

未知物化学成分检测方法研究

左 洋 李秀杰 万 蕾 杨耀东 刘占捷

(北京卫星制造厂,北京 100094)

文 摘 综合运用了红外光谱、气相色谱-质谱、能谱、X射线衍射、离子化-飞行时间质谱等检测方法对一种未知物的化学成分进行解析,并详细介绍了试验过程和定性、定量分析结果,最后归纳了各种检测方法在未知物化学成分鉴定中的用途。未知物的鉴定过程一般从红外光谱分析微观官能团分析入手,借助色谱分离、提纯技术,然后采用X射线衍射、能谱、质谱等技术进行定性和定量分析。

关键词 未知物,红外光谱,气相色谱质谱联用,能谱,X射线衍射,离子化-飞行时间质谱

中图分类号:V416.8

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.020

Detection Method on Chemical Composition of Unknown Component

ZUO Yang LI Xiujie WAN Lei YANG Yaodong LIU Zhanjie

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100094)

Abstract With the detection technology of IR, GC-MS, EDS, XRD and TOF-MS, the identification of the unknown substance was successfully obtained. This article introduced the test process in the laboratory, qualitative and quantitative analysis of the results. Finally the various test methods for identification of unknown material chemical composition were summarized. Generally the analysis of unknown component starts from the analysis of the microscopic functional group by means of infrared spectroscopy, and then with the help of chromatographic separation and purification technology, finally qualitative and quantitative analysis can be summarized by the X-ray diffraction, spectroscopy, mass spectrometry and other techniques.

Key words Unknown component, IR, GC-MS, EDS, XRD, TOF-MS

0 引言

未知物剖析方法是指采取不同的物理、化学提纯与分离技术,将未知物各组分进行分离并进行纯化,然后采取不同的仪器设备进行分析,鉴定其成分和含量的方法。未知物化学成分的定性和定量分析在航天新材料的研发、生产过程控制、生产工艺的优化与改进上有重要作用。随着空间环境新材料的发展以及应用需求的加大,新材料及复杂未知物的成分和结构判定具有重要作用。

红外光谱法(IR)是鉴别化合物和确定物质分子结构的常用手段之一,根据光谱中吸收峰的位置和形状来推断未知物结构,依据特征峰的强度来测定混合物中各种组分的含量,红外光谱法能够分析出物质的化学键和官能团,但其对经测试者经验要求较高,需

要结合其他手段进一步解析。色谱包括气相色谱、液相色谱等多种方法,采取不同的流动相对物质进行分离。气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)指气相色谱仪和质谱仪的在线联用技术,用于混合物的快速分离与定性,其中的气相色谱作为质谱的特殊进样器,利用它对混合物的强有力的分离能力,使混合物分离成各个单一组分后按时间顺序依次进入质谱离子源,样品被离子化后进入质量分析器进行分离分析,最后检测器检测,获得各组分的质谱图以便确定结构。离子化-飞行时间质谱(TOF-MS)利用激光照射样品与基质形成的共结晶薄膜,基质从激光中吸收能量传递给分子,而电离过程中将质子转移到分子或从分子得到质子,而使分子电离的过程,从而对未知物各组分进行分离和解析。色谱分析能够缩小未知物质的查找范

收稿日期:2016-04-05

作者简介:左洋,1985年出生,硕士,工程师,主要从事胶黏剂、涂料的研发和测试工作。E-mail:zuoyangsky@163.com

围,为色谱-质谱联用分析定性的准确性提供了方向。扫描电镜(SEM)利用电子和物质的相互作用,可以获取被测样品本身的各种物理、化学性质的信息,如形貌、组成、晶体结构、电子结构等。它选用不同的信息检测器,使选择检测得以实现。如对二次电子、背散射电子的采集,可得到有关物质微观形貌的信息,对X射线的采集,可得到化学元素的信息。扫描电镜-能谱分析方法(SEM-EDS)就是利用不同元素X射线光子特征能量不同这一特点进行材料微区成分元素种类和含量分析,只能分析未知物局部表层的组成元素。X射线衍射(XRD)通过对材料进行X射线衍射,分析其衍射图谱,获得材料的成分、内部原子或分子的结构或形态等信息的研究手段。根据未知物的外观和功能特性,对未知物的结构特性及其关键组成进行分析和预判,为材料鉴定工作提供借鉴和参考价值。XRD只能对物质表层进行分析,但无法进行可视化选区。在实际工作中,单用一种方法往往难以得出明确的结论,需要综合利用多种检测方法联合解析,相互说明,互为佐证^[1-6]。本文采用了红外光谱、溶解试验、气相色谱质谱联用技术、离子化-飞行时间质谱、X射线衍射等多种分析手段,进行未知物的鉴定和评价工作。

1 试验

未知物为白色,具有芳香气味的黏稠状液体。综合运用傅里叶红外光谱法、溶解试验、X射线衍射法、气相色谱法、离子化-飞行时间质谱多种分析手段,进行未知物的组成分析。

1.1 傅里叶红外光谱试验

傅里叶红外光谱的测试采用Perkin Elmer-Frontier中红外光谱仪进行测试,测试采用ATR(衰减全反射的模式)进行测试,分辨率为4个波数,扫描范围在400~4 000 cm^{-1} 。

1.2 溶解试验

选取了水、甲醇、乙醇、二甲苯、四氢呋喃、二甲基亚砩等常见溶剂进行溶解试验。

1.3 能谱试验

采用了Oxford IE350能谱仪对未知物的不同区域进行能谱分析,加速电压为20 kV。

1.4 XRD 试验

采用DMAX-RB型X射线衍射分析仪进行测试,测试参数为:铜靶Ka射线,石墨单色器滤波,特征波长 $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$,电压60 kV,电流100 mA,扫描步长 0.02° ,衍射角 $2\theta < 142^\circ$ 。

1.5 气相色谱-质谱联用试验

采用安捷伦公司生产的7890A-5975C气相质谱联用仪进行分析,程序由室温升至 50°C ,保持2 min,在 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下升至 280°C ,并保持5 min,气化室温度设定为 300°C ,检测器温度设定为 300°C 。

1.6 离子化-飞行时间质谱试验

采用ABI 4800plus MALDI-TOF,选用MS reflector方法模式,样品溶液与DHB基质溶液以1:1(体积比)混合, $0.5 \mu\text{L}$ 混合溶液沉积在MALDI质谱的靶上,自然干燥,置于质谱仪器的离子源中进行质谱分析。每个质谱图为30次激光脉冲扫描累加图。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱分析

图1为未知物红外光谱图,结合谱图中特征峰和指纹区的吸收峰分布情况,此未知物红外光谱测试结果分析如下:样品在 3443 、 2956 、 2929 、 2874 cm^{-1} 波数吸收很强,表明此物质中含有 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 基团。样品在 1729 cm^{-1} 波数有较强吸收峰,表明此物质中可能含有内酯 $\text{C}=\text{O}$ 或 $-\text{O}-$ 或聚合物中含有氧元素。样品在 1160 cm^{-1} 出现吸收,表明试样中可能含有 $\text{Si}-\text{O}$ 键,样品在 1600 cm^{-1} 波数有弱的 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰。

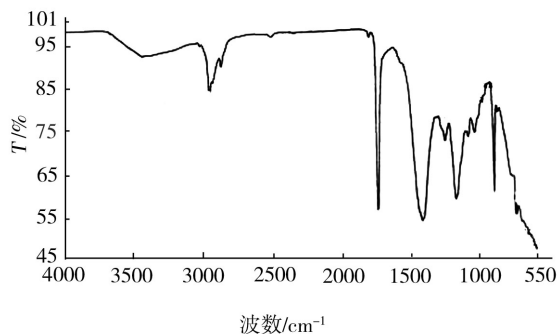


图1 未知物红外光谱图

Fig.1 IR Spectra of unknown substances

2.2 溶解试验分析

根据光谱解析结果,分别选取了水、甲醇、乙醇、二甲苯、四氢呋喃、二甲基亚砩等溶剂,进行未知物在不同溶剂下的溶解试验。表1为未知物在不同溶剂中的溶解情况,试验结果表明该物质在水中呈现半透明、较均一的溶液,说明其在水中的溶解性和分散性较好。

表1 未知物在不同溶剂中的溶解情况

Tab.1 Solution of unknown substances in different solvents

溶剂	未知物溶解情况
水	半透明,较均一
甲醇	半透明,不均一
乙醇	半透明,不均一
二甲苯	不透明,不均一
四氢呋喃	不透明,不均一
二甲基亚砩	不透明,不均一

2.3 能谱分析

为了进一步判断未知物中各成分的组成,选择未知物的不同区域进行能谱试验。图 2 为未知物的能谱图,结果表明未知物表面出现较大面积小分子团聚现象,图 3 为能谱分析得到的元素谱图,表 3 为未知物的能谱成分分析结果,结合两者数据可以看出未知物谱图 1 的区域中含有一定比例的 C、O、Na、Mg、Al、Si 等元素,未知物中添加了一定量的 SiO₂ 或者 TiO₂ 颗粒,这些无机小分子粒子在未知物表面出现了一定程度的团聚现象。

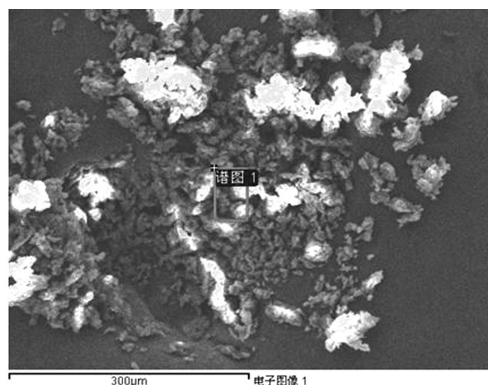


图 2 未知物的能谱图

Fig.2 Energy spectrum of unknown substances

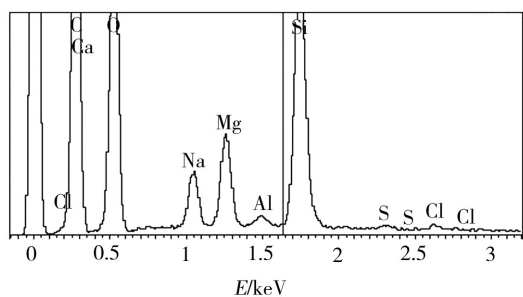


图 3 未知物的能谱分析得到的元素谱图

Fig.3 Element spectrum of unknown substances obtained from EDS

表 2 未知物的能谱成分分析结果

Tab.2 Composition analysis results of unknown substances obtained from EDS wt%

C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca
45.38	41.45	2.00	2.39	0.18	5.58	0.07	0.10	2.85

2.4 XRD 分析

图 4 为未知物的 XRD 谱图,根据晶面数据和衍射峰的强度,并结合 XRD 谱图数据库,可以判断出未知物中含有 CaCO₃、TiO₂、MgCO₃、Na₂Si₂O₅ 化合物,其晶面参数见表 3,结合能谱分析数据可以判断该未知物中团聚的颗粒为 TiO₂。

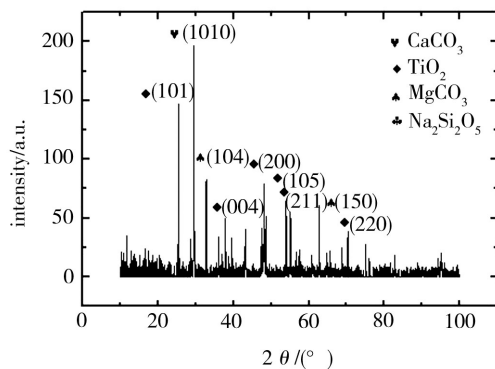


图 4 未知物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD spectrum of the unknown substances

表 3 未知物中化合物的晶面参数

Tab.3 Crystal plane parameters of compound

in unknown substances

化合物	晶面参数
CaCO ₃	(1010)
TiO ₂	(101), (004), (200), (105), (211), (220)
MgCO ₃	(104)
Na ₂ Si ₂ O ₅	(150)

2.5 气相色谱-质谱联用分析

根据气相色谱-质谱测试结果,图 5~图 7 分别为 1-丁醇、甲醇和水气相色谱-质谱图,可以明显看到水、1-丁醇(C₄H₁₀O)、甲醇(CH₃O)的吸收峰,结合前面红外光谱图,由此可以断定未知物中包含 1-丁醇、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲醇和水。

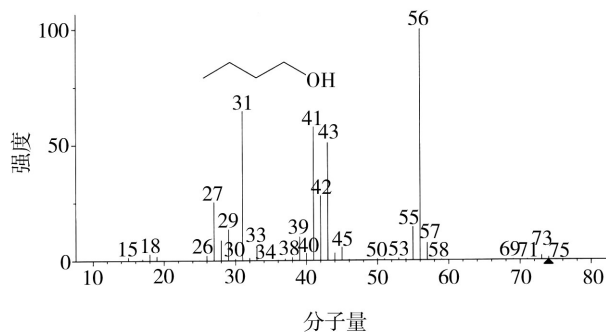


图 5 1-丁醇气相色谱图

Fig.5 Gas chromatogram spectrum of 1-butanol

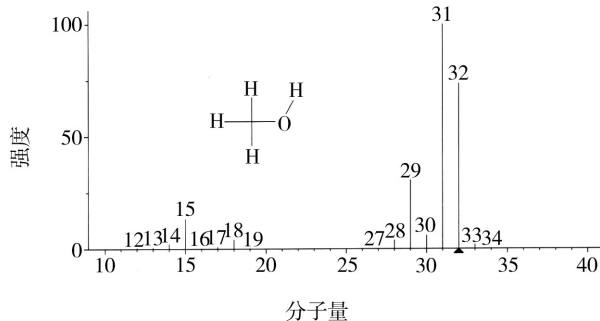


图 6 甲醇气相色谱图

Fig.6 Gas chromatogram spectrum of methanol

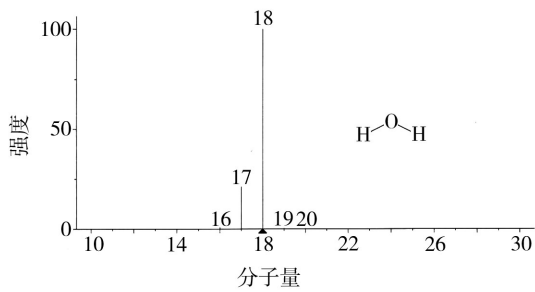


图7 水气相色谱图

Fig.7 Gas chromatogram spectrum of water

2.6 离子化-飞行时间质谱分析

根据以上未知物的试验数据中的官能团、化学键分析、色谱图谱,以2,5-二羟基苯甲酸(DHB)为电离酸,进行了未知物的离子化-飞行时间质谱试验,见图8。DHB辅助基质对未知物的电离效果较好,剔除溶剂产生相关的干扰峰后,在分子量为272.9842位置出现过硫酸钾($K_2S_2O_8$)的离子化产物。

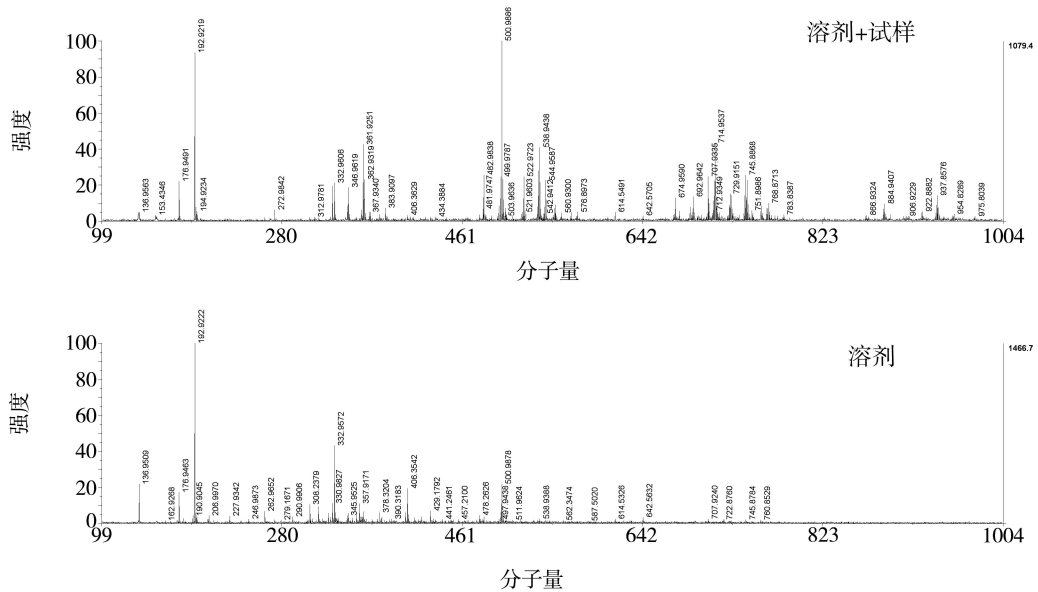


图8 未知物离子化-飞行时间质谱图

Fig.8 TOF-MS spectrum of unknown substances

3 结论

结合以上全部试验数据,能够得到未知物的组分信息如下:甲基丙烯酸甲酯、丁醇、过硫酸钾、水、碳酸钙、二氧化钛、碳酸镁、二硅酸钠、硅烷偶联剂参与反应后中间体产物的共混物。

未知物的鉴定过程一般先从红外光谱分析微观官能团分析入手,准确识别未知物的分子结构、官能团等特征信息,然后借助物质分离、提纯技术,采用X射线衍射、色谱、质谱等技术进行定性和定量分析。未知物的鉴定过程一般需要使用以上多种测试方法,层层递进,综合解析。傅里叶红外光谱法(IR)能够进行未知物分子及基团的结构分析;X射线衍射法(XRD)能够进行元素价态和晶体结构分析;能谱分析法(EDS)能够对物质的近表面进行化学元素的可视化选区分析;气相-质谱联用法(GC-MS)可以用于混合物的快速分离与定性;离子化-飞行时间质谱(TOF-MS)将质子转移到分子或从分子得到质子,而使分子电离,进而对未知物各组分进行分离和解析。

随着分析仪器的分辨率、线性范围等参数不断改善,以及新型分析技术和仪器的出现,未知物化学成分检测技术能够发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 王敬尊,等.复杂样品的综合分析剖析技术概论[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] JOERI K, et al. A first step towards identification of tannin-derived black carbon: Conventional pyrolysis (Py-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (Py-GC-MS) of charred condensed tannins[J]. Journal of Organic Geochemistry, 2012, 47: 99-108.
- [3] TOM E, et al. Reverse engineering of polymeric multilayers using AFM-based nanoscale IR spectroscopy and thermal analysis[J]. Spectroscopy Europe, 2012, 24(3): 18-21.
- [4] 丛浦珠,苏克曼.质谱分析[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [5] 魏福祥.现代仪器分析技术及应用[M].北京:中国石化出版社,2015.
- [6] 程静,周明强,胡光辉.光谱技术在未知物剖析上的应用[J].光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 337-338