

质谱分析方法解析

质谱仪种类很多，不同类型的质谱仪主要差别在于离子源。离子源的不同决定了对被测样品的不同要求，同时，所得信息也不同。质谱仪的分辨率同样十分重要，高分辨质谱仪可给出化合物的组成式，对于未知物定性至关重要。因此，在进行质谱分析前，要根据样品状况和分析要求选择合适的质谱仪。

目前，有机质谱仪主要有两大类：

气相色谱-质谱联用仪与液相色谱-质谱联用仪，现就这两类仪器的分析方法叙述如下：

GC-MS 分析条件的选择

在 GC-MS 分析中，色谱的分离与质谱数据的采集同时进行，为了使每个组分都得到分离和鉴定，必须设备合适的色谱和质谱分析条件：

色谱条件包括色谱柱类型（填充柱或毛细管柱），固定液种类，汽化温度，载气流量，分流比，温升程序等。

设置原则是：

一般情况下均使用毛细管柱，极性样品使用极性毛细管柱，非极性样品采用非极性毛细管柱，未知样品可先用中等极性毛细管柱，试用后再调整。当然，如果有文献可以参考，就采用文

献所用条件。

质谱条件包括：

电离电压，电子电流，扫描速度，质量范围，这些都要根据样品情况进行设定。为了保护灯丝和倍增器，在设定质谱条件时，还要设置溶剂去除时间，使溶剂峰通过离子源之后再打开灯丝和倍增器。在所有的条件确定之后，将样品用微量注射器注入进样口，同时，启动色谱与质谱，进行 GC-MS 分析。

GC-MS 数据采集

有机混合物样品用微量注射器由色谱仪进样口注入，经色谱柱分离后进入质谱仪离子源在离子源被电离成离子。离子经质量分析器，检测器之后即成为质谱仪信号并输入计算机。样品由色谱柱不断流入离子源，离子由离子源不断进入分析器并不断得到质谱，只要没定好分析器扫描的质量范围和扫描时间，计算机就可以采集到一个个的质谱。如果没有样品进入离子源，计算机采集到的质谱各离子强度均为 0。当有样品过入离子源时，计算机就采集到具有一定离子强度的质谱。并且计算机可以自动将每个质谱的所有离子强度相加。显示出总离子强度，总离子强度随时间变化的曲线就是总离子色谱图，总离子色谱图的形状和普通的色谱图是相一致的，它可以认为是用质谱作为检测器得到的色谱图。

质谱仪扫描方式有两种：

全扫描与选择离子扫描：

全扫描是对指定质量范围内的离子全部扫描并记录,得到的是正常的质谱图,这种质谱图可以提供未知物的分子量和结构信息。可以进行库检索。

质谱仪还有另外一种扫描方式叫选择离子监测 (Selection Monitoring SIM)。此种扫描方式是只针对选定的离子进行检测, 而其它离子不被记录。

它的最大优点：

一是对离子进行选择性的检测, 只记录具有特征的、感兴趣的离子, 不相关的, 干扰离子统统被排除;

二是选定离子的检测灵敏度大大提高。在正常扫描情况下, 假定一秒钟扫描 2~500 个质量单位。那么, 扫过每个质量所花的时间大约是 1/500 秒, 也就是说, 在每次扫描中, 有 1/500 秒的时间是在接收某一质量的离子。在选择离子扫描的情况下, 假定只检测 5 个质量的离子, 同样, 也用一秒, 那么, 扫过一个质量所花的时间大约是 1/5 秒。也就是说, 在每次扫描中, 有 1/5 秒时间是在接收某一质量的离子。因此, 采用选择离子扫描方式比正常扫描方式灵敏度可提高大约 100 倍。由于, 选择离子扫描只能检测有限的几个离子, 不能得到完整的质谱图, 因此, 不能用来进行未知物定性分析, 但是,

如果选定的离子具有很好的特征性，也可以用来表示某种化合物的存在。选择离子扫描方式最主要的用途是定量分析，由于它的选择性好，可以把由全扫描方式得到的非常复杂的总离子色谱图变得十分简单。消除其它组造成的干扰。

GC-MS 得到的信息

总离子色谱图

计算机可以将采集到每个质谱的所有离子相加得到总离子强度，总离子强度随时间变化曲线就是总离子色谱图（图 9.21），总离子色谱图的横坐标是出峰时间，纵坐标是峰高。图中每个峰表示样品的一种组份，由每个峰可以得到相应化合物质谱图；峰面积与该组份含量成正比，可用于定量。由 GC-MS 得到的总离子色谱图与一般色谱仪得到的色谱图基本上一致，只要所用色谱柱相同，样品出峰顺序便相同。其差别在于，总离子色谱图运用的检测器是质谱仪，而一般色谱图所用的检测器是氢焰、热导等，两种色谱图中各成分的校正因子不同。

质谱图

由总离子色谱图可以得到任何一种组分的质谱图。一般情况下，为了提高信噪比。通常由色谱峰峰顶处得到相应质谱图，但如果两个色谱峰具有相互干扰，应尽量选择不发生干扰的位

置而得到质谱，或通过扣本底消除其他组分影响。

库检索

得到质谱图后可以通过计算机检索对未知化合物进行定性。检索结果可以给出几个可能的化合物，并以匹配度大小顺序排列出这些化合物的名称、分子式、分子量和结构式等。使用者可以根据检索结果和其它的信息，对未知物进行定性分析。目前，GC-MS 联用仪有几种数据库。应用最为广泛的有 NIST 库和 Willey 库，前者目前有标准化合物谱图 13 万张，后者有近 30 万张。此外，还有毒品库、农药库等专用谱库。

质量色谱图（或提取离子色谱图）

总离子色谱图是将每种质谱的所有离子加和得到。同样，由质谱中任何质量离子也可得到色谱图，即，质量色谱图。质量色谱图是由全扫描质谱中提取出一种质量的离子而得到的色谱图。因此，又称为提取离子色谱图。假定做质量为 m 的离子质量色谱图，如果某化合物质谱中不存在该种离子，那么该化合物就不会出现色谱峰。一个混合物样品中可能只有几个甚至一个化合物出峰。利用该特点可识别具有某种特征的化合物，也可通过选择不同质量的离子做质量色谱图，使正常色谱不能分开的两个峰实现分离，以便进行定量分析（见图 9.22）。由于，质量色谱图是采用一种质量的离子作色谱图。因此，进行

定量分析时也需要使用同一离子得到质量色谱图测定校正因子。

选择离子监测 (Selection monitoring, SIM)

一般扫描方式是连续改变 V_{rf} , 使不同质荷比的离子顺序通过分析器到达检测器, 而选择离子监测则是对选定离子进行跳跃式扫描。采用该种扫描方式可提高检测灵敏度。由于该种方式灵敏度高, 因此, 适用于量少且不易得到的样品分析。利用选择离子方式不仅灵敏度高, 而且选择性好, 在许多干扰离子存在时, 利用正常扫描方式所得信号值可能很小, 噪音可能很大, 但用选择离子扫描方式, 只选择特征离子, 噪音会变得很小, 信噪比大大提高。在对复杂体系中某一微量成分进行定量分析时, 常采用选择离子扫描方式。由于, 选择离子扫描不能得到样品全谱。因此, 该种谱图不能进行库检索, 利用选择离子扫描方式进行 GC-MS 联用分析时, 得到的色谱图在形式上类似质量色谱图, 但实际上, 二者有巨大的差别。质量色谱图利用全扫描方式得到。因此, 可得到任何一个质量的质量色谱图; 选择离子扫描是选择了一定 m/z 离子。扫描时选定哪个质量, 就只能有那个质量的质量色谱图。如果二者选择同一质量, 那么, 用 SIM 灵敏度要高得多。

GC-MS 定性分析

目前，色质联用仪数据库中，一般贮存有近 30 万个化合物标准质谱图。因此，GC-MS 最主要的定性方式是库检索。由总离子色谱图可以得到任一组分的质谱图，由质谱图可以利用计算机在数据库中检索。检索结果，可以给出几种最可能的化合物。

包括：化合物名称、分子式、分子量、基峰及可靠程度。表 4 是由计算机给出的某未知物谱图检索结果。

利用计算机进行库检索是一种快速、方便定性方法，但是，在利用计算机检索时应注意如下几个问题：

数据库中所存质谱图有限，如果未知物是数据库中没有的化合物，检索结果也给出几个相近的化合物。显然，这种结果是错误的。由于质谱法本身的局限性，一些结构相近的化合物其质谱图也相似，这种情况也可能造成检索结果不可靠。

由于，色谱峰分离不好以及本底及噪音的影响，使得到的质谱图质量不高，这样所得到的检索结果也会很差。

因此，在利用数据库检索之前，应首先得到一张很好的质谱图，并利用质量色谱图等技术判断质谱中有没有杂质峰；得到检索结果之后，还应根据未知物的物理、化学性质以及色谱保留值、红外、核磁谱等综合考虑，才能给出定性结果。

GC-MS 定量分析

GC-MS 定量分析方法类似于色谱法定量分析，由 GC-MS 得到的总离子色谱图或质量色谱图，其色谱峰面积与相应组分的含量成正比，若对某一组份进行定量测定，可以采用色谱分析法中的归一化法、外标法、内标法等不同方法进行。

这时，GC-MS 法可理解为将质谱仪作为色谱仪检测器。其余均与色谱法相同，与色谱法定量不同的是，GC-MS 法除了可利用总离子色谱图进行定量之外，还可利用质量色谱图进行定量，这样做可最大限度去除其它组份的干扰。

值得注意的是：

质量色谱图由于运用一种质量离子做出，它的峰面积与总离子色谱图具有较大差别，在进行定量分析过程中，峰面积与校正因子等都需要使用质量色谱图。。。

为提高检测灵敏度及减少其它组分的干扰，在 GC-MS 定量分析过程中质谱仪经常采用选择离子扫描方式。对于待测组分，可选择一个或几种特征离子，而相邻组份不存在这些离子。用该种方式得到的色谱图，待测组份不存在干扰。同时，具有较高的灵敏度。用选择离子得到的色谱图进行定量分析，具体分析方法与质量色谱图类似，但其灵敏度比利用质量色谱图高，这是 GC-MS 定量分析中经常采用的方法。

