

使用由热解-APGC-QToF MS开发的质谱参比谱库进行塑料表征

Rachel Sanig, Rhys Jones, Cristian Cojocariu

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

由于许多聚合物标准品在热解时会表现出可重现的特征性降解，因此谱库搜索是鉴定聚合物材料中化学成分的重要工具。但是，热裂解物的谱库并非免费谱库。采用软电离和高分辨率质谱的热裂解-气相色谱是一种有效的分析工具，适用于专注使用气相分离技术对复杂聚合物材料进行成分分析的实验室。软电离技术可用于分子离子检测，辅助确认化学元素组成、结构表征，最终用于化合物鉴定。本技术概要考察了此分析平台使用内嵌的谱库进行谱库搜索的能力，用以提高高分子化合物鉴定的可信度。

优势

- 热裂解-APGC-QToF MS是一种有效的分析工具，适用于专注使用气相分离技术对复杂材料进行成分分析的实验室。
- 使用APGC的软电离技术可以检测分子离子，从中得出元素组成用于帮助鉴定化合物。
- Py-APGC-QToF MS可用于根据聚合物标准品的平均质谱图创建谱库，并将其应用于实际样品。

简介

在聚合物研究领域，热裂解-气相色谱-质谱联用技术(py-GC-MS)已广泛应用于由于许多聚合物标准品的可重现特征性降解而导致不适合溶解的样品^{1,2}。但是，热裂解产物的谱库并非免费谱库，并且电子轰击(EI)的高能量会导致灵敏度和选择性不足，因此难以表征塑料产品、杂质和添加剂。

配备软电离和四极杆飞行时间高分辨率质谱(QToF MS)的热裂解-GC对该领域而言，可能是一种有用的工具，可以帮助克服一些限制。大气压气相色谱(APGC)可完成“更软”的电离，从而实现分子离子检测。QToF MS可以在MS^F模式下采集数据，同时采集低碰撞能量和高碰撞能量谱图。由此可以获得母离子和碎片离子的精确质量数信息并据此进行结构表征，最终辅助化合物鉴定³。

热裂解产物谱库创建功能是表征聚合物材料的重要工具，有助于分析人员更轻松地鉴定化学成分。本技术概要考察了py-GC-EI-MS和py-APGC-QToF MS的热裂解产物谱库搜索功能。考察结果介绍了一种简单的组合方法，即使使用内嵌的聚合物谱库来提高高分子化合物鉴定的可信度。

实验

样品描述

称取一系列聚合物标准品约0.1 mg，然后加载到两个石英棉塞之间的玻璃毛细管中。将玻璃管放入热裂解仪自动进样器中，并在GC-EI-MS和APGC-QToF MS上重复分析三次。

热裂解条件

热裂解仪：	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 µA
离子源温度：	250 °C

质量范围：	m/z 10–650
扫描时间：	0.1 s
GC接口温度：	300 °C
系统2: Xevo G2-XS QToF*	
电离模式：	APGC™ +ve电离
电晕电流：	3 μ A
采样锥孔电压：	30 V
离子源温度：	150 °C
质量范围：	m/z 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 °C
MS ^E 碰撞能量：	低能量6 V，高能量15–45 V

*（使用Xevo G3 QToF时，预期性能相当或更优）。

数据管理

使用Waters™ MassLynx™ 4.2软件采集、处理和报告数据，在现有的NIST谱库平台内创建谱库。

结果与讨论

根据纯聚合物标准品的平均质谱图为每个仪器配置建立一个谱库，并在现有的NIST谱库平台中使用该谱库（图1）。

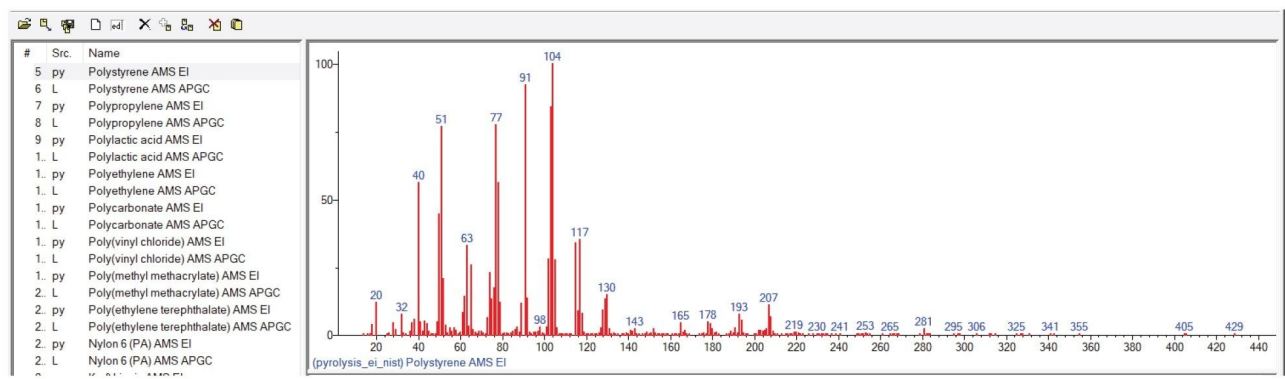


图1.根据两种仪器平台（*py*-GC-EI-MS和*py*-APGC-QToF-MS）分析的聚合物标准品创建的NIST数据库条目示例。

为考察数据库的搜索能力，随后在与聚合物标准品相同的条件下分析了塑料和生物塑料样品。根据这些样品的热裂解图生成平均质谱图，然后在内部谱库中搜索匹配的谱图。在仪器上以全扫描模式采集数据，根据正向匹配和反向匹配得分，*py*-GC-EI-MS和*py*-APGC-QToF MS谱库显示的匹配结果相当。通常情况下，匹配结果大于800被视为良好匹配，这就增加了使用谱库进行正确峰归属的概率⁴。

例如，两台仪器生成的回收PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）容器的谱图搜索主要匹配结果均为PET标准品。使用*py*-GC-EI-MS（图2）获得的谱库正向匹配和反向匹配得分分别为865和865，使用*py*-APGC-QToF MS（图3）获得的谱库正向匹配和反向匹配得分分别为818和818。

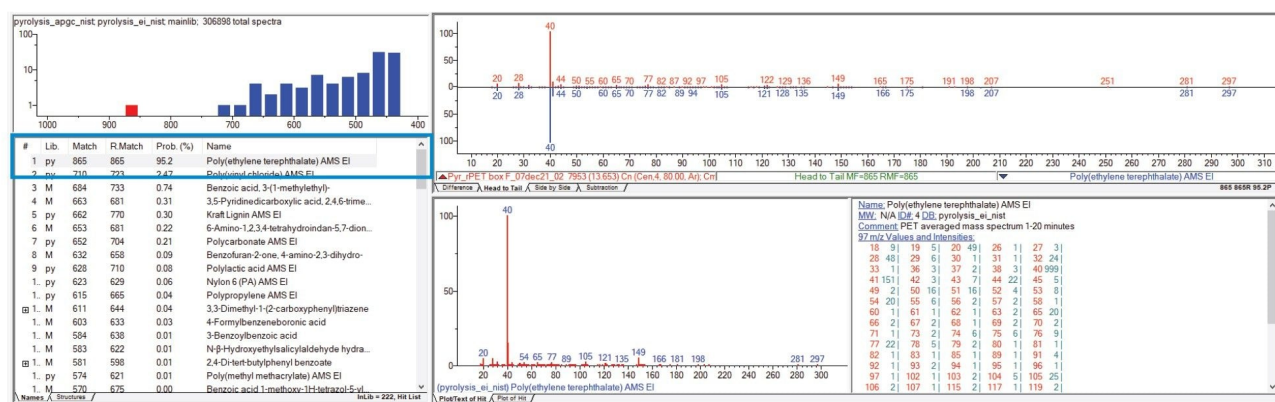


图2.py-GC-EI-MS谱库中PET的谱库正向匹配和反向匹配得分。

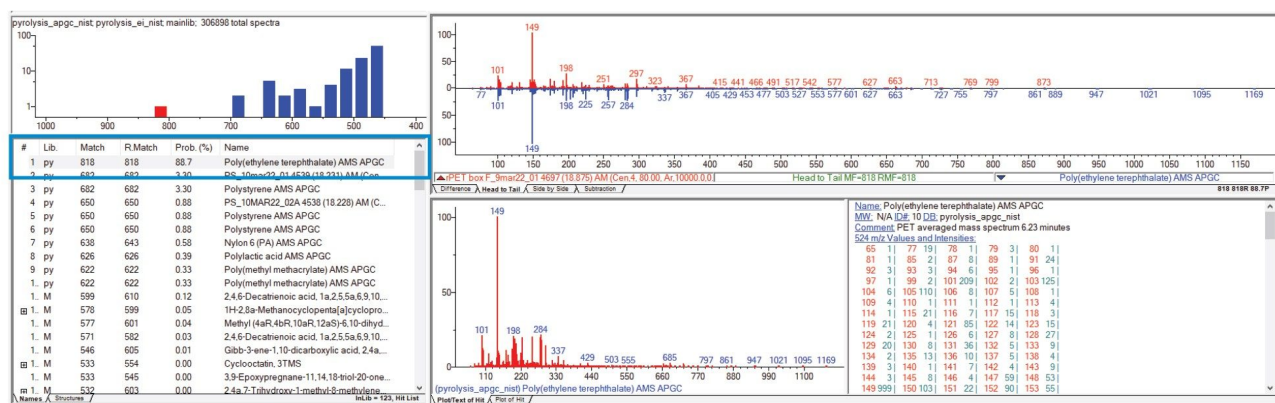


图3.py-APGC-QToF MS谱库中PET的谱库正向匹配和反向匹配得分。

利用py-GC-EI-MS生成的生物塑料吸管的谱图搜索结果表明，该吸管主要由聚乳酸(PLA)制成，谱库正向匹配和反向匹配得分分别为863和868（图4）。此结果足以确定PLA是该样品的主要成分。实验中还使用py-APGC-QToF MS全扫描数据库搜索了带有对比结果的塑料样品热裂解图。生物塑料吸管与PLA的匹配结果得分分别为851和852（图5）。

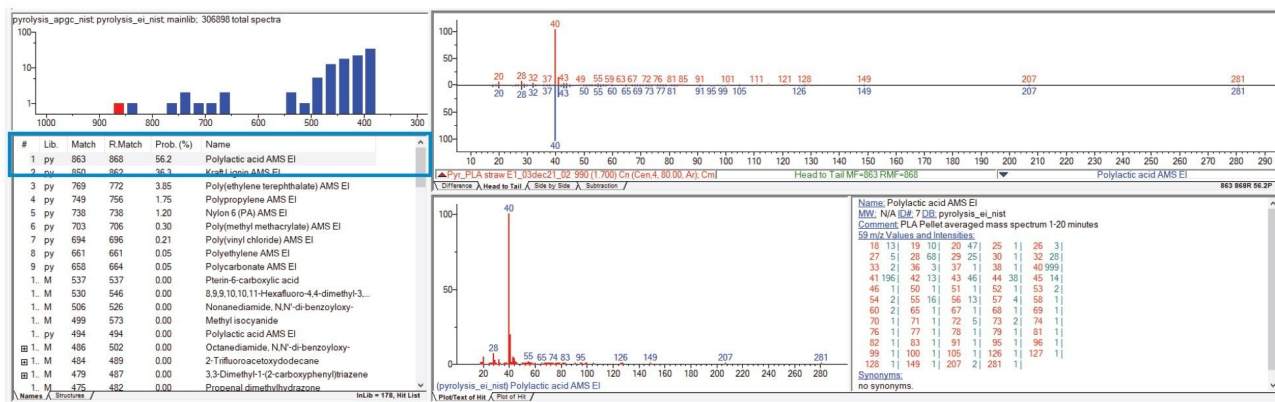


图4.py-GC-EI-MS谱库中PLA的谱库正向匹配和反向匹配得分。

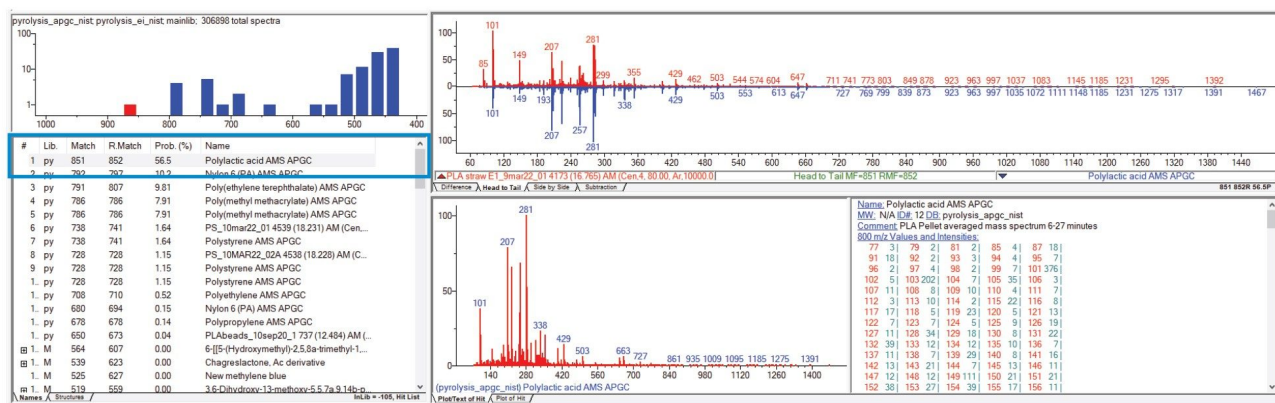


图5.py-APGC-QToF MS谱库中PLA的谱库正向匹配和反向匹配得分。

结论

py-GC-EI-MS和py-APGC-QToF MS均可用于根据聚合物标准品的平均质谱图创建谱库。塑料和生物塑料样品的质谱图可以轻松集成到现有的商业数据库中（例如NIST），并用于对比搜索真实样品，实现快速推断鉴定塑料成分。在需要进一步表征塑料产品的应用中，py-APGC-QToF MS还具有其他优势，例如软电离可减少碎片并促进分子离子检测，从而提高未知化合物鉴定的可信度³。

参考资料

1. Suge S., Ohtani H., Watanabe C. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers.2011.
2. Peacock P. M., McEwen C. N. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers.*Anal.Chem.*2006;78(12): 3957–3964.
3. Sanig R., Cojocariu C., Jones R. 热裂解-气相色谱-高分辨率质谱结合软电离技术，提高聚合物表征的可信度. 沃特世应用纪要, [720007599ZH](#), 2022年4月.
4. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Compound Scoring: Match Factor, Reverse Match Factor, and Probability, Jordi Labs.

特色产品

Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134889751>>

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>>

720007849ZH, 2023年1月



© 2023 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](#)