

傅立叶变换离子回旋共振质谱用于 金属加工助剂中的成分分析

陈泳¹, 柳亚玲¹, 李正全¹, 余冰莹², 荀合¹, 罗枝伟¹,
潘文龙^{1*}, 杨秋霞^{1*}

(1. 广东省测试分析研究所, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东省工业助剂逆向工程技术研究中心, 广东 广州 510070; 2. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 511400)

摘要: 金属加工助剂是金属加工生产过程中必不可少的化工产品, 其组成复杂, 易形成螯合物干扰成分分析。该文利用傅立叶变换离子回旋共振质谱 (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS) 技术的高分辨性能, 结合电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、红外光谱 (IR) 和核磁共振谱 (NMR) 对一种含未知成分的金属加工助剂进行成分分析。结果表明, 该金属加工助剂中含有柠檬酸钠、乙二胺四乙酸 (EDTA) 与金属铋螯合物。该方法简便、准确, 适用于含有金属螯合物的金属加工助剂成分的快速鉴定。

关键词: 傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS); 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS); 核磁共振 (NMR); 金属加工助剂

中图分类号: 0482.532; F407.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)09-1097-05

Analysis of Compositions in Metal Processing Additive by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry

CHEN Yong¹, LIU Ya-ling¹, LI Zheng-quan¹, YU Bing-ying², XUN He¹, LUO Zhi-wei¹,
PAN Wen-long^{1*}, YANG Qiu-xia^{1*}

(1. Guangdong Research Center of Industrial Additives Reverse Engineering Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, Guangdong Institute of Analysis, Guangzhou 510070, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511400, China)

Abstract: A method was developed for the analysis of unknown compositions in a metal processing additive by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) combined with nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (IR) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Metal processing additives with complex compositions are essential chemical products in metal production. They could easily form the chelates interfering analysis. In this paper, the metal processing additive sample was analyzed by FT-ICR MS combined with NMR, IR and ICP-MS, and sodium citrate and EDTA-Bi chelate were detected. Results showed that the method was simple and accurate, and could be applied in the rapid identification of metal processing additives containing metal chelates.

Key words: Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); nuclear magnetic resonance (NMR); metal processing additives

金属加工助剂是化工助剂重要的组成部分, 是在金属生产过程中, 为优化生产工序、提高金属质量和产量而添加的辅助化学品。金属加工助剂种类繁多, 根据作用不同可分为防锈润滑剂、金属清洗剂、热处理介质、电火花液和电镀助剂等^[1]。市面上现有的金属加工助剂成分复杂, 对其成分的分析鉴定仍是难题之一。目前常采用元素分析^[2-3]、红外光谱 (IR)^[4-5]、核磁共振 (NMR)^[6-7] 以及 X 射线

收稿日期: 2018-12-14; 修回日期: 2019-06-10

基金项目: 广州市创新环境建设计划项目 (穗科创字 [2018] 110 号)

* 通讯作者: 潘文龙, 研究员, 研究方向: 有机分析, E-mail: gz_ac_nmr@sohu.com

杨秋霞, 硕士, 研究方向: 质谱分析技术研究与应用, E-mail: yqxvivid@163.com

荧光衍射^[8]等分析手段对金属加工助剂进行表征。这些分析手段在未知成分定性方面具有一定的优势,但也存在各自不足,如元素分析对有机样品的分析有局限性;IR 较难分辨成分复杂的样品;NMR 易受金属离子的影响而出现峰形改变的现象,且分析需要的样品量较大,无法进行痕量或微量样品的分析;X 射线荧光衍射得到的是宏观平均信息,对细节结构尤其是轻原子不能准确确定^[9-10]。

傅立叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR MS)因具有极高的分辨率、检测灵敏度和质量准确度,被广泛应用于微量或痕量成分的分析^[11-18],特别是近年来,FT-ICR MS 在小分子化合物结构鉴定、复杂体系化学成分分析、蛋白质组学以及代谢组学等领域中也得到了较为广泛的应用^[19]。将 FT-ICR MS 与其他分析手段联合使用,可以弥补常规分析测试手段的不足,形成优势互补^[21-26]。目前,利用 FT-ICR MS 技术对金属加工助剂进行成分分析鲜有报道。

本研究运用 FT-ICR MS,结合 ICP-MS、IR 和 NMR 技术对一种金属加工助剂中的化学成分进行快速鉴定分析。该方法无需复杂的样品前处理,在 FT-ICR MS 条件下可以得到整合物的特征离子峰,从而准确鉴定体系中的整合剂组分。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SolariX XR 7.0T FT-ICR MS 质谱仪(配有电喷雾离子源)、AVANCE-500 超导脉冲傅立叶变换核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司);MAGNA-IR 760 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);WX-8000 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);BS210S 万分之一电子分析天平(德国 Sarrorius 公司);0.22 μm 微孔滤膜(天津市津腾实验设备有限公司);Data Analysis 4.4 数据处理软件(德国 Bruker 公司);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

金属加工助剂样品(企业送检);实验用水为纯化水(Milli-Q 超纯水系统制备);三氟乙酸钠校准溶液(NaTFA,美国 Sigma-Aldrich 公司);甲醇(色谱纯,天津市致远化学试剂有限公司);氘代水(D_2O ,氘代率 99.8%,北京百灵威科技有限公司);硫酸锌(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);甲醇、硫酸镁、醋酸铅、氯化铝、二水合氯化铜、乙二胺四乙酸、柠檬酸钠、氢氧化钠(分析纯,广州化学试剂厂)。氢氧化铋(分析纯,上海金锦乐实业有限公司);EDTA(批号:W184219190926)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 ICP-MS 样品的制备:称取样品适量(0.1~3.0 g)进行微波消解后,等体积稀释 200 倍,进行 ICP-MS 测定。

IR 样品的制备:取少量样品加入溴化钾进行压片,测定红外光谱。NMR 样品的制备:移取适量样品于核磁管中,加入 5 mL 的氘代水制成均一澄清的溶液,进行核磁共振测定。

FT-ICR MS 样品的制备:取 1 μL 样品溶液于 1 mL 甲醇溶液中,经涡旋仪涡旋 1 min,0.22 μm 微孔滤膜过滤后,将过滤液经蠕动泵直接注射进样,蠕动泵流速为 120 $\mu\text{L}/\text{h}$ 。

1.2.2 实验条件 ICP-MS:高频发生器输出功率:1.55 kW;反馈功率:<10 W;采样深度:10 mm;雾化器:MicroMist;雾化室温度:2 $^{\circ}\text{C}$;等离子气体(氩气):15.0 L/min,载气(氩气):0.8 L/min,补偿气(氩气):0.4 L/min;碰撞气:氦气,4.3 mL/min(He 模式);扫描方式:跳峰;测量点/峰:3 点。进样方式:自动进样,溶液提升速率:0.4 rps,溶液提升时间:30 s,溶液稳定速率:0.1 rps,溶液稳定时间:30 s,内标元素通过 T 型三通管在线引入等离子体。清洗程序:进样口水清洗进样针外壁 15 s,进样管道分别用 5% 硝酸溶液和水清洗 20 s。

IR:测试分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,测试范围 400~4 000 cm^{-1} 。

NMR:使用 5 mm PABBO 探头, ^1H -NMR 观测频率为 500.13 MHz, ^{13}C -NMR 观测频率为 125.76 MHz,溶剂为氘代水(D_2O ,氘代率 99.8%)。使用单脉冲方法测量 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱; ^1H -NMR 的谱宽为 10 330.6 Hz,扫描次数为 16 次; ^{13}C -NMR 的谱宽为 29 761.9 Hz。

FT-ICR MS:电喷雾离子源(ESI 离子源),负离子扫描模式,扫描质荷比范围: m/z 100~1 000,喷雾气压力(Nebulizer pressure):40 kPa,干燥气(Dry gas):氦气(流速:4.0 L/min),干燥气温度

(Drying gas temperature): 200 °C, 喷雾电压(Spray capillary voltage): 4.0 kV, 采样大小为4 M。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS、IR 与 NMR 的结果解析

称取0.1 g样品,加入硝酸,于微波消解仪中210 °C消解30 min,消解完成后定容至50 mL,采用ICP-MS标准曲线法对消解液进行定量测定,检测结果表明样品中含有0.44% (质量分数,下同)铍和0.21%钠。

样品为水溶液,烘干后的残留物进行红外光谱检测,结果如图1A所示。由图可观察到,1593.4 cm^{-1} 和1400.0 cm^{-1} 处的峰表明样品含有羧酸盐,但结构不明确。对样品进行NMR分析,其 ^1H -NMR如图1B所示。其中 δ 4.70的峰为溶剂 D_2O 的峰; δ 2.43~2.57处有一个四重峰,根据其化学位移和偶合常数,推断该成分有同碳耦合的结构; δ 4.03、3.46、3.13处有三个钝峰,均无明显的偶合裂分,无法获得其对应成分的结构信息。

烘干后的样品残留物再次进行NMR测试,结果如图1C、D所示。比较图1B与C, δ 2.43~2.57处的四重峰不变,再结合图1D中 ^{13}C -NMR谱图的 δ 179.33、75.52、46.14三个峰,初步判断样品中可能含有柠檬酸或柠檬酸钠;原样中的三个钝峰变成两个,化学位移为 δ 3.93、3.26,说明样品烘干后,该成分的状态发生了改变, ^{13}C -NMR谱图中的 δ 60.26可能与 ^1H -NMR谱图中 δ 3.93、3.26的钝峰相关。

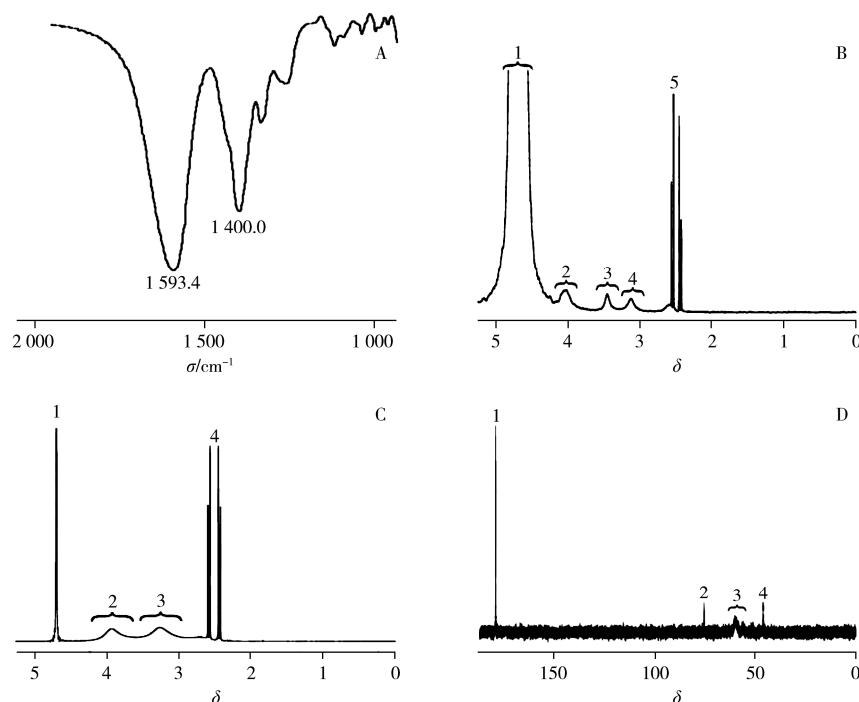


图1 样品烘干处理的红外光谱(A),未处理样品的 ^1H -NMR谱(B),样品烘干处理的 ^1H -NMR(C)和 ^{13}C -NMR(D)谱

Fig. 1 IR spectrum for dried sample (A), ^1H -NMR spectrum for sample (B), ^1H -NMR (C) and ^{13}C -NMR (D) spectra for dried sample

B: 1. δ 4.70; 2. δ 4.03; 3. δ 3.46; 4. δ 3.13; 5. δ 2.43~2.57; C: 1. δ 4.70; 2. δ 3.93; 3. δ 3.26; 4. δ 2.42~2.60; D: 1. δ 179.3; 2. δ 75.52; 3. δ 60.26; 4. δ 46.14

考虑到铍离子对核磁共振吸收峰会有影响,推断 ^1H -NMR中的钝峰可能是由于样品中的未知成分与铍离子结合引起,该成分有可能是除柠檬酸外的其它羧酸,本文通过质谱作进一步分析鉴定。

2.2 FT-ICR MS 结果解析

为了对样品中的羧酸成分进行准确鉴定,采用FT-ICR MS负离子模式对样品进行分析,结果如图2所示。从图2中可以观察到准分子离子峰 m/z 191.01977、 m/z 497.04035。

准分子离子峰 m/z 191.01977通过与理论分子式的同位素精细结构匹配,可以确定其对应的化合物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ (图3)。 m/z 213.00173对应的化合物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Na}$;再与Chemspider数据库

匹配, 推测样品中含柠檬酸离子; 进一步将 m/z 191.019 67 峰进行二级裂解, 二级碎片离子为 m/z 111.008 76, 将母离子及其碎片离子与文献 [27] 进行比较, 结果一致。因此该样品中含有柠檬酸或者柠檬酸钠。此分析结果与 NMR 的结果相吻合。

对于准分子离子峰 m/z 497.040 35, 通过与理论值同位素精细结构匹配, 可以确定 m/z 497.040 35 对应化合物的分子式为 $C_{10}H_{12}BiN_2O_8$ (如图 4 所示); 再与 Chemspider 数据库匹配, 推测其应该为乙二胺四乙酸 (EDTA) 与铋 (Bi) 的螯合物。将 m/z 497.040 35 峰进行二级裂解, 主要离子碎片有 453.050 40 [EDTA + $^{209}Bi - 4H - CO_2$] $^-$ 、441.050 42 [EDTA + $^{209}Bi - 4H - C_2O_2$] $^-$ 、409.060 56 [EDTA + $^{209}Bi - 4H - 2CO_2$] $^-$, 将母离子及其碎片离子与文献 [28] 进行比较, 结果与文献报道相似, 因此可以判断样品中含有 EDTA 与铋的螯合物。

由图 2 可知, 铋离子不与柠檬酸离子络合, 只与 EDTA 络合。

2.3 样品的组成及含量

由 ICP-MS、IR、NMR 和 FT-ICR MS 测试结果可知, 样品中含有柠檬酸钠、EDTA 和铋盐。将该样品烘干后, 固含量为 3.1%。采用核磁内标法, 以三甲基硅丙基磺酸钠 (DSS) 为内标物对柠檬酸钠进行定量, 得到其含量为 0.5%。结合 ICP-MS 结果, 可以得出样品的组成为: EDTA 2.05%, 柠檬酸钠 0.5%, 铋 0.44%, 其余为水。

2.4 样品成分的验证

为了验证成分分析结果, 用标准品柠檬酸钠、EDTA 二钠和碱式碳酸铋按照上述分析得到的百分含量复配, 并对复配溶液分别进行 NMR、IR 和 FT-ICR MS 测定, 结果如图 5 所示。比较图 5 与图 1、图 2 可以看到, 复配样品与原样的核磁共振谱、红外光谱以及质谱行为一致, 确证样品中含有柠檬酸钠、EDTA 和铋; 同时, 可以确认 1H -NMR 中的钝峰是由于样品中的 EDTA 与铋离子结合所致。

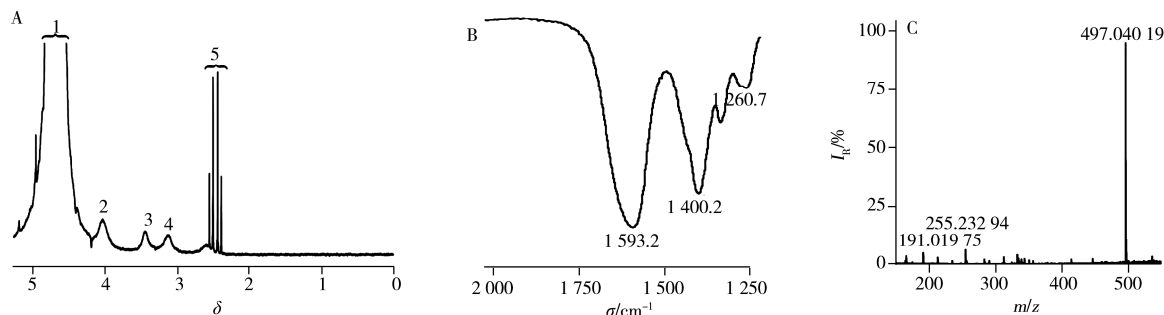


图 5 标准品复配溶液的 1H -NMR (A)、IR (B) 和 FT-ICR MS (C) 谱图

Fig. 5 1H -NMR (A), IR (B) and FT-ICR MS (C) spectra for mixed solution of reference substance

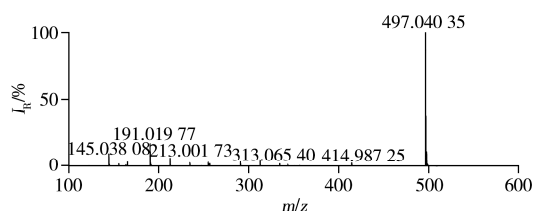


图 2 样品的 FT-ICR MS 谱 (负离子模式)

Fig. 2 FT-ICR MS spectrum for sample (negative ion)

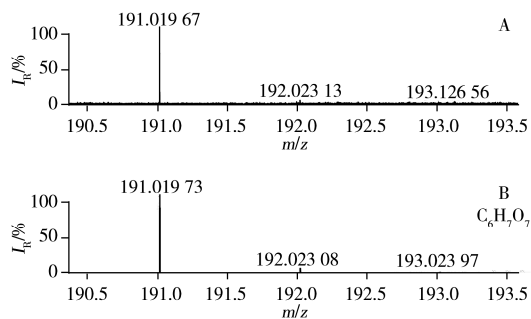


图 3 样品中柠檬酸的实际质荷比 (A) 和理论质荷比 (B) 的同位素精细结构比较

Fig. 3 Comparison of observed (A) and theoretical (B) isotope fine structure for citric acid

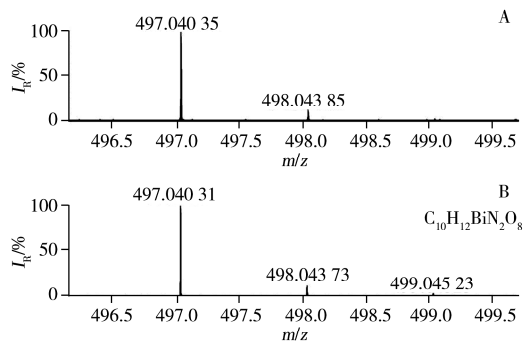


图 4 EDTA-铋螯合物的实际质荷比 (A) 和理论质荷比 (B) 的同位素精细结构比较

Fig. 4 Comparison of observed (A) and theoretical (B) isotope fine structure for EDTA-Bi chelate

3 结论

本研究利用 FT-ICR MS 的超高分辨率及其同位素精细结构,结合 NMR、IR 和 ICP-MS 技术,对一种金属加工助剂的成分进行鉴定,建立了快速分析鉴定金属加工助剂化学成分的分析方法。这种方法简单、准确,为金属加工助剂中关键微量成分的分析提供了可能,适用于其它金属加工助剂的分析,且有助于提升和改善金属加工助剂的品质和性能。

参考文献:

- [1] Zhu L D, Ju X Y. *Chemical Product Handbook: Chemical Additives*. Beijing: Chemical Industry Press(朱领地, 莒晓艳. 化工产品手册: 化工助剂. 北京: 化学工业出版社), **2006**.
- [2] Deng F, Ding Y C. *Hunan Nonferrous Metals*(邓飞, 丁轶聪. 湖南有色金属), **2018**, 34(2): 77-80.
- [3] Colwell J, Hsiao P, Zhang W, Wang X, Akter R, Lennon A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2018**, 33(3): 422-430.
- [4] Huang W W, Zhang M, Wei X X, Dong H F, Zhao Y, Liu W L. *China Measur. Test. Technol.* (黄雯雯, 张梅, 魏晓晓, 董海峰, 赵毅, 刘伟丽. 中国测试), **2017**, 43(8): 41-44.
- [5] He J Z, Gu G, Yang G X, Xie W, Zhang X L, Su D. *Guangdong Chem. Ind.* (何佳正, 顾舸, 杨改霞, 谢武, 张秀玲, 苏冬. 广东化工), **2017**, 44(15): 88-90.
- [6] Guo R, Li Y P, Ma L, Wang Y Y. *Fine Chem.* (郭睿, 李云鹏, 马兰, 王映月. 精细化工), **2018**, 35(2): 201-206.
- [7] Gnedenkova S V, Khrisanova O A, Zavidnaya A G, Sinebryukhov S L, Kon'shin V V, Bulanova S B, Gordienko P S. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2003**, 76(1): 23-28.
- [8] Wu S R, Song Y, Gu S H, Guo F, Sun X. *Rock Min. Anal.* (武素茹, 宋义, 谷松海, 郭芬, 孙鑫. 岩矿测试), **2015**, 34(6): 659-664.
- [9] Zhang X Q, Zhao M, Liu W, Hao W P. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (张雪芹, 赵明, 刘滢, 郝伟萍. 光谱实验室), **2001**, 18(4): 539-541.
- [10] Wang Z X. *Practical Handbook for Analysis of Polymer Materials*. Beijing: Chemical Industry Press(王正熙. 高分子材料剖析实用手册. 北京: 化学工业出版社), **2016**.
- [11] Li M, Liang D P, Li H M, Li X M, Chen D Z. *Chin. J. Sci. Instrum.* (李明, 梁大鹏, 李红梅, 李晓敏, 陈大舟. 仪器仪表学报), **2011**, 32(8): 1915-1920.
- [12] Smith D F, Podgorski D C, Rodgers R P, Blakney G T, Hendrickson C L. *Anal. Chem.*, **2018**, 90(3): 2041-2047.
- [13] Jarvis J M, Billing J M, Corilo Y E, Schmidt A J, Hallen R T, Schaub T M. *Fuel*, **2018**, 216: 341-348.
- [14] Rojasruiz F A, Bottiaramirez H, Rodriguezrodriguez L, Orregoruiz J A. *Energ. Fuel.*, **2017**, 31(11): 11995-12003.
- [15] Xun H, Yang Q X, Li W F, Liu Y H, Lin S Q, Guo P R. *Chin. J. Anal. Lab.* (荀合, 杨秋霞, 李卫峰, 刘耀慧, 林淑晴, 郭鹏然. 分析实验室), **2018**, 37(11): 1271-1276.
- [16] Cho E, Witt M, Hur M, Jung M J, Kim S. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(22): 12101-12107.
- [17] Lv J, Zhang S, Wang S, Luo L, Cao D, Christie P. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, 50(5): 2328-2336.
- [18] Hertzog J, Carré V, Dufour A, Aubriet F. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2018**, 29(3): 1-15.
- [19] Song A H, Li W, Han F. *J. Shenyang Pharm. Univ.* (宋爱华, 李文, 韩飞. 沈阳药科大学学报), **2017**, (4): 350-356.
- [20] Dittrich N, Zuber J, Rathsack P. *Microchem. J.*, **2018**, 139: 85-93.
- [21] Ramírez C X, Torres J E, Lozano D C P, Arenas-Díaz J P, Mejía-Ospino E, Kafarov V, Guzman A, Ancheyta J. *Energ. Fuel.*, **2017**, 31(12): 13353-13363.
- [22] Nascimento P T H, Santos A F, Yamamoto C I, Tose L V, Barros E V, Gonçalves G R, Freitas J C C, Vaz B G, Romão W, Scheer A P. *Energ. Fuel.*, **2016**, 30(7): 5439-5448.
- [23] Benigni P, Sandoval K, Thompson C J, Ridgeway M E, Park M A, Gardinali P, Fernandez-Lima F. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(11): 5978-5988.
- [24] Hu M, Guo C, Zhang L, Zhao S, Chung K H, Xu C, Shi Q. *Sci. China Chem.*, **2016**, 60(2): 284-292.
- [25] Li M W, Cheng D S, Pan X H, Dou L R, Hou D J, Shi Q, Wen Z G, Tang Y J, Achal S, Milovic M, Tremblay L. *Org. Geochem.*, **2010**, 41(9): 959-965.
- [26] Koike N, Hosokai S, Takagaki A, Nishimura S, Kikuchi R, Ebitani K, Suzuki Y, Ted Oyama S. *J. Catal.*, **2016**, 333: 115-126.
- [27] Yang Y Y, Deng J W. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, 837: 83-92.
- [28] Liu C X, Ouyang Y Z, Jia B, Zhu Z Q, Shi J B, Chen H W. *J. Mass Spectrom.*, **2012**, 47: 769-777.

(责任编辑: 龙秀芬)