

出國報告（出國類別：會議）

參加日本第六十四屆質譜年會

服務機關：台灣中油股份有限公司

姓名職稱：陳怡惠 化學師

派赴國家：日本

出國期間：105.05.17-105.05.21

報告日期：105.06.21

目 錄

摘 要	3
一、 目的	4
二、 行程	4
三、 會議內容重點整理	4
(一)、 功能性工業材料之分析研究	5
(二)、 環境及人類活動之分析研究	10
(三)、 食品化學之分析研究	15
(四)、 質譜分析問題及鑑定之研究	17
(五)、 質譜離子源新的發展與油品分析應用	24
四、 心得與建議	27

摘要

質譜測定工具廣泛地應用於各個領域中，它可提供多項的分析資訊，包含物質樣品的元素組成、有機/無機/生化分子的結構、複雜混合物的定性和定量組成、固體表面之結構及組成、樣品中原子之同位素比等等。

質譜儀的種類亦很多樣，如依應用的主要類型來分類的話，可分成有機、無機及生化質譜分析等。有機質譜儀包含氣相層析質譜儀(GC-MS)、液相層析質譜儀(LC-MS)、基質輔助雷射脫附離子化-飛行時間質譜儀(MALDI-TOFMS)及傅立葉變換質譜儀(FT-MS)，其中GC及LC依工作原理不同，質量分析器可使用四極柱、飛行時間、離子阱或串聯的質譜儀。無機質譜儀包含電感耦合電漿體質譜儀(ICP-MS)和二次離子質譜儀(SIMS)。生化質譜分析是用於測量生物大分子。依離子化不同具不同的離子源，包含電噴灑離子化(ESI)、大氣壓離子化(API)、基質輔助雷射脫附離子化(MALDI)、快原子撞擊質譜(FAB)等等。而這些儀器類型分類並不嚴謹，如MALDI-MS在有機小分子及生化大分子分析皆有其應用的案例。

參加日本第六十四屆質譜年會，會議中研討的儀器類型與應用領域亦非常廣泛。故依派遣目的與業務關聯性，將會議內容整理成五個主軸項目來說明，如下所列：

- (一)、 功能性工業材料之分析研究。
- (二)、 環境及人類活動之分析研究。
- (三)、 食品化學之分析研究。
- (四)、 質譜分析問題及鑑定之研究。
- (五)、 質譜離子源新的發展與油品分析應用。

一、目的

參加日本第六十四屆質譜年會，目的在於了解質譜在相關業務的技術進展。此會議議程涵蓋了質譜在食品成分的定性/定量分析、工業和材料科學的材料/結構分析、新材料和高溫質譜領域的技術進步的發展等。期望能藉由吸取新知，增進質譜應用於分析業務的方法研發與解析問題的能力。

二、行程

起迄日期	天數	到達地點	詳細工作內容
105.05.17	1	桃園-日本大阪	啟程 (14:20 飛機起飛、18:05 抵達)
105.05.18-20	3	日本大阪	參加質譜年會
105.05.21	1	日本大阪-桃園-嘉義	返程 (13:10 飛機起飛、15:10 抵達)

三、會議內容重點整理

本質譜年會會議依論文屬性分成 8 個領域，如下所列：

- I. 生物聚合物之質譜分析。
- II. 氣相離子化學。
- III. 利用質譜分析透視環境與人類活動間的聯繫。
- IV. 臨床診斷化學之質譜分析。
- V. 地球與空間科學之先進的同位素分析。
- VI. 天然產物和食品化學之質譜分析。
- VII. 代謝組學之目前的技術和應用。
- VIII. 材料質譜及其現狀與未來展望。

依派遣目的與業務關聯性，將會議內容整理成五個主軸項目來說明，如下所列：

- (一)、 功能性工業材料之分析研究。
- (二)、 環境及人類活動之分析研究。
- (三)、 食品化學之分析研究。
- (四)、 質譜分析問題及鑑定之研究。
- (五)、 質譜離子源新的發展與油品分析應用。

下面針對各個主軸項目進行說明---

(一)、功能性工業材料之分析研究

✚ 二維氣相層析 GCxGC-TOFMS 測定熱塑性樹脂泛黃的原因並經多變量分析定性裂解產物

日常生活中廣泛使用種類多樣的塑化材料，其中 ABS 樹脂可以說是工業產品的主要材料，具高耐衝擊性及高剛性的特質，且處理容易，但缺點是耐光性弱，易受紫外光所劣化，引起光變色，其因素為其主要成分丁二烯的劣化，酚類抗氧化劑變黃等。為長期保持絕緣材料的品質，抑制泛黃是最重要的挑戰之一。泛黃的分析是極少量且機制複雜，較難檢測。現以裂解二維氣相層析-質譜結合多元數據分析，來探討泛黃的原因。此方法特點能進行正確的峰辨識，於超低量的樣品中區分微小的特徵峰，為全質量範圍飛行時間質譜數據，可採集測量目標及非目標分析物。為質量精度 $\leq 1\text{ppm}$ 的熱解未知產物分析物定性確認，附加收集高解析飛行時間質譜數據。



圖 2 ABS 樹脂板經不同程度耐光性測試之變質發黃的樣品

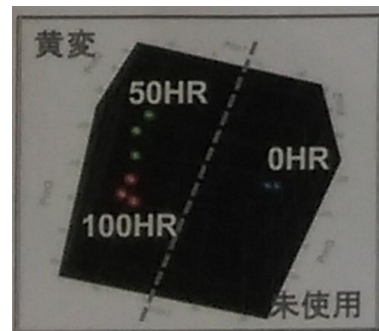


圖 1 三次裂解二維氣相層析-飛行時間質譜儀測量後之多變量分析結果

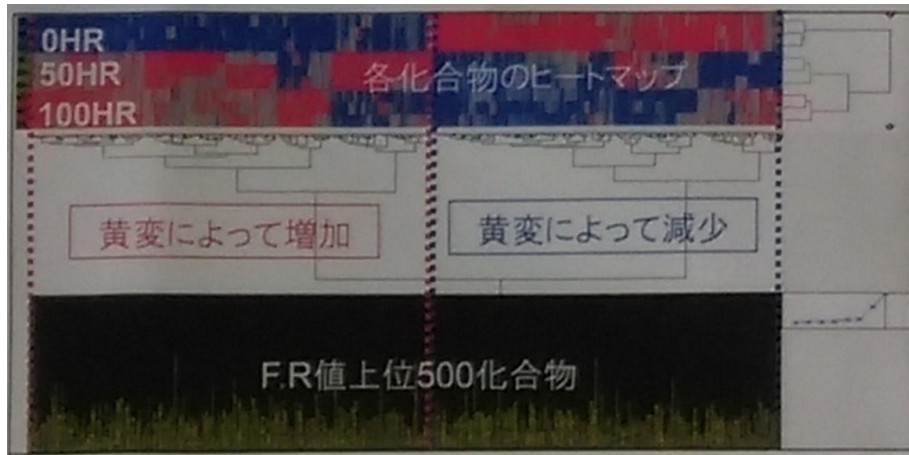


圖 3 由樣本檢測出的 2000 多個化合物經統計軟體進行樣本間比較，其數據的分散率與每個化合物對準 Fisher Ratio 值，約 500 個化合物具更高的 FR 值，為存在於樣本間的顯著差異者

黄変にプラスの相関		黄変にマイナスの相関	
Tridecane	0.9899	ä-Methylstyrene	-0.9403
Benzonitrile	0.9876	Pentanedinitrile, 2-methylene-	-0.9408
Benzene, 1-propenyl-, (Z)-	0.9866	Benzeneacetic acid, 2-propenyl ester	-0.9411
1-Chloroundecane	0.9850	2,3-DIHYDRO-BENZOFURAN	-0.9424
5-Ethyl-1-nonene	0.9811	1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	-0.9439
Heptanedinitrile	0.9803	1-Methyl-2-butylacetylene	-0.9511
5-Ethyl-1-nonene	0.9776	4-Phenylcyclohexene	-0.9525
trans-1,3-Cyclohexanedicarbonitrile	0.9742	Pentanedinitrile	-0.9555
Phthalic anhydride	0.9733	Analyte 693	-0.9637
cis-1,3-Cyclohexanedicarbonitrile	0.9726	Hexane, 3,4-bis(1,1-dimethylethyl)-tetramethyl-	-0.9916

圖 4 變黃正相關及負相關之化合物

✚ 陰離子表面活性劑對 pH 依賴性的 DARTMS 分析研究

陰離子表面活性劑具有洗滌、分散及乳化等功能，廣泛應用於所有的工業領域。而混合不同的陰離子表面活性劑能提高它們的功能。故對各種表面活性劑的混合產物進行快速的分析酸及陰離子種類的存在比例測定是必須的檢測。此研究陰離子表面活性劑 SD (Sodium dodeconate; 十二烷酸鈉; 月桂酸鈉) 與 Sodium dodecylsulfate (SDS; 十二烷基硫酸鈉) 等摩爾混合溶液，通過改變 pH 之直接實時分析質譜 (Direct ionization in real time mass spectrometry; DARTMS) 測定。烷基羧酸鹽的相對峰值強度對於烷基硫酸鹽混合溶液會隨 pH 值變化在 DARTMS 分析產生改變。DARTMS 與傳統的質譜離子化方式相比，對非揮發性鹽和

基質具有較高的耐受性，且無須抽真空即可將分析物游離進入質譜的方法，為一種快速且簡便之檢測器。

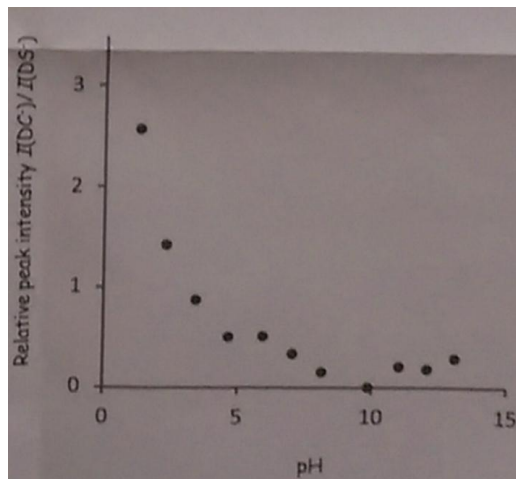
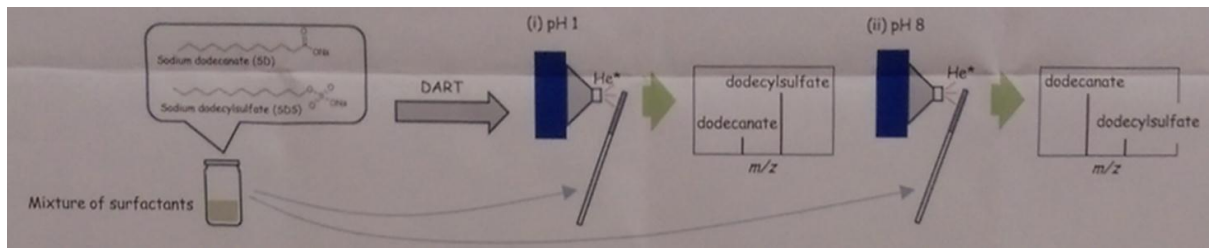


圖 5 不同 pH 狀態於離子源溫度 350°C 的相對峰強度趨勢圖

由電噴灑離子化質譜分析 polymethoxymethylsiloxanes 的結構表徵

聚甲氧基甲基矽氧烷 (Poly(methoxymethylsiloxane)s; PMMS) 是工業關注的矽基底預聚物劑，用來當交聯試劑或奈米微粒的製備，既可改善彈性體的熱和機械性能。然而，PMMS 通常是由控制不佳的合成路線製備而成，得到的樣品結構具高分散度。此研究 PMMS 的碰撞誘導解離細節，以提出 MS/MS 的規則，使有效地運用於詳述微觀的結構表徵。研究中發現鋰加成物並沒有提供有意義的見解 - 經由遠程碎片產生沒有攜帶或兩個端基碎片離子 (如圖 6 所示)。相反之，鉍加成物 PMMS 容易解離，具豐富的電荷驅動路徑 (如圖 8 所示)，其根據兩個主要信息，一為 Si-O 鍵在聚合物主鏈中分裂，產生一不完整的低 m/z 值系列產物離子，

包含一個甲氧基或另一個 tetramethoxytetramethylcyclotetrasiloxane 端基。這樣的 CID 行為呼應聚二甲基矽氧烷 (poly(dimethylsiloxane)s; PDMS) 觀察到的碎片路徑，僅在低質量範圍檢測到產物離子，但包含有關端基的資訊。另一方面，前驅物離子以氦去除甲醇後 (-49Da: CH₃OH 和 NH₃)，可在高質量範圍中觀察到經過一系列 46 Da 的損失離子 (CH₂O 和 CH₄ 一致的驅除)。46 Da 的損失數量和在 MS/MS 圖譜的相關峰相對強度，被發現其依賴於離解的前驅物尺寸，並且可以反向用來破解其聚合度 (如圖 9 所示)。擬議的機制都是由精確質量測量和 MS³ 實驗支持 (尤其是 46 Da 損失的反覆自然狀態)。基於這兩個高度互補的路線，瞭解自製 PMMS 樣品周密特徵之主要品種時，將獨特的見解應用於其合成機制，進一步擴展聚矽氧烷離子裂解途徑的資訊。

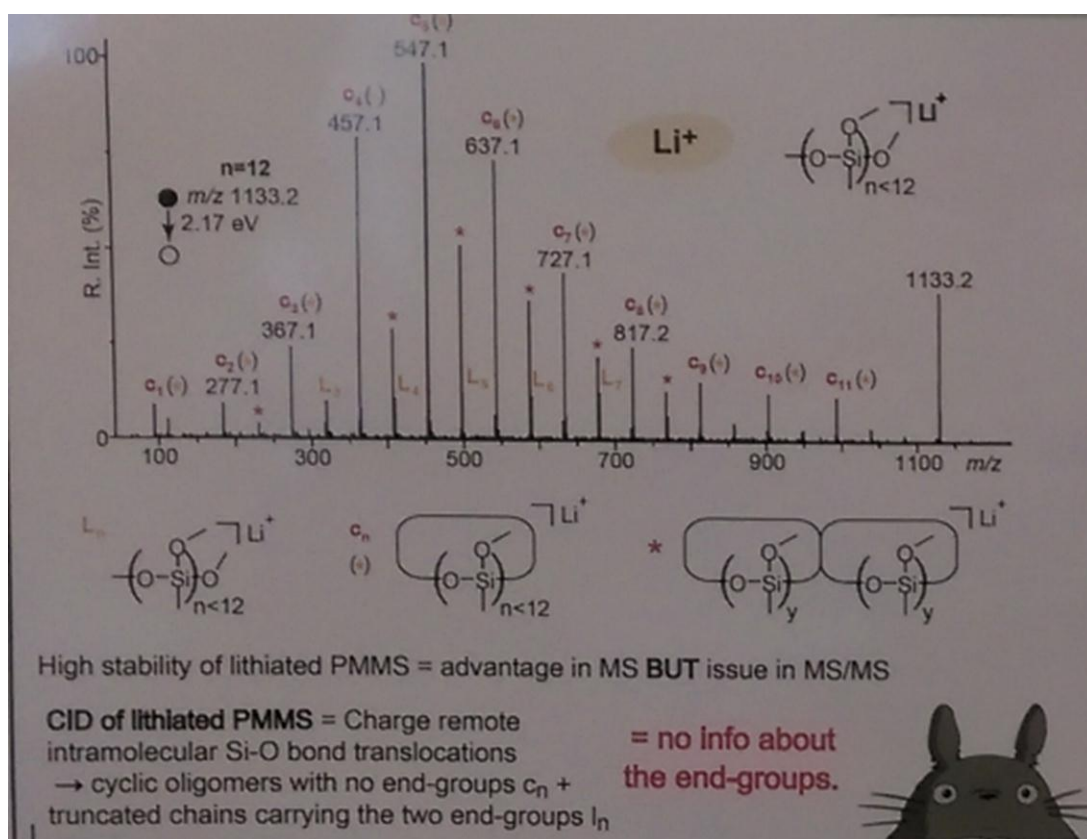


圖 6 鋰加成 PMMS 的質譜圖

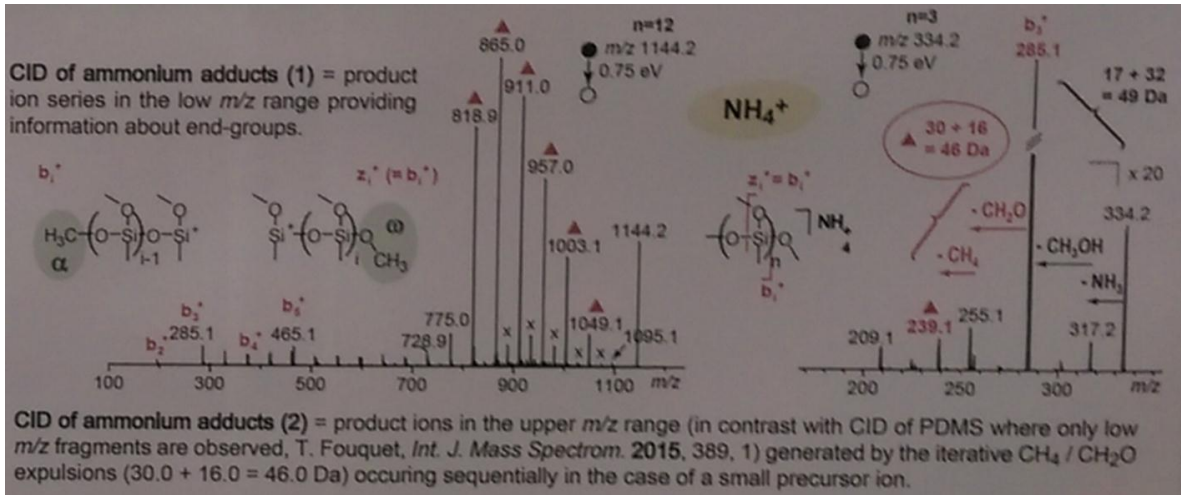


圖 7 銨加成 PMMS 的質譜圖

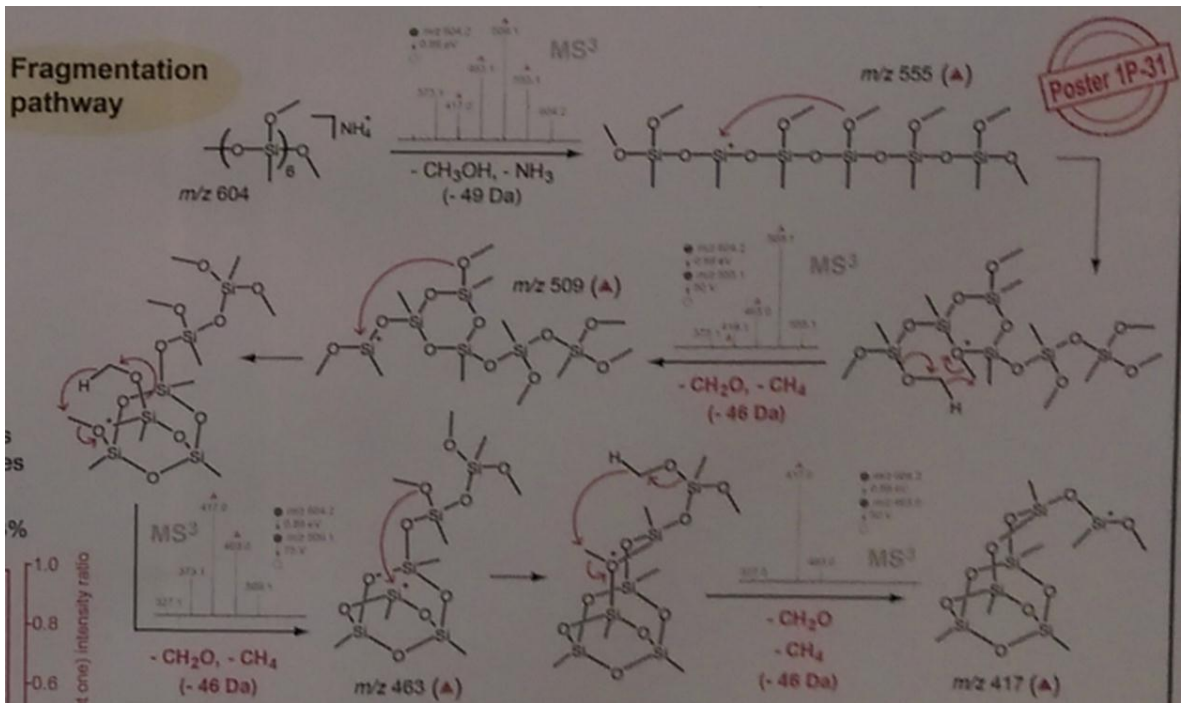


圖 8 銨加成 PMMS 之斷裂碎片路徑推演式

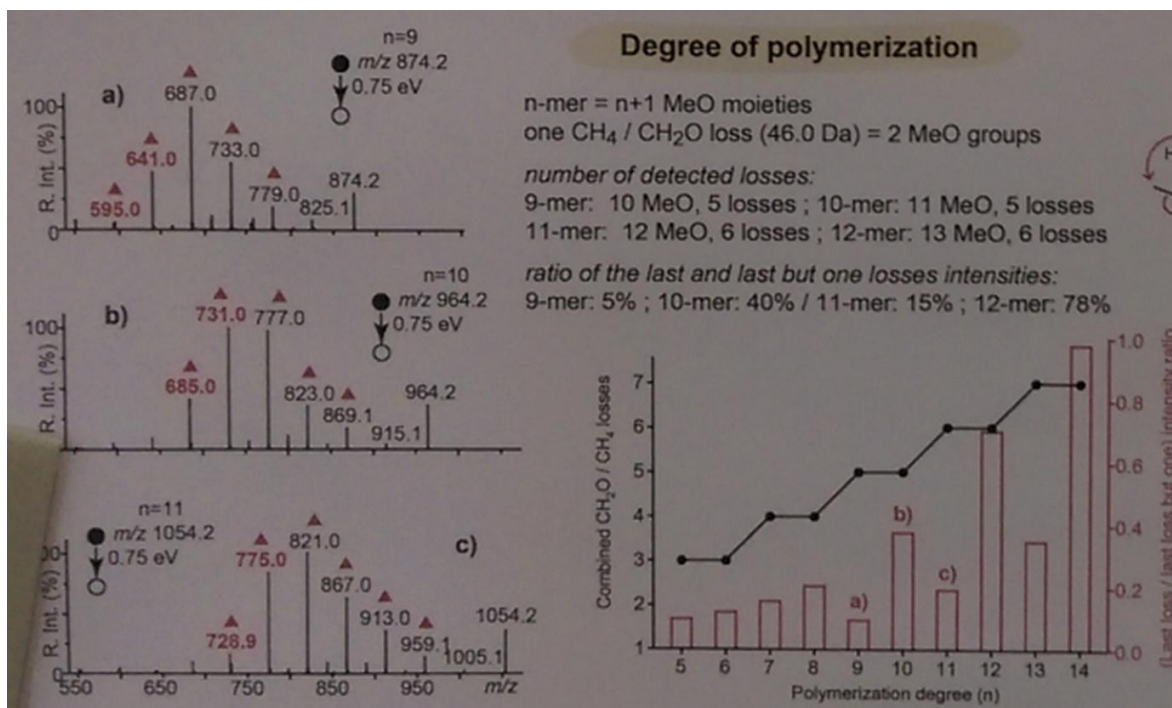


圖 9 聚合物尺寸與 CH₂O 和 CH₄ 一致損失的關係

(二)、環境及人類活動之分析研究

✚ 鹵化雙酚 A 同系物的分析方法開發和污水處理過程探討

日常生活中，雙酚 A (BPA; 2,2-bis(4'-hydroxyphenol)propane) 被廣泛用於合成樹脂的主要原料，但被懷疑具非生物降解及干擾內分泌等作用。近年來關注在環境水中之鹵化雙酚 A 的生成物，此藉由 LC/MSMS 測定污水處理廠放流水中的鹵化雙酚 A 同系物。鹵化雙酚 A 是由雙酚 A 和它的溴化產物(如四溴雙酚 A) 在污水處理過程中與次氯酸鈉無意中的產生的。鹵化及溴化雙酚 A 及可能是鹵化戴奧辛的前驅物。先前沒有找到方法可以分析測定鹵化及溴化雙酚 A 同系物。今發展出 LC/MSMS 分離測定雙酚 A 和所有鹵化及溴化同系物可能由雙酚 A 產生的分析方法。

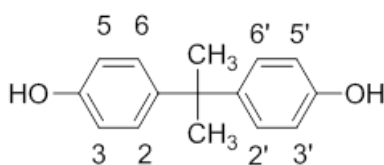


表 1 氯化及溴化雙酚 A 產物的名稱/縮寫及其質譜觀測離子和碎片離子的質量數

Name	Abbreviation	Monitor Ion
Bisphenol A	BPA	227/211
3-chlorobisphenol A	MCBPA	261/209
3,3'-dichlorobisphenol A	3,3'-CBPA	295/215
3,5-dichlorobisphenol A	3,5-CBPA	295/215
3,3',5-trichlorobisphenol A	TriCBPA	329/278
3,3',5,5'-tetrachlorobisphenol A	TCBPA	365/313
3-bromobisphenol A	MBBPA	305/79
3,3'-dibromobisphenol A	3,3'-BBPA	385/80
3,5-dibromobisphenol A	3,5-BBPA	385/80
3,3',5-dibromobisphenol A	TriBBPA	463/79
3,5-dibromobisphenol A	TBBPA	543/80

✚ 土壤燻蒸劑 DD 氯處理的未知誘導有機體突變物質之高分辨率

LC-MS 和多變量分析鑑定研究

含有微量農藥的天然水可能經常在自來水廠被氯化，並分佈於自來水中。土壤燻蒸劑 DD ((E)-1,3-dichloropropene; (E)-1,3-二氯丙烯) 已廣泛在日本各地被使用。2014 年土壤燻蒸劑 DD 在日本為所有有效成分中最大的生產和進口試劑。在本研究中，以高分辨率 LC-MS 和 OPLS、相關分析和多元回歸分析探索誘變氯化副產品的鑑定分析。經 ESI 和 APCI 離子源測量 DD 氯處理的樣品，並未檢測到有機氯化物。假定產生羰基化合物，使用 2,4-二硝基苯肼 (2,4-dinitrophenylhydrazine; DNPH) 將其衍生化，所得到的分析結果在整合分析軟件的初始設定條件進行分析，檢測到的成分數有 1,389 個，為氯處理樣品的峰體積是空白樣品峰體積的兩倍以上所檢測到的成分，而搜索樣品具 10 個特

定成分。經迴歸分析，對於所有的成分的相關分析之投影的變量重要性為 1 以上，Pearson 相關係數為 0.4 以上有三個成分。因此，實施利用逐步法，這些成分目標的多重迴歸分析，可能獲得通過 m/z 304.9845 的峰值體積的迴歸方程，回歸係數是 0.918，顯著水準為 0.0102，視為準確的模型。因此，估計的結構為以 1,3-dichloroacetone (1,3-DCA) 的 DNPH 衍生產品。通過購買試劑 1,3-DCA 與 DNPH 衍生化，經 LC-MS 結果確認，證實了 1,3-DCA 為 DD 氯處理的一個重要的突變物質。



圖 10 土壤燻蒸劑 DD 農藥突變路徑的探討

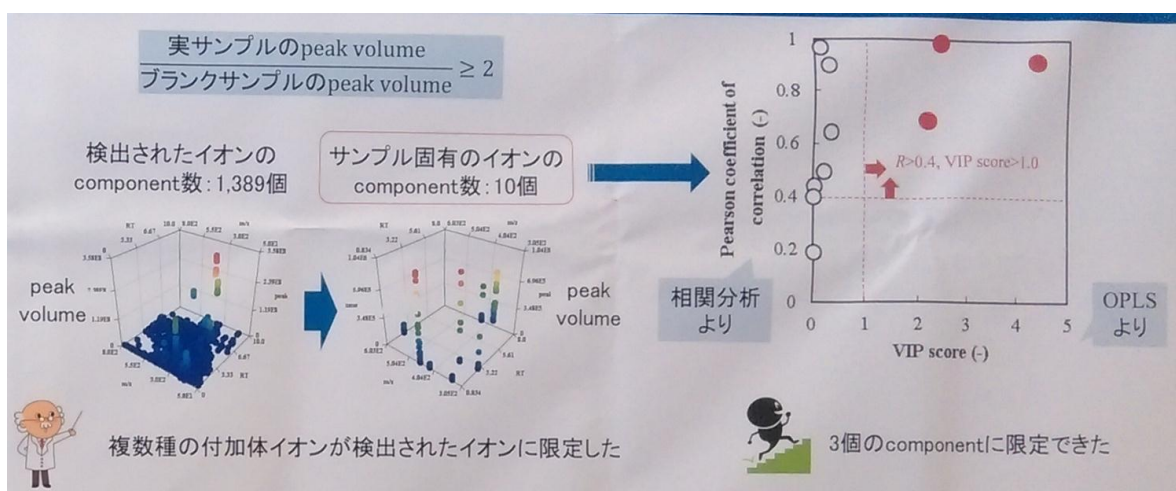


圖 11 DD 氯處理樣品經 DNPH 衍生化之 LCMS 分析後的整合及相關分析

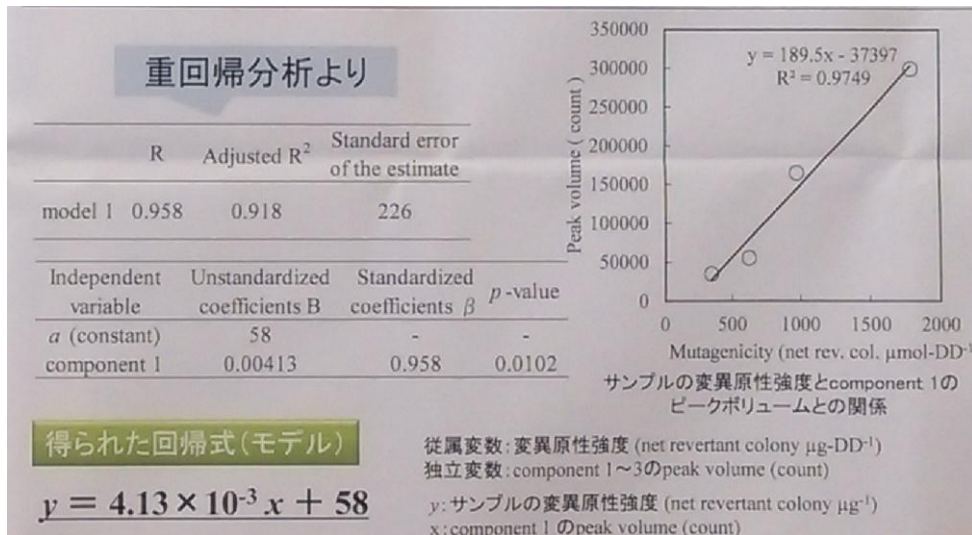


圖 12 DD 氯處理樣品經 DNPH 衍生化之 LCMS 分析後的多重迴歸分析

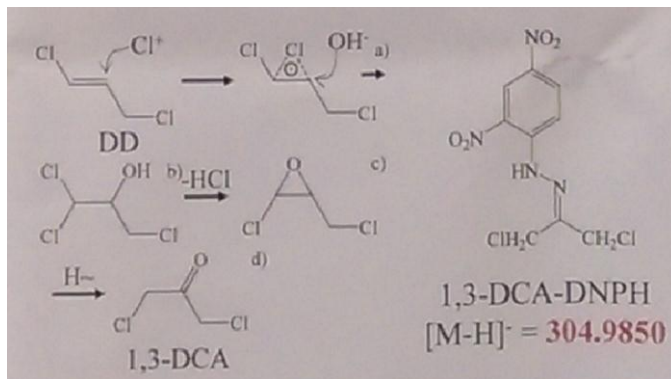


圖 13 DD 突變成 1,3-DCA 之推演過程

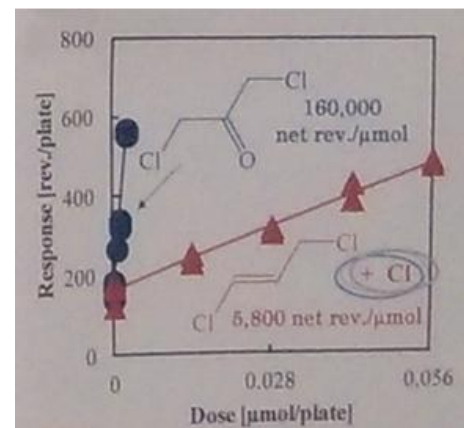


圖 14 給藥劑量與 DD 及突變物質 1,3-DCA 相對強度間之關係

✚ 選擇離子流管質譜(SIFT-MS)基本原理及揮發性成分測定案例

近來以分析非侵入性的呼氣或尿液的揮發性化合物，試圖找到各種疾病早期狀態來執行預處理。常規的色譜技術需選用適合於目標化合物，增強其靈敏度的檢測器，採取些分析技術與時間，得以得到分析結果。為有效執行分析工作，需有選擇性和靈敏度高的快速分析儀器。此研究以 SIFT-MS，不需要預處理及柱分離，能選擇性分析揮發性化合物。選擇離子流動管質譜光譜儀 (SIFT-MS) 是一種化學電離 (CI) 質譜儀。它有三種試劑離子 (H_3O^+ 、 NO^+ 和 O_2^+)，能產生三個分開的質譜。這三個試劑離子具有不同的離子-分子化學， H_3O^+ ：質子轉移(PT;

Proton transfer) 和 連結 (association) ; NO⁺ : 電荷轉移 (CT; Charge transfer), 解離(dissociative) CT, 連結和氫化物提取; O₂⁺ : CT, 解離 CT 及氫化物提取 (Hydride Abstraction)。這些多重反應機制尋求極其重要最大選擇性, 因為它提供了三種不同類型的獨立 “質譜指紋” 。

表 2 三種反應物氣體基於離子-分子反應的電離機制類型

Reagent Ions	Proton Transfer (PT)	Charge Transfer (CT)	Dissociative CT	Association	Hydride Abstraction
H ₃ O ⁺	M+1	—	—	M+19	—
NO ⁺	—	(M)	(Fragmentation)	M+30	M-1
O ₂ ⁺	—	M	(Fragmentation)	—	—

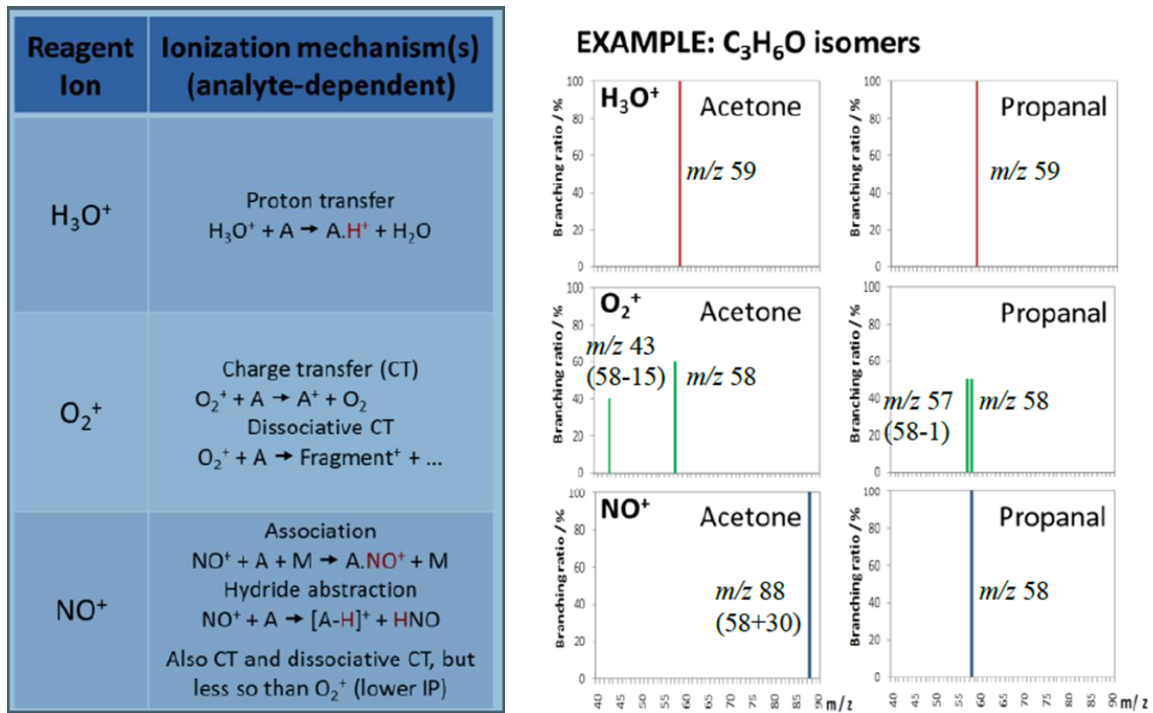


表 3 早晨呼吸 SIFT-MS 偵測的目標化合物及其試劑離子的特殊質譜指紋

	化合物名	CAS番号	試薬ガス	定量イオンm/z ()内は生成比率
1	acetaldehyde	(75-07-0)	NO ⁺	43(80)
2	acetone	(67-64-1)	NO ⁺	88(100)
3	isoprene	(78-79-5)	NO ⁺	68(100)
4	ammonia	(7664-41-7)	O ₂ ⁺	17(100)
5	diallyl disulfide	(2179-57-9)	NO ⁺	146(100)
6	dimethyl sulfide	(75-18-3)	NO ⁺	62(100)
7	hydrogen sulfide	(7783-06-4)	H ₃ O ⁺	35(100)
8	methyl mercaptan	(74-93-1)	H ₃ O ⁺	49 (100)

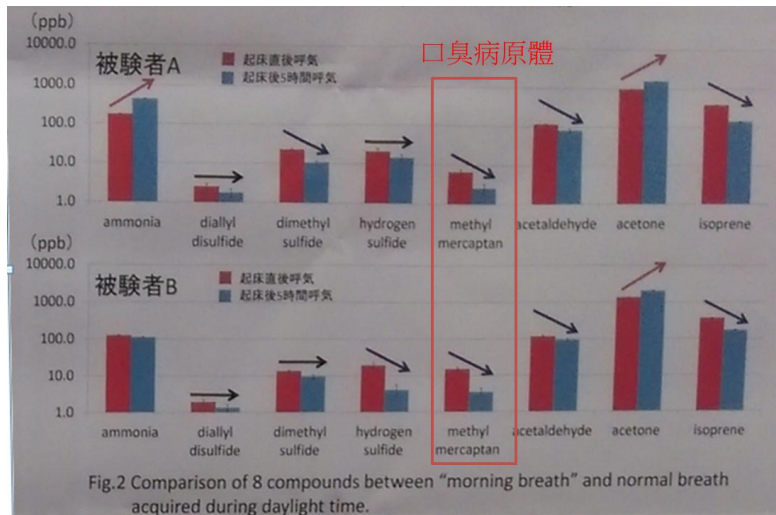


圖 15 早晨呼吸和白天呼吸間定量 8 個偵測化合物之比較 (結果發現 methyl mercaptan 為口臭病原體)

(三)、食品化學之分析研究

✚ 大氣壓力 GC/QTOF MS 和多變量分析對日本酒中香味成分的比較

GC / MS 最廣泛使用的離子化技術是電子撞擊 (EI)，其會產生高度地碎片圖譜，以進行圖譜資料庫搜索。但在 EI 圖譜中的分子離子往往是不存在或非常低豐度，可能導致不正確的識別。而大氣壓力的氣相層析 (APGC) 是一種軟化學離子化技術，產生的質譜圖有最小的破碎，能保護分子離子。通過使用這種離子化技術和多元數據的分析，易於個別的樣本中，確認象徵的組成。此研究來自不同種類的日本清酒用乙酸乙酯液體萃取其風味劑組分，通過 APGC / QTOF MS 及多元數據分析的結果，檢測出象徵的香味成分，作為主要 $(M + H)^+$ 的前驅物離子。藉由前驅物和碎片離子精確的光譜數據確定標誌的組成。

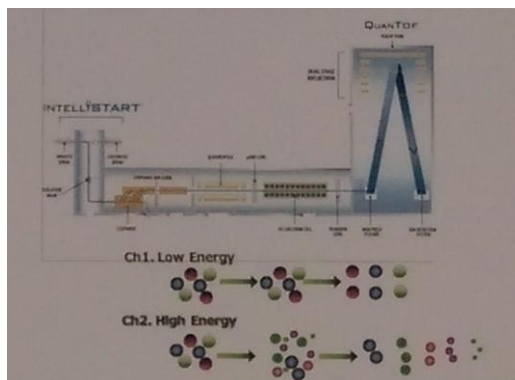


圖 16 MS 測定模式

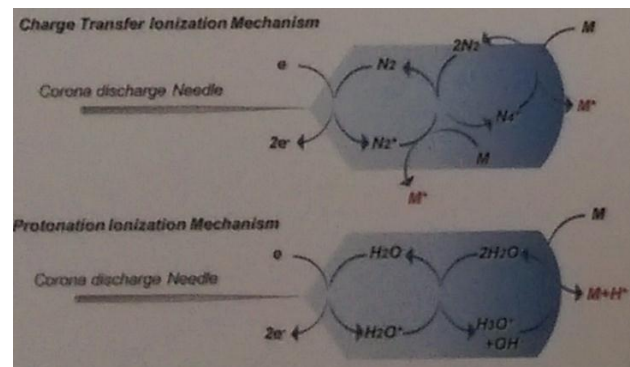


圖 17 APGC 電離機制

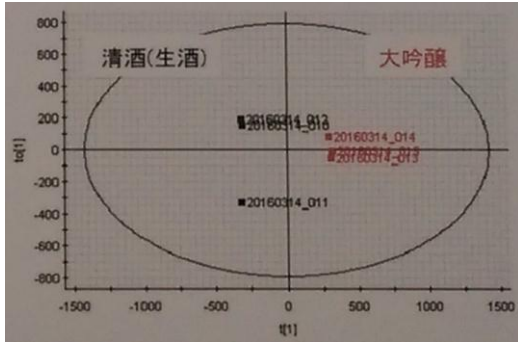


圖 18 OPLS-DA Score Plot

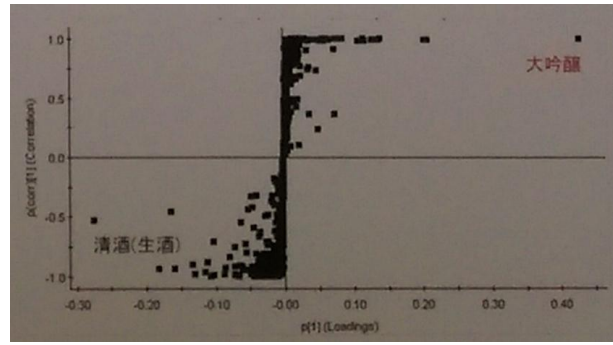


圖 19 OPLS-DA S-Plot

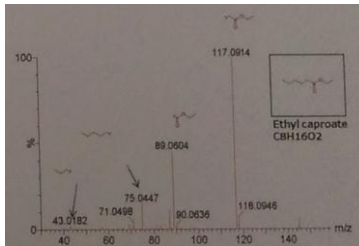


圖 20 大吟釀中差異成分
Ethyl caproate

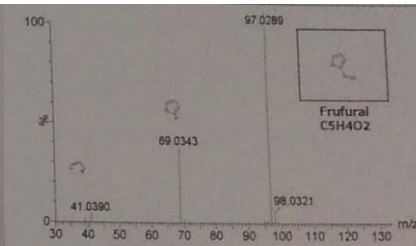


圖 21 大吟釀中差異成分 Frufural

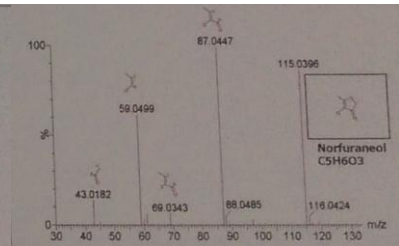


圖 22 清酒中差異成分
Norfuranol

✚ 固相微萃取/二維氣相色譜-飛行時間質譜對咖啡不同提取方法的香氣成分分析

品嚐美食時會藉由外觀、香味與味覺去感覺食物之間的差異，其中 ”嗅覺” 具有相當重要的角色。咖啡是生活中最常見香味濃郁的飲品，不同的品種和不同的萃取方式都會影響香氣，而這些香氣的差異來自於許多香味成分的差別，此篇研究是利用 GCxGC-TOFMS 的詳盡分析去探討不同固相微萃取得方式所得到的咖啡之間的差異。經由多變量分析，可看出愛樂壓萃取方式所得到的咖啡最獨特。故 GCxGC-TOFMS 可分析具複雜香氣成分的咖啡物質，並可分辨不同萃取方式的差異，亦可應用在不同產地、烹飪手法的分析，是個相當快速且精準的方法。



圖 23 探討四種萃取方式間的香味成分差異

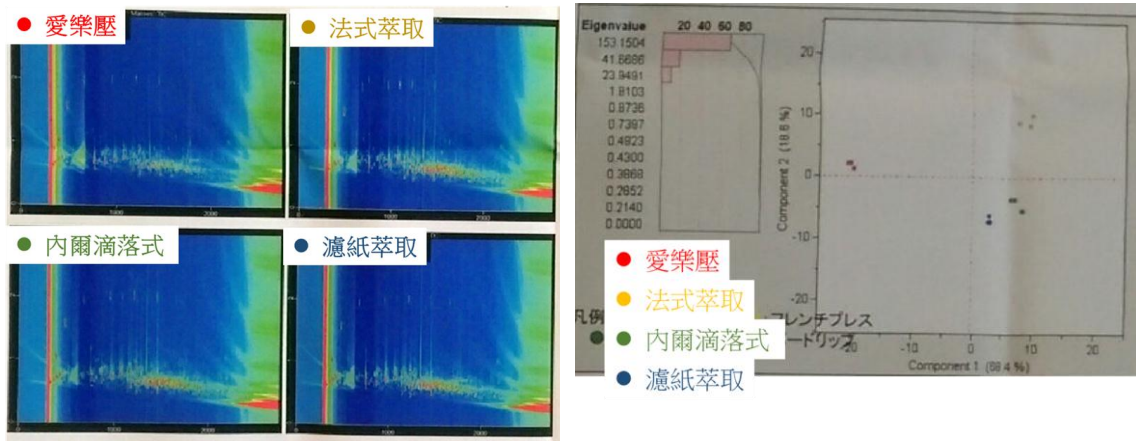


圖 24 四種萃取方式之成分 GCxGC-TOFMS 圖 圖 25 四種萃取方式之 OPLS-DA Score Plot

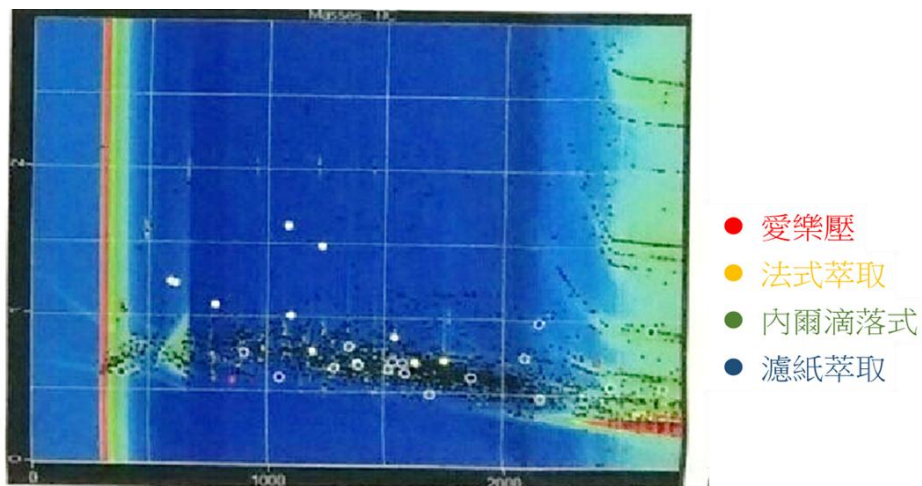


圖 26 GCxGC 二維光譜疊圖中，標示出不同萃取方式所得到較獨特的化合物

(四)、質譜分析問題及鑑定之研究

✚ 雷射脫附/離子化胺基萘酚產生光化學反應之研究

基質輔助雷射脫附/電離質譜 (MALDI MS) 對於檢測生物分子為特殊有用的

分析工具，即使在目前也很難理解所有在 MALDI 脫附及離子化過程的結果。在 MALDI 最基本的現象是藉由光化學反應造成基質之中性/離子物種的生成。而光化學紫外光雷射造成基質化合物的離子化能力是重要的研究目標，目的為理解分析物的電離和基質選擇適合的分析。此研究 5,1-胺基萘酚 (5,1-ANL; 5-amino-1-naphthol) 的 MALDI 誘導的光化學反應和六個不同的胺基萘酚異構體。

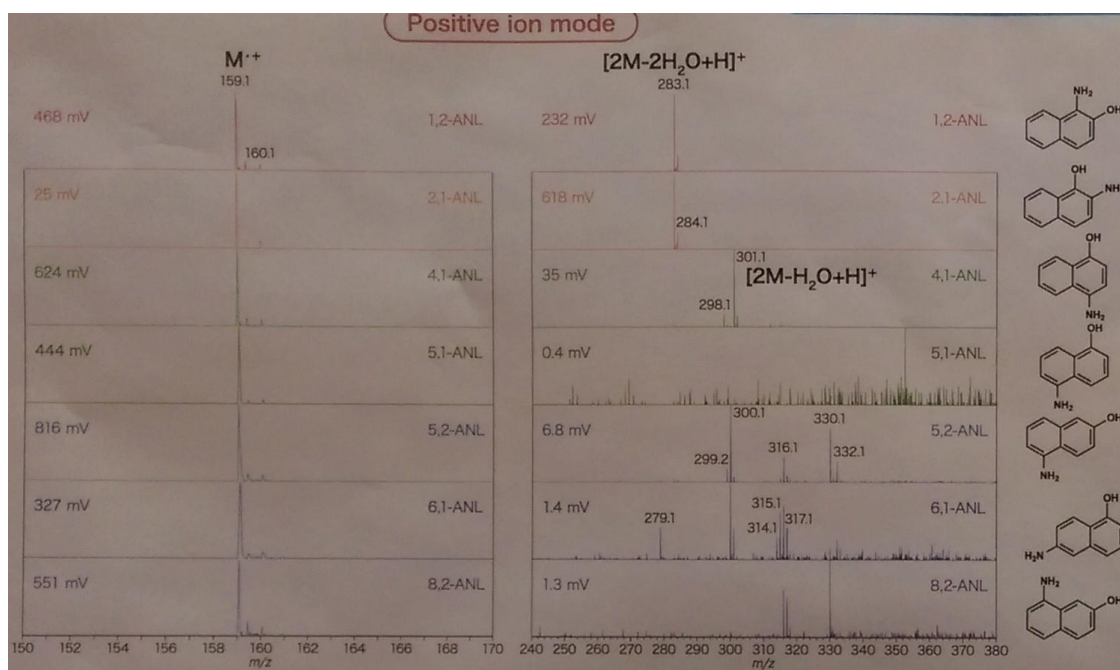


圖 27 七種胺基萘酚異構物之正離子模式質譜分析結果

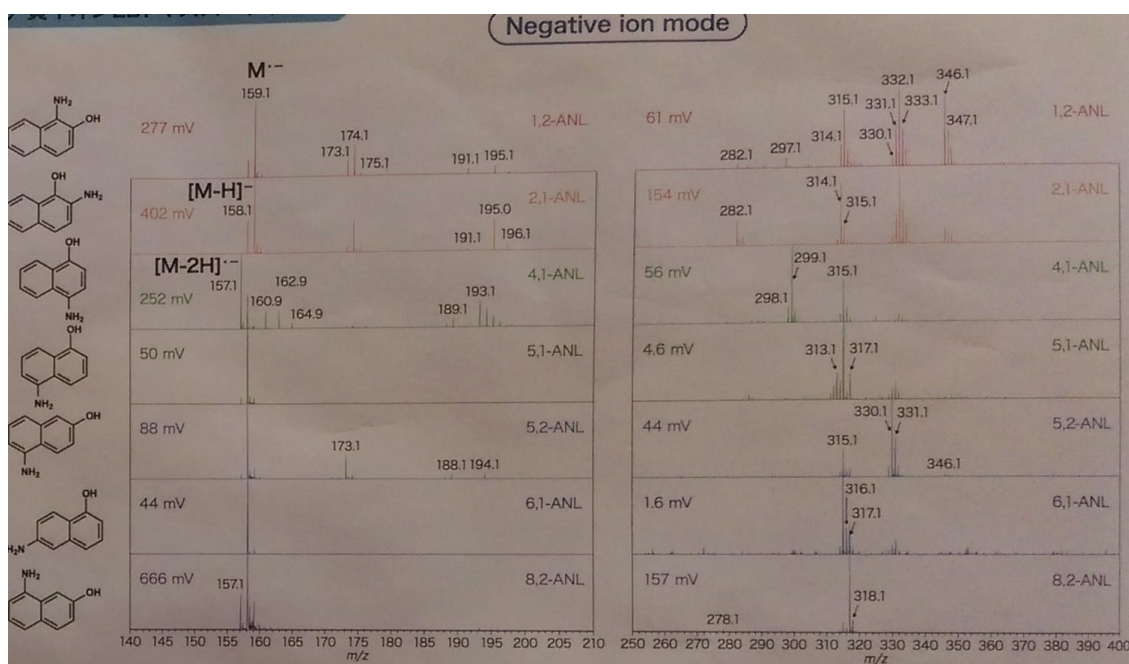


圖 28 七種胺基萘酚異構物之負離子模式質譜分析結果

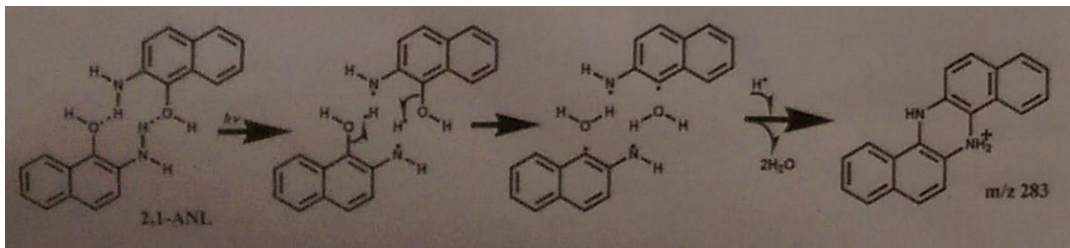


圖 29 2,1-胺基萘酚 (2,1-ANL)在正離子模式質譜分析中 m/z 283 訊號峰生成之推演形式

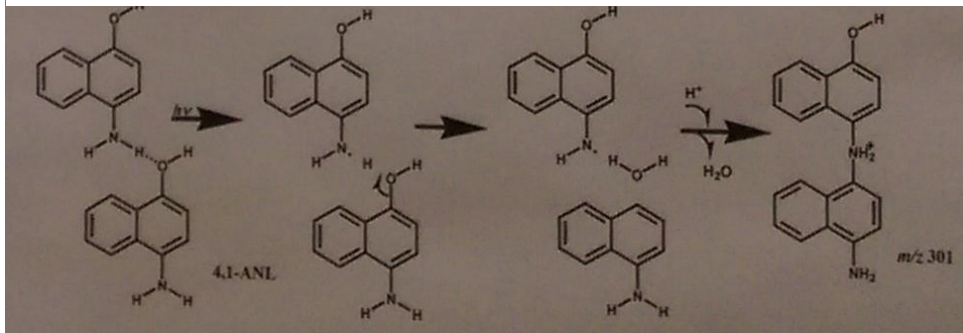


圖 30 4,1-胺基萘酚 (4,1-ANL) 在正離子模式質譜分析中 m/z 301 訊號峰生成之推演形式

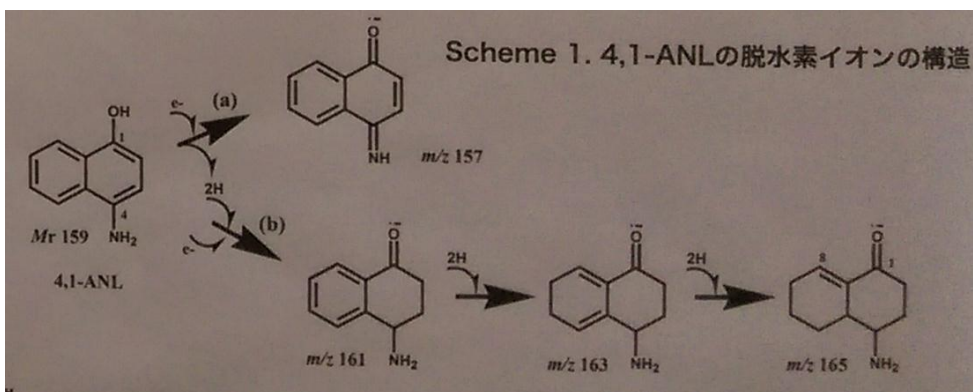
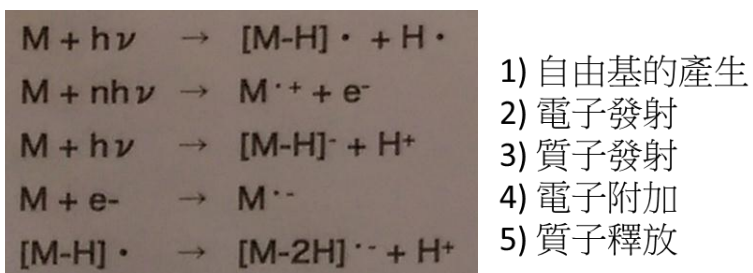


圖 31 4,1-胺基萘酚 (4,1-ANL) 在負離子模式質譜分析中 m/z 157、161、163、165 訊號峰生成之推演形式

觀測到的 ANL 單體預期的光化學反應：



✚ 超臨界流體層析-三重四極桿質譜儀對生物之光學異構體快速分析定量測定研究

一些具有外消旋體的異構體藥物，在生物利用度的藥動學有顯著不同的目的。藥物動力學研究中，對掌性化合物快速定量分析一直是一個很大的挑戰，通常是使用逆相液相層析（RPLC）方法進行分析。在此研究中，開發和並評估高通量定量方法，對生物樣品中的掌性化合物採用超性能超臨界流體色譜（SFC）結合三重四極桿質譜法（SFC-MS / MS），其運行時間縮短至 2.5 分鐘，同時保持分離人血漿中的 R-和 S-Zopiclone 對掌化合物的數據可達到方法驗證準則的標準生物分析。超性能的 SFC-MS / MS 系統提供生物樣品中的對應異構體的快速定量分析。

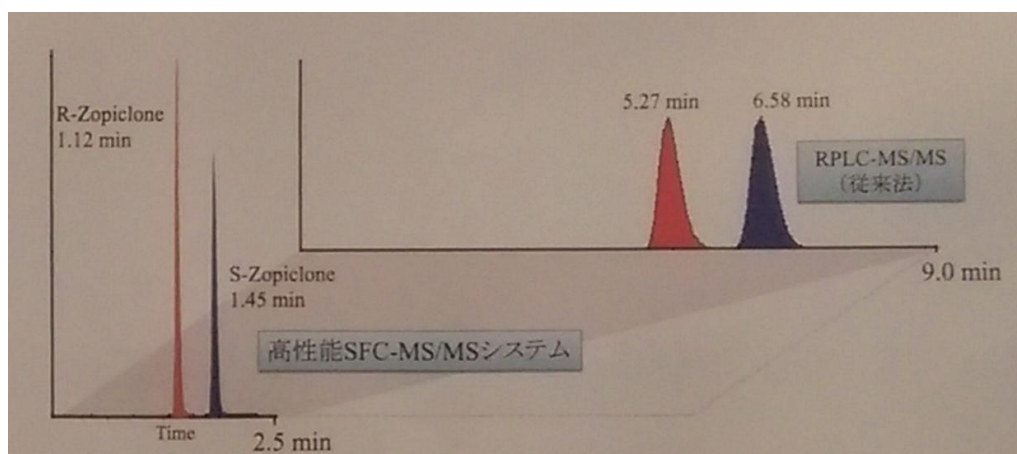


圖 32 RPLC-MS/MS 與高性能 SFC-MS/MS 對 Zopiclone 異構體的分析圖譜

✚ 質子束縛之分子種類形成研究

近期質譜卓越的進展，隨著檢測器的靈敏度高，隨之減少樣品量，相對出現了影響樣品測定的各種問題。如形成質子化分子（ $[M + H]^+$ ）的離子，它是發生裂解的樣品、稀釋溶劑和樣品的加合離子。如果樣品量或濃度升高，樣品電離效率的目的將會升高。但是，形成質子化分子的物質更容易發生質子結合的二聚體（ $[M + H + M]^+$ ）和質子化的多分子（ $[nM + H]^+$ ）。因許多離子簇的出現，分析變得較困難。下列實例發現氫過氧化物容易形成 $[M + H + M]^+$ 、 $[nM +$

$H]^+$ 、 $[M + H + A]^+$ 、 $[M + H + B]^+$ 和 $[B + H]^+$ 。其中 M、A 和 B 分別為樣品，加合物試劑和裂解原料。在此研究以液體離子化的過程來進行探討質子結合的分子形成。

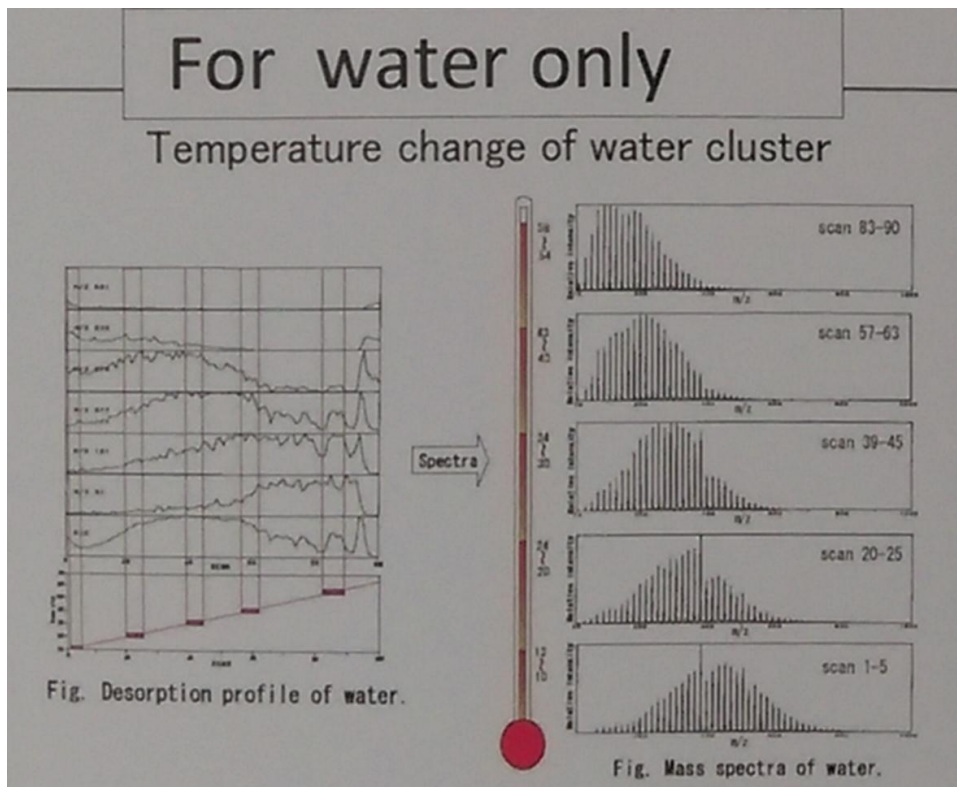


圖 33 測定溫度與水簇質譜分析之影響結果

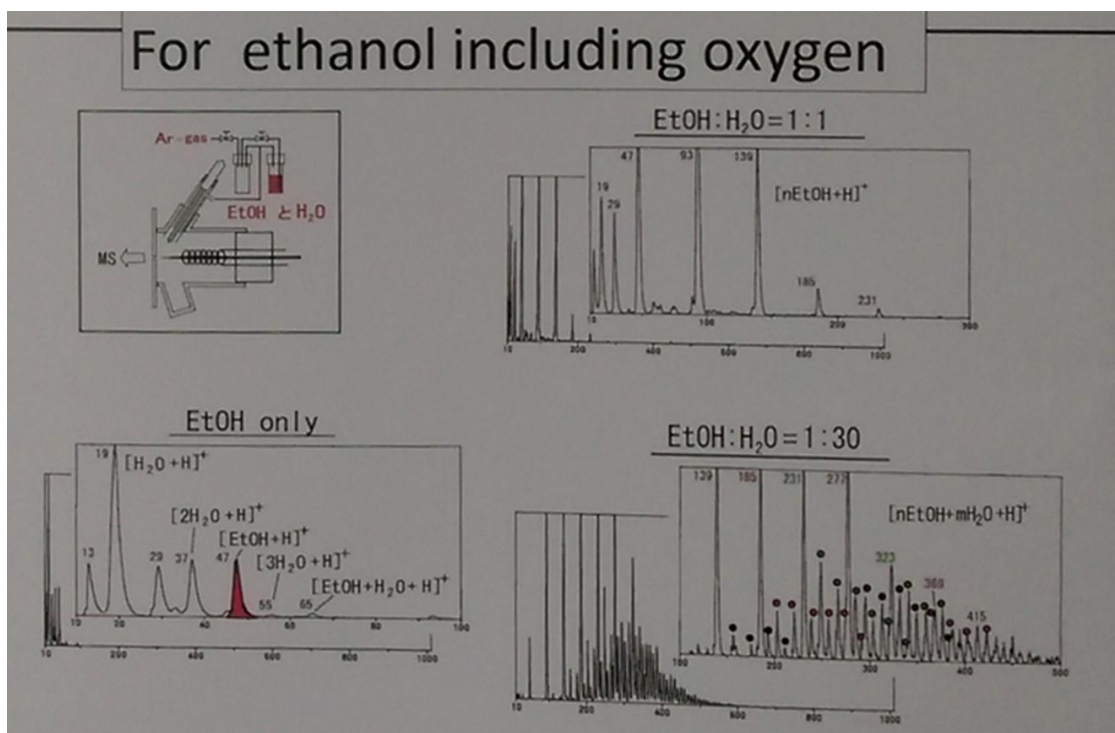


圖 34 乙醇在不同比例水存在下之質譜分析結果

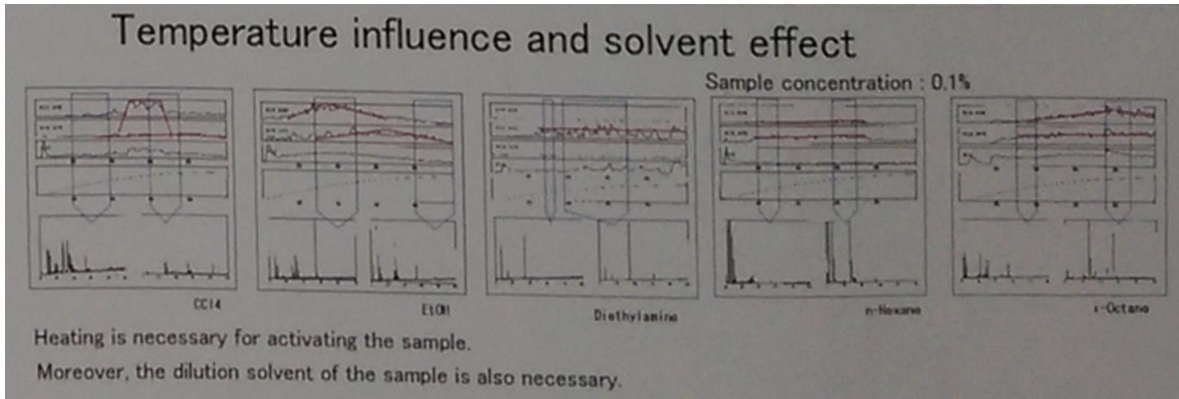


圖 35 溫度影響與溶劑效應之質譜分析結果

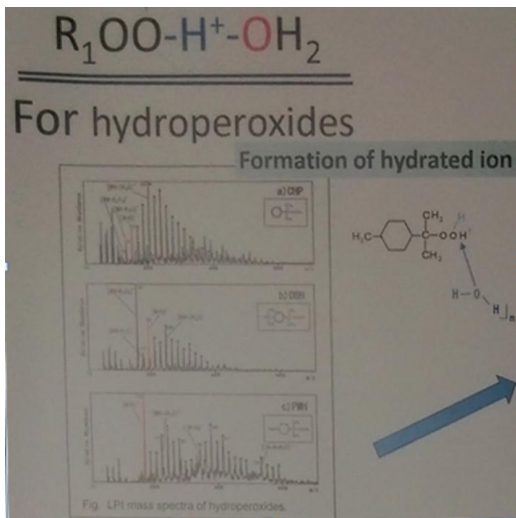


圖 36 過氧化氫類之質譜分析結果

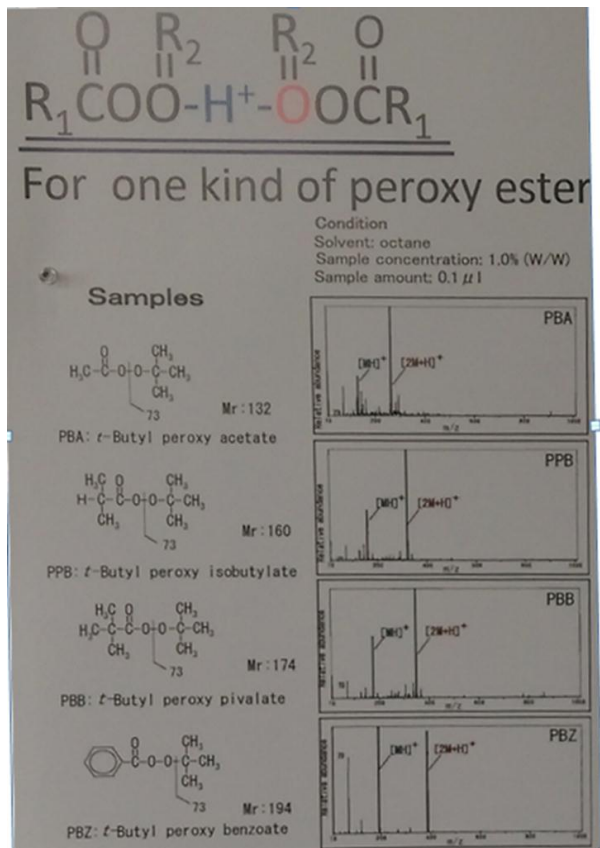


圖 37 針對一種過氧化酯類之質譜分析結果

For different samples

Per oxy ester(PBL) and acid ester(BL) as the example.

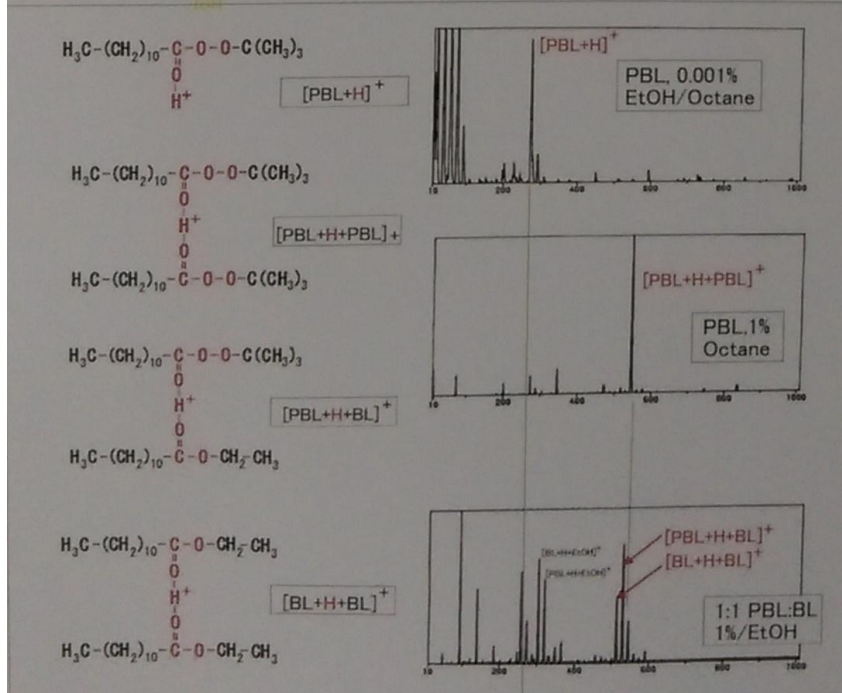


圖 38 不同種類之過氧酸酯類混合之質譜分析

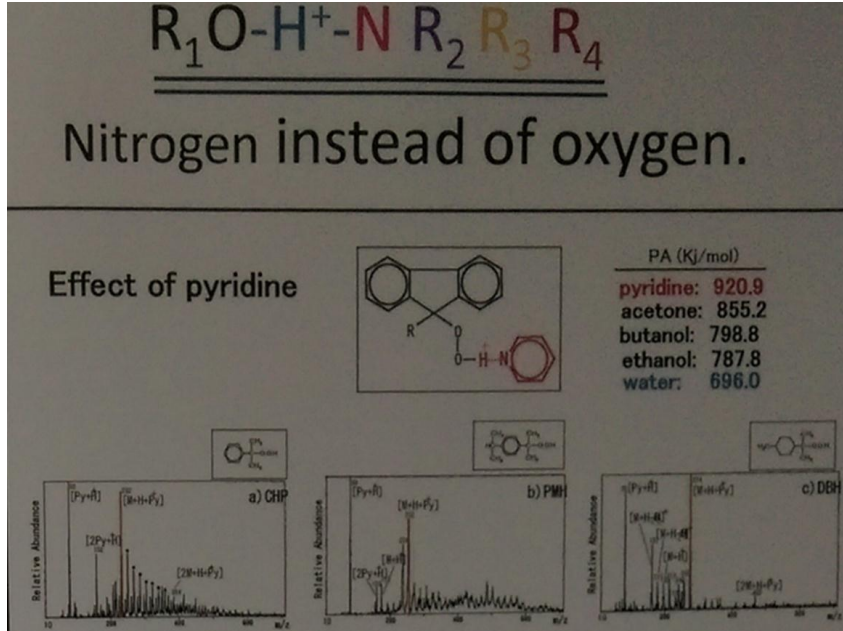


圖 39 過氧化氫類於 pyridine 存在下之質譜分析結果

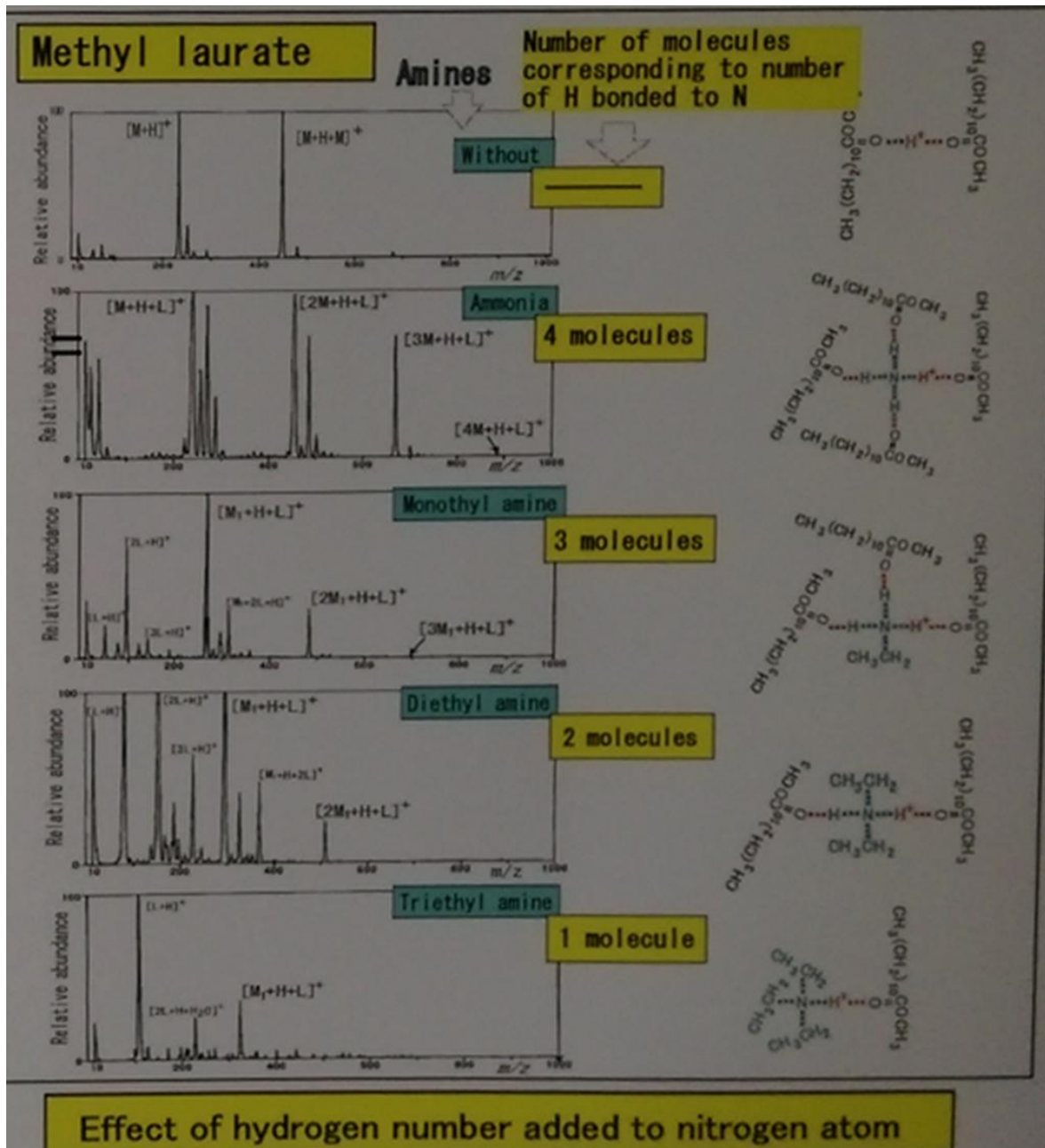


圖 40 肉桂酸甲酯 (methyl laurate)於不同種類銨類化合物存在下之質譜分析結果

(五)、質譜離子源新的發展與油品分析應用

✚ GC/高分辨率 TOFMS 系統的光游離離子源的發展和應用

質譜廣泛的用於各個科學領域中，不同類型的質譜系統是可滿足不同的研究的目標和應用程序。至今發展出各式各樣的離子源供質譜使用，GC/MS 系統中常見的離子源有電子撞擊 (EI)、化學游離 (CI，包括電子捕獲負離子 ECNI 分析)

和場游離/場脫附 (FD/FI)。在 JEOL 系統中亦結合 EI/FI/FD 這些離子源於一維氣相層析和兩維氣相層析。最近開發出了光離子化 (PI) 離子源作為一個 GC/HR-TOFMS 系統的第三種軟離子化技術。PI 是一個軟電離技術，該技術提供了良好的靈敏度與化合物的分子離子信息，在目前設計中使用的氙燈，其離子化能量於最大實際光子能量 (10.8 eV) 以下。GC/PI MS 和 GCxGC/PI MS 特別有用於烴和芳族化合物的分析，對於某些應用而言，比場游離更為靈敏。由於 GC/HR-TOFMS 對所有的通過光游離產生的離子，可很容易地獲得確切的質量資訊，目標化合物的鑑定是非常有選擇性，促進未知物的鑑識能力。

在此研究分析量測石油的生物標記物，於數種原油中包括的甾烷 (steranes)、三萜類化合物 (triterpenes) 和金剛烷 (adamantanes)。該原油樣品溶解在正己烷，不經進一步純化過程，將樣品溶液用 GC/HR-TOFMS 分析，其裝備有 GC 與二維氣相層析分離的 Zoex ZX-2 熱調製器，利用電子撞擊 (EI) 硬電離和光游離 (PI) 軟電離技術進行探討。測定原油樣品中碳氫化合物的 PI 質譜圖，觀察烴類 (如正烷烴、多環芳香烴 PAHs、甾烷、三萜類和金剛烷) 分子離子為第一或第二個最豐度的峰值，而在多環芳香烴質譜中沒有觀察到碎片離子。對其他類別的化合物如氯代烷烴、酮、脂肪酸甲酯、鄰苯二甲酸酯和酚，利用 PI 技術可觀察到分子離子，而醇是例外，其主要產生 $[M-H_2O]^+$ 。

高分辨率質譜儀可容易地分離有相同整數質量但為不同的確切質量的生物標誌物。但是，同系物碎片離子產生的干擾，在 EI 模式甾烷分子離子的鑑定是相對複雜的。如果我們需要分開甾烷的分子離子 ($C_{27}H_{48}^+$; m/z 372.3756) 從甲基甾烷的同位素碎片離子 ($^{12}C_{26}^{13}C_{1}H_{47}^+$; m/z 372.3712)，需要質量解析度大於 200,000 才能將其分離。因此，對於甾烷分子離子 ($C_{27}H_{48}^+$; m/z 372.3756) 在 GCxGC/EI 數據的提取離子色譜圖 (EIC) 還包括甲基甾烷的同位素碎片離子的層析峰 ($^{12}C_{26}^{13}C_{1}H_{47}^+$; m/z 372.3712)。而 PI 是一個更軟的電離法，干擾碎片離子是不會被觀測到，因此消除了不期待的峰產生。在 GCxGC/PI 數據中甾烷分子離子的 EIC 圖顯示，從甲基甾烷同位素碎片離子干擾消失，PI 的 EIC 模式更容易解

釋數據和正確地指定原油樣品中的生物標記物之身份。

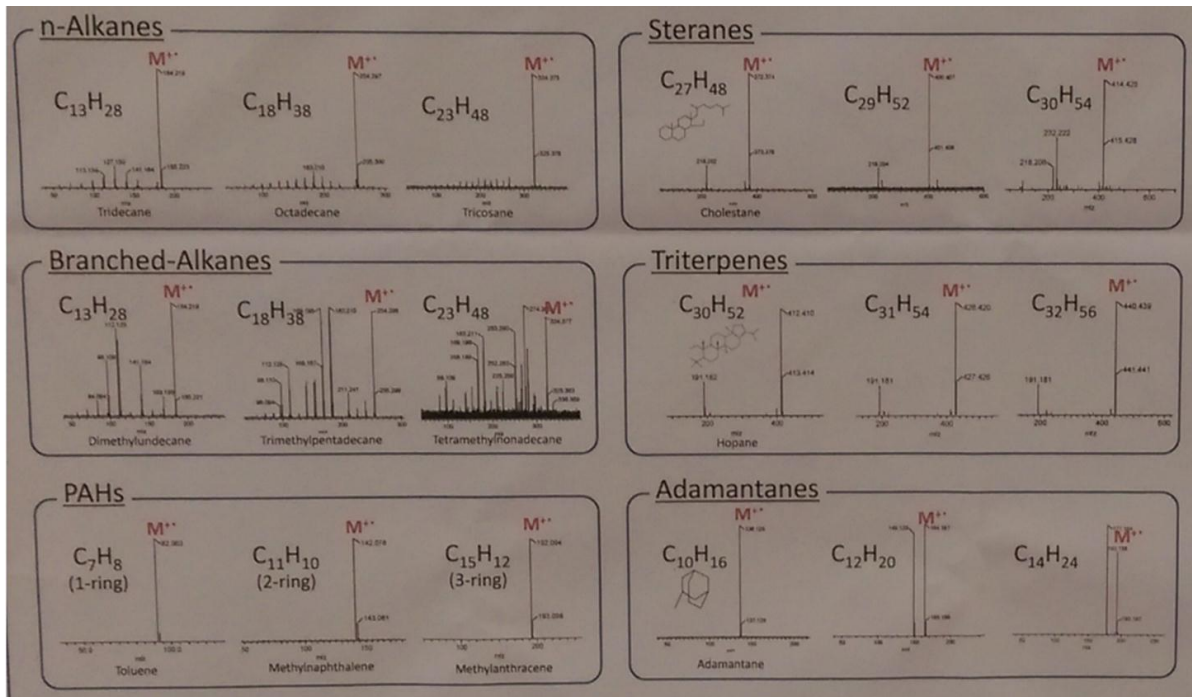


圖 41 烴類 (如正烷烴、支鏈烷烴、多環芳香烴、甾烴、三萜類和金剛烷) GC-PI/HR-TOFMS 分析圖譜

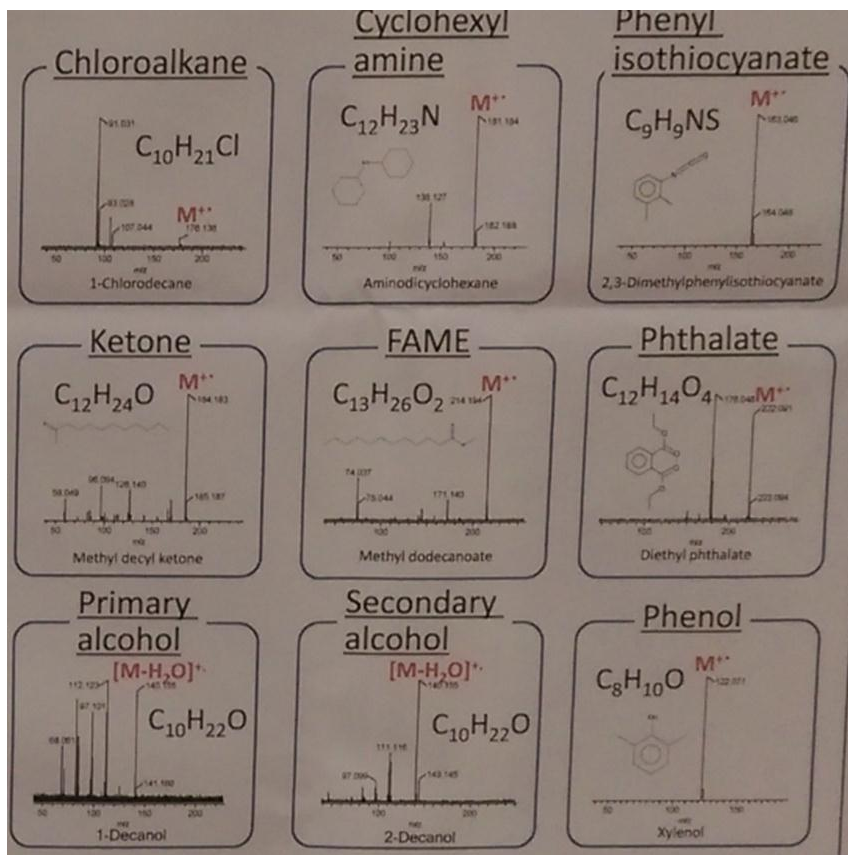


圖 42 各類化合物之 GC-PI/HR-TOFMS 分析圖譜

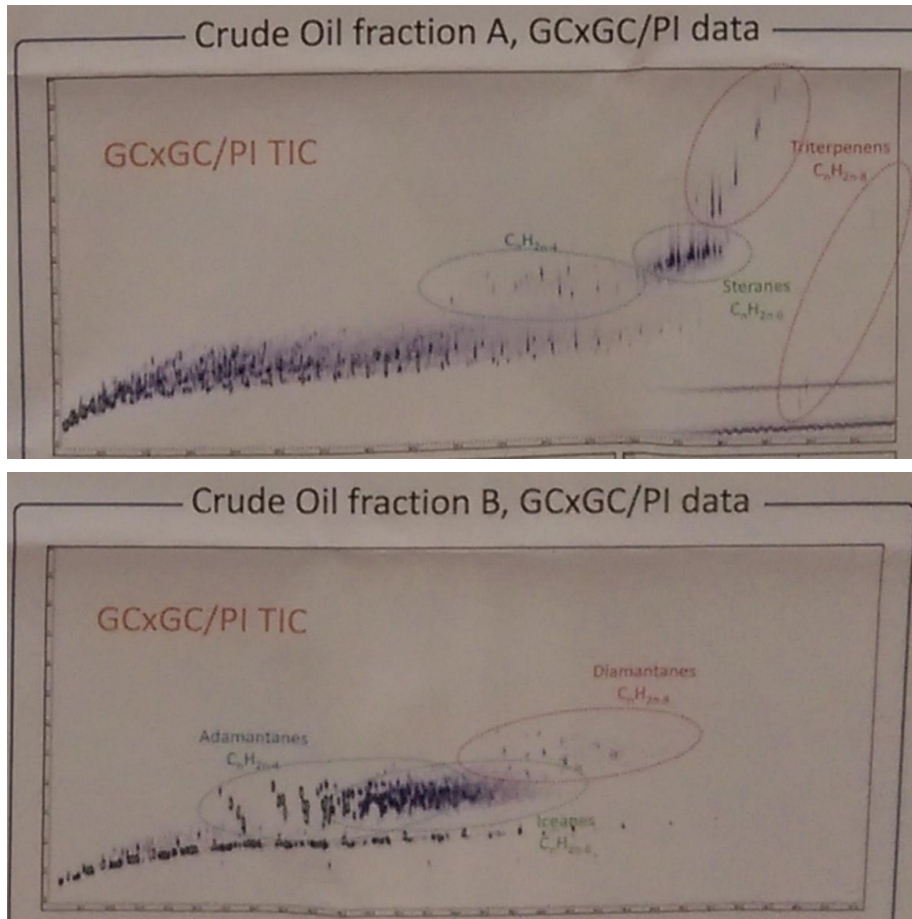


圖 43 比較兩種原油餾分的 GCxGC-PI/HR-TOFMS 分析圖譜

四、心得與建議

於煉製研究所技術服務組有機分析的業務，包含油品組成、生技產品、未知物、化學計量等綜合分析，經由分析測定，剖析問題所在，進而提出改善方案。而有機分子測定中，以核磁共振光譜、紫外線-可見光光譜、紅外線光譜及質譜視為四個重要解析結構的資訊來源。其中質譜的種類與應用更為之廣泛，故參加此會議為蒐集質譜於石化/生技產業、高值化/新材料開發研究及環境相關問題的分析技術應用資料，以擴展分析業務服務的範疇。瞭解質譜於各領域之技術的進步與發展，提升研發分析的能力，為公司在未來各項發展-創新研究或技術服務，建立質譜分析業務之技術應用資訊。

分析能力的建立不僅是吸取新技術的發展與應用，引進並改良分析方法，以

達到符合需求之準確且精密的數據結果。對於目標物的快速分析方法建立外，更重要的是對未知物及相關干擾物質的分析結果之鑑定，了解分析物的背景知識與資料，才能解剖相關問題產生的原因，進一步提出改善的方針，這才是分析最終極的目標。而要培養這樣終極的分析能力，並不是一朝一夕能夠養成的，在所內分析部門的前輩們皆有 30 年的經驗累積，而人力斷層是目前公司內部面臨的共同課題，故接受前輩們累積的分析經驗傳承，亦是當前非常重要授取分析能力的工作項目之一。分析經驗及新知吸取的雙頭並進，加上自行的檢測分析歷練，才能事半功倍地快速達到終極目標。

五、參考資料：日本第六十四屆質譜年會摘要手冊及壁報論文。

