

傅立叶变换离子回旋共振质谱法分析 铝材封闭剂中的成分

黄芳, 邓欣, 罗辉泰, 林晓珊, 朱志鑫, 马叶芬, 黄晓兰, 吴惠勤*

(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 该文采用傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS) 技术, 对一种铝材封闭剂 (表面处理剂) 中的未知成分进行了分析, 发现了萘磺酸钠、醋酸镍、苯甲酸钠等成分。根据 FT-ICR-MS 测定得到的精确分子离子数据, 以及同位素精细结构, 推测出未知物离子分子式, 再结合电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析, 推断出未知成分的结构, 确认其为萘磺酸钠等成分。文中还发现质谱图中有 2 组质量数相差 62 的簇离子: 234.8、296.8、358.9 和 410.7、472.7、534.7, 结合二级质谱分析, 推断出这两组离子为醋酸镍与醋酸、苯甲酸加合产生的准分子离子, 同时还产生二聚体、三聚体离子, 合理地解析了质谱图中所出现的未知离子的归属。该研究对化工产品中未知物剖析及产品创新提供了一种新的思路和方法, 并发现了镍金属离子与有机酸结合后在质谱中的离子化规律。

关键词: 傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS); 铝材封闭剂 (表面处理剂); 醋酸镍; 未知物分析
中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)05-0569-05

Analysis on Compositions of Aluminum Sealer by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry

HUANG Fang, DENG Xin, LUO Hui-tai, LIN Xiao-shan, ZHU Zhi-xin,
MA Ye-fen, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin*

(China National Analytical Center Guangzhou, Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis
and Testing Technology, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS) was developed for the qualitative analysis of unknown components in an imported aluminum sealer as surface treatment agent, which was processed from a variety of ingredients. Naphthalene sulfonate, nickel acetate, sodium benzoate and other components were discovered in this kind of product. Through the precise molecular ion data derived from FT-ICR-MS analysis and the isotope fine structure, the unknown material ion formula was inferred. Then, combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis, the structures of unknown components were deduced. In addition, another two groups of unknown masses in the mass spectra with a difference of 62: 234.8, 296.8, 358.9 and 410.7, 472.7, 534.7, combined with two-stage mass spectrometry, could be concluded to derive from the polymerization of nickel acetate with formic acid and benzoic acid, and some dimer and trimer ions were produced simultaneously. The attribution of all ions in the mass spectra of this product was certified, and most of the components in this product were analyzed. A new train of thought and method for the analysis of unknowns in chemical products was provided in this paper, and it could be used for the qualitative identification of unknowns in complex systems, and the ionization law about the metal ion of nickel combined with organic acid ionized in mass spectrometry was also founded.

Key words: fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS); imported aluminum sealer (surface treatment agent); nickel acetate; the analysis of unknowns

收稿日期: 2018-11-23; 修回日期: 2019-02-19

基金项目: 广东省科学院创新驱动发展能力建设专项 (2017GDASCX-0104)

* 通讯作者: 吴惠勤, 研究员, 研究方向: 有机质谱分析及应用, E-mail: 13802959756@139.com

铝材被广泛应用于建筑、家居等多个领域,我国是世界建筑铝材第一生产大国^[1]。铝材的表面处理可以防止腐蚀的发生,有效延长使用寿命,还可以掩盖铝材在加工过程中导致的少量表面瑕疵^[2]。铝材的表面处理一般是对其阳极氧化膜的多孔层进行封闭处理,应用最为广泛的为沸水封闭、重铬酸钾封闭和稀铬酸封闭3种方法^[3]。但沸水封闭能耗高,耐蚀性较差;重铬酸钾和铬酸中的六价铬被列为对人体危害最大的化学物质之一。而醋酸镍封闭方法可以降低能耗,提高封孔效率,减轻对环境的破坏^[4]。醋酸镍封闭剂质量的好坏直接影响铝材的抗氧化性能,现有国产封闭剂的质量参差不齐,为改善产品性能,有必要分析研究不同性能封闭剂中的成分,以改善现有产品质量。

傅立叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR-MS)具备高分辨和高质量分数准确度的特点,越来越广泛地应用到生物^[5-6]、医药^[7-9]、石油化工^[10-11]、环境分析^[12]等多个领域,但在化工新产品开发方面应用较少。本研究采用FT-ICR-MS分析方法,对一种性能优良的封闭剂产品中的未知物成分进行分析鉴定,并根据测定得到的精确分子离子数据,以及同位素精细结构,推测其分子式,再结合其它分析手段进一步推断其结构,采用标准品验证,鉴定出其成分,根据测试得到的质谱信息,推断各离子归属以及离子化机理,为新产品研发提供了一种新的思路和方法。

对于未知成分的剖析,通常需要多种分析手段相结合,本研究结合气相色谱-质谱(GC-MS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、液相色谱-离子阱质谱及FT-MS多种分析方法,最终确定了铝材封闭剂中的成分。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker Apex ultra 7.0 T FT-ICR-MS 傅立叶变换离子回旋共振串联质谱仪(美国布鲁克公司),液相色谱-离子阱质谱 LC-MSD-Trap-XTD(美国 Agilent 公司),KQ2200 型台式机械超声波清洗器(东莞市超声波设备有限公司),赛多利斯 TP-114 电子天平(美国 Sartorius 公司)。甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司)。其余所用试剂均为分析纯。

1.2 溶液配制

精密称取淡蓝色粉末样品 10 mg 置于 10 mL 容量瓶中,加入 9 mL 甲醇,超声萃取 5 min,定容至刻度,过 0.45 μm 滤膜,待测。

1.3 实验条件

液相色谱-离子阱质谱测试条件:电喷雾离子源,负离子模式,电喷雾电压为 4 kV,透镜电压为 75 V,毛细管电压为 35 V,毛细管温度为 350 $^{\circ}\text{C}$,鞘气压力为 35 psi,辅助气流速为 8 arb(1 arb = 0.3 L/min);质量数扫描范围 m/z 100 ~ 1 000。

傅立叶变换离子回旋共振串联质谱测试条件:电喷雾离子源,负离子模式;毛细管入口电压 4.2 kV;Skimmer: 36 V;干燥气温度: 200 $^{\circ}\text{C}$;干燥气流速: 4 L/min;进样流速 120 $\mu\text{L}/\text{h}$,质荷比扫描范围 m/z 150 ~ 3 000。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱(GC-MS)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析

对于未知成分,通常要根据样品性质选择多种色谱、光谱及质谱法进行综合分析,由于 GC-MS 具有已知的数据库,相对容易鉴定出未知有机物成分,因此首先采用 GC-MS 分析样品中的可挥发性有机物,得到苯甲酸和醋酸 2 个成分,同时采用 ICP-MS 分析其中的无机物,得到镍和钠两个元素,含量分别为:镍 16.0%,钠 4.2%。推测其中可能还含有其它未知成分,需进一步分析。

2.2 离子阱质谱分析

样品经过液相色谱-离子阱质谱直接进样测试,负离子模式采集,得到的质谱图见图 1,分析其中质量数为 m/z 120.9 的离子,可归属为苯甲酸失去 H 后的准分子离子 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]^-$;另有质量数 m/z 206.8 离子为未知物,还发现其中 2 组有规律的离子不能定性,初步怀疑其中有其它化合物存在,其

质量数一组为 m/z 234.8、296.8、358.9, 三者之间依次相差 62; 另一组为 m/z 410.7、472.7、534.7, 质量数同样依次相差 62, 对于这些有规律的离子组合, 首先考虑其为表面活性剂, 但常规表面活性剂如醇基聚氯乙醚(AEOS)、烷基酚聚氯乙醚(APEOS)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)等, 其分子量之间的差值均为 44 而非 62, 为鉴定这些物质, 进一步采用 FT-ICR-MS 高分辨质谱分析。

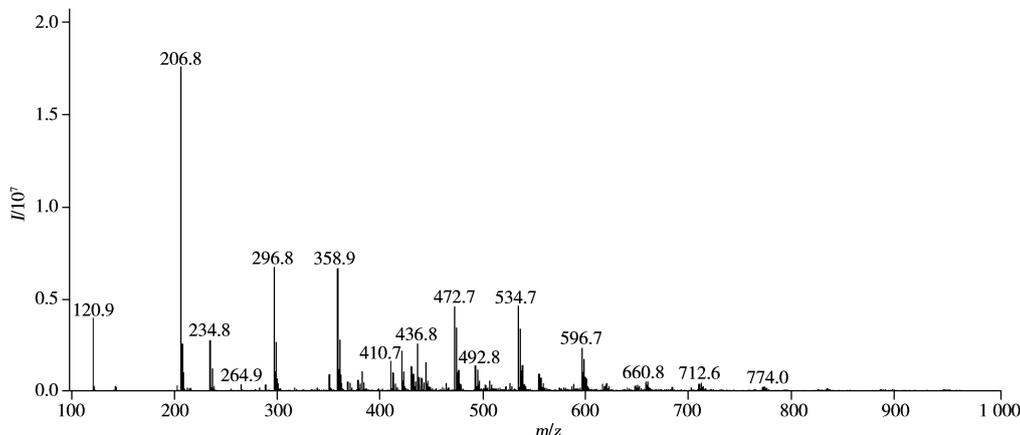


图1 封闭剂离子阱低分辨质谱图

Fig. 1 Sealant ion trap low resolution mass spectrometry

2.3 FT-ICR-MS 质谱分析

样品溶液经 FT-ICR-MS 直接进样测试, 其质谱图(图 2)与图 1 采集到的离子基本一致, 因此选择两图中共有离子和丰度较高的离子进一步分析, 依次解析质谱图中 1~9 号离子, 推测其可能的分子式和结构式。

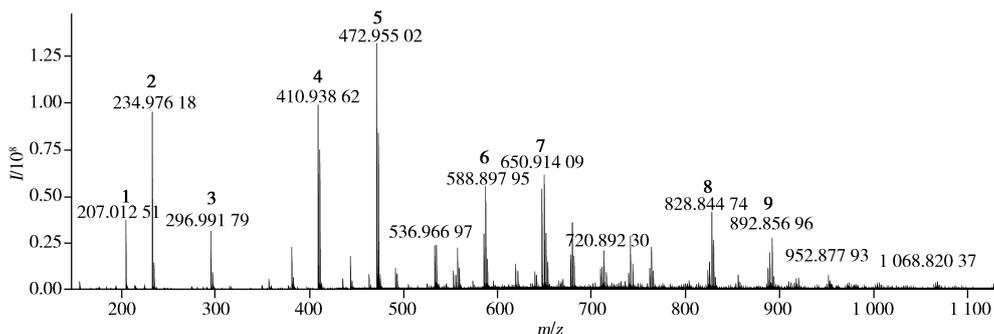


图2 FT-ICR-MS 测试得到样品质谱图

Fig. 2 Mass spectrogram of samples with FT-ICR-MS testing

1 号离子的精确质量数为 m/z 207.012 51, 经仪器数据分析软件推测其分子式为 $C_{10}H_7O_3S$, 进一步分析其同位素精细结构, 其同位素离子与理论值匹配良好, 再从 Chemspider 网站输入此分子式推测其可能为 2-萘磺酸钠(结构式见图 3), 再采用标准品对照确证其为 2-萘磺酸钠。

2 号离子的精确质量数为 m/z 234.976 18, 经分析软件推测其分子式, 根据初步的推测, 认为其分子式中可能含有机物 C、H、O、N、S, 结果发现, 所生成的分子式与其理论同位素精细离子的结果均存在很大差异, 无法得到合理的化合物。进一步分析其元素组成可能存在金属镍(Ni), 因此在生成分子式前输入元素 Ni, 得到分子式为 $C_6H_9NiO_6$, 与其理论同位素精细结构一致; 对该离子做二级质谱(图 4), 发现二级碎片中有明显醋酸根离子 m/z 59.013 90 和醋酸镍离子 m/z 175.962 34。由此推断该离子为醋酸镍与醋酸离子加合后得到的分子离子 $[M + CH_3COO]^-$ 。推测过程及裂解机理见图 5 所示。

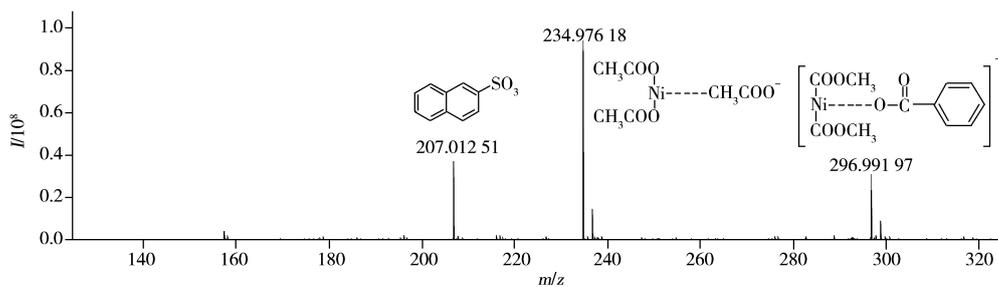


图 3 1、2、3 号离子的解析图谱及结构式

Fig. 3 Analytical spectrogram and structural formulas of ion 1, 2, 3

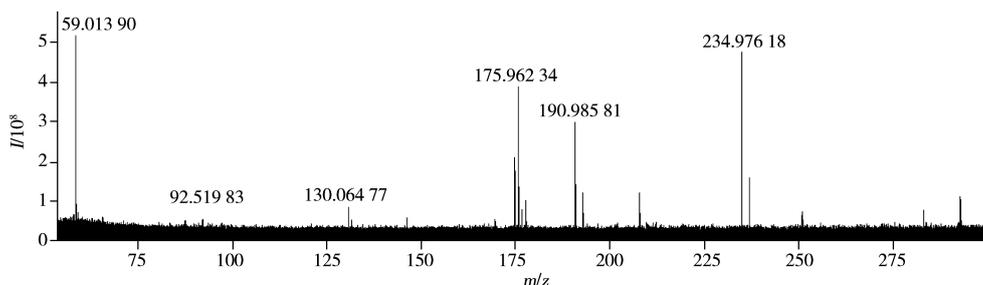


图 4 2 号离子二级质谱图

Fig. 4 Secondary mass spectrogram of ion 2

3 号离子的精确质量数为 m/z 296.991 97, 经软件分析推测其分子式, 在生成分子式之前输入元素 Ni, 结果得到分子式为 $C_{11}H_{11}NiO_6$, 与其理论同位素精细结构匹配一致; 进一步进行二级质谱(图 6)分析, 在二级碎片离子中出现苯甲酸根离子 m/z 121.029 48。由此推断其为醋酸镍加苯甲酸离子化后得到的分子离子 $[M + C_6H_5COO]^-$ 。

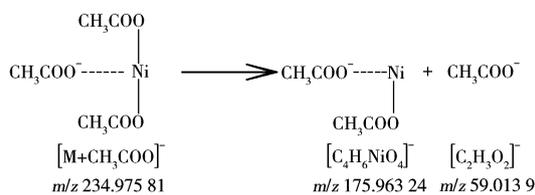


图 5 醋酸镍结构式及裂解机理

Fig. 5 Structural formula and pyrolysis mechanism of nickel acetate

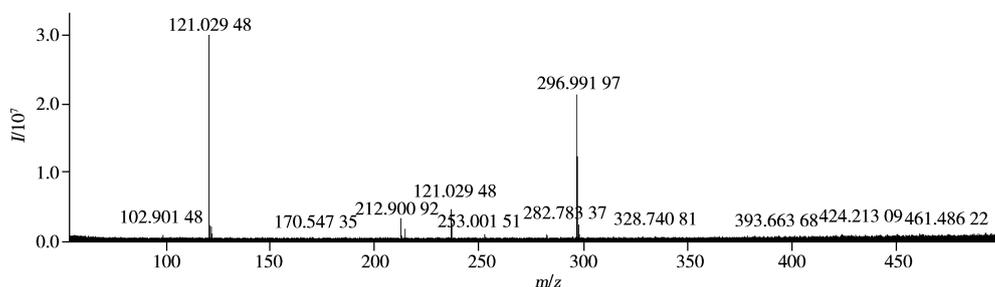


图 6 3 号离子二级质谱图

Fig. 6 Secondary mass spectrogram of ion 3

4 号离子的精确质量数为 m/z 410.938 62, 由于分子量较大, 结构相对复杂, 软件难以直接推断其准确分子式, 综合分析其二级质谱得到碎片离子为 m/z 234.975 57, 两者质量数相差 m/z 175.963 05, 为醋酸镍的分子量, 由此可推断此离子为醋酸镍的二聚体加醋酸离子化后得到的分子离子。

5 号离子的精确质量数为 m/z 472.955 02, 经过二级质谱测定得到碎片离子 m/z 296.99110, 两者质量数相差 m/z 175.963 92, 亦可推断该离子为醋酸镍的二聚体加苯甲酸离子化后得到的分子离子。依此推断图 2 中的 6、7、8、9 号离子均为醋酸镍与苯甲酸离子的三聚体和四聚体。

为了验证这些二聚、三聚、四聚体是在离子化过程中产生还是产品本身含有, 采用初步配制的醋酸镍封闭剂同时测试对比, 结果配制品质谱图中均可见 m/z 234.975 59、410.938 62 等离子, 由此可

推断聚合物是检测过程中产生,而非产品本身含有。

根据上述分析结果,分别计算各化合物理论分子量和测出分子量偏差,见表1所示,质量准确度误差均小于5 ppm,由此可见FT-ICR-MS测试结果准确可靠。

表1 分析物分子离子理论值与实测值偏差计算
Table 1 Deviation between theoretical and measured values of molecular ions in analytes

Compounds	Ion forms	Molecular weight (m/z)	Measurement (m/z)	Mass error (ppm)
Naphthalene sulfonate($C_{10}H_7O_3SNa$, 2-萘磺酸钠)	$[M - H]^-$	207.012 14	207.012 51	1.8
Nickel acetate($C_4H_6NiO_4$, 醋酸镍)	$[M + CH_3COO]^-$	234.975 81	234.976 18	1.6
	$[M + C_6H_5COO]^-$	296.990 91	296.991 97	3.5
	$[2M + CH_3COO]^-$	410.937 77	410.938 62	2.1
	$[2M + C_6H_5COO]^-$	472.953 42	472.955 02	3.4

mass accuracy error(ppm) = (measured accurate mass number - theoretical accurate mass number) $\times 10^{-6}$ / theoretical accurate mass number(质量准确度误差(ppm) = (测量精确质量数 - 理论精确质量数) $\times 10^{-6}$ / 理论精确质量数)

2.4 定量分析结果

根据质谱分析得到的成分进一步定量测定各成分含量:采用高效液相色谱紫外检测法,以标准品为对照,测得苯甲酸($C_7H_6O_2$)含量为9.0%,2-萘磺酸钠($C_{10}H_7O_3SNa$)含量为6.3%,结合ICP元素分析结果,得到醋酸镍($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$)为67.8%,醋酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)为16.9%。

3 结论

本文采用FT-ICR-MS法分析了铝材封闭剂中的成分,发现了镍离子与有机酸在质谱离子化过程中产生簇离子,并产生聚合物。本文所建立方法为化工产品中未知物成分的鉴定提供了一种新的思路和方法。

参考文献:

- [1] Zhu Z F. *Mater. Prot.* (朱祖芳. 材料保护), **2010**, 43(4): 6-9, 32.
- [2] Lin X E, Li Y, Chen L, Wan D, Cheng R. *Coat. Technol. Abstracts* (林锡恩, 李勇, 陈利, 万貂, 程润. 涂料技术与文摘), **2017**, 38(2): 51-55.
- [3] Tian L P, Zuo Y, Zhao J M, Xiong J P, Zhang X F, Zhao X H. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.* (田连朋, 左禹, 赵景茂, 熊金平, 张晓丰, 赵旭辉. 中国腐蚀与防护学报), **2005**, 25(6): 327-331.
- [4] Tian L P, Zuo Y, Zhao J M, Xiong J P, Zhao X H. *Corros. Prot.* (田连朋, 左禹, 赵景茂, 熊金平, 赵旭辉. 腐蚀与防护), **2006**, 27(2): 58-62.
- [5] Bian L P, Zhang H J. *J. Chin. Mass Spectr. Soc.* (卞利萍, 张洪杰. 质谱学报), **2005**, 26(4): 247-253.
- [6] Chen J, Yin J, Gao S, Xu L, Xiao H L. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈君, 殷俊, 高帅, 许莉, 肖宏良. 分析化学), **2012**, 40(3): 421-426.
- [7] Zhao X G, He K. *Mod. Sci. Instrum.* (赵晓光, 何昆. 现代科学仪器), **2008**, (2): 43-48, 58.
- [8] Liang J, Xia Y G, Guo X D, Wang T L, Kuang H X. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (梁军, 夏永刚, 郭信东, 王天龙, 匡海学. 中草药), **2017**, 48(20): 4323-4327.
- [9] Zhou L L, Liu Z Q, Yan C Y, Song F R, Liu S Y, Zhu J H. *J. Chin. Mass Spectr. Soc.* (周莉莉, 刘志强, 闫存玉, 宋凤瑞, 刘淑莹, 祝建华. 质谱学报), **2008**, 29(6): 332-336.
- [10] Shi Q, Zhao S Q, Xu C M, Hou D J. *J. Chin. Mass Spectr. Soc.* (史权, 赵锁奇, 徐春明, 侯读杰. 质谱学报), **2008**, 29(6): 367-378.
- [11] Hu Q L, Liu Y R, Liu Z L, Tian S B, Xu Z H. *Chin. J. Anal. Chem.* (胡秋玲, 刘颖荣, 刘泽龙, 田松柏, 徐振洪. 分析化学), **2010**, 38(4): 564-568.
- [12] Zeng C P, Wu F W, Dong J, Yuan P H. *J. Instrum. Anal.* (曾纯品, 武法伟, 董军, 袁鹏辉. 分析测试学报), **2017**, 36(5): 679-683.

(责任编辑:周启动)