

# 离子阱质谱图的特性研究

施钧慧 封跃鹏 周春玉 刘威德 陈树俊  
(中国环境科学研究院分析所 北京 100012)

**[摘要]** 离子阱检测器的原理不同于四极杆和磁质谱仪。采用 INCOS™ 库检索和概率匹配(PBM)算法,把五百余种环境中常见有机化合物的离子阱质谱与国际上通用的 NBS 质谱库及 Wiley 质谱库中质谱数据相比,其结果是绝大部分化合物的离子阱质谱与经典质谱非常相似,极少数化合物的质谱二者之间存在某些差异,文中分析了可能导致差异的原因。

**关键词:** 离子阱质谱 概率匹配算法 库检索

## 1 前言

世界上许多先进国家花费大量人力物力进行了环境污染物调查,其结果表明有机化合物是造成环境污染的主要来源。在环境有机污染物调查中,质谱法是最受欢迎的行之有效的方法。U. S. A. EPA 清洁水法中规定的 114 种重点有机污染物若采用 GC 法,至少需要 4 种检测器,12 次单独分析才能完成<sup>[1]</sup>,用质谱法进行 3 次分析足以完成。离子阱检测器(ITD)是八十年代推出的新产品,与常规质谱仪明显不同的是阱的简单性,由环形电极和两个端盖电极构成的离子阱完成离子源和分析器的功能,使得离子的储存积累以及排出检测具有更高的效率<sup>[2,3]</sup>,价格便宜,灵敏度高,适合做环境样品分析。其原理不同于磁质谱仪,由它产生的质谱数据的可靠性如何,为解答这个问题,我们收集了 500 余种与环境有关的化合物,其中 200 种有机化合物是在我们的 ITD 仪器上做的,另外 300 种化合物离子阱质谱取自其它 ITD 上的数据,将其与通用的 NBS 库(现为 NIST)及 Wiley 库中的数据进行了对比研究。

## 2 实验和谱库

使用的分析系统是 Varian 3400 型气相色谱仪和美国菲尼根 800 型离子阱检测器,数据采集用 IBM PC/XT 计算机,色谱柱和分析条件随化合物类型而定,使色谱仪和检测器各参数调整至最佳状态满足 PFTBA 的调机标准。

获得有机化合物谱图用的样品有:纯标样和混合标样(U. S. A. EPA 提供),分析纯化学试剂。

收集的离子阱质谱数据均使用气相色谱和 800 型离子阱检测器联用系统获得。

1993 年 6 月 3 日收

NIH/EPA/NBS 质谱库,是由美国国立卫生研究院、国家环保局和标准局联合建立的。谱库含 6.2 万张质谱图,不存在重复谱及同位素标记物质谱。Wiley MS Data 质谱库是由美国康奈尔大学 Mcclafferty 教授等收集建立的,是国际上最大的质谱数据库。目前含 11 万多种化合物,近 13 万张谱图,其中包括同一化合物不同实验条件的质谱图。这两个谱库均提供质量数、分子式、CAS 号等。

### 3 谱库检索系统和检索结果

离子阱检测器(ITD)带有 INCOS™ 库检索算法,谱库检索给出定性结果的纯度、吻合度、反吻合度匹配值。用该系统检索了 179 种化合物的离子阱质谱数据,其统计结果见表 1。

由 Wiley MS Data(WMD)库,使用最广泛的概率法匹配(Probability Based Matching)算法<sup>[5]</sup>。利用该系统的正、逆谱图检索方式,将离子阱的质谱数据用分子式进行预检索,再用强度匹配,加权给出相似度(SIM)值,其分类统计结果如表 2。

相似度计算公式为:

$$SIM(S) = \frac{1/n \sum_{i=1}^n [(R_n/R_{>10\%})W]}{F+1}$$

式中, $F$ :不匹配峰的强度之和与所有峰强度之和的比例, $n$ :峰总数(包括未知谱和参考谱中都有的或两者之一有的), $R_n$ :被检索谱和参考谱的峰强比, $R_{>10\%}$ :丰度大于 10% 的峰的平均峰强度比, $W$ :权重因子(经验数据)。

同时,比较同一类化合物在不同实验室和不同实验条件下的质谱数据,使用 Wiley 质谱库检索结果见表 3。

相似值比较差和得不到相似值的化合物有:酯类 15 种,醇类 11 种,胺类 6 种,农药 7 种,酮类 1 种,醛类 2 种,醚类 3 种,硝基类 1 种。

### 4 谱图特性讨论

4.1 离子阱质谱数据库收集了 500 余种有机化合物质谱图。包括多环芳烃、酚类、卤代烃、酞酸酯、有机氯农药、硝基类等常见环境污染物。其中含美国环保局清洁水法规定的 114 种污染物中的 95 种,含我国环境 66 种有机优污染物名单中 60 种,覆盖率分别为 85% 和 91%,适用于日常环境监测。

4.2 由表 2 可看出,大多数化合物的离子阱谱图与标准谱图是类似的。多环芳烃(PAH)和含氮、硫、氧的 PAH、酚、卤代烃、酞酸酯中绝大多数化合物相似;醛、烃类中多数化合物相似,有机氯农药、酮、酯、硝基类中少数化合物不相似,胺、有机磷农药、醚、醇、酸类中有较多化合物的谱图不相似。醇、酸、醚类化合物能发生离子-分子反应,给出与样品压力有关的  $(M+1)$  峰<sup>[6]</sup>;胺类化合物具有较低的电离能并有质子化的强烈倾向,在适当高的样品压力下产生  $(M+1)$  峰<sup>[7]</sup>,一般相似度差与化合物和仪器类型有关。

4.3 由表 1 可见绝大多数化合物的离子阱质谱与通用 NBS 质谱库的吻合度和反吻合度都很高。仅胺、酸、醚类中个别化合物的数据有较大差异,这与实验条件选择有关。

表 1 离子阱质谱在 NBS 质谱库中的检索结果统计

化合物类别	类别 个数	指 标	>900		>800		>700		>600		>500		<500	
			个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数
苯系物及 多环芳烃	37	F	33	89	3	8			1	3				
		R	33	89	4	11								
含氮硫氧 多环芳烃	24	F	19	79	4	17	1	4						
		R	18	75	6	25								
酚 类	21	F	13	62	6	28	2	10						
		R	11	52	9	43	1	5						
卤代烃类	38	F	24	63	10	26	3	8	1	3				
		R	29	76	6	16	2	5	1	3				
酞酸酯类	5	F	2	40	2	40	1	20						
		R	4	80	1	20								
硝基类	12	F	6	50	5	42	1	8						
		R	5	42	6	50	1	8						
有机氯农药	16	F	11	69	4	25	1	6						
		R	8	50	7	44	1	6						
酮 类	5	F	5	100										
		R	2	40	2	40	1	20						
酯 类	3	F			1	34	1	33	1	33				
		R	1	34	1	33			1	33				
胺 类	5	F			3	60	1	20			1	20		
		R	1	20	2	40	1	20					1	20
有机磷农药	7	F	4	57	1	14	1	14	1	14				
		R	2	27	3	43	1	14	1	14				
酸 类	2	F			1	50							1	50
		R							2	100				
醚 类	4	F	1	25	1	25	1	25			1	25		
		R	1	25	3	75								
总 计	179	F	118	66	41	23	13	7	4	2	2	1	1	1
		R	115	65	50	28	8	4	3	2			1	1

注:指标在 800 以上表明二者谱图的化合物非常相似(摘自离子阱检测器使用手册)

表 2 ITD 质谱数据在 Wiley 质谱系统中的检索结果

化合物类别	类别 个数	S>50		50>S≥40		40≥S≥30		S<30	
		个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数	个数	百分数
苯系物及 多环芳烃	44	42	96	2	4	0	0	0	0
含氮硫氧 多环芳烃	40	37	93	1	3	2	4	0	0
酚 类	36	29	81	7	19	0	0	0	0
卤代烃类	37	31	84	1	3	5	13	0	0
酞酸酯类	5	4	80	1	20	0	0	0	0
醛 类	13	10	77	1	8	2	15	0	0
烃 类	43	29	67	2	19	6	14	0	0
有机氯农药	25	15	60	7	28	1	4	2	8
硝基类	14	7	50	3	22	3	21	1	7
酮 类	19	10	53	6	32	2	10	1	5
酯 类	77	39	51	16	21	8	10	14	18
胺 类	21	7	33	5	24	0	0	9	43
有机磷农药	39	13	33	9	23	8	21	9	23
酸 类	9	4	45	1	11	3	33	1	11
醚 类	12	4	33	1	8	3	25	4	33
醇 类	27	9	33	7	26	2	8	9	33
总 计	461	290	63	76	9	45	11	50	17

注: S 值在 50 以上表明二者谱图的化合物非常相似。

表 3 酚类化合物在 WMD 质谱库中的检索结果比较

化合物名称	比较指标	实验室 1		实验室 2		相似度平均值
		条件 1	条件 2	条件 1	条件 2	
苯 酚	相 似 度	75	88	79	81	80.75
	相对偏差	7.1	9.0	2.0	1.0	
2-氯苯酚	相 似 度	64	63	68	54	62.25
	相对偏差	2.8	1.3	9.2	13	
2,4-二氯苯酚	相 似 度	72	67	73	62	68.5
	相对偏差	5.1	2.2	6.6	9.5	
2,4,6-三氯苯酚	相 似 度	75	73	70	76	72.6
	相对偏差	3.3	0.6	3.4	4.9	
2,4-二甲基苯酚	相 似 度	76	86	79	83	81.0
	相对偏差	6.2	6.2	2.3	2.3	
2-硝基苯酚	相 似 度	60	68	60	56	61.0
	相对偏差	1.6	11.5	1.6	8.2	
4-硝基苯酚	相 似 度	58	57	57		56.6
	相对偏差	2.5	0.7	0.7		
2,4-二硝基苯酚	相 似 度	52	60	60		57.3
	相对偏差	9.3	4.7	4.7		
4-氯-3-甲基苯酚	相 似 度	75	76	76		74.6
	相对偏差	0.5	1.8	2.1		
五氯苯酚	相 似 度	72	64	64		66.6
	相对偏差	8.0	3.9	3.9		

注:相对偏差=相似度 and 相似度平均值的相对偏差

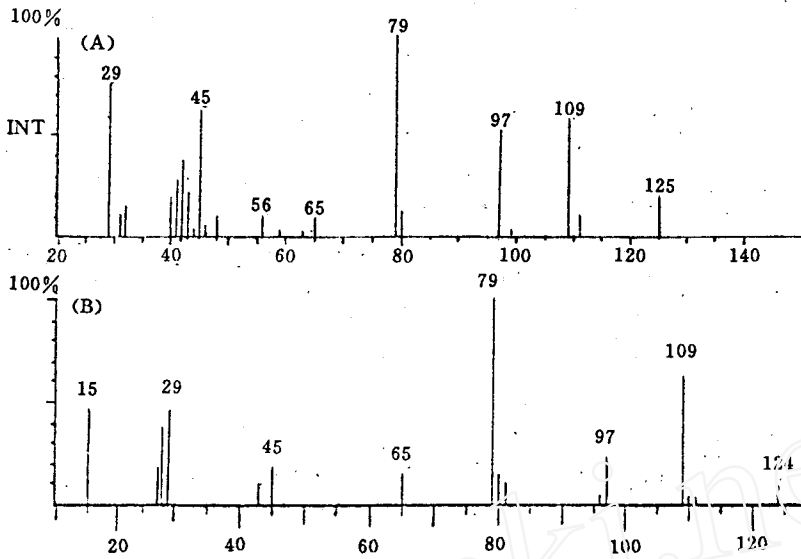


图 1 甲磺酸乙酯的离子阱谱图(A)和标准谱图(B)的比较

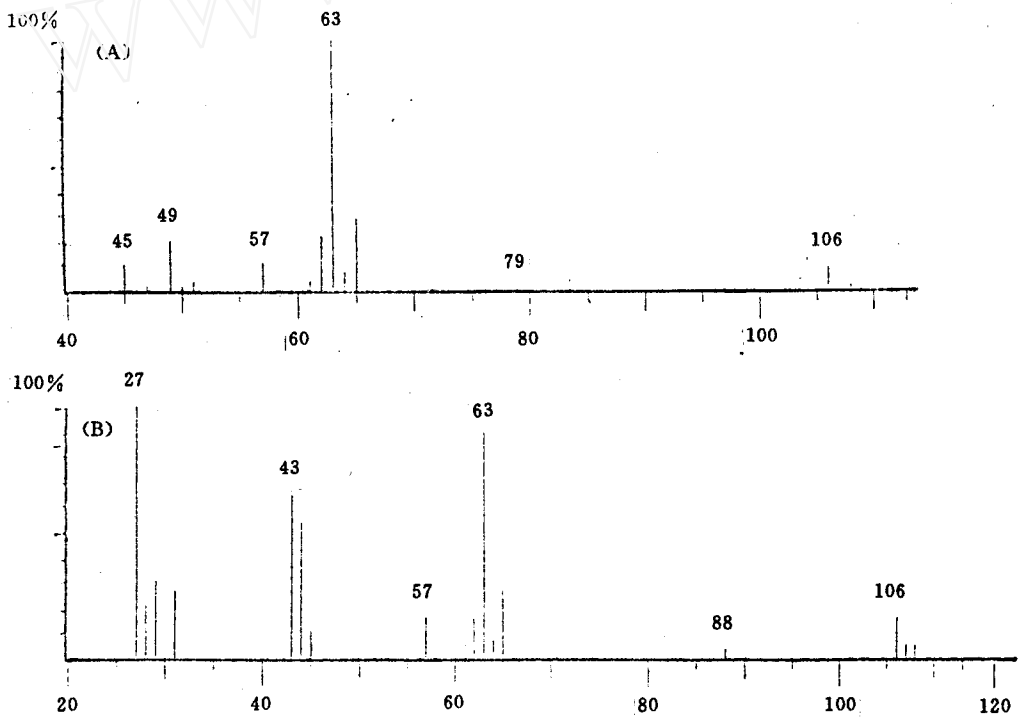


图 2 氯乙基乙基醚的离子阱谱图(A)和标准谱图(B)比较

4.4 由表 3 可见,同类化合物在不同实验条件下,得出的离子阱图谱的相对偏差小于 15%,表明离子阱检测器的定性结果一致性较好(一般相对偏差不能超过 25%<sup>[8]</sup>)。

4.5 在研究的 500 余张谱图中,25 种化合物谱图具有  $(M+1)^+$  离子峰,它的分子组成中均含有硝基、氨基、羟基、羰基官能团。由于这些含氧、氮的酮、醛、酸、酯、醚、胺、硝基类化合物,在样品压力较高时会得到离子峰,并且该离子强度随分析物的浓度显著变化。由于离子阱检测器的样品电离和质量分析是在同一捕集阱内实现的,从而使这些官能团的化合物偶尔有  $(M+1)^+$  峰的出现,如图 1。因此,控制进入离子阱内的样品量是必要的。

4.6 由于离子阱检测器具有存贮效应,使低质量数离子的峰强偏高,且碎片离子较多。因此,当用库检索确定未知化合物时,要综合考虑纯度、吻合度和反吻合度值及样品源等因素。为防止得到的数据质量范围与标准谱图不符现象出现,就需要根据可能存在化合物的低质量数来决定采集的起始质量数,如图 2。

4.7 根据多数研究结果<sup>[10-14]</sup>表明含氮、氧的官能团、热不稳定或易分解的化合物和杂元素多的农药往往采用 CI 等软电离技术来鉴定。而改进型离子阱质谱系统克服了 ITD 的缺点,分析器的轴向调制改善了谱中离子丰度和同位素比的准确性和再现性并改进了灵敏度、分辨率。快速实现 EI 和 CI 二种电离方式的转换,保证了痕量有机物正确可靠的定性定量分析。

## 5 结论

绝大多数化合物的离子阱质谱数据与常规的 NIST 谱库数据是类似的。对某些含氮、氧的官能团化合物需要严格控制进入阱内的样品量,对于稳定性差、易分解、含杂元素的化合物则要用 EI 和 CI 技术进行定性定量分析。

丁宇真同志协助完成与 Wiley 质谱库的比较工作,在此致谢。

## 参 考 文 献

- 1 Telliard W A. Spectra, 1988,10(4):4-9
- 2 March R E, Hughes R J. Quadrupole Storage Mass Spectrometry, New York: John Wiley & Sons Inc, 1989.
- 3 Griffiths I W. Rapid Commun Mass Spec, 1990, 4(3):69-73.
- 4 许禄,郭传杰编.“计算机化学方法及其应用”,北京:化学工业出版社,1990.115
- 5 许禄,郭传杰编.“计算机化学方法及其应用”,北京:化学工业出版社,1990.128.
- 6 [美]F. W. 麦克拉弗蒂著.王光辉等译.“质谱解析”,北京:化学工业出版社,1990.205-226.
- 7 [美]F. W. 麦克拉弗蒂著.王光辉等译.“质谱解析”,北京:化学工业出版社,1990.232-236.

- 8 中国环境监测总站等译. “固体废弃物试验分析评价手册”, 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 322.
- 9 [美]F. W. 麦克拉弗蒂著. 王光辉等译. “质谱解析”, 北京: 化学工业出版社, 1990. 300.
- 10 洪山海编. 光谱解析法在有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1981.
- 11 Wang Xiaoping, Yu Xiaobing. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 7.
- 12 Mattern G C, Singer G M, Louis Judy. *Agricultural and Food Chemistry*, 1990, 38(2): 402-406.
- 13 于小兵等. 分析测试学报, 1993, 12(2): 8-13.
- 14 汪聪慧, 朱绍棠. 药物分析, 1992, 12(4): 266.

## A Study on the Characteristics of ITD Mass Spectrometry

Shi Junhui, Feng Yuepeng, Zhou Chunyu, Liu Xiande, Chen Shujun  
(Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Received 1993-06-03

### Abstract

The principle of Ion Trap Detector (ITD) is different from that of quadrupole and magnetic mass spectrometers. Using INCOS™ library search and probability based matching algorithm, by comparison of ITD spectra with NBS and Wiley spectra for more than 500 organic compounds which appear as environmental pollutants, it is found that spectra are similar for majority of them, and different to various extents for others. Possible causes of the spectral differences are discussed.

Key Words: Ion Trap Spectra, probability based matching, library search.