

气相色谱-质谱联用技术与应用

Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS) and Applications

气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)

- 历史背景
- 概述
- GC/MS联用仪的组成
- GC/MS联用技术的工作原理
- MS的离子源
- GC/MS联用仪的工作方式
- 影响GC-MS联用技术分析样品的因素
- GC/MS联用技术的特点
- GC/MS联用仪与GC仪的不同
- GC/MS联用仪的类型
- GC-MS联用技术的应用

色谱背景

- 1906年俄国植物学家Michael Tswett提出“色谱”概念和液-固色谱方法，他发现植物叶子的各种色素通过装填有吸附剂的柱子，以不同的速率流动后形成不同的色带而被分离；
- 1941年，英国生物学家A.J.P.Martin和R.L.M.Synge提出分配色谱法，并首先提出了色谱塔板理论，以及其远见卓识的预言——可用气体做流动相；
- 1946年，奥地利化学家E.Cremer和捷克化学家J.Janak开发出气相色谱仪（气-固色谱仪）；
- 1952年，英国物理学家A.T.James和A.J.P.Martin（诺贝尔奖）完成气-液色谱仪；
- 1955年，Perkin-Elmer公司所属的Burrell Corp.推出第一台气相色谱仪商品；
- 1956年荷兰化学工程学家Van Deemter等发表“速率方程”奠定了理论基础；
- 70年代末，气相色谱仪走向自动化、计算机和在线联机化。

质谱背景

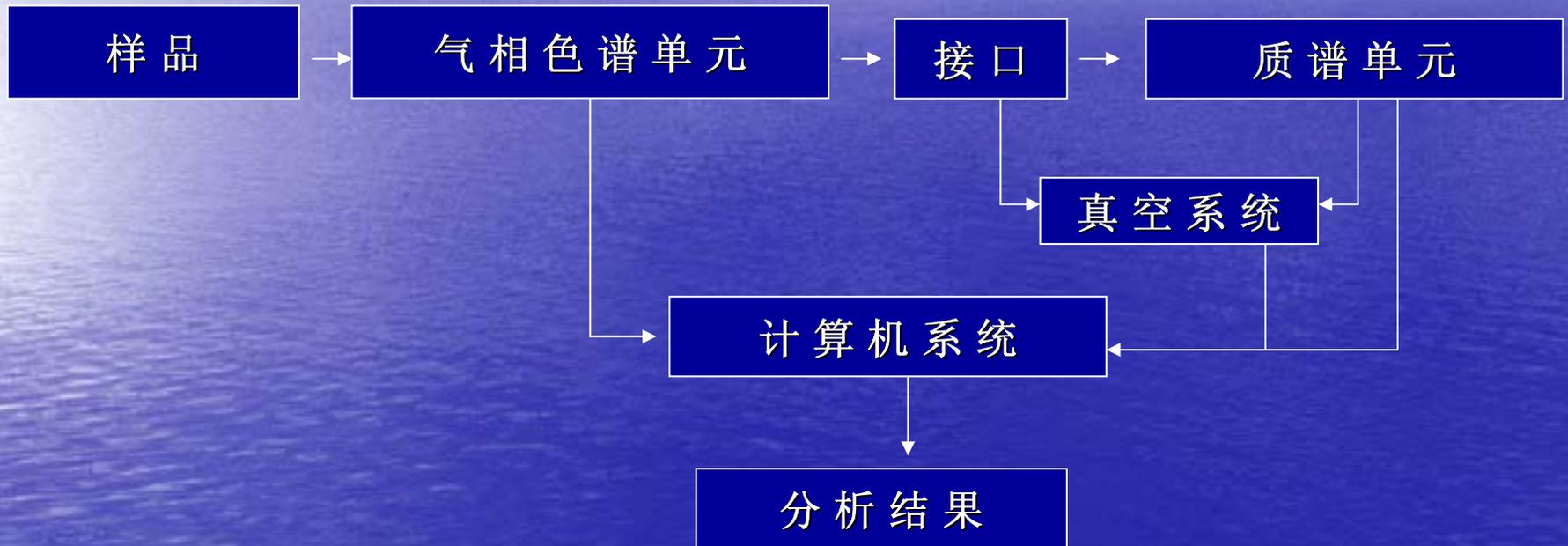
- 1886年E.Goldstein发明阳射线管，成为早期质谱仪常用的离子源；
- 1918年A.J.Dempster发明了方向聚焦质谱仪以测定同位素丰度；
- 1919年F.W.Aston发明了速度聚焦质谱仪以发现同位素、测定原子量（1922年诺贝尔奖）；
- 1934~1936年J.Mattauch、R.Herzog、A.J.Dempster、K.T.Bainbridge与E.B.Jordon分别研制成功双聚焦质谱仪；
- 1940年A.O.Nier研制成功扇形单双聚焦质谱仪；
- 1942年美国CEC推出第一台单双聚焦质谱仪商品；
- 1955年美国Bendix公司推出商品飞行时间质谱仪；
- 1958年美国AEI公司推出火花源双聚焦仪器；
- 1961年德国Atlas MAT公司推出四极滤质器；
- 1965年瑞典LKB公司推出第一台商品气相色谱与质谱仪；
- 70年代以来激光探针质谱仪、傅里叶变换离子回旋共振质谱仪、液相色谱与质谱联用仪、色谱与红外光谱与质谱联用仪、质谱与质谱联用仪、ICP与质谱仪等相继问世。

概 述

- 色谱法具有很强的分离能力
- 光谱法具有很强的结构鉴定能力
- GC/MS将色谱法和质谱法联合起来，不但可以高效分离而且还可以准确鉴定。
- GC/MS对样品不但可以进行定性还可以进行定量分析。

GC/MS联用仪的组成

GC-MS联用仪由气相色谱仪、质谱仪、计算机和接口四大件组成



气相色谱单元 ← 进样系统+色谱系统

质谱单元 ← 离子源+质量分析器+离子检测器

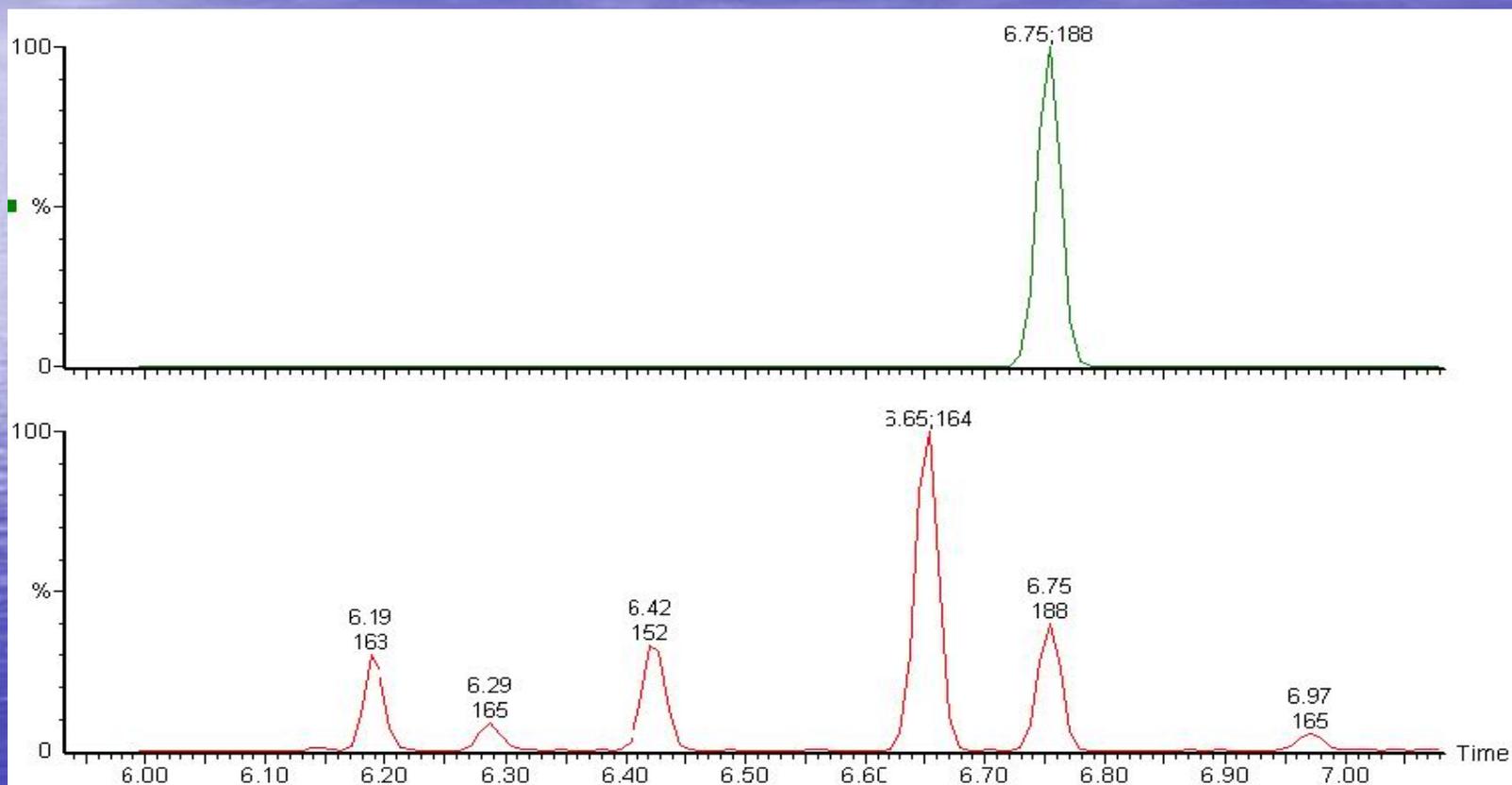
接口 ← 将色谱柱的流出物转变成真空态分离组分，且传输到质谱仪的离子源中

GC/MS联用仪的工作方式

- **全扫描 (SCAN) 工作方式**: 不同质量的组分离子在质量分析器中按时间先后分离, 某一时刻只允许某一质量数离子通过, 并被检测器检测。如果质量分析器以固定时间间隔不断重复扫描时, 检测系统就能得连续不断变化着的质谱图的集合。计算机采集这些数字化的数据, 将每次扫描的离子流求和而获得总离子流(TIC)。随组分变化, 就形成总离子流色谱图。
- **选择离子监测 (SIM) 工作方式**: 当质量分析器只在传输表征某目标化合物的数个特征离子的状态之间跳跃扫描时, 就可检测到被选定的质量离子流, 并可所获得选择离子色谱图。

全扫描 (SCAN) 工作方式的色谱图

选择离子监测 (SIM) 工作方式的色谱图



- 选择离子监测(SIM)的选择离子色谱图
- 全扫描 (SCAN) 的总离子流色谱图

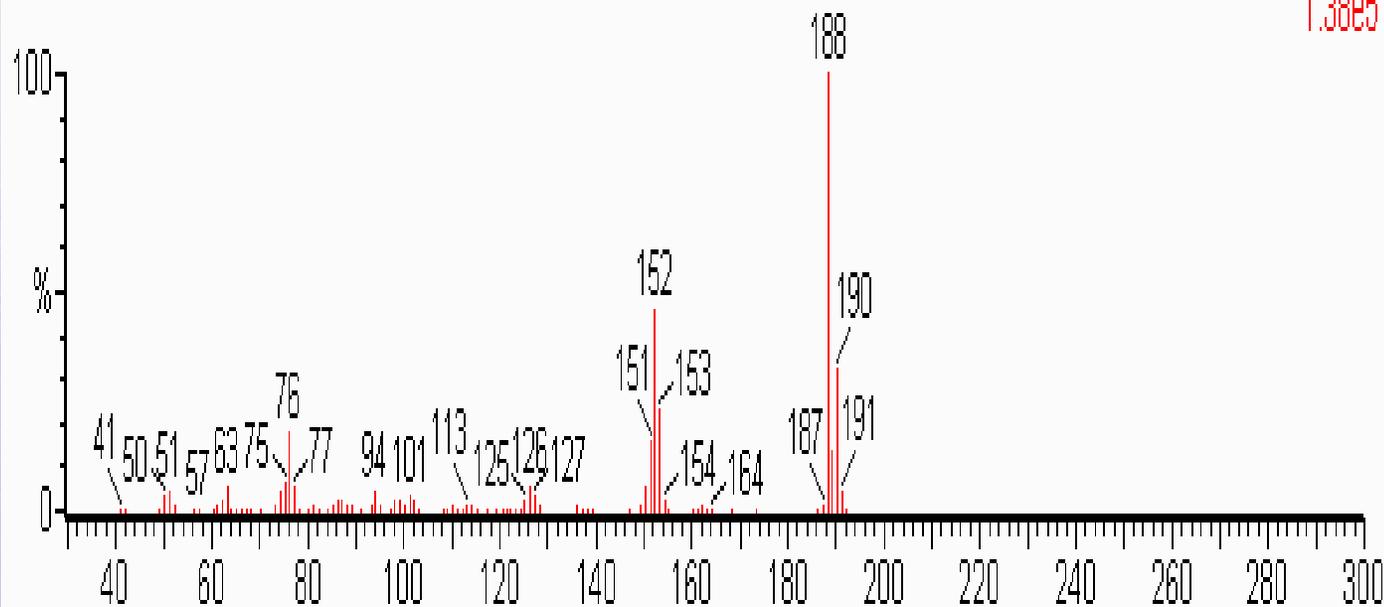
GC/MS的质谱图

1.0

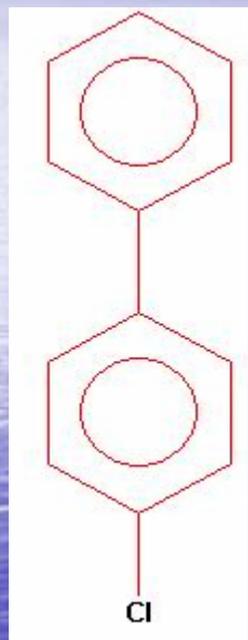
Tut01 90 (6.745) Cm (88.91-(83:88+92.113))

Scan El+

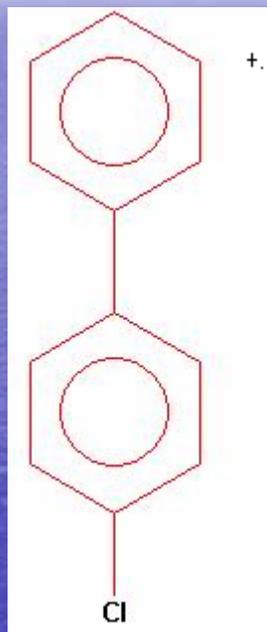
1.38e5



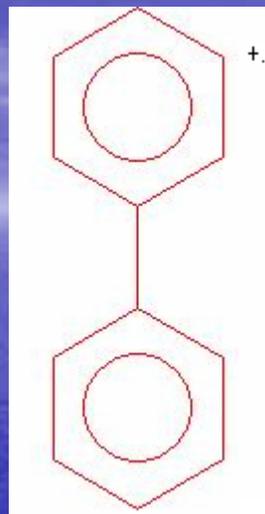
- 质谱图



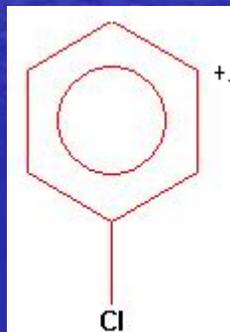
$M=188$



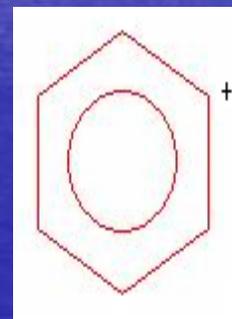
$m/e=188$



$m/e=152$

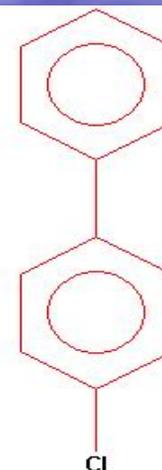
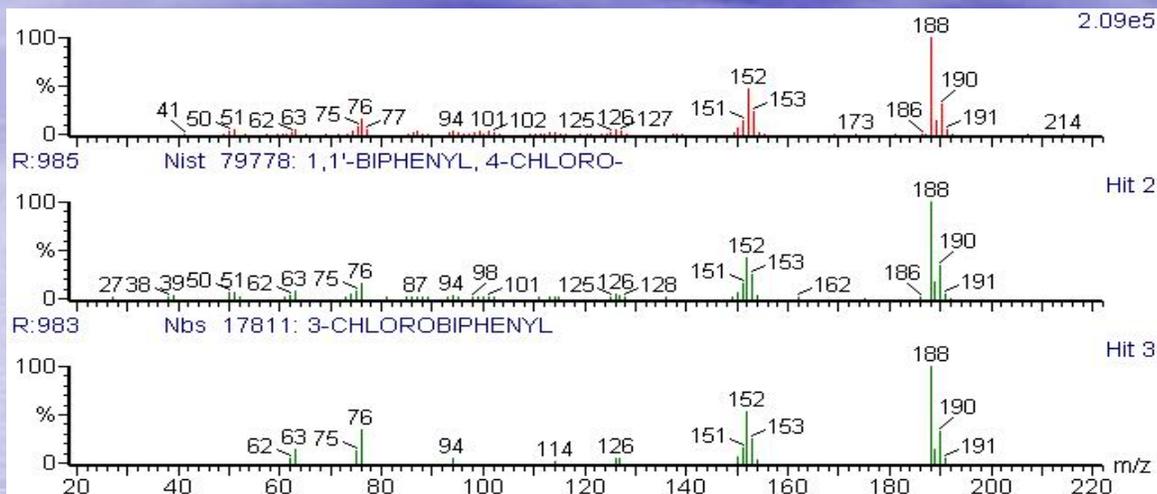


$m/e=101$



$m/e=76$

GC/MS谱图检索

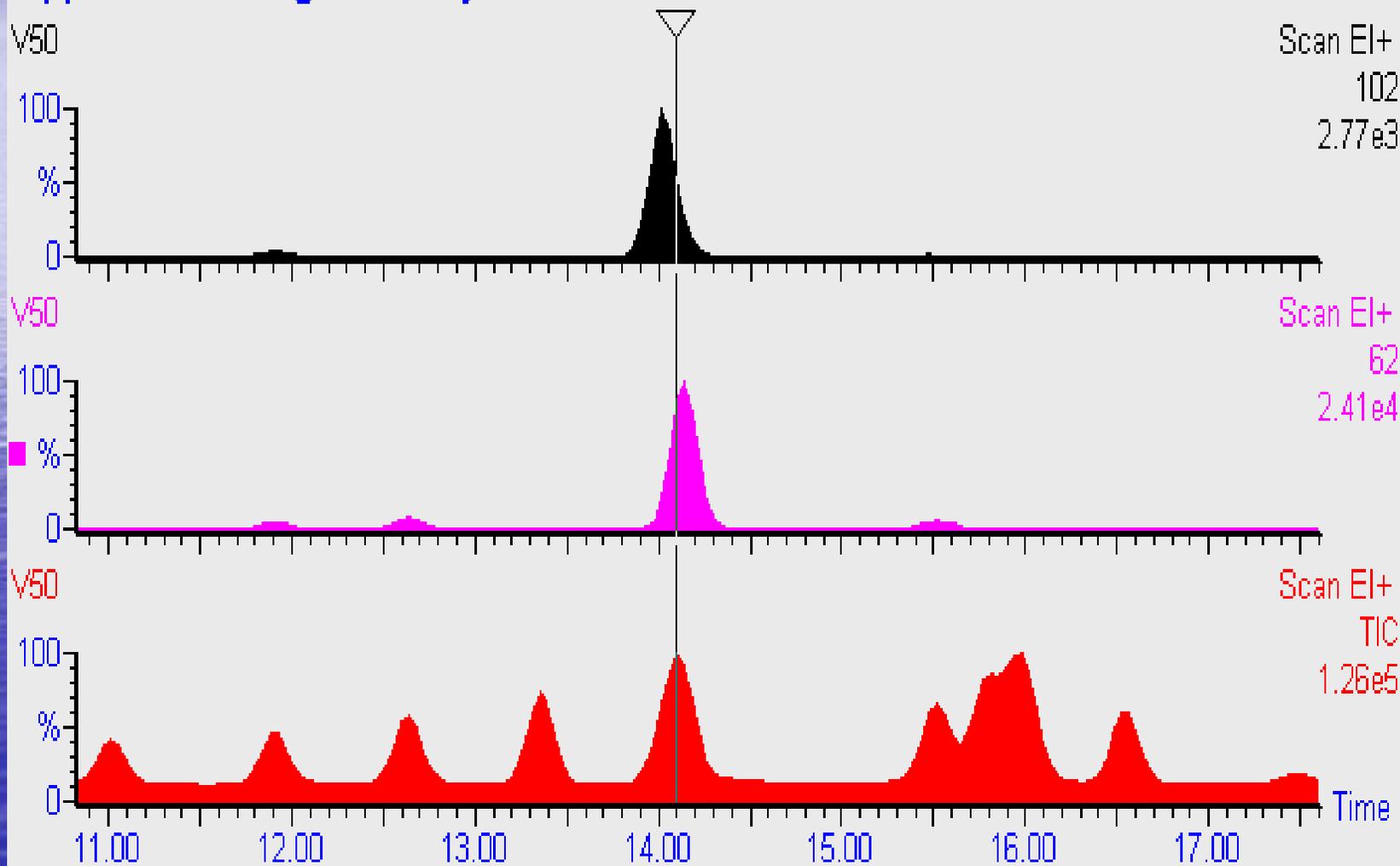


Hit	REV	for	Compound Name	M.W.	Formula	CAS	Library
1	993	751	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO- (CAS) \$\$ 2-CHLORO	188	C12H9Cl	2051-60-7	Wiley
2	985	967	1,1'-BIPHENYL, 4-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-62-9	Nist
3	983	867	3-CHLOROBIPHENYL	188	C12H9Cl	2051-61-8	Nbs
4	971	963	1,1'-BIPHENYL, 4-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-62-9	Nbs
5	970	964	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO- (CAS) \$\$ 2-CHLORO	188	C12H9Cl	2051-60-7	Wiley
6	970	963	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-60-7	Nbs
7	967	962	3-CHLOROBIPHENYL	188	C12H9Cl	2051-61-8	Nist
8	966	950	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO- (CAS) \$\$ 2-CHLORO	188	C12H9Cl	2051-60-7	Wiley
9	966	950	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-60-7	Nbs
10	965	953	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-60-7	Nist
11	961	793	1,1'-BIPHENYL, 2-CHLORO- (CAS) \$\$ 2-CHLORO	188	C12H9Cl	2051-60-7	Wiley
12	961	938	1,1'-BIPHENYL, 4-CHLORO-	188	C12H9Cl	2051-62-9	Nbs
13	960	933	1,1'-BIPHENYL, 4-CHLORO- (CAS) \$\$ 4-CHLORO	188	C12H9Cl	2051-62-9	Wiley
14	926	422	ACENAPHTHYLENE (CAS) \$\$ ACENAPHTHALENE	152	C12H8	208-96-8	Wiley
15	922	441	BIPHENYLENE	152	C12H8	259-79-0	Nbs
16	917	380	BIPHENYLENE (CAS) \$\$ 1,1'-BIPHENYLENE (CAS	152	C12H8	259-79-0	Wiley
17	916	423	ACENAPHTHYLENE (CAS) \$\$ ACENAPHTHALENE	152	C12H8	208-96-8	Wiley
18	914	349	BIPHENYLENE	154	C12H10	0-00-0	Wiley
19	913	349	BIPHENYLENE (CAS) \$\$ 1,1'-BIPHENYLENE (CAS	152	C12H8	259-79-0	Wiley
20	913	432	ACENAPHTHYLENE	152	C12H8	208-96-8	Nbs

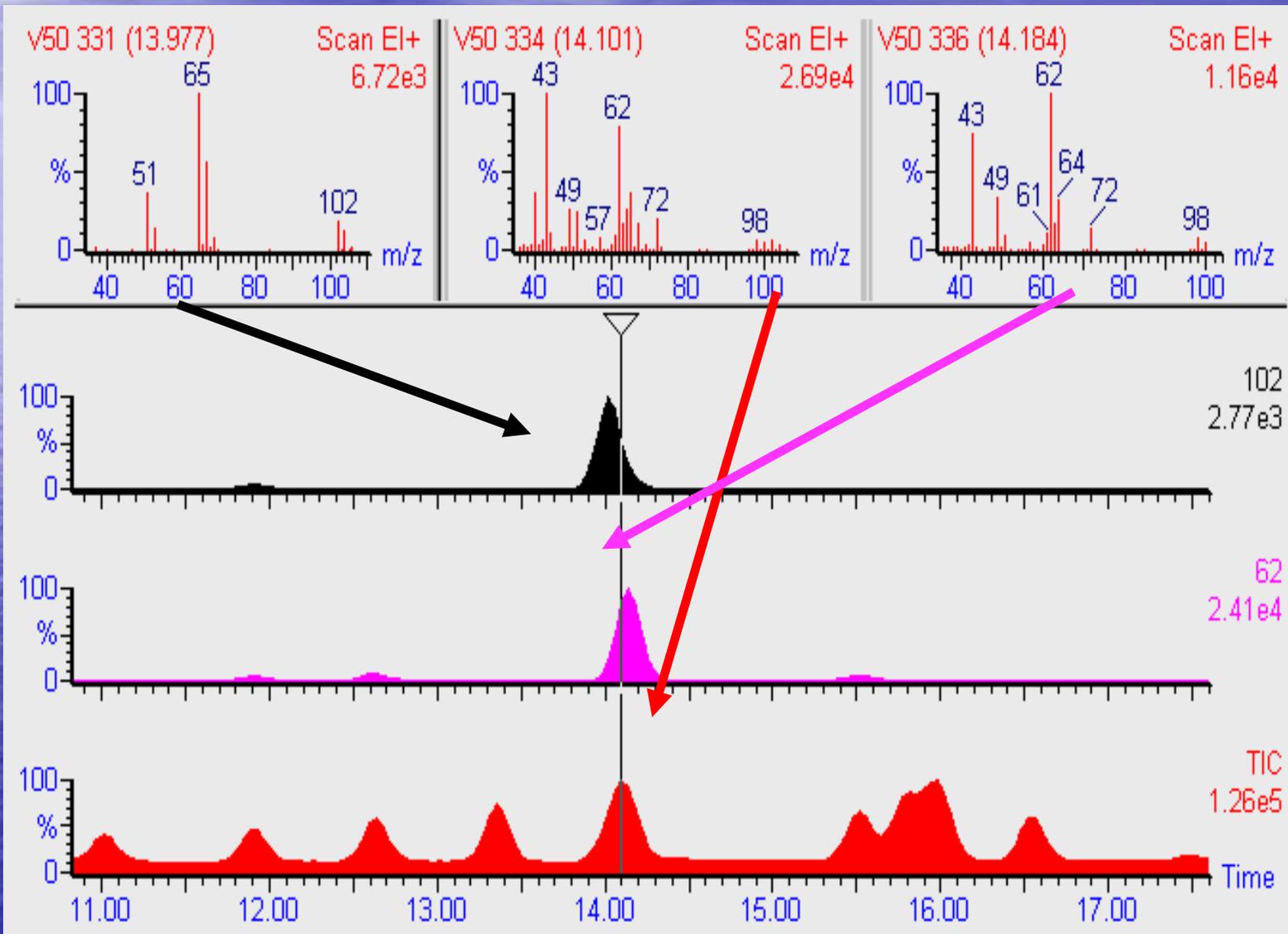
- 质 谱 图
- 结 构 图
- 分 子 式 图

Universal and Specific Interference-Free Quantification

50ppm. Volatile Organic Analysis Calibration Standard.



Universal and Specific方式



影响GC-MS联用技术分析样品的因素

- 样品
- 气源和流量控制系统
- 进样系统
 - 顶空进样系统
 - 裂解进样系统
 - 毛细管柱进样系统（分流/不分流进样系统、毛细管柱的直接进样系统、程序升温柱头进样系统）
- 柱温
 - 柱温对柱效的影响：
 - 柱温对保留时间的影响：
 - 柱温对峰高的影响：
- 色谱柱
- 接口
- 质谱单元

GC/MS联用技术的特点

- 适用于沸点低、热稳定性好的有机化合物(PH值, 无腐蚀性、氧化剂、水等)
- 高灵敏度 (10^{-13} ~ 10^{-15} g/ul)
- 动态线形范围宽(5个数量级)
- 保留时间和质谱图谱同时确认
- 抗干扰能力强
- 较强的谱库检索系统
- 对TIC中欲定量组分进行鉴定, 确保样品中有被定量组分存在
- 确定用于定量的特征离子
- 按扫描方式SCAN和SIM作标样校准曲线, 并进行实际样品分析

GC/MS联用技术与GC技术的不同

- 定性参数增加，定性可靠。不仅提供色谱图、质谱图，而且有谱库检索系统
- GC/MS的灵敏度远高于GC
- 采用GC/MS中的提取离子色谱、选择离子检测等技术可降低化学噪声，分离出总离子图上尚未分离的色谱峰
- 采用同位素稀释和内标技术，使得定量分析精度极大改善

环境分析

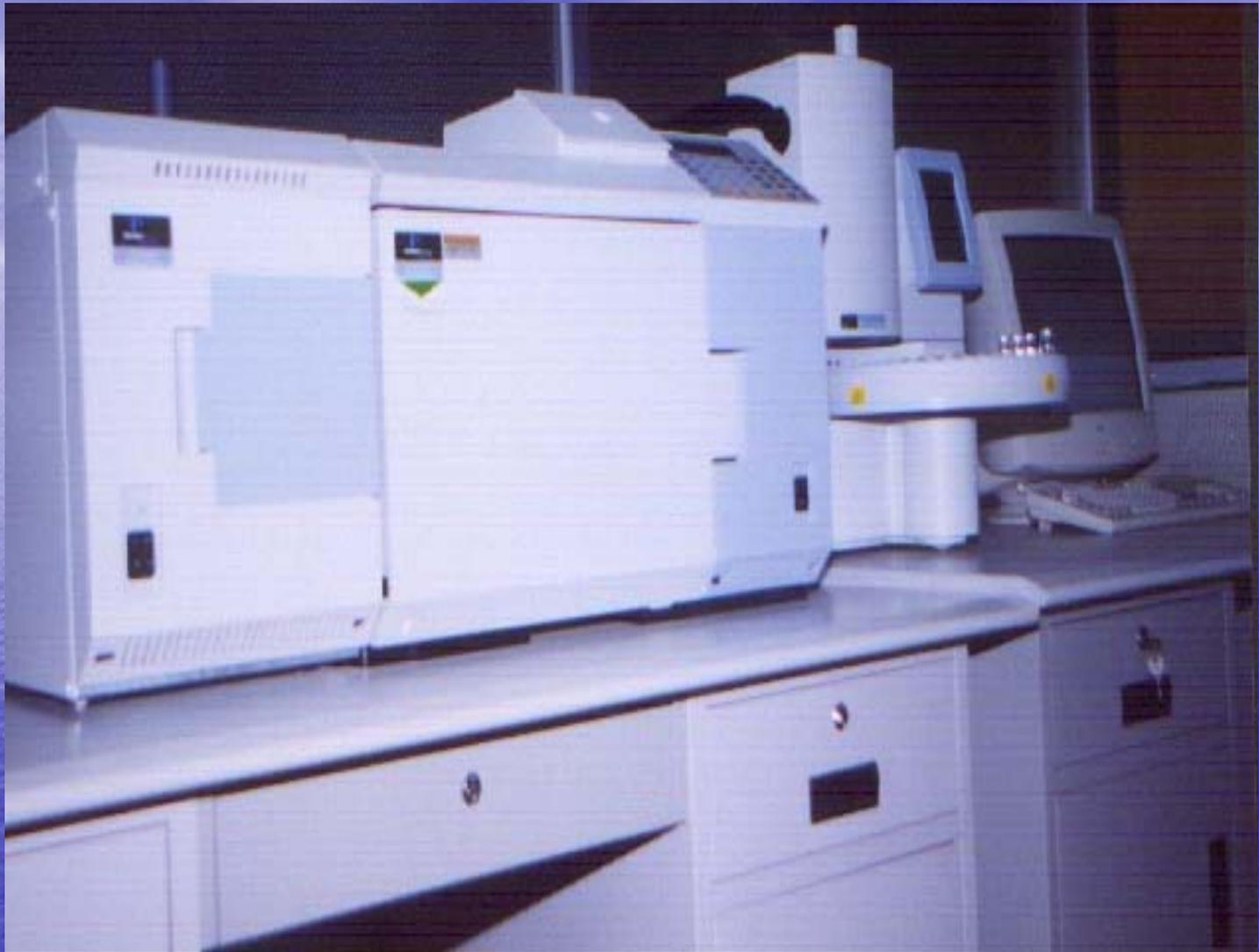
石油化工分析

应用

医药分析

法医毒品
和
兴奋剂检测

食品分析
及其它



谢谢观赏!