

气相色谱-质谱联用分析中适用载气的研究

赵景婵, 郭治安, 梁小云, 张小辉, 康超国

(西北大学化学系, 陕西 西安 710069)

关键词: 气相色谱-质谱联用(GC-MS); 载气(carrier gas); 保留因子(retention factor); 分离度(resolution)
中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2006)06-0660-01 栏目类别: 技术与应用

在气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析中,除氦气外,迄今尚未见到有用其他气体作载气的报道。本实验对氢气替换氦气作为气相色谱-质谱联用仪的载气情况进行了考察。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP 6890 气相色谱仪, HP 5973 台式质谱仪, HP-5 色谱柱(30 m × 0.25 mm i. d. 5 μm)。

混合样品: 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、环己烷、叔丁醇、苯、二甲苯、硝基苯、苯胺、邻二硝基苯、苯酚、萘、乙酸苯酯、二甲亚砜、溴代丁烷、苯乙酮、吡啶、甲醛、乙腈、异戊二烯(西安化学试剂厂)均为分析纯。

供试液制备: 移取液体试剂各 1 mL, 固体试剂 0.2 g, 超声混合均匀保存于容量瓶中备用。

1.2 分析条件

GC 条件: 柱前压范围为 4.8 ~ 17.2 kPa, 汽化室温度为 250 °C, 载气为氦气或氢气; 柱温程序: 40 °C (6 min) → 15 °C/min → 240 °C (10 min), 分流比为 150:1。

MS 条件: 传输杆温度 250 °C; 质谱分辨率 800; 电子轰击电离源(EI)温度 230 °C; 电子轰击能量 70 eV; 四极杆温度 150 °C; 倍增器电压 1.6 kV; Scan 全扫描方式, 质量扫描范围 10 ~ 400 u, 无溶剂延时。

1.3 实验操作

用氦气或氢气作载气, 在恒压条件下改变柱前压分别为 4.8, 7.6, 11.0, 14.5, 17.2 kPa。混合样品每次进样 0.1 μL, 邻二硝基苯单独进样 0.1 μL, 记录分析数据。

2 结果与讨论

2.1 载气替换对峰宽以及分离度的影响

选取色谱图中保留时间最接近的正壬烷和邻二甲苯, 采用恒压模式, 分别在不同压力下比较其半峰宽(W_b)和分离度(R_s)。结果表明, 在相同条件下用氢气作载气, 正壬烷和邻二甲苯的峰形窄, 分离度高。正壬烷的分离情况见表 1。

表 1 正壬烷在不同载气及压力下峰宽及分离度的比较

p/kPa	W_b/min		R_s	
	He	H ₂	He	H ₂
4.8	0.062	0.038	3.007	8.905
7.6	0.065	0.037	3.000	9.398
11.0	0.061	0.039	3.238	7.137
14.5	0.066	0.039	5.059	10.02
17.2	0.067	0.043	2.993	10.09

2.2 载气替换对保留因子及保留时间的影响

选择压力为 11.0 kPa, 在不同的载气条件下比较各物质

的保留因子 k , 结果显示, 氢气作载气时, 保留时间短的组分其 k 值基本不变, 而二甲苯等的 k 值显著增大(见图 1)。

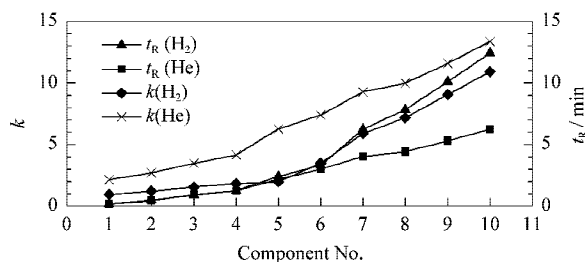


图 1 相同压力、不同载气条件下各物质保留因子及保留时间的比较

1. 戊烷; 2. 己烷; 3. 苯; 4. 庚烷; 5. 甲苯; 6. 辛烷; 7. 二甲苯; 8. 壬烷; 9. 苯胺; 10. 硝基苯。

2.3 载气替换对质谱峰的影响

对用氦气和氢气作载气条件下混合物中各物质的质谱图(图略)进行分析对比发现, 除硝基类化合物外, 其他化合物在不同载气下的质谱图几乎完全相同, 说明这些物质不受载气性质的影响。硝基类化合物在用氢气作载气时其质谱图与标准质谱图有较大差异, 分析原因可能是在氢气载送样品(如硝基苯)的过程中, 对其进行了部分还原, 导致最终质谱图为硝基苯和苯胺两种纯物质质谱裂解碎片的叠加。故对硝基类化合物的定性检测不宜用氢气作载气。

2.4 氢气作载气时硝基苯色谱图拖尾现象分析

氢气作载气时硝基苯、邻二硝基苯的色谱图出现拖尾现象, 并且在色谱图的不同部位其质谱峰图也不相同。分析原因可能是由氢气的还原作用引起, 生成了新的物质, 使得色谱柱对各物质保留作用有差异以及检测器对该物质的响应均发生了变化; 其次拖尾现象是含有孤对电子物质的特性。从硝基苯和苯胺的质谱图中也可看出, 硝基苯的碎片丰度逐渐减少甚至消失, 苯胺的碎片丰度增大, 一直到成为最强峰, 说明硝基苯在被载送的过程中被氢气部分还原为苯胺。

3 结论

氢气作载气时, 样品出峰快, 分析时间短, 经济成本低, 具有一定的实用性。氢气与氦气相比分子扩散项大, 而传质阻力项小, 在范氏方程中总的效果是柱效得到提高, 因而对非氧化性化合物的 GC-MS 分析, 氢气是理想的载气; 虽然用氢气作载气对氧化性物质(如硝基化合物)的分析有一定的影响, 却为催化氢化以及催化剂的研究提供了新的途径: 将待研究的催化剂装入 GC 进样口衬管, 用氢气作载气载送样品, 使样品在进样口衬管内进行氢化反应。这种装置便于更换条件, 实现在线监测。

收稿日期 2005-12-30

第一作者: 赵景婵, 女, 副教授。

通讯联系人: 郭治安, 男, 副研究员, Tel (029) 88303845, E-mail: guozhianzhao@126.com。

基金项目: 陕西省教委基金(03JK075)和陕西省自然科学基金(2005B018)资助项目。