

# 气相色谱—质谱联用技术及应用

实验技术中心  
李焕勇



- ❖ **基本原理(GC和MS)**
- ❖ 质谱仪组成
- ❖ 软件简介(定性、定量)
- ❖ 主要影响因素(预处理、分离、检定)
- ❖ 实际应用举例

# 一：基本原理

- ❖ **色谱法**：利用不同组分在两相中性质的微小差别，连续多次在两相间进行质量交换，使不同组分得到分离，再送入检测器，经检测器检测得到色谱图进行分析。
- ❖ **质谱法**：将不同质量的离子按质荷比( $m/z$ )的大小顺序收集和记录，得到质谱图，用质谱图进行定性、定量分析及结构分析的方法。

# 色谱-质谱联用

- ❖ 用单一的分析方法难以解决复杂有机物的分离、鉴定；
- ❖ “四谱”具有很强的结构鉴定能力，但不适用于混合物的分析；
- ❖ 色谱是有效的分离分析方法，但定性差；
- ❖ 如果将一种分离手段与一种鉴定方法结合，可以大大提高分析能力和速度。

# 工作流程

- ❖ **GC:** 各组分被色谱柱分离，随时间变化依次从柱子流出，通过接口进入**MS**；
- ❖ **MS:** 连续扫描**MS**图，每扫描一张需花费零点几到几秒钟。总扫描时间=(扫一张图谱的时间) $\times$ 扫描次数；
- ❖ **计算机:** 将得到的所有**MS**数据存储起来，供下一步的处理和输出。

# 应用

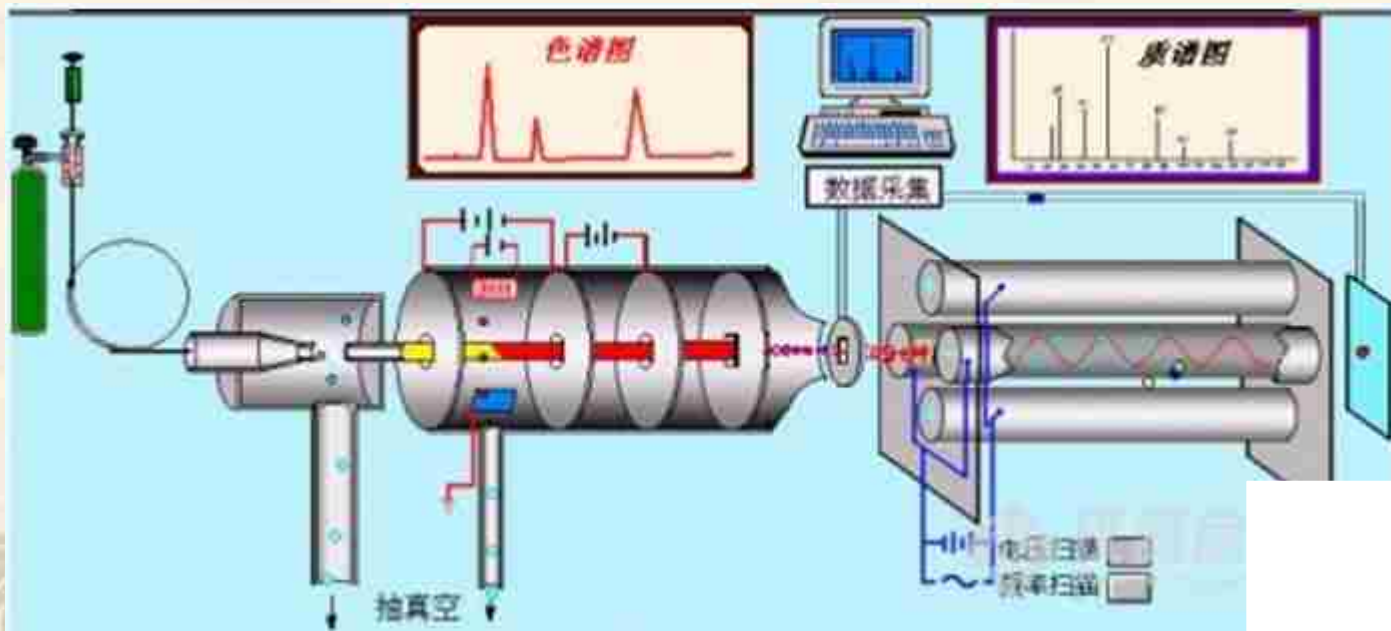
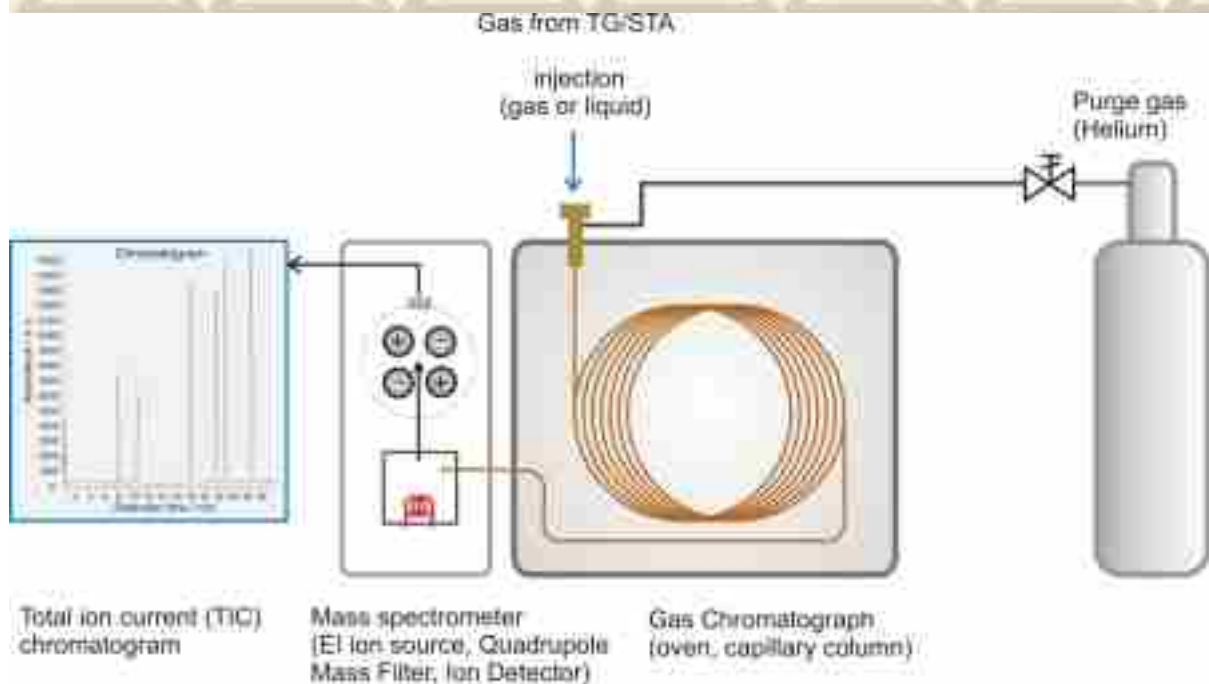
能用于气相色谱分析的试样，都可以用于GC-MS分析。例如：

- ❖ 环境污染物的分析(农药、增塑剂等)；
- ❖ 香精香料的成分分析和质量评价；
- ❖ 中草药的挥发性成分鉴定；
- ❖ 药物及其他化工产品的分析。

- ❖ 基本原理(GC和MS)
- ❖ 质谱仪组成
- ❖ 软件简介(定性、定量)
- ❖ 主要影响因素(预处理、分离、检定)
- ❖ 实际应用举例



# 质谱仪组成





# 真空系统

作用：降低背景以及减少离子间或离子与分子间的碰撞，离子源、质量分析器及检测器必须处于高真空状态。

- ❖ 离子源： $10^{-4}$ - $10^{-5}$ Pa
- ❖ 质量分析器： $10^{-6}$ Pa
- ❖ 2级真空：机械泵和分子涡轮泵

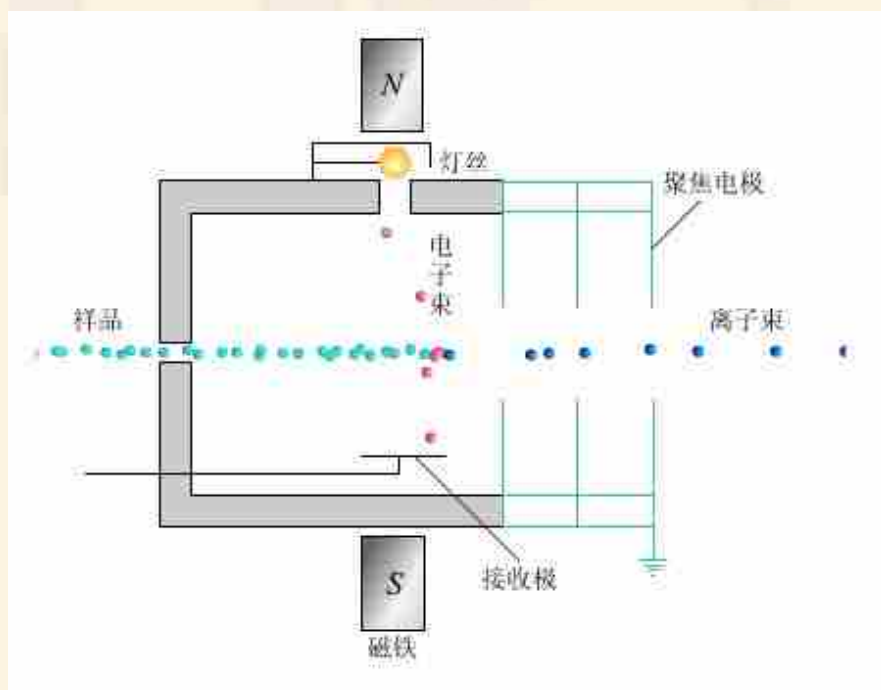
# 进样系统

- ❖ 作用：将待测物质送进离子源
- ❖ 要求：重复性好、不引起真空度降低
- ❖ 方式：直接进样/色谱进样

# 离子源

- ❖ 作用：使被分析物质离子化，并使离子汇聚成具有一定几何形状和一定能量的离子束。
- ❖ 离子源性能优劣直接影响质谱分析的灵敏度和分辨率。
- ❖ 电子轰击（electron impact, EI）
- ❖ 化学电离（chemical ionization, CI）

# EI源



- ❖ 能量较高的电子与样品分子碰撞，发生分子-离子反应，按照一定规律形成一系列的不同质量、电荷比的离子。
- ❖ 优点：断裂广泛，谱库检索方便。
- ❖ 缺点：分子离子峰丰度低。

# 质量分析器

- ❖ 作用：将离子源产生的离子按 $m/z$ 分开。
- ❖ 四级杆优点：结构简单，体积小，质量轻，价格便宜，清洗方便，操作容易。
- ❖ 缺点：分辨率不够高。



## Agilent 7000C 三重四极杆GC-MS/MS

八氟萘 (OFN) 仪器检出限 (IDL) 为 4 fg





## TSQ 8000三重四极杆GC-MS/MS

单级质谱：全扫描，SIM，定时SIM，组合全扫描/SIM，组合全扫描/定时SIM

二级质谱：SRM，定时SRM，组合SRM/全扫描，组合定时SRM/全扫描，子离子扫描

- ❖ 基本原理(GC和MS)
- ❖ 质谱仪组成
- ❖ 软件简介(定性、定量)
- ❖ 主要影响因素(预处理、分离、检定)
- ❖ 实际应用举例

**X Roadmap - Home Page**

File Actions View Tools GoTo Help

Status Acquisition Queue

- Run Manager
  - Ready To Download
  - Sequence:
  - Sample Name:
  - Working On:
  - Position:
  - Raw File:
  - Inst. Method:
- AI/AS 3000
  - Not Connected
- TRACE DSQ
  - Ready to Download

**ON-LINE**

**Instrument Setup**

**Sequence Setup**

**Processing Setup**

**Results Review**

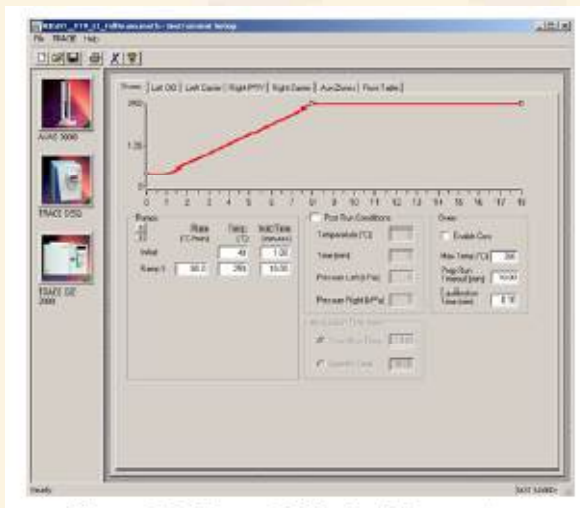
**Qual Browser**

**Quan Browser**

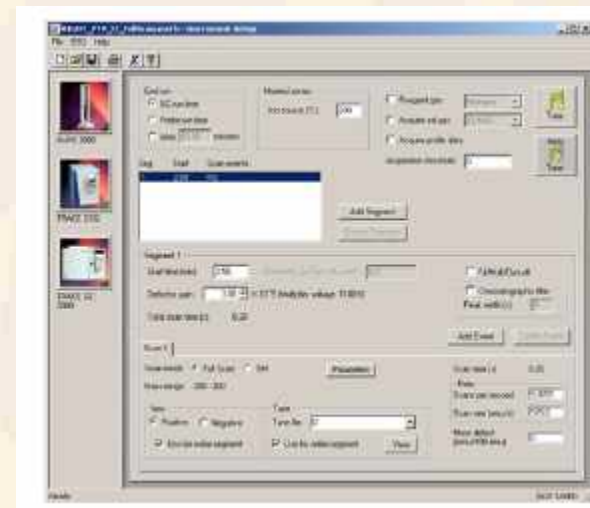
**Library Browser**

For Help, press F1

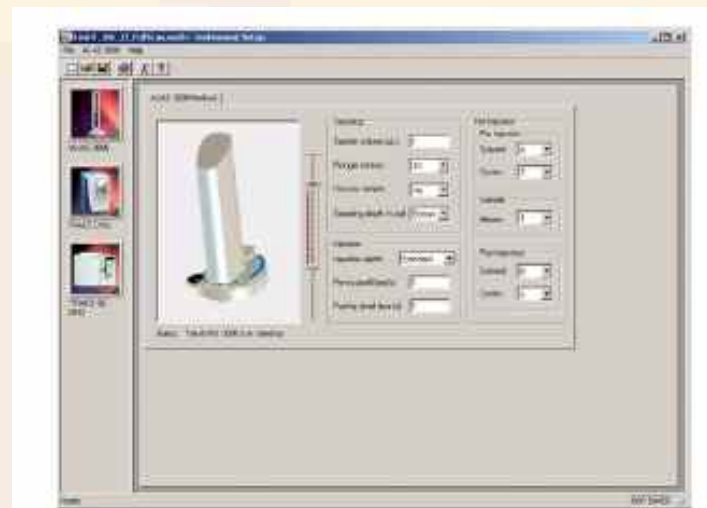
NUM 10/5/2003 11:51 AM



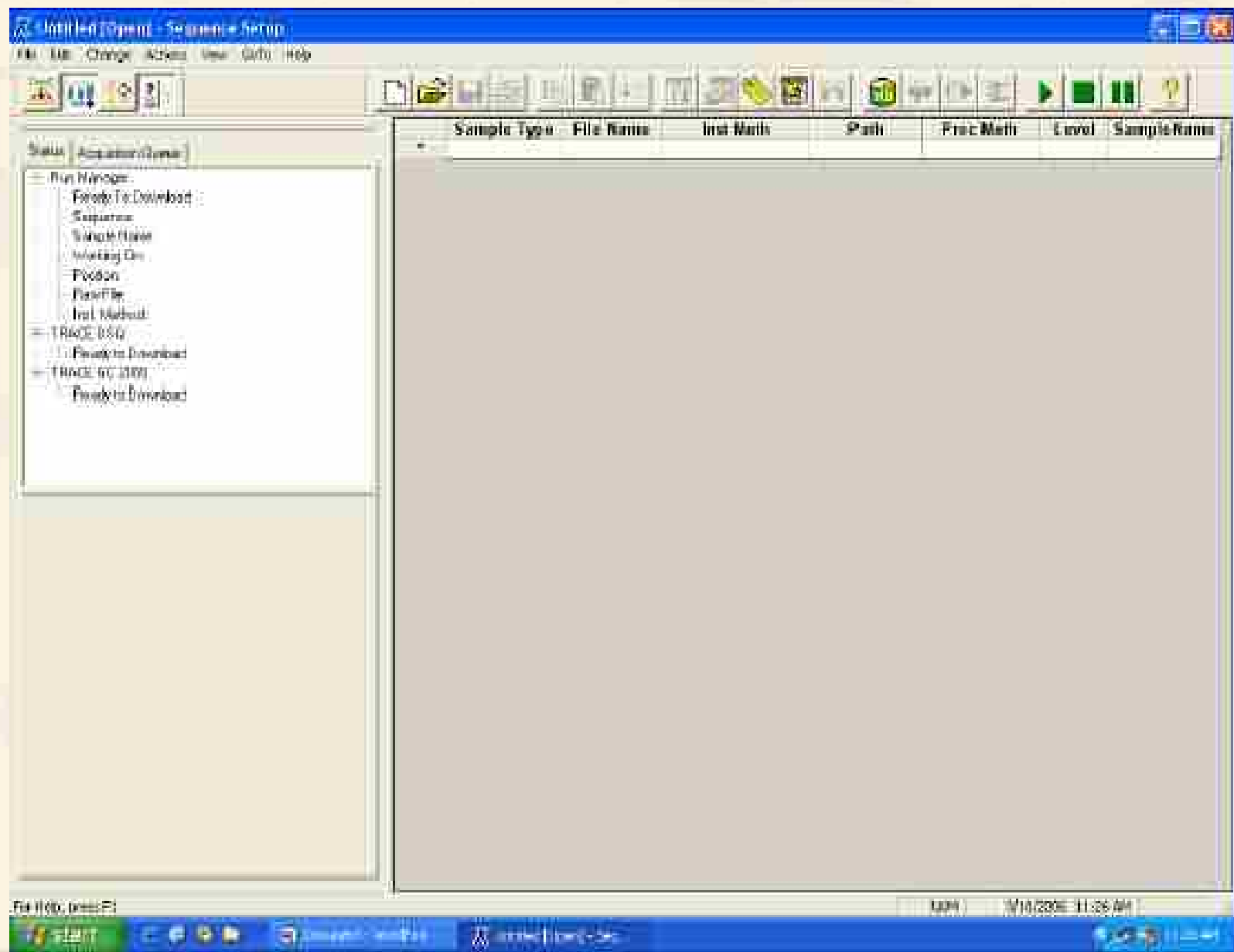
GC



MS



自动进样器



**Roadmap - Home Page**  
File Actions View Tools GoTo Help

Status Acquisition Queue

- Run Manager
  - Ready To Download
  - Sequence:
  - Sample Name:
  - Working Qn:
  - Position:
  - Raw File:
  - Inst. Method:
- AI/AS 3000
  - Not Connected
- TRACE D5Q
  - Ready to Download

**ON-LINE**  
Instrument Setup

Processing Setup

Sequence Setup

**Results Review**

Qual Browser

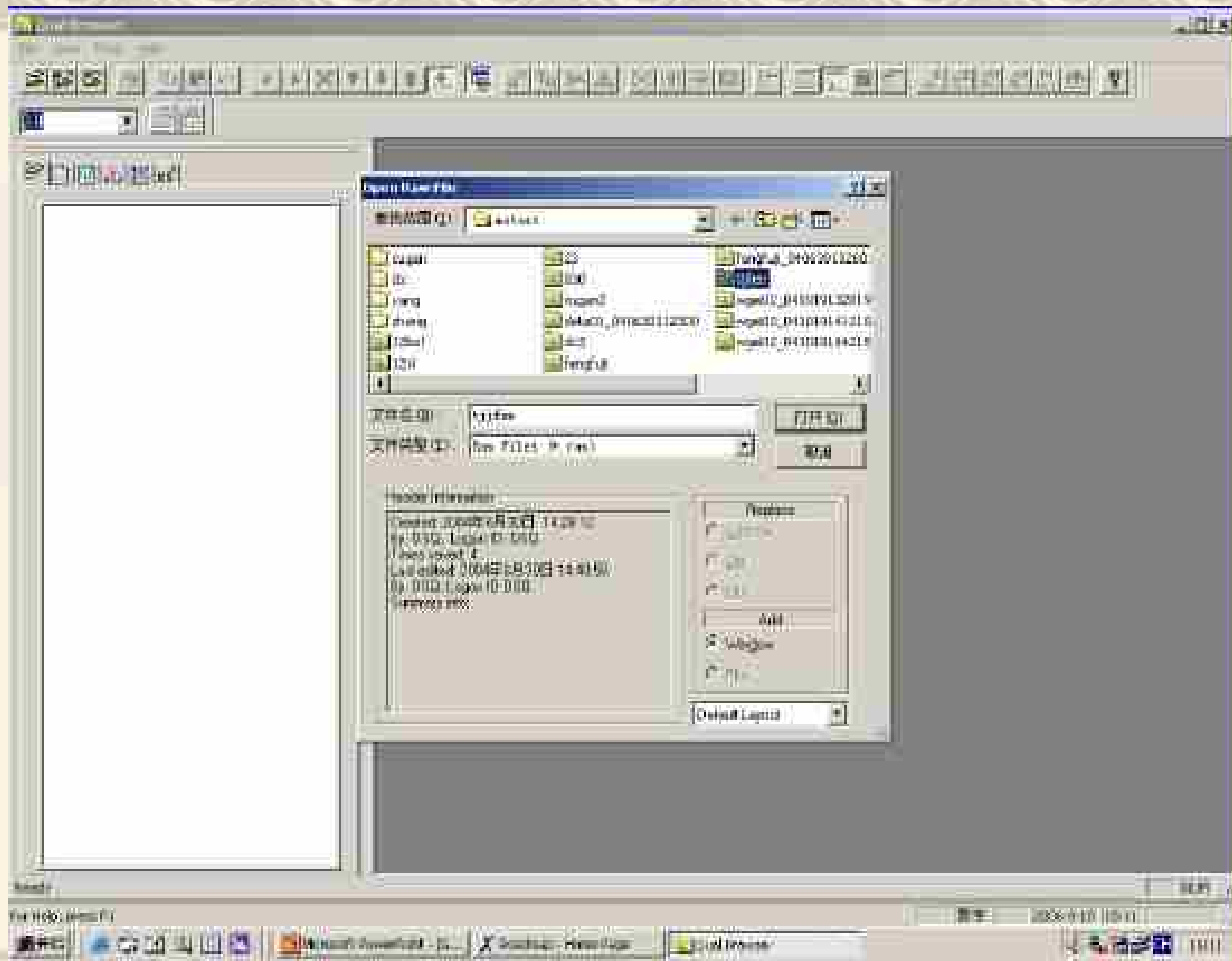
Quan Browser

Library Browser

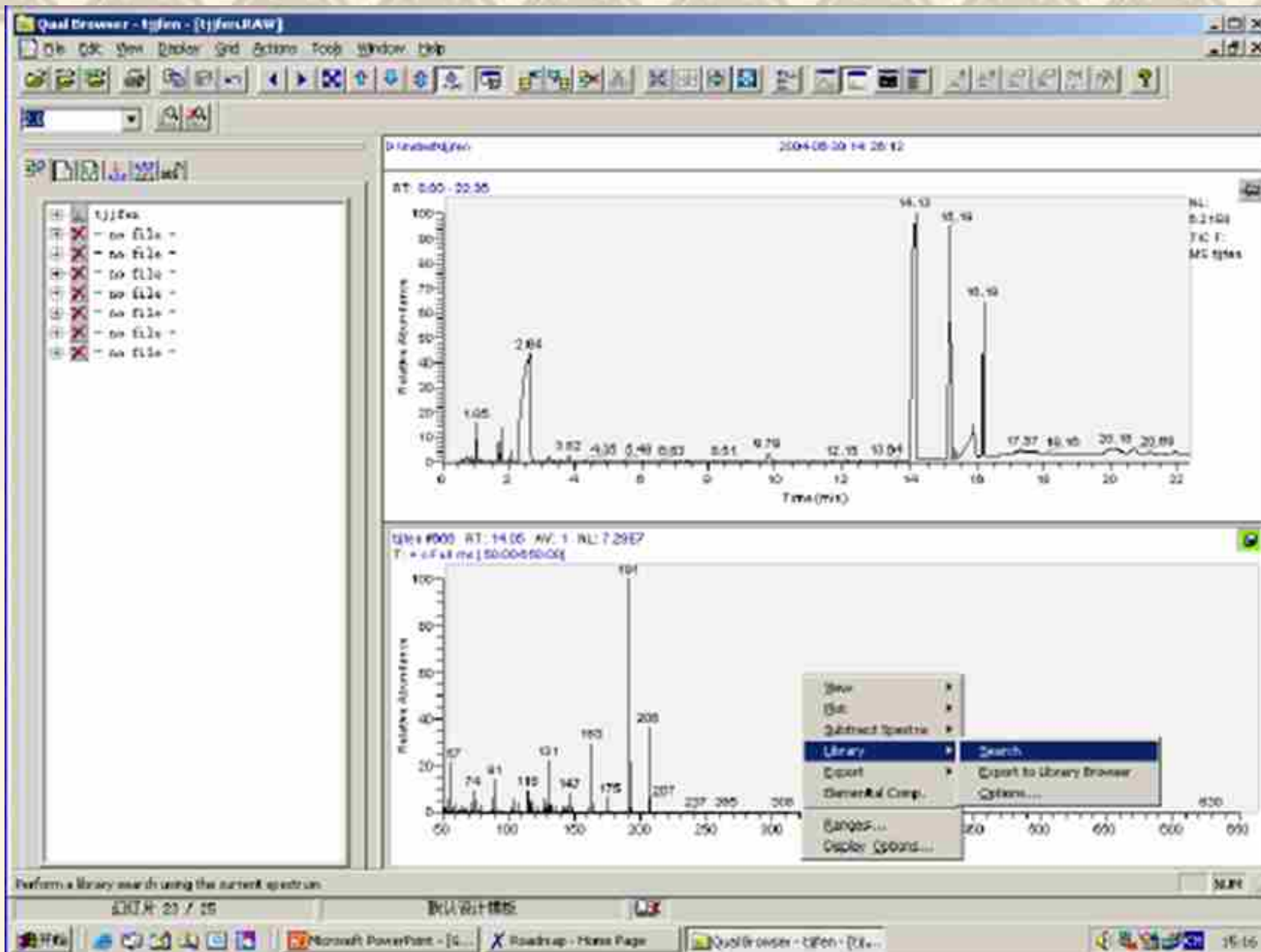
For Help, press F1

NUM 10/5/2003 11:51 AM







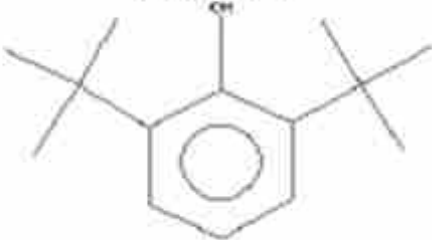


Qual Browser - 11/11/01 - [Library Search Results]

File Edit View Display Get Settings Tools Window Help

Hit	SI	RS	Prob	Name
1	900	902	01.72	Phen...
2	831	834	12.14	Phen... m.
3	793	797	2.90	Phen... m.
4	757	761	0.71	Phen... m.
5	752	759	0.57	Pent... m.
6	748	749	0.48	Ethan... m.
7	735	747	0.31	Pent... m.
8	729	739	0.24	Barb... m.
9	725	738	0.21	1-(2,6...
10	717	719	0.15	1H-h...
11	709	710	0.11	2H-h...

**Phenol, 2,4,6-tri-tert-butyl**  
 Formula: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, MW: 246, CAS# 55-19-2, Group: 1000  
 Phenol, 2,4,6-tri-tert-butyl



**11-7202**  
 11/18 05:02 record  
 Entry 1709, CAS#  
 1303-2-Phenol  
 246.011 (0.000) white

**Phenol, 2,4,6-tri-tert-butyl**

Ready

Microsoft PowerPoint - [G...]  
 Roadmap - Home Page  
 Qual Browser - 11/11/01 - [1]

# GC/MS定量

- ❖ GC/MS仪定量不如气相色谱仪，但在一些低浓度的定量分析中，接近多数气相色谱仪检测器的检测下限时，色质联用仪的定量精度优于气相色谱仪。

# GC/MS定量方法

- ❖ **面积百分比法**——百分比法最简单，但最不准确。只有样品由同系物组成、或者只是为了粗略地定量时，该法才是可选择的。此法可用作相对定量。
- ❖ **归一化法**——归一化法较为复杂，它要求样品中所有组分均出峰，且要求有所有组分的标准品才能定量，故很少使用。
- ❖ **外标法**——外标法定量时，分析条件必需严格重现，特别是进样量。
- ❖ **内标法**——内标法的定量精度最高，因为它用相对于标准物（叫内标物）的响应值来定量的。。



- ❖ 基本原理(GC和MS)
- ❖ 质谱仪组成
- ❖ 软件简介(定性、定量)
- ❖ 主要影响因素(预处理、分离、检定)
- ❖ 实际应用举例

## 四：GC/MS联用分析中的三大重要环节及其相互关系

- ❖ 样品预处理
- ❖ 样品的分离
- ❖ 样品的鉴定

# 样品预处理

- ❖ 确认样品可直接分析，只要找一种合适的溶剂就行了。如丙酮、己烷、氯仿、苯等。
- ❖ 如果样品中有不能用GC直接分析的组分，或者样品浓度太低，必须进行预处理，各种萃取技术、浓缩方法，提纯方法、化学衍生化等。
- ❖ 分析样品的挥发性组分，选择顶空进样、吹扫—捕集进样。

# GC/MS中一些常用的衍生化方法

衍生化官能团	衍生化方法	每衍生化1个官能团,分子量的增加值
羟基 (—OH)	乙酰化	42
	三甲基硅烷化 (—TMS)	114
	叔丁基二甲基硅烷化 (—TBDMS)	72
羧基 (-COOH)	甲基化	14
	三甲基硅烷化	72
	叔丁基二甲基硅烷化	114
伯胺或仲胺	乙酰化	42
	三氟乙酰化	96
	三甲基硅烷化	72
	叔丁基二甲基硅烷化	114

## 四：GC/MS联用分析中的三大重要环节及其相互关系

- ❖ 样品预处理
- ❖ 样品的分离
- ❖ 样品的鉴定

# 色谱柱的类型与选择

- ❖ 气质联用以毛细管柱为主，毛细管柱的主力军是壁涂开管柱（WCOT）、其材料大多用熔融石英，即所谓弹性石英柱。



# 选择毛细管柱的基本原则

## GC/MS联用分析对毛细管柱的要求

- ❖ 柱效要高；
- ❖ 柱惰性要好；
- ❖ 热稳定性要好：是GC/MS联用中优先选择条件。

## GC/MS联用分析对毛细管规格的选择

- ❖ 极性大小；
- ❖ 柱的长短；
- ❖ 柱内径大小；
- ❖ 液膜厚度；
- ❖ 四项指标综合应用选择标准。

## 常用标准柱型的选择

应用	柱型号	组成	极性	温度范围	相似固定相
脂肪烃化合物； 石化产品各类弱 极性化合物；脂 肪酸甲脂；半挥 发性物质	HP—1 HP—1MS	二甲基聚硅氧烷	非极性	-60—325	DB—1 OV—1
	HP—5	(5%)-二苯基- (95%)-二甲基聚硅 氧烷	非极性	-60—325	SE—54 SE—5 2
药物；甙类；乙 二醇类；杀虫剂	HP—50	(50%) -二苯基- (50%) -二甲基聚 硅氧烷	中极性	40—280	DB-17 OV—17
酸；醇；醛；酮； 丙烯酸脂类	HP—FFAP	TPA改性聚乙二醇	极性	60—240	OV—351 DB—FFAP

为达到最优化的分离，除了选择合适的色谱柱外，就是改变色谱柱温和载气流速。柱温对分离结果的影响要比载气的影响大。

## 四：GC/MS联用分析中的三大重要环节及其相互关系

- ❖ 样品预处理
- ❖ 样品的分离
- ❖ 样品的鉴定

# 样品的鉴定

## GC/MS联用质谱谱库和计算机检索

- ❖ 随着计算机技术的发展，人们可以将在标准电离条件（电子轰击电离源，70eV电子束轰击）下得到的大量已知纯化合物的标准质谱图存贮在计算机里，作为已知化合物的标准质谱谱库。
- ❖ 常用的质谱谱库:NIST库 ,NIST/EPA/NIH库 ,WiLey库,农药库,药物库,挥发油库。这6个质谱谱库中前三个是通用质谱谱库，一般的GC/MS联用仪上有配有其中的一个或两个谱库。后三个是专用质谱谱库，根据工作的需要可以选择使用。

# 使用谱库检索时应注意的问题

- ❖ 被检索的质谱图必须是在电子轰击电离中，用70eV电子束轰击得到的，否则检索结果是不可靠的。
- ❖ 本底的干扰往往使被检索的质谱图发生畸变，所以扣除本底的干扰对检索的正确与否十分重要。如何确定本底，选择这一段的长短及位置就要靠实践经验决定。
- ❖ 在总离子流图中选择哪次扫描的质谱图进行检索，对检索结果的影响也是很重要。
- ❖ 检索后给出的匹配度（相似度）最高的化合物并不一定就是要检索的化合物，还要根据被检索质谱图中的基峰，分子离子峰及其已知的信息等等，从检索后给出的一系列化合物中确定被检索的化合物。

# 质谱中主要离子峰

- ❖ 从质谱图上可以看到许多离子峰，这些峰的  $m/z$  和相对强度取决于分子结构，还与仪器类型、实验条件有关，质谱中出现离子峰，归纳起来有以下几种：
  - ❖ 分子离子峰
  - ❖ 碎片离子峰
  - ❖ 同位素离子峰
  - ❖ 重排离子峰及亚稳离子峰



# 分子离子峰

- ❖ 分子受电子束轰击后失去一个电子而形成的离子称为离子峰。因此，分子离子峰的 $m/z$ 的数值就是该化合物的相对分子质量的重要质谱数据；
- ❖ 若不考虑同位素的影响，分子离子应该具有最高质量；
- ❖ 相对强弱随化合物结构而变化，其强弱顺序一般为：  
芳环>共轭多烯>烯>环状化合物>羰基化合物>醚>酯>胺>酸>醇>高度分支的烃类；
- ❖ 分子离子峰的强弱也与实验条件有关。

# 分子离子峰判定1：氮规则

- ❖ 以为内组成有机化合物的主要元素C、H、O、N、S和卤素中，只有N的化合价为奇数(3)，而质量数为偶数。

## 氮规则

- ❖ (1)含有偶数N时,其分子离子峰的 $m/z$ 一定是偶数;
- ❖ (2)含奇数N时,其分子离子峰的 $m/z$ 一定是奇数。

## 分子离子峰判定2：合理碎片

有机化合物受到电子轰击后，分子离子可以裂解出游离基或中性分子碎片，若裂解出一个·H、两个·H、或·CH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等碎体，对应的碎片峰为m-1、m-2、m-15、m-18、m-28等，这些是合理的碎片峰。

## 分子离子峰判定3： 同位素峰

- ❖ 当化合物中含S、Br、Cl时，可利用M与M+2峰的比例来确定分子离子峰。

例：

- ❖ 若分子中含有一个氯原子，  $M:(M+2)=3:1$
- ❖ 若分子中含有一个溴原子，  $M:(M+2)=1:1$

## 分子离子峰判定4：稳定性

- ❖ 一般情况，碳数较多，碳链较长和有支链的分子，分裂的可能性较大。分子离子的稳定性差，而有 $\pi$ 键的芳香族化合物和共轭链烯的分子离子稳定，分子离子峰大。

例：

- ❖ 芳环、杂环或共轭多烯分子离子峰多为基峰
- ❖ 醇类化合物分子离子峰很弱或不出现

## 分子离子峰判定5：强度变化

- ❖ 适当降低电子轰击电压，分子离子裂解减少，分子离子峰强度应增加，若不增加，说明不是分子离子峰；
- ❖ 逐步降低电子轰击电压，仔细观察 $m/z$ 最大峰是否在所有离子峰中最后消失，若最后消失为分子离子峰。



# 质谱中主要离子峰

- ❖ 从质谱图上可以看到许多离子峰，这些峰的  $m/z$  和相对强度取决于分子结构，还与仪器类型，实验条件有关，质谱中出现离子峰，归纳起来有以下几种：
  - ❖ 分子离子峰
  - ❖ 碎片离子峰
  - ❖ 同位素离子峰
  - ❖ 重排离子峰及亚稳离子峰。

# 碎片离子峰

- ❖ 当轰击电子的能量超过分子离子电离所需的能量时（约为**50-70eV**），使分子离子的化学键进一步断裂，产生质量数较低的碎片，称为碎片离子，在质谱图上相应的峰，称为碎片离子峰。
- ❖ 碎片离子峰在质谱图上位于分子离子峰的左侧。
- ❖ 对一个具体的有机化合物的质谱进行解释，来推断化合物的结构信息。

# 质谱中主要离子峰

- ❖ 从质谱图上可以看到许多离子峰，这些峰的  $m/z$  和相对强度取决于分子结构，还与仪器类型，实验条件有关，质谱中出现离子峰，归纳起来有以下几种：
  - ❖ 分子离子峰
  - ❖ 碎片离子峰
  - ❖ 同位素离子峰
  - ❖ 重排离子峰及亚稳离子峰。

# 同位素离子峰

- ❖ 除P、F、I外，组成有机化合物的常见元素中C、H、O、N、S、Cl、Br等都有同位素，因而在质谱图中会出现不同质量的同位素形成的峰。
- ❖ 例天然碳中，存在 $^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ 两种同位素，如果 $^{12}\text{C}$ 组成的分子质量为M，由 $^{13}\text{C}$ 组成的分子质量为M+1，M+1峰为M峰的同位素峰。
- ❖ 由于同位素的存在，可以看到比分子离子峰大一个质量单位的峰，有时还可以观察到M+2，M+3。

- ❖ 基本原理(GC和MS)
- ❖ 质谱仪组成
- ❖ 软件简介(定性、定量)
- ❖ 主要影响因素(预处理、分离、检定)
- ❖ 实际应用举例

# 色谱图

## 总离子流图(TIC):

- ❖ 质谱仪检测到的所有离子信号的总和对时间作图，没有组分通过时为基线；当组分流出色谱柱时出现峰；
- ❖ 峰的位置就是该组分的色谱保留时间；
- ❖ 峰面积与组分的相对含量有关。

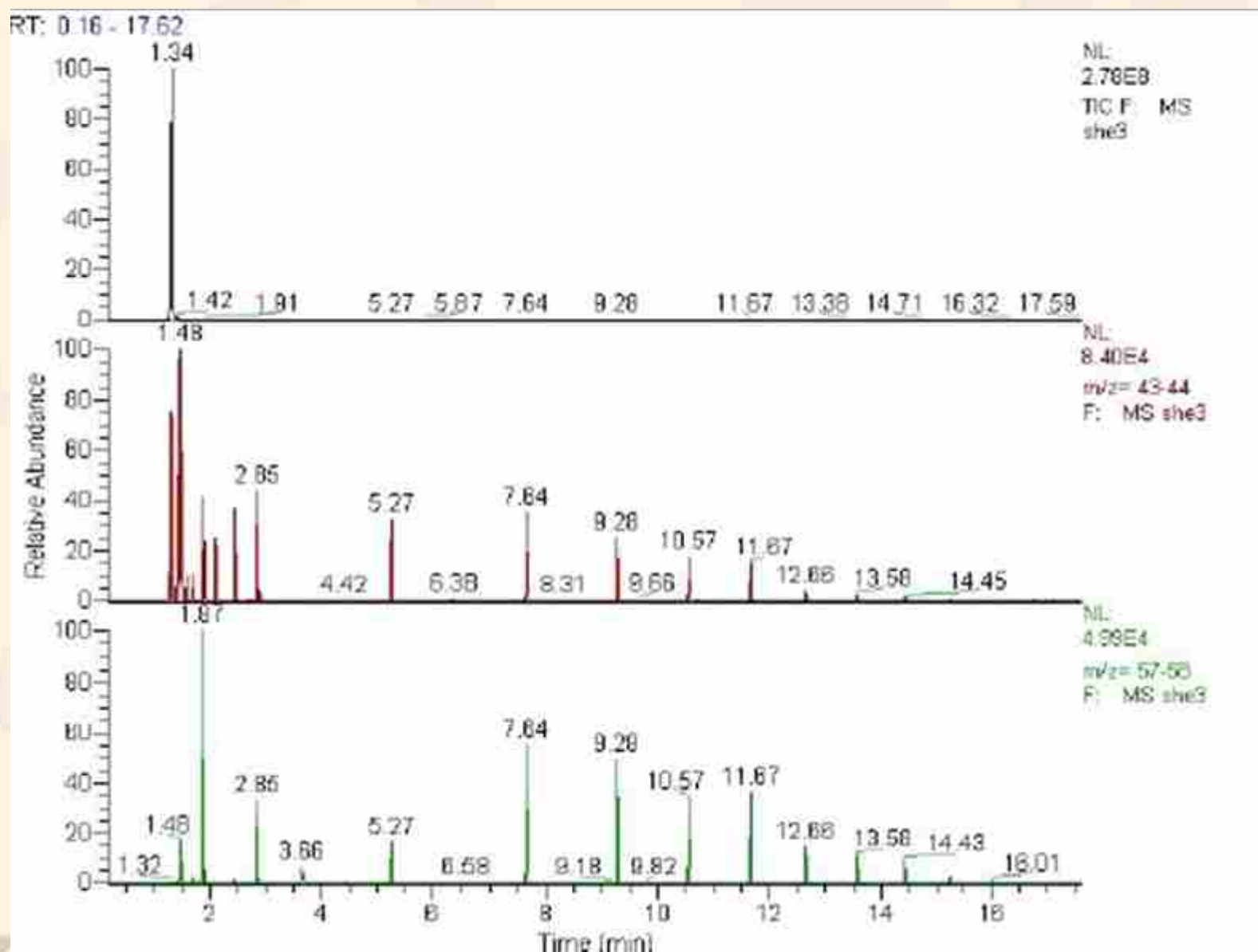


# 色谱图

选择离子流图(SIM):

- ❖ 以指定质荷比的离子强度对时间作图;
- ❖ 可在复杂混合物的TIC图中迅速找到所需检测的化合物或同系物。

# 甲醇中的正构烷烃

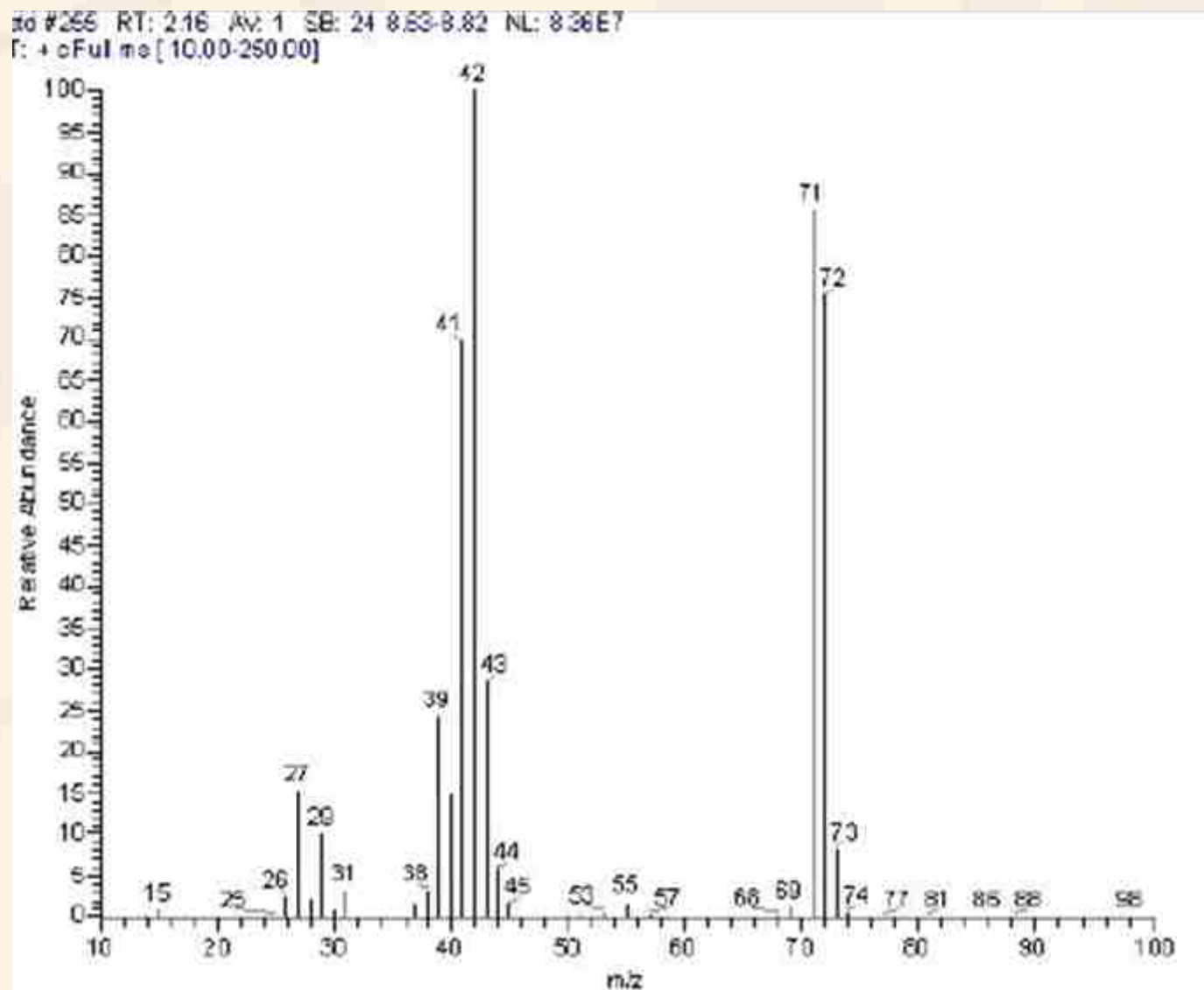


# 质谱图

- ❖ 以 $m/z$ 为横坐标，离子相对强度为纵坐标，相对强度是把原始质谱图上最强的离子峰定为基峰，规定其相对强度为100%，其他离子峰以对基峰的相对百分值表示，由质谱图很直观地观察整个分子的质谱信息。

# 四氢呋喃

MW72

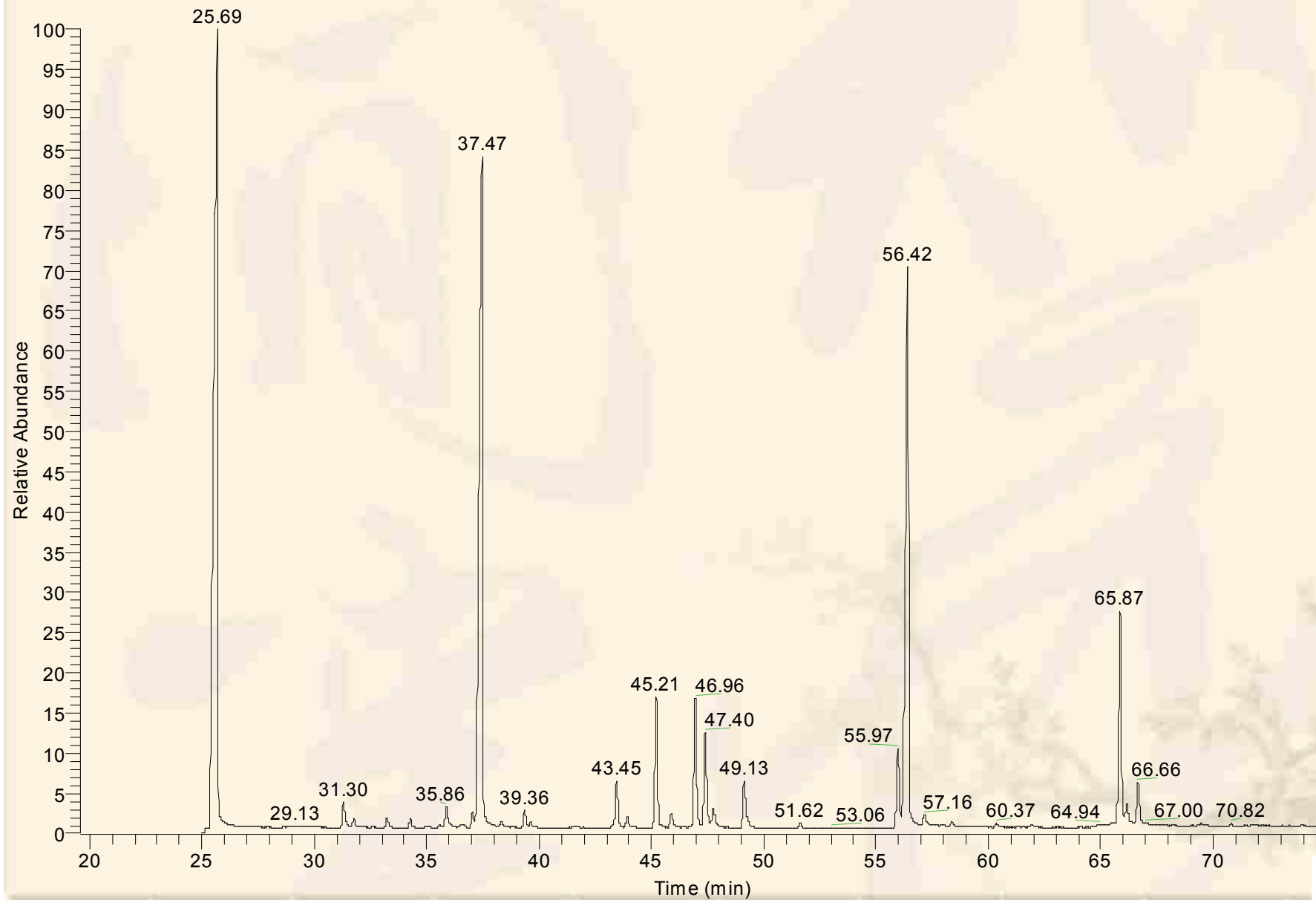


The image features a traditional Chinese ink wash painting of a pine tree, rendered in a light, monochromatic style. The tree's branches are gnarled and extend across the frame, with small, dark needles clustered at the tips. The background is a soft, hazy wash of light green and blue, suggesting mist or a distant landscape. The entire scene is framed by a decorative border at the top and bottom, consisting of a repeating geometric pattern of triangles and circles in a muted green color. The overall aesthetic is serene and classical.

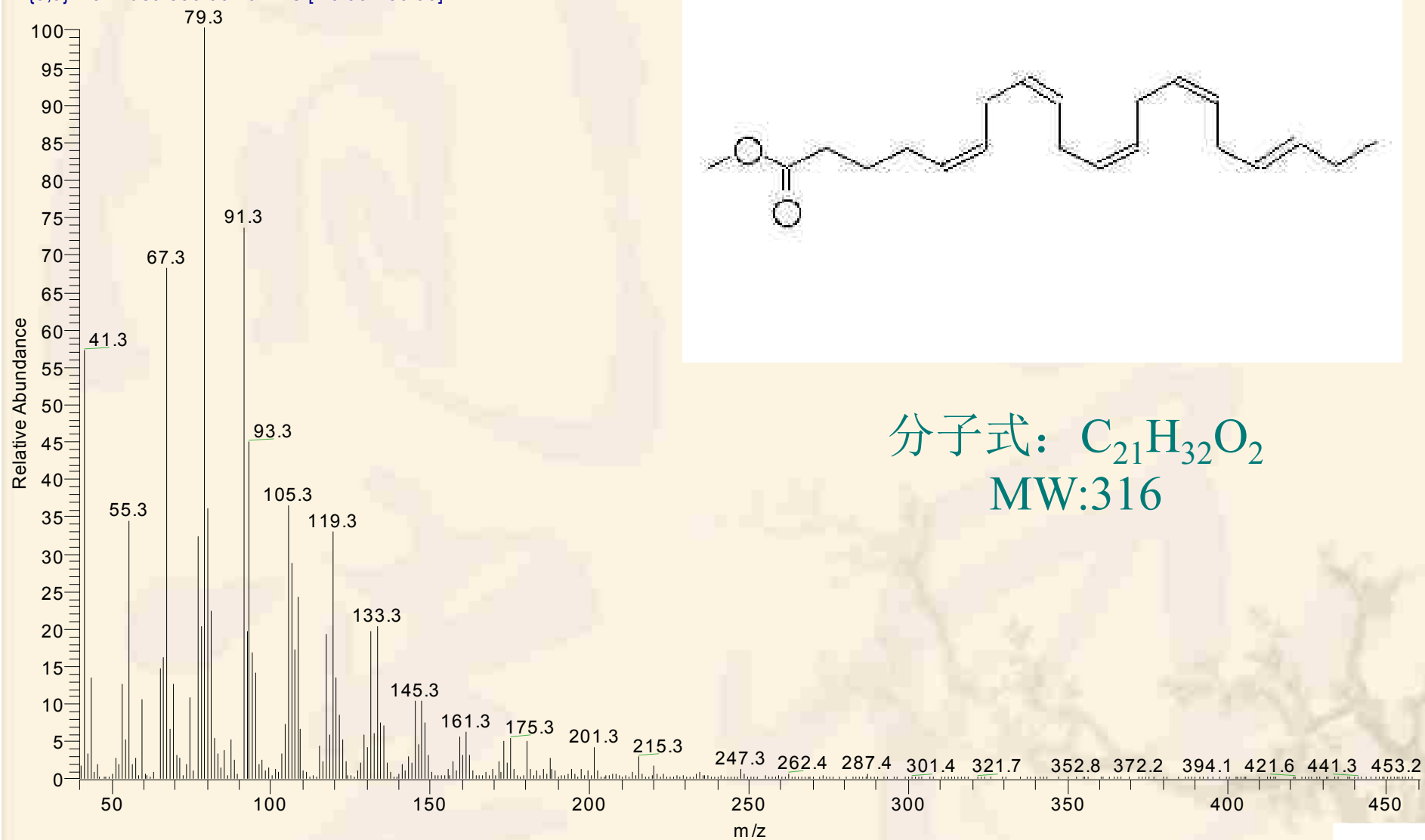
# 实际应用例子的讲解

RT: 19.55 - 74.93

NL:  
4.99E7  
TIC MS  
ASSS-9-  
06042701

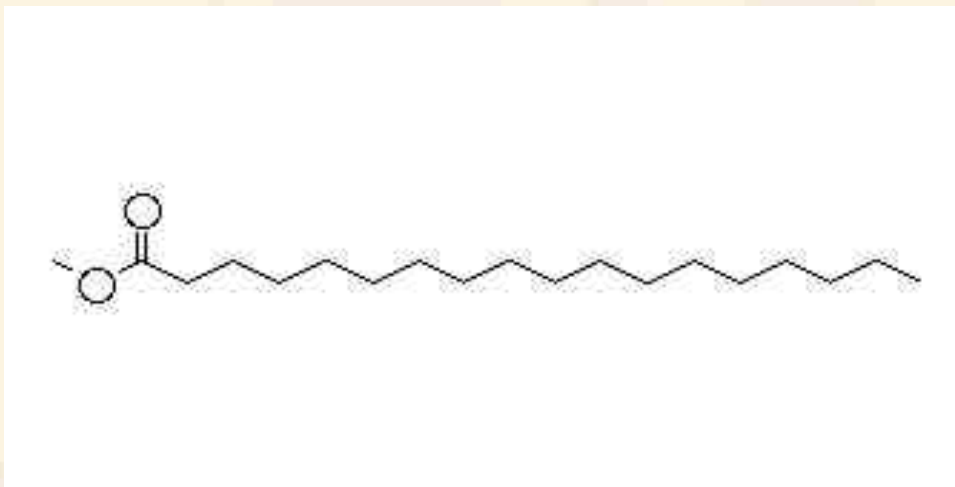


ASSS-9-06042701 #4693 RT: 56.30 AV: 1 SB: 1 56.20 NL: 1.19E6  
T: {0,0} + c EI det=350.00 Full ms [40.00-460.00]

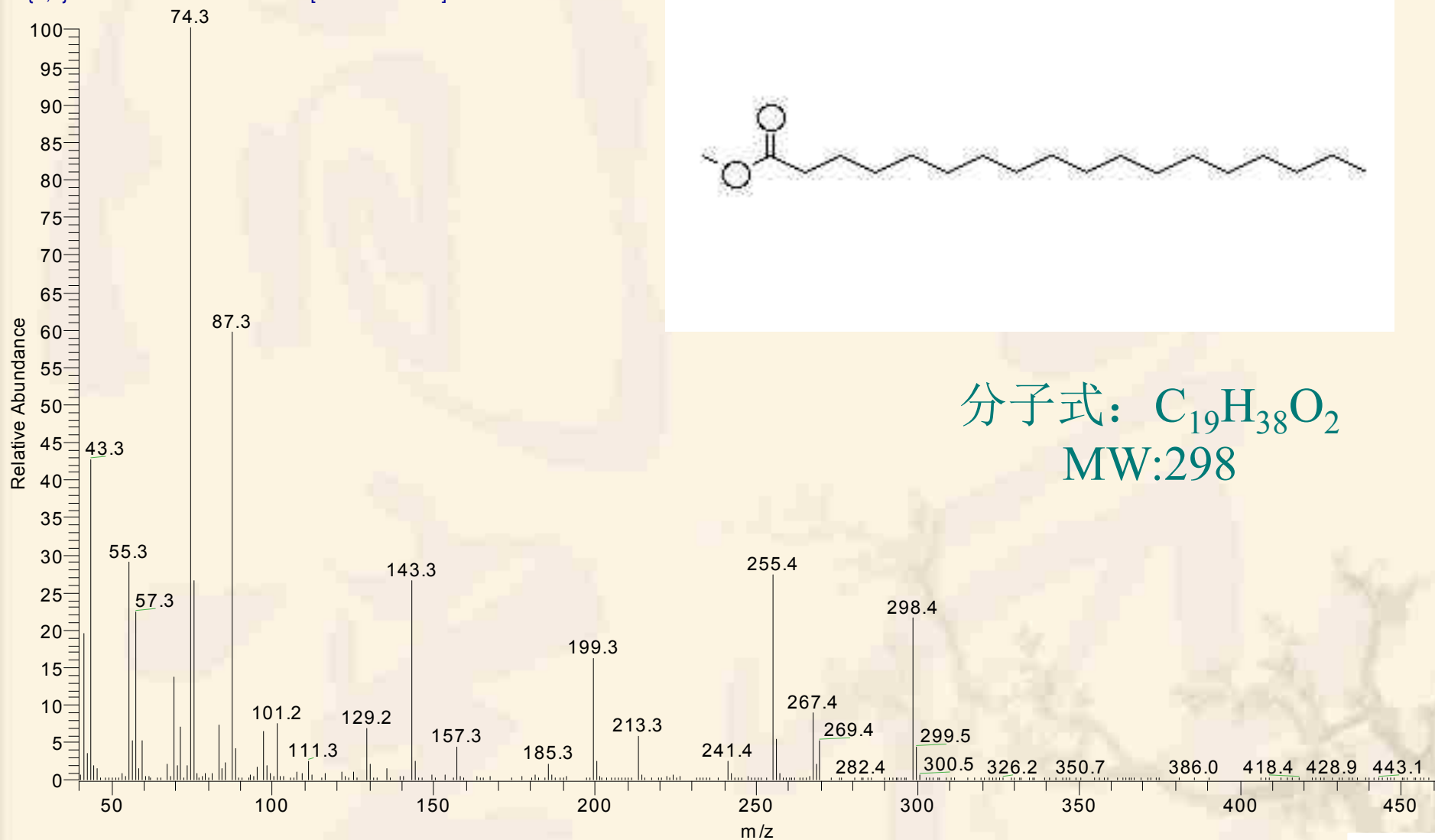




ASSS-9-06042701 #3614 RT: 49.10 AV: 1 SB: 1 37.19 NL: 1.80E5  
T: {0,0} + c EI det=350.00 Full ms [40.00-460.00]

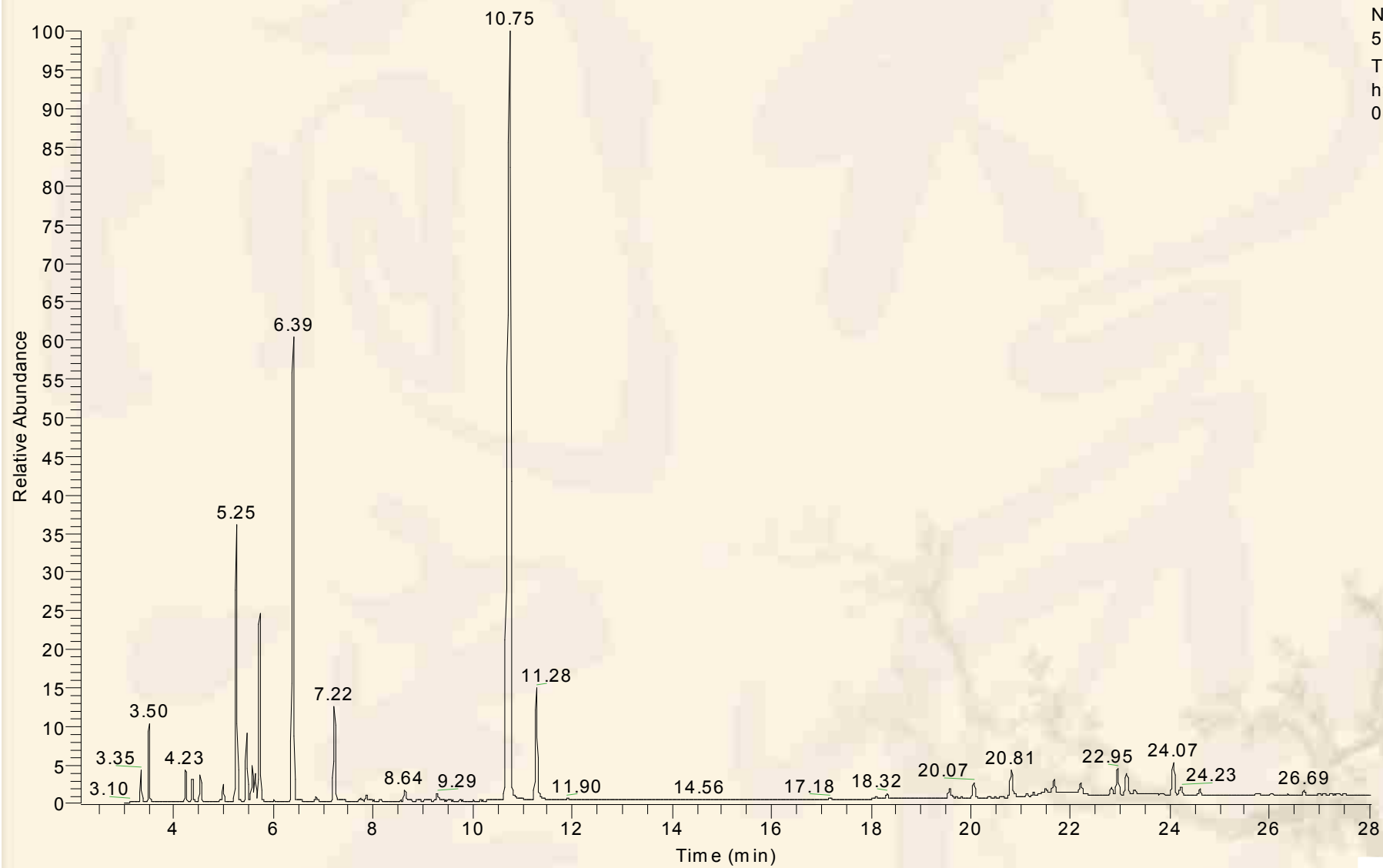


分子式:  $C_{19}H_{38}O_2$   
MW:298

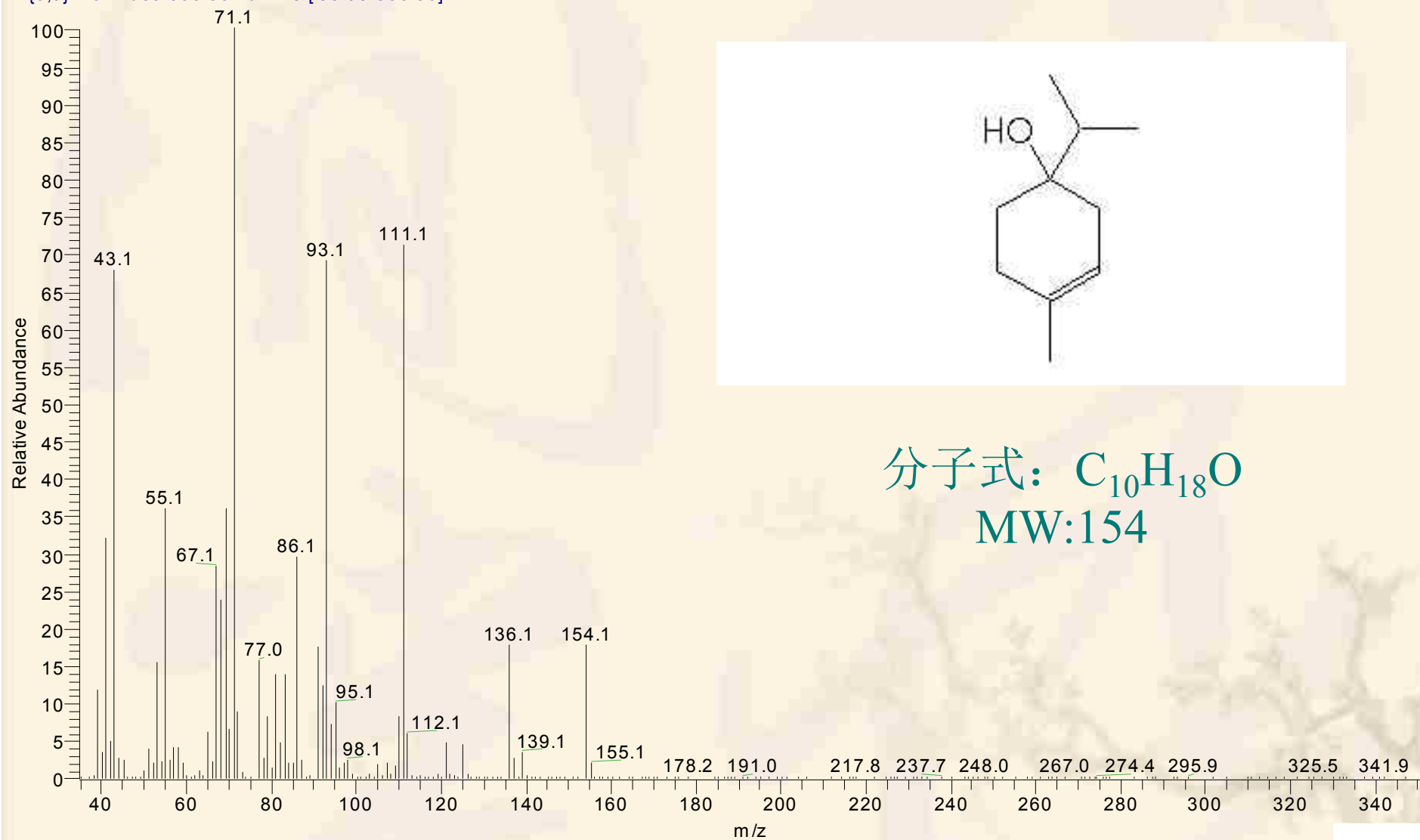


RT: 2.12 - 28.03

NL:  
5.73E7  
TIC MS  
hfy-tea-  
04122003

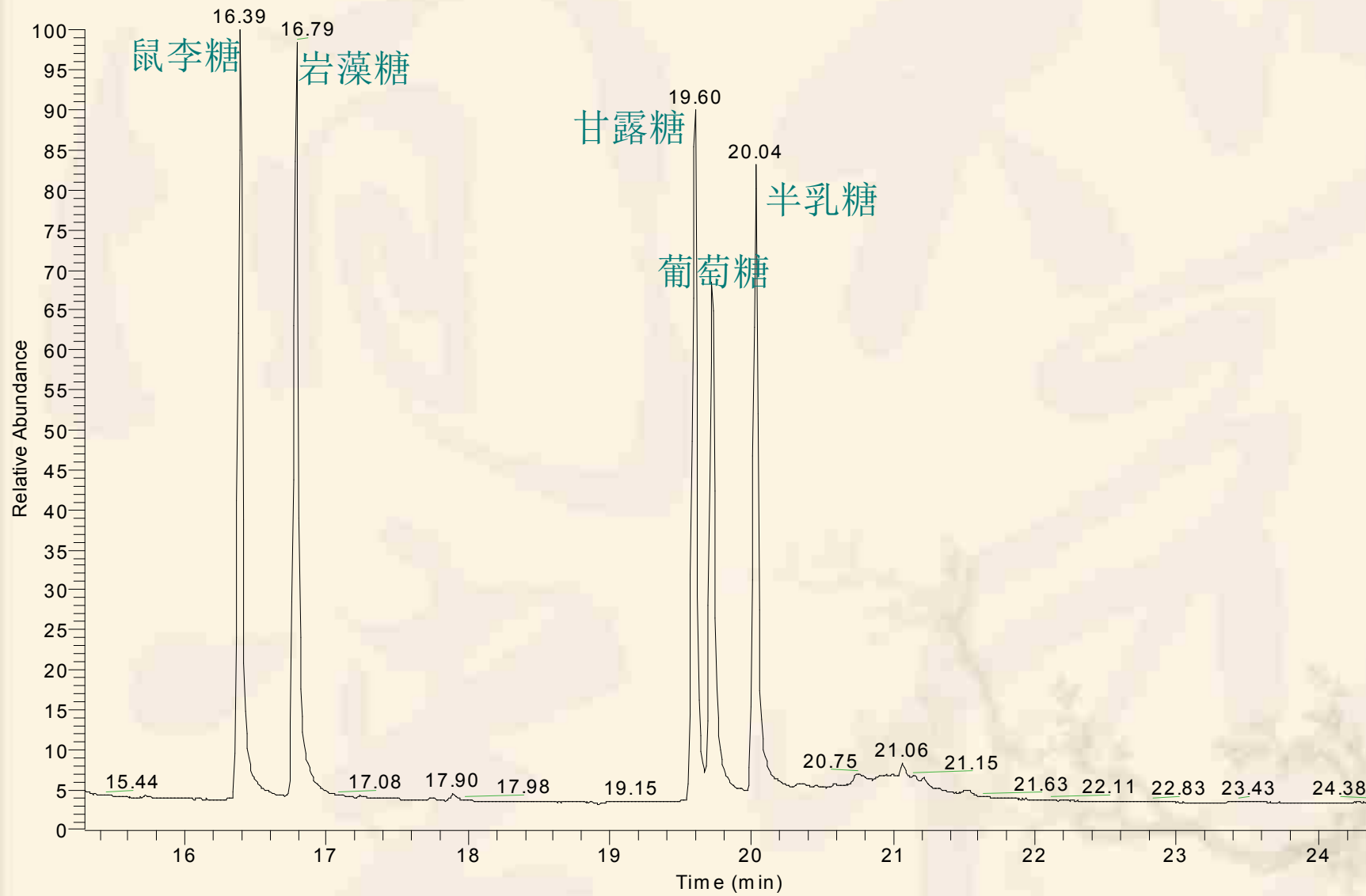


hfy-tea-04122003 #1151 RT: 10.68 AV: 1 SB: 1 10.66 NL: 1.43E6  
T: {0,0} + c EI det=350.00 Full ms [35.00-350.00]



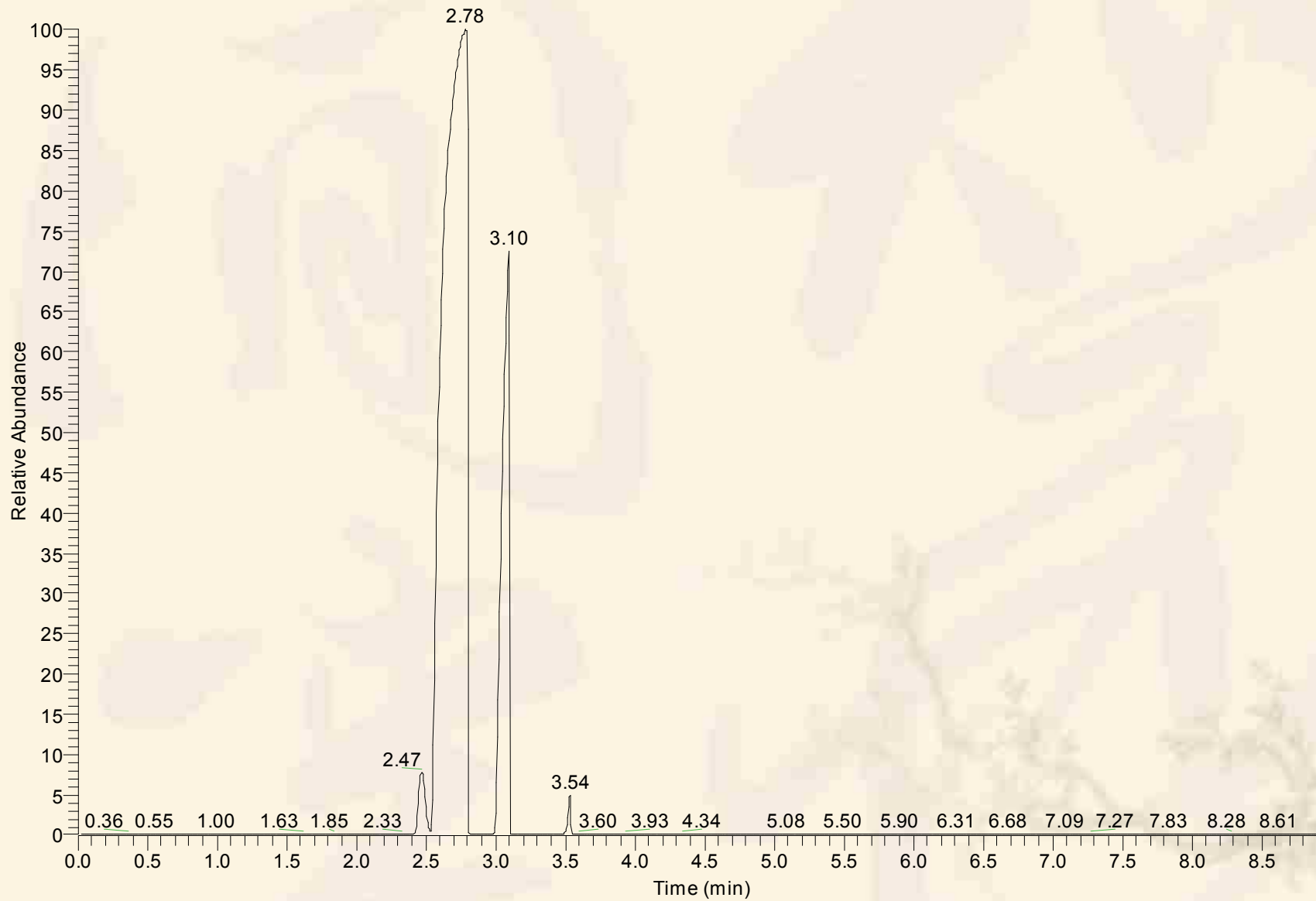
RT: 15.29 - 24.40

NL:  
1.69E7  
TIC MS  
KHD-  
05031701



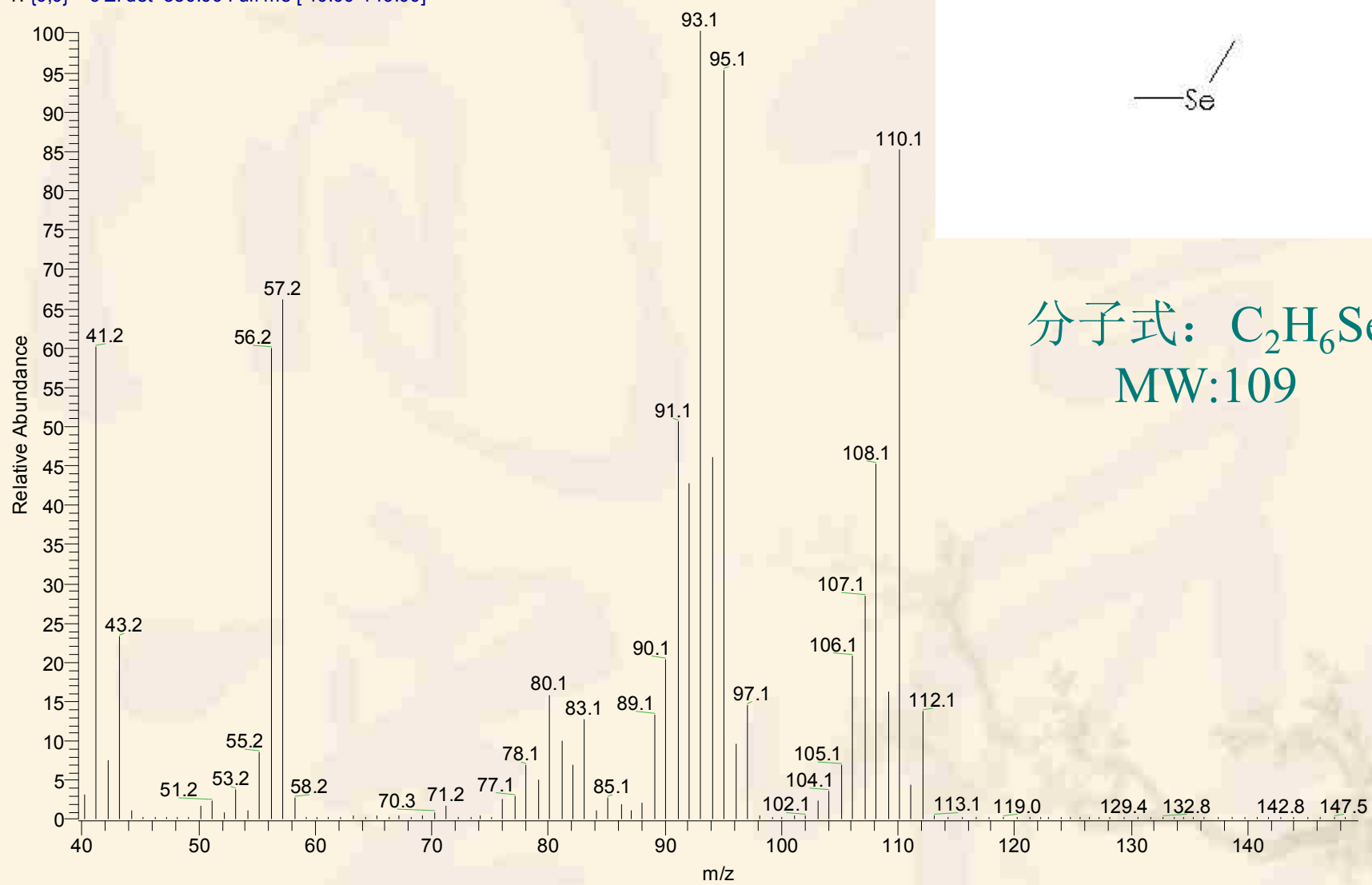
RT: 0.00 - 8.95

NL:  
3.21E7  
TIC MS  
C-B+  
Se-  
5052702

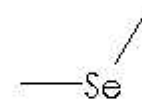


C-B+Se-5052702 #413 RT: 2.48 AV: 1 NL: 2.31E5

T: {0,0} + c EI det=350.00 Full ms [ 40.00-149.00]



分子式:  $C_2H_6Se$   
MW:109





谢谢