

硫化物甲基化法

1 原理

硫化物在四氟硼酸银 (AgBF_4) 和碘甲烷 (MeI) 的存在下, 噻吩硫和硫醚硫可以被转化为甲基铊盐, 从而具有强极性, 可以在质谱中增强硫化物的响应。

2 试剂与材料

试剂: 四氟硼酸银、碘甲烷、二氯甲烷

材料: 取样器 (进口款), 2 mL 色谱瓶, 铝箔纸, 玻璃毛细管。

3 操作方法

在 2 mL 色谱瓶中, 取含硫样品约 20 mg, 然后使用进口取样器加 AgBF_4 一平勺, 然后加碘甲烷 1 mL, 为促进溶解可以加入适量二氯甲烷, 盖上盖子后, 使用铝箔纸将其完全包裹, 然后静置反应 12~72 h。

4 产物分析方法

质谱分析时, 使用玻璃毛细管点样取 1~3 次, 然后用甲苯/甲醇 1:1 的溶剂稀释至 1 mL, 然后在 ESI(+) 条件下进行分析。

注意, 由于甲基铊盐极性很强且难以清洗, 建议使用 FT-ICR MS 进行产物分析, 如果使用 Orbitrap MS 分析则需要完成质谱分析后, 拆除电离源和离子传输管进行清洗。另外完成甲基化产物分析后, 空白需要采集 ESI(-) 模式的谱图, 因为甲基化试剂容易产生 AgI_2^- 离子 (m/z 360.714584 和 m/z 362.714248), 特征是在 m/z 360 和 362 处出现几乎等高的两个峰。由于 AgI 在氨水中的溶解性较好, 在添加氨水的分析中该峰会显著影响 ESI(-) 的谱图采集。如果要将该峰清洗干净, 可以考虑用 2 mL 氨水缓慢注入管路, 然后使用 2 mL 超纯水缓慢注入清洗。

5 安全风险点及防护措施

5.1 安全风险点

(1) 操作不当可能导致二氯甲烷等溶剂与皮肤接触, 佩戴的丁腈手套也会被二氯甲烷渗透, 二氯甲烷会刺激皮肤, 导致红肿、疼痛, 严重时可能引发肿胀;

(2) 操作不当可能导致 AgBF_4 等与皮肤直接接触, 佩戴的丁腈手套也会被 AgBF_4 渗透, 四氟硼酸银具有较强腐蚀性, 接触皮肤或眼睛会引发灼伤, 长时间不处理会生成难清理黑色物质附着于皮肤表面, 堵塞毛孔导致局部皮肤溃烂。

5.2 防护措施

穿戴实验服，佩戴手套，在通风橱中进行实验。当试剂和皮肤发生接触时，应立即用大量清水冲洗，严重时须就医。

中国石油大学（北京）石油与环境化学实验室