

ESI-TOFMS 测定金属复合有机物

黄保, 朱辉

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 用 ESI-TOFMS 检测浙江大学化学系提供的三个金属复合有机物, 用正负离子模式对这三个金属复合有机物进行定性分析, 观察是否存在有活性物种。

关键词: 金属复合有机物;质谱

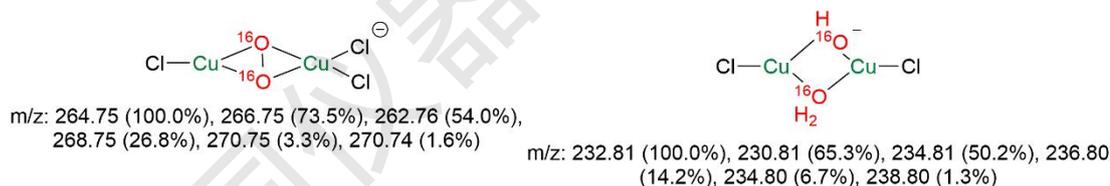
1 测试条件

1.1 实验样品

1) Sample 1: CuCl + LiCl 的正己醇溶液+N₂; 浓度: 50mM; 主要目标产物结构式:



2) Sample 2: CuCl + LiCl 的正己醇溶液+¹⁶O₂; 浓度: 50mM; 主要活化物种结构式:



3) Sample 3: CuCl + LiCl 的正己醇溶液+¹⁸O₂; 浓度: 50mM; 主要活化物种结构式:



主要事项:

1. 样品接触空气、水或甲醇会变质析出; 活性物种放置两三天后容易变质析出。
2. 样品用提供的溶剂稀释, 流动相最好用长链醇或四氢呋喃或乙腈。

1.2 实验仪器

ESI-TOF-9(L); 微量注射泵

1.3 实验条件

- 1) 雾化气 N_2 气压: 0.3MPa; 质谱进样口温度: 250°C; ESI: $\pm 4000V$
- 2) 微量注射泵流速: 5 $\mu L/min$;

2 实验方法

2.1 标品配制

- 1) 5mM-Sample1: 取 100 μL 50mM 的样品 1 溶液和 900 μL 乙腈混匀即可。
- 2) 5mM-Sample2: 取 100 μL 50mM 的样品 2 溶液和 900 μL 乙腈混匀即可。
- 3) 5mM-Sample3: 取 100 μL 50mM 的样品 3 溶液和 900 μL 乙腈混匀即可。

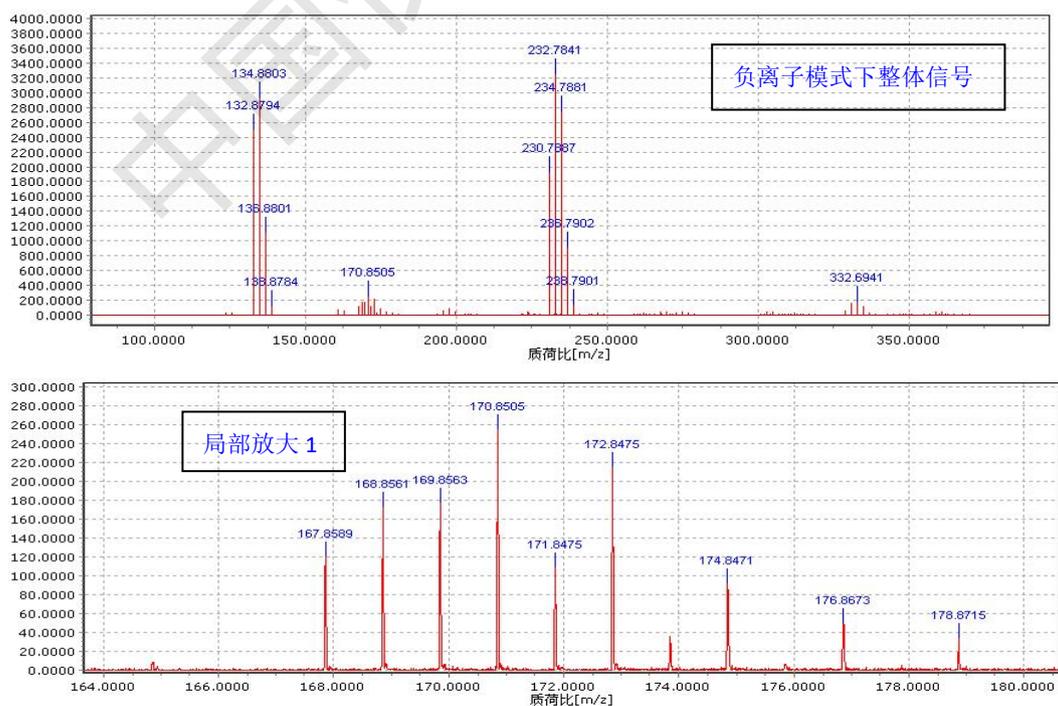
2.2 具体操作方法

- 1) 取浓度为 5mM-Sample1, 进样速率为 5 $\mu L/min$, 分别在 ESI 源正负离子模式下进行检测分析, 记录实验结果。
- 2) 取浓度为 5mM-Sample2, 进样速率为 5 $\mu L/min$, 分别在 ESI 源正负离子模式下进行检测分析, 记录实验结果。
- 3) 取浓度为 5mM-Sample3, 进样速率为 5 $\mu L/min$, 分别在 ESI 源正负离子模式下进行检测分析, 记录实验结果。

3 实验结果

3.1 Sample 1 测试结果

浓度为 5mM 的 Sample 1 溶液在 ESI 负离子模式下检测结果如下图



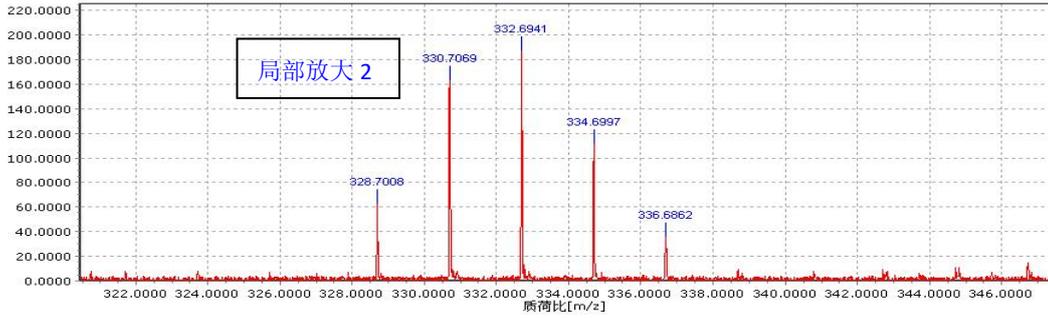


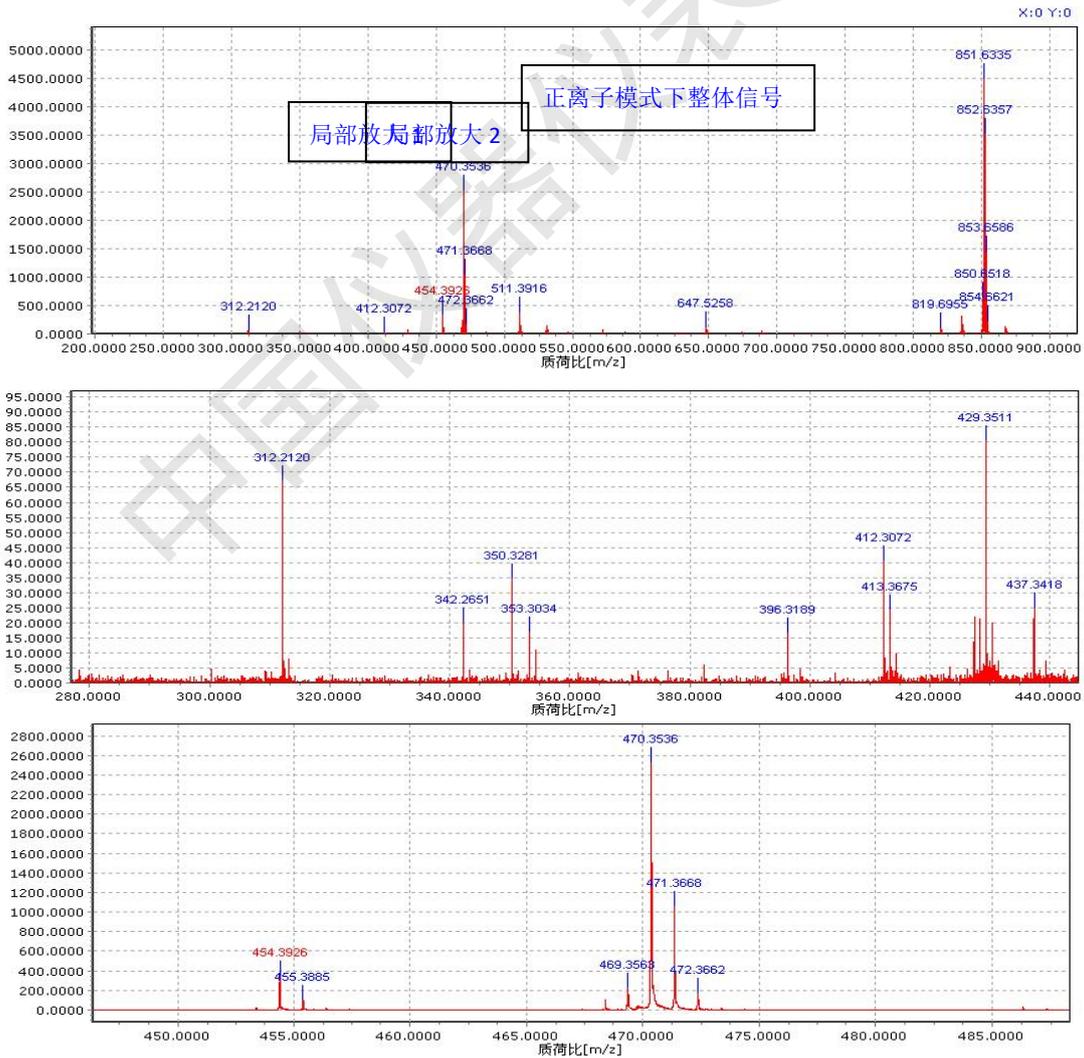
图1 5mM 的 Sample 1 溶液负离子模式下质谱图

数据分析:

负离子模式下 Sample1 的目标物 $[\text{CuCl}_2]^-$: 134.86 和 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$: 232.76 都能检出, 而且它们的丰度比和理论值也接近。

也发现有 m/z 328.70 到 336.67 相差 2Da 目标物, 可能为 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$, 见局部放大 2; 另外还有 m/z 167.85 到 178.87 的未知物, 见局部放大 1。

浓度为 5mM 的 Sample 1 溶液在 ESI 正离子模式下检测结果如下图



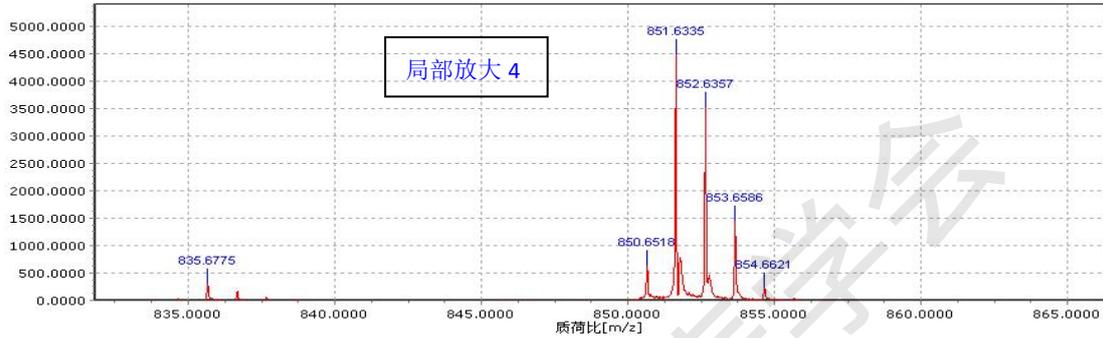
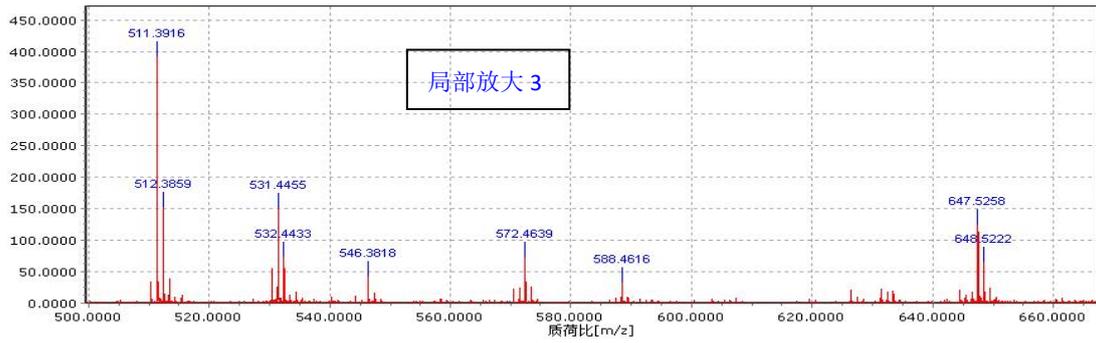


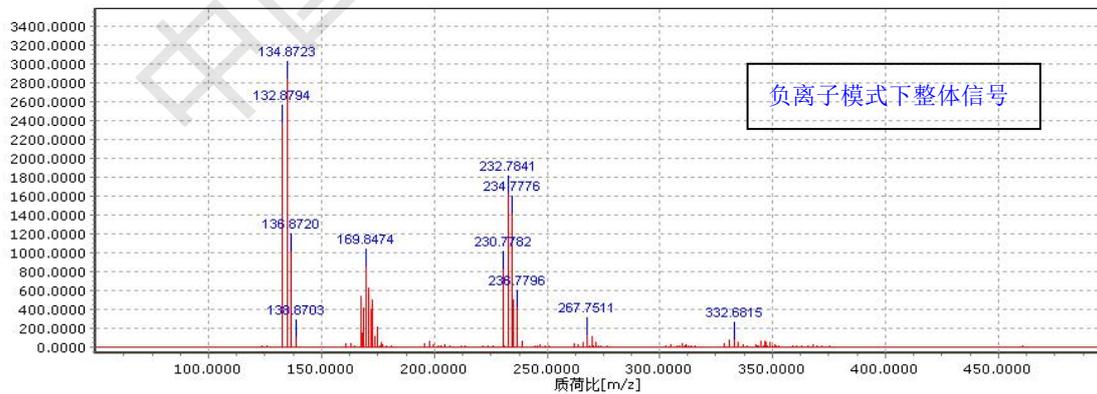
图 2 5mM 的 Sample 1 溶液正离子模式下质谱图

数据分析:

正离子模式下检测到 Sample 1 的主峰为 470.35 和 851.63, 还有其他 312.21、511.39、647.53 等杂峰, 这些主峰和杂峰同位素峰都相差 1Da, 它们同位素峰分布与金属 Cu 离子复合有机物的同位素峰分布都不一致, 明显不是金属 Cu 复合有机物。

3.2 Sample 2 测试结果

1) 浓度为 5mM 的 Sample 2 溶液在 ESI 负离子模式下检测结果如下图



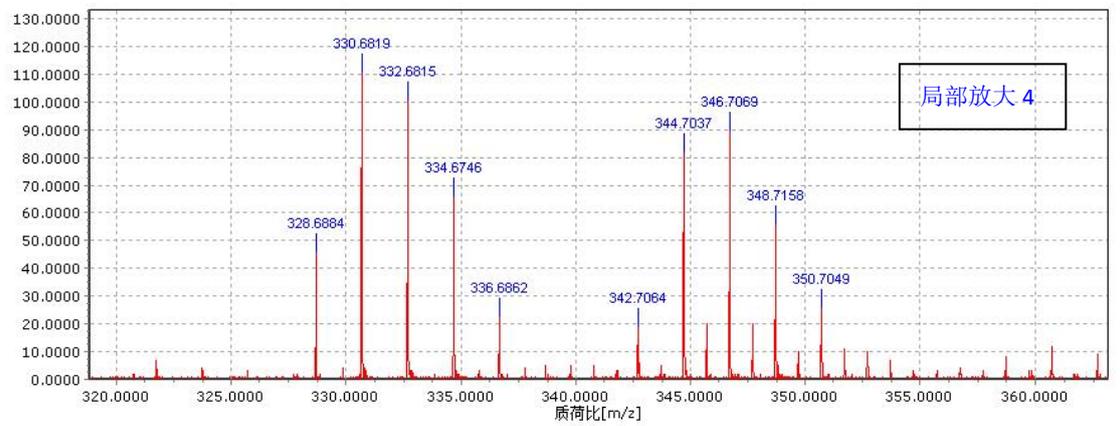
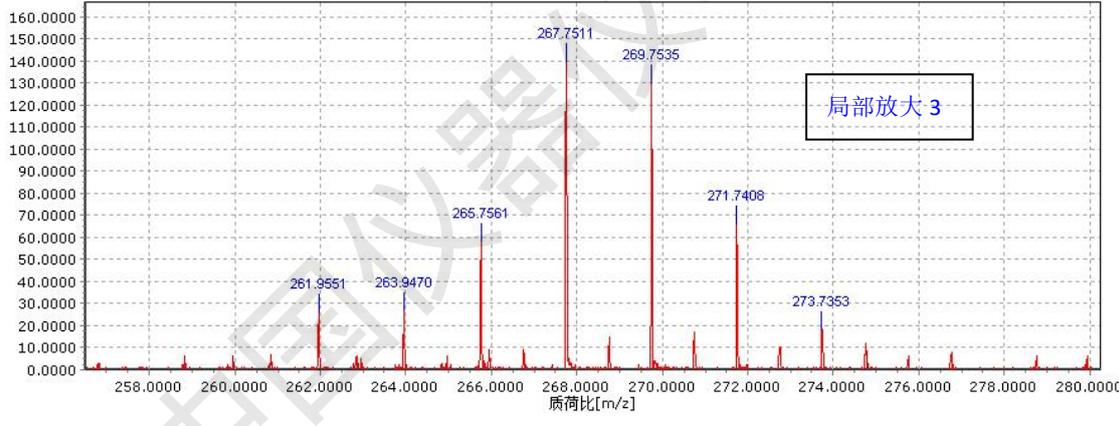
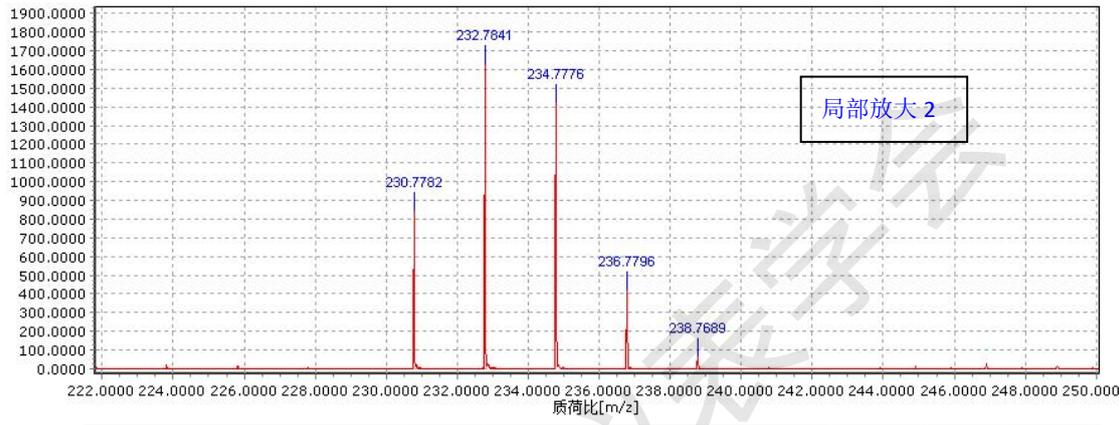
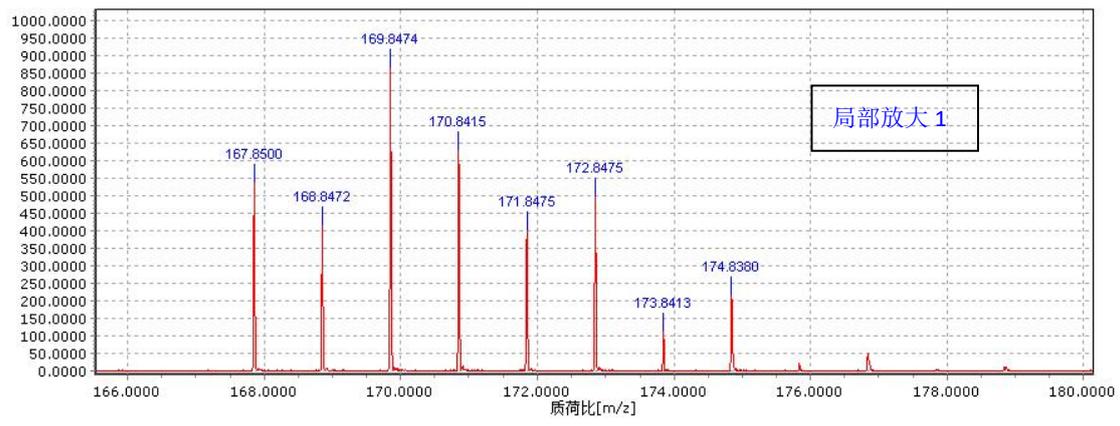


图 3 5mM 的 Sample 2 溶液负离子模式下质谱图

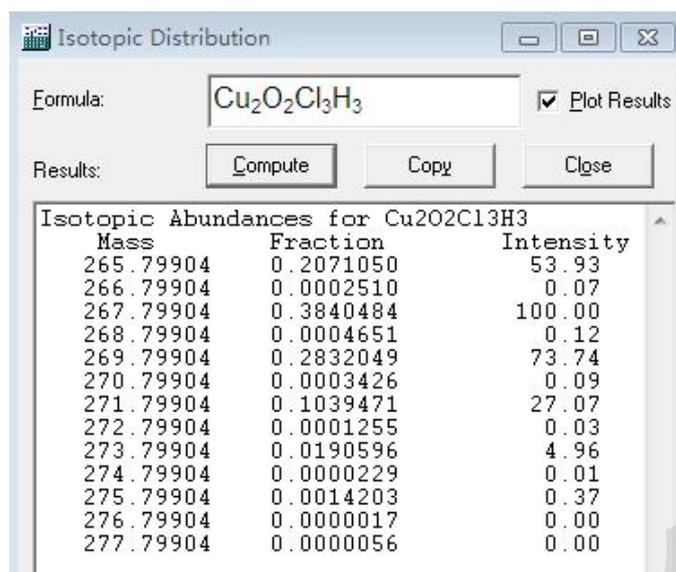


图 4 Cu₂O₂Cl₃H₃ 理论丰度比

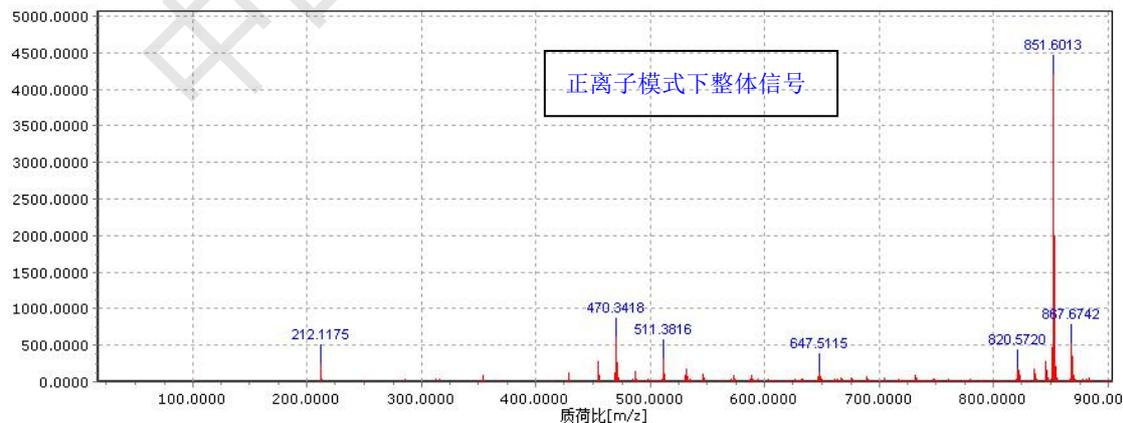
数据分析:

负离子模式下 Sample2 的特征峰含有 Sample1 中有的【CuCl₂】⁻: 134.86、【Cu₂Cl₃】⁻: 232.76、【Cu₃Cl₄】⁻: m/z330.68 和 m/z167.85 到 178.87 的未知物;

有 m/z265.76 到 273.74 的特征峰, 化合物可能为活性物种【Cu₂O₂Cl₃H₃】⁻, 见局部放大 3, 其相对丰度比与理论丰度相一致, 见图 4。以及 m/z342.71 到 350.70 的金属 Cu 离子复合有机物, 可能为另外一种活性物种, 待分析, 见局部放大 4;

未找到活性物种【Cu₂O₂Cl₃】⁻和【Cu₂O₂Cl₂H₃】⁻

浓度为 5mM 的 Sample 2 溶液在 ESI 正离子模式下检测结果如下图



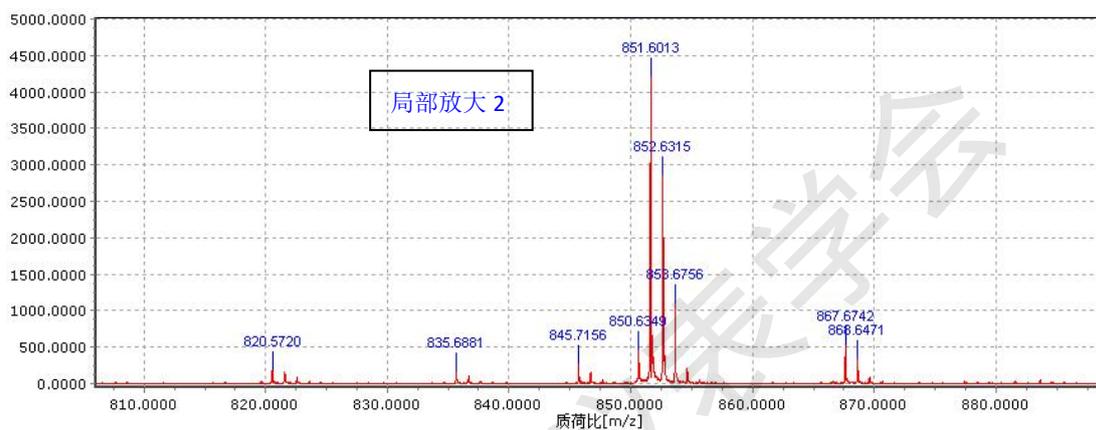
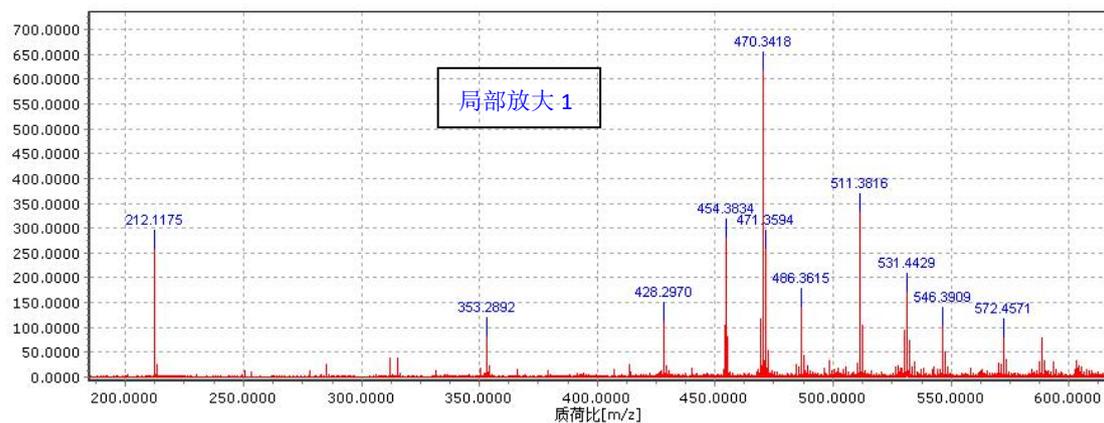
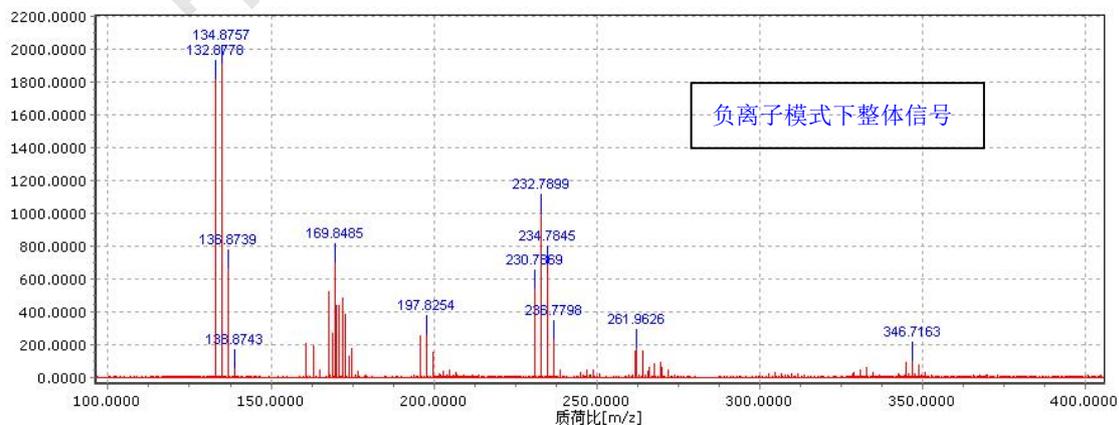


图 5 5mM 的 Sample 2 溶液正离子模式下质谱图

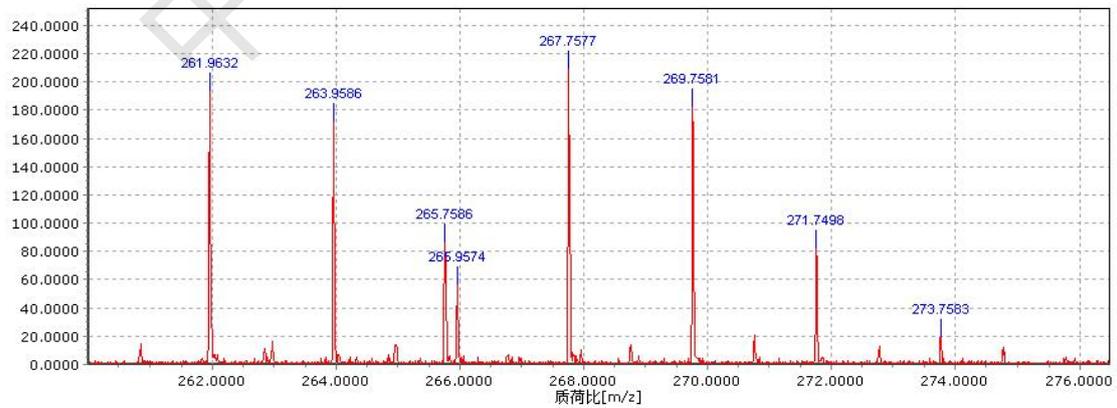
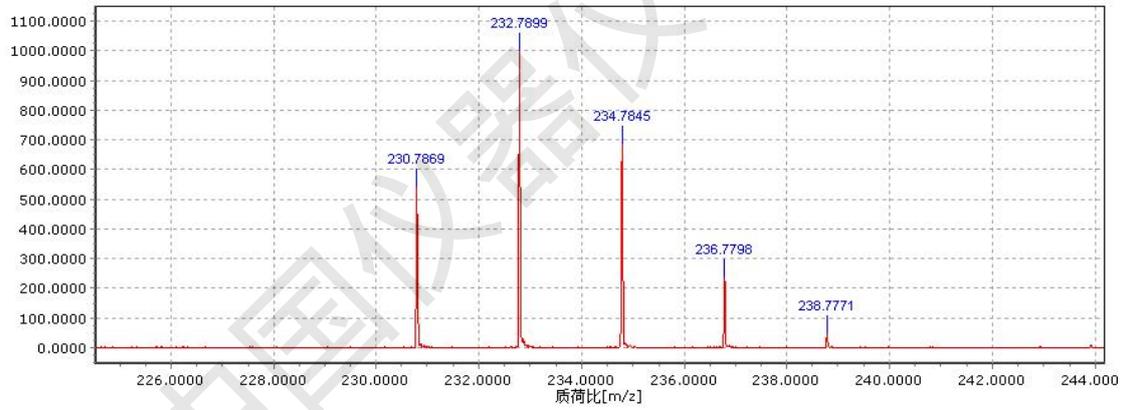
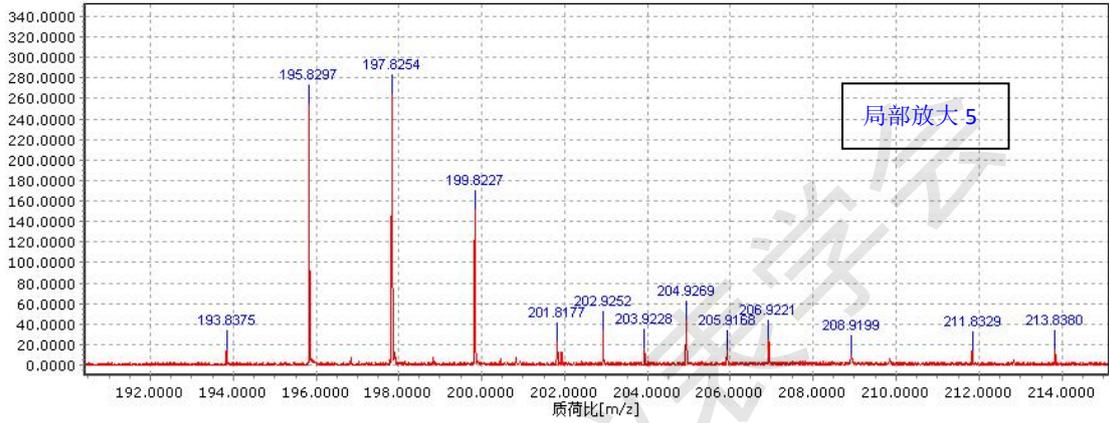
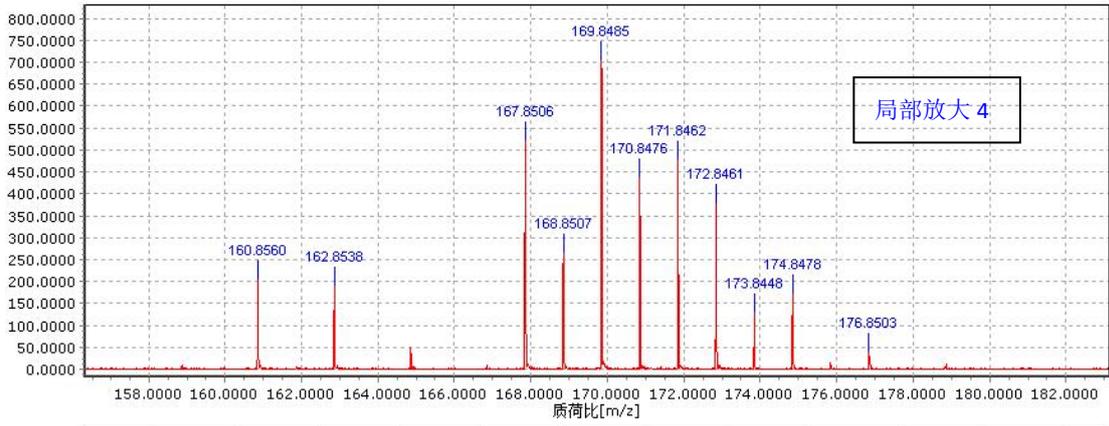
数据分析：正离子模式下检测到 Sample2 的主峰为 470.35 和 851.63，还有其他 312.21、511.39、647.53 等杂峰，这些主峰和杂峰同位素峰都相差 1Da，它们同位素峰分布与金属 Cu 离子复合有机物的同位素峰分布都不一致，明显不是金属 Cu 复合有机物。（离子峰与 Sample1 类似）

3.3 Sample 3 测试结果

1) 浓度为 5mM 的 Sample 3 溶液在 ESI 负离子模式下检测结果如下图



局部放大 1



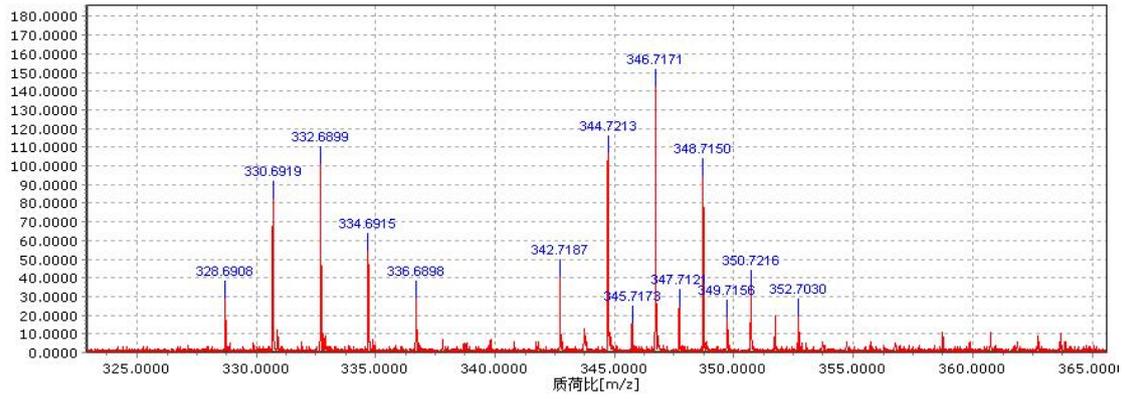


图 7 5mM 的 Sample 3 溶液负离子模式下质谱图

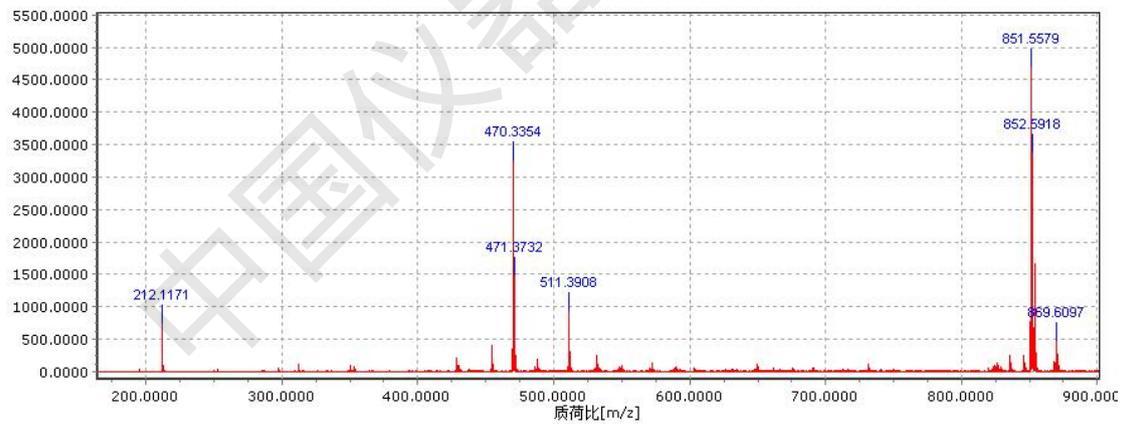
数据分析:

负离子模式下 Sample3 的特征峰含有 Sample2 中 $[\text{CuCl}_2]^-$: 134.86、 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$: 232.76、 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$: m/z 330.68 和 m/z 167.85 到 178.87 的未知物、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cl}_3\text{H}_3]^-$: 267.75 和 m/z 342.71 到 350.70 的金属 Cu 离子复合有机物;

另外有金属 Cu 离子复合有机物 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2]^-$: 197.84, 和 202.93 到 208.93 相差 1Da 未知成分, 见局部放大 2; 另外有 261.96 到 265.95 的活性物种, 见局部放大 4

未检测到活性物种 $[\text{Cu}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_3]^-$ 和 $[\text{Cu}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{H}_3]^-$

浓度为 5mM 的 Sample 3 溶液在 ESI 正离子模式下检测结果如下图



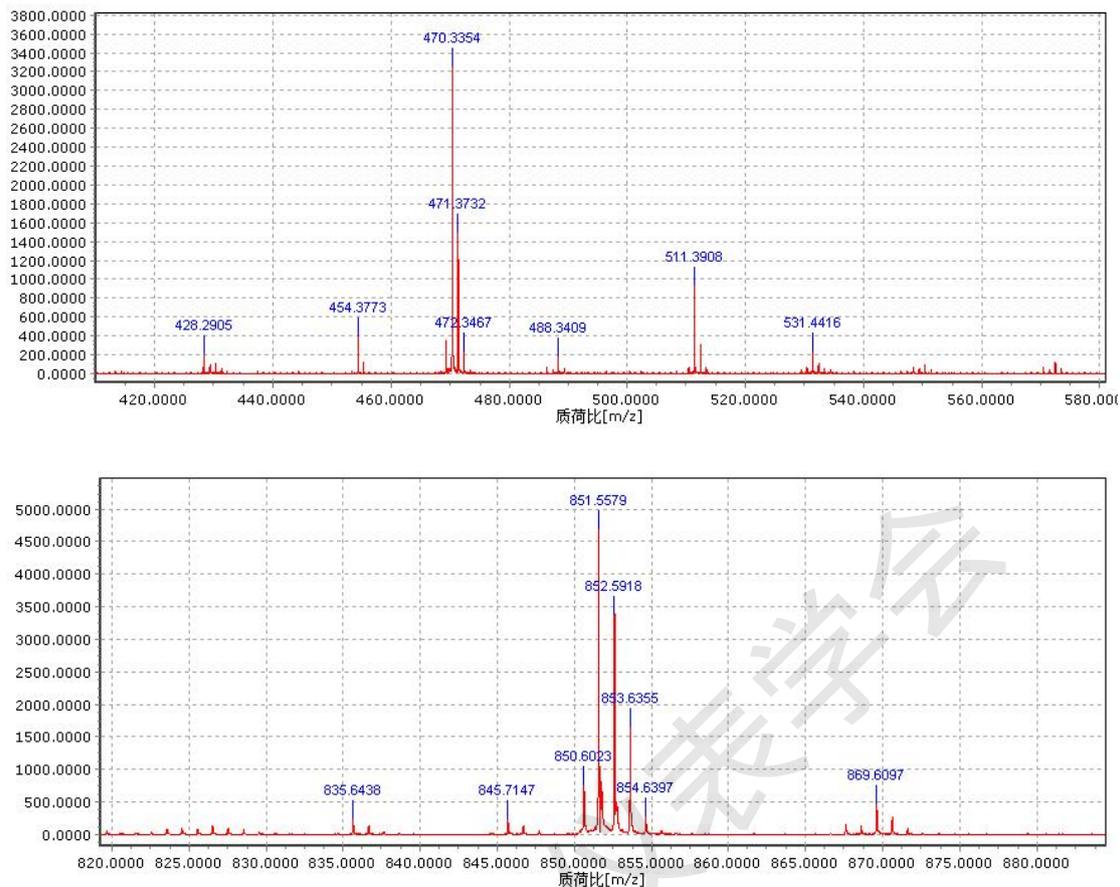


图 8 5mM 的 Sample 3 溶液正离子模式下质谱图

数据分析：正离子模式下检测到 Sample3 的主峰为 470.35 和 851.63，还有其他 312.21、511.39、647.53 等杂峰，这些主峰和杂峰同位素峰都相差 1Da，它们同位素峰分布与金属 Cu 离子复合有机物的同位素峰分布都不一致，明显不是金属 Cu 复合有机物。（离子峰与 Sample1、Sample2 类似）

4 测试结论

4.1 在 ESI 负离子模式下，Sample 1 检测出明显的特征离子峰 $[\text{CuCl}_2]^-$: 134.86、 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$: 232.76 和 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$: 332.69；Sample 2 检测有活性物种 $[\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cl}_3\text{H}_3]^-$: 267.75 以及另外一种活性物种：346.71，但未发现有活性物种 $[\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cl}_3]^-$ 和 $[\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{H}_3]^-$ ；Sample 3 除了有活性物种 $[\text{Cu}_2\text{O}_2\text{Cl}_3\text{H}_3]^-$: 267.75 以及活性物种：346.71 外，还可能有活性物种 261.96，以及一些金属 Cu 复合有机物，但未发现有活性物种 $[\text{Cu}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_3]^-$ 和 $[\text{Cu}_2^{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{H}_3]^-$ 。

4.2 在 ESI 正离子模式下，三个物质都未发现有金属 Cu 离子相关复合有机复合物。