

在单位质量分辨质谱仪上通过准确质量确定化合物的元素组成

李 斌 技术工程师
北京绿绵科技有限公司

1

四极杆质谱定性过程中的问题

气质联用中NIST谱库定性时常碰到的问题？

匹配率低： 准确性无把握

色谱分不开： 无法作匹配

同系物： 匹配率相似

大量的未知物谱库中没有

NIST库无法用于CI源检索

准确质量测定??



LC/MS定性的难题？

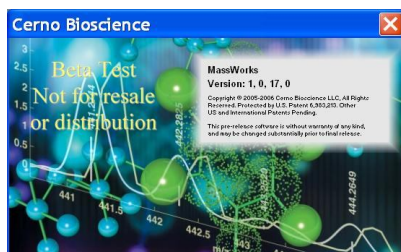
没有标准谱库

只能得到整数质量

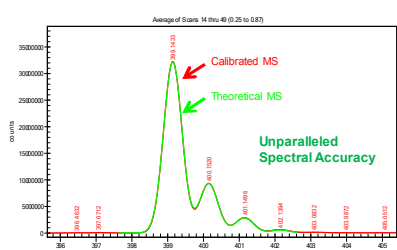
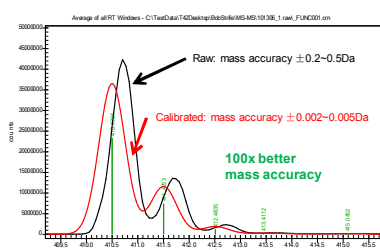
难以解析得到的质谱图

2

MassWorks软件校正测定准确质量



- 新颖的质谱校正法：同时校正质量轴和质谱峰形
- 低分辨级质谱可测定至0.00x Da
- 同位素峰准确鉴别分子式



3

1) 四极杆LC/MS上化合物准确质量和元素组成的确定

液相：X-LC 3000 UHPLC

质谱：expression CMS

ESI电离模式：Positive;

电离电压：3500V;

毛细管电压：180V;

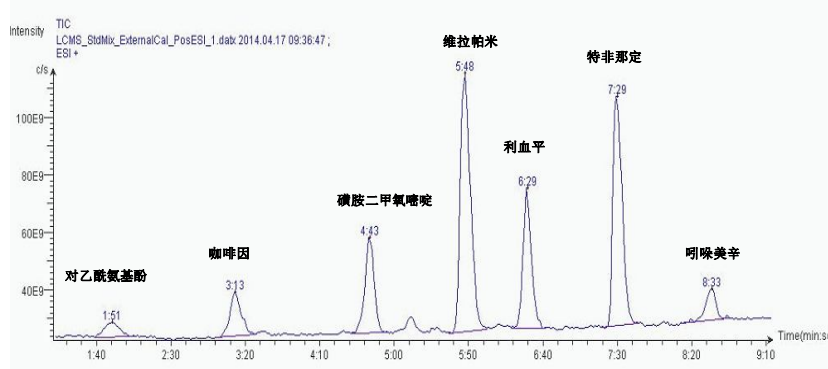
脱气温度：300℃;

毛细管温度：250℃

质谱校正标样：Agilent ESI Tune Mixture Compounds (G2421)

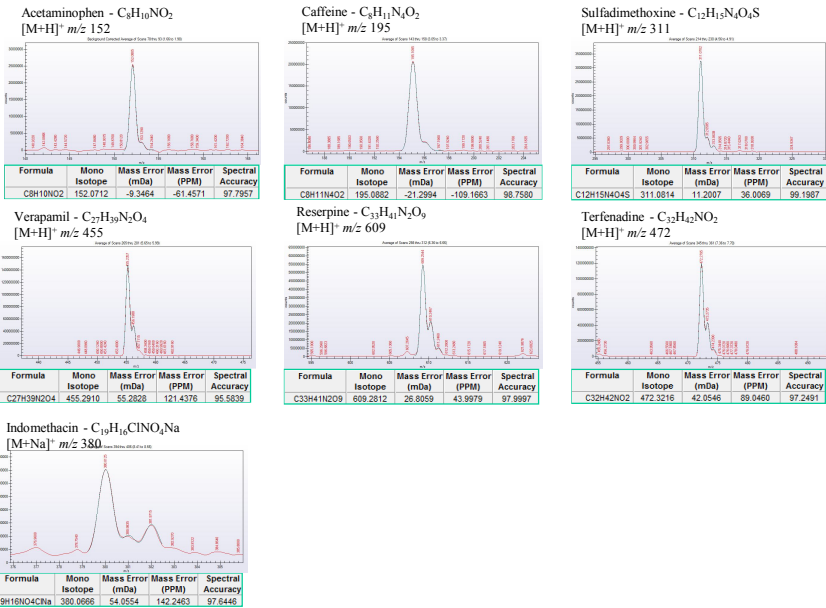
数据处理：MassWorks质谱软件

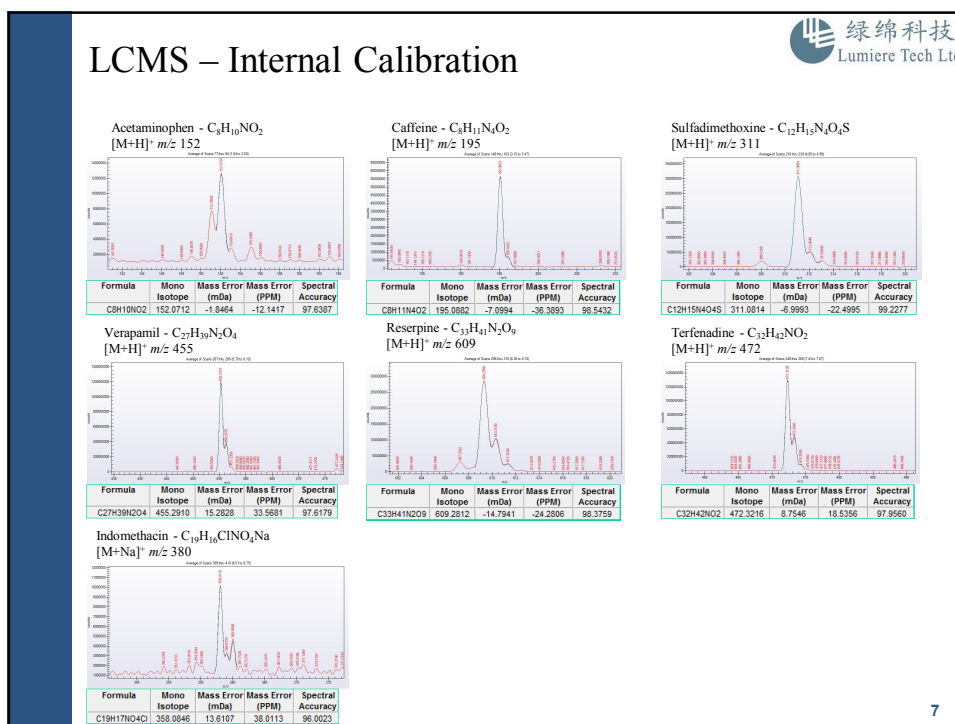
4



色谱柱: Agilent Zorbax XDB-C18 (2.1×50mm, 5μm)
流动相: A (0.1%甲酸水溶液), B (0.1%甲酸甲醇溶液);
进样量: 10μL;
流速: 0.25ml/min
梯度: 10% B (0-9min) →90% B (9-10min) →10% B (10-12min)

LCMS – External Calibration





绿绵科技
Lumiere Tech Ltd.

Compound	External Calibration (mDa)	Internal Calibration (mDa)
Acetaminophen	-9.35	-1.85
Caffeine	-21.30	-7.10
Sulfadimethoxine	11.20	-7.00
Verapamil	55.28	15.28
Reserpine	26.81	-14.79
Terfenadine	42.05	8.75
Indomethacin*	54.06	13.61

* Indomethacin detected as [M+H]⁺ in Internal Calibration and [M+Na]⁺ in External Calibration

8

实验2) 单四极杆GC/MS上共流出物的鉴定:

GC : Thermo Scientific TRACE 1310 GC

MS : Thermo TSQ8000 GC-MS/MS

色谱柱 : TG-WaxMS (60 m x 0.25 mm ID x 0.5 μm)

质谱采集模式 : profile mode (原始扫描)

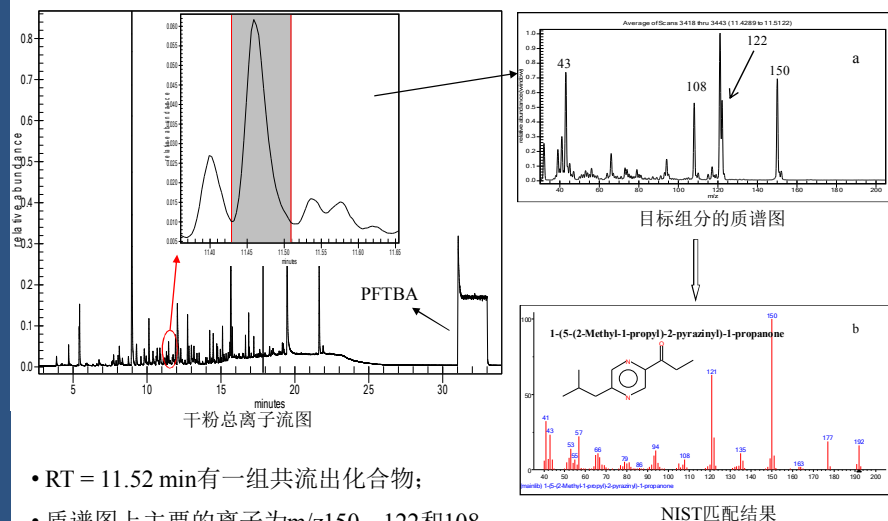
质量扫描范围 : 10 – 450 u

采集速率 : 6197 u/s

质谱校正标样 : PFTBA (30 min打开电子阀采集PFTBA; 32 min关闭)

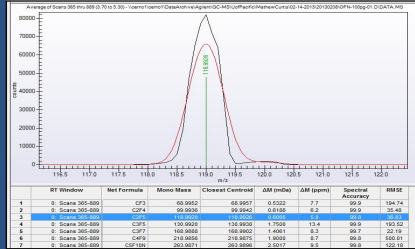
数据处理 : MassWorks质谱软件

9

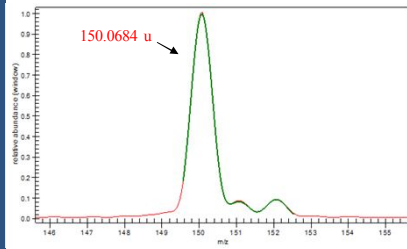


- RT = 11.52 min有一组共流出化合物;
- 质谱图上主要的离子为m/z150、122和108;
- NIST谱库结果: C₁₁H₁₆N₂O, m/z 192;
- NIST可信度偏低: 正向检索匹配仅为656, 反向检索匹配为613;

10



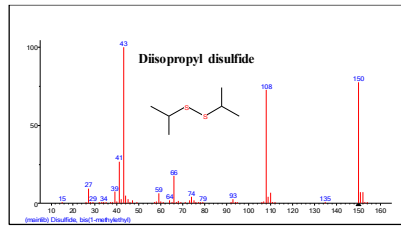
PFTBA校正质谱数据



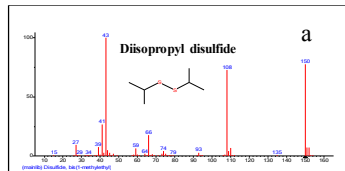
C₆H₁₄S₂的同位素匹配结果

Row	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy (%)	RMSE	DBE
1	C ₆ H ₁₄ S ₂	150.0531	15.6	103.7	96.8	10814	0
2	C ₅ H ₁₂ NO ₂ S	150.0583	10.4	69.1	96.8	30105	0.5
3	C ₃ H ₁₀ N ₄ O ₅ S	150.0577	11.7	78.1	96.7	30757	1
4	C ₄ H ₁₂ N ₃ O ₅ S	150.0696	-0.9	-5.7	96.7	30928	0.5
5	C ₆ H ₁₄ O ₂ S	150.0709	-2.2	-14.7	96.6	31307	0
6	C ₃ H ₁₂ N ₅ S	150.0808	-12.1	-80.6	96.6	31841	0.5
7	C ₃ H ₁₄ N ₂ O ₅ S	150.0821	-13.4	-89.5	96.6	31857	0
8	C ₂ H ₁₀ N ₆ S	150.0882	0.5	3.2	96.6	31914	1
9	CH ₈ N ₇ S	150.0556	13.1	87.0	96.5	32720	1.5
10	C ₃ H ₁₀ O ₅ S	150.0498	18.9	126.1	95.1	45615	5
11	C ₃ H ₈ N ₅ O ₄ S	150.0509	17.8	118.4	94.5	51153	1.5
12	CH ₆ N ₆ O ₃ S	150.0456	19.1	127.3	94.5	51261	2
13	C ₅ H ₁₀ O ₅ S	150.0523	16.4	109.5	94.4	51830	1
14	C ₂ H ₈ N ₅ O ₃ S	150.0622	6.5	43.5	94.4	51852	1.5
15	H ₆ N ₈ O ₂ S	150.0608	7.9	52.5	94.4	52154	2

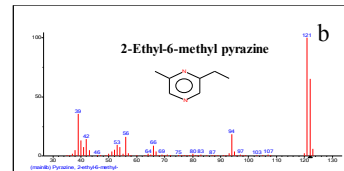
m/z 150的分子式测定结果



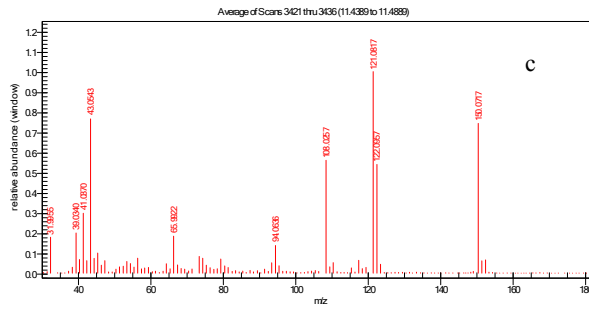
m/z 150的NIST搜索结果



m/z 150



m/z 122



Diisopropyl disulfide与2-Ethyl-6-methyl pyrazine

小 结

- 低分辨的四极杆质谱通过**MassWorks**特殊的峰形校正处理后能实现准确质量数的测定。
- 即使其质量精度无法达到高分辨TOF的水平，但是同位素峰形的谱图准确度能帮助我们准确确定分子式。