

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱联用技术

第二版

汪正范 杨树民 吴侔天 岳卫华 编著



化学工业出版社

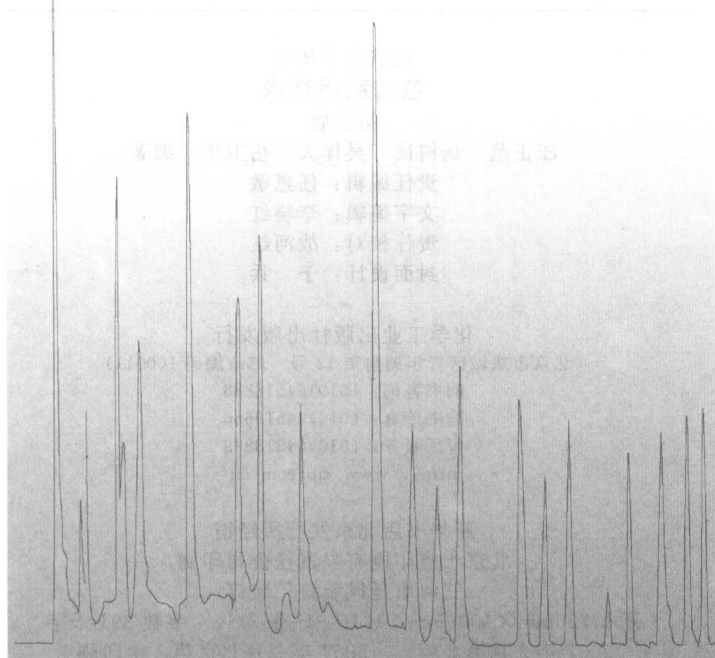
SEPU JISHU CONGSHU

色 谱 技 术 丛 书

色谱联用技术

第二版

汪正范 杨树民 吴侔天 岳卫华 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱联用技术 (第 2 版)/汪正范等编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 11

(色谱技术丛书)

ISBN 978-7-5025-9705-4

I. 色… II. 汪… III. 色谱法 IV. 0657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 137737 号

色谱技术丛书 色谱联用技术 第二版

汪正范 杨树民 吴侔天 岳卫华 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 李晓红

责任校对: 战河红

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 391 千字

2007 年 2 月第 2 版 2007 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9705-4

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社销售中心负责退换

色谱技术丛书（第二版）

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者：

《色谱分析概论》	傅若农
《色谱定性定量》	汪正范
《气相色谱检测方法》	吴烈钧
《液相色谱检测方法》	云自厚 欧阳津 张晓彤
《气相色谱方法及应用》	刘虎威
《高效液相色谱方法及应用》	于世林
《平面色谱方法及应用》	何丽一
《离子色谱方法及应用》	牟世芬 刘克纳 丁晓静
《毛细管电泳技术及应用》	陈 义
《色谱分析样品处理》	王 立 汪正范
《色谱联用技术》	汪正范 杨树民 吴侔天 岳卫华
《色谱柱技术》	刘国淦 余兆楼
《色谱仪器维护与故障排除》	吴方迪
《制备色谱技术及应用》	袁黎明
《亲和色谱方法及应用》	于世林
《裂解气相色谱方法及应用》	金熹高
《色谱手性分离技术及应用》	邓玉林
《气相色谱在石油化工中的应用》	杨海鹰
《色谱在环境分析中的应用》	江桂斌 牟世芬
《色谱在食品安全分析中的应用》	王绪卿 吴永宁
《色谱在生命科学中的应用》	廖 杰 钱小红
《色谱在药物分析中的应用》	田颂九
《色谱在无机材料分析中的应用》	胡净宇

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技術。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

色谱是一种很好的分离方法，能将复杂的混合物分离成一个个纯组分，但其定性能力较差；各种定性分析方法（如质谱、红外光谱、核磁共振波谱、原子光谱等等）往往只能对纯组分进行直接的定性分析，而对于复杂的混合物就很难直接进行定性分析了。如果将色谱仪器和这些定性分析仪器通过特殊的“接口”联接起来，将色谱分离后的一个个组分通过“接口”依次送入这些定性分析仪器，进行定性分析。这样可以将色谱仪器的分离能力和定性分析仪器的定性分析能力直接结合起来，而不必将色谱仪器分离出来的一个个纯组分分别收集后再进行定性分析。这种对复杂混合物的直接联机分析，是仪器分析工作者长期以来的努力方向。

色谱虽然是一种很好的分离方法，但其一种分离模式往往只能分离某些种类的化合物。面对自然界中存在的成分复杂的混合物，有时用单一分离模式的色谱无法将其组分完全分离开来。这时可将不同分离模式的色谱，通过特殊的“接口”联接起来，发挥不同分离模式色谱各自特有的分离能力，就可以将任何一个成分复杂的混合物的所有组分分离开来（理论上是如此）。

为了向广大色谱工作者介绍色谱联用技术，2001年我们根据多年的实践，并参考了大量的有关文献，编写了《色谱联用技术》一书，供国内色谱工作者参考。自第一版面世至今，色谱联用技术又有了长足的进展，特别是近几年来在液相色谱-质谱联用、色谱-原子光谱联用和液相色谱-核磁共振波谱联用方面出现了很多新的技术。为了更好地反映这些新的进展，本次再版我们在第一版的原有章节中增加了以下内容：“绪论”部分增加了“飞行时间质量分析器”和“核磁共振”的介绍；“气相色谱-质谱联用”部分增加了近几年各个仪器公司推出的新型号的GC-MS性能介绍和“全二维气相色谱（GC×GC）和飞行时间质谱（TOF-MS）联用”的介绍；“液相色谱-质谱联用”部分增加了“液相色谱-离子阱质谱联用”、“液相色

谱-飞行时间质谱联用”和“LC-MS在各种药物残留检测方面应用”的介绍；“色谱-原子光谱联用”部分增加了“气相色谱-电热石英管炉原子吸收光谱联用”、“气相色谱-电热原子吸收光谱联用”、“气相色谱-原子荧光光谱联用”、“液相色谱-电热原子吸收光谱联用”和“液相色谱-原子荧光光谱联用”的介绍。此外，全书增加了“色谱-ICP/MS联用”和“液相色谱-核磁共振波谱联用”两章，前者在痕量元素的形态分析方面有着广泛的应用，后者在天然产物结构分析方面起了很大作用。目前，这两种技术都已经成熟，都已有商品化仪器，所以本书作了简单介绍。

本书的第一章、第五章至第八章由汪正范编写，第二章由吴侔天和汪正范编写，第三章由杨树民编写，第四章由岳卫华编写，全书由汪正范统稿。

由于笔者的知识和能力有限，书中难免存在错误和不足之处，希望广大读者予以批评指正，以便及时更正。

本书编写过程中得到安捷伦公司和其他有关仪器公司的大力支持，提供了很多有关资料，在此表示感谢。

全书承蒙傅若农教授审阅，并提出很多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

编 者
2006年11月

内 容 提 要

本书主要介绍了色谱-质谱、色谱-傅里叶变换红外光谱、色谱-原子光谱和色谱-色谱联用技术。

书中首先简单地介绍了质谱、傅里叶变换红外光谱、原子光谱和核磁仪器的结构、工作原理,以及它们与色谱联用时的接口的一般要求。在色谱-质谱联用技术中,除了对已成为实验室中常用分析方法的气相色谱-质谱联用技术及近年来发展迅速、越来越受人们关注的液相色谱-质谱联用技术都作了较详细的介绍外,对毛细管电泳-质谱联用技术也作了简要介绍。在色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术中,除了对已有商品仪器的气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术作了介绍,还对液相色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术,薄层色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术也作了简单介绍。在色谱-原子光谱联用技术中分别介绍了气相色谱和液相色谱分别与原子吸收光谱和原子发射光谱联用的进展。在色谱-色谱联用技术中介绍了气相色谱-气相色谱、液相色谱-液相色谱、液相色谱-气相色谱及其他各种不同分离模式色谱联用技术。在介绍各种联用技术时都给出了一些应用实例。

本书可供从事色谱分析的人员及大中专院校相关专业师生学习参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 色谱联用技术概况	1
一、色谱联用的目的	1
二、色谱联用中的“接口”	2
三、常用色谱联用技术	2
第二节 质谱简介	5
一、质谱仪器	5
(一) 真空系统	6
(二) 进样系统	7
(三) 离子源	7
(四) 质量分析器	11
(五) 检测器	18
(六) 计算机系统	18
二、质谱谱图解析	20
第三节 傅里叶变换红外光谱简介	25
一、傅里叶变换红外光谱仪器	25
二、红外光谱谱图解析	31
(一) 红外光谱的产生	32
(二) 红外光谱中的几种振动形式及其表示符号	33
(三) 红外光谱谱图解析的一般程序	34
第四节 原子光谱简介	41
一、原子光谱的产生及应用	41
二、原子吸收光谱仪	42
(一) 基本结构和工作原理	42
(二) 主要部件	43
三、原子发射光谱仪	46
(一) 基本结构和工作原理	46
(二) 主要部件	46
四、原子荧光光谱仪	49
(一) 基本结构和工作原理	49
(二) 主要部件	49
第五节 核磁共振简介	50

一、核磁共振谱仪	50
(一) 连续波核磁共振谱仪	51
(二) 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪	52
二、核磁共振的两种理论描述	53
三、 ^1H 核磁共振谱图解析	53
(一) ^1H 核磁共振谱图中与谱图解析有关的参数	54
(二) ^1H 核磁共振谱图的解析	58
参考文献	60
第二章 气相色谱-质谱联用	61
第一节 气相色谱-质谱联用仪器系统	61
一、GC-MS 系统的组成	61
二、GC-MS 联用中主要的技术问题	62
三、GC-MS 联用仪和气相色谱仪的主要区别	62
四、GC-MS 联用仪器的分类	64
五、一些主要的国外 GC-MS 联用仪产品简介	64
第二节 气相色谱-质谱联用的接口技术	72
一、GC-MS 联用接口技术评介	72
二、目前常用的 GC-MS 接口	72
第三节 气相色谱-质谱联用中常用的衍生化方法	76
一、一般介绍	76
二、硅烷化衍生化	78
(一) 衍生化试剂	78
(二) 硅烷化衍生化方法	79
三、酰化衍生化	84
四、烷基化衍生化	86
第四节 气相色谱-质谱联用质谱谱库和计算机检索	88
一、常用的质谱谱库	88
二、NIST/EPA/NIH 库及其检索简介	89
三、使用谱库检索时应注意的问题	90
四、互联网上有关 GC-MS 和 MS 的信息资源	91
第五节 气相色谱-质谱联用技术的应用	94
一、GC-MS 检测环境样品中的二噁英	94
二、GC-MS 在兴奋剂检测中的应用	98
三、GC-MS-MS 区分空间异构体	100
四、常用于 GC-MS 检测提高信噪比的方法	100
五、GC-MS (TOF) 的应用	104
参考文献	113
第三章 液相色谱-质谱联用	114
第一节 液相色谱-质谱联用的接口	114

一、直接液体导入接口	114
二、移动带技术	115
三、热喷雾接口	115
四、粒子束接口	116
五、快原子轰击	117
六、激光解吸离子化和基质辅助激光解吸离子化	118
七、电喷雾电离	118
八、多种电喷雾接口技术及相应的术语	119
第二节 电喷雾电离和大气压化学电离接口与质谱联机	120
一、电喷雾电离接口的结构和工作原理	120
二、碰撞诱导解离 (CID) 功能	122
三、多电荷离子的产生与大分子分子量计算	122
四、APCI 接口的结构及工作原理	123
五、样品导入方式	124
六、流动相化学	124
七、联机的流量匹配和参数优化	125
第三节 ESI 和 APCI 的离子化机制	126
一、ESI 的离子化机制	126
二、APCI 的离子化机制	129
第四节 碰撞诱导解离质谱及其解释	129
一、电子轰击碎片化与碰撞诱导解离的区别	129
二、 $(M+H)^+$ 和其他分子加成物的 CID 碎片	130
三、碰撞诱导解离的效率	130
四、碰撞诱导解离质谱的解释	131
第五节 LC-MS 分析条件的选择和优化	135
一、接口的选择	135
二、正、负离子模式的选择	135
三、流动相和流量的选择	136
四、温度的选择	136
五、系统背景的消除	137
六、柱后补偿技术	137
第六节 样品制备	138
第七节 LC-MS 技术的应用	140
一、小分子化合物	140
(一) 药物及其代谢物的分析	140
(二) 甘草活性成分甘草酸的 ESI(-)-CID 质谱分析	147
(三) 胃液中 <i>N</i> -甲基亚硝基脲的检测	148
二、大分子化合物	148
(一) 利用多重电荷离子测定肽类、蛋白质大分子的分子量	148

(二) 多电荷离子用于蛋白质酸诱导构象变化的观察	149
(三) 蛋白质的一级结构测定	150
(四) 分子生物学与 LC-MS	154
三、LC-MS 定量分析的评价	157
(一) 重现性和线性范围	157
(二) 分析实例: 辛伐他汀的定量	157
第八节 多级质谱技术	159
一、三级四极杆液相色谱-质谱-质谱	160
(一) 三级四极杆质谱-质谱的基本结构	160
(二) 三级四极杆质谱-质谱的特点	160
(三) 三级四极杆仪器的几种工作模式	161
二、液相色谱-离子阱质谱联用技术	162
(一) 离子阱的构成和操作	162
(二) 离子阱质谱的产生	164
(三) Mathieu 稳定图	164
(四) 离子阱中分辨率、质量范围和扫描速度的关系	166
(五) 用离子阱完成质谱/质谱测定	166
(六) 阱中电荷密度	166
第九节 液相色谱-飞行时间质谱联用技术	167
一、LC-TOF 联用仪的构成	167
二、飞行时间与质量的关系	168
第十节 多级质谱与飞行时间质谱的应用实例	173
一、残留物检测概述	173
二、未知残留物检测实例	174
(一) 下水管网沉积物中一种抗组胺药物的检测	174
(二) 多种农药残留同时测定	178
(三) 抗生素残留分析	179
(四) 促生长激素类药物的检测	187
第十一节 毛细管电泳-质谱联用技术及应用	192
一、毛细管电泳和质谱联用的接口	192
二、毛细管电泳和质谱联用时应注意的问题	194
三、毛细管电泳和质谱联用技术的应用	194
参考文献	195
第四章 色谱-傅里叶变换红外光谱联用	197
第一节 气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用	198
一、GC-FTIR 联用系统的组成	198
二、GC-FTIR 联用的接口	199
三、GC-FTIR 计算机数据采集与处理	201
四、影响 GC-FTIR 结果的因素及实验条件的优化	204

(一) GC 参数与操作条件的选择	204
(二) 光管接口的影响	205
(三) FTIR 光谱仪对 GC-FTIR 联机检测的影响	206
五、GC-FTIR 联用技术的应用	206
(一) 炼油厂废水分析	206
(二) 香烟主流烟气的分析	207
(三) 复杂香精油的分析	208
(四) GC-FTIR 在未知物剖析中的应用	209
六、常用商品 GC-FTIR 联用系统简介	211
第二节 液相色谱-傅里叶变换红外光谱联用	211
一、LC-FTIR 联用系统的组成	212
二、LC-FTIR 联用的接口	212
(一) 流动池接口	212
(二) 流动相去除接口	214
(三) 两种接口的比较	217
三、LC-FTIR 联用技术的应用	217
第三节 薄层色谱-傅里叶变换红外光谱联用	219
一、原位 TLC-FTIR 法	219
二、自动洗脱物转移法	222
三、TLC-FTIR 联用技术的应用	222
第四节 超临界流体色谱-傅里叶变换红外光谱联用	222
一、流动池法	222
二、流动相去除法	223
三、SFC-FTIR 联用技术的应用	224
参考文献	225
第五章 色谱-原子光谱联用	226
第一节 概述	226
第二节 气相色谱-原子光谱联用技术及其应用	227
一、气相色谱-火焰原子吸收光谱联用	227
二、气相色谱-电热石英管炉原子吸收光谱联用	229
三、气相色谱-电热原子吸收光谱联用	229
四、气相色谱-等离子体原子发射光谱联用	230
五、气相色谱-原子荧光光谱联用	233
六、气相色谱用的原子发射检测器	234
第三节 超临界流体色谱-原子光谱联用技术及其应用	235
第四节 液相色谱-原子光谱联用技术及其应用	236
一、液相色谱-火焰原子吸收光谱联用	236
二、液相色谱-电热原子吸收光谱联用	238
三、液相色谱-原子荧光光谱联用	241

四、液相色谱-等离子体原子发射光谱联用	242
参考文献	246
第六章 色谱-ICP/MS 联用	248
第一节 ICP 电离源	248
第二节 气相色谱-ICP/MS 联用技术	248
第三节 液相色谱-ICP/MS 联用技术	249
一、接口	249
(一) 气动雾化器	250
(二) 低流速雾化器	250
二、LC 条件的选择	251
第四节 超临界流体色谱-ICP/MS 联用技术	253
第五节 毛细管电泳-ICP/MS 联用技术	254
一、鞘流接口	254
二、无鞘流接口	254
三、挥发性物种发生 (VSG) 接口	255
四、雾化器和雾室	255
第六节 色谱-ICP/MS 联用技术的应用	256
参考文献	257
第七章 液相色谱-核磁共振波谱联用	259
第一节 样品连续流动时的核磁共振波谱	259
一、弛豫过程和弛豫时间	259
二、检测体积与流速对 ¹ H NMR 谱图的影响	261
第二节 连续流动样品内使用的 ¹ H NMR 探头	263
第三节 溶剂信号抑制技术	265
第四节 HPLC- ¹ H NMR 联用的三种运行模式	268
一、在流运行模式	269
二、直接停流运行模式	269
三、环存储运行模式	271
第五节 HPLC- ¹ H NMR-MS 的联用	271
第六节 HPLC- ¹ H NMR 联用的应用	273
一、HPLC- ¹ H NMR 在天然产物分析中的应用	273
二、HPLC- ¹ H NMR 在药物及药物代谢分析中的应用	274
三、HPLC- ¹ H NMR 在环境分析中的应用	279
参考文献	281
第八章 色谱-色谱联用	282
第一节 概述	282
第二节 气相色谱-气相色谱联用	284
一、阀切换	284
二、无阀气控切换	285