

气质联用仪原理以及在绿色碳科学中的应用

本文转载自中国科学院化学所分析测试中心

魏金超

气质联用(GC-MS)技术始于20世纪50年代后期,随着计算机软件和电子技术的发展,此技术日益成熟,功能日趋完善,兼有色谱分离效率高、定量准确以及质谱的选择性高、鉴别能力强、能提供丰富的结构信息、便于定性等特点,是一种很完善的现代分析方法^[1]。本文主要介绍了GC-MS的原理、结合直接进样杆快速确定化合物分子组成以及在绿色碳科学中的应用。

一、气质联用仪的组成及原理

气质联用是由气相色谱和质谱两个部分组成的,气相色谱将复杂混合物试样各组分分离后,依次流入气相色谱仪与质谱仪器之间的接口装置,并顺序进入质谱系统,经质谱分析检测后,按时序将测试数据传递给计算机系统并存储,下面将分别介绍这两个部分。

1.1 气相部分

图1是气相的结构图,气相色谱目的就是分离样品组分。待分析样品在汽化室汽化后被载气带入色谱柱,柱内含有固定相,由于样品中各组分的沸点、极性 or 吸附性能不同,每种组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配或吸附平衡来实现混合物的分离。当组分流出色谱柱后,立即进入质谱。

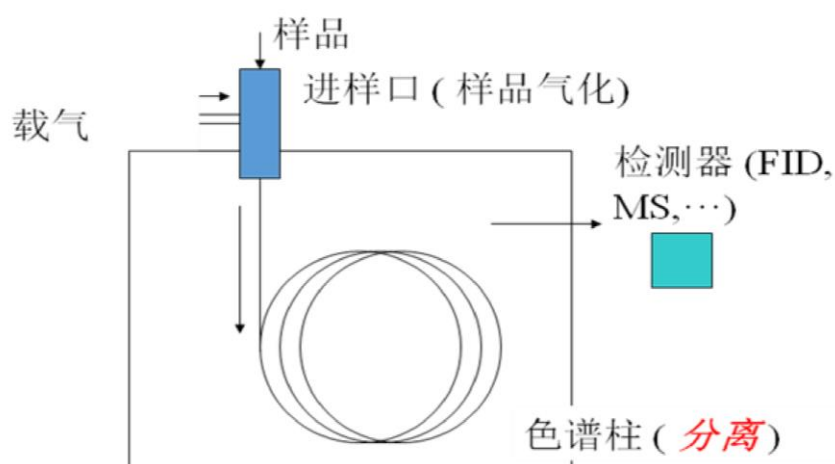


图1. 气相结构图

1.2 质谱部分

质谱通常由进样系统、离子源、质量分析器、检测器和数据记录系统组成。为了保证质谱仪的分辨率和灵敏度,减少干扰信号,其中质量分析器和检测器需要在真空状态下工作,

离子源和质量分析器是质谱的核心部件，决定着质谱的性能。如图 2 所示。

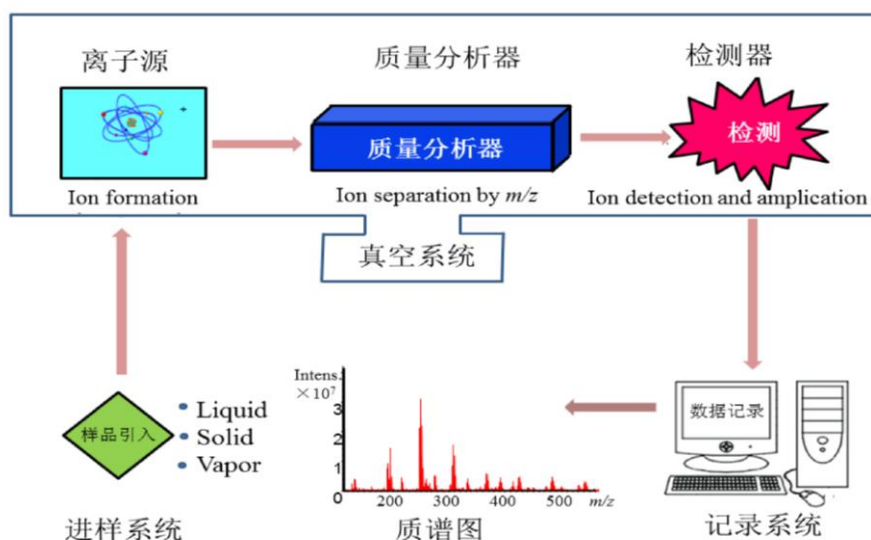


图 2. 有机质谱结构图

进样系统的作用是根据电离方式的需要将样品送入离子源的适当部位，气质联用仪就是气相部分充当了质谱的进样器；离子源的功能是提供能量使中性原子或分子离子化，离子源的性能影响离子化效率，很大程度上决定了质谱仪的灵敏度。气质联用仪常见离子源是 EI 源；质量分析器是在电场或磁场的作用下，将离子源中产生的离子按质荷比大小依次分开的装置。对于定量分析，应选择灵敏度较高、重现性好的质量分析器；对于定性分析，应选择高分辨和质量精确度的质量分析器；检测器是记录质量分析器分离出来离子信号的装置，信号强度与离子多少成正比；记录系统是采集谱图和质谱信号输出的装置。

1.3 定性和定量分析

通过 GC-MS 得到质谱图后，可由计算机检索标准谱库对未知化合物进行定性，常用的标准谱库有 NIST、Wiley/NBS，以及鉴定特定类化合物的专用谱库。由于 GC-MS 得到的总离子流色谱图的色谱峰面积与相应组分的含量成正比，可以采用色谱分析法中的归一化法、外标法、内标法等进行定量。

二、GC-MS 结合直接进样杆快速确定非极性、弱极性和难溶化合物分子组成

直接进样杆结合高分辨质谱联用技术具有快速、高效、针对性强的特点，在合成化合物和单一物质快速测定方面具备优势。GCT MS 具备高分辨率和质量精度保证数据准确可靠，同时进样杆温度可升到 500 °C，可以准确确定非极性、弱极性和难溶化合物的分子组成。每年为所内 61 个课题组测试 EI 样品约 3000 多个，这些化合物经统计分为 6 大类：(1) 含有 C、H 和 B 化合物(2)含有 C、H 和 Si 化合物(3)含有 C、H、S 和卤素化合物(4)含

有叠氮化合物(5)只含有 C 和 H 化合物(6)难溶化合物, 这些化合物共性是没有可以离子化的官能团或者是没有溶剂溶解, 使用其它离子源检测经常没有信号。下面以一个样品为例分析一下测试结果, 该样品沸点高、在常见溶液中溶解性差, 无法通过气相色谱分离, 故采用直接进样杆结合高分辨全扫描采集模式进行分析解决这一难题, 结果如下图所示。

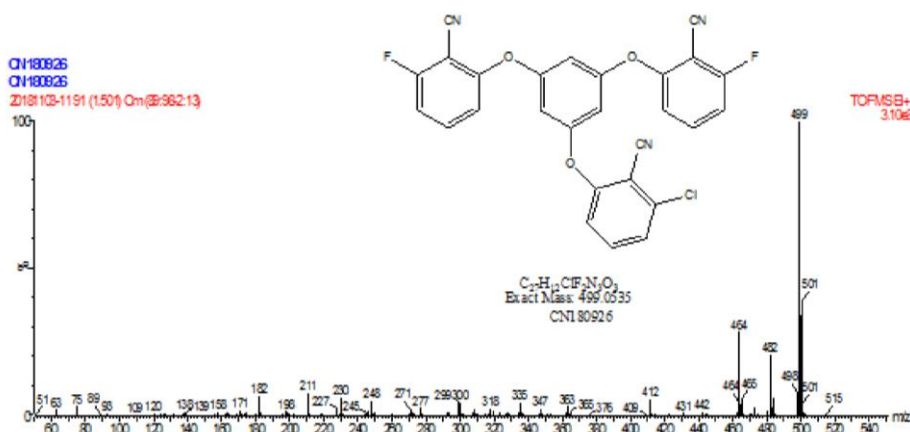


图 3 EI 低分辨图

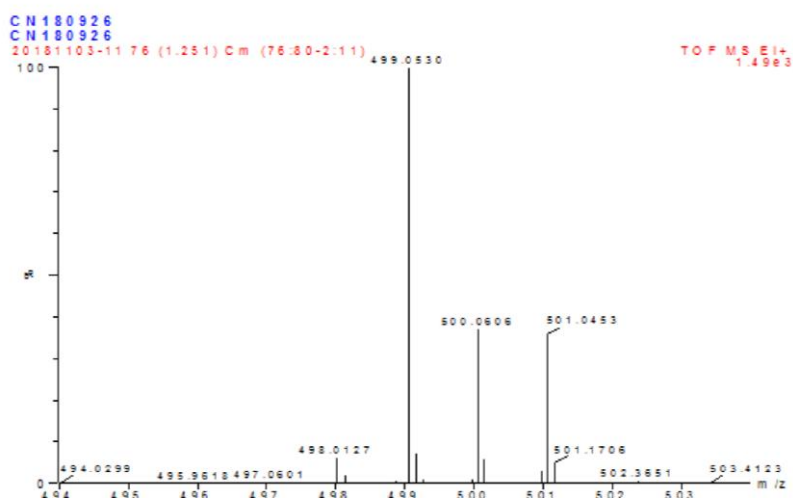


图 4 EI 高分辨图

根据样品信息, 初步认为该化合物化学式 $C_{27}H_{12}N_3O_3F_2Cl$, 从 EI 低分辨图 3 可以看到该化合物分子离子峰是 499, 从 EI 高分辨图 4 可以看到实测值是 499.0530, 理论值是 499.0535, 其质量偏差是-1.1ppm, 经计算得到该化合物的分子组成是 $C_{27}H_{12}N_3O_3F_2Cl$, 与提供信息相符。同时, 进一步利用其同位素峰形, 其实测值与理论值完全吻合, 因此可正确判定该化合物。

三、气质联用技术在绿色碳科学中的应用

能源和环境是人类赖以发展的基础，大约 80% 的能源供应来自于化石能源的燃烧，燃烧过程中释放的二氧化碳（CO₂）带来的温室效应是导致全球变暖和气候变化等问题的最重要因素。近半个世纪以来，地球的平均气温以每十年增加 0.1 ~ 0.15°C 的幅度上升^[2]。因此，通过开发清洁能源从源头上实现 CO₂ 的减排，同时开展 CO₂ 的固定及资源化利用，是国内外普遍关注并且亟需解决的问题。CO₂ 是一种丰富、清洁、廉价、无毒、可循环利用的碳资源，利用 CO₂ 并使之转化为高附加值的化工产品，具有重要的生态与社会意义。近期科研人员发现，在钌配合物和钴配合物等催化下，二氧化碳和氢气发生氢化反应，生成甲醇及多碳醇（C₂+OH），合成路线如图 5 所示。该反应制得的多碳醇混合物有甲醇、乙醇、丙醇、2-甲基丙醇、丁醇、2-甲基丁醇、戊醇等，通过使用 GC-MS 我们进行了详细研究。

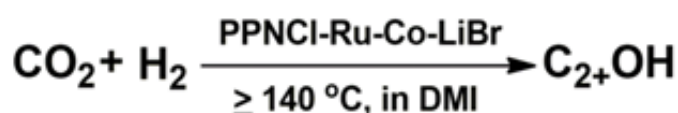


图 5 CO₂ 制加氢制 C₂+OH 的反应研究

3.1 优化液相和质谱条件

二氧化碳氢化反应使用的溶剂是 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（DMI），沸点高、热稳定性好。为了保护灯丝和倍增器，在设定质谱条件时，一定要考虑溶剂去除时间，使溶剂峰通过离子源之后再打开灯丝和倍增器，避免灯丝烧坏。二氧化碳氢化产物为多碳醇，极性相似，色谱柱分离非常困难。通过调整进样量、载气流速、进样器温度、柱箱温度等条件，确定了不同反应溶剂中不同多碳醇产物分离条件。表 1 是优化后的色谱和质谱条件。从图 6 中总离子流色谱图可以看到，产物得到了很好的分离，结合质谱数据，这些分别是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇及丁醇。

表 色谱和质谱条件

色谱柱型号:	DB-5MS	30m	0.25mm
柱温:	升温速率 °C/分	温度 °C	保持时间 (分)
	-	50	5
	20	250	20
分流比:	10:1	离子源温度:	200 °C
进样口温度:	50 °C	电子能量:	70eV

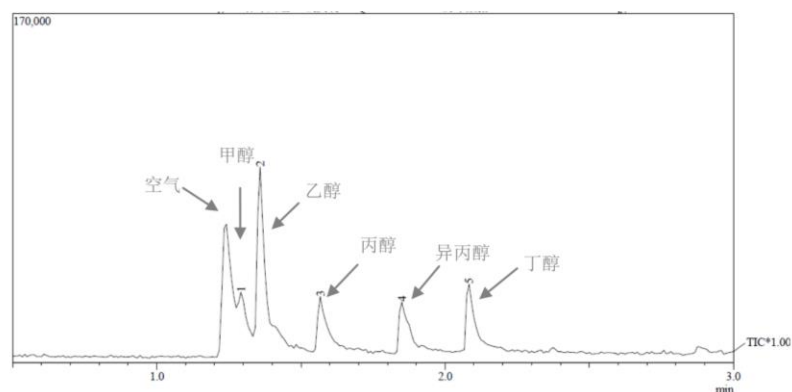
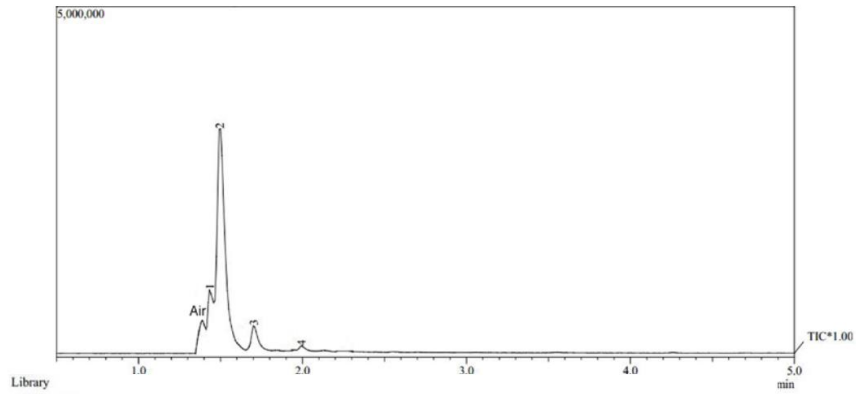


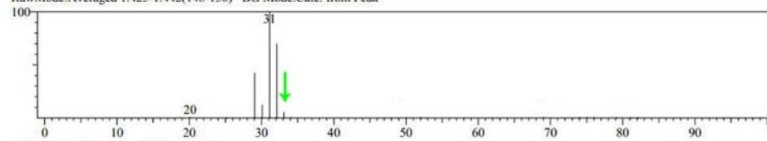
图 6 样品测试 GC-MS 图

3.2 反应机理的验证

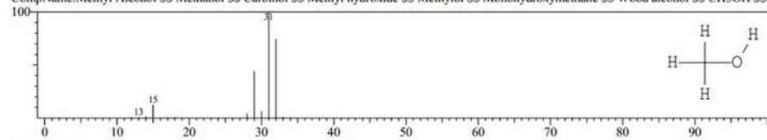
通过分析不同反应时间段的产物，我们发现二氧化碳氢化反应，首先生成甲醇，随着反应时间延长，生成的甲醇含量逐渐降低，其他多碳醇含量逐渐升高。这种现象表明，二氧化碳氢化反应首先生成甲醇，之后甲醇再作为反应物用来生成其他多碳醇。为了验证这个设想，在反应前向反应体系中加入少量 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ，利用同位素进行示踪，对反应机理做进一步研究。



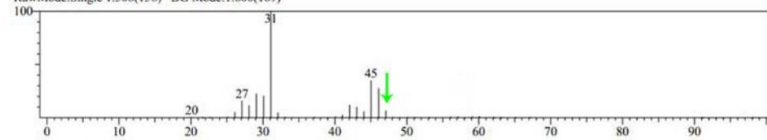
Library
 << Target >>
 Line#:1 R.Time:1.433(Scan#:149) MassPeaks:21 BasePeak:31.10(167434)
 RawMode:Averaged 1.425-1.442(148-150) BG Mode:Calc. from Peak



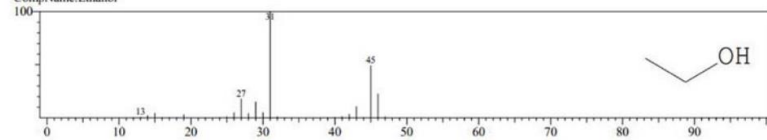
Hit#:1 Entry:15 Library:NIST147.LIB
 SI:96 Formula:CH4O CAS:67-56-1 MolWeight:32 RetIndex:0
 CompName:Methyl Alcohol SS Methanol SS Carbinol SS Methyl hydroxide SS Methylol SS Monohydroxymethane SS Wood alcohol SS CH3OH SS C



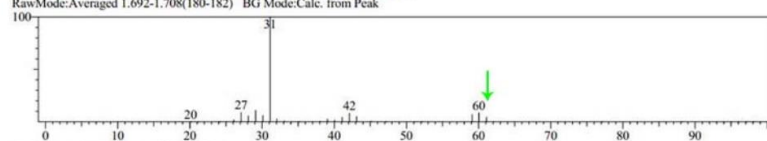
<< Target >>
 Line#:2 R.Time:1.508(Scan#:158) MassPeaks:45 BasePeak:31.10(800308)
 RawMode:Single 1.508(158) BG Mode:1.600(169)



Hit#:1 Entry:60 Library:NIST21.LIB
 SI:84 Formula:C2H6O CAS:64-17-5 MolWeight:46 RetIndex:0
 CompName:Ethanol

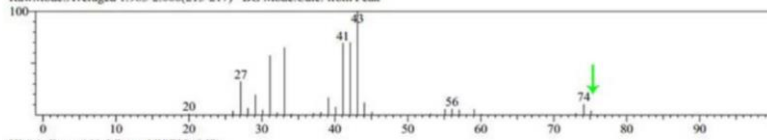


<< Target >>
 Line#:3 R.Time:1.700(Scan#:181) MassPeaks:38 BasePeak:31.10(129421)
 RawMode:Averaged 1.692-1.708(180-182) BG Mode:Calc. from Peak



Hit#:1 Entry:152 Library:NIST08s.LIB
 SI:94 Formula:C3H8O CAS:71-23-8 MolWeight:60 RetIndex:562
 CompName:1-Propanol SS Propyl alcohol SS n-Propan-1-ol SS n-Propanol SS n-Propyl alcohol SS Ethylcarbinol SS Optal SS Osmolol extra SS Propu

<< Target >>
 Line#:4 R.Time:1.992(Scan#:216) MassPeaks:43 BasePeak:43.10(8782)
 RawMode:Averaged 1.983-2.000(215-217) BG Mode:Calc. from Peak



Hit#:1 Entry:444 Library:NIST08s.LIB
 SI:94 Formula:C4H10O CAS:78-83-1 MolWeight:74 RetIndex:597
 CompName:1-Propanol, 2-methyl- SS Isobutyl alcohol SS Isobutanol SS Isopropylcarbinol SS 2-Methyl-1-propanol SS iso-C4H9OH SS Fermentation

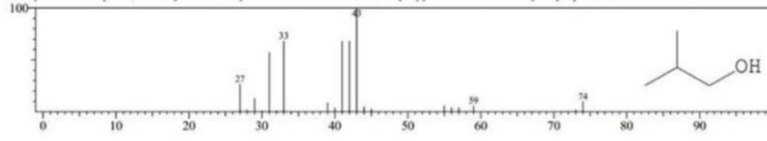


图 7 加入少量 $^{13}\text{C}_3\text{OH}$ 进行同位素示踪试验的 GC-MS 图

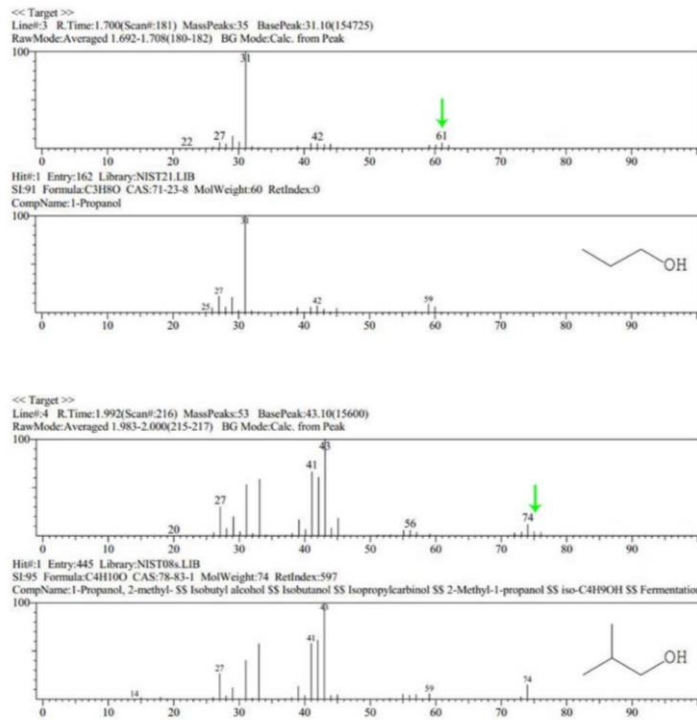
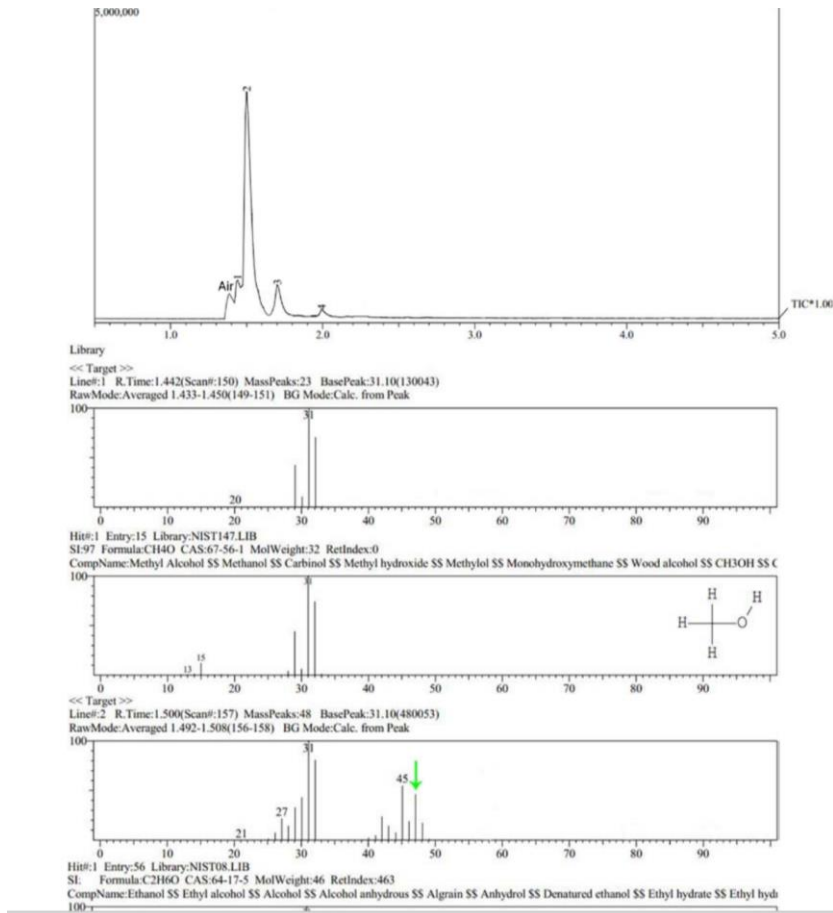


图 8 加入少量 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 进行同位素示踪试验的 GC-MS 图

反应后的 GC-MS 结果表明,生成的所有 C_2+OH 中都含有 ^{13}C (图 7),从而证实了以上推测。我们还做了加入少量 $^{13}CH_3OH$ 的同位素示踪试验,也得到了相同结果,如图 8 所示。因此, CO_2 氢化机理生成多碳醇的反应,小分子醇是用于制备链长更长的醇的中间物。近年来,GC-MS 的应用已经非常广泛,随着 GC-MS 技术的发展及其优点的凸显,其将在检测、分析中发挥越来越重要的作用。

参考文献

1. 钱敏, 刘坚真, 白卫东*, 等, 气质联用仪在食品工业中的应用[J]. 中国调味品, 2009, 9, 101.
2. Yu K M K, Curcic I, Gabriel J, Tsang S C E*, Recent advances in CO_2 capture and utilization, Chem Sus Chem, 2008, 1, 893.