

## 使用热解-大气压气相色谱-高分辨率质谱联用法表征工业塑料

---

Rachel Sanig, Jeff Goshawk, Cristian Cojocariu, Rhys Jones, Agnieszka Kalinowska, Christoph Rethmann, Pascal Tuszewski

Waters Corporation, thyssenkrupp Presta AG

---

### 摘要

本应用纪要展示了将热解气相色谱与高分辨率质谱(HRMS)联用并结合软电离技术分析原生塑料和再生塑料的方法。通过统计技术分析采集数据可以发现塑料之间的差异。接下来，我们可以使用分子离子的精确质量数和碎片离子数据表征这些差异。

### 优势

- 样品前处理过程非常简单，只需将样品直接加入热解样品杯中即可
- 使用APGC的软电离技术可以检测分子离子，从中得出元素组成用于帮助鉴定并确认化合物
- 鉴定特有标志物，通过统计技术区分不同的样品

---

### 简介

随着欧盟实施循环塑料经济战略，人们越来越倾向于减少或重复使用塑料垃圾，这也掀起了在各种工业应用中使用再生和回收材料的热潮<sup>1</sup>。这包括开发用于塑料生产的创新材料，以提高可持续性，并改善塑料回收的经济性和

质量。为了保持这些再生材料在高性能应用中的价值，确保使用安全，相应的表征需求也就越来越高。

在聚合物研究领域，热解结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)已得到广泛使用，并逐步成为塑料等材料的主要分析技术<sup>2</sup>。然而，电子轰击(EI)电离的高能量可能导致灵敏度和选择性不足，无法进行全面表征。因此，该技术通常无法鉴定添加剂和潜在污染物。

热解-GC结合软电离高分辨率质谱(HRMS)是该领域所用的一种补充技术，有助于克服其中的一些限制。大气压气相色谱(APGC)是一种大气压化学电离技术，通过电晕放电来实现更软的电离。这项技术支持分子离子检测，有助于确认分子式以进行鉴定。APGC可以与四极杆飞行时间质谱仪(QToF MS)联用，在MS<sup>E</sup>模式下采集数据，从而同时采集低碰撞能量谱图和高碰撞能量谱图<sup>3</sup>。借助该技术，可以获得母离子和碎片离子的精确质量数信息并据此进行结构表征，最终辅助化合物鉴定<sup>4</sup>。为进一步了解原生材料与再生材料之间的差异，可以结合使用这些分析仪器采集的数据进行统计分析<sup>5</sup>。

本研究开发了一种分析原生和再生工业塑料的分析工作流程（图1）。再生塑料回收自回收塑料边角料。从使用热解-APGC与QToF MS在MS<sup>E</sup>模式下联用进行数据采集开始，通过简单的步骤即可表征这些复杂材料。根据数据库筛选采集到的数据，以发现样品中的趋势。为了解原生材料与再生材料之间的差异，我们对数据进行了统计分析。使用结构解析工具表征每个样品独有或在样品中含量升高的化学标志物。



图1.原生塑料与再生塑料的分析方法对比，以及决定差异的化学标志物测定。

## 实验

### 样品描述

使用一系列再生颗粒、原生颗粒和由PrestaAMID™制成的模制齿轮制备样品，其中PrestaAMID™含有95%的高分

子量聚酰胺(thyssenkrup Presta, 列支敦士登)。称取约0.2 mg样品, 装入带石英棉塞的不锈钢样品杯中。每个样品制备三个重复样, 并将仅盛满石英棉的样品杯用作空白样。在将样品放入自动进样器之前, 随机分配样品列表。

样品类型	再生百分比	标签
再生颗粒	0%	0% RP
再生颗粒	100%	100% RP
再生齿轮	0%	0% RG
再生齿轮	100%	100% RG

表1.样品描述和标签

## 热裂解条件

热裂解仪:	EGA/PY-3030D (FrontierLab)
接口温度:	320 °C
热裂解仪温度:	600 °C
分析类型:	单击分析

## GC条件

GC系统:	Agilent 7890
汽化室模式:	分流/不分流
分流比:	50:1

分流器流量:	50 mL/min
进样口温度:	310 °C
GC接口温度:	300 °C
色谱柱:	Rtx-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, RESTEK
色谱柱流速:	1.4 mL/min
隔垫吹扫流速:	3 mL/min
柱温箱梯度:	45 °C保持5 min, 以20 °C/min的速率升至330 °C, 最终保持18 min
GC总运行时间:	37.25 min

## 质谱条件

MS系统:	Xevo™ G2-XS QToF*
电离模式:	APGC™
电晕电流:	3 μA
采样锥孔电压:	40 V
离子源温度:	150 °C
质量范围:	<i>m/z</i> 50–1200
扫描时间:	0.2 s

锥孔气流速:	150 L/h
辅助气体流速:	350 L/h
MS <sup>E</sup> 碰撞能量:	低能量: 6 V, 高能量: 15-35 V

---

\* (使用Xevo G3 QToF时, 预期性能相当或更优)。

## 数据管理

使用Waters™ MassLynx™ 4.2软件采集数据。使用waters\_connect™平台内的UNIFI™应用程序进行数据处理和报告。所有统计分析均使用EZInfo™ 3.0进行。

---

## 结果与讨论

获得了所有样品的基峰强度(BPI)热解图, 100%再生颗粒和0%再生颗粒的BPI示例见图2。热解图展示了材料的复杂性。

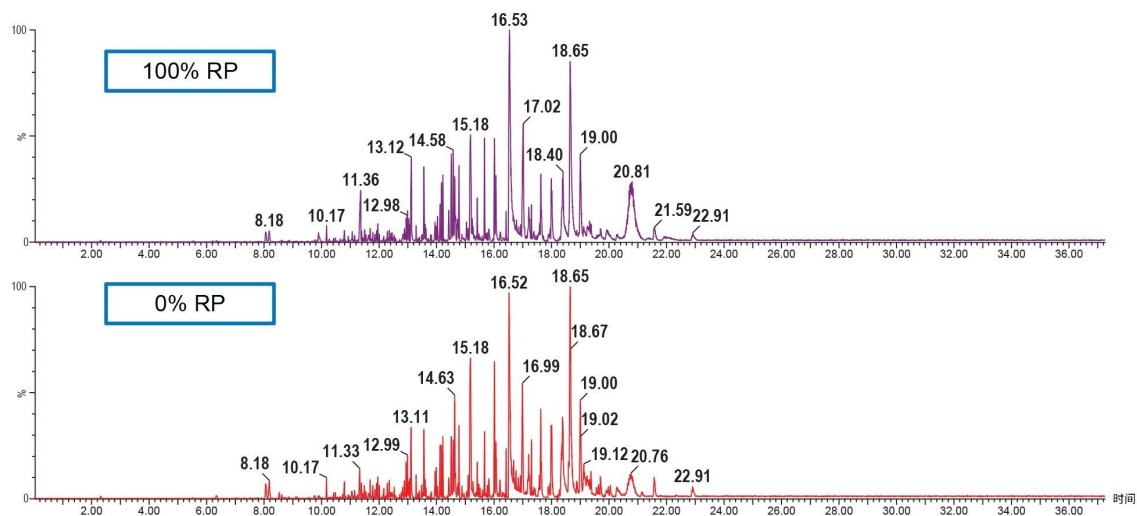


图2.由100%（上图）和0%（下图）再生颗粒的全扫描数据得到的基峰强度(BPI)热解图。

通过将.mol文件导入UNIFI应用程序创建数据库，其中包含这些聚合物类型的典型热解产物<sup>3,6</sup>。根据该数据库筛选样品以获得精确质量数匹配，以评估整个数据集的任何趋势。例如，图3显示，在0%和100%再生齿轮的每个样品中均检测到6-乙酰氨基-N-(5-氰基苯基)己酰胺。鉴于仅根据精确质量数进行了匹配，因此这是初步鉴定结果。

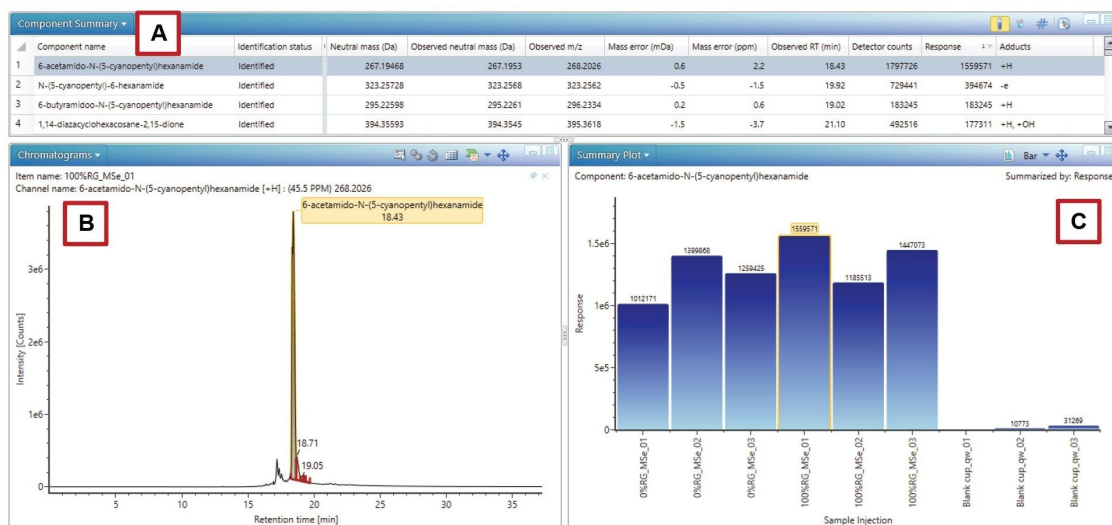


图3. UNIFI中的筛查工作流程，突出显示了6-乙酰氨基-N-(5-氰基苯基)己酰胺的结果。[A] 组分概要表。[B] 6-乙酰氨基-N-(5-氰基苯基)己酰胺的提取离子流色谱图。[C] 该化合物在所有进样中的响应趋势图。

由于热解图较为复杂，为了区分原生材料与再生材料，将数据传输至EZInfo并进行了主成分分析(PCA)。图4A在PCA得分图中显示了来自空白、0%和100%再生齿轮样品的数据。三组样品之间实现了明确分离，凸显了样品之间的差异。

为确定造成0%和100%再生齿轮之间差异的标志物，对这些样品组的数据进行正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)。生成的S-Plot如图4B所示，红色区域突出显示的标志物在其中一种样品类型中更多。选择这些标志物并将其传输回UNIFI应用程序以供进一步研究。

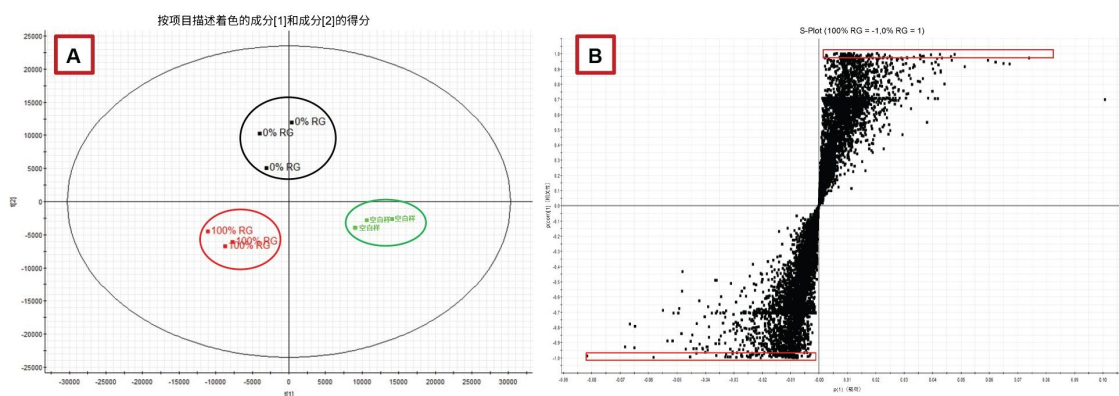


图4.[A]空白齿轮、0%和100%再生齿轮的PCA得分图，显示清晰分离。[B] OPLS-DA的S-plot，由0%与100%再生齿轮组成，表明原生（右上图）和100%再生（左下图）物质具有统计学显著性标志物。

使用UNIFI解析工具包中的发现工具研究选定的标志物<sup>7</sup>。由于热解数据是在MS<sup>E</sup>模式下（即高碰撞能量和低碰撞能量交替进行）采集的，因此母离子和碎片离子的精确质量数均可用于解析各标志物。

发现工具将元素组成测定与数据库搜索和模拟碎裂相结合。元素组成计算器可确定母离子最可能的化学式。使用i-FIT算法，根据化学式的理论同位素模式与实测谱图中同位素模式匹配的可能性对化学式进行排序。系统会自动将解释给定母离子的每种元素组成提交给ChemSpider数据库搜索，该数据库将返回给定组成的预期化合物及其结构。系统会自动将每种化合物的结构提交给模拟碎裂算法，并将理论碎片离子的 $m/z$ 值与标志物高能离子的 $m/z$ 值进行比较。图5展示了发现工具显示的已表征的标志物的信息。



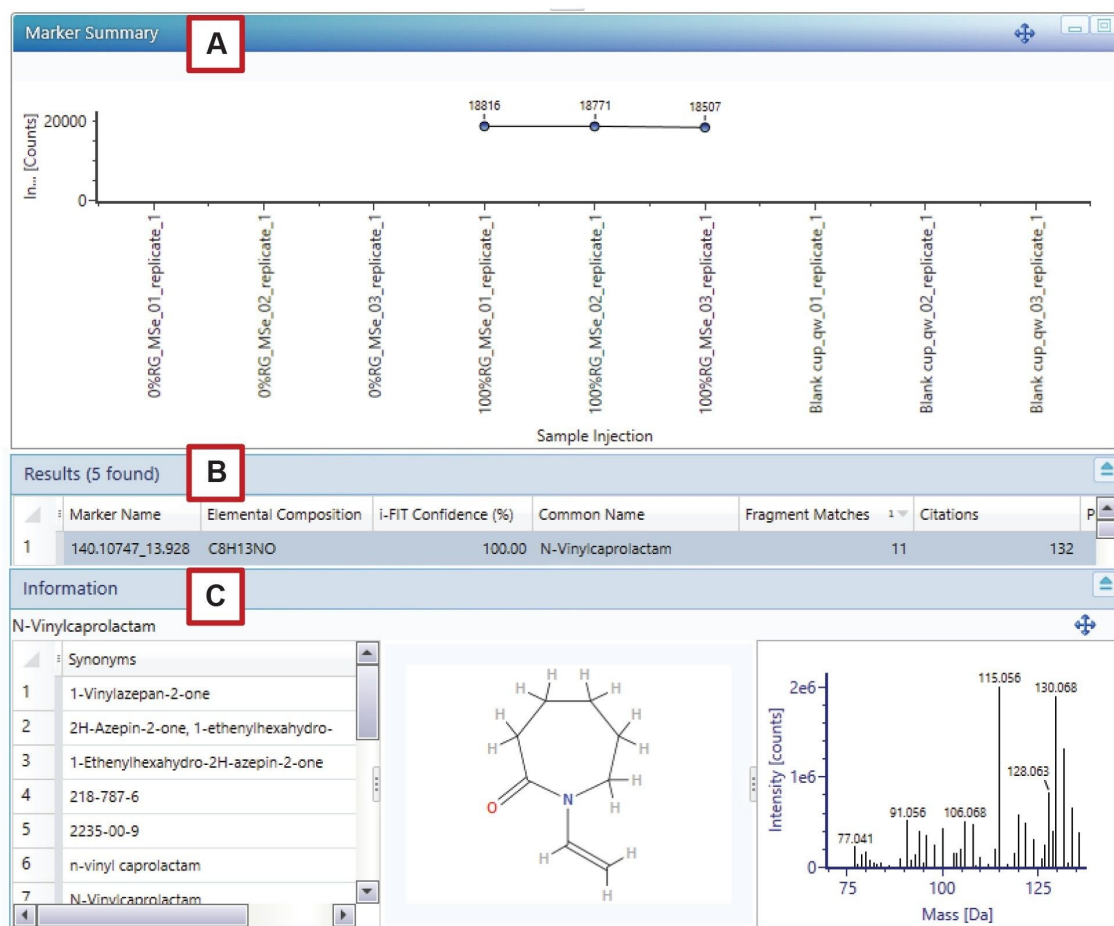


图5.在推断性鉴定100% RG样品所特有的标志物时，发现工具显示的信息如下：*N*-乙烯基己内酰胺，保留时间13.93 min，质子化 $m/z$  140.1075 ( $[C_8H_{13}NO]^+$ 质量精度0.2 ppm)。[A] 所有样品的标志物丰度（响应）。[B] 这种标志物的结果；预测的元素成分、*i*-FIT可信度、化合物的通用名称、碎片匹配数以及找到的引用数。[C] 该化合物的名称、结构和高质量谱图。

在样品中检出并使用统计数据分离的目标标志物可以以不同的可信度进行鉴定。UNIFI软件采用了完整的工作流程，虽然仍然需要使用参比标准品来全面确认鉴定结果，但可显著减轻冗杂的数据解析负担。表2显示了100%再生齿轮中一组标志物的初步鉴定结果，以及每项分配对应的置信水平（解释见下文）。

样品	<i>m/z</i>	保留时间 (min)	常用名	化学式	碎片离子匹配	i-FIT 置信度 (%)	级别
100% RG	182.1541	12.27	4-(2-吡咯烷基)-1,6-庚二烯-4-醇	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	21	83	3
100% RG	187.1452	13.54	(4-异丙基-1-哌嗪)乙酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	100	3
100% RG	140.1075	13.93	N-乙炔基己内酰胺	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO	11	100	3
100% RG	158.0959	14.16	1-萘甲胺	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N			1
100% RG	186.1467	14.55	(2R)-N2-(1-氨基乙基)-2,2,4,5(3H)-嘧啶四胺	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub>	5	100	3
100% RG	166.1586	18.39	10-十一烯腈	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	5	100	3
100% RG	256.2017	19.9	1,1-二甲基乙酯-2-[1-(环戊基氨基)丙基]胍甲酸	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3	54	2
100% RG	166.1593	19.29	1-哌啶基-1-环己烯	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	9	100	3
100% RG	156.1384	18.92	1-叔丁基-4-哌啶酮	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO	2	100	3
100% RG	224.1760	18.74	4-(1-甲基-1H-吡唑-4-基)-4-丙氧基哌啶	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	8	35	2

表2.使用发现工具对一系列100%再生齿轮特有的化学标志物进行推断性鉴定。在本例中，级别1为仅精确质量数，级别2为精确质量数和碎片离子匹配结果，而级别3为精确质量数、碎片离子匹配结果和高*i-FIT*置信度匹配结果。

确认化学组分后，即可将其添加到UNIFI的筛查数据库中，以备将来筛查分析使用。也可以合并获得的实验数据，例如碎片离子的保留时间和*m/z*值。例如，通过统计分析发现100%再生齿轮所特有的化学标志物，使用发现工具进行解析，并将其添加到数据库中。在0%和100%再生齿轮中筛选该化合物的结果如图6所示。

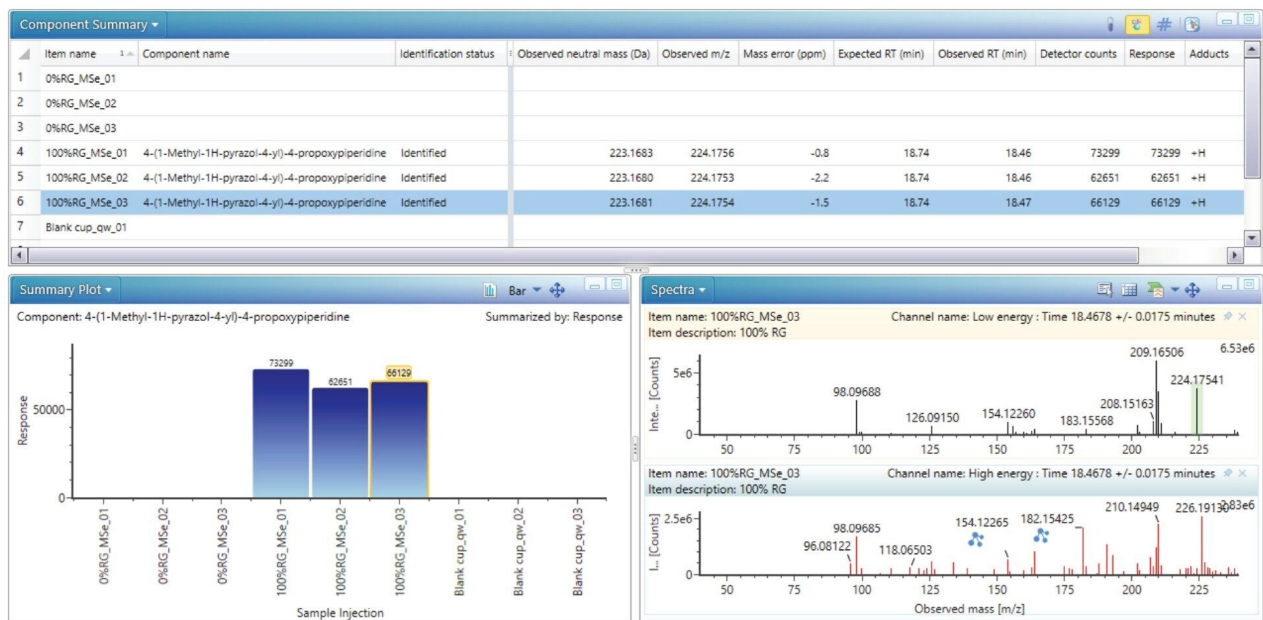


图6.将4-(1-甲基-1H-吡唑-4-基)-4-丙烯基哌啶添加到数据库后得到的筛选结果

## 结论

将py-APGC-QToF HRMS与多变量统计分析相结合，是一种用于检测样品特异性化合物以进行差异表征的强大工具，可用于筛查未知标志物。在本例中，该方法经证实有利于对原生和再生（回收）塑料样品进行深入分析。分析工作流程包含表征这些复杂材料的简单步骤，包括数据采集、比对数据库筛选、统计分析和结构表征。

多变量统计分析可用于了解原生材料与再生材料之间的差异。利用PCA可揭示样品类型的聚集情况，OPLS-DA S-plot可突出显示造成0%与100%再生样品之间差异的重要标志物。然后可以应用UNIFI应用程序的结构解析工具包中的发现工具，通过匹配精确质量数母离子和碎片离子来查找初步的化合物鉴定结果。

软电离和高分辨率的精确质量数测量可保留母离子和碎片离子信息，对这一过程有所帮助。经确认的化合物可以与其相关的实验数据一并添加到内部科学库或数据库中，从而扩展此类科学库的范围，以供将来对多种样品类型进行筛选分析。

---

## 参考资料

1. European Commission. Communication from the commission to the European parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. January 2018.
2. Tsuge S., Ohtani H., Watanabe C. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers. 2011.
3. Plumb R., Johnson K., Rainville P., Smith B., Wilson I., Castro-Perez J., Nicholson J. UPLC/MS<sup>E</sup>; A New Approach for Generating Molecular Fragment Information for Biomarker Structure Elucidation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* (2006) 20: 1984–1994.
4. Stevens D., Cabovska B., Bailey A. 检测和鉴定来自高分子材料的萃取物. 沃特世应用纪要 [720004211ZH](#). 2012年1月.
5. Riches E., Goshawk J., Da Costa., Jones G. Discrimination Between Commercial Lubricant Oils Using Mass Spectrometry and Multivariate Analysis Within UNIFI Software. Waters Application Note [720006406](#). 2018 Oct.
6. Schweighuber a., Gall M., Fisher J., Liu Y., Braun H., Buchberger W. Development of an LC-MS method for the semiquantitative determination of polyamide 6 contamination in polyolefin recyclates. *Anal Bioanal Chem* 2021 Feb;413:1091–1098.
7. Cabovska B. 使用UNIFI科学信息系统进行萃取物筛查检测的工作流程, 技术概要 [720005688ZH](#) <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720005688en.pdf>> , 2016年4月.

---

## 特色产品

Xevo G2-XS QToF <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134798222>>

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10100362>>

UNIFI科学信息系统 <<https://www.waters.com/134801648>>

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

720007814ZH, 2022年12月



© 2023 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)