Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

直接分析法和离子淌度TOF MS在环境分析中的适用性研究

Michael McCullagh and Ramesh Rao
沃特世公司（英国曼彻斯特）

应用优势

- 将直接分析法与离子淌度产生的正交分离相结合可拓展直接分析技术的适用范围。
- 无需采用色谱法即可实现与基质干扰物的分离。
- 常规质量测量误差<2 ppm，极大地提高了元素分配组成的正确性和结构解析数据的可靠性。
- 利用离子淌度技术分离同分异构体，并且达到淌度分离后可生成相应的单个MS谱图和MS/MS谱图。
- CO_2作为迁移室气体能够提高离子淌度分离度。

沃特世解决方案

SYNAPT® G2-S质谱仪

High Definition Mass Spectrometry™（HDMS™）

StepWave™离子传输设备

DriftScope™淌度软件

关键词

离子淌度，直接分析，同分异构，
精确质量数

简介

自第一台市售离子淌度质谱仪（SYNAPT HDMS，沃特世公司）面世以来，人们对离子淌度分离的关注持续升温，该质谱仪以行波方式进行离子淌度分离（IMS）。随着技术的进步，Waters® SYNAPT G2-S引进了改良的检测系统，从而提高了离子淌度分离度，改善了检测灵敏度（StepWave）。各方面技术的不断进步使得分析化学家们可以利用离子淌度光谱法结合质谱法来应对他们所面临的分析难题。

本应用纪要对直接分析法（DA）结合IMS/MS的应用进行了研究，其中目标样品以直接注入的方式进样并展示出了IMS的优势。离子淌度可与多种直接分析技术相结合，例如ASAP、DART和DESI，以通过运用离子淌度技术实现分离。

DA/IMS/MS可以快速筛查已知农药，且样品制备过程十分简单。淌度分离中融合了精确质量数测量<1 ppm（高分离度模式）的特异性，同时还具有获取淌度分离分析物的MS/MS结构解析数据的能力。本文中，我们诠释了如何利用淌度分离将四种具有相同额定质量数的农药进行分离；以及如何利用分子形状进行淌度分离。此外，以CO_2作为淌度迁移室气体提高淌度分离能力[1]。

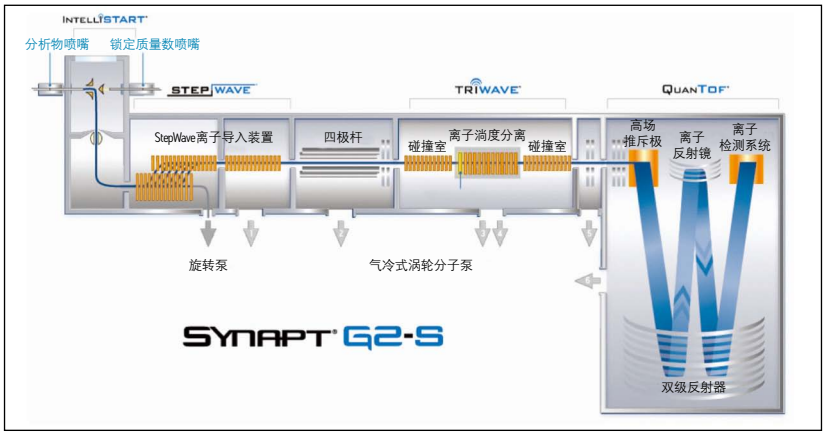

图1. SYNAPT G2-S示意图。

实验

MS条件

MS系统：	SYNAPT G2-S
电离模式：	ESI+
毛细管电压和	设置不同电压
锥孔电压：	以获取最佳信号
脱溶剂气温度：	200 ˚C
参比质量数：	亮氨酸脑啡肽，
	$[M+H]^+$ = 556.2771
采集范围：	50-1200 m/z
采集速率：	1谱图秒
碰撞能量范围：	15-25 eV
分辨率：	18000 FWHM（分辨模式）
波速：	550 m/s
脉冲高度：	40 V
直接分析法：	5 µL/min注射速率
分析物：	己唑醇、氯唑磷、除线磷和三唑磷

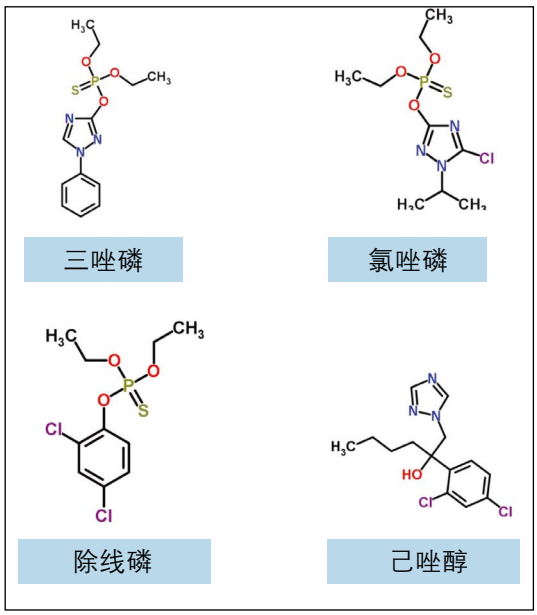

图2. 采用直接分析法和IMS分析的农药结构式。

结果与讨论

采用直接分析法结合IMS/MS和IMS/MS/MS对目标农药分析物的结构进行了分析，如图2所示。这些农药具有相同的平均质量数和电荷态，但元素组成不同，因此分子形状也不相同。农药均直接注入进行分析。淌度色谱图显示了己唑醇、氯唑磷、除线磷和三唑磷的漂移时间，以N_2作为迁移室气体，如图3所示。

这些数据说明即使不采用色谱法，利用离子淌度提供的峰容量以及介于1.84和2.11 ms之间的不同到达时间，也可以将这些组分进行部分分离。

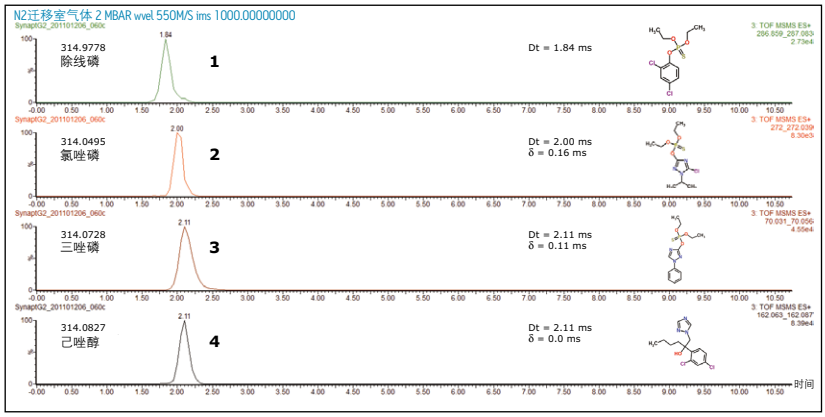

图3. 使用氮气作为迁移室气体时农药分析物的到达时间的淌度色谱图。

在执行IMS时，离子分离在行波离子淌度（TWIM）漂移管中进行，分离结果由电荷态、质量数、形状、迁移室气体极化率以及离子与中性气体分子间的相互作用决定。在本应用资料中，迁移室气体极化率的增加提高了TWIM的分离能力。这一点在图4中进行了展示，其中的淌度色谱图显示了选择以CO_2作为迁移室气体时被测农药的漂移时间。到达时间在3.24和4.05 ms之间变化。所用离子淌度迁移室气体之间的物理性质对比见表1。按照公式（Rs=1.18 (ta-tb) /W0.5,a+W0.5,b）计算的色谱峰分离度对比如表2所示。使用CO_2作为迁移室气体时，色谱峰1和2之间的分离度略有降低，但在其它所有情况下，色谱峰分离度明显增高。将农药以混合物的形式注入，可使用DriftScope观察到检测出峰的组分，并显示各种农药在以CO_2作为迁移室气体时其漂移时间与*m/z*的对比结果，如图5所示。对于己唑醇和三唑磷，观察到钠离子加合物并且实现了淌度分离。加合物的生成难以避免，特别是在基质存在的情况下。然而，可以利用离子淌度作进一步的可靠鉴别，即根据所形成加合物的漂移时间进行再次鉴别。

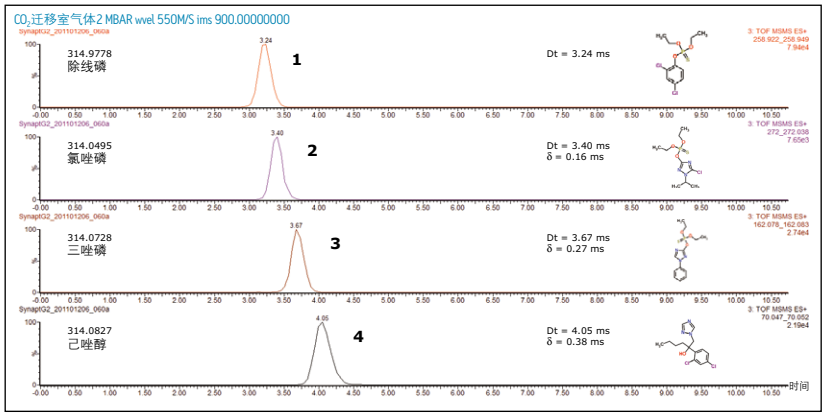

图4. 使用CO_2作为迁移室气体时农药分析物的到达时间的淌度色谱图。

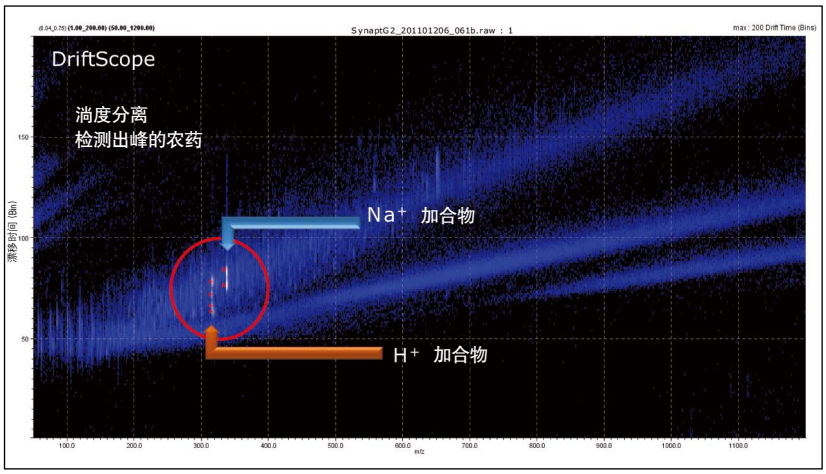

图5. 在DriftScope中检测出峰的农药，显示了目标农药的到达时间与m/z的对比结果。CO_2为迁移室气体。

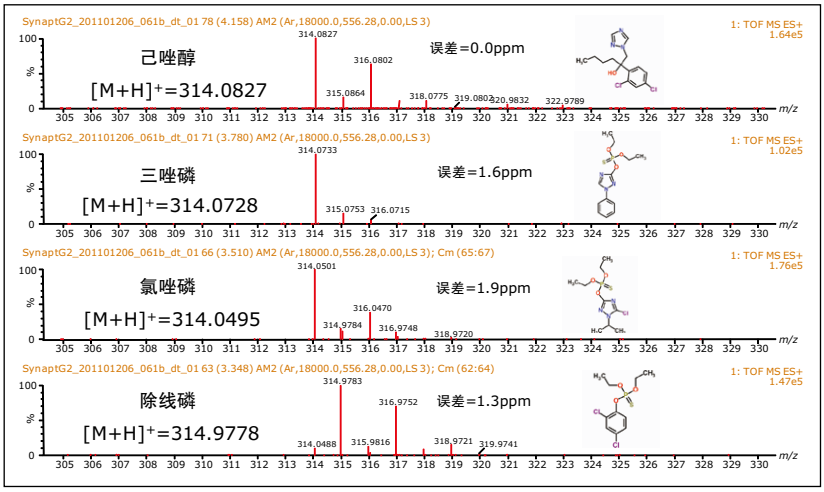

图6. 利用DriftScope提取的淌度色谱图（如图5所示）所生成的单组分精确质量数谱图。

利用离子淌度技术产生的峰容量可获得各个单一组分的精确质量数谱图；因此，可以将这些组分与背景离子完全分离，如图6所示。从使用DriftScope提取的淌度色谱图中生成单一组分的精确质量数谱图。精确质量数测量误差<2 ppm，根据已知的C、H、N、O、P、S和Cl元素给出化合物组成的可能性。图中显示了$[M+H]^+$物质的精确质量数，以及生成的精确质量数谱图和得出的质量数测量误差。在任何情况下，基于元素组成计算工具中的精确质量数和同位素模式，各目标农药被正确识别为最可能的分析物。

如图1中SYNAPT G2-S示意图所示，在离子淌度T-Wave前后具有标记为“碰撞室1”和“碰撞室2”的两个区域。碰撞能量可作用于其中任何一个区域。实现淌度分离之后，碰撞能量梯度被施加于碰撞室2区域。如此，以混合溶液形式注入的所有农药便获得了单组分MS/MS谱图。除线磷、三唑磷、己唑醇和氯唑磷的单个特征性MS/MS谱图分别示于图7至图10中。进行MS/MS分析时，利用四极杆技术的选择性在选择的质量数范围内得到间隔为1 Da的单位质量数分辨率。若无淌度分离，采用直接分析法无法获得被测农药的单组分MS/MS谱图。所有四种农药通过常规进样将产生包含四种分析物在内的MS/MS子离子谱图。在这种情况下，四极杆的分离能力选择了*m/z* 314，仅此质量数离子发生淌度分离，使得所示四种农药实现淌度分离，接着各种物质进行碎片解离。质量数测量误差小于3 ppm，质量数准确度良好。因此，由淌度分离的物质生成了碎片离子，并且具有相同的漂移时间。如图3和4所示，选择独特的质量数碎片离子用以说明四种农药各自的漂移时间。本方法进一步确证了应用IMS/MS时，以N_2作为迁移室气体可实现对尚未分离的农药进行识别。

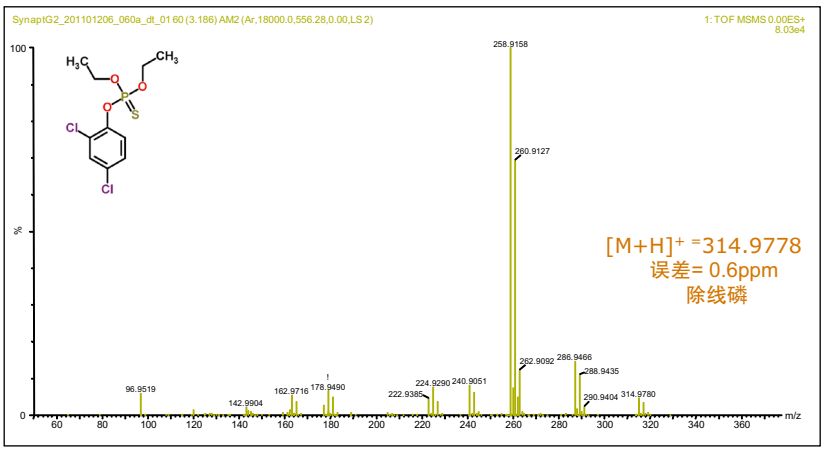

图7. 如图2所示的农药混合物经IMS进样分析后生成的除线磷单组分精确质量数MS/MS谱图。

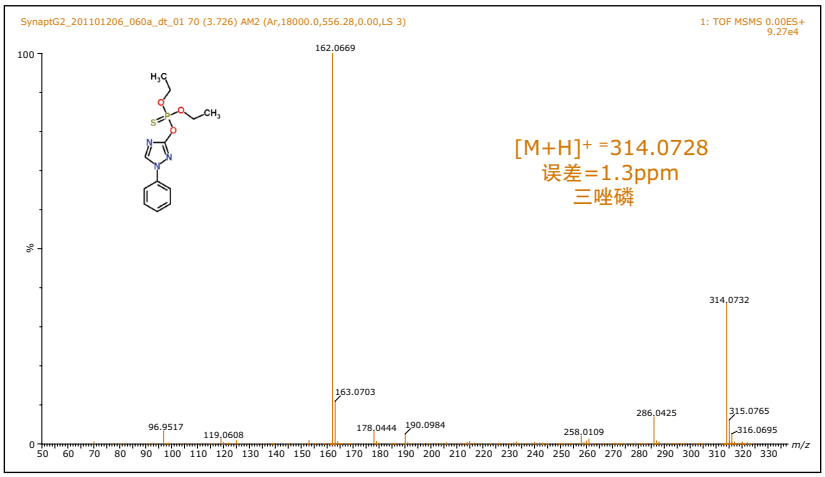

图8. 如图2所示的农药混合物经IMS进样分析后生成的三唑磷单组分精确质量数MS/MS谱图。

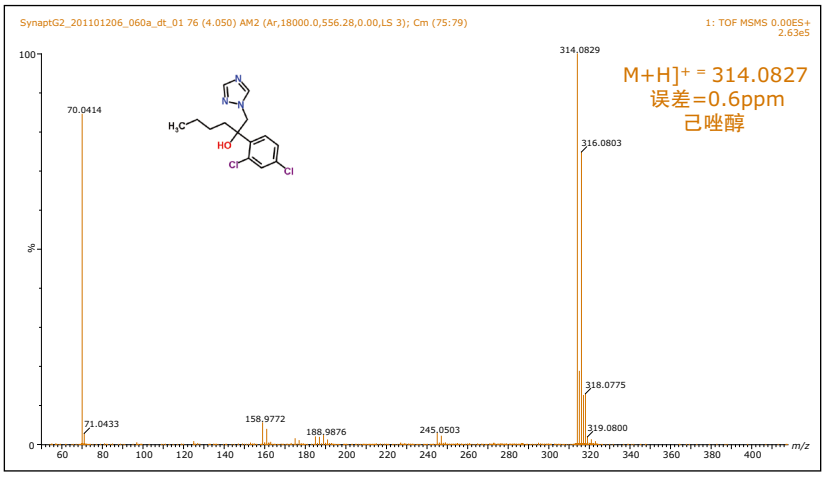

图9. 如图2所示的农药混合物经IMS进样分析后生成的己唑醇单组分精确质量数MS/MS谱图。

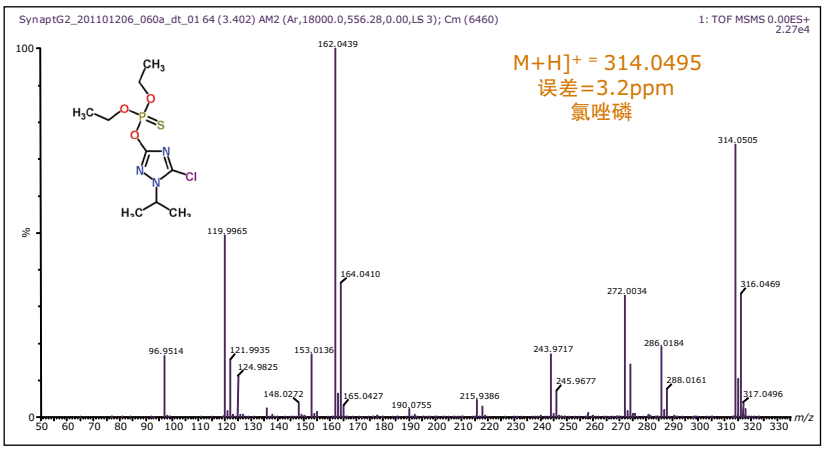

图10. 如图2所示的农药混合物经IMS进样分析后生成的氯唑磷单组分精确质量数MS/MS谱图。

离子淌度光谱法为快速分析、气相、离子分离提供了另外的途径，具有更高的离子解析水平和分析特异性。利用SYNAPT G2-S对四种农药进行DA/IMS/MS/MS分析。结果表明即使无色谱分离存在，HDMS也可以对分析物进行具有特异性的明确鉴别。我们将采用UPLC/IMS/MS对复杂基质中的农药筛查做进一步研究，以便更深入地阐释利用IMS提高峰容量的优势。

淌度迁移室气体	质量数	极化率 (10e-24 cm3)
氮气N_2	28.0123	1.7403
二氧化碳	44.0098	2.9110

表1. 所用离子淌度迁移室气体的物理性质对比。

迁移室气	峰分离度					
	1+2	2+3	3+4	1+3	1+4	2+4
CO_2	0.47	0.82	0.95	1.24	1.99	1.10
N_2	0.61	0.37	0	0.89	0.99	0.42

表2. 以氮气和二氧化碳作为迁移室气体时，采用直接分析法分析四种同量异位的农药所得的峰分离度对比。

结论

- 采用直接分析法进样对具有相同平均质量数的农药进行淌度分离，证明离子淌度色谱可达到分离目的。
- 在本应用资料中，对T-Wave IMS分析所用的迁移室气体N_2和CO_2生成的数据进行了对比，结果显示CO_2可提高淌度分离。
- 进行农药研究时，从所发生的淌度分离可生成单组分MS谱图。
- 结果显示质量测量误差小于2 ppm。
- 从被分析农药的淌度分离中生成了特征性单组分MS/MS谱图。
- 当前的研究确保了对农药筛查应用中利用UPLC/IMS/MS提高峰容量的进一步研究。
- 本应用资料阐释了离子淌度如何结合直接分析技术来提高峰容量。

参考文献

1. Eberlin MN, Lali PM, Nachtigall FM, Riccio MF, de Sa GF, Daroda RJ, de Souza V, Campuzano I, Souza G HMF.4 Improving Ion Mobility Separation By Increasing Drift-Gas Polarizability. Waters Technical Note No. 720003201EN, 2009.
2. Asbury GR, Hill HH. Using Different Drift Gases To Change Separation Factors® in Ion Mobility Spectrometry. Anal. Chem. 2000; 72: 580.

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters、SYNAPT和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。StepWave、DriftScope、T-Wave、High Definition Mass Spectrometry和HDMS是沃特世公司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

©2012 年沃特世公司。印制于中国

2012年10月 720004465ZH AG-PDF

沃特斯中国有限公司
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 6555
成都：028 - 6554 5999
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com