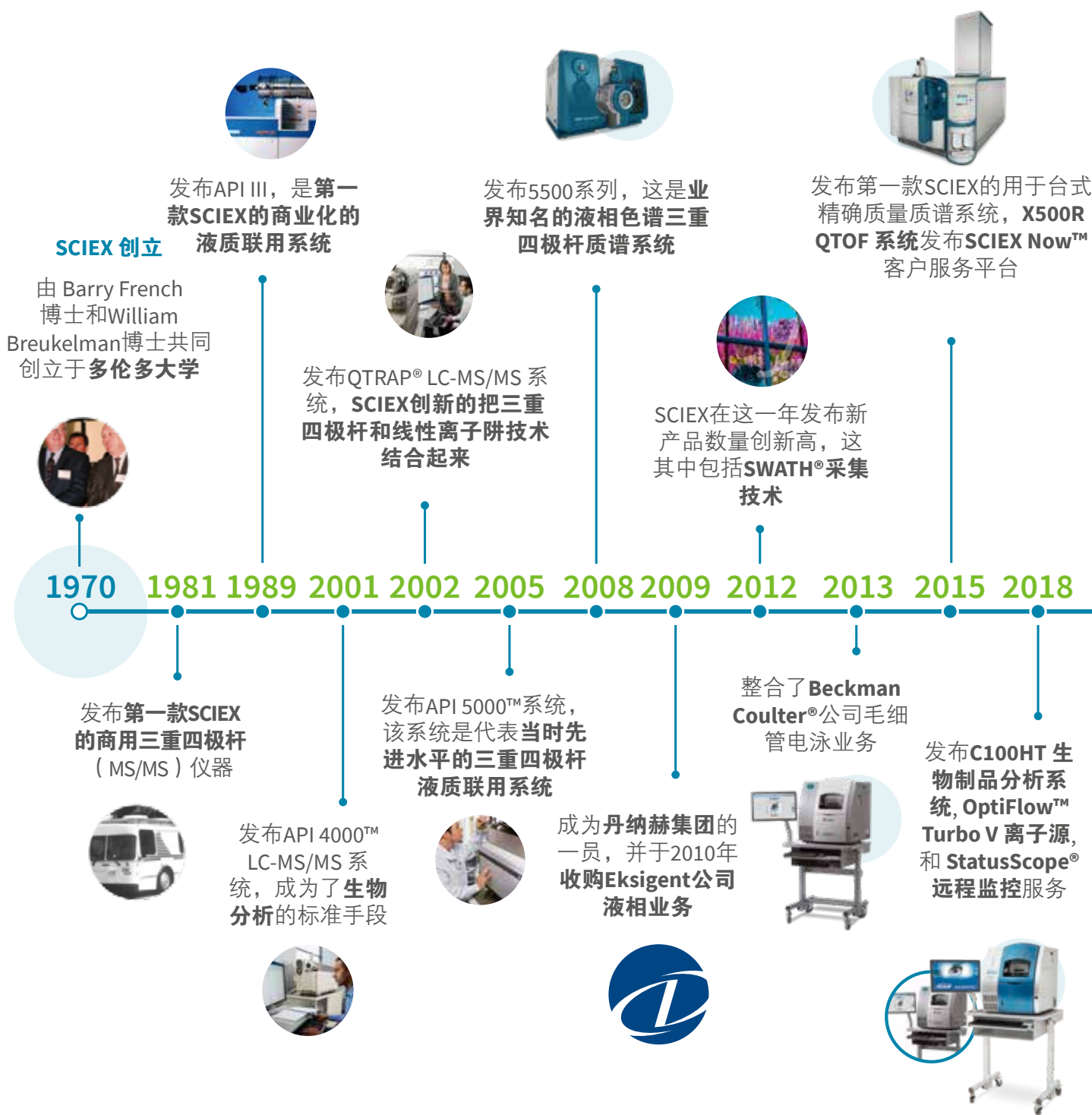


# 石油化工和材料行业质谱应用文集



# 超过 50 年的创新历程



内容提要





发布ECHO™ MS系统，这是一款基于**声波激发耦合质谱 (AEMS)** 技术的超高检测样品通量的系统



发布BioPhase® 8800 系统，一款可以同时检测8份样品的多通道毛细管电泳系统



发布Intabio® ZT 系统，这是第一款SCIEX的完整整合全柱成像等电聚焦毛细管电泳紫外检测 (icIEF-UV) 和质谱 (MS) 的系统



五十周年纪念



发布专门控制三重四极杆质谱的**SCIEX OS 软件**，是SCIEX创新的核心动力



发布Zeno™ SWATH® DIA，全新一代数据非依赖型采集技术，把生物标记物发现和转化研究流程显著地向前推进一步

2020

发布SCIEX Triple Quad™ 7500 系统，开启灵敏度的新时代



2021

发布ZenoTOF® 7600系统，这是一款高分辨精确质量质谱，是SCIEX跨越式质谱创新发展



2022

发布ExionLC™ 2.0和ExionLC™ 2.0+ 系统，与SCIEX质谱系统兼容，实现一体化控制



2023

在SCIEX总部为ECHO® MS卓越中心揭幕



期待未来

在中国总部为**本土化质谱产品**揭幕



# 前言

随着“十四五”规划的推进，石化化工行业迎来了高质量发展的关键时期，正步入绿色转型的崭新阶段。质谱技术作为现代分析化学的集大成者，在化工材料市场的应用愈发广泛。质谱以其高灵敏度、高精度及高可靠性，在化工材料产品的质量控制、成分分析、反应机理和材料表征等方面发挥着举足轻重的作用。

除了传统的质量控制和成分分析，质谱技术在化工材料行业的多个领域都展现出了巨大的应用潜力。在石油产业中，质谱技术可以用于钻井液，石油开采示踪剂，油气探测标记物的分析；可以对OLED有机发光材料的原料杂质进行分析和控制；质谱技术还能对锂电池电解液成分进行快速准确鉴定，全面的表征化学成分。对于不同品牌来源，不同放置时间，不同循环时间的电解液等样本的差异比较，找到差异的离子，进行鉴定分析，是结构鉴定和解析的有力工具，为表征电解液提供了的解决方案。

SCIEX 是质谱前沿技术的引领者，一直致力于将先进的质谱技术应用于化工材料市场的各个领域。SCIEX将继续深化其在化工市场的应用研究，为行业的绿色转型提供更有力的技术支持。本文集汇集SCIEX质谱在化工材料市场的应用案例和实践经验，旨在展示其在促进化工绿色转型、提升产品质量等方面的作用。希望通过本文集，为相关领域的工作者提供有益的参考和启示，共同推动石化化工行业的高质量发展。

# 内容提要

<b>一、石油产业相关：钻井液，石油开采示踪剂，油气探测标记物.....</b>	<b>6</b>
X500R 对油田开采过程中钻井液有效成分的分析.....	6
X500R QTOF 系统在钻井液样本中表面活性剂分析的应用.....	12
SCIEX QTRAP® 系统对石油中示踪剂的定性定量分析.....	16
使用高分辨质谱分析甘油四醚类化合物.....	19
<b>二、材料表征.....</b>	<b>22</b>
SCIEX QTOF 系统在聚丙烯（PP）材料有机溶剂浸出物定性分析中的应用.....	22
SCIEX QTOF 系统在聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）解聚反应产物定性分析中的应用.....	27
SCIEX 高分辨在不同合成工艺的聚丁二酸丁二醇酯树脂中杂质定性分析的应用.....	32
<b>三、OLED 有机发光材料.....</b>	<b>35</b>
SCIEX X500R QTOF 系统在 OLED 原料杂质分析中的应用.....	35
<b>四、锂电池电解液.....</b>	<b>38</b>
X500R QTOF 系统在锂电池电解液成分分析的应用.....	38
<b>五、日用化学品.....</b>	<b>42</b>
X500R QTOF 在日用化学品检测领域的研究.....	42
液相色谱串联质谱法测定纺织品和涂料中的烷基酚聚氧乙烯醚.....	48
Triple Quad™ 4500 在橡胶塞 3 种硫化剂检测中的应用.....	53
SCIEX Triple Quad™ 4500 系统对四种对苯二胺类化合物及 6ppd- 醌的测定.....	57



## X500R对油田开采过程中钻井液有效成分的分析

### Analysis of the Effective Components of Drilling fluids in Oilfield Exploitation by X500R System

杨总 (Zong Yang), 程海燕 (Haiyan Cheng), 李立军 (Lijun Li), 郭立海 (Lihai Guo)

SCIEX亚太应用支持中心, 上海

**关键词:** 钻井液, 油田, 聚合醇类化合物;

**Key Words:** Drilling fluids, Oilfield, Polyol Compounds;

#### 引言

在石油开采钻井作业中, 钻井液是不可缺少的重要组成部分, 它一方面关系着安全、快速、优质钻井, 另一方面关系着油气层保护。因此, 钻井液成分的研究尤其重要, 随着石油开产、化工产品技术的进步, 钻井液的成分种类也是越来越多<sup>[1-2]</sup>。实际上以聚合物为主要成分的钻井液受到各个国家和地区石油作业人员的广泛认可, 该种类型的钻井液以聚合物为主体, 配以降粘剂、降虑湿剂、防塌剂和润滑剂等多种化学处理剂所组成的钻井液。聚合物种类繁多, 钻井平台的作业人员往往以不同种类的聚合醇(图1)配比该钻井液, 起到很好的效果。由于聚合醇的种类不同、配比不同, 那么在油田钻井过程中对钻头的保护、钻井黏土的抑制性、油气层的保护等等有着较大的差异。针对该问题, 本文采用最新型的高分辨质谱X500R系统(图2)对钻井液进行了详细的研究, 尤其是对于钻井液成分的研究起到重要的参考意义。聚合醇的结构示意图(图1)



图1. 该类聚合物的骨架主要是由乙二醇、丙三醇以及头基R组成, n是乙二醇的单元个数, m是丙三醇的单元个数; 由于n、m、R基团的不同, 钻井液的性能差异就会很大。

RUO-MKT-02-8613-ZH-A



图2. 新型高分辨质谱仪X500R。

#### 本文实验方法的优势和特点

1. 样品前处理简单快捷, 液液萃取离心后直接过滤膜上机测试;
2. 钻井液样品基质复杂, 成分多样, 共流出物多, 实验采用TOF MS\_IDA\_MS/MS扫描, 一针进样同时获得一级和二级信息, 保证了采集数据的完整性和有效性;
3. 本文建立了160余种聚合醇类化合物的数据库, 结合精确分子量、保留时间、同位素分布、部分二级谱库图快速鉴定出成分, 对于完全未知化合物, 可通过Formula Finder、ChemSpider等软件进一步的进行结构鉴定和解析; 可通过精准定量方式MRM<sup>HR</sup>, 如四级杆仪器一样可以编辑离子对, 该方法灵敏度高, 准确定量复杂基质中不同钻井液聚合物的含量和区别;
4. 本文建立了高效液相色谱串联新型高分辨质谱X500R系统快速分析检测油田钻井液中聚合物的方法, 可以直接拿来使用;



## 实验思路

- 1. 数据采集:** 先通过TOF MS\_IDA\_DBS\_15 MS/MS扫描模式，实现一针进样同时获得一级母离子和二级子离子的高分辨、高质量精度的质谱数据；
- 2. 定性分析:** 结合聚合物数据库，结合精确分子量、保留时间、同位素分布、部分二级谱库图进行锁定，快速鉴定聚合物种类，对于完全未知化合物，可通过Formula Finder、ChemSpider等软件进一步的进行结构鉴定和解析；
- 3. 定量分析:** 采用MRM<sup>HR</sup>方式，编辑聚合物的离子对，准确定量不同钻井液中聚合物的含量的差异；
- 4. 自动给出报告:** 包括钻井液中聚合物的定性鉴定结果和定量结果，根据您的需要可以给出不同形式的报告格式；

## 实验方法

### 液相条件:

液相: SCIEX ExionLC™ AC;

色谱柱: Phenomenex C18, 2.6μm, 2.1 × 100 mm;

流动相: A相为水/甲醇/乙腈 (8/1/1, 含有5 mM乙酸铵), B相为异丙醇/甲醇 (1/1, 含有5 mM乙酸铵);

流速: 0.35 mL/min;

进样体积: 2 μL;

色谱梯度: 梯度洗脱;

### 质谱条件:

该实验采用最新型高分辨质谱X500R系统，采用TOF MS-IDA-DBS-15 MS/MS扫描方法，一针进样同时获得一级质谱图和二级质谱图；

质谱参数如表1:

Table 1. Ion Source Parameters.

Parameter	Setting
Curtain Gas (CUR)	35
Collision Gas	7
Ion Spray voltage (IS)	5500
Temperature (TEM)	600
Nebulizer Gas (GS1)	55
Heater Gas (GS2)	60

## 结果与讨论

### 残留污染的考察

该实验处理好样品后进样顺序依次是空白溶剂、实际样品、空白溶剂，考察样品残留情况；由图3可以看出，质谱进样后无残留，表明前处理和液相条件合理。

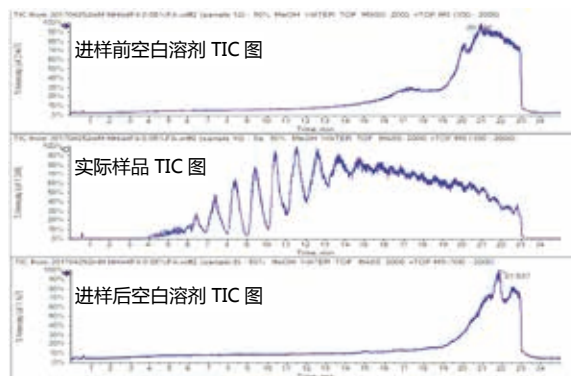


图3. 残留的考察。

### 样品前处理的优化

由于钻井液样品是一种粘稠状的透明试剂，本实验比较了不同的试剂进行提取，优化提取溶剂 (图4)。

RUO-MKT-02-8613-ZH-A

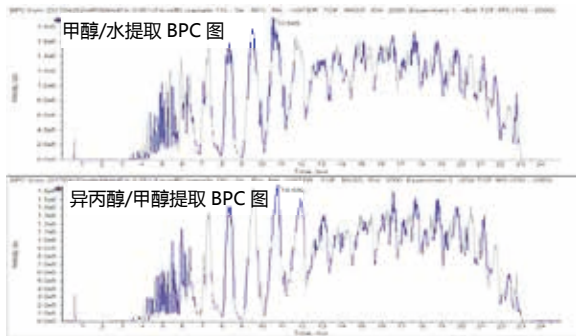


图4. 不同的提取溶剂的影响。

根据文献报道<sup>[3]</sup>，聚合醇类钻井液主要成分是有饱和和的聚合醇类化合物，该类聚合物含有很多羟基，是一种两性溶剂。如聚乙烯氧化物或聚丙烯氧化物，均为聚乙二醇、聚丙三醇、乙二醇和丙三醇的共聚物等，该种溶剂既可以溶于水相也可以溶于有机相。图4表明，不管用甲醇/水提取还是用异丙醇/甲醇提取，响应值没有太大差异。本实验采用异丙醇/甲醇提取，主要是针对聚合度较高的聚合醇有着良好的溶解性。

### 定性鉴定分析流程

定性分析，数据处理思路如图5：



图5. 数据处理流程图。

RUO-MKT-02-8613-ZH-A

### 有目标的分析结果：

通过一级质量误差、同位素峰的匹配、二级谱库的匹配等“红绿灯式的判断”规则以及搜索谱库的结果表明样品中含有聚合醇类化合物（图6），主要是聚乙二醇和聚丙三聚的混合共聚物，该聚合醇类化合物在现代油田钻井液中被广泛接受和认可，主要用于油气钻井，无荧光干扰，可明显改善钻井液的抑制塌陷、润滑等性能<sup>[4]</sup>，与该样品的真实情况一致。



图6. 有目标的分析结果。

### 无目标的分析结果：

无目标的分析流程通过二级库匹配得分和分子式计算匹配得分来进行鉴定，结果表明钻井液样品中含有聚乙二醇和聚丙三聚的混合共聚物，与目标物分析流程结果相一致（图7）。但是由于谱库的局限性，有一些化合物搜索不到，比如离子249可以进一步链接ChemSpider进行结构的鉴定和解析（图8）。

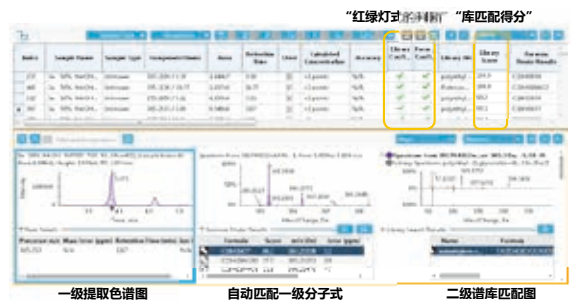


图7. 无目标的分析结果。



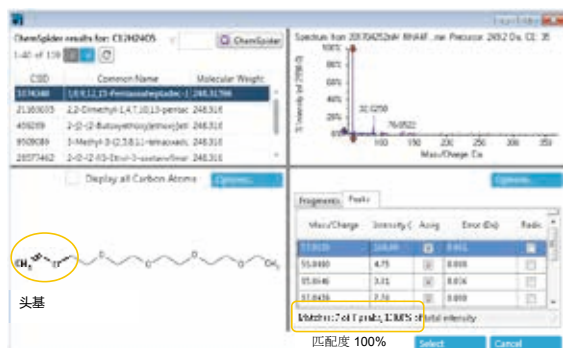


图8. 搜索ChemSpider。

特别是对于完全未知化合物，当二级谱库搜索不到时，可以根据软件Formula Finder功能自动拟合的分子式链接到ChemSpider平台进行检索，提供的结构式与采集到的化合物二级碎片图相匹配，可以得到每一个碎片的结构式（如图9），该方法是结构鉴定和解析的有力工具。

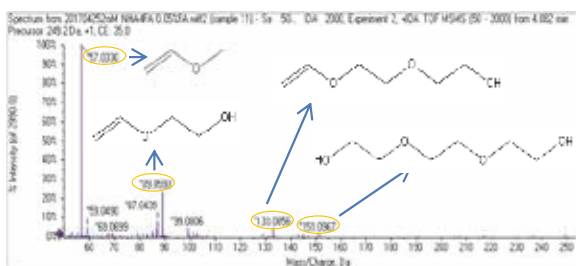


图9. 离子249解析过程图。

## 样品鉴定结果

通过上述样品鉴定过程，实验发现该钻井液中主要是含有三种不同聚合度的丙二醇和丙三醇混合聚合物（图10）。

由于不同的聚合物之间相差等间距的聚合单元，保留时间随着聚合度的增加而增加，低等区域聚合物由于聚合度较低，色谱行为差异较大，相隔相等单元聚合物可以通

过色谱分开。如图11所示，每相差一个单元丙二醇，保留时间间隔相等，由于聚合醇的尾端是羟基，容易出现加铵峰，随着丙二醇的聚合度增加，化合物加铵根离子的响应值高于加氢峰的响应值；

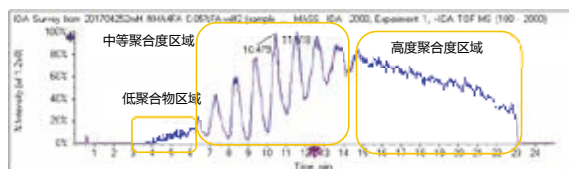


图10. 钻井液样品聚合物分布图。

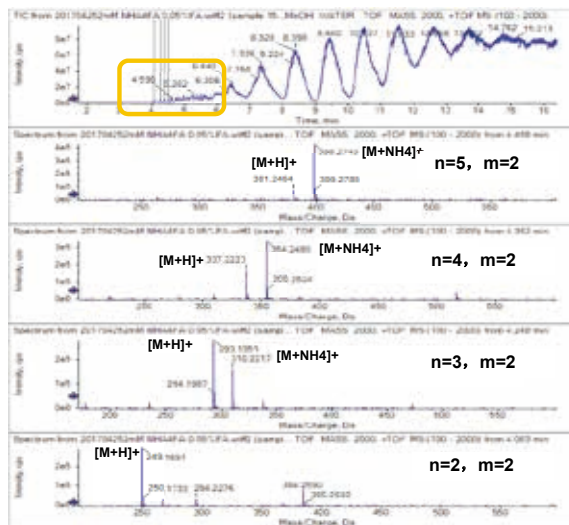


图11. 低聚合度区域聚合物骨架 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_m-\text{H}$ 。

对于中等聚合度区域化合物的分布规律（图12）：聚合物的加铵根离子的峰响应值高远远高于加氢峰的响应值；并且丙三醇的聚合度范围从2~9，丙二醇的聚合度可以达到10以上；由于分子量较大，聚合度相差比较近的极性类似，因此相等间距丙二醇单元（44）保留时间一致，可通过精确分子量很快实现化合物的鉴定和解析。

RUO-MKT-02-8613-ZH-A

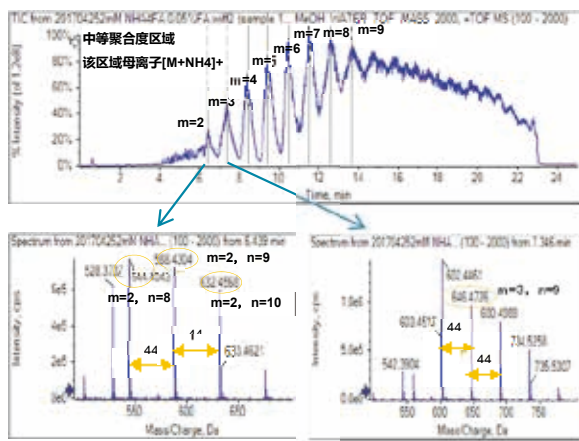


图12. 中等聚合度区域聚合物骨架 $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-O}[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n\text{-[CH}(\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O}]_m\text{-H}$ 。

对于高等聚合度区域化合物的分布规律（图13）：聚合物分子量大于1000以上，丙三醇的聚合度大于9以上；并且聚合物出现双电荷，双电荷的响应值远远高于单电荷，由于是双电荷，因此母离子相差等距离的乙二醇单元分子量相差22；双电荷的加较峰响应值远远高于加氢峰响应值；

根据鉴定结果显示：该钻井液主要的组成成分为乙二醇和丙三醇的混合聚合物；质量范围分布在200~2000 Da；乙二醇的聚合度范围分布在1~15，丙三醇聚合度范围分布在2~18；头基的种类见（图14）。

### 精准定量MRM<sup>HR</sup>

定量方法的设定：就如四极杆仪器一样编辑多反应监测离子对（MRM）信息，由于X500R在拥有超快的扫描速度下（100Hz）可以采集到高通量的高分辨二级子离子，即为MRM<sup>HR</sup>扫描模式。该扫描模式既有如四极杆仪器一样的高灵敏度，又有着高分辨的子离子，选择性好，抗干扰能力强（图15，图16）。

实验比较了来自两批不同地区的钻井液部分聚合物的含量相对差异，每一批样品从不同的瓶装容器中取6个样品，面积计算平均值进行比对，表2结果显示，6个样品的

RUO-MKT-02-8613-ZH-A

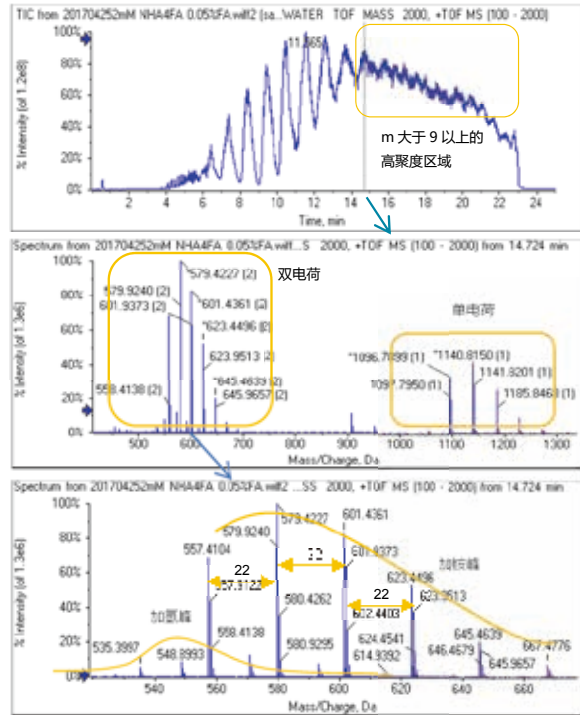


图13. 高度聚合物区域，丙三醇的聚合物大于m大于9以上。

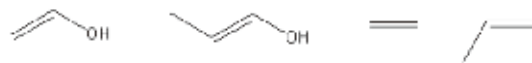


图14. 聚合醇类头基R的种类。

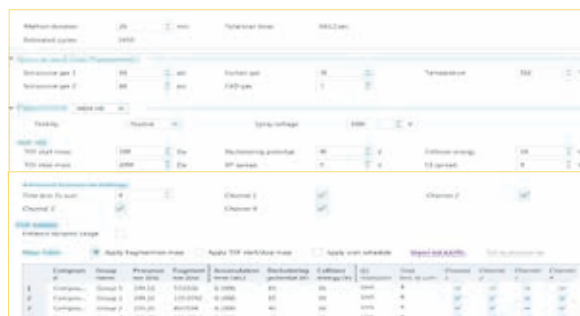


图15. MRM<sup>HR</sup>方法编辑。

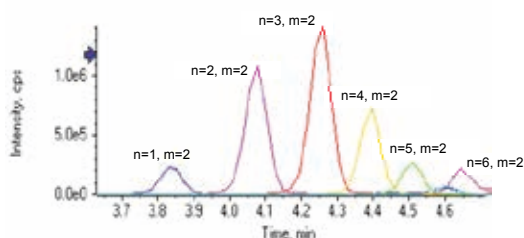


图16. MRM<sup>HR</sup>图，聚合物骨架 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_m-\text{H}$ 。

面积RSD%均在4%以内，表明两批样品是均匀的；对于聚合物骨架 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_m-\text{H}$ 的化合物，第二批的含量比第一批的含量高2倍左右，因此在作业过程中第二批的钻井液性能与第一批的钻井液性能有较大差异，第二批钻井液的性能好于第一批，与实际的应用结果一致。

表2. 聚合物骨架 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_m-\text{H}$ 在两批钻井液中的含量对比。

m	n	第一批		第二批		比值 (第一批/第二批)
		Area	RSD% (n=6)	Area	RSD% (n=6)	
2	1	84915	3.3	163610	2.8	0.52
2	2	612958	2.6	1302068	1.9	0.47
2	3	3854980	2.6	7210079	2.6	0.53
2	4	6550766	1.2	12800883	1.1	0.51
2	5	7268524	1.9	14000522	0.8	0.52
2	6	5280089	1.1	11228101	1.3	0.47

## 总结

1. 本文建立高效液相色谱串联新型高分辨质谱X500R系统快速分析检测钻井液中的聚合醇类化合物；详细优化了色谱条件，前处理条件、方法简便快捷、高效环保；
2. 该实验建立了160余种聚合醇类化合物的数据库，结合SCIEX OS软件进行数据分析，通过Formula Finder、ChemSpider等软件进行结构鉴定和解析；实验结果

发现该钻井液主要的组成成分为乙二醇和丙三醇的混合聚合物；质量范围分布在200~2000 Da；乙二醇的聚合度范围分布在1~15，丙三醇聚合度范围分布在2~18；其次通过精准定量MRM<sup>HR</sup>扫描模式定量分析了两批不同地区的钻井液，发现第二批钻井液的聚合物含量是第一批聚合物含量的两倍，精准的判断了两批钻井液的差异，第二批钻井液性能优于第一批，与实际应用结果一致；

3. 该方法可以拿来直接使用，是石油勘探过程中对钻井液成分研究的重要利器；

## 参考文献

1. Ling. Z, Guosheng. T, Yunzhong. C, Jihua. D, et al, Experimental Research of Gas Hydrate Drilling Fluids Using Polyethylene Glycol as an Inhibitor. J. China University of Geosciences, 17, 276 - 282, 2017;
2. Deepjyoti Mech, Jitendra S. Sangwai, et al, Effect of molecular weight of polyethylene glycol (PEG), a hydrate inhibitive water - based drilling fluid additive, on the formation and dissociation kinetics of methane hydrate. J. Natural Gas Science and Engineering 35, 1441 - 1452, 2016;
3. Jiangen Xu, Zhengsong Qiu, Xin Zhao, Hanyi Zhong, Gongrang Li, Weian Huang, et al, Synthesis and characterization of shale stabilizer based on polyethylene glycol grafted nano - silica composite in water - based drilling fluids. J. Petroleum Science and Engineering 163, 371 - 377, 2018;
4. Conny Cerai Ferreira, Gleber Tacio Teixeira, Elizabeth Roditi Lachter, Regina Sandra Veiga Nascimento, et al, Partially hydrophobized hyperbranched polyglycerols as non - ionic reactive shale inhibitors for water - based drilling fluids. Applied Clay Science 132, 122 - 132, 2016;

RUO-MKT-02-8613-ZH-A



# X500R QTOF 系统在钻井液样本中表面活性剂分析的应用

## Application of X500R QTOF System in Surfactant Analysis of Drilling Fluid Samples

陈金梅, 赵刘清, 杨总, 刘冰洁, 郭立海  
Chen Jinmei, Zhao Liuqing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai  
SCIEX应用支持中心, 中国  
SCIEX, China

**Key Words:** X500R QTOF system, IDA, Surfactant, High Resolution

### 前言

表面活性剂是一大类有机化合物, 依靠自身独特的既亲水又亲油结构, 已作为乳化剂、洗涤剂、润湿剂、水泥减水剂、织物柔软剂、润滑剂、驱油剂等数十种功能试剂而应用于日常生活和许多工农业生产领域。根据使用领域的不同, 可以分为工业用表面活性剂以及日用表面活性剂。随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓, 表面活性剂的发展更加迅猛, 其应用领域从日用化学工业发展到石油、食品、农业、卫生、环境、新型材料等技术部门。表面活性剂是提高石油采收率幅度较大、适用面较广、具有发展潜力的一种化学驱油剂。本文使用X500R QTOF系统对钻井液样本中表面活性剂进行快速准确鉴定, 为表面活性剂分析提供了全面的解决方案。

### 液相方法

色谱柱: Phenomenex F5 (2.6  $\mu\text{m}$ , 100  $\times$  3.0 mm)  
流速: 0.35 mL/min  
柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$

### 仪器设备



SCIEX ExionLC™系统+X500R QTOF 系统

流动相:

正离子模式: A相: 水 (含0.1%甲酸, 2 mM甲酸铵)

B相: 乙腈

负离子模式: A相: 水 (5 mM乙酸铵)

B相: 乙腈

表1. 液相梯度

Time(min)	A.Conc(%)	B.Conc(%)
1.00	95	5
3.50	10	35
14.00	1	99
17.00	1	99
17.10	60	5
20.00	60	5

RUO-MKT-02-15479-ZH-A

内容提要



## 质谱方法

CDS自动校正

离子源: ESI+/-

扫描模式: IDA数据采集模式, DBS开启

扫描范围: 一级m/z 100-1500 二级m/z 50-1500

离子源参数

ISVF电压: 5500V/-4500 V 气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 50 psi 雾化气 GS2: 55 psi

碰撞气 CAD: 7 源温度: 550 °C

DP电压: ± 80 V 碰撞能量: ± 40 ± 20 V

## 实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式, 结合智能化的动态背景扣除技术 (DBS) 一针进样同时获得高质量有效的一级和二级质谱信息, 数据处理应用SCIEX OS软件结合高分辨的二级谱库, 采用靶向流程完成成分分析可快速准确得到鉴定结果。对于同一类别化合物, 可以采用半靶向流程, 使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速从大量信息中找到该类化合物, 软件Formula Finder功能自动拟合的分子式链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 也可以导入结构式, 结构式与采集的化合物二级质谱图相匹配, 鉴定一类化合物。对于完全未知化合物, 可以使用非靶向流程, 自动扣除空白中的离子, 软件自动拟合分子式, 链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 完成未知物鉴定和结构解析。数据处理流程图如图1所示。

## 实验结果

对来自于不同地点的钻井液样本进行提取分析, 和空白试剂比较, 鉴定出三大类表面活性剂, 其中非离子表面活性剂和磷酸酯类表面活性剂数量差别较大, 详见表2。

表2. 钻井液样本鉴定结果

	非离子表面活性剂	磷酸酯类表面活性剂	月桂醇醚磷酸类表面活性剂
钻井液样本1	63个	26个	5个
钻井液样本2	70个	18个	5个
钻井液样本3	29个	9个	5个
钻井液样本4	51个	2个	5个

## 靶向流程

使用SCIEX OS软件导入高分辨二级谱库化合物列表进行峰提取和数据库匹配, 软件可以自动选择空白样品, 通过一级质量准确度, 同位素丰度, 二级谱库匹配得分三个维度给出可靠的鉴定结果, 结果如图2所示, 可以根据不同需求对结果进行筛选, 从而大大节省对分析结果的验证时间, 提高数据处理效率。图3为部分非离子表面活性剂提取离子流色谱图。

## 半靶向流程

对于磷酸酯类表面活性剂鉴定, 由于该类化合物都有特征结构碎片m/z 98.9842, 如图4所示可以使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速过滤化合物, 得到该类化合物色谱图后, 点击即可看到一级和二级质谱图信息, 软件Formula Finder功能可以关联一级和二级质谱

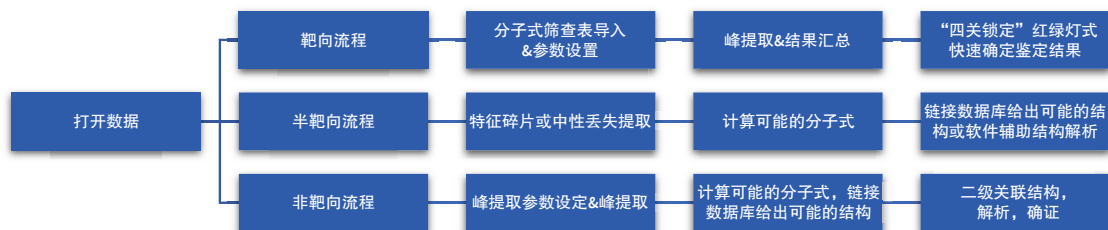


图1. 数据处理流程图

RUO-MKT-02-15479-ZH-A





图5. 非靶向流程中部分界面展示

图，自动拟合的分子式，链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果，使用该流程可从大量数据中快速识别和鉴定出磷酸酯类表面活性剂。

## 非靶向流程

非靶向流程可以设置空白样本，根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子，软件可以自动将离子的不同加和离子形式和不同电荷数进行分组，增加鉴定准确度并减少我们重复鉴定的工作量。提取出来的离子会自动给出分子式，链接SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果，根据和二级质谱图匹配的情况，给出得分，二级碎片可以和结构一一对应，有助于我们进行结构解析，分析合理性。

## 结论

本实验采用X500R QTOF系统的IDA+DBS采集技术对钻井液表面活性剂进行分析，IDA+DBS采集技术能够保证在有限的时间内采集到的有效信息，一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图，应用SCIEX OS软件并结合SCIEX高分辨二级谱库的靶向流程简便且准确，根据化合物结构特点可以从大量数据中快速过滤出关注的一类化合物的半靶向流程高效且便利，自动扣除空白，自动识别离子的不同加和离子形式，电荷形式，结合SCIEX本地数据库或者在线数据库的非靶向流程，是结构鉴定和解析的有力工具，为表面活性剂分析提供了全面的解决方案。

RUO-MKT-02-15479-ZH-A



# SCIEX QTRAP®系统对石油中示踪剂的定性定量分析

郭琳琳, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

SCIEX China

**关键词:** QTRAP®; 石油; 示踪剂; 氟苯甲酸

## 引言

示踪剂检测技术是指从注入井注入示踪剂, 然后按一定的取样规定在周围产出井取样, 监测其产出情况, 对样品进行分析, 得出示踪剂产出曲线, 然后进行拟合, 反映注水开发过程中油水井的连通情况, 掌握注入水的推进方向、驱替速度、波及面积以及储层非均质性和剩余油饱和度分布等, 从而指导油井开采的设计和油田开发后期的调整。

氟苯甲酸类物质作为一种环境友好型示踪剂在油田被广泛使用, 以监测地下石油流。它们的优势是其钠盐的可溶性、稳定性及对海洋生物的无毒无害性, 而且即使在很高温度下也不会释放毒性物质。

本实验中利用SCIEX QTRAP®系统建立了测定石油中的示踪剂2-氟苯甲酸以及2,3,4,5-氟苯甲酸的检测方法。

## 本实验的优势和特点:

- 快速高通量:** 实际样品采用直接进样的方式, 无需前处理; 采用MRM-IDA-EPI负模式扫描, 一针10分钟可完成对两种氟苯甲酸示踪剂的准确定性和定量;
- 灵敏度高:** 两种氟苯甲酸示踪剂的浓度线性最低点为0.010 ng/mL, 检测灵敏度高;
- 线性范围宽:** 两种氟苯甲酸示踪剂的线性范围为0.010-50 ng/mL, r值均大于0.9999。

## 实验方法

### 液相方法

色谱柱: Kinetex® F5 (3.0 × 100mm, 2.6µm)

流动相: A: 水 (0.005%甲酸)

B: 甲醇

流速: 0.5mL/min

洗脱程序: 梯度洗脱, 如表1所示。

表1. 梯度洗脱程序

Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]	B.Curve
0.00	0.500	10.0	0
4.00	0.500	85.0	0
6.00	0.500	95.0	0
8.00	0.500	95.0	0
8.10	0.500	10.0	0
10.00	0.500	10.0	0

### 质谱方法

扫描方式: MRM-IDA-EPI采集模式

离子源: ESI源, 负离子模式

离子源参数:

IS电压: -4500 V

源温度 TEM: 550°C

气帘气 CUR: 25 psi

碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 60 psi

辅助加热气 GS2: 50 psi

离子对参数如表2所示。

RUO-MKT-02-15873-ZH-A

内容提要





## 结果与讨论

### 1、两种氟苯甲酸示踪剂的提取离子流图

2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸在设定的仪器条件下，保留和峰型均良好。

表2. 化合物离子对参数表

化合物名称	Q1	Q3	Time (min)	ID	DP	CE
2-氟苯甲酸	138.9	75	4.2	2-氟苯甲酸1	-30	-29
	138.9	95	4.2	2-氟苯甲酸2	-30	-15
2,3,4,5-氟苯甲酸	192.9	129	4.8	2,3,4,5-氟苯甲酸1	-25	-35
	192.9	149	4.8	2,3,4,5-氟苯甲酸2	-25	-15

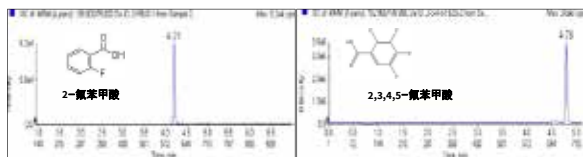


图1. 2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸的提取离子流图

### 2、定性实验结果

为了达到同时准确定性定量的目的，本实验采用了MRM-IDA-EPI谱库检索的多重模式。不仅能从MRM模式中获得各个化合物的保留时间、峰面积、离子比率等信息，还能通过EPI扫描获得二级质谱图，如图2所示，并且可以利用已经建立好的谱库进行检索，如图3所示，并且包含谱库匹配得分结果，大大提高鉴定结果的准确性。

### 3、线性范围

配置浓度为0.010 ng/mL-50 ng/mL的实际样品，线性关系良好，r值均大于0.9999，如图4所示，保证了不同浓度水平实际样品的准确定量。

RUO-MKT-02-15873-ZH-A

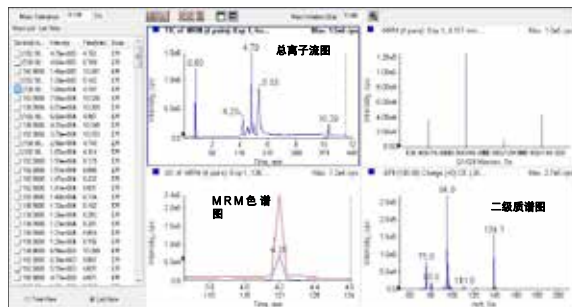


图2. MRM-IDA-EPI图谱，包含总离子流图、MRM色谱图和二级质谱图

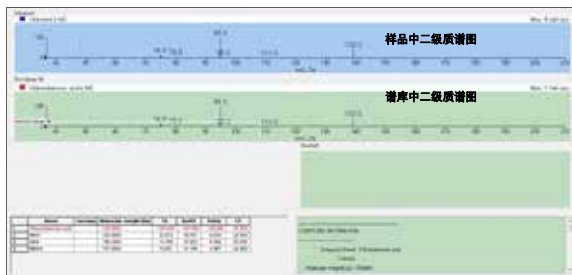


图3. 实际样品的二级质谱图与谱库中二级质谱图的匹配结果

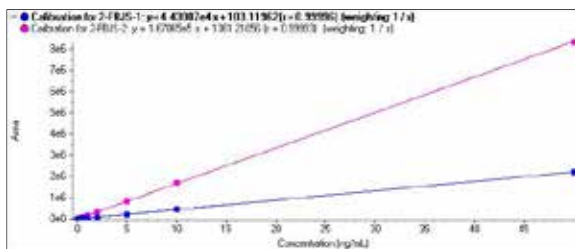


图4. 2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸的线性关系



#### 4、方法定量下限

在实际样品中的2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸的定量下限为0.010 ng/mL。

### 总结

本文采用了SCIEX QTRAP®系统，建立了快速测定石油中的示踪剂2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸的检测方法。实际样品采用直接进样法，扫描模式为MRM-IDA-EPI，不仅得到化合物的保留时间、峰面积等定量信息，还得到了化合物的二级质谱图，方便进行化合物的数据库匹配，得到更加准确的定性定量结果。该方法快速简便，灵敏度高，线性范围宽，满足实际样品中石油示踪剂2-氟苯甲酸和2,3,4,5-氟苯甲酸的检测要求。利用该方法可以准确无误的在第一时间获得示踪剂的含量变化，可以在石油开采工业中，帮助工程师们了解油气井的动态情况，优化井筒设计和生产管理，提高油气井的产能和经济效益。

RUO-MKT-02-15873-ZH-A



## 使用高分辨质谱分析甘油四醚类化合物

## Analysis of GDGTs with High Resolution Mass Spectrometry

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海  
Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

**Key Words:** GDGTs, APCI, SCIEX ZenoTOF® 7600 system

### 引言

甘油二烷基甘油四醚 (Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether lipids, GDGTs) 是地球化学领域研究古环境的重要生物标志物。研究发现, 微生物会根据环境变化调节自身所合成的脂类组成。甘油二烷基甘油四醚类作为一类微生物合成的脂类化合物, 可敏感指示外界环境的变化, 例如古环境下的温度, 湿度, pH值等气候指标, 因此对此类化合物的研究, 对研究古环境或古气候的变化有重要意义。

由于此类化合物具有较强的疏水性, 在电喷雾模式下较难电离, 因此我们使用大气压化学电离模式 (APCI) 结合SCIEX ZenoTOF® 7600 系统尝试对环境沉积物中提取的甘油四醚类化合物进行研究, 利用质谱的高精度特点对其进行分子式判定, 结合SCIEX线上数据库进行鉴定, 可快速发现环境沉积物中甘油四醚类化合物。

### 该实验具有以下特点:

1. 使用APCI源进行甘油四醚化合物分析, 通过调整源温, 在较“柔和”的条件下电离, 可有效提高分析所需的灵敏度。
2. 由于甘油四醚类化合物提取的基质较复杂, 因此分子式判定时其同位素分布也要作为一个重要的依据,



SCIEX ZenoTOF® 7600 系统

SCIEX 飞行时间质谱除可提供高精度的一级质谱信息外, 还可提供高质量的同位素分布信息, 从而使得拟合的分子式更准确。

3. SCIEX ZenoTOF® 7600 系统提供的Zeno™ trap可有效提高二级质谱碎片采集的占空比, 获得更丰富的二级质谱信息, 从而提高鉴定的准确性。

### 1 实验方法

#### 1.1 液相色谱条件

色谱柱: 硅胶柱 (4.6 × 250mm, 3 μm)

流速: 1.5 mL/min

柱温: 40°C

A相: 正己烷

B相: 异丙醇

RUO-MKT-02-15766-ZH-A



Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]
0.0	1.5	3
10.0	1.5	3
20.0	1.5	8
22.0	1.5	99
26.0	1.5	99
26.1	1.5	3
35.0	1.5	3

## 1.2 质谱条件

扫描模式：正模式

离子源：APCI

源温：350 °C

质谱参数：

Parameter	TOF MS (Survey)	CID MS/MS
Start Mass	600	100
Stop Mass	1350	1350
Accumulation time (sec)	0.15	0.08
Maximum IDA Candidates	10	
CE (volts)	10	50

## 2 结果与讨论

### 2.1 甘油四醚类化合物鉴定结果

使用APCI源检测环境沉积物中GDGTs类化合物，共鉴定到14种甘油四醚类化合物，其中类异戊二烯GDGTs (iso-GDGTs) 6种，其质荷比在1250~1350左右。支链GDGTs (br-GDGTs) 8种，其质荷比在1000~1100左右。所有化合物质量偏差均在1ppm以内 (表1)。由于部分GDGTs分子量接近，所以在鉴定时化合物的同位素分布是拟合分子式的一个重要依据，实验中得到化合物的同位素分布均与其理论同位素分布高度相符 (图1)。

化合物	分子式	理论质荷比	质量偏差 (ppm)	可能结构
iso-GDGTs1	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1302.3226	0.2	
iso-GDGTs2	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1300.307	0.8	
iso-GDGTs3	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1298.2911	-0.2	
iso-GDGTs4	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1296.2757	-0.3	
iso-GDGTs5	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1294.2601	-0.8	
iso-GDGTs6	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1292.2441	0.2	
br-GDGTs1	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1050.041	1	
br-GDGTs2	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1048.0253	0.8	
br-GDGTs3	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1046.0093	0.6	
br-GDGTs4	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1044.0007	0.4	
br-GDGTs5	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1042.0091	0.1	
br-GDGTs6	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1040.0007	0.3	
br-GDGTs7	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1038.0091	0.4	
br-GDGTs8	C <sub>38</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	1036.0007	1	

表1. 甘油四醚类化合物鉴定结果及其可能结构

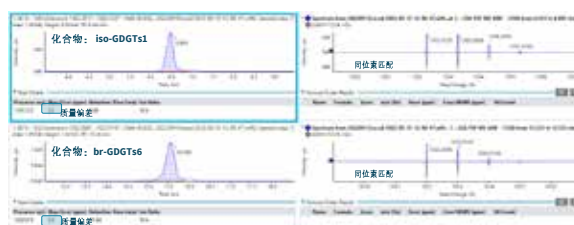


图1. 部分GDGTs类化合物的质量偏差及同位素分布偏差

### 2.2 Zeno™ trap的开启，提高二级质谱质量及灵敏度

GDGTs类化合物往往需要从各种土壤或湖泊沉积物中提取，基质复杂，且含量不高，不易被发现，这就对质谱仪器的灵敏度提出了更高的要求。ZenoTOF® 7600系统上使用Zeno™ trap，将二级质谱碎片采集的占空比增益提高到了大于90%，减少了离子损失，从而实现更高的MS/MS灵敏度。以质荷比1302.4的iso-GDGTs化合物为例，当开启Zeno时，其提取离子流色谱信号约有10倍左右的增强 (图2)。同时，在IDA采集模式下，开启Zeno可有效提

RUO-MKT-02-15766-ZH-A

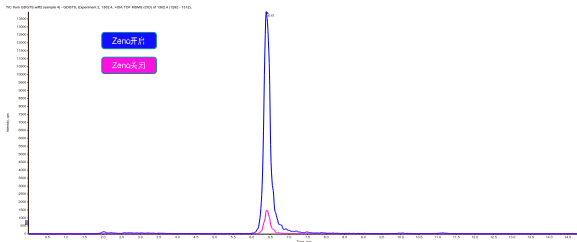


图2. Zeno trap的开关对化合物强度的影响

高GDGTs类化合物的二级质谱响应及图谱质量，更利于化合物的二级图谱解析工作（图3）。在实际应用中，Zeno的开启可帮助发现更多的痕量目标物并提高其鉴定的准确度。

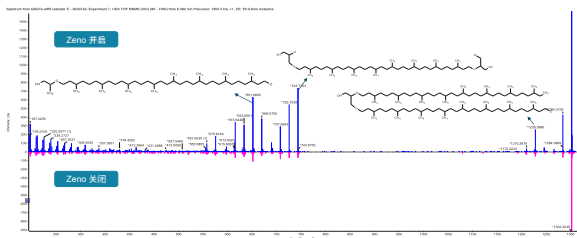


图3. Zeno trap的开关对二级质谱强度的影响

### 3 小结

针对环境沉积物中GDGTs类化合物进行分析，采用APCI模式可有效提高其电离效率，同时，SCIEX高分辨质谱稳定的质量精度及高质量同位素峰采集，可帮助有效判定和拟合此类化合物的分子式信息，Zeno的开启可有效提高化合物的二级质谱响应及质量，从而帮助更快更准确的对未知物进行相应的结构鉴定。

RUO-MKT-02-15766-ZH-A



# SCIEX QTOF系统在聚丙烯（PP）材料有机溶剂浸出物定性分析中的应用

## Application of Qualitative Analysis in the Extracts of Polypropylene (PP) Materials in Organic Solvents based on SCIEX QTOF High Resolution Mass Spectrometry

张崇, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海  
Zhang Chong, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai  
SCIEX应用技术中心, 北京;

**Key Words:** SCIEX QTOF, Polypropylene (PP) Materials, Extracts, Qualitative Analysis, E&L

### 前言

聚丙烯简称PP, 为丙烯通过加聚反应生成的聚合物, 是一种性能优良的热塑性合成树脂。PP具有耐化学性、耐热性、电绝缘性、高强度机械性能和良好的高耐磨加工性能等, 在食品、药品包装等领域有广泛应用。但由于聚丙烯在低温下的抗冲击性能差、耐候性不佳、表面装饰性差以及在电、磁、光、热、燃烧等方面的功能性与实际需要的差距, 在聚丙烯材料生产中通常需要加入一系列的改性剂(俗称助剂), 提高其综合性能, 扩大应用领域。而在聚丙烯材料的使用过程中, 由于条件不当(高温、油脂)可能会导致改性剂渗出, 危害使用者的身体健康。

本实验基于新型高分辨质谱SCIEX QTOF系统, 对经二甲苯、二氯甲烷、乙二醇为主的有机溶剂浸泡过的PP材料浸出物进行定性分析。

### 液相方法

RUO-MKT-02-15594-ZH-A

色谱柱: Phenomenex Omega Polar C18, (2.1 × 100mm, 2.6 μm)

流速: 0.3ml/min

柱温: 40°C

进样量: 5 μl

梯度洗脱: A相: 水 (2.5mM甲酸铵+0.01%甲酸)  
B相: 异丙醇-乙腈 (40-60)

表1. 液相梯度

时间	A %	B %
0	98	2
0.5	98	2
1	55	45
19	0	100
23	0	100
23.1	98	2
26	98	2

### 质谱方法

质谱型号: SCIEX QTOF系统



CDS自动校正

扫描模式：IDA数据采集模式，DBS开启

扫描范围：一级m/z 100-2000 二级m/z 50-2000

离子源：ESI源，正/负模式

离子源参数：

IS电压：5500/-4500V

气帘气：30psi

雾化气GS1：50psi

辅助气GS2：50psi

源温度TEM：500°C

碰撞气CAD：8

## 实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式，结合智能化的动态背景扣除技术（DBS），在一次进样分析中，采集到大量化合物的高质量有效的高分辨一级和二级质谱信息，为后续定性分析打好数据基础。同时在流动相中加入一定比例的异丙醇，洗脱出多种强保留化合物。

应用SCIEX OS软件进行一站式数据处理，结合靶向、非靶向分析、降解产物推导及文献报道等多种方式进行定性分析，快速、准确、完整的对PP材料浸出物进行鉴定。

## 实验结果

正负模式下共计鉴定出131种化合物，包括抗氧化剂、成核剂、爽滑剂、增塑剂、光稳定剂、防黏剂、PEG类等多种PP材料改性剂，根据改性剂作用分类见图1。



图1. 鉴定到的化合物分类信息

表2. 部分鉴定结果示例

类别	化合物名称	分子式	保留时间/min	一级质量数偏差(ppm)	同位素偏差	谱库得分
增塑剂	己二酸二异丁酯	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	7.334	1	0.4	100
增塑剂	邻苯二甲酸二辛酯	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	14.144	0.9	1.9	99.6
增塑剂	邻苯二甲酸二壬酯	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	15.298	0.6	2.7	95.5
增塑剂	偏苯三酸三辛酯	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	17.781	0.7	1.9	99.5
增塑剂	偏苯三酸三异癸基酯	C <sub>39</sub> H <sub>66</sub> O <sub>6</sub>	19.383	0.7	1.9	99.3
增塑剂	乙酰柠檬酸三丁酯	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	8.899	0.7	2.2	99.2
增白剂	荧光增白剂 184	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	15.001	0.7	1.1	97.8
抗氧化剂	抗氧化剂1010	C <sub>73</sub> H <sub>108</sub> O <sub>12</sub>	17.573	-0.8	4.2	98.3
抗氧化剂	抗氧化剂1076	C <sub>35</sub> H <sub>62</sub> O <sub>5</sub>	19.213	0.5	5	98
抗氧化剂	抗氧化剂168	C <sub>42</sub> H <sub>63</sub> O <sub>3</sub> P	19.893	-0.7	1.3	98
光稳定剂	光稳定剂622	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	2.34	1.1	3.9	97.9
爽滑剂	N,N-二乙基十二酰胺	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO	11.46	0	1.8	98.8
爽滑剂	油酸酰胺	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	11.868	-0.4	2.8	98.7
爽滑剂	HTPE棕榈酸	C <sub>27</sub> H <sub>53</sub> NO <sub>3</sub>	11.906	1.6	3.2	98.7
爽滑剂	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	12.895	-0.2	0.9	98.5
爽滑剂	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	13.19	0.7	2	98.5
.....						

RUO-MKT-02-15594-ZH-A



所有鉴定得到化合物的一级质量精度均在2ppm以内，同位素偏差小于5%，二级碎片与SCIEX专门针对包材（E&L）领域推出的高分辨一级&二级数据库、及推导的改性剂相关副产物结构式匹配度良好，鉴定结果真实可靠。

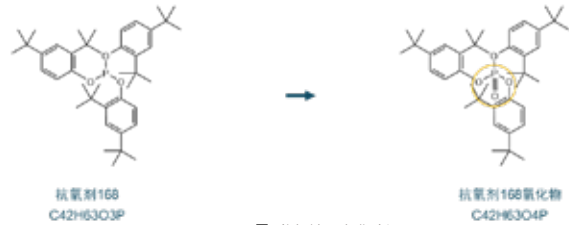


图3. 抗氧化剂168氧化过程

## 数据处理策略示例

### 1、应用SCIEX专门针对包材（E&L）领域的高分辨一级&二级谱库，进行靶向鉴定分析

使用SCIEX OS软件导入高分辨谱库化合物列表进行峰提取和数据库匹配，通过一级质量准确度，同位素丰度偏差，二级谱库匹配得分三个维度给出可靠的鉴定结果。靶向流程可大大节省对分析结果的验证时间，提高数据处理效率，保证更准更快的鉴定相关物质（图2）。

### 2、采用半靶向方式，对助剂相关副产物进行定性分析

PP改性剂为功能性添加剂，以抗氧化剂为例，该类化合物通常以自我牺牲（优先被氧化）的形式实现抗氧效果（图3）。因此抗氧化剂1010、168等的氧化、降解产物可能

出现在PP浸出物中。据此推断出助剂副产物的分子式，采用半靶向的方式，用高分辨精确质荷比及同位素丰度验证分子式，用二级碎片验证推测结构式，对相关化合物进行定性分析（图4、5）。

### 3、采用nonTarget模式进行非靶向提峰，链接在线数据库定性更多目标物。

非靶向流程可以设置空白样本，根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子，软件可以自动将离子的不同加合形式和不同电荷数进行分组，增加鉴定准确度，减少重复



质量偏差、同位素丰度、谱库匹配得分三关锁定目标化合物

图2. 靶向鉴定分析结果示例

RUO-MKT-02-15594-ZH-A







质量偏差、同位素丰度、谱库匹配得分三关锁定目标化合物

图6. nonTarget提峰结果，链接到在线数据库定性得到1,3,2,4-二甲苯

鉴定的工作。提取出来的离子会自动给出分子式，链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果（图6）。

### 总结

本实验采用SCIEX QTOF系统的IDA+DBS采集技术对PP材料经有机溶剂浸出后的产物进行分析。IDA+DBS采集技术可以实现一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图，保证在有限时间内高效采集到更全面、准确、有效的质谱信息。

采用靶向、非靶向分析、降解产物推导及文献报道等多种方式，共计鉴定出130余种化合物，包括抗氧化剂、成核剂、爽滑剂、增塑剂、光稳定剂、防黏剂、PEG类等多种PP助剂类化合物。

SCIEX专门针对包材（E&L）领域推出的高分辨一级&二级数据库帮助更快、更准确的找到更多的目标物，可极大的减少工作量；简单快速的非靶向筛查流程结合Formula Finder功能、在线数据库等可提供更多有用的化合物信息，定性结果准确度高。

以上定性流程完整高效，可为包材浸出物的筛查定性分析提供解决方案。

RUO-MKT-02-15594-ZH-A



# SCIEX QTOF系统在聚对苯二甲酸二乙醇酯（PET）解聚反应产物定性分析中的应用

## Application of Qualitative Analysis in the Depolymerization Reaction Products of Polyethylene Terephthalate (PET) based on SCIEX QTOF High Resolution Mass Spectrometry

张崇, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海  
Zhang Chong, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai  
SCIEX应用技术中心, 北京;

**Key Words:** SCIEX QTOF, Polyethylene Terephthalate (PET), Depolymerization Reaction Products, Qualitative Analysis

### 前言

在 高 分 子 材 料 应 用 领 域, 随 着 聚 对 苯 二 甲 酸 二 乙 醇 酯 (PET) 用 量 的 增 加, 每 年 排 入 自 然 界 的 固 体 废 弃 物 PET 聚 酯 也 随 之 急 剧 增 多。然 而, 因 PET 在 自 然 界 中 难 以 降 解, 非 法 填 埋 或 焚 烧 处 理 都 对 环 境 造 成 巨 大 的 压 力, 大 量 的 废 PET 亟 待 回 收 处 理。目 前, 主 要 是 采 用 化 学 法, 将 废 PET 解 聚 成 单 体 或 者 其 他 低 聚 物, 再 进 一 步 加 工 利 用, 从 而 实 现 “变 废 为 宝”, 更 好 的 节 能 减 排。在 众 多 化 学 解 聚 PET 法 中, 由 于 乙 二 醇 解 法 反 应 条 件 温 和, 安 全 性 较 高, 可 以 连 续 化 操 作, 因 此 在 实 际 生 产 中 应 用 广 泛。

本 实 验 基 于 新 型 高 分 辨 质 谱 SCIEX QTOF 系 统, 对 PET 经 乙 二 醇 解 法 解 聚 后 的 反 应 产 物 进 行 了 快 速 准 确 鉴 定, 鉴 定 流 程 清 晰 完 整, 可 以 为 相 关 聚 合 物 的 解 聚 产 物 分 析 提 供 参 考 方 案。

### 液相方法

RUO-MKT-02-15594-ZH-A

色 谱 柱: Phenomenex Omega Polar C18 (2.1 × 100mm, 2.6 μm)

流 速: 0.3ml/min

柱 温: 40°C

进 样 量: 5 μl

梯 度 洗 脱: A 相: 水 (2.5mM 甲 酸 铵+0.01% 甲 酸) B 相: 乙 腈

表 1. 液 相 梯 度

时 间	A %	B %
0	98	2
0.5	98	2
1	90	10
19	2	98
22	2	98
22.1	98	2
26	98	2

### 质谱方法

质 谱 型 号: SCIEX QTOF 系 统



CDS自动校正

扫描模式：IDA数据采集模式，DBS开启

扫描范围：一级m/z 100-2000 二级m/z 50-2000

离子源：ESI源，正/负模式

离子源参数：

IS电压：5500/-4500V

气帘气：30psi

雾化气GS1：50psi

辅助气GS2：50psi

源温度TEM：500°C

碰撞气CAD：8

## 实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式，结合智能化的动态背景扣除技术（DBS），在一次进样分析中，采集到大量化合物的高质量有效的高分辨一级和二级质谱信息，为后续定性分析打好数据基础。

应用SCIEX OS软件进行一站式数据处理，结合靶向、半靶向及非靶向定性分析流程，快速、准确、完整的对PET解聚相关产物进行鉴定分析。

## 实验结果

正负模式下共计鉴定出50余种PET解聚产物，其中，主要解聚产物为PET的最小聚合单元对苯二甲酸乙二醇酯（BHET），及BHET的多聚体。此外，还鉴定到一些解聚副产物，如BHET多聚体脱乙醇基后形成的环内酯，以及BHET多聚体加/减乙醇基后生成的副产物。

所有鉴定得到化合物的一级质量精度均在2ppm以内，同位素偏差小于5%，二级碎片与推测结构式匹配度良好，鉴定结果真实可靠。

## 数据处理策略示例

1、应用SCIEX OS 软件中Fragment and Neutral Loss功能半靶

表2. 部分鉴定结果示例

化合物名称	分子式	保留时间/min	一级质量数偏差/ppm	同位素偏差
BHET脱二乙醇基	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3.79	0.3	1.7
BHET脱乙醇基	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	4.659	-1	3.4
BHET	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	5.5	-1.2	2.1
BHET 加乙醇基脱水-1	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	6.17	-0.2	2.6
BHET 加乙醇基脱水-2	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	6.444	0	2.5
BHET 加乙醇基脱水-3	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	5.912	0.9	2
BHET 加乙醇基脱水-4	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	9.124	0.1	3.6
BHET 加乙醇基	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	5.859	-0.8	4.8
BHET 加二乙醇基	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	6.163	-1.2	3.2
BHET 加三乙醇基	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub>	6.433	-1	3.2
BHET 加四乙醇基	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>10</sub>	6.673	1.5	1
BHET二聚内酯	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	8.997	0.7	4.4
.....				

向搜索目标物

OS 软件中的Fragment and Neutral Loss功能可过滤出能产生特征性子离子碎片或中性丢失的色谱峰，从而快速、准确的找到目标物。该功能对于鉴定同一类别的化合物十分高效。

从PET的聚合单元（图1）可知，m/z 149.0233为解聚物特征碎片。如图2所示，使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速过滤化合物，得到该类化合物色谱图后，点击即可看到一级和二级质谱图信息。软件Formula Finder功能可以关联一级和二级质谱图，自动拟合的分子式，链接到SCIEX 本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果。使用该流程可从大量数据中快速识别和鉴定出PET解聚产物。

2、根据PET的最小聚合单元，推导可能产生的多聚体分子式并解析

PET的最小聚合单元为BHET（C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>），实际解聚时可能并未完全，因此可能有BHET二聚体（C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>）、

RUO-MKT-02-15594-ZH-A

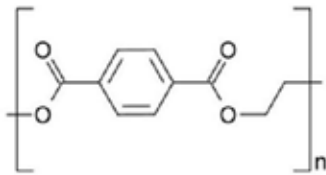


图1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯基本组成单元

三聚体 ( $C_{32}H_{30}O_{14}$ )、四聚体 ( $C_{42}H_{38}O_{18}$ ) 等多聚情况, 据此推断出可能的多聚体分子式比较有针对性。

如图3所示, 将推导的多聚体分子式导入OS软件提峰, 结合软件Formula Finder功能关联一级和二级质谱图, 自动拟合分子式。共鉴定到最高为BHET五聚体 (图4), 提示在反应中PET并未解聚完全。

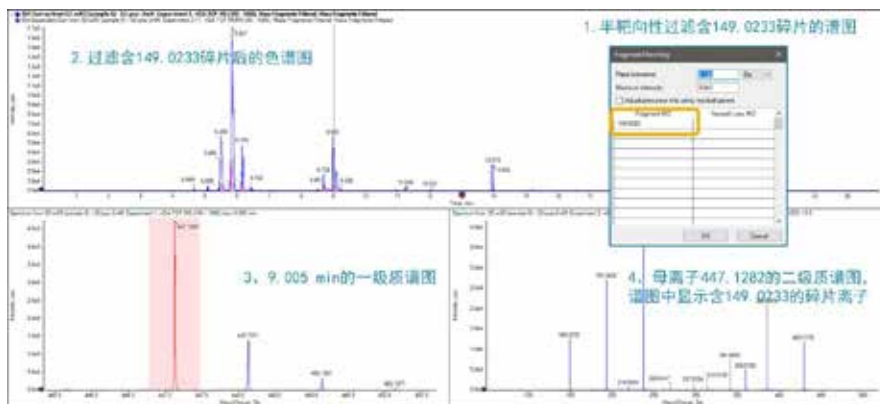


图2. Fragment and Neutral Loss功能进行色谱峰过滤

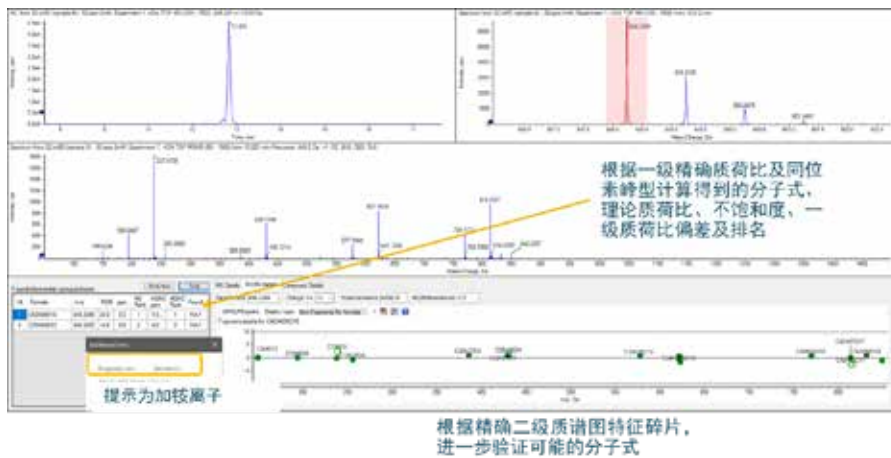


图3. OS软件提峰及Formula Finder功能演示

RUO-MKT-02-15594-ZH-A

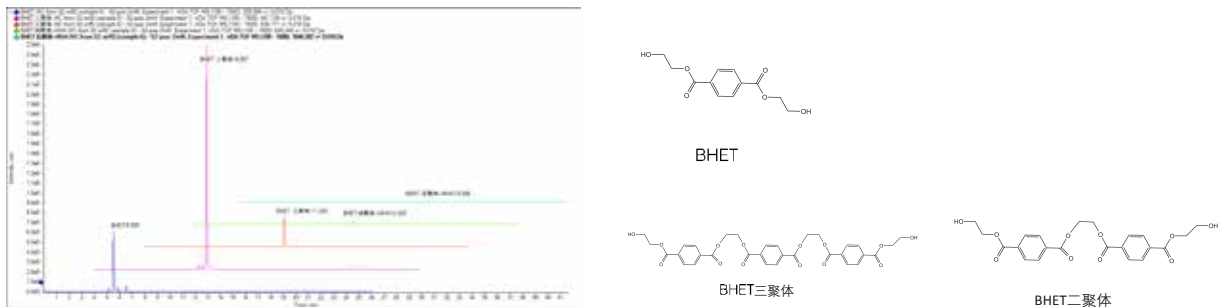


图4. BHET多聚体提峰结果及结构式展示



图5. nonTarget提峰结果示例，提示该化合物和PET相关

3、采用nonTarget模式进行非靶向提峰，鉴定出部分多聚体衍生物，以此为基础推导并验证出更多相关衍生物。

非靶向流程可以设置空白样本，根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子，软件可以自动将离子的不同加合形式和不同电荷数进行分组，增加鉴定准确度，减少重复

鉴定的工作。提取出来的离子会自动给出分子式，链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果。

如图5所示，nonTarget模式下，识别到待测样品在9.0分钟的色谱峰，经Formula Finder自动计算得到分子式为C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>，搜库提示为PET相关化合物。通过分析分子式，

RUO-MKT-02-15594-ZH-A

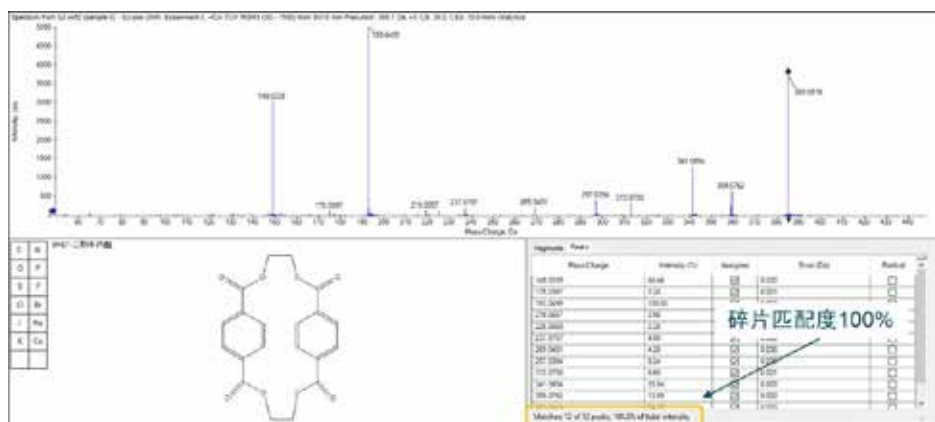


图6. 实测二级碎片与推导的BHET二聚体脱乙醇基内酯结构式的匹配结果

推测该化合物可能为BHET二聚体脱去一个乙醇基后形成的内酯结构。将结构式文件导入OS软件，实测二级碎片和该结构式预测碎片匹配度100%（图6）。据此推断，BHET三聚体、四聚体等均有可能形成类似内酯结构，同时可能有BHET及其多聚体脱乙醇基，或加乙醇基的衍生物。经过预测分子式靶向提峰及结构式验证，鉴定得到多个相关多聚体衍生物（图7）。

## 总结

本实验采用SCIEX QTOF系统的IDA+DBS采集技术对PET经乙二醇解法解聚后的反应产物进行分析。IDA+DBS采集技术可以实现一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图，保证在有限时间内高效采集到更全面、准确、有效的质谱信息。

应用OS软件中的Fragment and Neutral Loss功能可过滤出能产生特征性子离子碎片或中性丢失的色谱峰，从而快速、准确的找到目标物，该流程对于鉴定同一类别的化合物十分高效。聚合物是由最小聚合单元经缩聚反应生成的一类化合物，PET最小聚合单元为BHET（ $C_{12}H_{14}O_6$ ），解聚反应中可能并不彻底，因此可能存在BHET二聚体、三聚

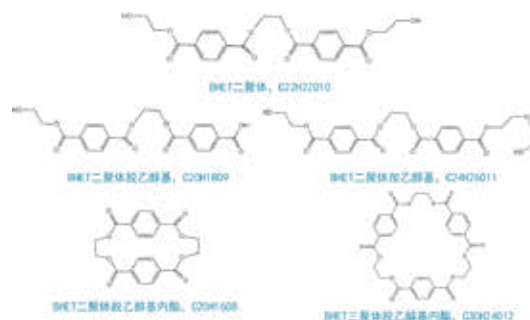


图7. 鉴定出的多聚体衍生物示例

体、四聚体等多聚情况，据此推断出的多聚体分子式十分有针对性。非靶向定性流程是对靶向及半靶向流程的有效补充，可识别到更多色谱峰，结合自动Formula Finder计算分子式，搜索SCIEX本地库或者在线库给出的化合物信息，可以对样品中其他的解聚副产物进行定性。启发对解聚反应中可能存在的副反应进行预测，定性出更多相关解聚副产物。

以上定性流程完整高效，可以为聚合物降解或解聚反应的产物定性分析提供解决方案。

RUO-MKT-02-15594-ZH-A



# SCIEX高分辨在不同合成工艺的聚丁二酸丁二醇酯树脂中杂质定性分析的应用

## Application of Qualitative Analysis in the Impurities of Poly(butylene succinate) with Different Synthetic Processes based on SCIEX High Resolution Mass Spectrometry

陈慧敏, 杨总, 刘冰洁, 郭立海  
Chen Huimin, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai  
SCIEX, China

**Key words:** Impurity; QTOF; Poly(butylene succinate); PBS; Resin; X500R

### 引言

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是目前世界公认的综合性能最好的降解塑料品种, 产品可完全生物降解为二氧化碳和水, 属新型环保材料。与其他可生物降解聚酯材料相比, PBS具有良好的力学性能、耐热性、可加工性能和较低廉的价格, 具有广泛的应用和良好的发展前景。PBS用途极为广泛, 可用于包装、餐具、农用薄膜、生物医用高分子材料等领域。对于食品级和非食品级的PBS树脂国标有着不同的杂质溶出量要求, 通过杂质定性分析可以帮助进行合成工艺的研究和改进, 从而满足国标要求。

本文通过X500R QTOF系统采用对某食品级和非食品级的PBS树脂进行浸出物的定性鉴定。使用SCIEX OS软件对PBS树脂浸出液完成数据采集和数据分析工作, 发现和鉴定两种PBS树脂的主要差异杂质成分从而帮助合成工艺的改进。

### 1. 实验条件

RUO-MKT-02-15810-ZH-A



SCIEX X500R QTOF 系统

质谱系统: SCIEX X500R QTOF系统;

扫描方式: ESI+/-TOF MS-IDA-12TOF MS/MS; 动态背景扣除开启; 扫描范围: 一级m/z 60-1500 Da, 二级m/z 30-1500 Da;

喷雾电压IS: 5500 V/-4500 V      源温度 TEM: 500 °C

气帘气 CUR: 30 psi      碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 50 psi      辅助气 GS2: 50 psi





## 2. 实验结果

两种树脂浸出液中发现响应较高的156个杂质（由于成分较多，只分析响应较高的峰），其中大部分为寡聚物及相关产物（聚合单元为丁二酸丁二醇酯），另外存在其他一些化合物如磷酸酯类。通过比较峰面积发现，非食品级树脂浸出液中大部分杂质含量高于食品级树脂浸出液，但21个杂质为食品级树脂浸出液中含量更高。所有鉴定得到化合物的一级质量精度均在2 ppm以内，同位素偏差小于5%。对部分化合物进行结构确证二级碎片与推测结构式匹配度良好，鉴定结果真实可靠。

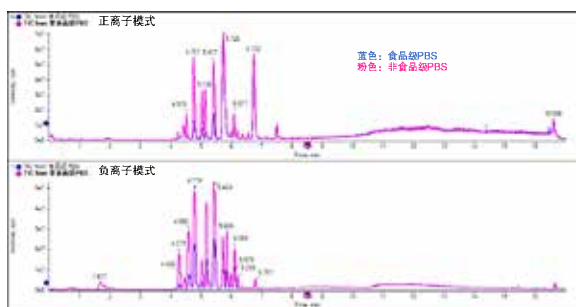


图1. 正负模式下食品级PBS和非食品级PBS浸出液样品的总离子流（TIC）图

## 3. 数据分析策略

### 3.1 食品级和非食品级PBS树脂浸出液数据的初步浏览

SCIEX X500R QTOF采集数据后，通过OS软件进行数据浏览对比，叠加正负模式下食品级PBS和非食品级PBS的总离子流（TIC）图，仅从TIC即可发现样品中色谱峰较多且响应高，因此关注重点为含量高的杂质成分。同时对比两个TIC可以初步得出结论：大部分主要杂质成分在食品级和非食品级PBS中均含有，非食品级PBS浸出液中含量更高。

### 3.2 预测可能的成分以及靶向分析

PBS的结构简式是 $H-[O(CH_2)_4OOC(CH_2)_2CO]_n-OH$ ，结

RUO-MKT-02-15810-ZH-A

构式如图2.最小聚合单元为丁二酸丁二醇酯（ $C_8H_{12}O_4$ ），因此其浸出液中很可能会检测到丁二酸丁二醇酯及二聚体三聚体等寡聚体，并且分子式相差一个聚合单元 $C_8H_{12}O_4$ 。利用SCIEX OS软件通过一级质量精度、同位素分布快速进行化合物一级鉴定。并通过结构式和碎片进行结构确证。结果表明丁二酸丁二醇酯及二聚体三聚体四聚体均有显著的色谱峰，且一级质荷比偏差小于2ppm，实测同位素分布也与理论同位素分布吻合，SCIEX OS软件红绿灯式筛查结果可以帮助快速进行结果判定（见图3）。从四个不同聚合度的化合物保留时间分别是4.2 min、4.8 min、5.4 min、6.0 min中发现，该聚合物聚合度每加一保留时间增加0.6 min。以丁二酸丁二醇酯二聚体为例，利用Fragment pane功能对其二级碎片进行解析，发现这类聚合物特征碎片 $m/z$ 173和 $m/z$ 101。它们分别代表着丁二酸丁二醇酯结构和丁二酸结构，这类聚合物的二级质谱图中均含有该碎片，借助这两个碎片判断是否其他化合物是否含有相关基团。另外借助Formula Finder功能推测元素组成，从丁二酸丁二醇酯四聚体加胺峰的二级谱图中可以看出显著相差一个和多个聚合单元 $C_8H_{12}O_4$ 以及丁二酸基团 $C_4H_4O_3$ 的碎片，明确该聚合物的的碎裂规律，见图4。

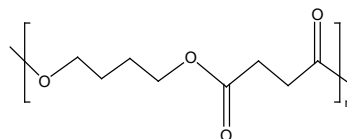


图2. 聚丁二酸丁二醇酯（PBS）的结构式

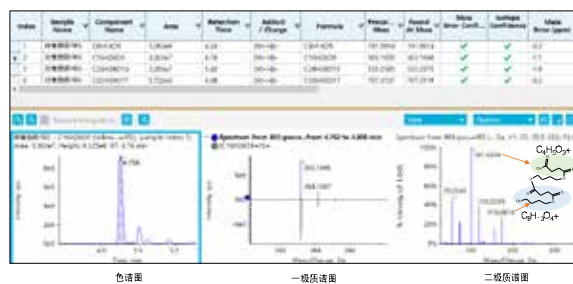


图3. 红绿灯式筛查结果显示以及丁二酸丁二醇酯二聚体的色谱图、一级质谱图和二级质谱图

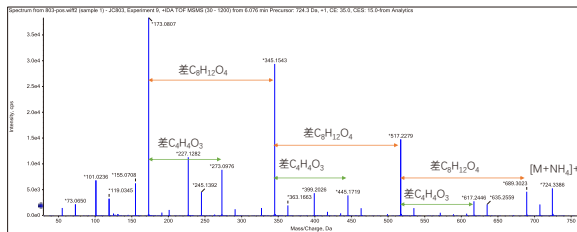


图4. 丁二酸丁二醇酯四聚体[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>的二级质谱图

### 3.3 主要杂质成分的发现和鉴定

利用SCIEX OS软件采用NonTarget模式进行非靶向分析，由于非食品级PBS样品中杂质成分更复杂因此以10%乙醇溶剂为对照先对其进行定性分析。由于杂质成分较多，按照峰面积排序从高到低后对这些差异化合物进行定性分析，鉴定出部分寡聚体，以此为基础推导出聚合度更高的相关化合物并验证。非靶向到批量处理后，软件显示所有提峰结果并自动积分得到峰面积以及预测得到分子式，并自动进行数据库检索。

如图5所示，以磷酸二苯酯为例，与食品级PBS样品相比非食品级PBS样品中有明显色谱峰，预测得到分子式C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>P并且实测二级质谱图（上）成功匹配到数据库中磷酸二苯酯二级质谱图，匹配得分100分。对于在数据库中检索不到二级谱图进行二级确证的其他化合物尤其是寡聚物，借助之前得到的丁二酸丁二醇酯寡聚体碎片规律，成功发现并确证多个相关寡聚物以及环状寡聚物例如丁二酸丁二醇酯加丁二醇基、丁二酸丁二醇酯加丁二酸基等。另外防止漏掉食品级PBS样品中含量更高的杂质，以非食品级PBS为对照对食品级PBS样品中含量更高的化合物色谱峰进行鉴定。最终一共鉴定到156个差异化合物，其中21个在食品级PBS样品中含量更高的部分化合物见表1。

表1. 部分食品级PBS样品中含量更高的杂质成分

序号	保留时间 (min)	分子式	峰面积 (cps,非食品级PBS)	峰面积 (cps,食品级PBS)
1	4.5	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>	2.40E+04	1.15E+05
2	4.32	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	未检出	4.30E+04
3	4.61	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	1.86E+04	6.52E+04
4	6.13	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>16</sub>	未检出	5.60E+04
5	4.17	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	未检出	2.91E+04
6	4.44	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	未检出	1.14E+04
...	...	...	...	...

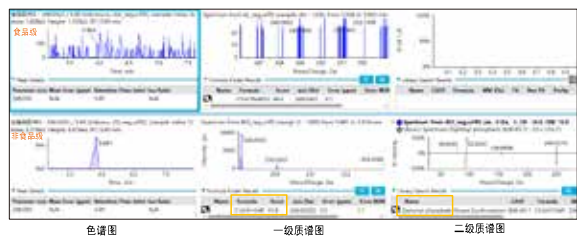


图5.非食品级样品中鉴定到的磷酸二苯酯的色谱图、一级质谱图和二级质谱图（与食品级PBS样品比对）

## 4. 总结

本文使用SCIEX X500R QTOF系统分析了不同合成工艺得到的PBS树脂中可能存在的杂质成分及含量差异。由于X500R超快扫描速度兼顾灵敏度分辨率，一针进样即可得到复杂基质样品中待测物的全面的高质量一级与二级质谱数据，且一级质量精度均小于2 ppm。并且利用SCIEX OS软件配合一级质谱、同位素分布和二级质谱图可快速准确地提供定性结果。X500R QTOF系统采集的数据保证得到全面丰富的鉴定结果，得到树脂材料的上百种杂质鉴定结果，对合成工艺的改进提供有意义的参考。

RUO-MKT-02-15810-ZH-A



# SCIEX X500R QTOF系统在OLED原料杂质分析中的应用

## Application of SCIEX X500R QTOF System in Impurity identification of OLED materials

陈西, 贾彦波, 刘冰洁, 郭立海

Chen xi, Jia yanbo, Liu bingjie, Guo lihai

SCIEX中国

SCIEX China

**Key Words:** OLED; X500R; Luminescent Materials; Ir

### 前言

有机发光半导体 (Organic Light-Emitting Diode, OLED), 具有色彩丰富、主动发光、宽视角、低功耗、可实现柔性显示等特性, 在信息显示和固态照明领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。有机发光材料 (Luminescent Materials) 是OLED的核心部分, 是决定器件性能的关键因素。由于有机发光材料的合成方法和反应机理的多样性, 生产过程极易产生副反应, 生成的杂质由于结构的差异可能具有不同的光物理和化学特性, 这些特性可能影响OLED设备的性能、稳定性和寿命。因此有必要对发光材料中的杂质进行研究, 以改善工艺, 提高产品的产量和质量。

根据发光方式, 可将发光材料分为荧光发光材料和磷光发光材料。磷光金属配合物是小分子磷光材料中的一种。其中, 金属铱 (Ir) 配合物由于其激发态寿命短、效率高, 以及宽色域, 是目前最常见的磷光材料<sup>[2]</sup>, 本文以某未知含Ir配合物的杂质鉴定为例, 介绍SCIEX X500R QTOF系统在OLED原料质量控制中的应用。

### 实验方法

#### 1. 液相条件:

流动相: 水-乙腈 (13:87)

色谱柱: C18 (2.7  $\mu\text{m}$ , 4.6  $\times$  50 mm)

流速: 0.2 mL/min;

紫外检测波长: 254 nm

#### 2. 质谱方法:

离子源: ESI源, 正离子模式

扫描模式: TOF MS-IDA-TOF MS/MS;

扫描范围: TOF MS: 100-1000 Da; TOF MS/MS: 50-1000 Da

碰撞能量: 35  $\pm$  15 V



SCIEX X500R QTOF系统

RUO-MKT-02-15250-ZH-A



### 3. 样品制备

取适量样品，加入四氢呋喃，80°C水浴超声约20 min，使溶解。

## 结果与讨论

### 1. 数据质量

LC-UV为杂质发现的常规方式，图1显示了样品一针采集获得的质谱总离子流图（TIC）和紫外吸收色谱图，紫外吸收色谱图中除主成分峰外，主要在4.8 min和10.8 min发现两个杂质峰，这两个峰在质谱TIC图中对应位置也能被发现。

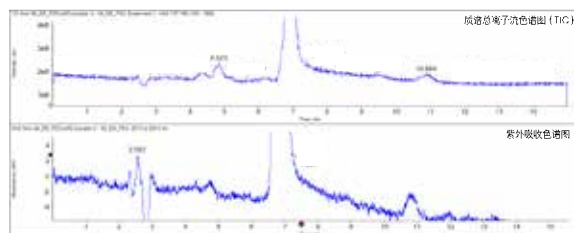


图1. HPLC-UV-QTOF采集，同时获得质谱总离子流色谱图（上）与紫外吸收色谱图（下）

以杂质9（RT 10.8 min）为例，双击质谱TIC图，可得到该保留时间的一级质谱（TOF MS）图，单击质谱峰，可获得对应的二级质谱图（图2）。在一级质谱图中，鼠标选中化合物的质谱峰（包括主要同位素峰），使用Formula Finder功能，软件通过精确质荷比(m/z)和同位素分布可快速计算出该化合物可能的分子式（图3）。杂质9推测的分子式与实际质谱峰的质量误差仅0.2 ppm（一般要求< 5 ppm），说明结果可靠。在已知主成分结构式的基础上，可通过分子式推断杂质可能的结构，并利用软件的Fragments pane功能结合已经获得的二级谱图对杂质的结构进行验证。

考虑到紫外检测器灵敏度和特异性的局限性，部分含

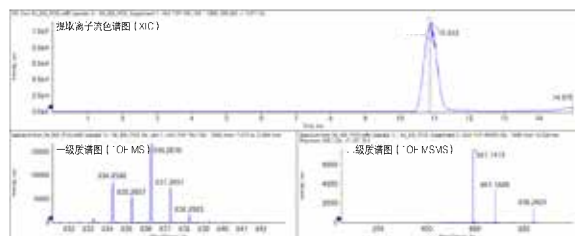


图2. 杂质9质谱信息

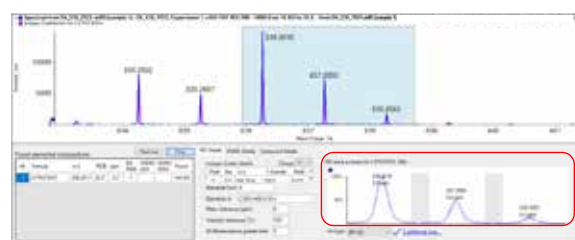


图3. 杂质9分子式拟合结果：理论（红）和实际（蓝）质谱图分布高度一致，质量误差仅0.2 ppm。

量相对较低的杂质可能会被忽略，得益于SCIEX OS软件强大的未知物发现功能，X500R QTOF系统可以在没有紫外检测器帮助的情况下进行杂质的发现和解析。通过SCIEX OS的非靶向提峰功能，可快速获得质谱数据中所有色谱峰，以及可用于该色谱峰结构解析的一级和二级质谱图。

以杂质6（RT 6.5 min）为例，在紫外吸收色谱图上，该杂质浓度较低，加上出峰恰好与主峰有重叠，因而被掩盖，无法被发现。但通过SCIEX OS软件的提取，可发现该杂质有明显的质谱峰，且同时得到了高质量的二级质谱图。同样的，通过Formula Finder功能计算出该杂质的分子式为 $C_{39}H_{29}IrN_3$ （图4）。

利用上述方式，本实验从发光材料样品中共发现了9个相关杂质，其中7个为紫外吸收谱图上无法发现的，杂质详细信息见表1。

RUO-MKT-02-15250-ZH-A

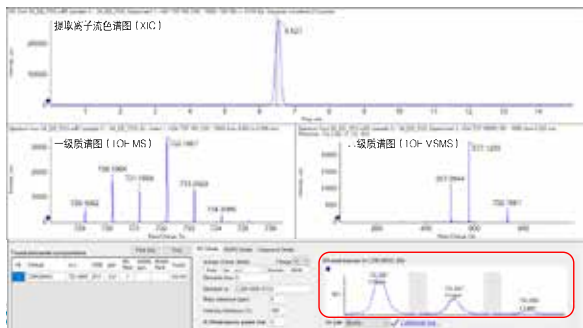


图4. 杂质6质谱信息及分子式拟合结果：理论（红）和实际（蓝）质谱图分布高度一致，质量误差为0 ppm。

表1

	保留时间 (min)	质荷比	分子式
杂质1	3.4	714.1738	C <sub>40</sub> H <sub>27</sub> IrN
杂质2	4.2	792.1844	C <sub>43</sub> H <sub>26</sub> IrN <sub>4</sub>
杂质3	4.8	776.1894	C <sub>45</sub> H <sub>29</sub> IrN
杂质4	5.8	760.1930	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> IrN <sub>6</sub>
杂质5	6.0	832.2519	C <sub>49</sub> H <sub>37</sub> IrN
杂质6	6.5	732.1987	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> IrN <sub>3</sub>
杂质7	6.9	746.2144	C <sub>40</sub> H <sub>31</sub> IrN <sub>3</sub>
杂质8	8.9	774.2462	C <sub>42</sub> H <sub>35</sub> IrN <sub>3</sub>
杂质9	10.8	836.2616	C <sub>47</sub> H <sub>37</sub> IrN <sub>3</sub>

## 总结

本文介绍了利用SCIEX X500R QTOF 系统进行OLED发光材料杂质鉴定的完整工作流程。SCIEX高分辨质谱系统仅需一针进样即可获得化合物一级和二级质谱完整信息，SCIE OS软件可对采集的大量数据进行快速智能处理，帮助进行杂质的发现和鉴定。该通用流程可帮助用户进行材料的质量控制和合成工艺的优化。

## 参考文献

- [1] 崔荣朕, 唐艳茹, 等. 蓝色有机致电发光材料及器件的研究进展[J]. 应用化学 2015年第32卷 第8期
- [2] Ma D, Tsuboi T, Qiu Y, et al. Recent progress in ionic iridium (III) complexes for organic electronic devices[J]. Advanced Materials, 2017, 29(3): 1603253.

RUO-MKT-02-15250-ZH-A



## X500R QTOF 系统在锂电池电解液成分分析的应用

# Application of X500R QTOF System in Composition Analysis of Lithium Battery Electrolytes

陈金梅, 杨总, 刘冰洁, 郭立海  
Chen Jinmei, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai  
SCIEX应用支持中心, 中国  
SCIEX, China

**Keywords:** X500R QTOF system, IDA, High Resolution, Lithium Battery Electrolytes

### 前言

锂离子电池作为能源储存器件推动了人类社会能源的变革与创新。商用锂离子电池一般由含锂过渡金属氧化物正极、石墨负极、电解液和聚合物隔膜所组成。电解液是锂离子电池的重要构成要素, 通常包括了锂盐电解质、有机溶剂和添加剂。在实际应用中, 锂离子电池的能量密度能否正常发挥, 以及发挥的稳定性与电解液及其形成的电极/电解液界面性质息息相关<sup>[1]</sup>。因此, 准确全面的表征电解液, 了解并控制其作用特性, 是电池理论研究和应用开发不可或缺的重要环节。本文使用X500R QTOF系统对锂电池电解液成分进行快速准确鉴定, 为表征电解液提供解决方案。

### 仪器设备

SCIEX ExionLC™系统+X500R QTOF 系统

#### 液相方法

色谱柱: Phenomenex C18 ( 2.6 μm, 100 × 3.0 mm )

流速: 0.3 mL/min ( ESI源 );  
0.5 mL/min ( APCI源 )

RUO-MKT-02-15754-ZH-A



SCIEX ExionLC™系统+X500R QTOF 系统

流动相: A相: 水  
B相: 甲醇 ( 5mM乙酸铵 )

表1. 液相梯度

Time(min)	A.Conc(%)	B.Conc(%)
1.00	95	5
3.00	55	45
17.00	2	98
22.00	2	98
22.10	95	5
25.00	95	5

#### 质谱方法

CDS自动校正



离子源: ESI+/-、APCI+/-

扫描模式: IDA数据采集模式, DBS (动态背景扣除) 开启

扫描范围: 一级m/z 50-1500 二级m/z 40-1500

ESI离子源参数

ISVF电压: 5500V/-4500 V 气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 50 psi 雾化气 GS2: 60 psi

碰撞气 CAD: 7 源温度: 350 °C

APCI离子源参数

NC电流:  $\pm 3 \mu\text{A}$  气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 50 psi 碰撞气 CAD: 7

源温度: 550 °C DP电压:  $\pm 50 \text{ V}$

碰撞能量:  $\pm 40 \pm 20 \text{ V}$

## 实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式, 结合智能化DBS功能, 一针进样同时获得高质量有效的一级和二级质谱信息。对于不同电池品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间等电解液样本, 快速找到不同样本间差异化合物, 采取以下几种数据分析思路: 思路一可以靶向分析, 快速

检索本地数据库, 准确快速得到结果; 思路二可以使用MarkerView™软件对样本进样统计学分析, 发现统计学差异离子后, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 完成鉴定和结构解析; 思路三可以使用软件非靶向流程可以设置空白样本, 发现基峰离子流色谱图中明显差异的色谱峰中的离子, 软件自动拟合分子式, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 也可以导入结构式, 结构式与采集的化合物二级质谱图相匹配, 完成鉴定和结构解析。

## 实验结果

分别使用ESI源和APCI源对样本进行采集, 兼顾不同性质的化合物, 对不同电解液样本差异化合物进行解析, 正负离子模式下共鉴定出74个化合物, 其中50个化合物是两个样本间的差异化合物, 典型差异化合物谱图如图2所示, 为使用SCIEX OS软件检索本地数据库得到的结果, SCIEX OS软件可以设定的条件, 快速筛选出一级偏差准确, 同位素分布合理, 二级质谱图匹配得分高的结果, 帮助我们快速鉴定化合物。

对于不同品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间的电解液等样本的差异比较, 可以采取组学的思路, 使用SCIEX OS软件中MarkerView™统计学分析模块进行PCA, T-test等统计学分析, MarkerView™统计学分析模块和Explorer鉴定化合物模块互相链接, 无需不同软件间转



图1. 数据分析思路

RUO-MKT-02-15754-ZH-A

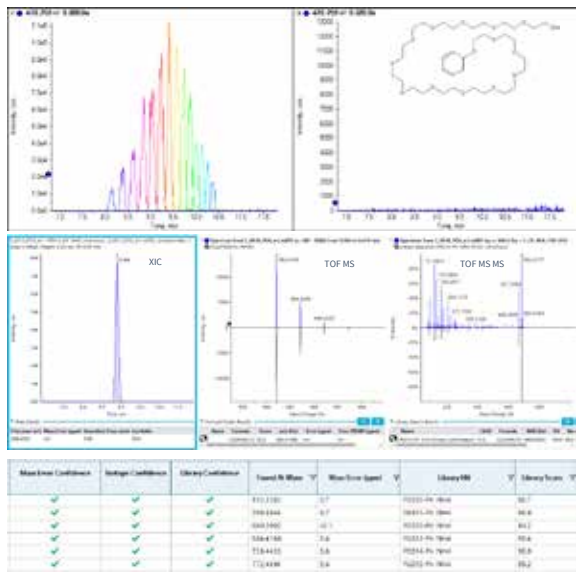


图2. 不同聚合度，聚合单元为C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O的聚合物



图3. MarkerView™统计学部分界面展示

RUO-MKT-02-15754-ZH-A

移，减少格式转化带来的数据丢失。可以将原始数据导入MarkerView™统计分析后得到样本间具有统计学差异的离子后，可以直接查看一级和二级质谱图，进行鉴定分析。

非靶向流程可以设置空白样本，根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子，软件可以自动将离子的不同加和离子形式和不同电荷数进行分组，增加鉴定准确度并减少我们重复鉴定的工作量。提取出来的离子会自动给出分子式，链接SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果，根据和二级质谱图匹配的情况，给出得分，同时也可以根据软件自动给出的二级偏差判断碎片归属，二级碎片可以和结构一一对应，有助于我们进行结构解析，分析合理性。



图4. 非靶向流程中部分界面展示





## 结论

本实验采用X500R QTOF系统的IDA+DBS采集技术对锂电池电解液成分进行快速准确鉴定, 分别使用ESI源和APCI源对样本进行采集, 兼顾不同性质的化合物, 可以更全面的表征化学成分。IDA+DBS采集技术能够保证在有限的时间内采集到的有效信息, 一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图, 应用SCIEX OS软件并结合SCIEX高分辨二级谱库的靶向流程简便且准确。对于不同品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间的电解液等样本的差异比较, 可以使用统计学软件找到统计学差异的离子, 进行鉴定分析。也可以采用软件自动扣除空白, 自动识别离子的不同加和离子形式, 电荷形式, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库的非靶向流程, 是结构鉴定和解析的有力工具, 为表征电解液提供了的解决方案。

## 参考文献

1. 邢丽丹, 谢启明, 李伟善. 电解液及其界面电化学性质的机理研究进展. 物理学报, 2020, 69(22): 228205. doi: 10.7498/aps.69.20201553

RUO-MKT-02-15754-ZH-A



## X500R QTOF在日用化学品检测领域的研究

### The Research on X500R QTOF in Daily Chemical Detection

李志远, 李立军, 程海燕, 郭立海, 靳文海

Li Zhiyuan, Cheng Haiyan, Li Lijun, Guo Lihai, Jin Wenhai

SCIEX, 亚太应用支持中心(北京), 中国

SCIEX, Asia Pacific application support center (Beijing), China

**Key words:** X500R, Daily Chemical Detection, All-In-One High Resolution MS/MS Spectral Library, NIST

**Abstract:** This article mainly through SCIEX X500R QTOF mass spectrometry system with Turbo V™ ion source applied in daily chemical detection, Analyst can obtain the high quality TOF MS and TOF MS/MS data rely on TOF MS-IDA-MS/MS scan mode, the entire process takes only one injection, cooperate to use SCIEX OS software and efficient data processing workflow (including: Target screening and Non-target screening), enhances the working efficiency of the detection, at the same time, SCIEX provides All-In-One High Resolution MS/MS Spectral Library, the library combining with NIST '17 MS/MS Library which is provided by National Institute of Standards and Technology (NIST), analyst can access to more than 17,000 compounds, including pesticides, antibiotics, medicines, PPCPS and natural products in foods and medicines, etc.

#### 研究方向

日用化学品检测包括清洁用品类(包括肥皂、合成洗涤剂)、化妆品类(包括美容化妆品及护肤品、护发用品、口腔用品)、其他日用化学品(包括空气清新剂、消毒

剂等)等。

日用化学品中很多都包含有表面活性剂为其主要成分,除此之外一些其他功能性添加剂的研究也越来越受到重视,比如化妆品行业中添加的一些起到润肤护肤效果的添加剂(植物甾醇)、脂肪酸、抗氧化剂等等,由于这些化合物的结构复杂,同系物众多,质谱技术为该类化合物的研究提供了良好的检测手段。

#### 技术特点

##### 数据采集方面:

1. 由于日用化学品检测样品基质相对复杂,且含有大量表面活性剂成分,其对于仪器的抗污染能力提出了更高的要求,高性能SCIEX X500R QTOF质谱系统,配备Turbo V™离子源(见图1),全新设计的离子源为日用化学品检测提供了更强的抗污染能力和更好的稳定性,对于复杂基质样品的分析可以实现更简单前处理要求。
2. 此外,由于样品中的成分种类众多,且成分中同系物很多,共流出现象普遍存在,X500R QTOF依靠TOF MS-IDA-MS/MS扫描模式可以获得高分辨和精确质量数的一级全扫描质谱图,与此同时通过触发式扫描(IDA)运算逻辑,可同时获得高分辨和精确质量数二级质谱图,进而可对已检出的目标物进行定性确证,整个采集只需要一针进样即可完成。(图2)

RUO-MKT-02-8876-ZH-A



图1. X500R QTOF全新设计的Turbo V™离子源。



SCIEX ExionLC™ 液相系统  
SCIEX X500R QTOF 质谱系统  
SCIEX OS 工作站

### 数据分析方面:

1. X500 QTOF通过全新的SCIEX OS 软件自动提取色谱峰，对每一个化合物的质量准确度、同位素丰度、二级谱库等进行全自动快速匹配分析，进而得到准确的定性结果，该方法简便、快捷，并且结果准确可靠（图2，十二烷基肌氨酸钠举例，即，目标物筛选确证工作流程）。
2. SCIEX提供的高分辨MS/MS二级数据库All-In-One High Resolution MS/MS Spectral Library结合美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）提供的NIST '17 MS/MS Library，使得分析测试人员可以访问超过17000个化合物的MS/MS

谱图，其中包括如农药、抗生素、药品、个人护理产品（PPCPS）以及食品和药品中的天然产物等等。这就为分析检测人员提供了更多的数据库支持和更为简便定性分析可能。

3. 除此之外，完全未知物筛选确证工作流程，以及手动数据分析等多种数据处理流程，为客户提供全面的数据解析手段。

## 仪器设备

高性能的 SCIEX X500R QTOF 质谱系统（配备 Turbo V™ 离子源），搭载 SCIEX ExionLC™ 液相色谱系统，对于数据的采集提供强有力的硬件支持，全新设计和研发的 SCIEX OS 工作站可以为客户的数据处理方面提供全面而简单的 Workflow 工作流程。

## 数据的采集

X500R QTOF 依靠 TOF MS-IDA-MS/MS 扫描模式可以在一针进样的前提下获得高分辨和精确质量数的一级全扫描质谱图和高分辨和精确质量数二级质谱图。（图2）

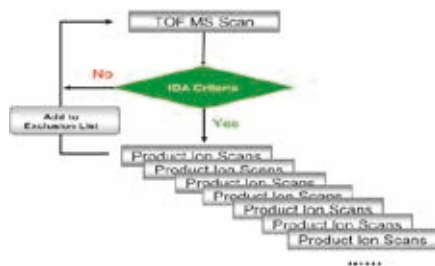


图2. TOF MS-IDA-MS/MS扫描模式。

RUO-MKT-02-8876-ZH-A



## 质谱参数

扫描方式	TOF MS-IDA-MS/MS
CUR	35 psi
离子源	ESI
IS	+5500/-4500 v
TEM	550 °C
GS1	55 psi
GS2	55 psi
TOF Mass Range	100 ~ 1000 Da
MS/MS Mass Range	50 ~ 1000 Da



## 样品前处理

实验中分析了不同基质的样品：包括沐浴露、洗发水、洗衣液、洗洁精等，前处理方法如下：

取上述样品 10  $\mu\text{L}$ ，加入 1 mL 稀释溶液（乙腈：水 = 1:1, v/v），涡旋 1 min，16000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心后，取上清液直接进样。

## 数据分析工作流程

### 1. 目标物筛选确证 (Target screening)

该数据处理流程主要针对于有目标的化合物数据分析，通过导入分子式筛查列表，通过 SCIEX OS 软件自动提取相应色谱峰，通过对每一个化合物的质量准确度、同位素丰度、二级谱库和保留时间四个维度进行匹配分析。

配合使用美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）提供的 NIST '17 MS/MS Library 二级谱库对数据全面的解析，该数据库作为补充数据库，对日用化学品检测分析提供了更多的数据库支持，该方法简便、快捷，并且结果准确可靠，适合有目标的化合物筛选。

### 十二烷基肌氨酸钠鉴定过程举例：

通过导入十二烷基肌氨酸的分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ ，经过 SCIEX OS 软件自动提取十二烷基肌氨酸的色谱峰，在保留时间 6.007 min 提取到色谱峰，质量准确度偏差为 0.7 ppm、同位素丰度偏差小于 5%、配合 NIST '17 MS/MS Library 二级谱库进行快速匹配，其匹配度为 100%，鉴定过程如下图 3-1 所示。

此外，通过标准品确认十二烷基肌氨酸的保留时间，从图 3-2 中的标准品进针谱图可以看出，其保留时间为 5.983 min，样品中十二烷基肌氨酸的保留时间偏差小于 0.5 min，通过质量准确度、同位素丰度、二级谱库确认、保留时间四大“关”锁定该化合物为十二烷基肌氨酸钠。

### 2. 完全未知物筛选确证 (Non-target screening)

该数据处理流程主要针对于完全未知化合物的数据分析，SCIEX OS 软件会自动帮助用户提取 TOF MS 全扫描找到的色谱峰，并且可以通过 Formula Finder 自动计算该化合物可能的分子式，通过 SCIEX OS 软件开放的 ChemSpider 检索功能，寻找可能的结构，并且通过二级碎片解析，对未知化合物进行定性。该方法对于完全未知化合物的分析思路清晰，可靠性强，大大缩短了分析人员对完全未知化合物分析的时间。

RUO-MKT-02-8876-ZH-A

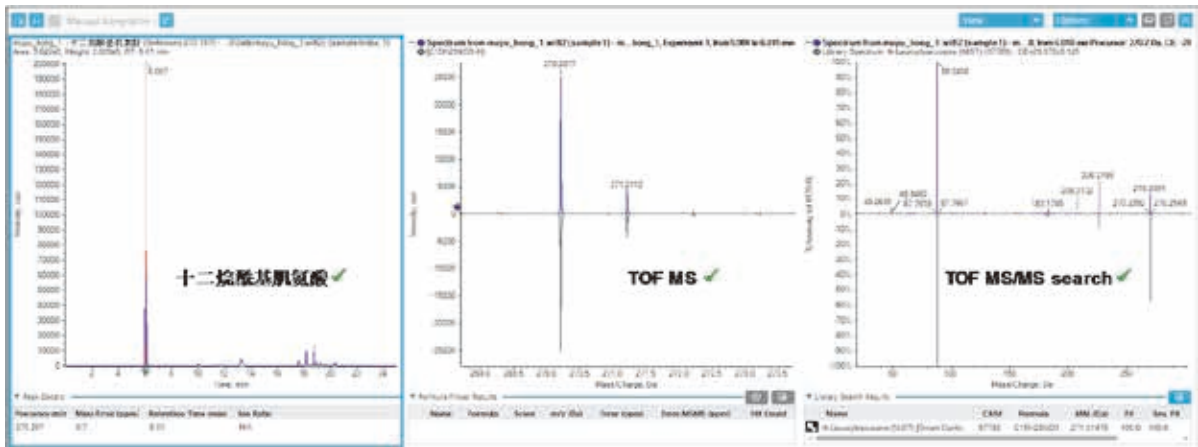


图3-1. 十二烷基肌氨酸通过SCIEX OS软件获得的定性结果。

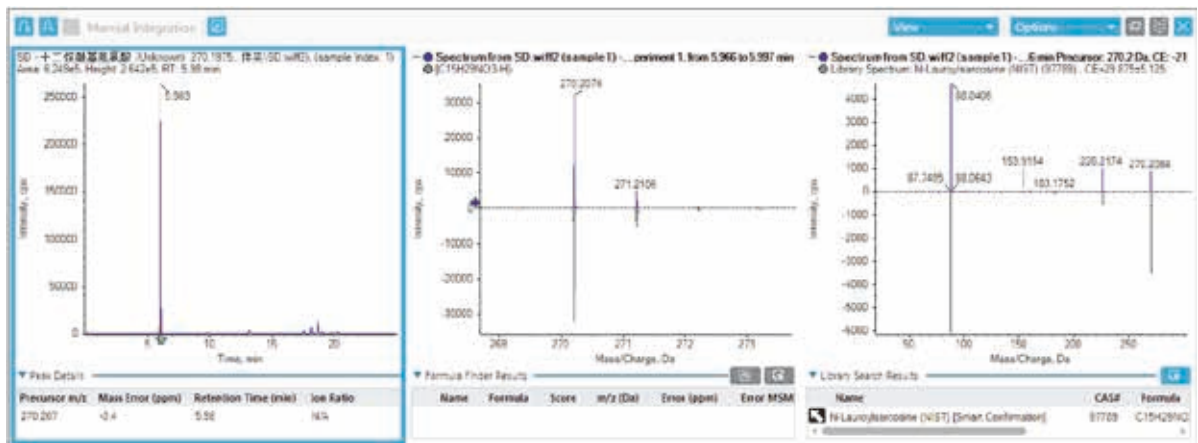


图3-2. 十二烷基肌氨酸标准品谱图。

beta- 谷甾醇鉴定过程举例如下：如图 4-1

对于完全未知化合物的数据分析，SCIEX OS 软件会自动提取 TOF MS 全扫描找到的色谱峰。通过 Formula Finder 自动计算该化合物可能的分子式为  $C_{29}H_{48}O$ 。

通过 SCIEX OS 软件开放的 ChemSpider 检索功能，寻找可能的结构。通过二级碎片解析，对完全未知化合物进行定性，其 59 个碎片全部匹配成功，匹配率达到了 100%，故鉴定该化合物为 beta- 谷甾醇，鉴定结果如图 4-2。

RUO-MKT-02-8876-ZH-A

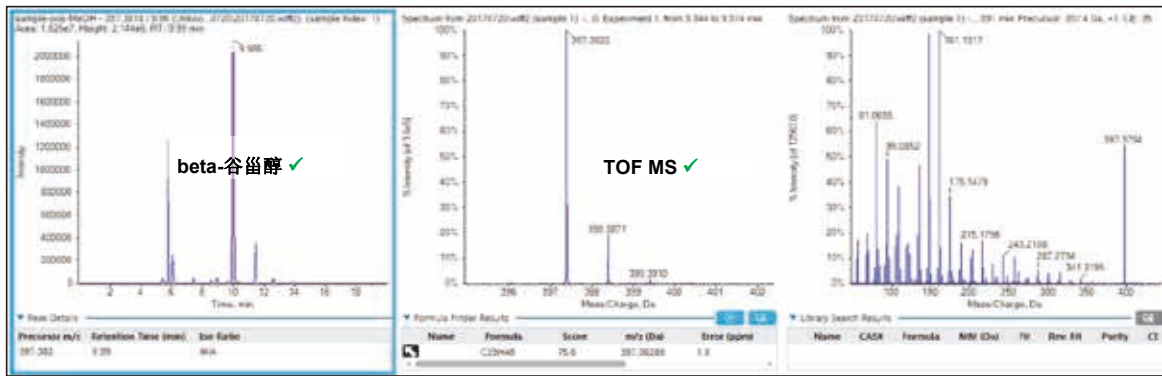


图4-1. beta-谷甾醇通过SCIEX OS软件获得的定性结果。

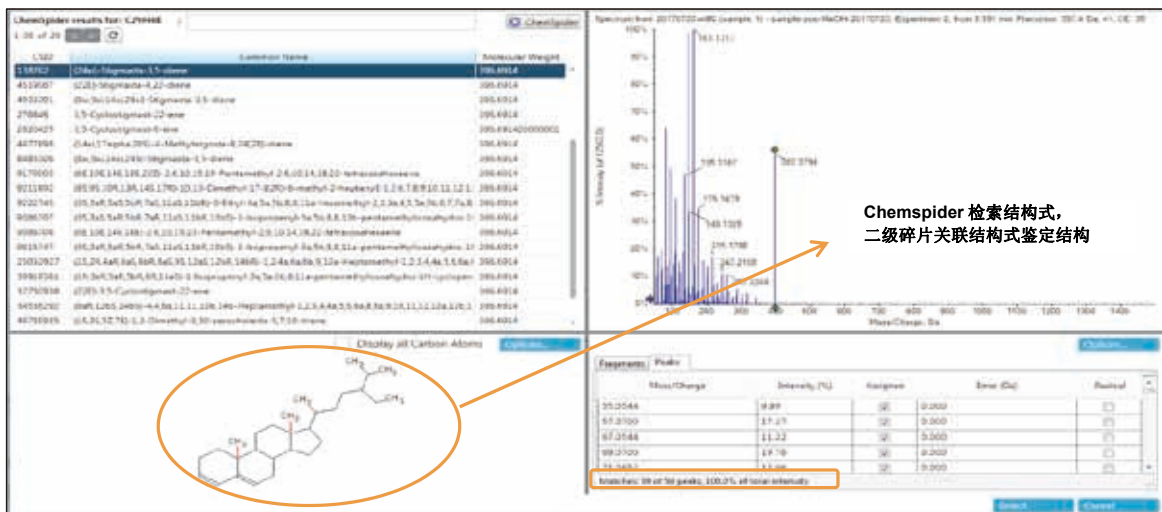


图4-2. ChemSpider检索结果及二级碎片结构鉴定结果。

此方法针对完全未知化合物的鉴定方法分析思路清晰、简便、快速、可靠性强，大大缩短了分析人员对完全未知化合物分析的时间。

RUO-MKT-02-8876-ZH-A



## 总结

对于日用化学品检测行业的复杂性，X500R 高分辨率液质联用系统展现了更全面的数据采集和数据分析能力：

1. 依靠高分辨数据采集模式（TOF MS-IDA-MS/MS扫描模式），整个筛查过程只需一针进样，即可获得高分辨的一级数据，同时可以采集到更多的二级质谱数据，这就减少了分析人员需要多次采集数据的烦恼，大大缩短了数据采集的时间。
2. 强大的Target screening自动化筛查工作流程，配合SCIEX提供的高分辨MS/MS二级数据库All-In-One High Resolution MS/MS Spectral Library，其中包含NIST提供的NIST '17 MS/MS Library数据库，使得分析测试人员可以访问超过17000个化合物的MS/MS谱图，该数据库帮助客户自动化的解析复杂的数据，可将高分辨的一级和二级数据自动匹配快速检索谱库，在短时间内给出准确的定性分析结果。
3. 对于完全未知的化合物的分析，Non-target screening数据筛查工作流程同样可以帮助客户解决数据分析难题，结合SCIEX OS软件强大的Formula Finder自动计算该化合物可能的分子式，并且可以一键自动链接到ChemSpider在线数据库，进一步针对疑似化合物的二级碎片进行解析，其匹配情况可帮助客户做出进一步的定性判定。

常见日用化学品鉴定列表举例

化合物名称	分子式	加合离子
十二烷基硫酸钠	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	M-H
十二烷基苯磺酸钠	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> S	M-H
十二烷基肌氨酸钠	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>	M-H
十八烯酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	M-H
十四烷基硫酸盐	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> S	M-H
十六烯酸	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	M-H
硬脂酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	M-H
棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	M-H
芥酸	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	M-H
亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	M-H
豆蔻酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	M-H
壬酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	M-H
山楂酸	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	M-H
柠檬酸	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	M-H
羟基积雪草酸	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	M-H
月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	M-H
beta- 谷甾醇	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	M+H
菜油甾醇	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	M+H
菜籽甾醇	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	M+H
豆甾醇	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	M+H
辛基十二醇月桂酰谷氨酸酯	C <sub>25</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>3</sub>	M+H
PEG		M+H

RUO-MKT-02-8876-ZH-A





# 液相色谱串联质谱法测定纺织品和涂料中的烷基酚聚氧乙烯醚

## Determination of Alkylphenol Ethoxylates in Textile and Coatings by LC-MSMS Method

郭琳琳<sup>1</sup>, 李真<sup>2</sup>, 孙小杰<sup>1</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

<sup>1</sup> SCIEX 中国; <sup>2</sup> 山西省产品质量监督检验研究院

**Key Words:** Textile; Coatings; Alkylphenol ethoxylates; Surfactant

### 1、前言

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEOs) 是一类非离子表面活性剂, 其中以壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 产量最高, 约占总产量的80%-85%, 其次为辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEOs), 约占15%以上。APEOs的分子结构中同时含有亲水基团和疏水基团, 因此, 具有良好的如乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、去污、抗静电等作用, 同时由于其性质稳定、耐酸碱和成本低等特点, 广泛应用于纺织工业和内墙涂料生产中。APEOs生物降解缓慢, 降解后产生含有较少乙氧基 (EO) 的APEP和烷基酚 (AP), 其毒性均远高于母系化合物, 能模拟雌性激素作用, 危害人体正常的激素分泌, 造成“雌性效应”和畸变, 并可在生物体内不断累积, 生物链在动物和人体内蓄积, 危害巨大, 被称为环境激素。

现有的检测标准和方法多用LC和LC-MS方法<sup>[1-3]</sup>, 检测灵敏度、阳性判定和准确度均受限制。因此, 建立一套准确测定涂料和纺织品中APEOs残留量的LC-MS/MS方法, 具有十分重要的意义。

RUO-MKT-02-12869-ZH-A

本文采用了LC-MS/MS法测定了纺织品和水性涂料中残留的OPEOs和NPEOs, 采用多反应监测 (MRM) 的模式, 确定了方法的线性范围、回收率和精密度, 并对部分涂料和纺织品进行了检测。

### 本实验优势和特点

**多反应监测模式扫描:** 扫描特异性强, 灵敏度高, 准确度高, 重现性好;

**快速高通量:** 一针进样, 7分钟完成辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEOs) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 的30种同系物的准确定性和定量;

**回收率和重现性好:** 三个不同浓度下的多份添加质控样本的回收率为84-112%, RSD在1.3-4.3%范围内。

### 2、实验部分

#### 2.1样品前处理

##### 2.1.1涂料的前处理

称取涂料1.0 g, 置于50 mL棕色容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 再将容量瓶转移至超声中, 室温条件下萃取30 min, 试样用0.22 μm滤膜过滤, 待上机测定<sup>[2]</sup>。





### 2.1.2 纺织品的前处理

取5-10 g样品，剪碎至0.5 cm × 0.5 cm以下大小，混匀后，准确称取1.0 g于60 mL样品处理瓶中，加入20 mL甲醇，65 °C超声萃取30 min；将萃取液移至50 mL容量瓶中，剩余残渣按照上述方法用20、10 mL甲醇再分别萃取2次，萃取液转移至50 mL容量瓶中，定容，取约1 mL上述溶液过0.22 μm滤膜，待上机测定<sup>[3]</sup>。

### 2.2 液相方法

色谱柱：Phenomenex C18，2.6 μm，2.1 mm × 100 mm

流动相：A：水（5mmol/L乙酸铵）

B：甲醇:乙腈:异丙醇=1:1:1

流速：0.6mL/min

进样量：2 μL

梯度洗脱程序：如表1所示

表1. 液相梯度设置

Time/min	A/%	B/%
0.00	80	20
0.30	80	20
1.00	5	95
4.00	5	95
4.10	80	20
7.00	80	20

### 2.3 质谱方法

扫描方式：MRM采集模式，正离子扫描

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压: 5500 V

源温度 TEM: 550°C

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 55 psi

辅助气 GS2: 60 psi

离子对参数如表2所示

表2. 化合物离子对参数

化合物名称	母离子	子离子	驻留时间 (msec)	ID	去簇电压	碰撞能量
OP2EO	312.2	183.5	8	OP2EO-1	60	17
	312.2	113.3	8	OP2EO-2	60	25
OP3EO	356	227.3	8	OP3EO-1	60	18
	356	165.5	8	OP3EO-2	60	25
OP4EO	400.5	383.4	8	OP4EO-1	80	15
	400.5	271.2	8	OP4EO-2	80	21
OP5EO	444.5	427.6	8	OP5EO-1	80	16
	444.5	315.3	8	OP5EO-2	80	24
OP6EO	488.6	471.5	8	OP6EO-1	100	20
	488.6	359.2	8	OP6EO-2	100	24
OP7EO	532.5	515.4	8	OP7EO-1	120	21
	532.5	133.1	8	OP7EO-2	120	30
OP8EO	576.4	559.5	8	OP8EO-1	120	23
	576.4	447.3	8	OP8EO-2	120	27
OP9EO	620.6	603.5	8	OP9EO-1	120	24
	620.6	277.2	8	OP9EO-2	120	34
OP10EO	664.5	647.5	8	OP10EO-1	120	27
	664.5	277.2	8	OP10EO-2	120	37
OP11EO	708.4	691.5	8	OP11EO-1	120	27
	708.4	277.2	8	OP11EO-2	120	39
OP12EO	752.6	735.6	8	OP12EO-1	120	27
	752.6	277.2	8	OP12EO-2	120	38
OP12EO	796.4	779.6	8	OP13EO-1	100	29
	796.4	277.2	8	OP13EO-2	100	42
OP14EO	840.6	823.6	8	OP14EO-1	120	30
	840.6	277.2	8	OP14EO-2	120	42
OP15EO	884.5	867.6	8	OP15EO-1	100	31
	884.5	277.2	8	OP15EO-2	100	44
OP16EO	928.7	911.7	8	OP16EO-1	80	35
	928.7	277.2	8	OP16EO-2	80	44
NP2EO	326.3	183	8	NP2EO-1	48	15
	326.3	127.3	8	NP2EO-2	48	18
NP3EO	370.3	353.3	8	NP3EO-1	60	12
	370.3	227.1	8	NP3EO-2	60	19
NP4EO	414.4	397.4	8	NP4EO-1	60	15
	414.4	271.1	8	NP4EO-2	60	22
NP5EO	458.4	441.5	8	NP5EO-1	100	20
	458.4	315.3	8	NP5EO-2	100	23
NP6EO	502.4	485.5	8	NP6EO-1	100	21
	502.4	359.3	8	NP6EO-2	100	27
NP7EO	546.4	529.5	8	NP7EO-1	80	23
	546.4	291.2	8	NP7EO-2	80	33

RUO-MKT-02-12869-ZH-A



表2. 化合物离子对参数 (续)

化合物名称	母离子	子离子	驻留时间 (msec)	ID	去簇电压	碰撞能量
NP8EO	590.5	573.5	8	NP8EO-1	80	25
	590.5	291.2	8	NP8EO-2	80	35
NP9EO	634.4	617.5	8	NP9EO-1	120	27
	634.4	291.2	8	NP9EO-2	120	37
NP10EO	678.4	661.5	8	NP10EO-1	100	27
	678.4	291.2	8	NP10EO-2	100	38
NP11EO	722.4	705.5	8	NP11EO-1	100	29
	722.4	291.2	8	NP11EO-2	100	40
NP12EO	766.4	335.3	8	NP12EO-1	70	36
	766.4	291.4	8	NP12EO-2	70	40
NP13EO	810.6	793.5	8	NP13EO-1	45	32
	810.6	291.4	8	NP13EO-2	45	46
NP14EO	854.7	837.6	8	NP14EO-1	50	33
	854.7	291.3	8	NP14EO-2	50	46
NP15EO	898.7	881.4	8	NP15EO-1	40	33
	898.7	291.3	8	NP15EO-2	40	50
NP16EO	942.6	925.6	8	NP16EO-1	30	36
	942.6	291.2	8	NP16EO-2	30	49

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 质谱条件的确定

##### 3.1.1 一级质谱条件的确定

OPEOs和NPEOs使用正离子模式, 在Q1 MS扫描模式下, 主要以  $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$  离子形式存在, 表现为  $m/z$  为  $[M+18]^+$ 、 $[M+23]^+$ 。烷基酚聚氧乙烯醚, 相邻离子之间间隔1个乙氧基 (EO:  $C_2H_4O$ ), 相对分子质量相差44; 所以OPEOs分子离子主要分布为  $m/z (224+44n_{EO})$  ( $n_{EO}=2-16$ ), NPEOs分子离子主要分布为  $m/z (238+44n_{EO})$  ( $n_{EO}=2-16$ )。由图1可以看出, OPEOs的分子离子中最强的  $m/z$  620.42、664.53和708.58, 对应乙氧基链的长度为9、10和11, NPEOs的分子离子中最强的  $m/z$  634.62、78.73和722.74, 对应乙氧基链的长度为9、10和11, 相邻离子之间间隔1个乙氧基 (EO:  $C_2H_4O$ ), 相对分子质量相差44, 表明该系统条件下不同聚合度的OPEOs和NPEOs均有较好的响应, 并呈正态分布。从得到的结果图中可看出OPEOs和NPEOs的  $[M+NH_4]^+$  的准分子离子峰响应较强, 因此选用  $[M+NH_4]^+$  为化合物的母离子。

RUO-MKT-02-12869-ZH-A

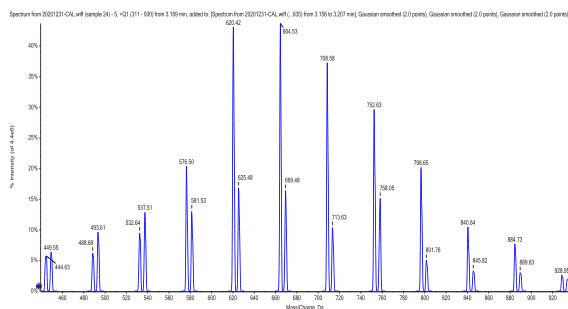


图1. OPEOs的一级全扫描图谱

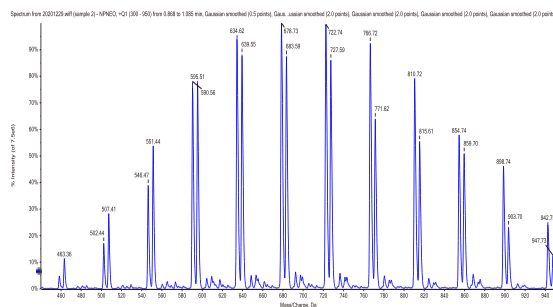


图2. NPEOs的一级全扫描图谱

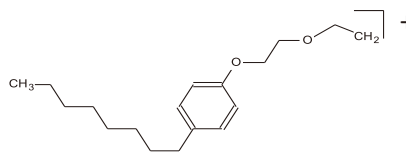


图3. OPEOs碎片  $C_{18}H_{29}O_2$  结构式,  $m/z$  277.2



### 3.1.2 二级质谱条件的确定

根据聚合物的结构特点，不同聚体的化合物具有相同的碎片组成结构。经化合物结构解析，OPEOs化合物中有典型的结构碎片 $C_{18}H_{29}O_2$ ，如图3所示， $m/z$ 为277.2，因此，提取 $m/z$  277.2为子离子，选择母离子扫描模式，得到如图4所示结果，与推测结果完全一致，得到了OPEOs系列化合物的母离子信息。同样方式，NPEOs的典型结构碎片为 $C_{19}H_{31}O_2$ ，如图5所示， $m/z$ 为291.2，提取291.2为子离子，选择母离子扫描模式，得到如图6所示结果，与推测结构完全一致，得到了NPEOs同系物的母离子信息。根据此规律，优化得到OPEOs和NPEOs的系列化合物的母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量的二级质谱条件，如表2所示。

**3.2. OPEOs和NPEOs化合物的提取离子流图，如图7所示，OPEOs和NPEOs有很好的峰形，同系物中不同的聚合程度有保留时间的差异。**

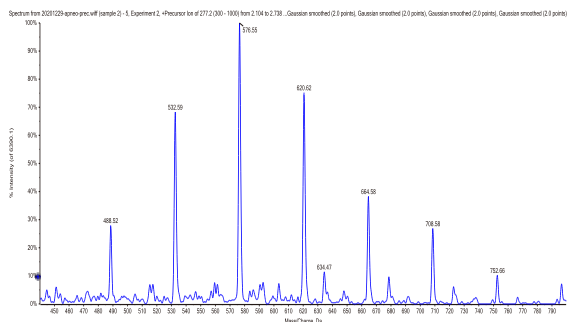


图4. OPEOs化合物母离子扫描结果图，提取子离子 $m/z$  277.2

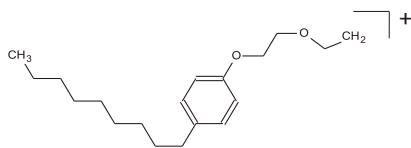


图5. NPEOs碎片 $C_{19}H_{31}O_2$ 结构式， $m/z$  291.2

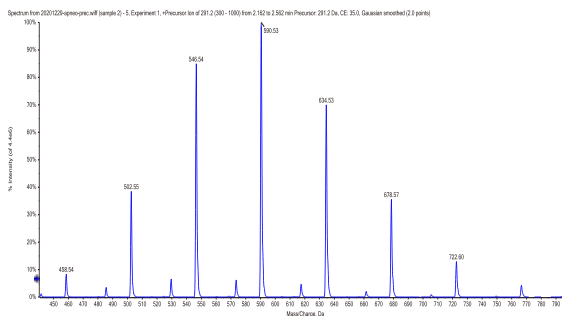


图6. NPEOs化合物母离子扫描结果图，提取子离子 $m/z$  291.2

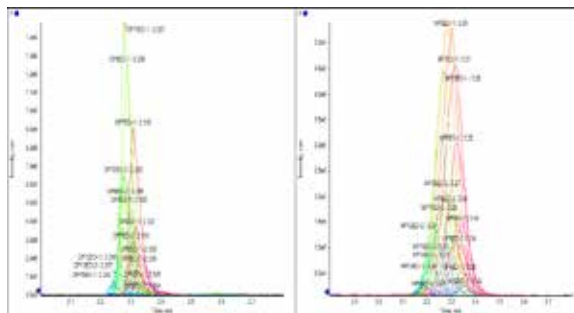


图7. OPEOs和NPEOs的提取离子流图

### 3.3. 方法线性

该方法中，OPEOs和NPEOs的线性关系良好，相关系数 $R$ 均大于0.995，保证了不同浓度样品的定量准确性。

### 3.5. 试剂样本前处理回收率和重复性

称取1.0g的试样，采用超声萃取的前处理方式，分别添加三个浓度水平，每水平6个平行样，按照仪器条件进行测定。结果表明，不同基质分析方法的回收率为84-112%，相对标准偏差RSD为1.3-4.3%，说明该方法通用性强，完全可以满足日常水性涂料和纺织品中的OPEOs和NPEOs检测的要求。

RUO-MKT-02-12869-ZH-A

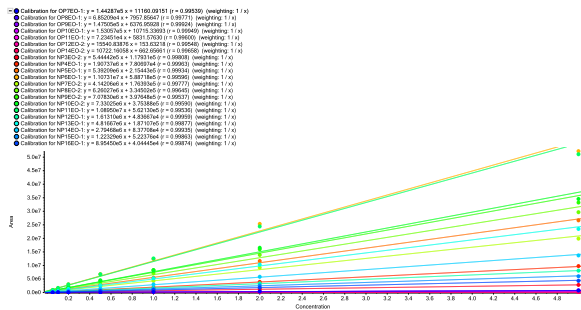


图8. OPEOs和NPEOs的线性结果图

### 3.6. 实际样品的测定

采用本方法对市场采购的涂料和纺织品进行检测，结果如表3所示：

表3. 不同涂料和纺织品的检测结果

编号	样品名	OPEOs(mg/kg)	NPEOs(mg/kg)
1	高级环保乳胶漆	-	70.5
2	苯丙乳液	11.2	59.1
3	PU制品	-	114.3
4	天然纤维	-	95.9

## 4 结论

本文采用SCIEX液相色谱串联三重四极杆质谱系统，建立了涂料和纺织品中的烷基聚氧乙烯醚的LC-MS/MS检测方法；一针进样，7分钟完成了烷基酚聚氧乙烯醚（OPEOs）和壬基酚聚氧乙烯醚（NPEOs）的测定；本实验验证了实际样品在三个浓度范围的添加回收率，结果均在84-112%，相对标准偏差为1.3-4.3%。该方法快速、准确、全面的完成了涂料和纺织品中的烷基聚氧乙烯醚的测定。

SCIEX液相色谱串联质谱系统优良的仪器性能，保证了实验的高灵敏度、高稳定性和数据的高准确性。

## 参考文献

- [1] GB/T 31414-2015 水性涂料 表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚[S].北京：中国标准出版社，2015.
- [2] 王爱霞，陈妍，黄银波，等. 内墙涂料中烷基酚聚氧乙烯醚的高效液相色谱-质谱测定[J].分析测试学报,2015,34(5): 564-569.
- [3] 温裕云，欧延，洪小燕，等. 皮革及纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的液相色谱-质谱测定 [J].分析测试学报,2010,29(2):189-193.

RUO-MKT-02-12869-ZH-A



## Triple Quad™ 4500在橡胶塞3种硫化剂检测中的应用

### Detection of Three Vulcanizing Agents in Rubber Plug by Triple Quad™ 4500

陈西<sup>1</sup>、程海燕<sup>1</sup>、李立军<sup>1</sup>、郭立海<sup>1</sup>、王刚<sup>2</sup>

Chen Xi<sup>1</sup>、Chen Haiyan<sup>1</sup>、Li Lijun<sup>1</sup>、Guo Lihai<sup>1</sup>、Wang Gang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SCIEX亚太应用支持中心，上海；<sup>2</sup> 四川省食品药品检验检测院

**Key words:** Rubber Plug, Vulcanizing Agent, PBP, PAP, POP, LC-MS/MS, MRM

#### 背景

药品与包装容器的相容性涉及产品安全，一直为药品监管部门高度关注，也是药品研发及生产企业亟待了解并进行研究的内容。橡胶因其良好的化学稳定性、弹性、热稳定性和阻隔性，常用于制作各种注射液及注射用混悬液包装的胶塞。为了保证胶塞的良好性能，常添加多种橡胶助剂，如抗氧化剂、硫化剂、硫化促进剂、活性剂等，但在一定程度上增加了胶塞与药品的相容性风险<sup>[1]</sup>。目前药用胶塞使用的硫化剂有硫磺、含硫化合物和树脂类<sup>[2]</sup>。树脂类硫化剂常用品种是苯酚甲醛树脂，如叔丁基苯酚甲醛树脂和叔辛基苯酚甲醛树脂等。实际生产过程中，该类硫化剂中可能有未反应的单体苯酚残留，胶塞在与药品接触时，此类单体可能迁移出来，从而影响药品的安全性和有效性。据报道，此类叔丁基苯酚有中等毒性，对皮肤、粘膜、眼睛有刺激性<sup>[3]</sup>，对水生生物有毒，可能对水体环境产生长期不良影响。

本文结合橡胶塞生产实际情况，建立了三种常用的苯酚甲醛树脂类硫化剂的单体苯酚：4-叔丁基苯酚（PBP）、4-叔戊基苯酚（PAP）和4-叔辛基苯酚（POP）的LC-MS/MS定量方法（图1），并应用于实际样品的测定。该方法在SCIEX ExionLC™和Triple Quad™ 4500质谱系统基础上建

立，灵敏度高、分析时间短、重复性好，定量下限可达fg级别，可以为橡胶塞中硫化剂的监测提供参考。

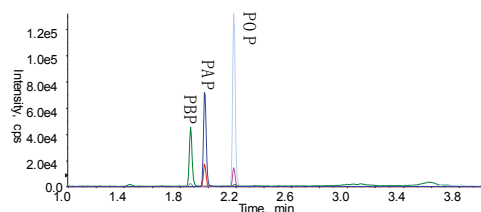


图1. 3种硫化剂单体典型色谱图。

#### 仪器设备



图2. SCIEX ExionLC™液相系统 + Triple Quad™ 4500质谱系统

RUO-MKT-02-8850-ZH-A



## 实验方法

### 液相条件:

色谱柱: Phenomenex Kinetex C18, 2.6 μm, 3.0 mm × 50 mm;

流动相: A 相: 0.01% 氨水

B 相: 甲醇 - 乙腈 (1:1)

流速: 0.5 mL/min;

柱温: 40 °C;

进样量: 5 μL;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.00	90	10
1.50	5	95
3.00	5	95
3.10	90	10
5.00	90	10

### 质谱方法

离子源: ESI 源, 负离子模式

气帘气 CUR: 35 psi      碰撞气 CAD: 8

IS 电压: -4500 V      源温度 TEM: 450 °C

雾化气 GS1: 35 psi      辅助加热气 GS2: 65 psi

表1. 三种待测物离子对信息。

化合物名称	母离子	子离子	DP	CE
PBP	149.0	133.0	-80	-30
		93.0	-80	-50
PAP	163.0	133.0	-75	-39
		117.0	-75	-62
POP	205.0	133.0	-95	-32
		117.0	-95	-80

RUO-MKT-02-8850-ZH-A

### 样品前处理

橡胶塞, 剪碎, 混匀, 取直径不大于 50 mm 的橡胶塞颗粒 0.5g, 精密称定, 至于 15 mL 离心管中, 加入纯水(或乙醇) 5 mL, 置 37 °C 烘箱, 72 h 后取出, 用 0.22 μm 微孔过滤膜过滤, 取续滤液进样测定<sup>[4]</sup>。

## 试验结果

### 定量下限及线性范围

用纯乙醇逐级稀释硫化剂混合标准工作溶液至 0.03, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10.0, 30.0, 100.0 ng/mL 分别进样分析, 以峰面积对浓度做线性回归, 权重系数: 1/x。各待测物检测限为 0.03 ng/mL, 定量限为 0.1 ng/mL (图 4); 在 0.1-100 ng/mL 范围内线性相关系数均大于 0.9996 (图 3)。

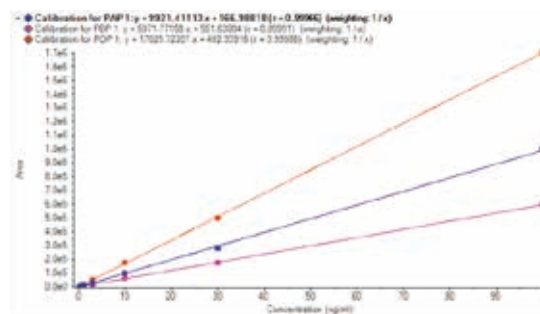


图3. 三种待测物的标准曲线和相关系数。

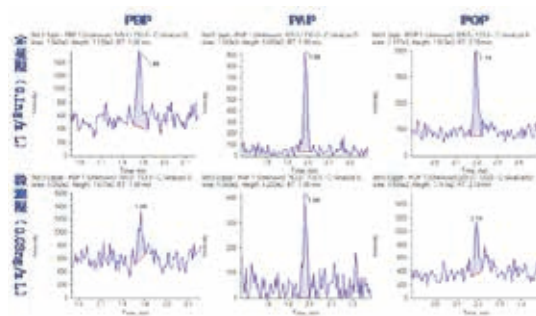


图4. 待测物检出限 (0.03 ng/mL) 及定量限 (0.1 ng/mL) 色谱图。



### 加标回收

取 2、3、4 号样品乙醇提取液混合，作为空白，加标浓度为 2、20 和 100 ng/mL，平行制备四份，进行测试，考察方法可靠性。结果见表 2。三种待测物的三个不同浓度样品的平均回收率在 91.0-99.1% 之间，平行样品的 RSD% 在 0.64-2.93 % 之间，回收率和 RSD % 均满足测试要求。

表2. 三种待测物低、中、高三个浓度加标回收率结果 (n=4)。

Compound	2 ng/mL		20 ng/mL		100 ng/mL	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
PBP	99.1	2.43	93.1	1.53	97.5	1.64
PAP	96.8	2.93	94.4	1.60	98.2	0.64
POP	91.0	2.37	96.4	2.42	98.4	1.18

### 重复性

用纯乙醇逐级稀释混合标准工作溶液至 0.3, 3.0, 30.0 ng/mL，分别连续进样 6 针，考察方法重复性，结果见表 3。

表3. 待测物在3个不同浓度的重复性结果 (RSD%, n=6)。

Sample	PBP	PAP	POP
0.3 ng/mL	3.82	3.19	3.97
3 ng/mL	1.74	1.67	1.84
30 ng/mL	0.89	0.87	0.98

### 样品测试

分别取四种不同来源橡胶塞，按上述前处理方法进行处理，检测结果见表 4，谱图结果见图 5。

### 总结

1. 本文使用 SCIEX Triple Quad™ 4500 建立了 LC-MS/MS 方法测定药用胶塞中 3 种硫化剂单体的含量。结果表明，该

表4. 四种不同橡胶塞样品的检测结果 (ng/g)。

Sample	PBP	PAP	POP
水 -1	5.59	0.80	9.20
水 -2	5.54	2.15	7.68
水 -3	5.09	2.39	6.85
水 -4	2.24	0.73	7.32
乙醇 -1	8.76	3.97	5695.80*
乙醇 -2	8.16	8.05	67.15
乙醇 -3	5.09	8.21	14.63
乙醇 -4	8.23	5.85	152.64

\* 乙醇提取的 1 号样品，由于浓度太大，用乙醇稀释 20 倍后进样测定。

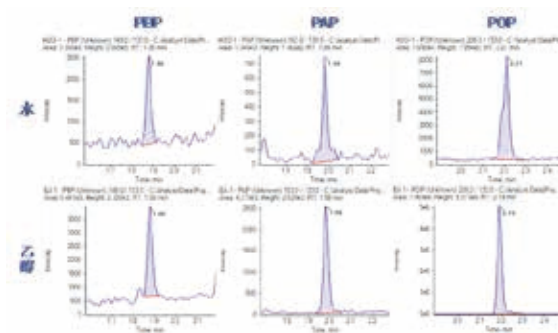


图5. 样品测试结果典型图谱 (样品1)。

方法的灵敏度高，无明显基质干扰；在 0.1-100 ng/mL 的极宽范围内有良好的线性关系，相关系数大于 0.9996。低、中、高浓度加标回收率以及重复性均良好。

- 从测试结果来看，四种样品均不同程度含有三种硫化剂单体，其中 1 号胶塞含量最高；三种单体中 4-叔辛基苯酚 (POP) 在 1 号胶塞的乙醇提取液中检出量最高，达 5695.80 ng/g。
- 从两种提取介质的提取浓度比较可以看出，三种化合物均在极性较弱的乙醇中更容易迁移。



## 参考文献

1. Corredor C, Tomasella FP, Young J. Drug interactions with potential rubber closure extractables. Identification of thiol-disulfide exchange reaction products of captopril and thiurams [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(1): 43-48
2. 李立根, 张毅兰. 药用胶塞及其与药品的相容性简述[J]. 中国医药工业杂志 2015, 46(12)
3. 李立根, 吴莹, 张毅兰. 药用胶塞硫化剂对叔辛基苯酚甲醛树脂中对叔辛基苯酚的测定[J]. 中国医药工业杂志 2016, 47(5)
4. GB/T 16886.12-2005 医疗器械生物学评价

RUO-MKT-02-8850-ZH-A





# SCIEX Triple Quad™ 4500 系统对四种对苯二胺类化合物及6ppd-醌的测定

## Identification and Quantitation of Four P-phenylenediamines Compounds and 6ppd-quinone by SCIEX Triple Quad™ 4500 System

刘蓉<sup>1</sup>, 黄毅<sup>2</sup>, 孙小杰<sup>1</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>  
Liu Rong<sup>1</sup>, Huang Yi<sup>2</sup>, Sun Xiaojie<sup>1</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

SCIEX Application Support Center, China<sup>1</sup>  
National Research Center for Geoanalysis<sup>2</sup>

**关键词:** 对苯二胺, 6ppd-醌, Triple Quad™ 4500

### 引言

对苯二胺 (P-Phenylenediamines, PPDs) 及其相关化学品已广泛应用于轮胎、皮带、软管和电缆等生产行业, 它们被认为是一组非常有效的化学抗氧化剂、抗弯曲开裂剂, 为保护橡胶及其产品免受热降解、分解提供了卓越的能力<sup>[1]</sup>。由于橡胶制品的广泛使用, PPDs已在自然环境中存在几十年, 经过臭氧氧化产生PPD-醌。据报道, PPD-醌水中的半衰期至少是PPD的五倍, 对水生生物有强烈毒性, 95 ng/L就可使幼年大马哈鱼死亡<sup>[2]</sup>。目前对苯二胺及其代谢物的常用检测方法有GC-MS法和HPLC法, 这两种方法的检出限较高, 假阳性干扰严重。本实验采用SCIEX Triple Quad™系统, 建立4种对苯二胺化合物和6ppd-醌检测方法, 具有简单、灵敏度高、准确性好等优点, 为公众和政府监管机构监管和检测这种新出现的环境污染物提供了有价值的手段。

### 本方法具有以下特点:

- 1、灵敏度高: 4种对苯二胺类及6ppd-醌化合物的定量限在0.01-0.5 µg/L。
- 2、定量功能优越: 拥有出色的系统重现性和稳定性, 线性各浓度点准确度均在80-120 %之间, 且r均大于0.996, 线性相关性良好, 定量准确。

### 实验方法

#### 1. 液相条件

液相: SCIEX Exion LC™系统

分析柱及流动相条件: T3 (3.0 × 100 mm, 1.8 µm);

流速: 0.4 mL/min;

流动相A: 水 (0.1%甲酸); B: 甲醇, 梯度见表1。

柱温: 40 °C;

梯度洗脱条件:

RUO-MKT-02-10608-ZH-A



表1. 流动相洗脱程序

时间 (min)	A %	B %
0	50	50
1	50	50
3	5	95
6	5	95
6.1	50	50
8	50	50

## 2. 质谱条件

SCIEX Triple Quad™ 4500系统

离子源: ESI +

离子源参数:

雾化气GS1: 50 psi

气帘气: 35psi

辅助加热气GS2: 65 psi

IS电压: 5000 V

源温度TEM: 550 °C

碰撞气CAD: 8

## 3. 实验结果

### 3.1 4种对苯二胺类化合物及6ppd-醌的典型色谱图 (见图1)

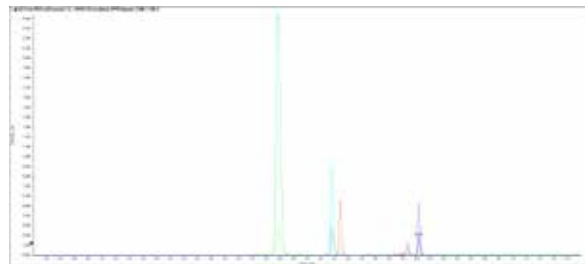


图1. 4种对苯二胺类化合物及6ppd-醌的典型色谱图

### 3.2 标准曲线 (见图2)

采用空白溶剂加标, 配制系列标准曲线, 5种化合物线性关系良好, 见图2。

表2. 4种对苯二胺类化合物及6ppd-醌的质谱参数

化合物名称	英文名称	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	4.5	299.1	256.1	100	28
			299.1	241.1	100	40
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	3.6	261.1	184.1	40	50
			261.1	183.1	40	50
N,N'-二苯基对苯二胺	N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	5.5	269.2	184	80	32
			269.2	106.8	80	57
6PPD-醌	6PPD-Quinone	5.6	227.1	93	40	49
			227.1	107.1	40	54
N-环己基-N'-苯基-1,4-苯二胺	N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4-benzenediamine	4.3	267.1	184.1	68	34
			267.1	92.9	68	44

RUO-MKT-02-10608-ZH-A

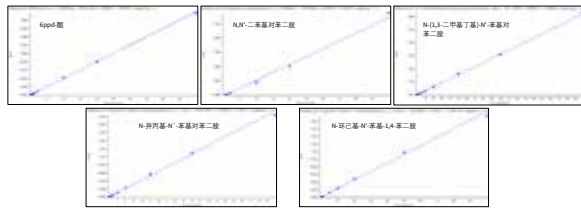


图2. 4种对苯二胺类化合物及6ppd-醌的线性关系曲线

### 3.3 重复性结果

针对本方法中涉及的5种化合物，在0.5, 10, 50  $\mu\text{g/L}$ 三个浓度点的重复性试验，所有化合物峰面积的相对标准偏差RSD在0.61-2.48之间，方法及仪器的稳定性良好。

### 总结

本文采用高效液相色谱串联三重四极杆质谱建立了4种对苯二胺类及6ppd-醌的LC-MS/MS定量方法。该方法的灵敏度高，定量限可达到0.02  $\mu\text{g/L}$  ~0.5  $\mu\text{g/L}$ ，满足日常检测限量需求；各化合物均具有良好线性关系；方法重现性好。

### 参考文献

- [1] Hu D , Cai Z , Wu P , et al. New Evidence of Rubber-Derived Quinones in Water, Air, and Soil[J]. Environmental Science And Technology, 2022, 56(7):4142-4150. DOI:10.1021/acs.est.1c07376.
- [2] Wang W , Cao G , Zhang J , et al. Beyond Substituted p-Phenylenediamine Antioxidants: Prevalence of Their Quinone Derivatives in PM2.5[J]. Environmental Science & Technology: ES&T, 2022.

RUO-MKT-02-10608-ZH-A

# SCIEX Now™支持网络

## 一站式满足您所有的支持需求

### 产品和数据安全

合规性服务提升您的信心，帮助您保护数据安全，确保数据完整性，以及数据管理系统的溯源性。

### 新手上路

我们将帮助您在SCIEX Now 学习中心在线注册，邀请您在SCIEX Now 学习中心注册学习，并向您发送欢迎电子邮件。



### 实验室增强服务

SCIEX实验室增强服务计划，为您的实验室提供整体服务解决方案，以提高工作效率并减少系统停机时间。

### SCIEX Now 学习中心

优质的内容，个性化的学习方式 - 使用全新的科学记忆方式设计的课程。

### 自我学习资源

我们的知识库和社区，将帮助您提升科学知识水平，并从SCIEX专家或者同行那里找到您所需要的答案。

### 全工作流程技术支持

只要您在实验过程中，遇到困难挑战，SCIEX 支持团队都会帮助您高效地解决问题，实现科学目标。

**立即开始成功之路：** [sciex.com.cn/support](https://sciex.com.cn/support)

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-15913-A



### SCIEX中国

北京分公司  
上海公司及中国区应用支持中心  
广州办公室  
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

北京市朝阳区酒仙桥中路24号院1号楼5层  
上海市长宁区福泉北路518号1座502室  
广州国际生物岛星岛环北路1号B2栋501、502单元

电话：010-5808-1388  
电话：021-2419-7201  
电话：020-8842-4017  
官网：[sciex.com.cn](https://sciex.com.cn)

传真：010-5808-1390  
传真：021-2419-7333

官方微信：SCIEX-China