	128	$[M]^+$ 128, 129	127 (MS)
蒎 Thracene	178	$[M]^+$ 178	177 (MS)
环己烷 Cyclohexane	84	$[M]^+$ 84	83 (MS)

由于能够在无需样品预处理的条件下同时获得极性与非极性物质的信号,非常适合于进行混合样品的快速直接分析。采用此方法获得的鲜花的香气成分的质谱图如图 2 所示,可检测到许多非极性物质。

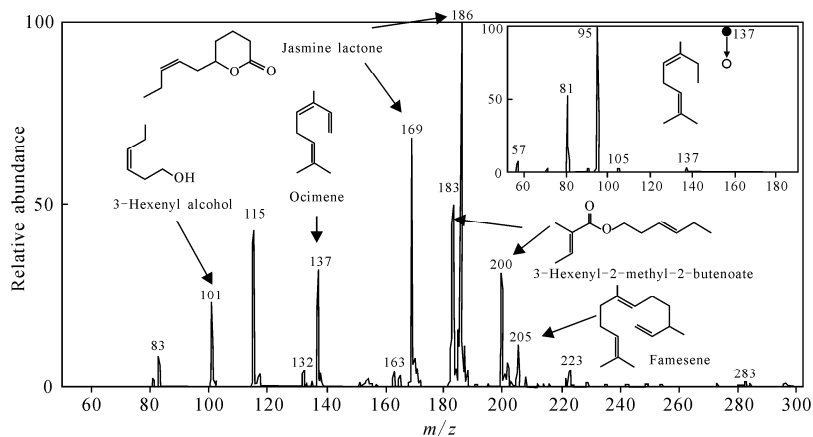
图 2 栀子花质谱图, 插图为罗勒烯 m/z 137 的二级质谱图

Fig. 2 Mass Spectra of gardenia flowers recorded using EAPCI-MS