

气相色谱仪— 质谱计联用分析系统

本杰明 J. 贾津诺威兹
〔美〕迈克尔 J. 贾津诺威兹 著
霍勒斯 F. 马丁

罗时豫 周宝虹 傅文彦 译



机械工业出版社

本书详细地介绍了气相色谱仪-质谱计-计算机联用分析系统各组成部分的原理、功能和操作参数最佳化,讨论了连接气相色谱仪和质谱计的各种中间装置及真空系统技术,并对气相色谱仪-质谱计联用系统中一些新颖的数据采集技术和计算机化技术也作了阐述。

本书可供仪器设计人员、分析研究人员以及大专院校的有关师生参考。

**The Integrated GC-MS
Analytical System**

Benjamin J. Gudzinowicz

Michael J. Gudzinowicz

Horace F. Martin

Marcel Dekker, Inc.,

New York

1 9 7 7

* * *

**气相色谱仪-质谱计联用
分析系统**

本杰明 J. 贾津诺威兹

〔美〕 迈克尔 J. 贾津诺威兹 著

霍勒斯 F. 马丁

罗时豫 周宝虹 傅文彦 译

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $18\frac{1}{2}$ · 字数 409 千字

1982 年 11 月北京第一版·1982 年 11 月北京第一次印刷

印数 0,001-4,400 · 定价 1.90 元

*

统一书号: 15033 · 5281

译 序

本书（气相色谱仪-质谱计联用分析系统）是色谱科学专著第七卷《气相色谱仪-质谱计联用的基础》的第三分册，1977年由马塞尔·德克尔公司出版。它的前两分册为《气相色谱学》和《质谱学》。正如作者在原序指出的，本书以通俗的语言叙述气相色谱仪-质谱计-计算机联用仪的基础，使人们对联用仪每个组成部分的原理、功能和操作参数最佳化有详尽了解，以取得联用系统的最佳结果和最大效益。并在已经讨论过的色谱学和质谱学的基础上，详尽叙述连接气相色谱仪和质谱计的各种中间装置及真空系统技术，从获得最佳联用效果出发，讨论气相色谱条件、中间装置和质谱计的工作参数和性能，对气相色谱仪-质谱计联用系统中一些新颖的数据采集技术和计算机化技术也作了阐述。显然，本书的内容主要是对气相色谱仪-质谱计联用系统进行了最重要、最实际的论述。

众所周知，气相色谱仪-质谱计联用系统是当今优秀的分析手段之一，它的特点不仅来自色谱仪的高效分离能力、质谱计精确的鉴定本领，还在于巧妙而完善的联用技术。这种联用技术，包括选择适当的中间连接装置，将能兼顾到气相色谱仪、质谱计等各个组成部分的性能和参数最佳化，使联用系统更加实用，更加完美。七十年代以来，GC-MS联用系统及其技术发展迅速，特别是开发了许多数据采集和处理方法及装置，接入了计算机系统后，更发挥了这一系统的潜在能力和实用价值。现在，GC-MS系统已广泛应用于石

IV

油化工、环境保护、生物医学、药物检验和物化研究等各个领域。对大量复杂的混合物进行分析鉴定。正如在本书中引用许多实际分析中的例子所表明的，这一联用系统的分析性能是十分优异的，因而它日益成为现代分析工作中不可缺少的重要装置。我国有关部门对气相色谱仪-质谱计联用分析系统的研究和使用均很重视，近来，不论在 GC-MS 联用系统的制造上，还是推广应用方面都有可喜的进展。可以期望，本书对 GC-MS 系统的广大使用者、制造者和研究者将有一定的参考价值。

译稿的第一章（即原书第七章）由王成智、俞恭谦同志，第三章（即原书第九章）由金言同志作了校订，提出很多宝贵意见，特此表示感谢。

原 序

以往十五年内，在分析药物和有关毒物方面取得了可贵的进展。这些进展多数基于分析复杂生物样品中特定有机组分的气相色谱仪-质谱计-计算机控制联用系统的问世。气相色谱仪-质谱计联用分析系统是相当独特的，因为它结合了质谱计优越的鉴定能力和气相色谱仪的分离能力。自从霍姆斯（Holmes）和莫雷尔（Morrell）于1957年首次连接气相色谱仪和质谱计以来，杰出的气相色谱仪-质谱计分析工作者，如戈尔克（Gohlke）、特兰尼西（Teranishi）、麦克法登（McFadden）、沃森（Watson）、比曼（Biemann）、李哈奇（Ryhage）、梅里特（Merritt）、凯雷塞克（Karasek）和霍宁（Horning）采用了这一联用技术来解决困难的 分析任务，他们发表了大量著作。这一技术的成就在于它开辟了毒物学、生物化学、药理学、法医学、医学等学科中分析研究的新途径。通过质量碎片法监测人体液中微微克浓度级的药物。

本卷的目的就是要以最通俗语言叙述气相色谱仪-质谱计-计算机联用系统的基础。因此，按预定设想，把本卷分为三个分册，分别讨论气相色谱法、质谱法和气相色谱仪-质谱计联用分析系统的基本理论和原理。显然，人们利用联用系统如何能取得最大效益的问题取决于分析者对每个组成部分（质谱计、气相色谱仪、中间连接装置、气相色谱仪-质谱计联用系统，以及真空和计算机技术）功能的了解和实现功能可利用的方法的掌握。例如，如果适当的气相色谱条

VI

件一经选定，可以推知，有关中间装置和质谱计的最佳性能的工作参数的选择就可以大为加速，而遇到的困难也将很少。

为了从气相色谱仪-质谱计联用系统获得“最佳”结果，必须采用折衷措施，以保证它的各组成部分不致相互干扰。选择柱子、载气和流量必须使得分离器（如果使用的话）的效率高，但离子源和真空系统内气压又要相对地低。如何才能达到这一点就是本书所追求的目的。

除了每节中广征博引的文字外，还包括许多插图和数据表格，以助于分析者更多地了解每种方法的局限性和可能性。只有利用这些知识，才能取得气相色谱仪-质谱计联用系统的全部益处。

回顾起来，本卷实际上描述了许多杰出科学家大量研究工作的最终成果，他们的研究成就曾经发表在全世界的文献上，对于他们，谨以崇敬的心情表示感激。

本杰明 J. 贾津诺威兹

1976年7月于

罗得艾兰州，普罗维登斯市

目 录

译序

原序

第一章 基础真空技术与气相色谱仪-质谱计中间连

接装置 1

第一节 绪论 1

第二节 真空技术基础 7

第三节 气相色谱仪-质谱计系统中的连接 58

参考文献 181

第二章 GC-MS联用分析系统操作参数的最佳化 190

第一节 绪论 190

第二节 气相色谱参数的最佳化 196

第三节 中间装置参数的最佳化 323

第四节 质谱计参数的最佳化 350

参考文献 405

第三章 标准总离子流/特定离子检测/多离子检测的

数据显示和计算机化技术 424

第一节 绪论 424

第二节 质谱计用作色谱检测器 424

第三节 GC-MS 联机中的自动数据获得和处理系统 492

参考文献 576

第一章 基础真空技术与气相色谱仪- 质谱计中间连接装置

第一节 绪 论

在原书第一、二册中，除了讨论定性和定量分析方法以外，还分别讨论了气相色谱法和质谱法的基本原理。本书（即原书第三册）将讨论这两种分析技术的结合或连接，以便给分析工作者提供解释分子结构的极有力的工具。在这种联用系统中，气相色谱仪被认为是质谱计电离室的另一种进样装置，也就是说，气相色谱柱的流出物通过一个适当的中间连接装置进入电离室。和在原书第二册中讨论的其他静态瓶式（即间隙式）进样装置不同，气相色谱仪（以后有时简称气色）进样装置被看作是把特定组分连续输送到流动着的载气流中的高级动态系统。依靠适当地选择气相色谱柱型、固定液相和其他各种最佳化工作参数，使特定组分从复杂混合物中分离出来。然而，正如梅里特（Merritt）〔1、2〕所指出的，“气相色谱-质谱分析系统的发展不仅仅是两种技术的组合，因为这两种技术在单独实行时，其操作步骤存在着固有矛盾，在把它们联用时是必须加以解决的。”而且，如要使联用系统成功运行，就极其需要与每一技术各参数有关的大量专门知识。

尽管目前气相色谱仪-质谱计联用系统的能力由于计算机化而正在扩大，在本章和其后各章中仍将讨论人们对联用仪适当的合理化和有关操作方面的问题，这些方面有：（1）有

关载气的考虑——它的类型、流量和电离电位；(2) 进样方式（直接法、分流法或通过分子分离器或浓缩器）；(3) 离子源中的降压要求；(4) 基础真空技术；(5) 柱型选择与分离效率（峰展宽）；(6) 样品量（负荷）和样品利用率；(7) 高抽速真空系统作用下样品通过分子分离器的浓缩效率；(8) 液体固定相的选择——它在不同数量下借溶剂-溶质相互作用分离邻近组分的能力及其“流失”特性；(9) 柱子和分子分离器的温度控制；(10) 质谱计灵敏度、组分检测极限和作为分辨本领与灵敏度函数的扫描速度；(11) 气相色谱仪-质谱仪联用系统的计算机化，等等。

凯雷塞克^[14]在讨论气相色谱仪-计算机系统中把气相色谱仪-质谱计的连接问题放在有相当发展前途的地位。关于这个题目，他这样写道：

1910年汤姆逊(Thomson)首次分离开了一个元素的不同质量，1919年阿斯登(Aston)制造了他的质谱仪。质谱学就这样有了很长的历史，但一直到四十年代初期，它还不是化学家所想象的那种分析质谱计。最初，这种仪器还只用于定量分析。到了1952年，气相色谱仪出现，以其分离和定量混合物组分的强大能力而成为优先选用的方法。因此，质谱工作者从常规分析工作解脱出来，把他们的注意力转到发展质谱法的定性和分子结构测定方面。这些发展归功于许多研究工作者，如比曼^[18]，麦克拉弗蒂(McLafferty)^[19]和巴齐基夫茨(Budzikiewicz)等^[20]对解释质谱所作的开拓工作。这种解释更多地根据经验，较少地根据理论，所以对全然不知物质结构的解析在极大程度上依靠这样一些坚实基础。

把气相色谱仪连接到质谱计上现在已是一种普遍采用的

实践。在这两种仪器之间存在着一种独特的互相适应性：气相色谱仪分离一个混合物的各组分，并把它们逐一地送入质谱计进行鉴定。这样就能鉴定数量低至 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ 克的化合物。表 1.1 比较了一些分析方法的灵敏度，它表明气相色谱-质谱联用系统可能有高灵敏度。

表1.1 一些分析方法的检测和鉴定的极限

分 析 方 法	极 限 (克)	
	检 测	鉴 定
气相色谱法	$10^{-8} \sim 10^{-12}$	—
红外光谱法	10^{-7}	10^{-6}
紫外光谱法	10^{-7}	10^{-8}
核磁共振法(时间平均法)	10^{-7}	10^{-5}
质谱法(瓶式进样)	10^{-6}	10^{-6}
质谱法(直接进样法)	10^{-12}	10^{-11}
气相色谱法-质谱法	10^{-11}	10^{-10}

引自凯雷塞克[14]。

中间连接装置的性能在很大程度上决定着整个气相色谱仪-质谱计系统所得结果的形式[21]。该装置安放在关键处，并用于单一目的。它必须从气相色谱峰中除去尽可能多的载气，并把余留的最大量的有机物质送入质谱计离子源。由一个给定装置完成上述功能的好坏以浓缩度 N 和产率 Y 来衡量。浓缩度 N 表示从气相色谱峰除去的氮载气量，而产率 Y 表示样品实际进入质谱计离子源的百分数。中间连接装置还必须完成把气相色谱峰的 760 托压强降低到质谱计离子源要求的极低压强 (10^{-8} 托以下) 的功能。

了解中间连接装置的这些功能与性能对于整个仪器系统是很重要的。虽然文献中报导的许多中间连接装置在设计和

细节上相差很大，但它们一般地可分为如图 1.1 中所示的四大类型。直接接合型采用一段小口径管子把气相色谱柱流出物送入质谱计离子源。条件是在该连接管两端必须有所需的全部压差（从 760 托减到 10^{-8} 托）。为此可采用各种手段：在气相色谱仪出口端设置分流阀；把气相色谱仪调节在特定流量条件下工作；采用限流器；或在质谱计离子源上应用适当抽速的辅助真空泵。这些直接接合系统特别具有效率高和结构简单等一些优点。

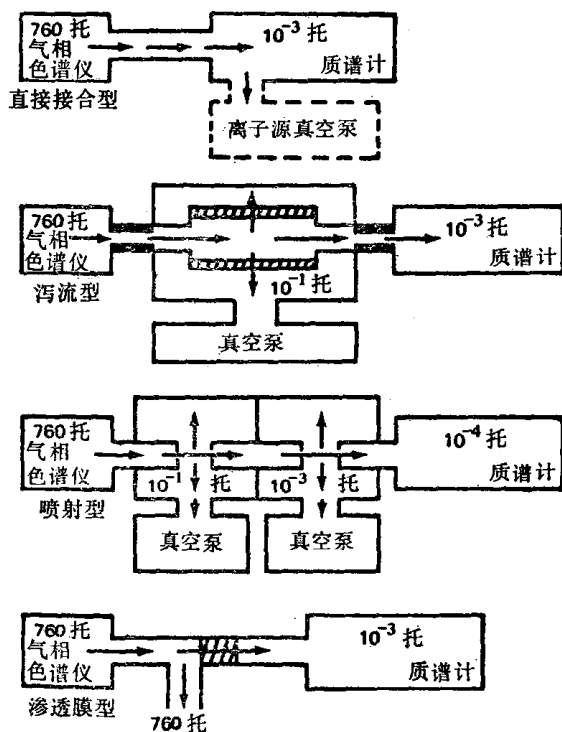


图 1.1 GC-MS 中间连接装置的四大类型

在泻流型中间连接装置中，使气相色谱仪流出物通过一

个存在分子流条件的区域。这种方式导致选择性地排除载气并产生所需压差。这是利用了这样一个事实：在分子流条件下，较轻分子的载气以较快速度通过狭孔。沃森-比曼实例采用了微孔玻璃管并把它置于抽真空的壳体内。微孔玻璃内的微孔直径小于 10^{-8} 厘米，这些孔提供了载气被选择性地除去的通道。设计微孔玻璃段入口端和出口端的结构时要考虑使气相色谱仪流出物形成粘滞流。利用这种原理的其他中间连接装置采用微孔不锈钢、银、或特氟纶以代替玻璃。

喷射型中间连接装置利用气体流过小孔时发生膨胀的喷射特性。在数学上和概念上，它和泻流型极其相似。气相色谱仪流出物流过喷嘴口，由此进入低压强区，发生膨胀而喷射。在距发生喷射的喷嘴的很小距离处对其中地安装一出口孔，已富集了较重组分的气流经此出口孔进入质谱计。较轻载气分子由于具有较小的前进动量和较大的扩散能力〔按照格雷姆（Graham）定律〕在真空泵作用下被抽走。现在已采用的喷射型中间连接装置有单级和双级的两种。

渗透膜型中间连接装置采用和其他类型大不相同的分离原理。气相色谱仪样品的浓缩是由于气相色谱峰的有机组分能选择性地通过人造橡胶薄膜。这种薄膜对有机化合物的流导比对氮的流导大一千倍。载气流经膜面而通往大气出口端，此时有机物质借溶解和扩散过程通过橡胶膜而进入质谱计离子源。采用这种简单的中间连接装置可取得高产率和高浓缩度。这种装置也有采用单级和双级的……

在叙述上述中间连接装置的工作原理的同时，还须了解影响其结果的因素。除产率和浓缩度之外，象时滞、惰性、气相色谱峰的畸变、载气类型以及气相色谱仪操作条件等因素也是重要的。表 1.2 列出了这些因素。

表1.2 气色-质谱计联用系统中间连接装置的主要性能①

类 型	浓 度 N②	产 率 (%) Y③	峰 滞 后 (秒)	峰 畸 变 H④	对 峰 的 影 响 (惰性)	载 气
理想的		100	0	1	有	所有
喷射型	10^2	40	1	1~2	有	He, H ₂
直接接合型	1	1~100⑤	1	1	有	所有
泻流型	10^2	50	1	1~2	可能	He, H ₂
渗透膜型	10^3	80~95	可变	3	可能	无机物

① 引自凯雷塞克^[14]。② $N = \frac{\text{离子源中浓度}}{\text{气相色谱峰中浓度}}。$ ③ $Y = \frac{\text{质谱计离子源中样品量}}{\text{气相色谱峰中样品量}} \times 100\%。$ ④ $H = \frac{\text{质谱计中峰宽}}{\text{从气相色谱仪取得的峰宽}}。$

⑤ 等于分流比。

仅仅简单地了解中间连接装置的工作原理和性能是靠不住的。每种中间连接装置都有它们自己的局限性，它们必须适应不同的质谱计和连接的气相色谱仪的工作参数，并按这些参数权衡利弊求得折衷。任何气相色谱仪-质谱计中间连接装置的成功应用取决于对真空技术的彻底理解。气体的压强和动态流量的变化因素是很多的，各各适应于每一个别系统。色谱仪可工作在载气流量、温度和每个峰含有机样品量的很宽范围之中。质谱计则具有不同的真空系统、流导、离子源和质量分析器结构。贯穿气相色谱仪-质谱计系统的全部集流管路将包括阀门、管子和各个影响气流特性的小孔。

选取中间连接装置的这几个原则和细节在气相色谱仪-质谱计的中间连接装置的问题中，往往未受重视，它们将能

说明中间装置的一些局限性，特别是真空结构对各种气相色谱分析情况的限制。对真空系统特性的精确计算是困难的，但是对个别气相色谱仪-质谱计系统的近似计算还是可以进行的〔22、23〕。

在叙述了上面一些问题作为真空技术和气相色谱仪-质谱计中间连接装置设计考虑的引言之后，在本章中将联系产率、浓缩度、扩散度等等指标，讨论一些有关题目，如平均自由程，通过管子或小孔的粘滞流和分子流，流导（流阻），抽速和各种中间连接装置（直接接合型，泻流型，喷射型和渗透膜型）以及和它们有关的一些问题。

第二节 真空技术基础

一、气体理论——动力学-分子模型

现在已有的气体动力学理论中，某些基本要素可用来比较完满地理解真空技术的各种问题，它们关系到推导真空实践中的特殊方程。1738年由伯努利（Bernoulli）首先提出的这个气体动力学理论是企图在纯力学的基础上解释气体的特性。经过玻尔兹曼（Boltzmann）、克罗恩（Kroenig）、麦克斯韦（Maxwell）、克劳修斯（Clausius）等人相继的工作，气体动力学理论得到了发展，并得到了数学表示形式。

气体的动力学-分子模型是以下列假设为根据：

（1）气体是由具有相同质量和大小的，微小的、分离的粒子或分子组成的，但不同气体的质量和大小是不相同的。

（2）容器中的分子（图 1.2）处于不断的无规律的运动中，分子与分子和分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的（即位移动能不会在一次碰撞中转为内能而受损失）。

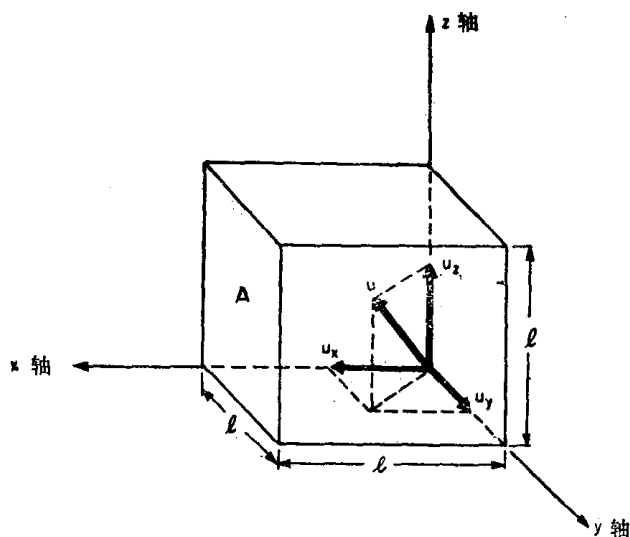


图1.2 速度沿 x , y 和 z 轴上的分解

(3) 分子撞击器壁产生压强的现象。气体在某一点的给定方向上的压强定义, 为在指定方向上单位时间内传递到垂直该方向的单位面积上的动量。在气体碰撞固体屏障或器壁的情况下, 相当于把压强看作是单位面积上的作用力。

(4) 在比较低的压强下, 分子间的平均距离远远超过分子直径。因此, 分子间的吸引力(取决于分子的间距)被认为是可忽略不计的, 此外, 按一级近似考虑, 分子可认为是点质量。

(5) 分子按照气体的温度以某一平均速度沿直线运动, 而且, 因为分子占去的体积大大地小于它们实际上充填其中的体积, 所以一个分子在和一个邻近分子碰撞之前可能经历一个相当长的距离。一个分子在两次碰撞之间所经历的平均路程叫做它的平均自由程。

根据上面这些假设，人们可以立即推导出一个数学表示式，并由此推导出气体定律。让我们来考虑图 1.2 所示的立方体容器，其各边长为 1，其中包含 N 个分子，每个分子具有质量 m ，和速度 u 。如图 1.2 所示，分子的速度可分解为 u_x ， u_y 和 u_z 三个分量，它们均垂直于容器的器壁。在我们的模型中，分子速度 u 为均方根速度，即根据 N 个分子的速度和取平方的平均值再开方计算而得的速度：

$$u = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2} \quad (1.1)$$

假定一个分子以速度 u_x 在 x 方向运动，它将以动量 mu_x 碰撞 yz 平面，然后以速度 $-u_x$ 和动量 $-mu_x$ 弹回，因为这种碰撞是弹性的。因此，在 x 方向上，每次碰撞每个分子动量的变化为 $mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$ 。因为每秒钟有 $u_x/2 \cdot 1$ 次碰撞，所以每个分子在给定器壁上的每秒动量变化为

$$(2mu_x) \left(\frac{u_x}{2 \cdot 1} \right) = \frac{mu_x^2}{1} \quad (1.2)$$

同一分子在另一 yz 平面上也有相同的动量变化，所以在 x 方向上每个分子每秒动量总变化为两倍于方程 (1.2) 所示的数量，即 $2mu_x^2/1$ 。在 y 和 z 方向上每个分子每秒也有类似的动量变化，因此：

$$\text{动量总变化/分子/秒} = \frac{2mu_x^2}{1} + \frac{2mu_y^2}{1} + \frac{2mu_z^2}{1} \quad (1.3)$$

$$= \frac{2m}{1} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \quad (1.4)$$

$$= \left(\frac{2m}{1} \right) u^2 \quad (1.5)$$

就立方体中 N 个分子来说，它们全体每秒的动量变化为 $2Nmu^2/1$ 。因为压强是单位面积上所受的力，而动量变化速

率为作用力 f ，由此得，

$$P = \frac{f}{A} = \frac{2Nmu^2}{1 \cdot A} \quad (1.6)$$

式中 P ——压强，

A ——受力作用的总面积。

对于图 1.2 所示立方体， $A = 6 \cdot 1^2$ ，代入上式得：

$$P = \frac{2Nmu^2}{6 \cdot 1^2 \cdot 1} \quad (1.7)$$

$$= \frac{Nmu^2}{3 \cdot 1^3} \quad (1.8)$$

但是，立方体的体积为 1^3 ，因此

$$P = \frac{Nmu^2}{3 \cdot V} \quad (1.9)$$

或

$$PV = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad (1.10)$$

方程 (1.10) 为气体动力学理论的基本关系式，它表明任何气体的 PV 乘积应等于所有分子质量 (Nm) 的 $1/3$ 乘以均方根速度的平方。该方程适用于任何形状的容器，因为总体积可以认为是由大量无穷小的立方体组成的，而对于每个小立方体来说，该方程都是成立的。

气体动力学理论的推论 [32、34、38~40、43~46、50、51]

(1) 波义耳 (Boyle) 定律

因为分子的动能〔即 $(1/2) Nmu^2$ 〕和绝对温度之间存在着正比关系，即

$$\frac{1}{2} Nmu^2 = kT \quad (1.11)$$

式中 k 为比例常数，所以动力学方程可以写成如下形式：