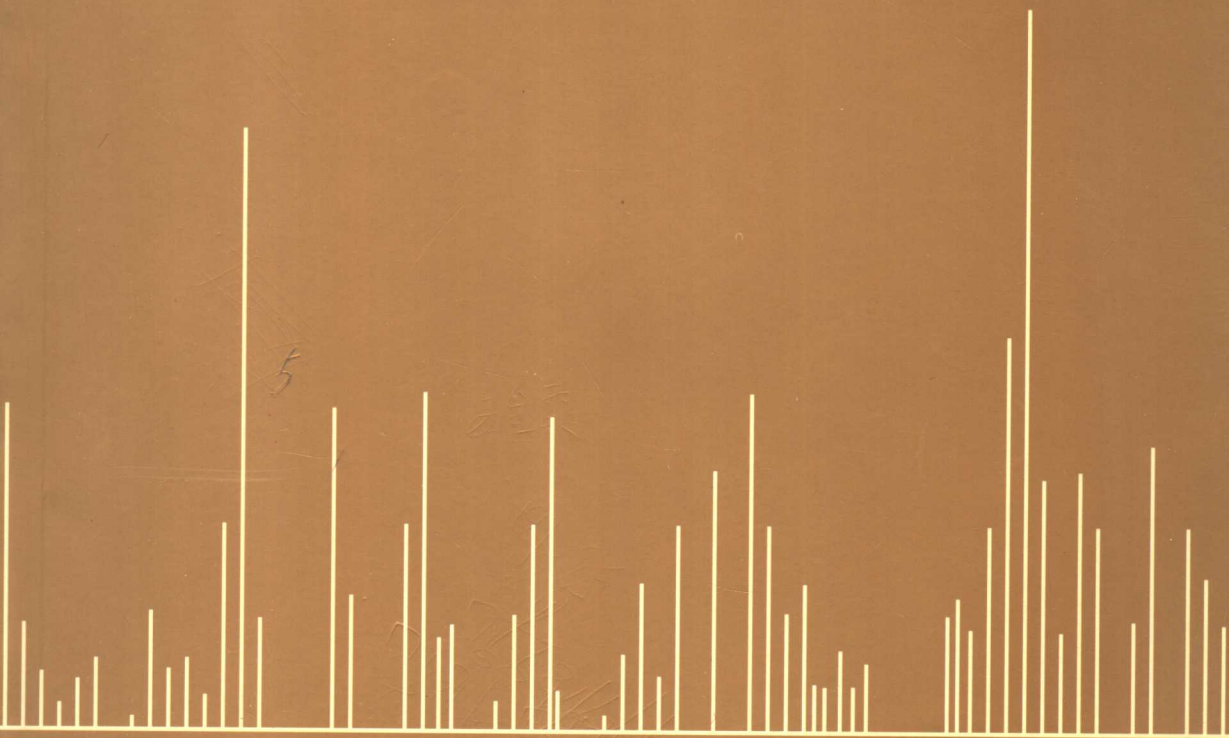




质谱技术丛书

色谱质谱联用技术

盛龙生 苏焕华 郭丹滨 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

质 谱 技 术 丛 书

色谱质谱联用技术

盛龙生 苏焕华 郭丹滨 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱质谱联用技术/盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨编著.
北京: 化学工业出版社, 2005. 11
(质谱技术丛书)
ISBN 7-5025-7929-X

I. 色… II. ①盛…②苏…③郭… III. 色谱-质谱
IV. O657. 63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 140063 号

质谱技术丛书
色谱质谱联用技术

盛龙生 苏焕华 郭丹滨 编著
责任编辑: 任惠敏
文字编辑: 焦欣渝
责任校对: 郑捷
封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
购书咨询: (010)64982530
(010)64918013
购书传真: (010)64982630
<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
三河市东柳装订厂装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 284 千字
2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7929-X
定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书序

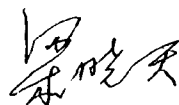
自1912年第一台质谱仪雏形诞生以来，质谱技术已经历了近百年的发展历程。在这期间，先后六次有10位从事质谱研究的学者荣获诺贝尔奖，这反映了质谱技术对科学发展的重要贡献且备受关注。

在质谱技术发展初期，它主要被用于同位素丰度的测定。到20世纪40年代，质谱研究转向有机物的定性和定量分析，并得到十分迅猛的发展。到20世纪80年代，由于出现了生物大分子的离子化方法，使质谱分析研究跨入生物大分子研究领域，成为蛋白质组学及代谢组学的主要研究手段。在20世纪后期，无机质谱也得到了长足的发展和更广泛的应用。目前质谱技术已在原子能、生物学、医药、化学、环境科学、食品科学、法医学、刑侦科学、化工、石油化学、地质学等十分宽广的领域中成为不可缺少的分析手段。随着质谱技术应用领域的不断扩大，对人才的需求也急剧上升，为此，仅美国化学会每年都要举办4~5期各类质谱技术学习班，各种质谱书刊大量涌现。

在20世纪后期，我国经济开始腾飞，这为我国科学技术的快速发展提供了良好的基础。伴随而来的就是对分析技术的迫切要求。在此大背景下，迎来了我国质谱分析的大发展。近些年来我国每年购置质谱仪的数量急剧上升，仅2004年一年已突破600台。与此同时，一支规模颇大的质谱技术队伍也逐步形成。提高质谱工作者的素质，以保证质谱仪器的使用水平和效率，成了当务之急。

目前国内虽已出版了数种质谱专著或翻译本，但还显得很稀缺，尤其是缺少较系统全面、深入浅出地介绍关于质谱技术的基础性知识和前沿发展动态的通俗易懂读物。出版这套丛书就是为满足这些需要的一种尝试。

质谱技术丛书共分九分册：赵墨田等的《无机质谱概论》，黄达峰等的《同位素质谱技术与应用》，刘虎生等的《电感耦合等离子体质谱技术与应用》，王光辉、汪正范等的《有机质谱仪器》，王光辉、熊少祥等的《有机质谱解析》，盛龙生、苏焕华等的《色谱质谱联用技术》，杨松成等的《有机质谱在生物医药中的应用》，王维国等的《有机质谱在环境农业和法庭科学中的应用》，苏焕华等的《有机质谱在石油化学中的应用》。这套丛书的编著者都是多年在质谱第一线上辛勤耕耘的质谱专家，有深厚的基础知识和丰富的实际经验，出版这套丛书将为这一领域中的初学者提供完整的参考资料。知悉这套丛书即将出版，我很高兴，特书此序。



2005年7月

前 言

色谱-质谱联用技术将分离与分析方法结合起来,加之,质谱法本身也可联用,因而成为最强有力的分离分析系统之一,在各个领域均得到了广泛的应用。

虽然各种色谱法均可与质谱法联用,但作为在线联用技术,最常用的是气相色谱-质谱(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)和液相色谱-质谱(liquid chromatography/mass spectrometry, LC/MS)联用技术。

气相色谱和质谱均为气相分离分析技术,所以 GC/MS 联用最为成功、成熟。现代 GC/MS 的分离度和分析速度,至今仍然是其它联用技术难以达到的。GC/MS 通常采用电子轰击离子化(EI)技术,检测灵敏度高,而且有庞大的标准质谱库可供检索,是定性、定量的优良工具。因而,待测成分如适合于用 GC 分离,GC/MS 应是色谱-质谱联用技术中的首选方法。用 MS 作检测器可提高分析方法的灵敏度、专属性和通用性(各种物质气化后均可得到 EI 质谱)并可取得化合物的结构信息。在本书第一章气相色谱-质谱联用技术中,重点讨论其基本原理,气相色谱和质谱仪器及操作要点,数据采集与处理,谱库检索和典型应用示例,以帮助读者掌握质谱学的基本理论、方法和技术。

LC/MS 适用于极性、热不稳定、难气化和大分子的分离分析。现在,主要采用大气压离子化技术(atmospheric pressure ionization, API),包括电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)和大气压化学离子化(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)。ESI 应用十分广泛,小到无机离子,大至蛋白质、核酸,在各个领域中均得到了应用。其中,生物学和药学是两个主要应用领域,本书第二章液相色谱-质谱联用中,重点讨论 ESI 原理和与 LC 及 MS 的接口技术。有关方法、技术及最新发展结合在应用实例中讨论,以便读者参考和运用。

本书第一章第一节~第五节、第七节由苏焕华编写,第六节由郭丹滨编写,第二章由盛龙生编写。在本书编写过程中得到有机质谱广大科技工作者的鼓励与支持,一些质谱公司提供产品目录和相关资料,在此一并致以诚挚感谢。

由于时间仓促,加之作者水平有限,书中不足之处,恳请读者批评、指正。

作者

2005 年 9 月

目 录

第一章 气相色谱-质谱联用技术	1
第一节 概述	1
一、气相色谱-质谱联用技术发展	1
二、气相色谱-质谱联用技术特点	2
第二节 气相色谱-质谱联用仪器主要性能指标	7
一、气相色谱-质谱联用系统的构成	7
二、色谱-质谱联用仪器主要性能指标	8
第三节 气相色谱-质谱联用仪器配置	26
一、气相色谱仪配置	26
二、质谱仪配置	29
三、真空系统	46
四、接口	47
五、数据系统（硬件、软件、接口）	49
第四节 气相色谱-质谱联用中的真空技术	50
一、质谱为什么需要真空	50
二、真空的获得	54
三、真空管道特性	60
四、真空质量和质谱图背景	61
五、真空系统检漏	65
六、真空系统的维护	67
第五节 气相色谱-质谱联用中的质谱技术	68
一、仪器的调谐	68
二、数据采集和处理	72
三、质谱扫描技术	78
四、谱库检索	84
第六节 气相色谱-质谱联用中的气相色谱技术	89
一、气相色谱进样技术	89
二、气相色谱柱	98
三、定量分析	101
第七节 气相色谱-质谱联用应用相关技术	107

一、复杂混合物的成分分析	108
二、杂质成分的鉴定和定量分析	123
三、目标化合物的定量分析	126
主要参考文献	128
第二章 液相色谱-质谱联用技术	130
第一节 ESIMS 及其原理	131
一、ESIMS 硬件	131
二、ESI 原理	131
三、ESI 实验条件优化	149
第二节 APCI 基本原理	150
第三节 液相色谱-质谱联用中的进样和色谱技术	152
一、输注	152
二、流动注射	152
三、LC/ESIMS	152
四、LC/APCIMS	164
五、CE/ESIMS	164
第四节 液相色谱-质谱联用中的质谱技术	167
一、电喷雾和高电压的连接	167
二、喷雾针的位置和去溶剂方法	170
三、大气压离子源与真空的连接——自由喷射膨胀	171
四、簇离子问题	172
五、在取样孔和质量分析器之间的离子光学	174
六、仪器调谐和质量坐标的校准	174
七、质量分析器	175
八、准确质量测定	179
第五节 应用及有关原理与技术	182
一、肽和蛋白质	182
二、合成药物、抗生素及有关物质鉴定	199
三、中药和天然药物分析	205
四、药物代谢动力学及代谢物研究	220
五、二维液相色谱-质谱在蛋白质组学中的应用	230
六、样品的预处理	232
主要参考文献	235
附录	236
一、同位素、质量和丰度	236
二、常用原子量	236
三、常用质量坐标校正物及校正物离子质量	237
符号表	238

第一章 气相色谱-质谱联用技术

气相色谱-质谱 (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS) 联用技术的发展历经半个多世纪, 是非常成熟且应用极其广泛的分离分析技术。本章从 GC/MS 联用技术的特点、基本概念出发, 着重介绍有关 GC/MS 仪器的基本配置, 不同类型仪器结构、特点、主要性能和使用中的基本操作技术。有关气相色谱、质谱仪器结构原理的详细论述, 以及在各自领域的发展和应用等相关内容, 可参考本丛书的其他相关分册。

第一节 概 述

一、气相色谱-质谱联用技术发展

质谱 (mass spectrometry, MS) 技术的发展已经有一个多世纪, 气相色谱 (gas chromatography, GC) 作为色谱技术的一个重要分支, 从 20 世纪 50 年代第一台气相色谱仪器出现后, 分析化学家们意识到这两种技术联用的潜力, 而致力于气相色谱-质谱联用技术 (GC/MS) 的发展。

气相色谱法和质谱法的许多共同点是两种分析技术联用的有利条件: ①气相色谱分离和质谱分析过程都是在气态下进行的; ②气相色谱分析的化合物沸点范围适于质谱分析; ③气相色谱法和质谱法的检测灵敏度相当, 气相色谱分离的组分足够质谱检测; ④气相色谱法和质谱法对样品的制备和预处理要求有相同之处; ⑤气相色谱法和质谱法两种技术都是分析混合物的理想工具。这些共同点, 使得气相色谱和质谱联用时, 无论色谱或质谱仪器在结构上几乎不必作任何改动, 不同档次的气相色谱仪和质谱仪都可以组成联用系统。将色谱柱出口和质谱的进样口连接起来, 使色谱柱流出的组分进入质谱系统并不困难, 重要的是当色谱柱流出的组分不断进入质谱的离子源时, 要求载气和组分所产生的压强不破坏质谱正常运行的真空, 也就是说色谱柱的流量和质谱真空系统的通导及真空泵抽速要匹配。另外, 进入离子源的样品组分性质不能发生变化, 且无损失。

气相色谱-质谱联用技术的发展, 主要是围绕以下三个问题的解决而不断

2 色谱质谱联用技术

取得进展：①气相色谱柱出口气体压力和质谱正常工作所需要的高真空的适配；②质谱扫描速度和色谱峰流出时间的相互适应；③必须能同时检测色谱和质谱信号，获得完整的色谱、质谱图。三个问题都与色谱、质谱仪器的结构和功能有关，因此联用技术的发展和完善有赖于气相色谱、质谱仪器性能的提高，随着气相色谱、质谱技术的不断发展，联用技术也不断得到完善。此外，真空技术、电子技术、计算机科学等各项技术发展也是 GC/MS 技术日臻完善的重要因素。

气相色谱和质谱的工作压强不同是两者最根本的差别，早期气相色谱使用填充柱，载气流量达到每分钟十几毫升甚至几十毫升以上，大量气体进入质谱的离子源，而质谱真空系统的抽速有限，因此工作气压适配是最突出的问题。在气相色谱-质谱联用技术发展的前期，主要是解决各种接口技术，曾采用各种分流接口装置来限制柱流量，以降低进样的气体压强，满足质谱的真空要求。由于色谱流出的样品组分是被载气携带，在分流同时需使样品得到浓缩，尽量除去载气，保留样品以获得最大的样品利用率，并尽量消除或减少载气携入的杂质和色谱柱流失造成的质谱背景干扰。20 世纪 80 年代，毛细管气相色谱的广泛使用，真空泵性能的提高和大抽速涡轮分子泵的出现，保证了质谱仪所需要的真空。毛细管柱可直接插入到质谱的离子源，所谓的“接口”实际上只是一根可控温加热的导管，不再需要使用复杂的分流、浓缩接口装置了。直接插入的连接方式，使样品利用率几乎达到百分之百，极大地提高了分析灵敏度。此外，低流失交链键合色谱柱的发展，也有利于降低质谱的背景干扰。目前使用大抽速涡轮分子泵，以及差动抽气方式允许进入质谱的载气流量提高到 15mL/min，甚至宽口径弹性石英毛细管柱也可直接使用。

电子技术和计算机技术的发展，使联用仪器趋于小型化，而功能增强，计算机的应用使仪器整体性能，稳定性，可靠性大为提高，强大的软件功能也大大增强了仪器的自动化水平以及操作的灵活性和可使用性。

经过近半个世纪的努力，气相色谱-质谱联用技术在分离、检测和数据采集处理方面的整体性能都有很大提高，已经是一个非常成熟、完善的定性、定量优良工具。由于提供信息的能力、可靠性及商品化系统的多种选择性和可用性，它不仅在许多科学研究领域，而且在工业生产以及各种监测和检验部门都得到了广泛应用。如果说当今质谱仪器仍被视为大型精密分析仪器而尚未被更多实验室采用，则小型台式气相色谱-质谱联用仪和各种专用型的气相色谱-质谱联用仪器，已经成为许多实验室不可缺少的常规分析工具。

二、气相色谱-质谱联用技术特点

熟悉或掌握 GC/MS 联用技术，首先要了解 GC/MS 联用技术特点是什

么，它和单独使用的 GC 和 MS 有什么不同，联用究竟能解决什么问题，有何优势。要回答这一问题，不妨先简单地概括一下气相色谱法和质谱法的特点。

(一) 气相色谱法的特点

气相色谱法是利用不同物质在固定相和流动相分配系数的差别，使不同化合物从色谱柱流出的时间不同，以达到分离目的。气相色谱法提供保留时间和强度二维信息，得到的是二维谱图（见图 1-1）。气相色谱法定性依据是色谱峰的保留时间，定量依据则是色谱峰高或峰面积。作为定性和定量分析方法，气相色谱法最大特点在于高效的分离能力和高的灵敏度，因此是分离混合物的有效手段。在几分钟内几十甚至上百组分的混合物可得到有效的分离。图 1-1 是一个油品混合物的气相色谱分析结果，几十个组分，色谱分离仅用了 4min。

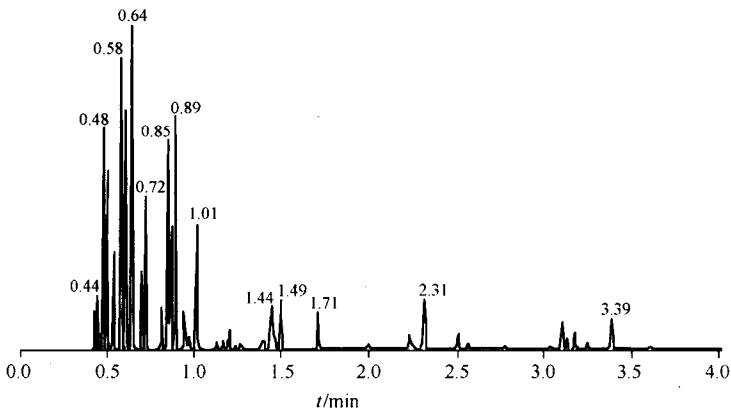


图 1-1 气相色谱图

如果用气相色谱法能够分析的所有化合物，它们的保留时间都不相同，那么气相色谱的定性方法将是最简单、直观而且可能是最好的定性分析方法，遗憾的是它被明显的缺点所限制，因为不可能在一根色谱柱上分离所有化合物。显然任何技术都会有自身的局限性，气相色谱法也不例外，其不足在于任何色谱柱的理论塔板数和固定相的选择性都是有限的，因而作为定性依据的保留时间的窗口也就是有限的，分离效率再高，保留时间的测定再精确，都不可能涵盖全部具有挥发性的化合物，总避免不了某些化合物在同一色谱柱上保留时间相同的可能性，即使用多维色谱、多种选择性检测器去提高色谱峰的分辨获得不同的保留值，各种化合物的保留时间也不可能是唯一的。而且保留值测定的重复性，仍是气相色谱法致力解决的一个问题。经常采用的标样确认法，对简

4 色谱质谱联用技术

单的混合物或纯化合物虽然适用，但事先必须知道分析的是什么类型化合物，这对于未知样品的定性分析要求是互相矛盾的，何况还存在不同化合物共流出的问题，由此看来仅用保留时间指认色谱峰进行化合物定性是有局限的，即定性的不专一。此外，气相色谱需要多种检测器来解决不同化合物响应值的差别问题。对复杂混合物的定性、定量分析，需要不同检测器多次进样，既耗时，又耗力。

(二) 质谱法的特点

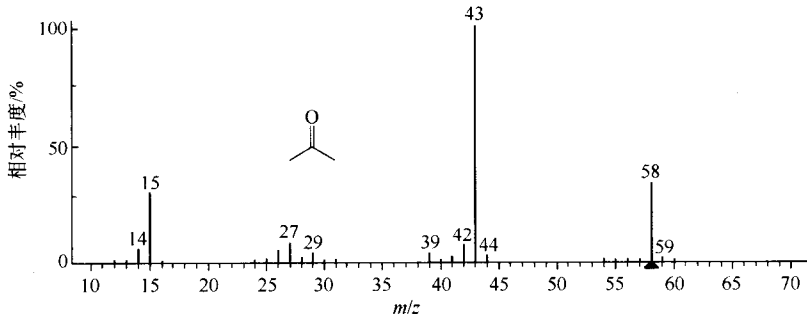
质谱法是利用带电粒子在磁场或电场中的运动规律，按其质荷比 (m/z ，质量和电荷的比) 实现分离分析，测定离子质量及其强度分布。主要特点是能给出化合物的分子量、元素组成、经验式及分子结构信息，具有定性专属性强、灵敏度高、检测快速的优势。

质谱检测的是离子质量，能够提供待测化合物特征离子的单同位素质量，这是质谱法的独到之处。低分辨质谱法给出的是整数质量，高分辨质谱法给出的是精确质量。例如下面三个化合物的相对分子质量其整数值相同，但精确质量不同：

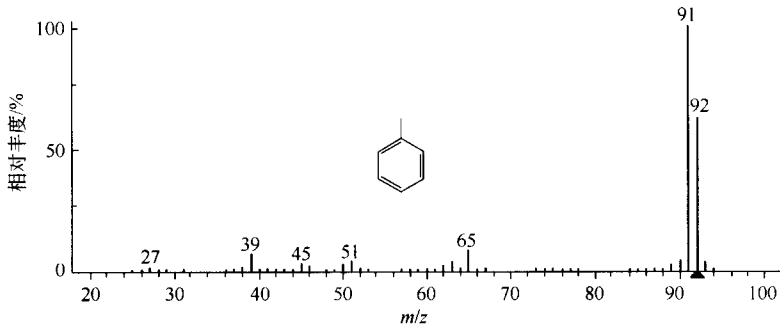
十三烷基苯	$C_{19}H_{32}$	260.3331
苯基十一烷基酮	$C_{18}H_{28}O$	260.2967
萘苯并噻吩	$C_{18}H_{12}S$	260.1486

采用高分辨质谱法测定离子的精确质量，可以获得分子离子或碎片离子的元素组成、经验式。低分辨质谱法测得的仅是整数质量，但依据得同位素离子的丰度比，也可推测元素组成和经验式。此外，质谱法不同的离子化方式提供的质谱图和化合物的性质、分子量、结构密切相关，不同的质量分析技术和扫描方式提供了极好的选择性，增强了定性的专属性。

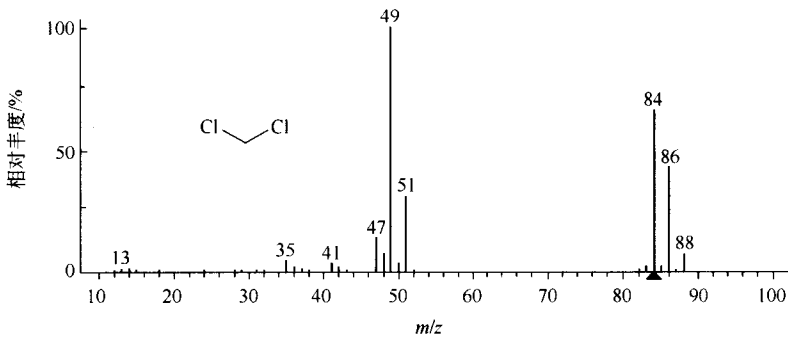
仅以低分辨质谱法举例说明，图 1-2 是丙酮 (a)、甲苯 (b)、二氯甲烷 (c) 的低分辨电子电离 (electron ionization, EI) 质谱图，可以看出三种化合物具有各自的质谱特征。在三个化合物的质谱图中，高质量端的质荷比分别为 m/z 58、92、84 的峰，是三种化合物的分子离子峰，由此可确定化合物的分子量，谱图中的最强峰 (称基峰) 分别为 m/z 43 (C_2H_3O)⁺、 m/z 91 (C_7H_7)⁺、 m/z 49 (CH_2Cl)⁺，是单分子分解产生的主要碎片离子，可得到化合物结构信息。二氯甲烷的谱图中有两组明显的同位素离子峰簇，其质荷比分别为 m/z 49、51 和 84、86、88，强度比分别是 3:1 和 9:6:1，显示前者是含一个氯的离子，后者是含两个氯的离子，完全符合氯 ^{35}Cl 的天然同位素 ^{37}Cl 丰度比的分布规律。丙酮的质谱图中 m/z 58 和 m/z 59 丰度比 (100:3.3)，以及甲苯的质谱图中 m/z 92 和 m/z 93 丰度比 (100:6.6) 可以给出碳原子的个数，分别是 3 个和 6 个 C 原子，由此也可以推算得到化合物的元素



(a) 丙酮(C_3H_6O)



(b) 甲苯(C_7H_8)



(c) 二氯甲烷(CH_2Cl_2)

图 1-2 丙酮、甲苯、二氯甲烷的低分辨 EI 质谱图

组成。

以上三个化合物的 EI 质谱反应了不同化合物各自的特征，定性的专一性很好。但是质谱法的不同离子化方式和质量分离技术也有其局限性，比如有些化合物在 EI 电离方式下，不产生分子离子峰，一些结构异构体的 EI 质谱图非常相似，依据 EI 质谱定性比较困难，需要通过其它电离技术获得分子量信息，

6 色谱质谱联用技术

或采用 MS/MS 技术获得结构信息，或采用分离、修饰等其它方法辅助定性。此外，质谱法无论使用何种离子化方式和质量分离技术，对未知化合物进行结构鉴定，都希望样品纯度越高越好，因为杂质形成的本底对样品质谱图产生干扰，不利于质谱图的解析。所以混合物事先分离成单一成分，获得纯化化合物，再进行质谱测定，更能充分发挥质谱鉴定专属性的特长。气相色谱法对混合物能进行有效的分离，可提供纯度高的样品，正好满足了质谱鉴定的要求。

(三) 气相色谱-质谱联用技术的特点

可见，无论是气相色谱或质谱法各有长处和短处，GC/MS 联用则能够使两者的优、缺点得到互补，充分发挥气相色谱法高分离效率和质谱法定性专属性的能力，兼有两者之长，因而解决问题能力更强，具有更大的优势。其特点如下：

(1) 气相色谱作为进样系统，将待测样品进行分离后直接导入质谱进行检测，既满足了质谱分析对样品单一性的要求，还省去了样品制备、转移的烦琐过程，不仅避免了样品受污染，对于质谱进样量还能有效控制，也减少了质谱仪器的污染，极大地提高了对混合物的分离、定性、定量分析效率。

(2) 质谱作为检测器，检测的是离子质量，获得化合物的质谱图，解决了气相色谱定性的局限性，既是一种通用型检测器，又是有选择性的检测器。因为质谱法的多种电离方式可使各种样品分子得到有效的电离，所有离子经质量分析器分离后均可以被检测，有广泛适用性。而且质谱的多种扫描方式和质量分析技术，可以有选择地只检测所需要的目标化合物的特征离子，而不检测不需要的质量离子，如此专一的选择性，不仅能排除基质和杂质峰的干扰，还极大地提高检测灵敏度。在食品安全的有害物质残留分析中，由于 GC/MS 方法在选择性和灵敏度上的优势，而被作为最终确证方法。

(3) 联用的优势还体现在可获得更多信息。单独使用气相色谱只获得保留时间、强度两维信息，单独使用质谱也只获得质荷比和强度两维信息，而气相色谱-质谱联用可得到质量、保留时间、强度三维信息，见图 1-3。增加一维信息意味着增强了解决问题的能力。化合物的质谱特征加上气相色谱保留时间双重定性信息，和单一定性分析方法比较，显然专属性更强。质谱特征相似的同分异构体，靠质谱图难以区分，而有色谱保留时间就不难鉴别了。

(4) 气相色谱-质谱联用技术的发展促进了分析技术的计算机化，计算机化不仅改善并提高了仪器的性能，还极大地提高了工作效率。从控制仪器运行，数据采集和处理，定性、定量分析，谱库检索以及打印报告输出，计算机的介入使仪器可以全自动昼夜运行，从而缩短了各种新方法开发的时间和样品

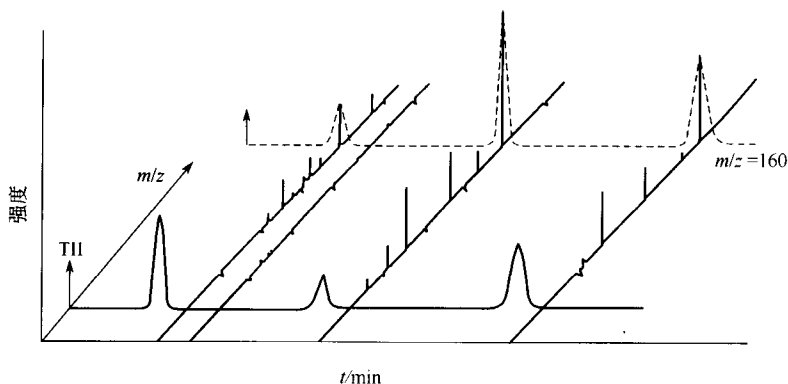


图 1-3 GC/MS 三维谱图

运行时间，实现了高通量、高效率分析的目标。

实际上，联用技术还带来许多无形的利益，包括降低成本。现代 GC/MS 的分离度和分析速度、灵敏度、专属性和通用性，至今仍是其它联用技术难以达到的，因此只要待测成分适于用 GC 分离，GC/MS 就成为联用技术中首选的分析方法。

第二节 气相色谱-质谱联用仪器主要性能指标

一、气相色谱-质谱联用系统的构成

气相色谱或质谱仪器类型很多，用途不同，无论什么类型仪器其基本构成相同。气相色谱仪有气路系统、进样系统、柱箱和色谱柱、检测器和数据采集处理系统、供电和电路控制系统等；质谱仪有进样系统、离子源、质量分析器、检测器、数据采集处理系统、真空系统、供电和电路控制系统。由图 1-4 可见，任何气相色谱仪（图左侧）和质谱仪（图右侧）只要采用适当的连接方式，将色谱柱出口和质谱的进样口连接起来，即可成为气相色谱和质谱联用的系统。去掉连接件，将色谱柱接回到色谱检测器，仍是可独立使用的气相色谱仪和质谱仪。

在专用型气相色谱-质谱联用商品仪器尚未普及时，一些实验室使用的联用系统都是这样构成的。如今已经有许多配置不同、性能各异的专用型气相色谱-质谱联用仪器，供不同用途选择。不同厂家各种型号的 GC/MS 联用仪器多达几十种，有小型台式的气相色谱-单四极（single quadrupole）质谱或三重四极（triple quadrupole）质谱联用仪，气相色谱-离子阱（ion traps）质谱联

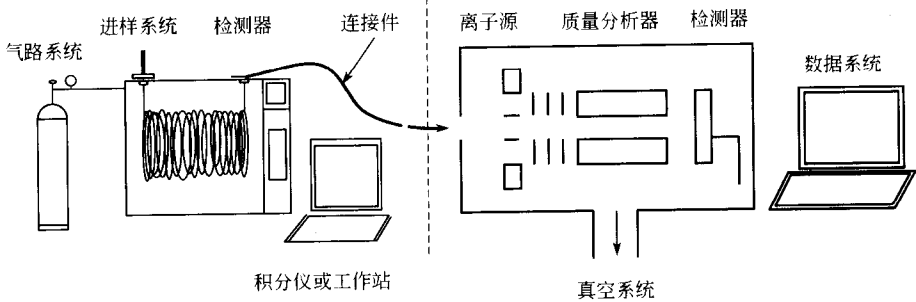


图 1-4 气相色谱-质谱的基本结构

用仪，中、高档气相色谱-三重四极质谱联用仪（GC/MS/MS），气相色谱-飞行时间（time of flight, TOF）质谱联用仪（GC/TOF）以及气相色谱-扇形磁场（magnetic sector）质谱联用仪等。

在专用型 GC/MS 联用系统中，气相色谱仪一般不带检测器，积分仪或工作站，质谱作为气相色谱的检测器，配置也比较简单，如质量范围较小的低分辨质谱，只带电子电离（electron ionization, EI）源。高档的 GC/MS 联用仪器，除了 GC 作为进样器，还可配置直接进样系统，以及多种离子源。联用仪器的数据系统多数采用 PC 机，包括控制气相色谱、质谱仪器运行、数据采集、处理和谱库检索功能。真空系统也有不同选择配置。供电系统则是共同的。

目前在国内市场占有率有较大份额的 GC/MS 联用仪器，相同类型的仪器性能指标差别不是很大（见表 1-1），但在结构、功能和配置上有所区别，各有特色。

二、色谱-质谱联用仪器主要性能指标

GC/MS 仪器的性能可从三方面考察：一是性能指标；二是结构、功能；三是性能的稳定、可靠和适用性。选择仪器要根据应用需求，不能一味追求高指标、多功能，更不能忽略仪器性能指标的可靠、稳定和耐久性，使用方便和灵活性，而且仪器还要易于操作和维护。有关气相色谱的性能指标其它专著多有详细介绍，不再详述，此处着重讨论质谱仪器的主要性能指标和 GC/MS 联用仪器灵敏度的测试方法，这几项指标多作为区分仪器档次和性价比的重要依据。

（一）气相色谱仪的性能指标

GC 仪器的整体性能，取决于各个组成部分的功能和控制参数。

1. 进样系统

表 1-1 各种型号仪器主要性能指标

仪器类型	主要性能指标	厂商型号
气相色谱-单联四级质谱	质量范围 1~1200u 分辨率 1M~2.5M 扫描速度 6000~10000u/s 灵敏度 EI 1pg 八氟萘 S/N>50:1 CI ⁺ 1pg 二苯酮 S/N>20:1 CI ⁻ 1pg 八氟萘 S/N>100:1	美国 Agilent GC/MSD 5973 日本岛津 QP 2010 GC/MS 美国 Thermo Trace DSQ GC/MS 美国 PE Clarus 500 GC/MS
气相色谱-串联四级质谱	质量范围 2~4000u 分辨率 1M~2.5M 扫描速度 6000~10000u/s 灵敏度 EI 1pg 八氟萘 S/N>50:1 CI ⁺ 1pg 二苯酮 S/N>20:1 CI ⁻ 1pg 八氟萘 S/N>100:1	美国 Waters Micro GC/MS/MS Prima GC/MS/MS 美国 Thermo DSQ Quantum 美国 Varian 1200L GC/MS/MS
气相色谱-离子阱质谱	质量范围 10~1000u 分辨率 >1M 扫描速度 >6000u/s 灵敏度 EI 1pg 八氟萘 S/N>50:1 CI ⁺ 1pg 二苯酮 S/N>20:1 CI ⁻ 1pg 八氟萘 S/N>100:1	美国 Varian Saturn 2200/210 GC/MS 美国 Thermo Polaris GC/MS
气相色谱-飞行时间质谱	质量范围 1~1024u 分辨率 10000 扫描速度 >6000u/s 灵敏度 EI 1pg 八氟萘 S/N>50:1 CI ⁺ 1pg 二苯酮 S/N>20:1 CI ⁻ 1pg 八氟萘 S/N>100:1	美国 Waters GCT
气相色谱-磁场质谱	质量范围 1~10000u 分辨率 >10000 扫描速度 >6000u/s 灵敏度 EI 1pg 八氟萘 S/N>50:1 CI ⁺ 1pg 二苯酮 S/N>20:1 CI ⁻ 1pg 八氟萘 S/N>100:1	美国 Waters AutoSpec GC/MS 美国 Thermo MAT 900 GC/MS 日本电子 JMS-800D GC/MS

注：表中的数据是多数仪器都能达到的基本指标，不同厂商给出的指标会有差别。

进样系统包括样品导入和汽化室，要求适应样品需求，进样时样品不发生变化，能有效气化，并快速进入色谱柱，无损失，无歧视，记忆效应小。控制参数有：气化温度（最高 350~425℃）；载气压力、流量控制（0~100psi^①，0~200mL）；分流比设定（20:1~5000:1）；隔垫吹扫功能（3mL/min）；死体积；惰性。

① 1psi=6894.76Pa。

2. 柱系统

柱系统包括柱箱和色谱柱，柱箱要求有尺寸大小、操作温度范围（室温以上 4℃或用液氮-100~500℃）、控温精度（ $\leq 0.2^\circ\text{C}$ ）、程序升温阶数（最高七阶八个平台）、最高升温速率（ $120^\circ\text{C}/\text{min}$ ，步长 0.1°C ）和过温保护（ 450°C 以下任设）等，总之控温精度要好，热容要小，保温效果好，加热功率要大，以满足快速升温、降温要求，柱箱容积大，方便更换色谱柱。色谱柱的要求主要是根据应用需要进行选购，应注意的是 GC/MS 分析不仅要求柱效高，而且柱流失要小，最好选择使用气相色谱/质谱联用 MS 型专用柱。

3. 检测系统

检测器的性能指标是体现气相色谱仪器灵敏度的关键技术参数，也是气相色谱仪器验收时必须测试的主要性能指标。气相色谱有多种检测器：热导 (TCD)，火焰离子化 (FID)，火焰光度 (FPD)，氮磷 (NPD)，电子俘获 (ECD)，光离子化 (PID) 等。对 GC/MS 联用仪器而言，由于质谱作为质量特性检测器的通用性和高选择性，一般联用仪器不需再配置其它色谱检测器。

(二) 质谱仪的主要性能指标

质谱仪器的整体性能同样依赖各个组成部件的性能，和气相色谱不同的是，一般质谱仪器除了给出各个部件的技术规格参数外，作为仪器整体性能常给出以下几项主要指标：①质量范围，包括质量测量准确度和质量标尺稳定性；②分辨率；③灵敏度；④扫描速度。①、②、④项指标主要取决于质量分析器的类型，其中扫描速度还和计算机接口板的 A/D、D/A 转换和数据传输速率密切相关；第③项质谱灵敏度，不单是质谱检测器的灵敏度，而是和离子源、质量分析器、离子透镜系统的设计以及真空系统的配置都有关系。

1. 质量范围

质量范围通常定义为质谱仪器能检测的最低和最高质量。质量范围取决于质量分析器的类型（见表 1-2）。

因为质谱检测的是质荷比 (m/z)，而不是质量 (m)，所以实际检测的质量取决于离子所带电荷数 z ，当 z 值越大， m/z 就越小。仅当离子所带电荷数 $z=1$ 时，才能将质量上、下限看成是能检测化合物的最高、最低相对分子量。对于 $z>1$ 的多电荷离子，能在低于其相对分子质量的 m/z 处被检测到，如相对分子质量为 10000 的化合物，若带 10 个电荷，其 $m/z = 10000/10 = 1000$ 。所以质量上限为 1000 的质量分析器也能检测相对分子质量为 10000 的化合物。在 LC/MS 联用仪器上配置的 ESI 离子源，可检测多电荷离子。但目前 GC/MS 联用仪器配置的 EI、CI、FI 离子源，只检测单电荷 ($z=1$) 离子。

台式 GC/MS 联用仪器质量范围的下限通常可低到 10 以下，但也有的大