

液相色谱飞行时间质谱联用仪测定

金属有机复合物

朱辉, 黄建鹏

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 为了开辟具有特殊需求的应用领域, 在应用方法开发工作中, 调整仪器参数接近原有的日本电子冷喷雾质谱 The Accu TOF CS JMS-T100CS 的仪器参数, 进金属有机复合物样品, 发现可以得到分子离子峰, 继续用金属有机复合物样品优化仪器参数, 使仪器参数在保证分子离子峰不发生碎裂的条件下, 尽可能提高分子离子峰的灵敏度。

关键词: 金属有机复合物; LC-TOFMS

金属有机复合物由于其具有独特的光、电、磁等特性, 在环境、材料、催化、生物、医药等领域都有广泛的应用。在科学技术飞速发展的今天, 金属有机复合物因其兼具金属离子和有机分子的特性而成为近年来十分活跃的研究领域之一。与一般仅靠有限元素 (C、H、S、P、Cl、Br、O 和 F) 等组成的复合物相比, 金属有机复合物可由在元素周期表中占了大多数的经书元素和类金属元素参与组成, 外加过渡金属元素还能以变价形式存在, 种类繁多, 物理和化学性能独特, 因此, 金属有机复合物的潜在研究领域十分宽广。

金属有机复合物的种类繁多, 按照发展顺序和材料类型可以分为: 金属有机小分子配合物、金属有机聚合物和金属有机纳米材料复合物三类。

金属有机复合物在光学、电学、催化、磁性及生物领域都得到广泛应用, 在分析化学中金属有机复合物可以用来进行金属离子的测定、DNA 的测定和食品中苏丹红的快速检测。在生物医药领域, 一系列具有抗癌活性和杀菌活性的金属有机复合物被研制成功, 例如: 顺铂。在生物成像领域, 许多金属有机复合物具有很强的荧光性质及生物相容性, 常作为荧光探针用于生物组织的成像。此外, 金属有机复合物还被作为性能优良的光学材料、电学材料、磁性材料大量研制。

由于过渡金属有别于其他主族金属元素所表现出来的一些性质, 目前合成的绝大多数金属有机化合物都是过渡金属有机化合物, 过渡金属原子与一个以上的配体以配位键的形式组成复杂的络合物, 结构稳定性较差, 所以使用普通的电喷雾质谱很难检测到分子离子峰。冷喷雾质谱仪由于进样口温度低, 系统电压较低等特点, 能够检测到结构不稳定的金属有机复

合物样品的分子离子峰。

正离子模式

毛细管温度 (°C)	50	ESI(V)	2000
Capillary(v)	50	Focus lens(v)	40
Out plate(v)	35	MIR E(v)	40
Ski 1(v)	13		

1 实验仪器及材料

1.1 实验仪器

API-TOFMS 10000 电喷雾高分辨飞行时间质谱仪，配备 ESI 离子源：广州禾信分析仪器有限公司产品；The Accu TOF CS JMS-T100CS 冷喷雾质谱仪，日本电子株式会社；注射泵：Harvard Apparatus 产品；ApoloMs 质谱软件：广州禾信分析仪器有限公司产品；

1.2 材料和试剂

甲醇（色谱纯）和甲酸（色谱纯）：德国 Merck 公司产品；实验用水为娃哈哈纯净水：杭州娃哈哈集团有限公司产品，三氟乙酸钠标准品：Sigma-Aldrich 公司产品。

1.3 实验条件

质谱仪参数如下：

质谱测试流动相：甲醇做为流动相，流速设为 15 μ L/min。0.1%的三氟乙酸钠甲醇溶液作为质量校准的外标化合物。

2 结果与讨论

本应用实验共检测样品 44 个，其中 2 个样品来自复旦大学，8 个样品来自山东师范大学，24 个样品来自华东理工大学，7 个样品来自上海交通大学，共有 12 个样品测试结果与给出结构式一致，API-TOFMS 10000 与日本电子株式会社的 Accu TOF CS JMS-T100CS 在室温下的检出率一致。用三氟乙酸钠溶液作为标准物质对质量轴进行校准后，检测得到的分子离子质量数与用 Accu TOF CS JMS-T100CS 软件模拟的分子离子质量数小数点后一位一致，说明 API-TOFMS 10000 能够准确检测得到金属有机复合物的分子量，为金属有机复合物的结构鉴定提供有力证明。从两款仪器的检出结果比较可以看出 API-TOFMS 10000 更易产生高价态准分子离子，低价态准分子离子的灵敏度低于 Accu TOF CS JMS-T100CS，推测

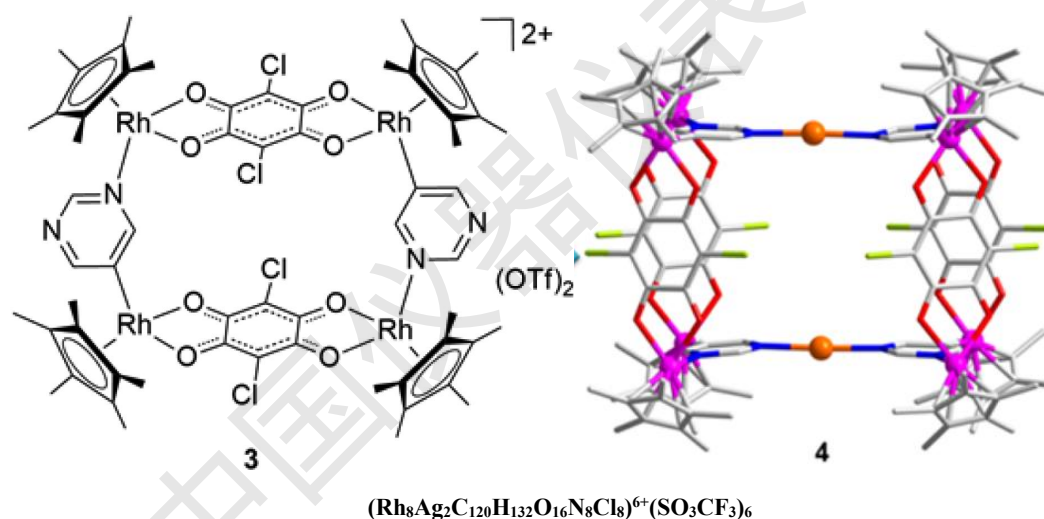
与仪器自身的结构和材料有关，这一现象不影响化合物分子量检测。金属有机复合物属于不稳定化合物，导致质谱测试困难，再加上合成结果不一定为目标化合物，所以样品检出率普遍较低。

复旦大学样品

复旦大学在《Journal of the American Chemical Society》杂质上投稿的文章《Facile Separation of Regioisomeric Compounds by a Heteronuclear Organometallic Capsule》，修改意见提出需要补充样品的质谱数据，复旦大学将样品送至本所检测。通过调节 API-TOFMS 10000 的仪器参数，对样品 1 和样品 2 进行了质谱检测，得到的分子离子峰与使用赛默飞世尔科技公司 Xcalibur 软件模拟得到的分子离子峰一致，为样品的结构鉴定提供了有力的证据，使文章顺利发表。

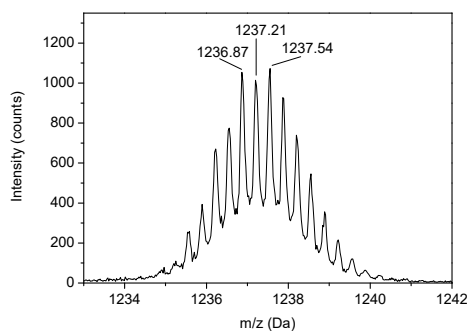
样品编号：样品 1

化学结构式：

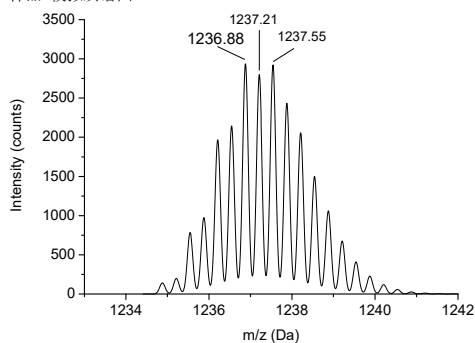


API-TOF MS 的质谱结果以及分辨率为 10000 时的模拟结果：

样品编号：样品1

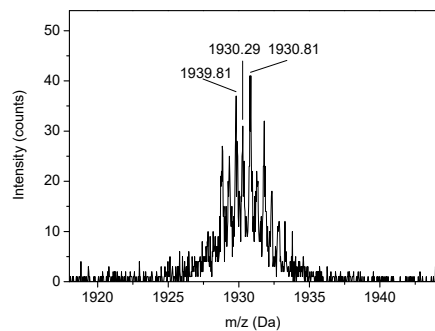


样品1模拟质谱图

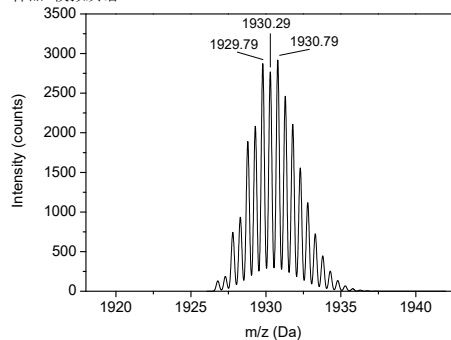


API-TOF MS 的质谱结果以及分辨率为 10000 时的模拟结果：

样品编号：样品1

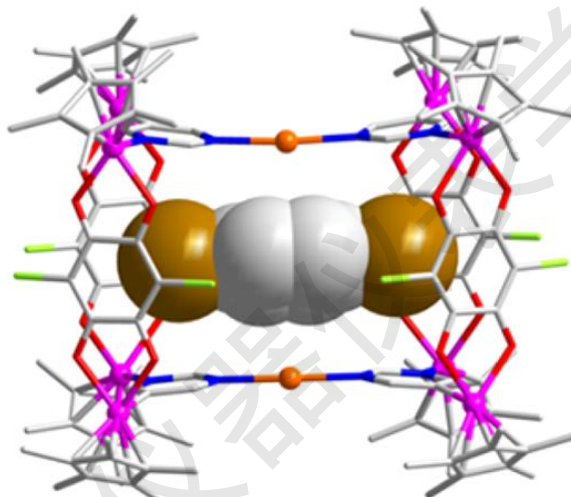


样品1模拟质谱



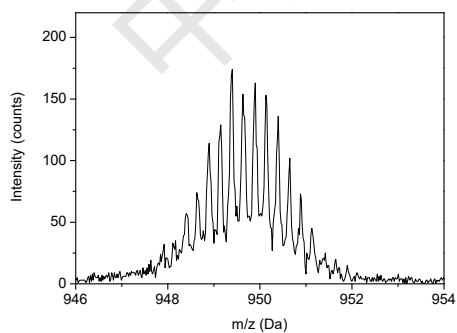
样品编号：样品 3

化学结构式：

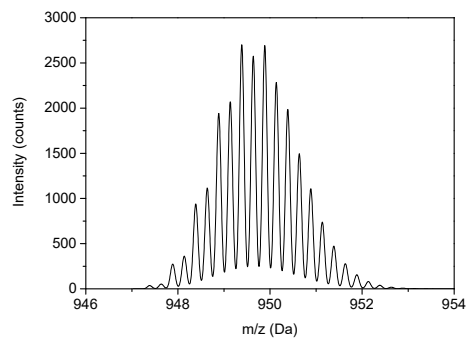


API-TOF MS 的质谱结果以及分辨率为 10000 时的模拟结果：

样品编号：样品3

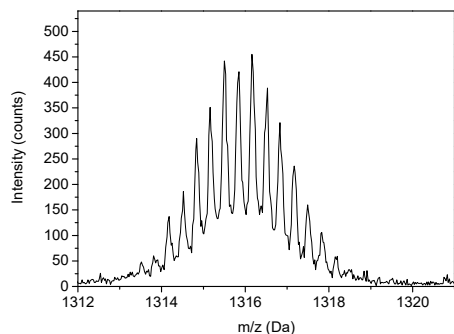


样品3模拟质谱

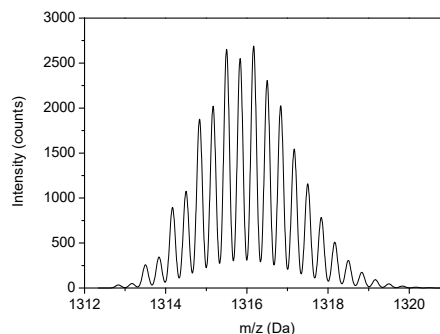


API-TOF MS 的质谱结果以及分辨率为 10000 时的模拟结果：

样品编号：样品3



样品3模拟质谱

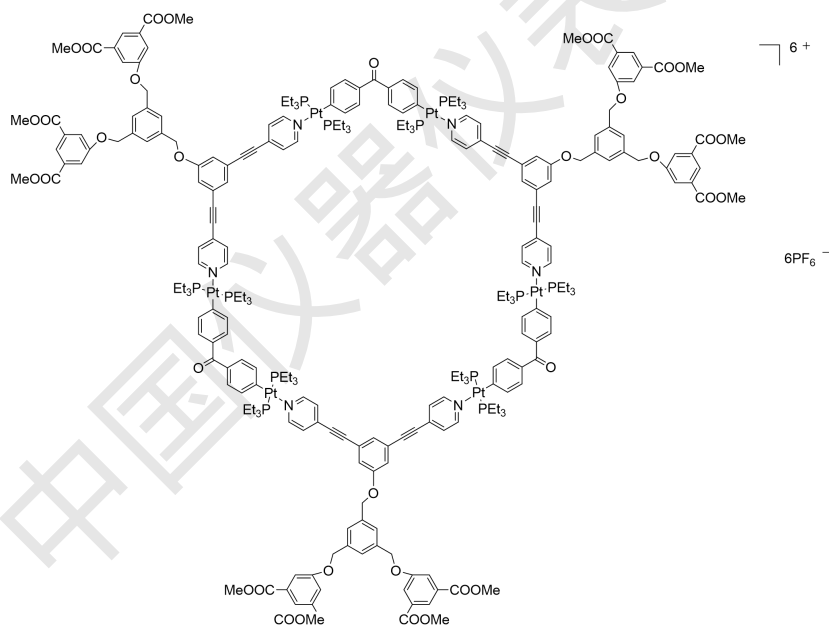


华东理工大学

华东理工大学送检的样品中有 10 个样品质谱结果与分子式模拟结果一致，并且与冷喷雾质谱仪 Accu TOF CS JMS-T100CS 测试质谱结果也一致。质谱结果图详见以下介绍。

样品编号：G1-[3+3]

化学式：



FORMULAR: C₂₅₈H₃₁₈F₃₆N₆O₃₆P₁₈Pt₆

M: C₂₅₈H₃₁₈F₃₆N₆O₃₆P₁₈Pt₆ -----6487.58

[M-PF₆]⁺ : C₂₅₈H₃₁₈F₃₀N₆O₃₆P₁₇Pt₆-----6342.62

[M-2PF₆]²⁺ : C₂₅₈H₃₁₈F₂₄N₆O₃₆P₁₆Pt₆-----3098.83

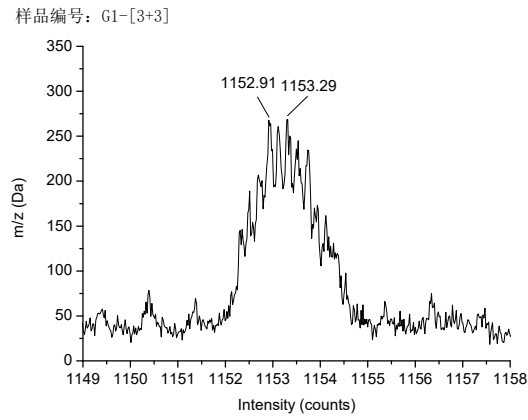
[M-3PF₆]³⁺ : C₂₅₈H₃₁₈F₁₈N₆O₃₆P₁₅Pt₆-----2017.56

[M-4PF₆]⁴⁺ : C₂₅₈H₃₁₈F₁₂N₆O₃₆P₁₄Pt₆-----1476.93

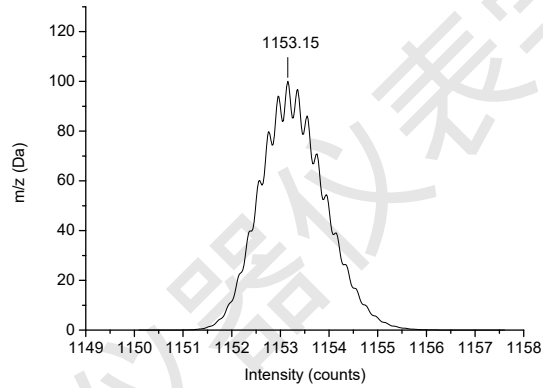
[M-5PF₆]⁵⁺ : C₂₅₈H₃₁₈F₆N₆O₃₆P₁₃Pt₆-----1152.55

[M-6PF₆]⁶⁺ : C₂₅₈H₃₁₈N₆O₃₆P₁₂Ti₆-----936.30

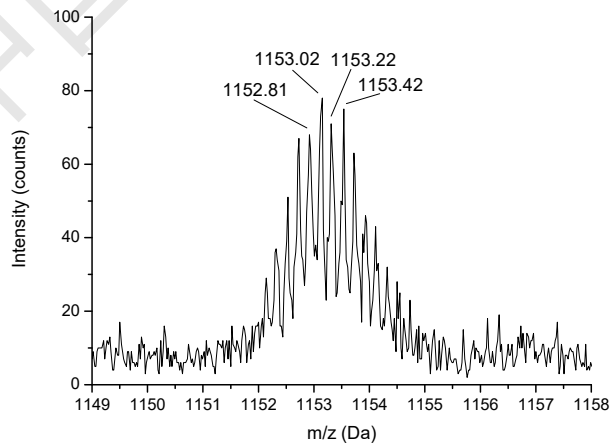
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:

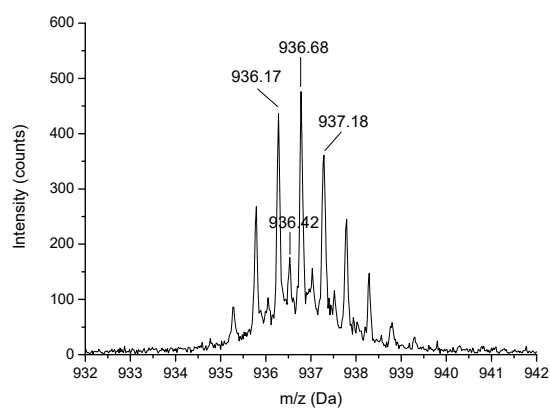


分辨率为 6000 时的模拟结果:



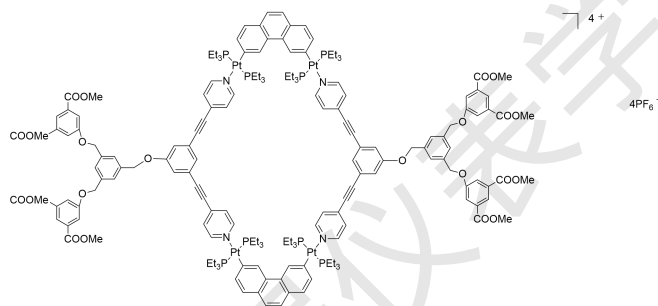
API-TOF MS 的质谱结果:





样品编号: G1-[2+2]

化学式:



FORMULAR: $C_{174}H_{212}F_{24}N_4O_{22}P_{12}Pt_4$

M: $C_{174}H_{212}F_{24}N_4O_{22}P_{12}Pt_4$...4317.07

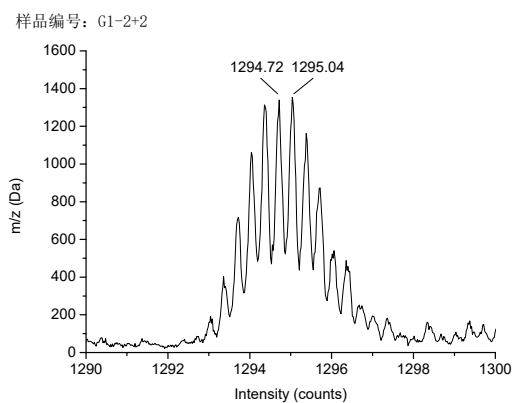
$[M-PF_6]^+$: $C_{174}H_{212}F_{18}N_4O_{22}P_{11}Pt_4$...4172.10

$[M-2PF_6]^{2+}$: $C_{174}H_{212}F_{12}N_4O_{22}P_{10}Pt_4$... 2013.57

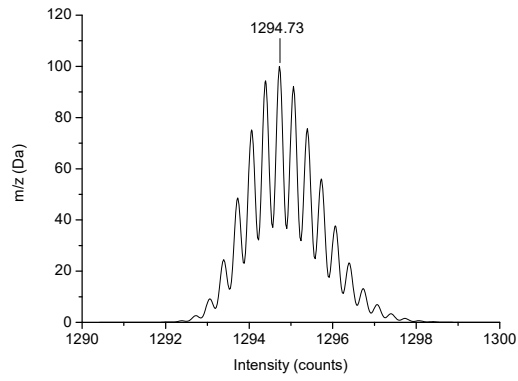
$[M-3PF_6]^{3+}$: $C_{174}H_{212}F_6N_4O_{22}P_9Pt_4$ 1294.06

$[M-4PF_6]^{4+}$: $C_{174}H_{212}N_4O_{22}P_8Pt_4$934.30

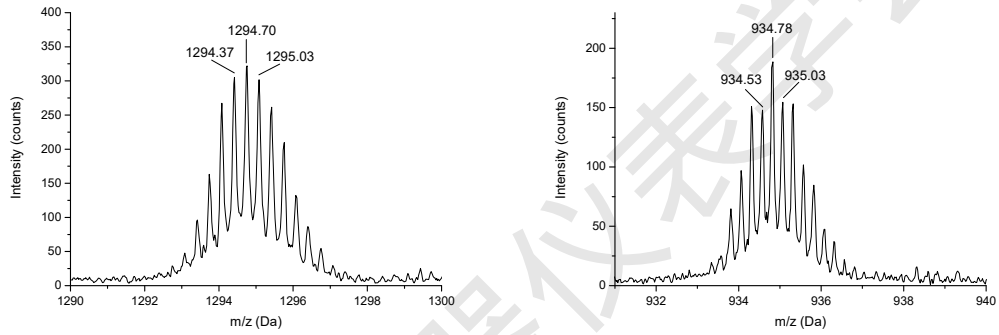
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



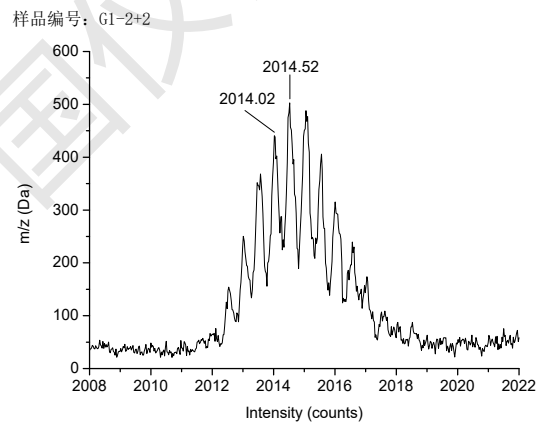
分辨率为六千时的模拟结果：



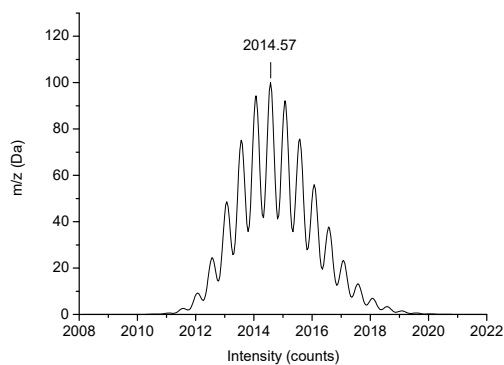
API-TOF MS 的质谱结果：



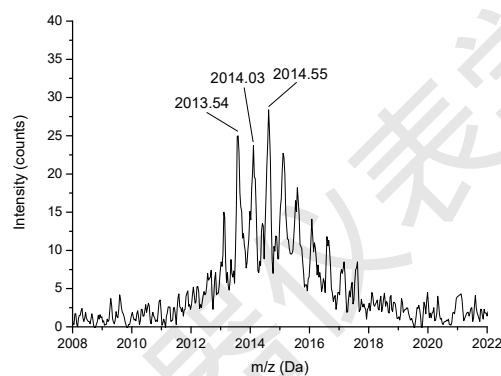
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果：



分辨率为六千时的模拟结果:

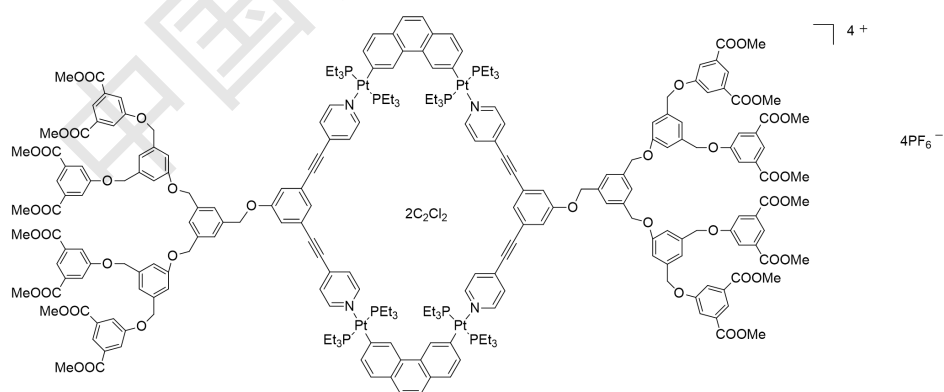


API-TOF MS 的质谱结果



样品编号: G2-[2+2]

化学式:



FORMULAR: $C_{246}H_{276}F_{24}N_4O_{46}P_{12}Pt_4$

M: $C_{246}H_{276}F_{24}N_4O_{46}P_{12}Pt_4 \dots 5629.44$

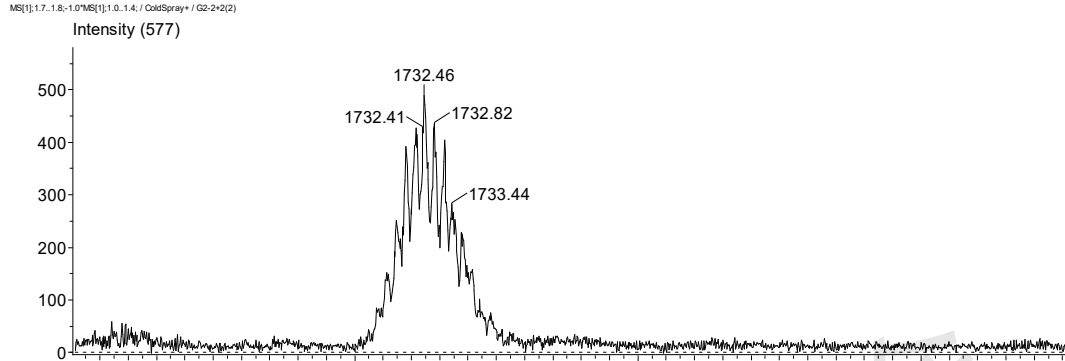
$[M-PF_6]^+$: $C_{246}H_{276}F_{18}N_4O_{46}P_{11}Pt_4 \dots 5484.48$

$[M-2PF_6]^{2+}$: $C_{246}H_{276}F_{12}N_4O_{46}P_{10}Pt_4 \dots 2669.76$

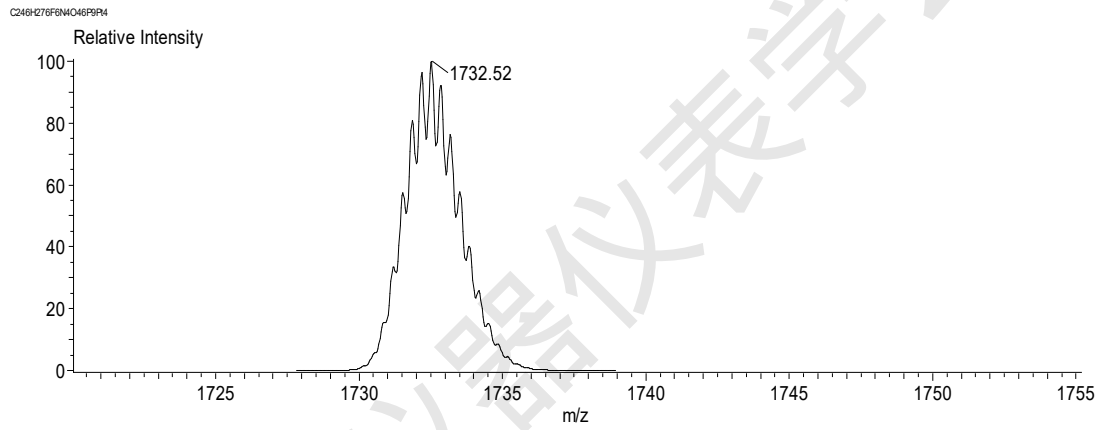
$[M-3PF_6]^{3+}$: $C_{246}H_{276}F_6N_4O_{46}P_9Pt_4$ -----1731.52

$[M-4PF_6]^{4+}$: $C_{246}H_{276}N_4O_{46}P_8Pt_4$ -----1262.40

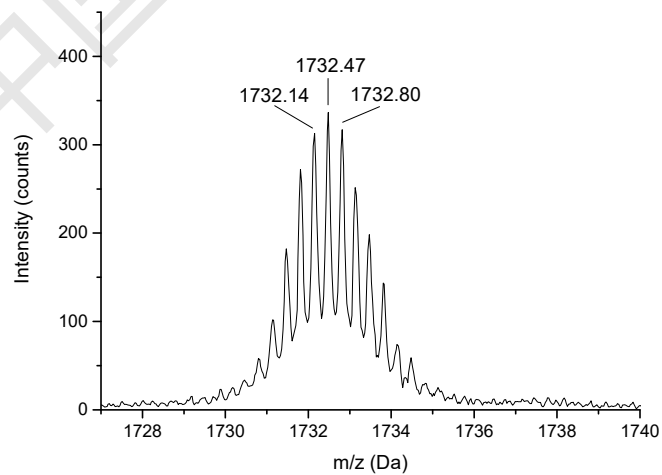
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:

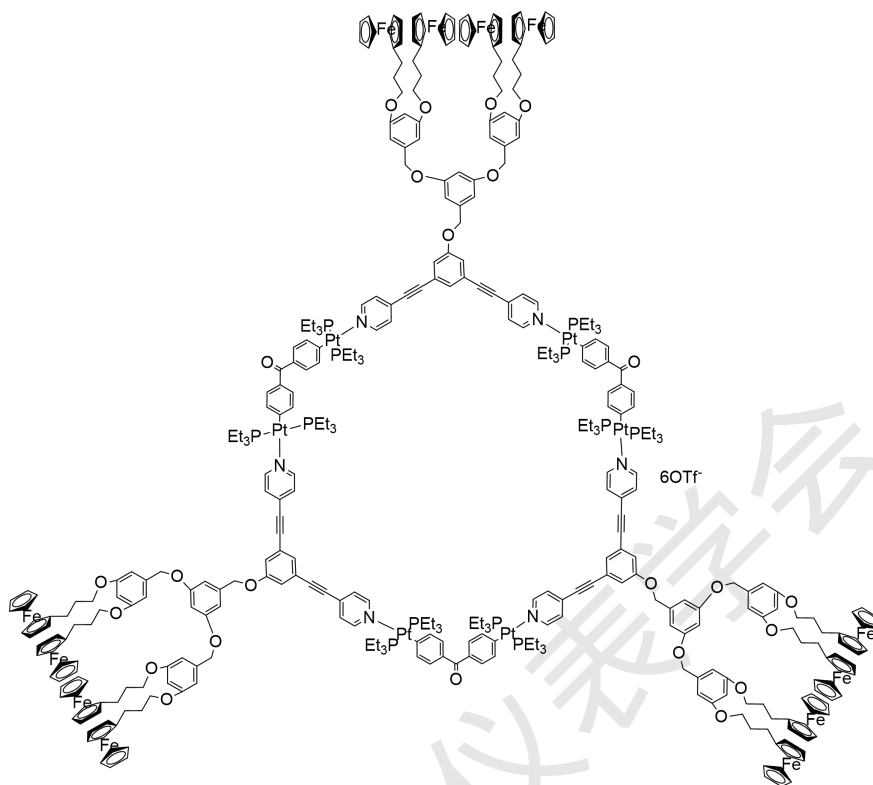


API-TOF MS 的质谱结果:



样品编号: Fc-G2-[3+3]

化学式:

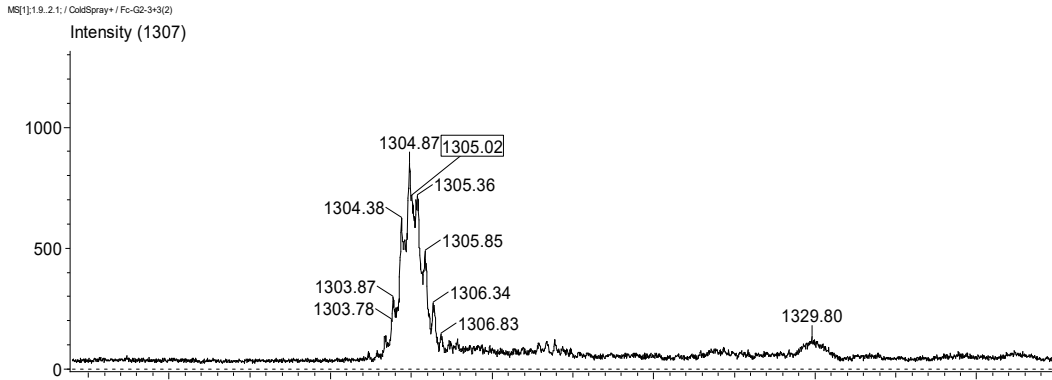


分子式

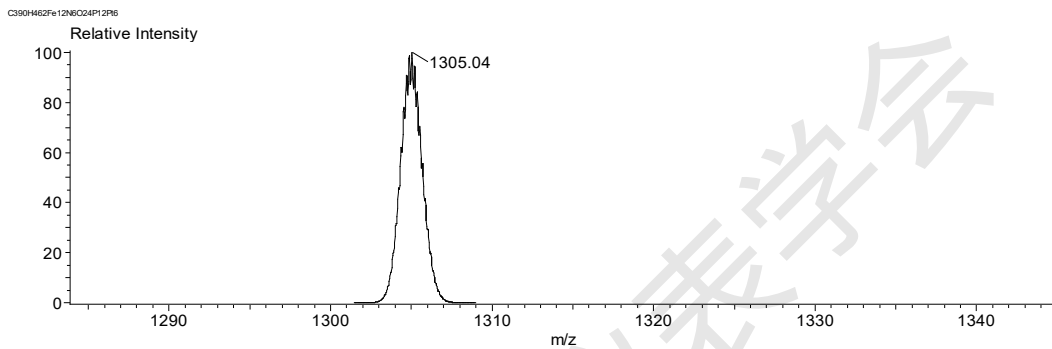
质荷比

$M = C_{396}H_{462}F_{18}Fe_{12}N_6O_{42}P_{12}Pt_6S_6$	8719.92
$[M-OTf]^+ = C_{395}H_{462}F_{15}Fe_{12}N_6O_{39}P_{12}Pt_6S_5$	8570.96
$[M-2OTf]^{2+} = C_{394}H_{462}F_{12}Fe_{12}N_6O_{36}P_{12}Pt_6S_4$	4211.01
$[M-3OTf]^{3+} = C_{393}H_{462}F_9Fe_{12}N_6O_{33}P_{12}Pt_6S_3$	2757.69
$[M-4OTf]^{4+} = C_{392}H_{462}F_6Fe_{12}N_6O_{30}P_{12}Pt_6S_2$	2031.03
$[M-5OTf]^{5+} = C_{391}H_{462}F_3Fe_{12}N_6O_{27}P_{12}Pt_6S$	1595.03
$[M-6OTf]^{6+} = C_{390}H_{462}Fe_{12}N_6O_{24}P_{12}Pt_6$	1304.37

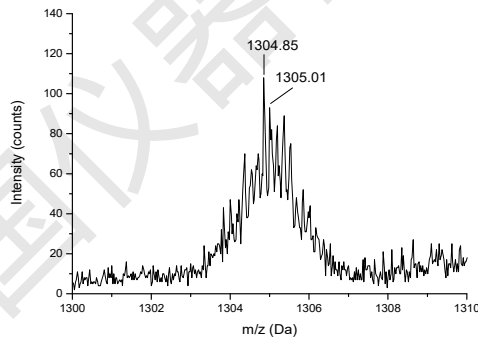
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



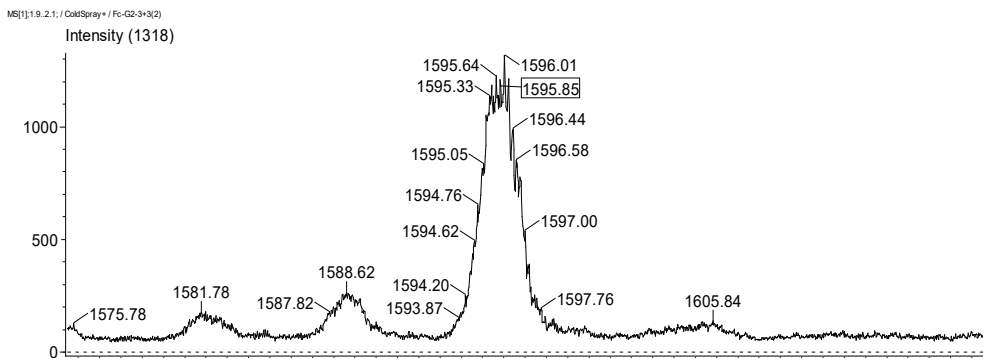
分辨率为六千时的模拟结果:



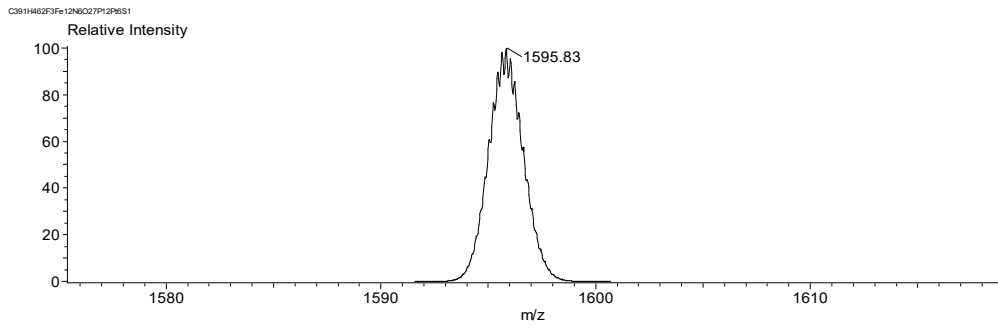
API-TOF MS 的质谱结果:



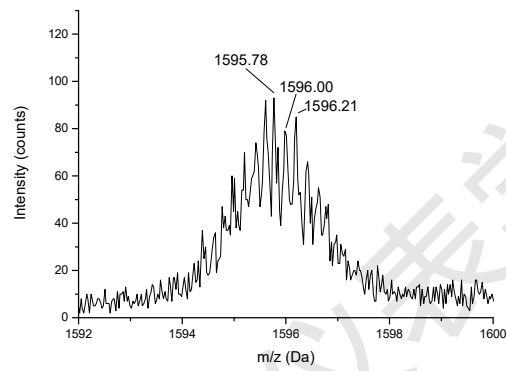
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



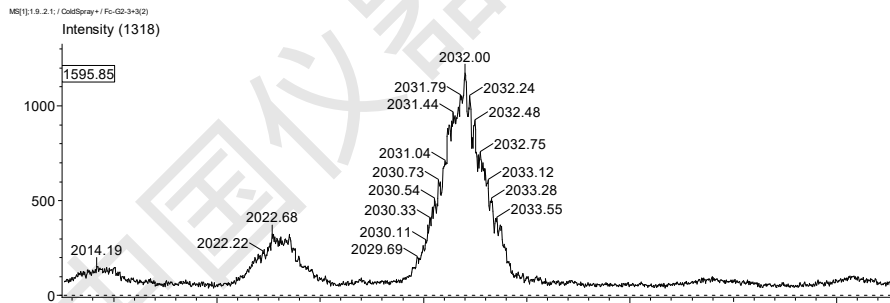
分辨率为六千时的模拟结果:



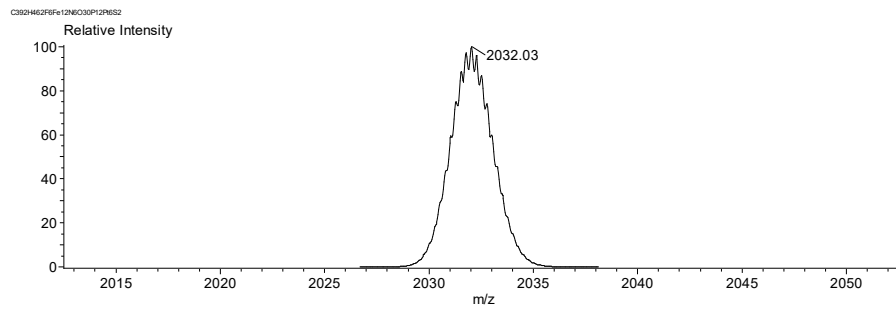
API-TOF MS 的质谱结果:



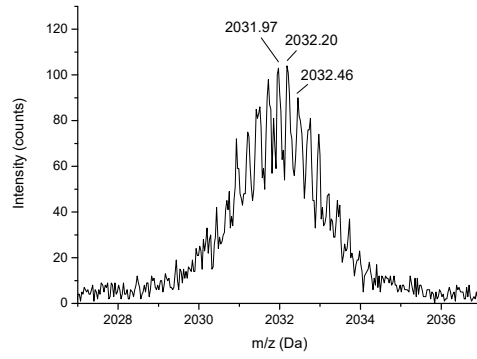
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



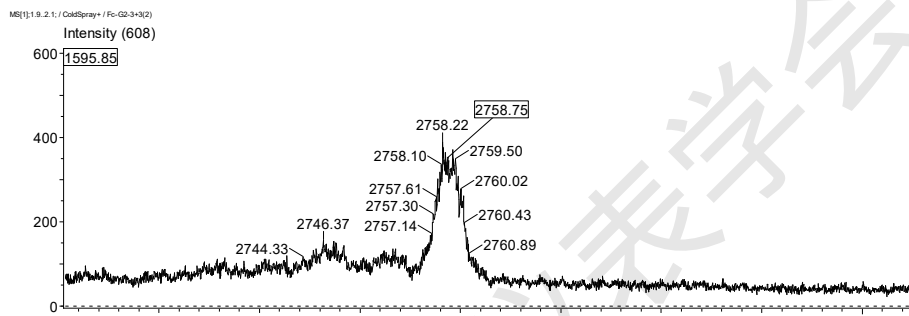
分辨率为六千时的模拟结果:



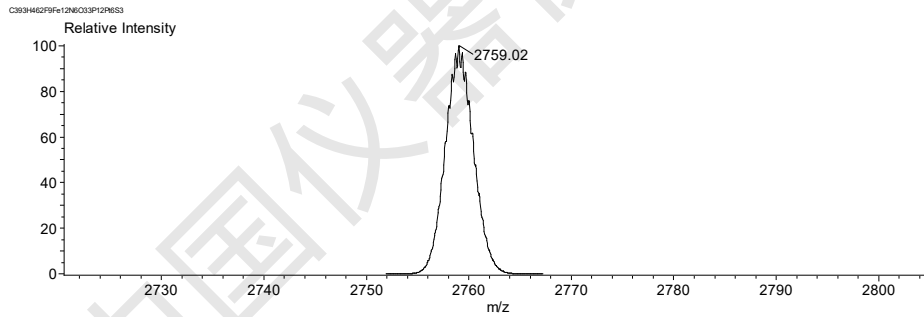
API-TOF MS 的质谱结果:



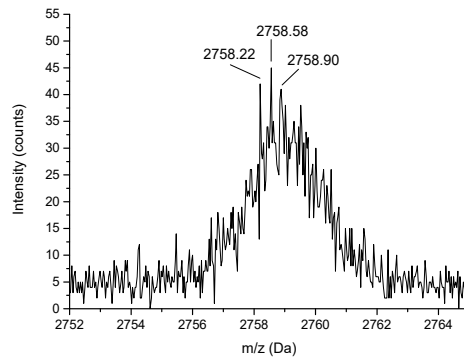
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:

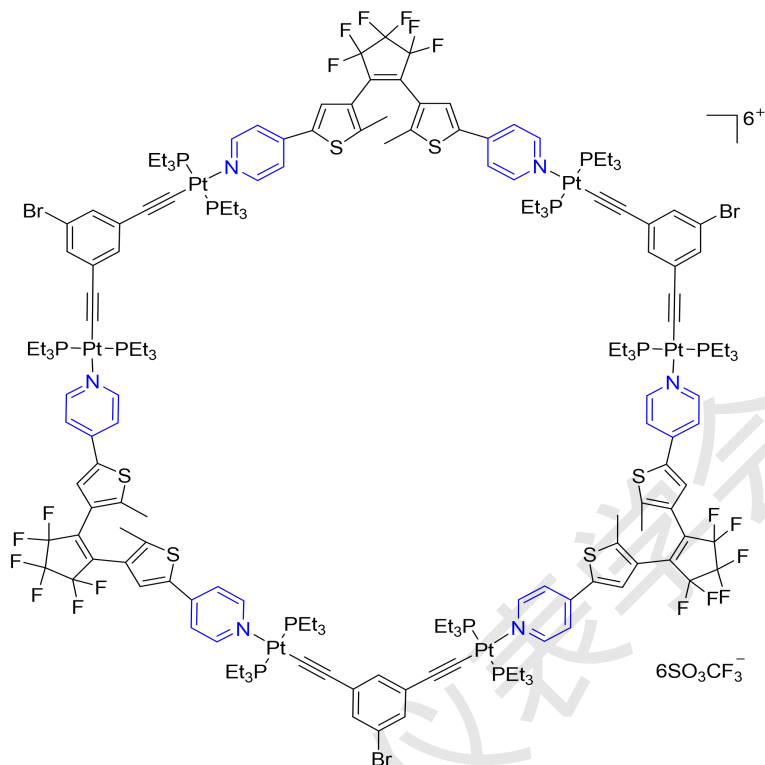


API-TOF MS 的质谱结果:



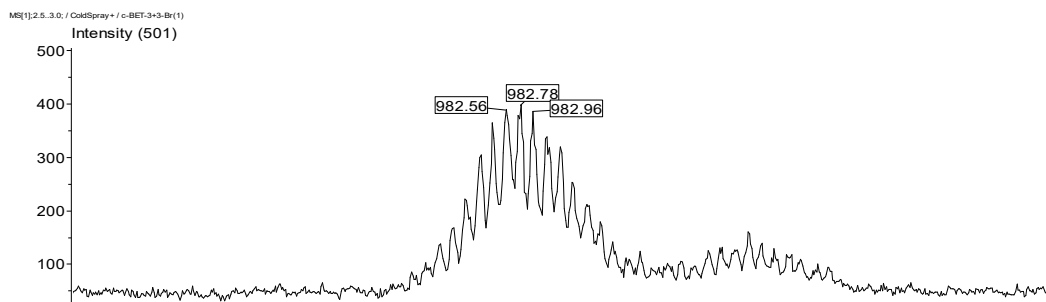
样品编号: c-BET-3+3-Br

化学式:

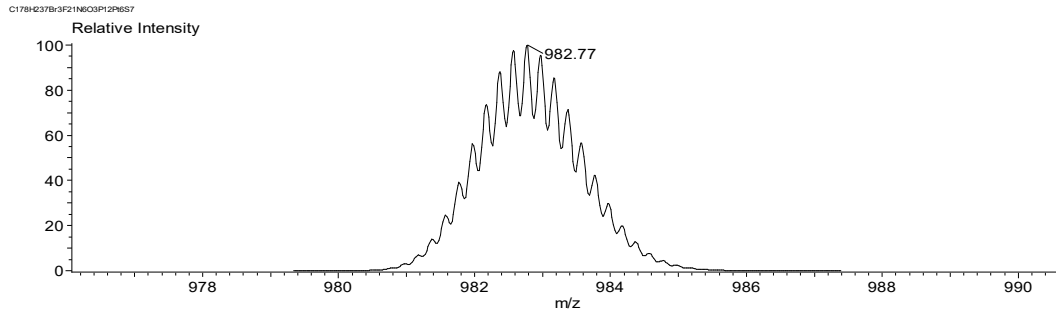


离子片段	分子式	计算值
M	$C_{183}H_{237}Br_3F_{36}N_6O_{18}P_{12}Pt_6S_{12}$	5652.62
[M - OTf] ⁺	$C_{182}H_{237}Br_3F_{33}N_6O_{15}P_{12}Pt_6S_{11}$	5503.67
[M - 2OTf] ²⁺	$C_{181}H_{237}Br_3F_{30}N_6O_{12}P_{12}Pt_6S_{10}$	2677.36
[M - 3OTf] ³⁺	$C_{180}H_{237}Br_3F_{27}N_6O_9P_{12}Pt_6S_9$	1735.26
[M - 4OTf] ⁴⁺	$C_{179}H_{237}Br_3F_{24}N_6O_6P_{12}Pt_6S_8$	1264.21
[M - 5OTf] ⁵⁺	$C_{178}H_{237}Br_3F_{21}N_6O_3P_{12}Pt_6S_7$	981.57
[M - 6OTf] ⁶⁺	$C_{176}H_{237}Br_3F_{18}N_6P_{12}Pt_6S_6$	793.15

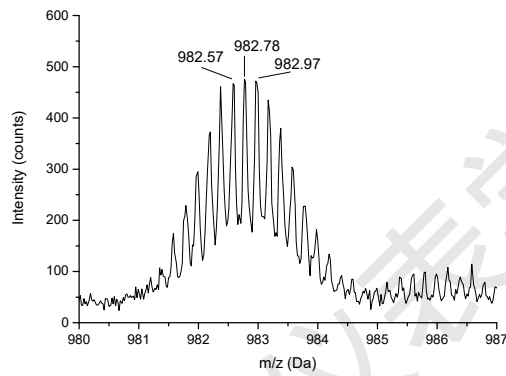
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



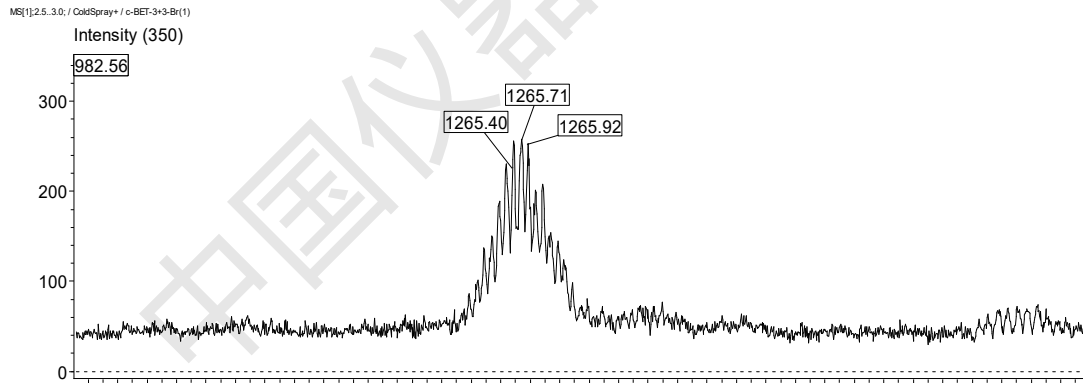
分辨率为六千时的模拟结果:



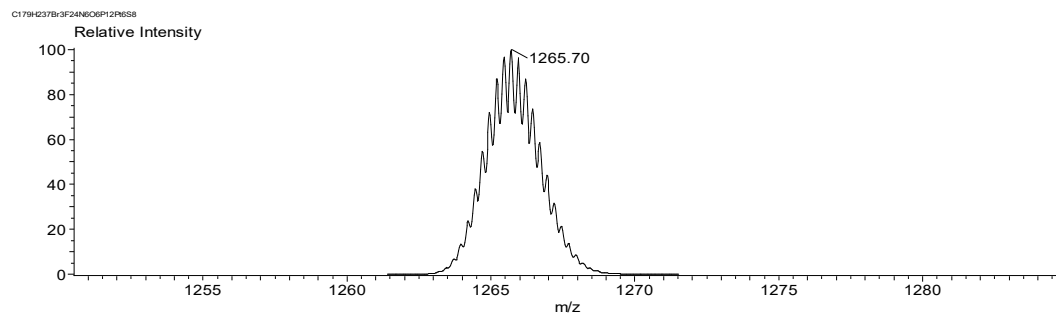
API-TOF MS 的质谱结果:



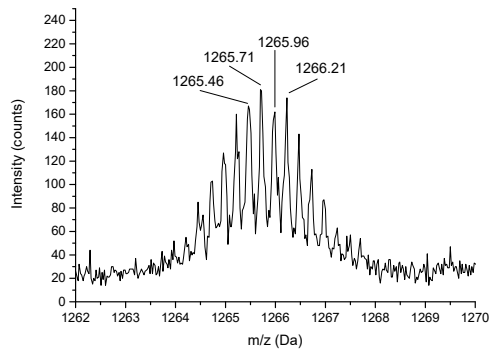
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



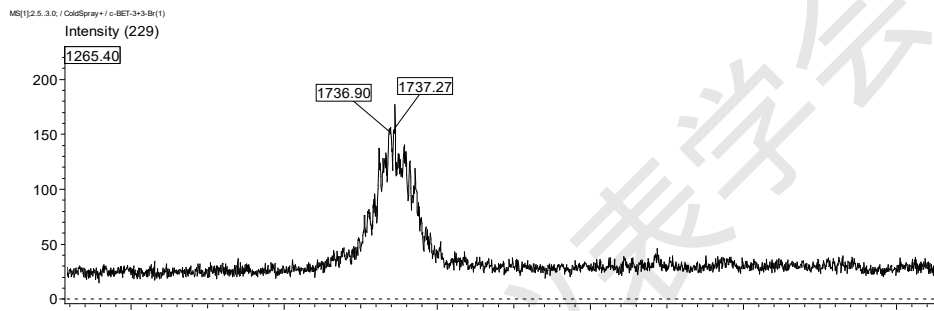
分辨率为六千时的模拟结果:



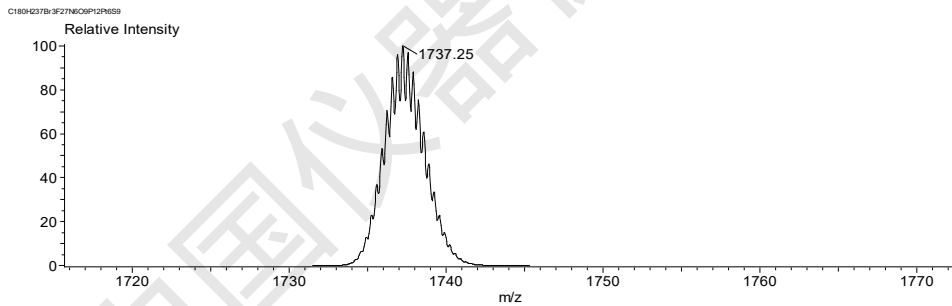
API-TOF MS 的质谱结果:



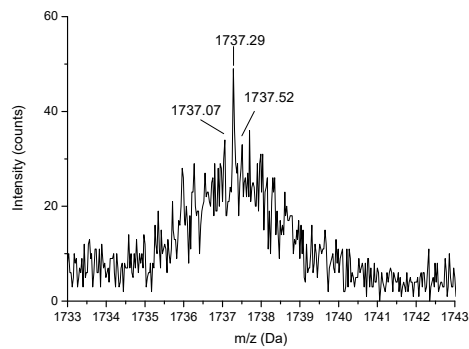
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:



API-TOF MS 的质谱结果:

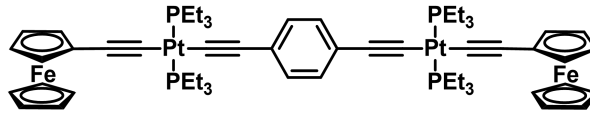


样品编号: clj-B1-Fc

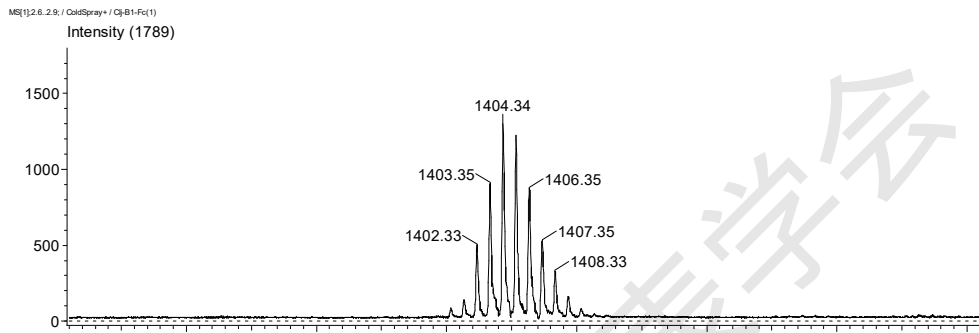
化学式:

Chemical Formula: C₅₈H₈₂Fe₂P₄Pt₂

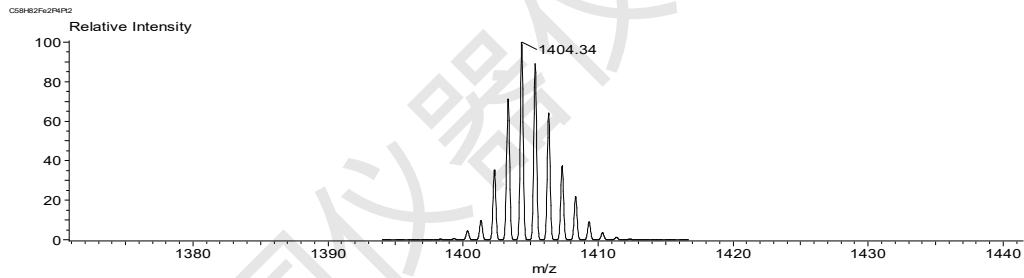
Exact Mass: 1404.34



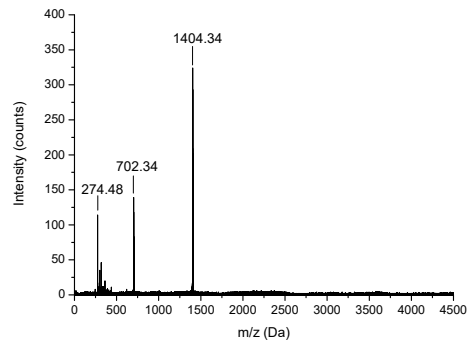
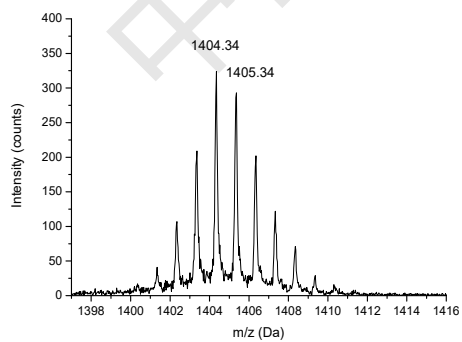
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:



API-TOF MS 的质谱结果:

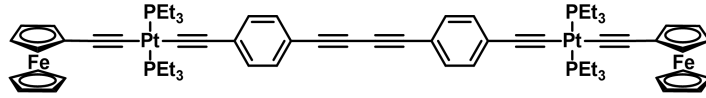


样品编号: clj-B2-Fc

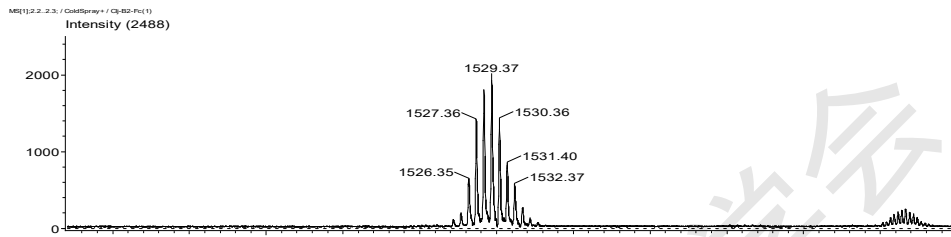
化学式:

Chemical Formula: C₆₈H₈₆Fe₂P₄Pt₂

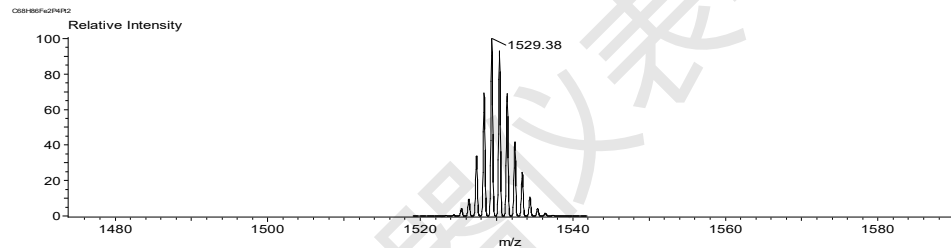
Exact Mass: 1528.37



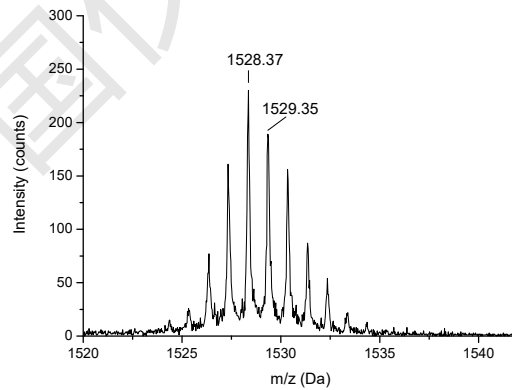
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:



API-TOF MS 的质谱结果:

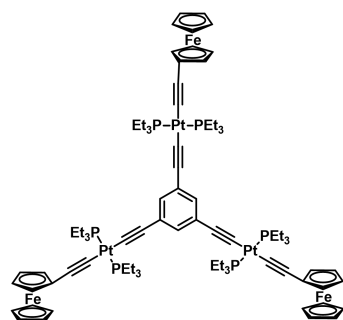


样品编号: Clj-B3-Fc:

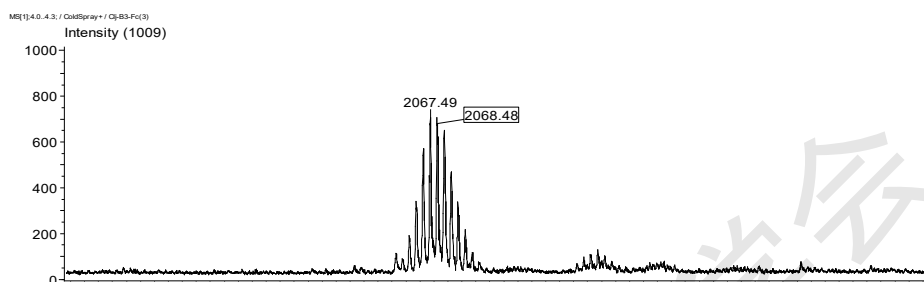
Chemical Formula: C₈₄H₁₂₀Fe₃P₆Pt₃

Exact Mass: 2067.48

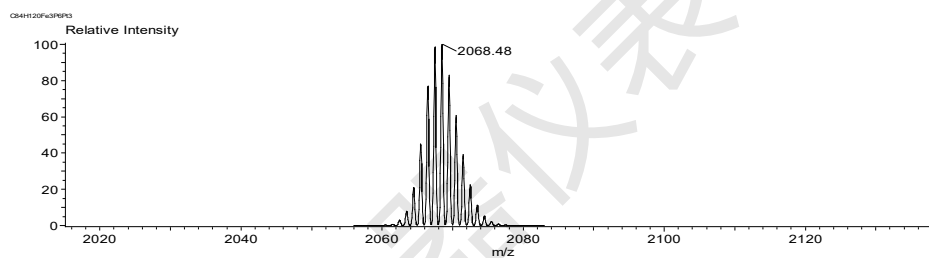
化学结构:



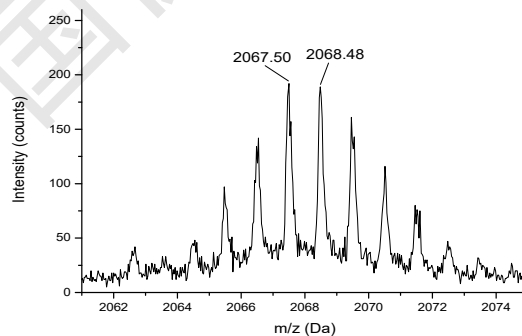
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:



分辨率为六千时的模拟结果:



API-TOF MS 的质谱结果:

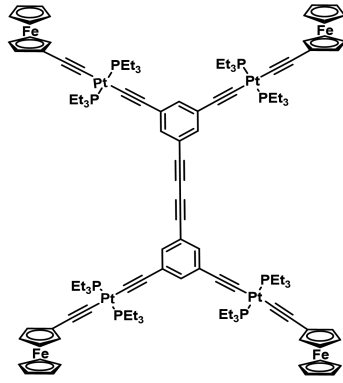


样品编号: Clj-B4-Fc:

Chemical Formula: C₁₂₀H₁₆₂Fe₄P₈Pt₄

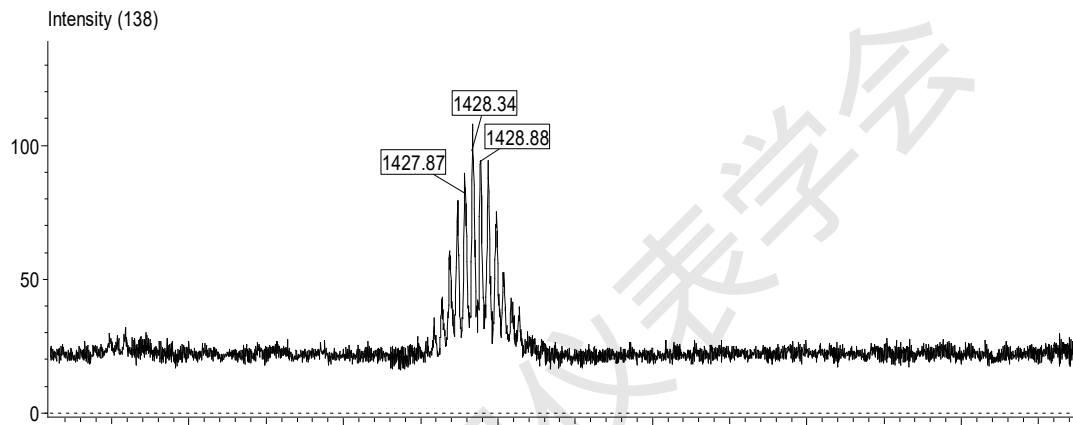
Exact Mass: 2854.66

结构式:



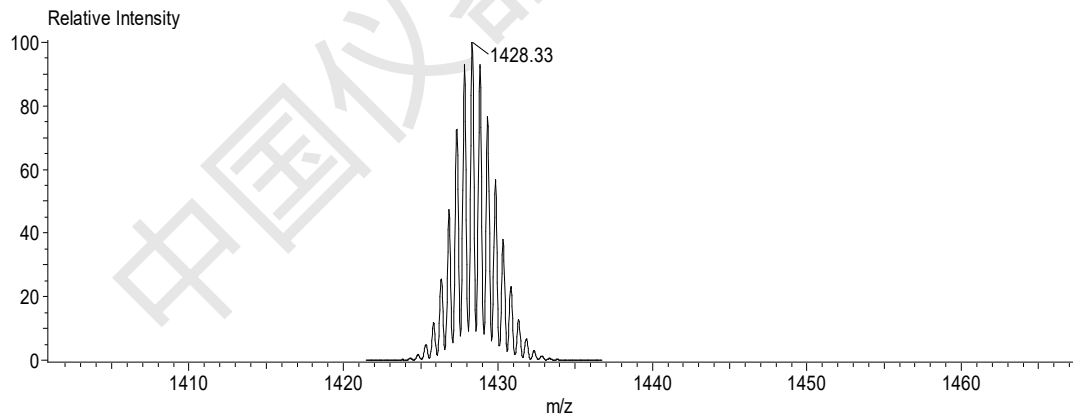
Accu TOF CS JMS-T100CS 质谱结果:

MS[12.3.2.7; / ColdSpray+ / Q1-B4-Fe(1)

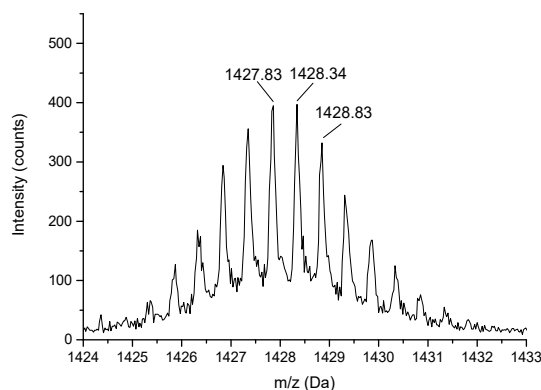


分辨率为六千时的模拟结果:

C120H163Fe4P8R4



API-TOF MS 的质谱结果:



3 小结

冷喷雾质谱 (CSI-MS) 是由电喷雾技术改进后开发出的新型离子化质谱技术, 其通过对液体喷雾以及脱溶剂过程进行冷却 ($-80^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$) 来增加分子的极化率, 从而促进分子的离子化, 用以针对性的测试不稳定的反应中间体、不对称催化剂、超分子化合物和主要的生物分子。API-TOFMS 10000 在具备检测金属有机复合物的原理上还需要进一步的探索, 目前推测可能与系统真空度有关, 需要更改仪器配置提高仪器真空度后对样品进行测试才能得到证实。对比 0.1% 三氟乙酸钠甲醇溶液的质谱测试结果发现日本电子的电喷雾离子源离子化效率比 API-TOFMS 10000 高。从测试结果对比可以看出, 如果用日本电子的电喷雾离子源, 两台仪器的检测灵敏度相近。在样品测试中, 发现 API-TOFMS 10000 存在一个问题, 进样口容易堵塞。金属有机复合物由于结构不稳定, 所以要求仪器系统温度和电压都要低, 这也造成仪器灵敏度降低, 需要加大样品溶液浓度来弥补灵敏度低的问题, 高浓度的样品溶液更容易堵塞质谱进样口, API-TOFMS 的进样口内径较商品仪器小, 所以基本上每做 3-4 个样品, 仪器就会由于进样口堵塞发生灵敏度下降问题, 而日本电子的 The Accu TOF CS JMS-T100CS 由于进样口内径大, 且进样口前端有个 Z 字型可冷却的脱溶剂室可以起到去污染的功能, 这都有效的避免了仪器灵敏度下降问题。

综上所述, API-TOFMS 10000 具备测试不稳定超分子金属有机复合物的功能, 但由于未在此领域进行专门研发, 所以在样品测试时会出现一些问题。未来, 如果国产飞行时间质谱仪的应用向专业领域发展, 可以进一步改造 API-TOFMS 10000 走向冷喷雾质谱市场。