

# 使用 ESI-TOF 分析样品未知成分

朱辉, 黄保

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

**摘要:** 首先根据样品信息判断组分成分归属, 再利用 ESI-TOF 分析样品, 根据实验数据及文献判断出样本含有单体氧乙烷和氧丙烷聚合物。

**关键词:** 未知组分;质谱

委托方瑞博奥公司有一些他们客户的实验样本, 但样本的具体成分他们也不是很清楚, 所以想借助仪器设备对其中样本成分进行分析。后来知道大气压电离飞行时间质谱仪可以分析液体样品, 因此就将样品提供过来进行 ESI-TOF 分析。

## 1 测试条件

### 1.1 实验样品基本信息

- 1) 样本 1#: 激发液: 含有 NaOH 的溶液, 其他成分未知, 可能含有曲拉通或者吐温等其他物质;
- 2) 样本 2#: 预激发液: 含有硝酸或者盐酸的溶液, 其他成分未知, 可能还有过氧化氢;
- 3) 样本 3#: 清洗液: 含有表面活性剂的 PBS 或者 Tris 溶液, 其他成分未知;
- 4) 样本 4#: 对照样本: 含有 NaOH 的溶液 (②和③);
- 5) 样本 5#: TMB: 含有四甲基联苯胺活类似物类似物的溶液;

### 1.2 实验仪器

ESI-TOF-9(L); 微量注射泵:

### 1.3 实验条件

- 1) 注射泵流速: 5 $\mu$ L/min
- 2) 电离模式: 正负离子模式, 电压: -4000V/4000V
- 3) 雾化气气压: 0.2MPa
- 4) 进样口温度: 240 $^{\circ}$ C

## 2 实验方法

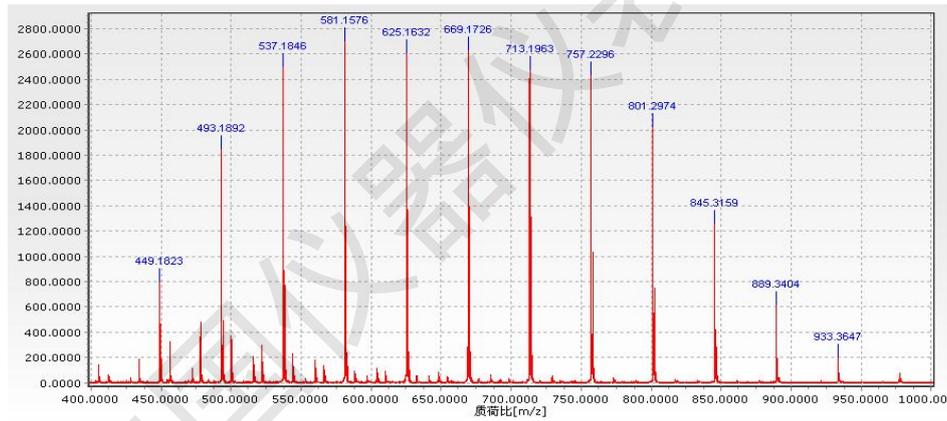
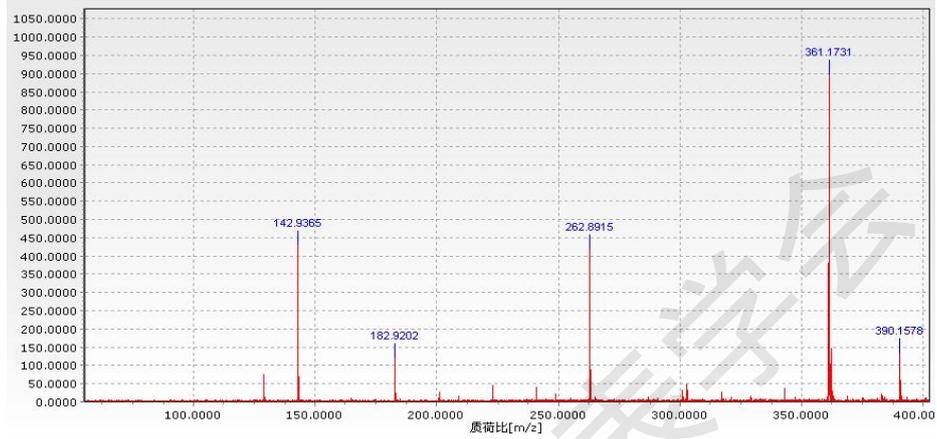
样本稀释情况和具体操作方法

将上述样品用甲醇稀释 100 倍后，直接上 ESI-TOF 进行分析，分别在正负离子模式下进行检测。

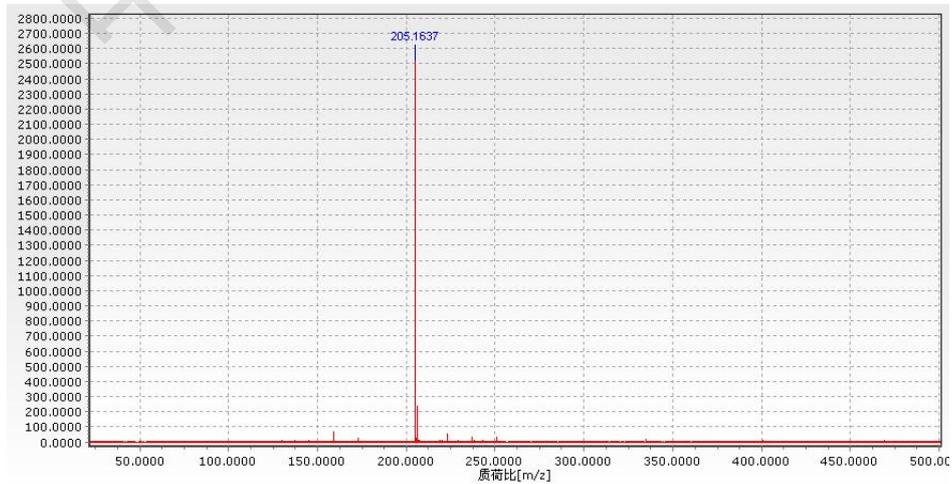
### 3 实验数据

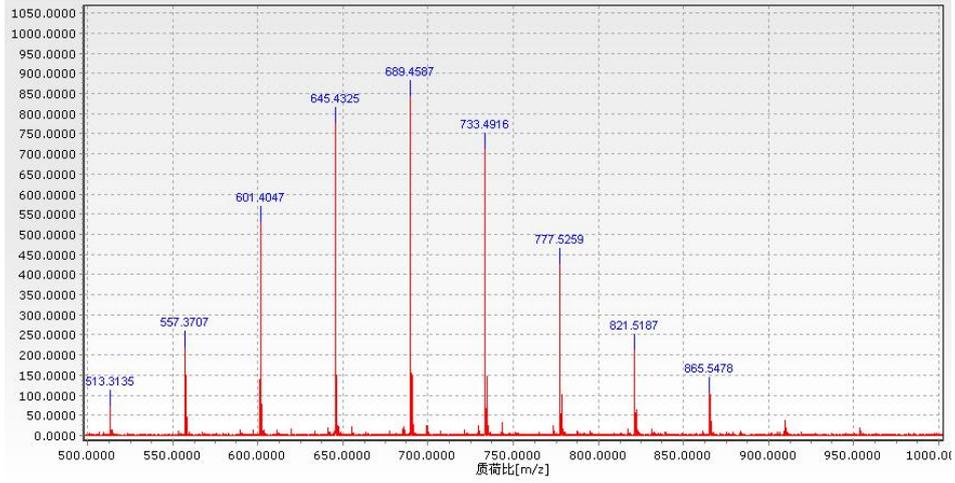
#### 3.1 样品 1#-100 倍数据结果

##### 1) 正离子模式



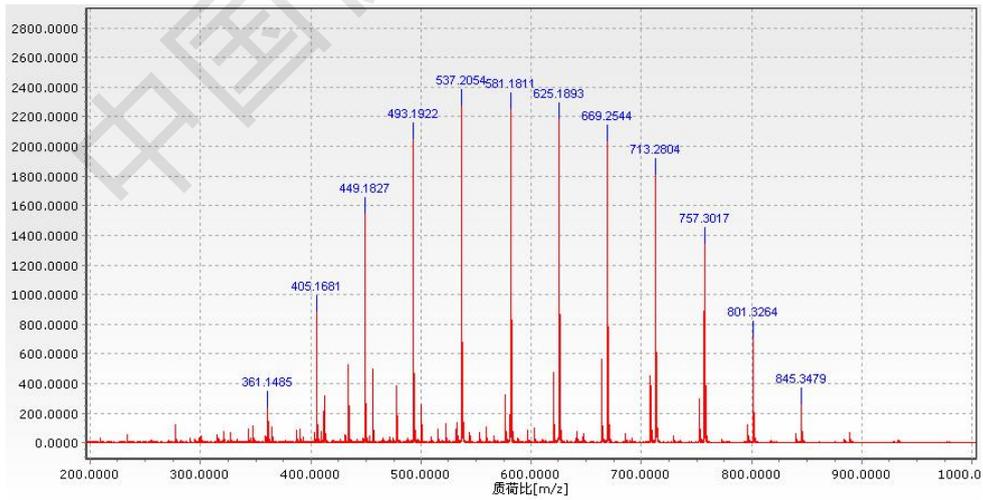
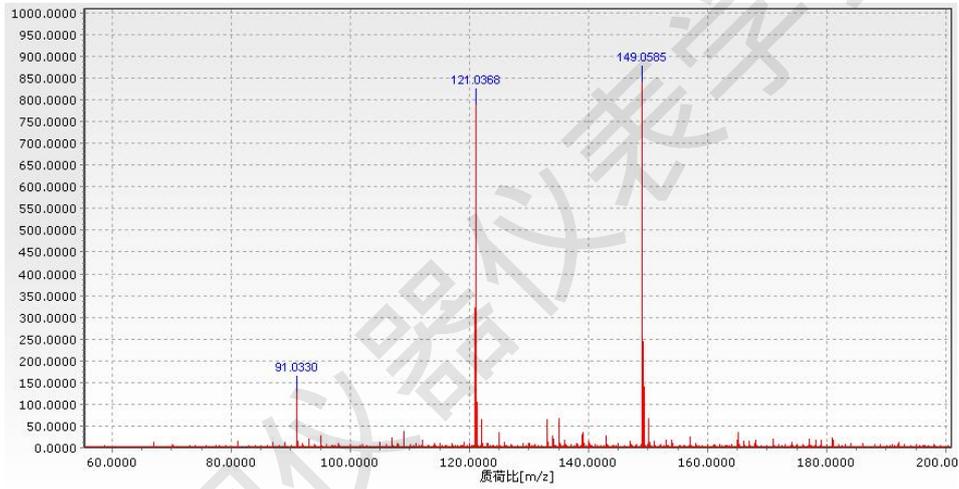
##### 2) 负离子模式



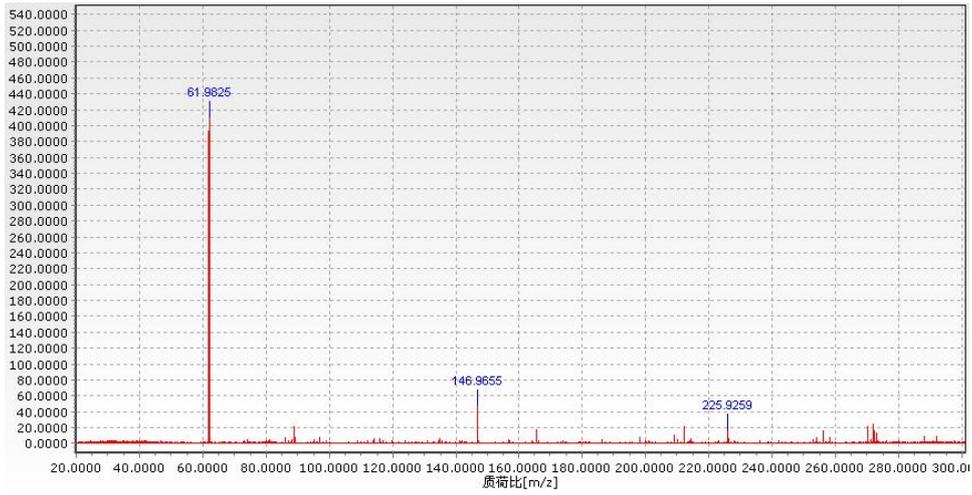


### 3.2 样品 2#-100 倍数据结果

#### 1) 正离子模式

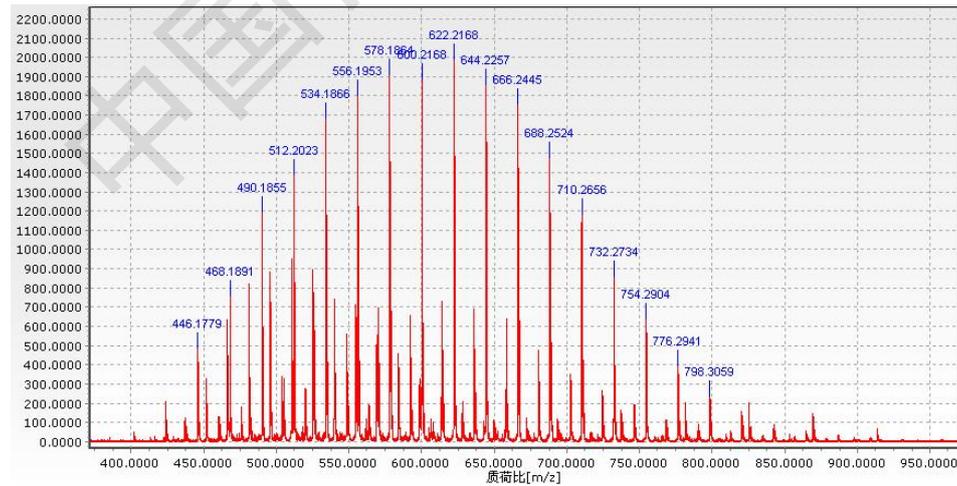
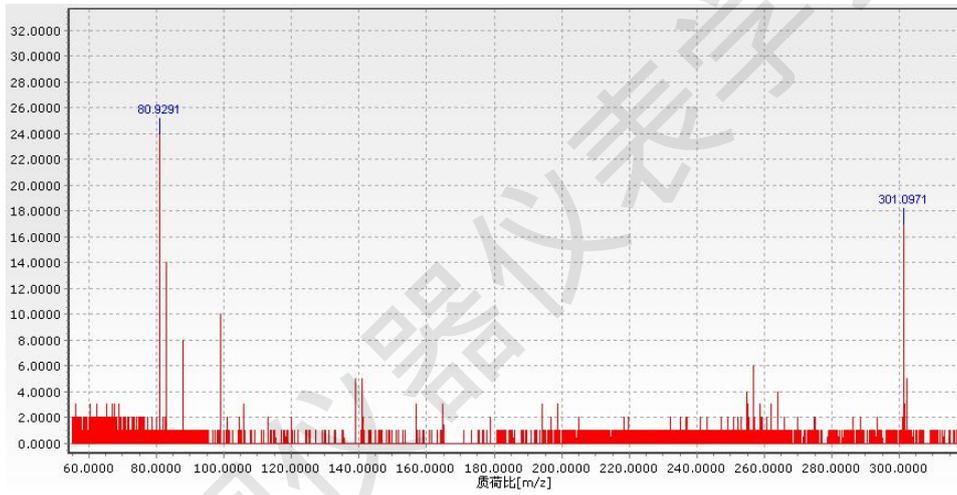


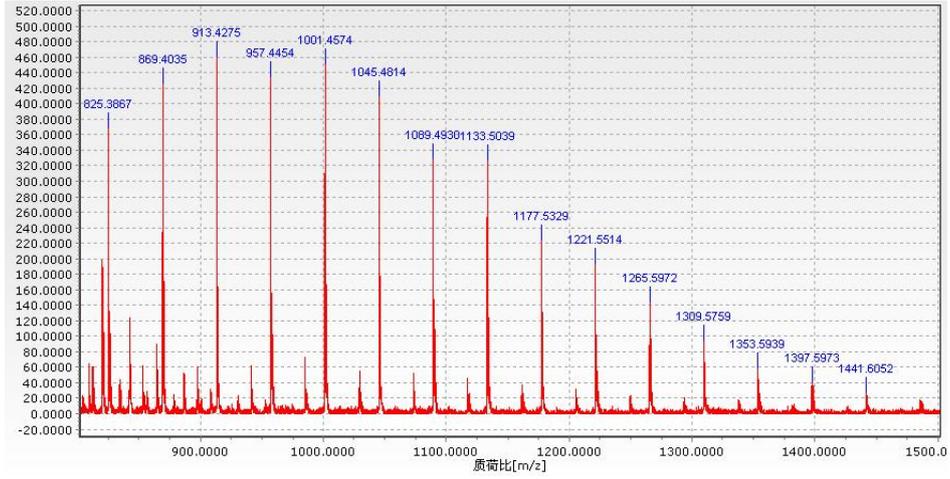
#### 2) 负离子模式



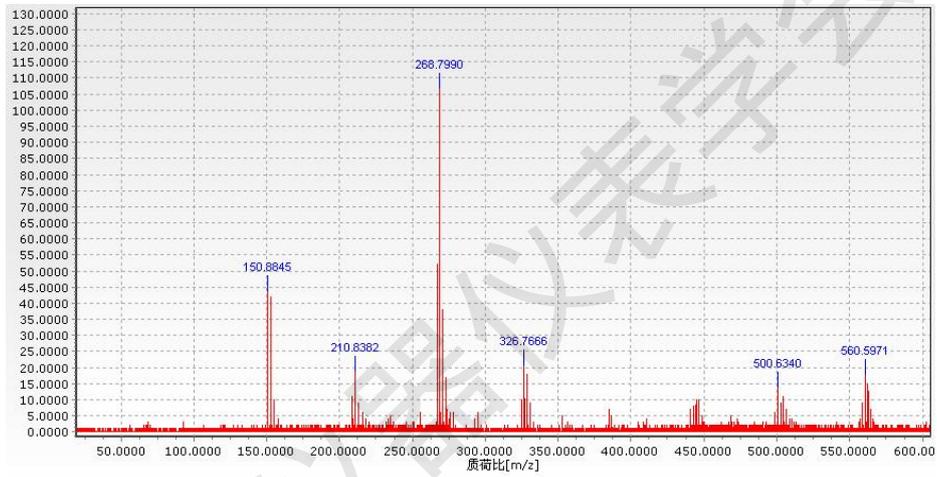
### 3.3 样品 3#-100 倍数据结果

#### 1) 正离子模式



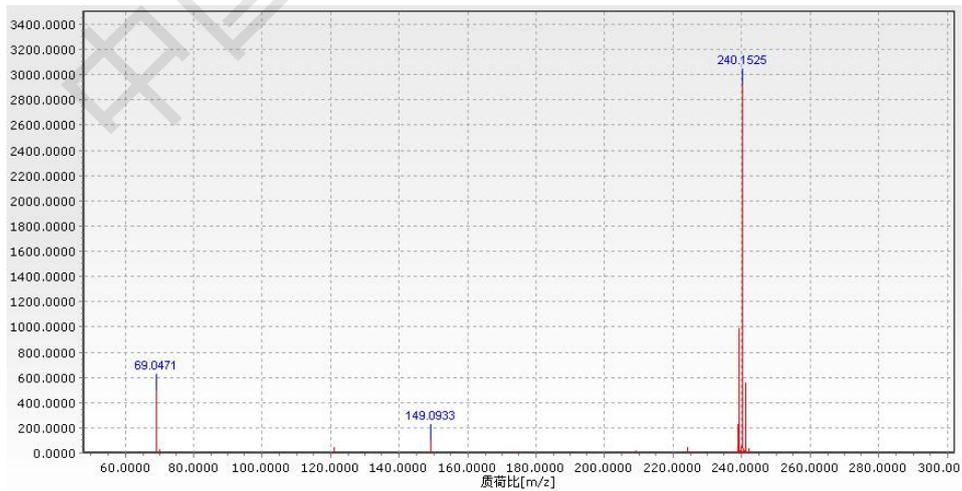


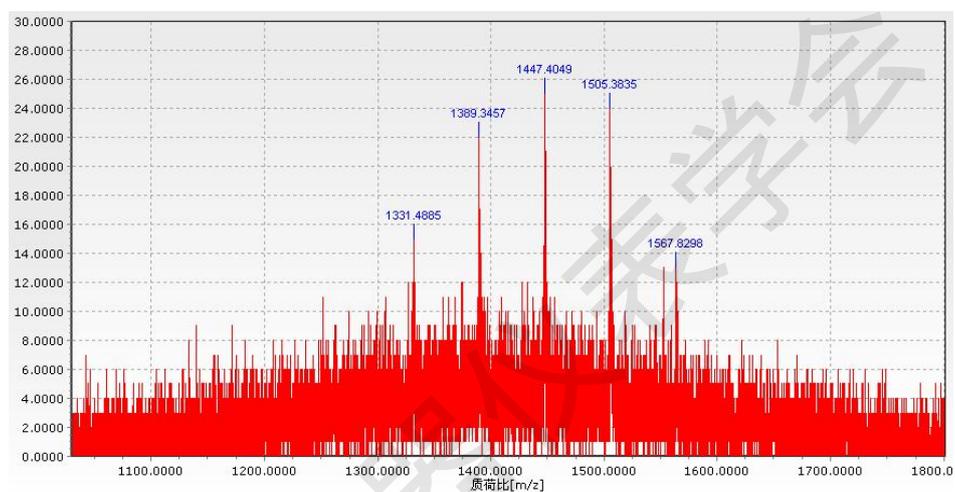
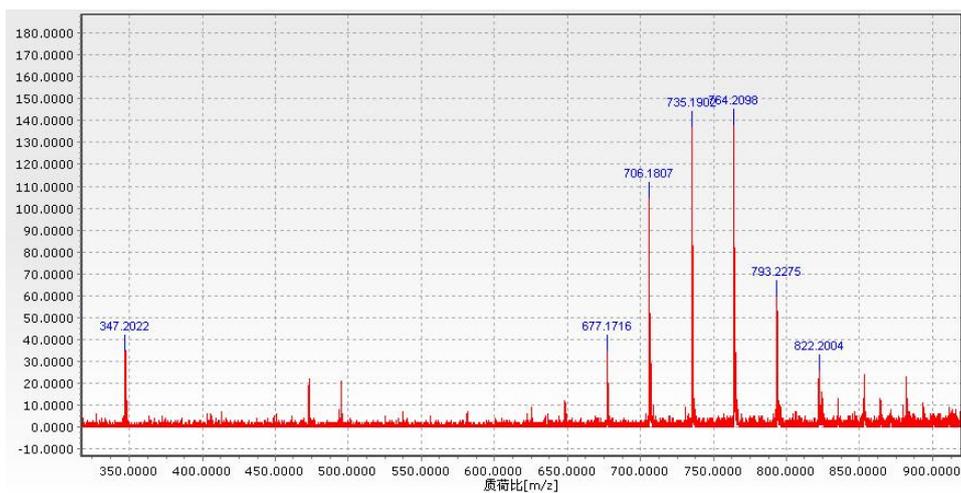
2) 负离子模式



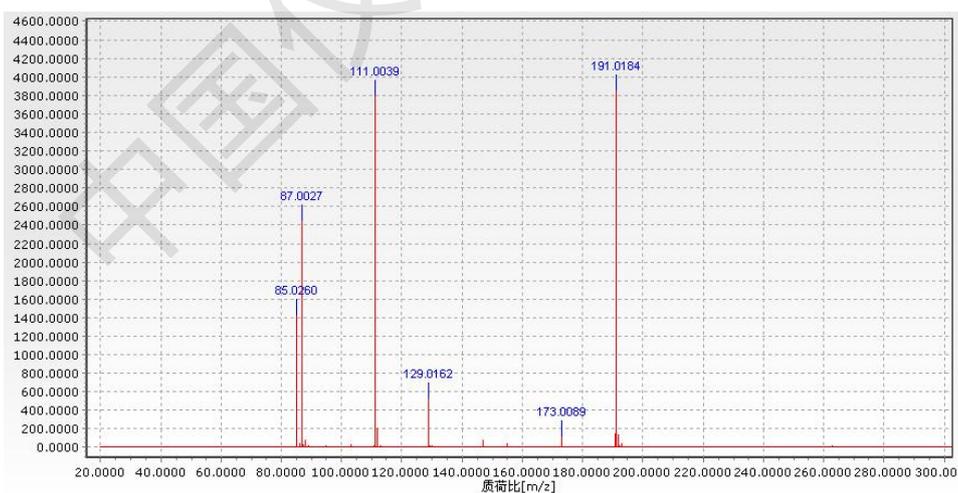
3.4 样品 5#-100 倍数据结果

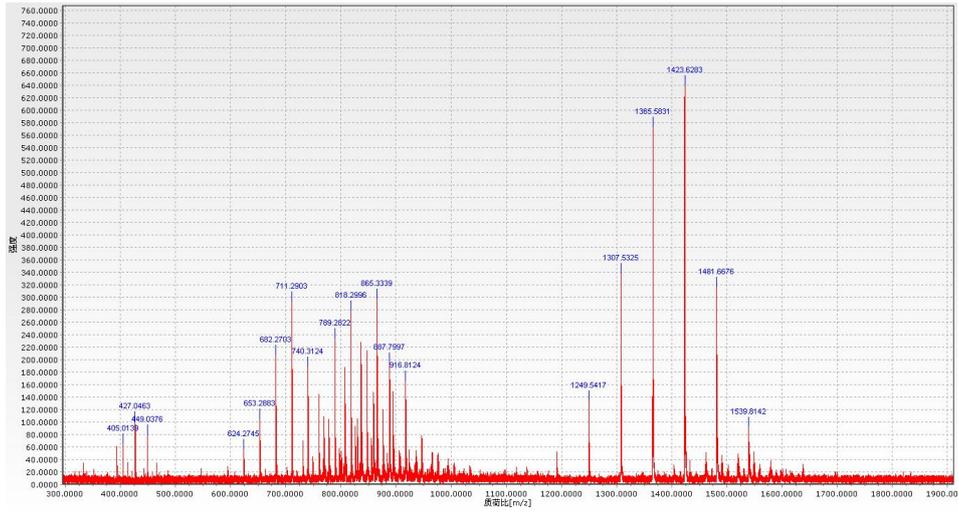
1) 正离子模式





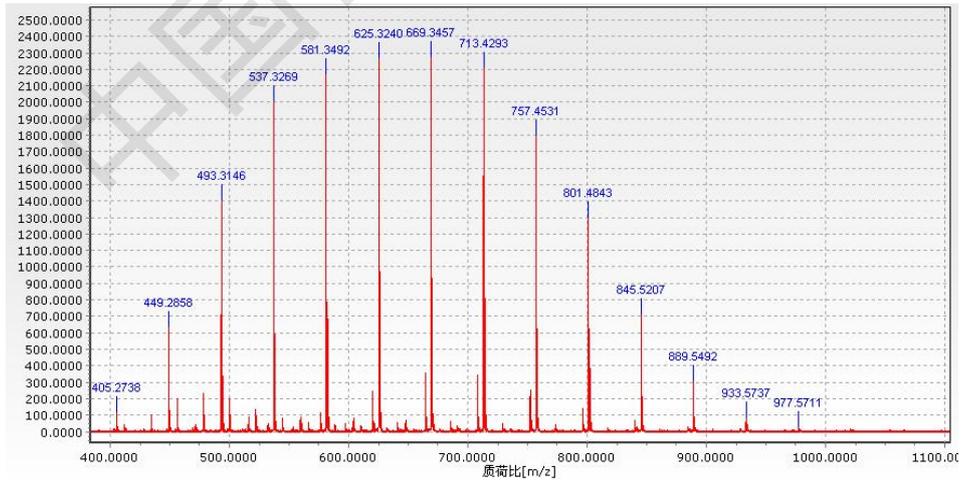
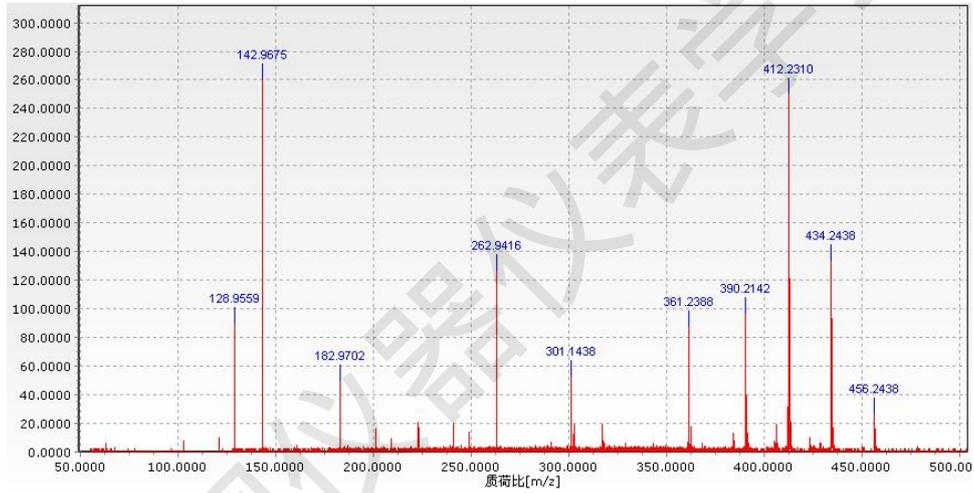
## 2) 负离子模式



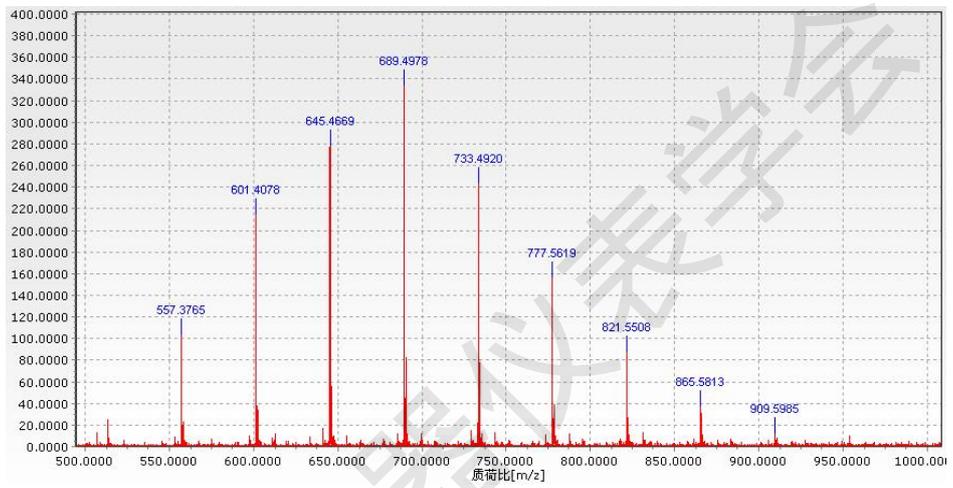
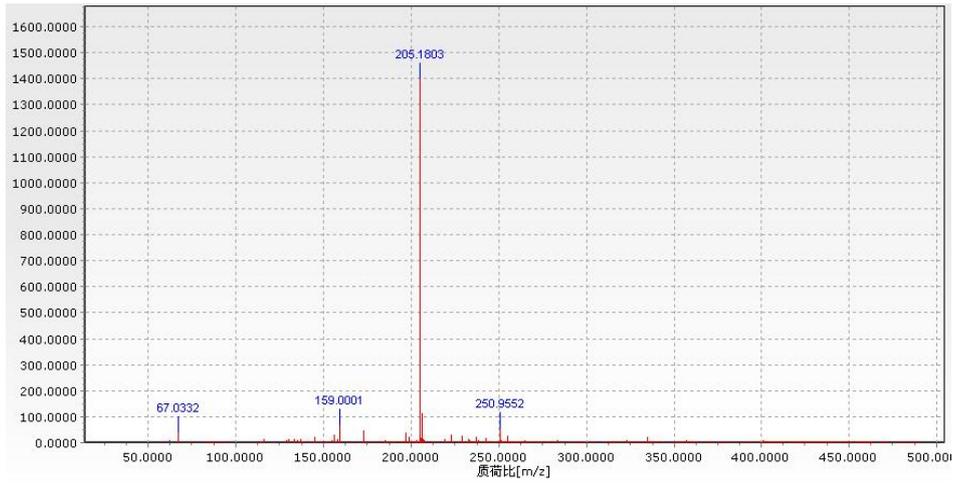


### 3.5 样品 4#-100-②倍数据结果

#### 1) 正离子模式

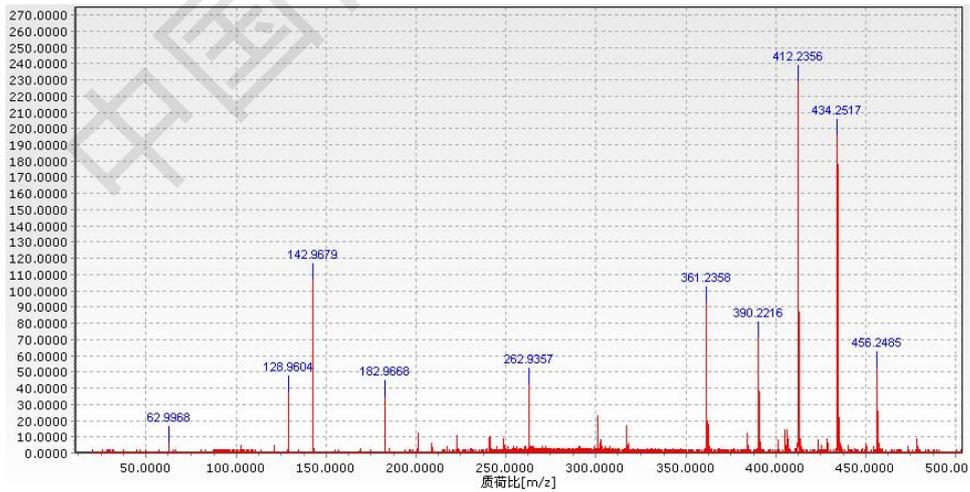


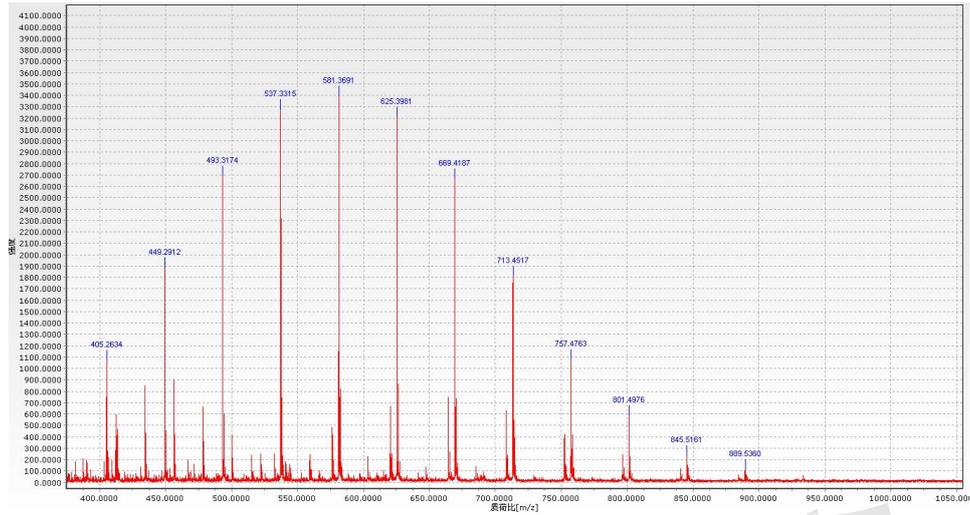
#### 2) 负离子模式



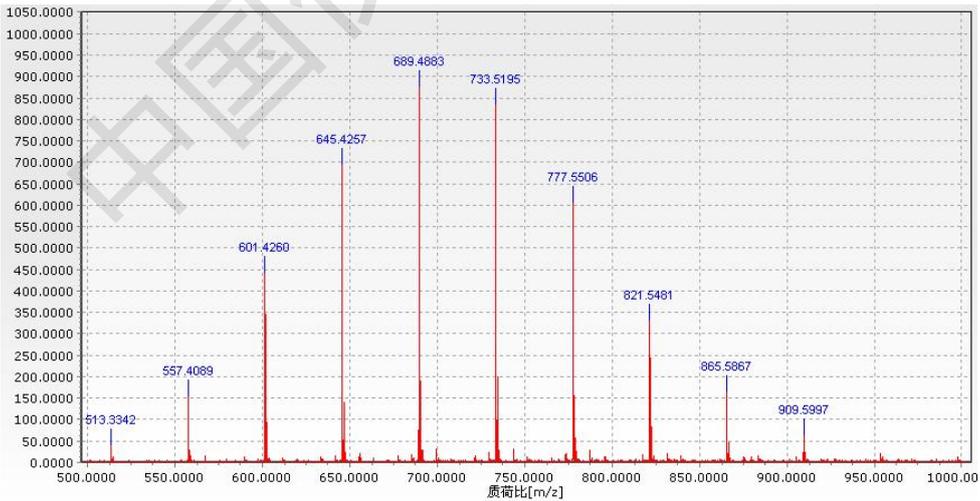
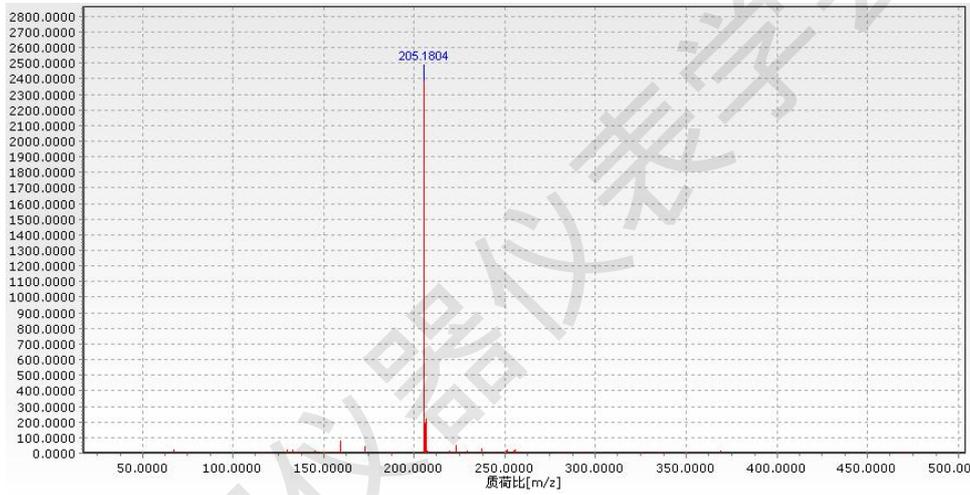
### 3.6 样品 4#-100-③倍数据结果

#### 1) 正离子模式





## 2) 负离子模式



## 4 数据分析

样品 1#			样品 2#			样品 3#				样品 5#				样品 4#②和③									
ESI+		ESI-	ESI+		ESI-	ESI+			ESI-	ESI+		ESI-		ESI+		ESI-							
142.94	801.30	205.16	91.03	801.33	61.98	80.93	688.25	1001.46	150.88	69.05	1331.49	85.03	740.31	128.96	581.35	205.18							
182.92	845.32	513.31	121.04	845.35	146.97	301.10	710.27	1045.48	268.80	149.09	1389.35	87.00	789.28	142.97	625.32	557.38							
262.89	889.34	557.37	149.06		225.93	446.18	732.27	1089.49	326.77	240.15	1447.40	111.00	818.30	182.97	669.35	601.41							
361.17	933.36	601.40	361.15			468.19	754.29	1133.50	560.60	677.17	1505.38	129.02	865.33	262.94	713.43	645.47							
405.16		645.43	405.17			490.19	776.29	1177.53		706.18	1567.83	173.01	887.80	361.24	757.45	689.50							
449.16		689.46	449.18			512.20	798.31	1221.55		735.19		191.02	916.81	390.21	801.48	733.49							
493.19		733.49	493.19			534.19	825.39	1265.60		764.21		405.01	1249.54	412.23	845.52	777.56							
537.18		777.53	537.21			556.20	869.40	1309.58		793.23		427.05	1307.53	434.24	889.55	821.55							
581.16		821.52	581.18			578.19	913.43	1353.59		822.20		449.04	1365.50	456.24	933.57	865.58							
625.16		865.55	625.19			600.22	957.45	1397.60		624.27		624.27	1423.63	405.27	977.57	909.60							
669.17			669.25			622.22		1441.61				653.29	1481.67	449.29									
713.20			713.28			644.23						682.27	1539.81	493.31									
757.23			757.28			666.24						711.29		537.33									
<p>1. 样品 1#和样品 2#中在正离子模式下 (ESI+) 主要成分为浅黄色部分 (361.17 到 933.36) 表明两者中含一样的聚合物: 这类聚合物是由单体为环氧乙烷[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] (质量数为 44.03) 形成的化合物。</p> <p>2. 样品 1#在负离子模式下 (ESI-) 浅青绿色部分 (513.31 到 865.55) 主要是减去 H 离子为主: 根据质荷比的准确性 (能准确到小数点后一位) 应该是曲拉通 (主要成分为聚乙烯 -8- 辛基苯基醚, 主要化学式为 C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>11</sub>, 主峰分子量为 646.42916) 形成的聚合物。</p> <p>3. 正离子模式下: 样品 1#的其他离子 142.94、182.92 和 262.89 和 2#的其他离子 91.03、121.04 和 149.06 都是带单电荷的离子。</p> <p>4. 负离子模式下: 样品 1# m/z205.16 响应较高, 也是带单电荷的离子。样品 2#的其他离子 61.98、146.97 和 225.93 都是带单电荷</p>						<p>1. 样品 3#在正离子模式下, 浅黄色部分 (825.39 到 1441.61) 是带单电荷单体为环氧乙烷的聚合物 M, 是由该聚合物 M 加 Na 离子形成, 即[M+Na]<sup>+</sup>; 蓝紫色部分 (446.18 到 798.31) 是带 2 个电荷的聚合物, 是由该聚合物 M 加上 2H 后形成, 即[M+2H]<sup>2+</sup>, 两者应该是同一种聚合物; 其他离子 80.93 和 301.10 响应较低。</p> <p>2. 样品 3#在负离子模式下离子 150.88、268.80、326.77 和 560.60 (响应较高为 268.80)</p>						<p>1. 在正离子模式下: 样品 5#基峰为 240.15, 响应较高, 是带单电荷的离子, 结合其同位素峰分布情况 (中间高, 两边低, 而且相差 1Da, 可以判断该化合物应含有硼元素 B), 可能是由四甲基联苯胺 (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, 分子量主峰为 240.16264) 中 N 被 B 取代, 形成化合物为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NB, 其在正离子模式下的质荷比 [M+H]<sup>+</sup>正好为 240.19, 与检测到的 240.15 相吻合或者是其他类似物; m/z69.05 和 149.09 为样品中带单电荷的离子。蓝</p>						<p>1. 正离子模式下: 样品 4#浅黄色部分和样品 1#中浅黄色部分是同一种物质; 蓝紫色部分 [390.21 到 456.24] 是为带 2 个电荷的单体为环氧乙烷形成的聚合物; 其他离子都是带单电荷的离子。</p> <p>2. 负离子模式下: 浅青绿色部分与样品 1#中浅青绿色部分也是同一种物质; m/z205.18 含量也较高, 与样品 1#负离子模式的 m/z205.16 是同一种物质。</p>					

<p>的离子。</p>	<p>根据离子丰度比情况应该是含有卤素元素的化合物。</p>	<p>紫色部分 [677.17 到 822.20]是带 2 个电荷单体为环氧丙烷 <math>\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2</math> 的聚合物 M1; 浅黄色部分[1331.49 到 1567.83]带单电荷单体为环氧丙烷的聚合物 M2, M1 和 M2 可能为同种物质。</p> <p>2. 在负离子模式下: 样品 5# 浅黄色部分 [1249.54 到 1539.81]为带单电荷单体为环氧丙烷的聚合物; 灰色部分含量较少响应较低不易鉴定; 其他离子 85.03、87.00、111.009 和 191.02 响应较高, 都是带单电荷的离子。</p>
-------------	--------------------------------	---

#### 数据确定性结论:

##### 1. 第一阶段样品分析 (根据提供样品基本信息推断 20171025)

从实验数据可以推断样品 1#和 2#含有单体为环氧乙烷 $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ 的相同聚合物, 另外 1#样品也含有曲拉通目标物。样品 3#中也含有单体环氧乙烷聚合物。样品 5#中含有单体环氧丙烷 $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ 聚合物。对照样品 4#中②和③应该含有曲拉通目标物。

##### 2. 第二阶段样品分析 (瑞博奥委托方胡工过来讨论 20171026)

1) 和对方沟通确定对照样品 4#两个样本②为含有 1%曲拉通的氢氧化钠溶液, ③为含有 2%曲拉通的氢氧化钠溶液。从结果数据结果来看也确定含有曲拉通目标物, 同时在负离子模式下②和③检测到  $m/z$ 205.18 的响应值分别为 1400 和 2400, 曲拉通 689.50 的响应值分别为 340 和 870, ③大约是②的两倍, 结果与配制的对照品物质和含量基本吻合。

2) 确定样品 1#含有曲拉通目标物。

3) 用 ESI-TOF 未能测出里面的氢氧化钠、硝酸、PBS(磷酸盐缓冲液)等化合物, 未能达到客户的要求。

##### 3. 第三阶段样品分析 (委托方后续信息更新 20171128)

1) 样本 1#和 2#是雅培公司的化学发光底物液, 据瑞博奥那边查文献得知, 样本 1#含有氢

氧化钠、曲拉通和其他成分，样本 2#含有硝酸、过氧化氢和其他成分。目前根据实验数据只检出样品 1#有曲拉通。其他的都未检出。

2) 样本 3#是雅培公司的清洗液，瑞博奥那边推测是 PBS 溶液里含有一定浓度的吐温-20（聚氧乙烯 20 山梨醇酐单月桂酸酯，平均分子量为 1227.5）。而实验数据检出单体为氧乙烯聚合物的质荷比为 1221.6，与吐温-20 不一致。

3) 样本 5 是 ELISA 实验中的 TMB（四甲基联苯胺）显色液，里面含有过氧化脲或过氧化氢，可能含有 PVP（聚乙烯吡咯烷酮,高分子化合物，分子量范围 8000~700000）、硫代硫酸钠之类物质。根据样本 5#实验数据都未检出有这些物质。

## 5 结论

**5.1** 只测出委托方样品和对照品中曲拉通目标物；同时根据曲拉通响应可判断对照品中的相应浓度的样品。

**5.2** 测出一些含单体氧乙烷和氧丙烷聚合物，但目前未能推断出其对应的化合物。

**5.3** 委托方做本次实验是想通过质谱得到样品中具体含有什么物质，但目前只得到曲拉通的目标物，其他数据对于他们和我们来说都挺难分析。后续他们会考虑用红外或高效液相来看看，若成本很高的话就不打算做了。