

## 热解-气相色谱-软电离高分辨率质谱法增加聚合物表征的可信度

---

Rachel Sanig, Cristian Cojocariu, Rhys Jones

Waters Corporation

---

### 摘要

本应用纪要重点介绍经典热解-GC结合EI-串联四极杆MS与热解-APGC结合QToF MS之间的比较。本文探讨了软电离和高分辨率精确质量数采集在聚合物标准品和生物基塑料袋分析中的优势。此外，还着重介绍了辅助化合物推断性鉴定的软件工具。该仪器配置经证明是一种有效的工具，能够表征复杂的消费者使用后、工业或生物基聚合物材料。

### 优势

- 热解-APGC-QToF MS是一种有效的分析工具，适用于专注使用气相分离分析复杂聚合物材料组分的实验室
  - APGC软电离有助于分子离子检测，辅助确认化学元素组成、结构表征，最终用于化合物鉴定
  - 与传统真空GC-MS仪器相比，软电离的工作流程更高效，用时更短
  - MS<sup>E</sup>数据采集模式能够同时采集母离子和碎片离子的准确质量数，这是对样品中的未知物进行结构表征的关键
- 

### 简介

---

科学界对可持续性聚合物和天然材料越来越重视，期望增加回收利用率并开发生物基塑料来替代一次性油基塑料。但是，天然来源的聚合物（例如各种原料）很复杂，使用前需要表征。此外，随着消费者使用后回收物和生物基塑料的使用增加，有关添加剂和潜在污染物的法规也可能增加。因此可能需要更深入地评估聚合物制剂的化学组成<sup>1</sup>。

在聚合物研究领域，热解结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)已得到广泛使用<sup>2</sup>，并逐步成为不适合溶解的样品的主要分析技术<sup>3</sup>。

但是，电子电离(EI)所产生的高能量会导致该技术在聚合物表征以及添加剂和潜在污染物鉴定时的灵敏度和选择性不足。热解-GC结合软电离高分辨率质谱(HRMS)是该领域所用的一种补充技术，有助于克服其中的一些限制。大气压气相色谱(APGC)是一种类似于大气压化学电离的电离技术，通过电晕放电来实现更软的电离。这项技术支持分子离子检测，有助于确认分子式以进行鉴定。APGC可以与四极杆飞行时间质谱仪(QToF MS)联用，在MS<sup>E</sup>模式下采集数据，从而同时采集低碰撞能量谱图和高碰撞能量谱图。使用该技术，我们可以根据母离子和碎片离子的准确质量数信息来进行结构表征，最终辅助化合物鉴定<sup>4</sup>。

本文所述的实验比较了经典热解-GC结合EI-串联四极杆MS与热解-APGC结合QToF MS，探讨了软电离和准确质量数采集的分析优势。此外，还着重介绍了辅助化合物推断性鉴定的软件工具：MassFragment。

---

## 实验

### 样品描述

称取一系列聚合物标准品和市售生物基塑料袋(BIOTEC GmbH & Co. KG)约0.1 mg，装入两个石英棉塞之间的玻璃毛细管中，然后放入热解仪自动进样器中。所有样品均在以下两台仪器上重复采集三次：配备EI源的Xevo™ TQ-GC和配备APGC™源的Xevo G2-XS QTof。

### 方法条件

#### 热解条件

热解仪：CDS 5000，CDS分析型

进样口温度： 310 °C

升温速率： 20 °C/ms

最终温度： 750 °C

#### GC条件

汽化室模式： 分流

分流比： 75:1

分流器流量： 75 mL/min

进样口温度： 310 °C

色谱柱： Rtx-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,  
RESTEK

色谱柱流速： 1 mL/min

隔垫吹扫流速： 3 mL/min

柱温箱梯度： 45 °C保持5 min，以20 °C/min的速率升至  
300 °C，最终保持10 min

GC总运行时间： 27.75 min

#### 质谱条件

系统1： Xevo TQ-GC

电离模式:	EI+
电子能量:	70 eV
发射:	300 $\mu$ A
离子源温度:	250 $^{\circ}$ C
质量范围:	<i>m/z</i> 10–650
扫描时间:	0.1 s
GC接口温度:	300 $^{\circ}$ C
系统2: Xevo G2-XS QTof	
电离模式:	APGC+
电晕电流:	3 $\mu$ A
采样锥孔电压:	30 V
离子源温度:	150 $^{\circ}$ C
质量范围:	<i>m/z</i> 10-1500
扫描时间:	0.2 s
锥孔气流速:	50 L/h
辅助气体流速:	550 L/h
GC接口温度:	280 $^{\circ}$ C

MS<sup>E</sup>碰撞能量:

低能量6 V 高能量15-45 V

## 数据管理

使用Waters MassLynx 4.2软件采集、处理和报告数据。使用MassFragment进行推断性鉴定。

## 结果与讨论

本研究比较了用两种不同仪器采集聚合物标准品数据所获得的总离子热解图。初步评估表明，py-APGC-QToF MS技术提供的信息更丰富。这一点从图1的聚苯乙烯标准品谱图可以看出，图中突出显示的12~17.5 min区域显示存在更多的峰。由于TQ-GC上色谱柱出口处存在真空，而APGC源处于大气压下，因此两个数据集之间的保留时间存在差异。

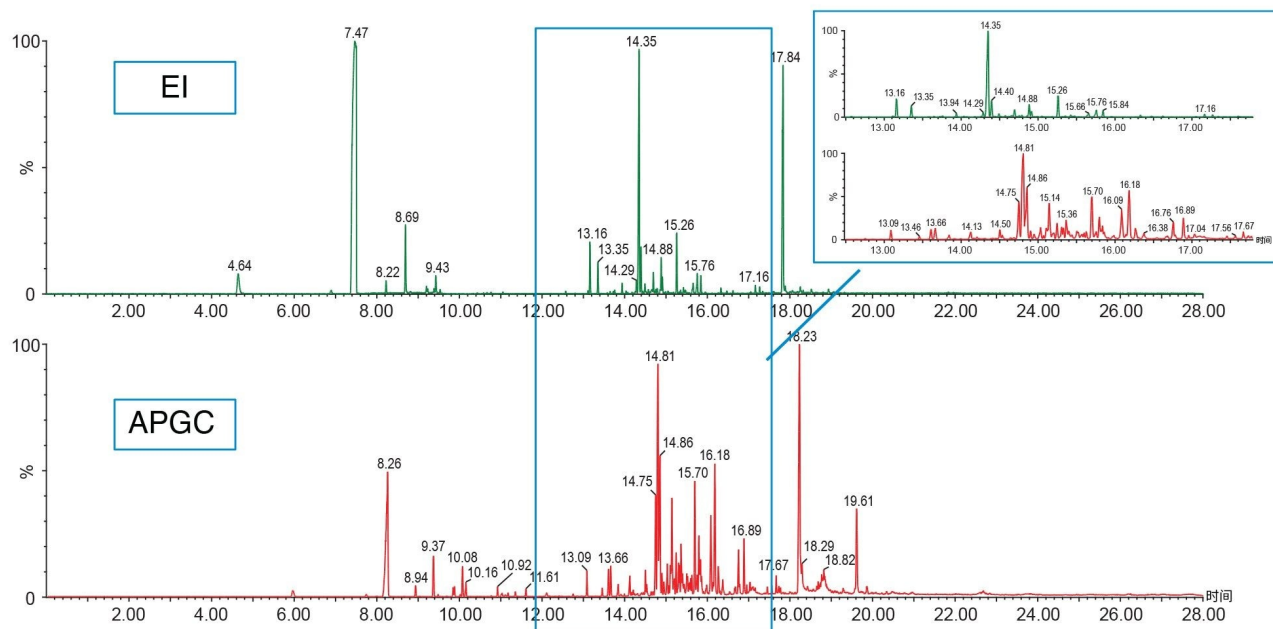


图1. EI全扫描数据（绿色）与APGC全扫描数据（红色）的聚苯乙烯标准品总离子热解图比较

由于存在分子离子，软电离在进行表征时至关重要。在传统的真空GC-MS仪器上，软电离一般通过正离子或负离

子电离模式下的化学电离(CI)来实现。这通常需要排空MS，将离子源更换为专用的CI源，然后调节离子源，并使用额外的化学反应气，这些操作都会导致分析成本、时间和复杂性增加。使用APGC无需这些步骤即可实现软电离，工作流程更高效，用时更短。

本研究解析了两种技术所获热解图中的峰，凸显出使用APGC的更多优势。我们考察了聚苯乙烯标准品质谱图中是否存在通常应由热解-GC-MS检测到的质量数<sup>1</sup>。虽然两种电离技术都能检测苯乙烯单体、二聚体和三聚体，但APGC由于减少了电离诱导的碎裂过程，因此只有APGC能检测到 $m/z$  416.2504的四聚体（图2）。

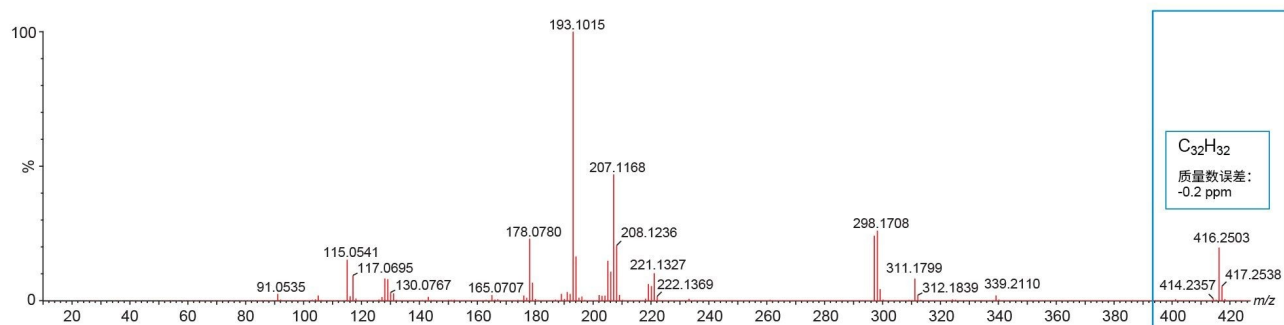


图2.在保留时间22.69 min处洗脱的聚苯乙烯四聚体峰的APGC谱图， $m/z$  416.2503对应于 $[M]_4^+$ 阳离子( $C_{32}H_{32}$ )。

对于某些化合物，使用较软电离的APGC会产生分子离子，这在需要检测和确认分子离子时至关重要。例如聚合物聚己内酰胺（尼龙6）。图3所示的APGC热解图发现一种在 $m/z$  194.2374处鉴定的化合物（指认为N-(5-氰基戊基)戊-4-烯酰胺， $C_{11}H_{18}ON_2$ ）<sup>2</sup>存在加氢分子离子。EI热解图中相应的色谱峰具有适当的质量碎片，但不存在分子离子。

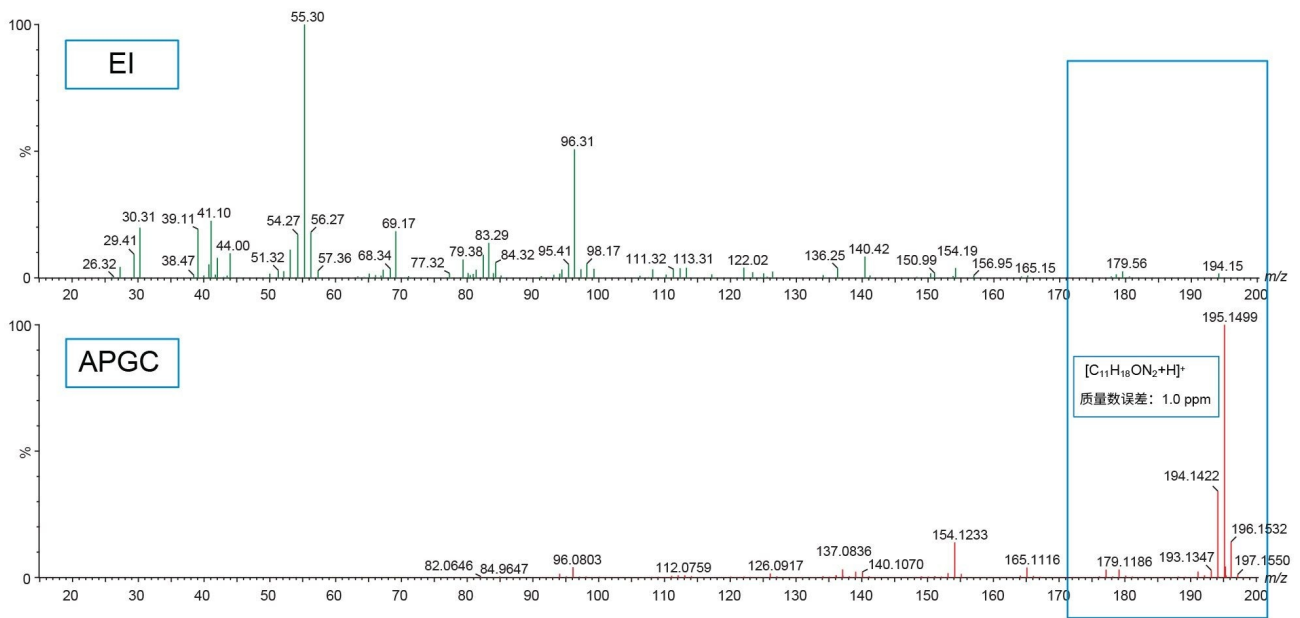


图3.比较由EI和APGC得到的尼龙6谱图凸显出APGC中存在加氢分子离子。

APGC-QToF MS的另一个优势是使用了MS<sup>F</sup>，在此模式下，高碰撞能量和低碰撞能量交替进行，可以同时采集母离子和碎片离子的准确质量数，从而有助于未知物的结构表征。对于在m/z 194.2374处鉴定的化合物，图4展示了峰的高能量谱图和低能量谱图，显示碎片离子随着碰撞能量升高而增加。

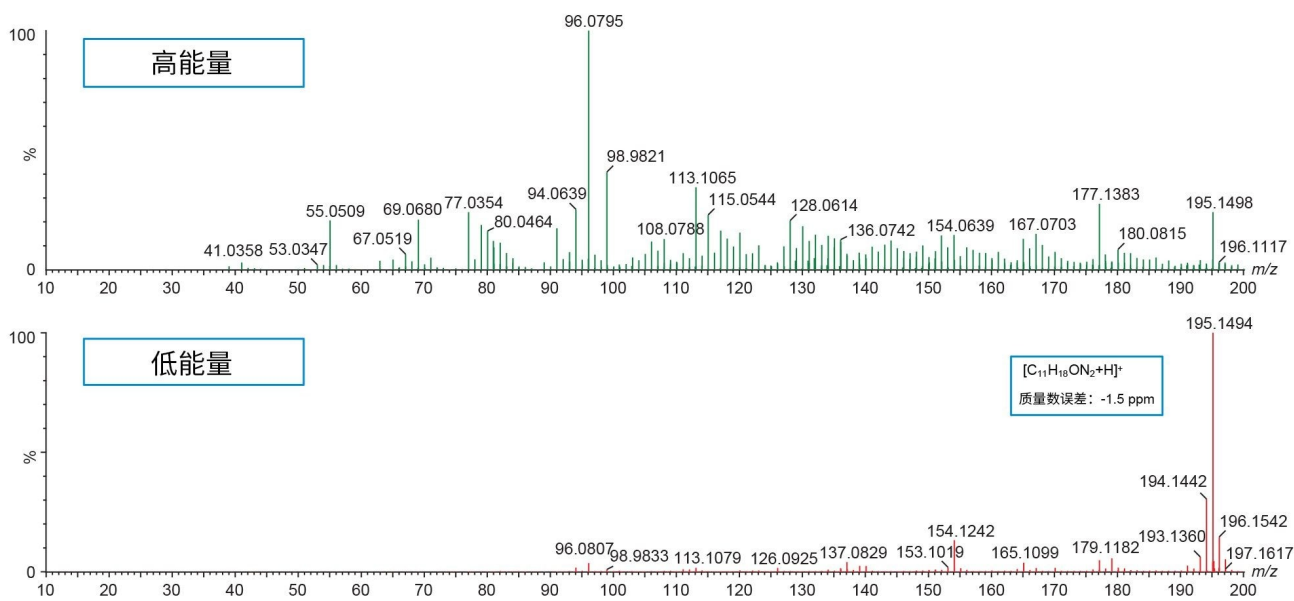


图4.  $MS^E$ 模式下N-(5-氰基戊基)戊-4-烯酰胺质子化离子的高能量谱图和低能量谱图示例

## 鉴定

使用APGC-QToF MS分析聚合物时，软电离能够检测更高的质量数并生成分子离子，有助于预测元素组成。此外，如果实施 $MS^E$ ，还可以采集母离子和碎片离子的准确质量数。将这些工具结合使用，对于剖析无法在数据库中找到的未知化合物至关重要。本研究分析了市售生物塑料袋(BIOTEC GmbH & Co. KG)。图5显示了使用配备 $MS^E$ 的APGC-Xevo G2-XS QToF分析塑料袋样品(Bioplast 500)获得的示例热解图。

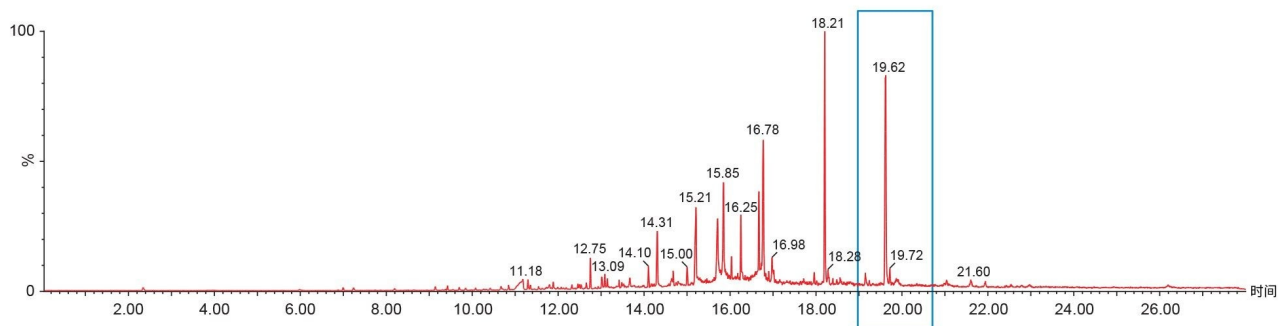


图5. 生物基塑料袋(Bioplast 500)的热解图



保留时间19.62 min处的峰生成的高能量质谱图和低能量质谱图见图6。使用分子离子的准确质量数预测元素组成，推断该峰为芥酸酰胺。直接在谱图中使用软件工具MassFragment辅助化合物鉴定。根据高能量谱图的准确质量数碎片搜索该化合物的\*.mol文件（从Chemspider获得）获得了许多匹配结果，提高了鉴定结果的可信度。MassFragment通过将新算法应用于已知的母离子结构，将芥酸酰胺的拟定\*.mol化学结构分配给实测碎片离子<sup>5</sup>。与基于断键规则的传统方法不同，这种方法以母离子结构的系统化键断裂为基础。为实现100%匹配，需要参比样品，不过，该工具节省了分析人员在剖析过程中的时间。

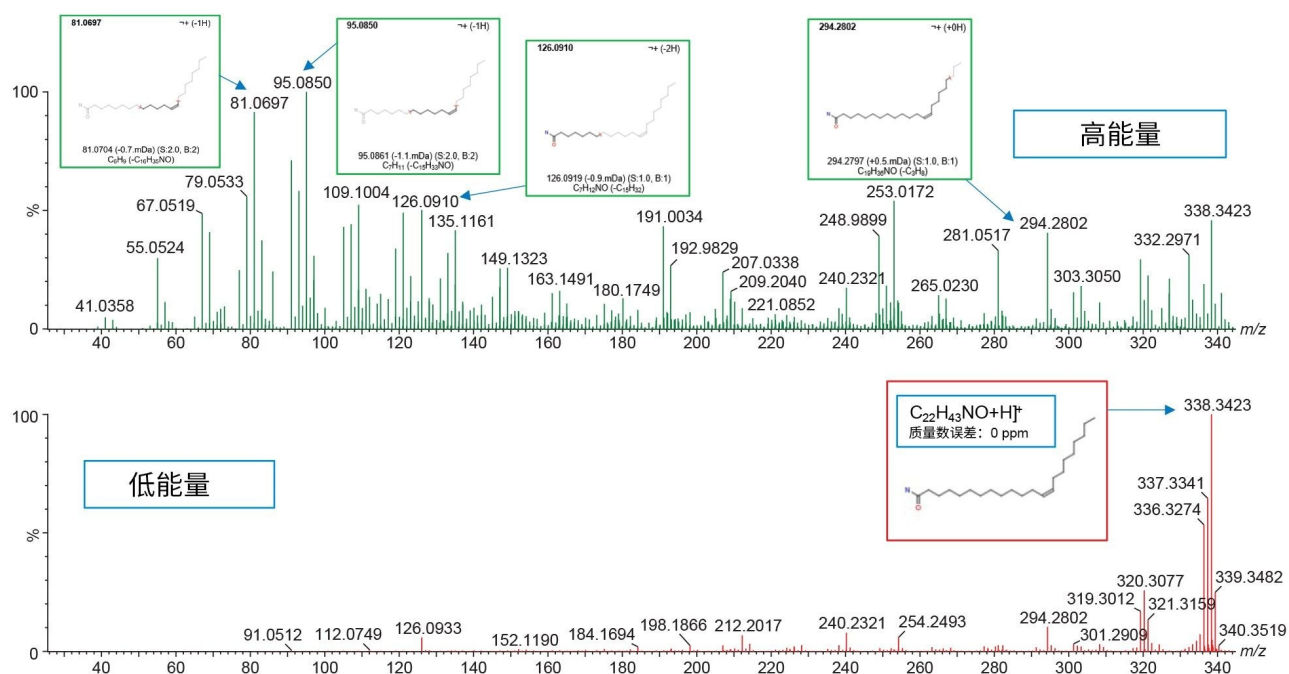


图6.  $MS^E$ 模式下  $m/z$  338.3423芥酸酰胺质子化离子的高能量谱图和低能量谱图。质量碎片由MassFragment分配。

## 结论

本应用纪要所述实验获得的结果表明，热解-APGC-QToF MS是一种有效的分析工具，适用于专注使用气相分离分析复杂聚合物样品组分的实验室，还可用于分析不适合溶解的材料。

典型py-GC-EI-MS在聚合物表征以及添加剂和潜在污染物的鉴定中存在灵敏度和选择性不足的问题。APGC使用软电离技术，可减少碎裂并促进生成分子离子，有助于预测元素组成。该技术无需像往常一样采用专用的真空GC-

MS系统执行耗时的化学电离过程，该过程是确认碎裂的电子电离化合物的分子离子所需的必要步骤。化学电离需要排空仪器、更换和调节离子源以及优化反应气，这些操作都会导致分析时间和成本增加。

此外，MS<sup>E</sup>数据采集模式能够同时采集母离子和碎片离子的准确质量数，这是对样品中的未知物进行结构表征的关键。总之，该技术提供了一种特殊的解决方案，能够提高消费者使用后、工业或生物基聚合物材料中未知物表征数据的可信度。

---

## 参考资料

1. Welle F., Franz R. Recycling of Post-Consumer Packaging Materials into New Food Packaging Applications—Critical Review of the European Approach and Future Perspectives.*Sustainability* 2022;14, 824.
2. Tsuge S., Ohtani H., Watanabe C. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers.2011.
3. Peacock P. M., McEwen C. N. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers.*Anal.Chem.*2006;78(12): 3957–3964.
4. Stevens DM, Cabovska B, Bailey AE.检测和鉴定来自高分子材料的萃取物.沃特世应用纪要 [720004211ZH](#), 2012.
5. Hill AW., Mortshire-Smith RJ.Automated Assignment of High-Resolution Collisionally Activated Dissociation Mass Spectra Using a Systematic Bond Disconnection Approach.*Rapid Commun.Mass Spectrom.* 2005,19(21): 3111–3118.

---

## 特色产品

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

Xevo TQ-GC质谱系统 <<https://www.waters.com/134977323>>

Xevo G2-XS QToF四极杆飞行时间质谱仪 <<https://www.waters.com/134798222>>

[MassLynx MS软件 <https://www.waters.com/513662>](https://www.waters.com/513662)

[MassFragment <https://www.waters.com/waters/1000943>](https://www.waters.com/waters/1000943)

720007599ZH, 2022年4月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号