气相、气质原理及应用

林桂凤

中科院沈阳生态所分析测试中心

培训内容

第一章　气相、气质联用仪原理和结构

第二章　气相、气质联用技术适用范围

第三章　气相、气质联用仪器操作与要求

第四章　气相、气质联用技术应用领域

气相色谱仪（FPD）

气相色谱仪（ECD）

气相色谱质谱联用仪（GC-MS）

Thermo-ISQ

热裂解--气质联用仪

气相色谱串级质谱联用仪

吹扫捕集气质联用仪

CH Analytical
4120 SAMPLE PROCESSOR
Eclipse 4760
Thermo
Thermo

第 一 章

气相、气质联用仪原理和结构

气相、气质联用仪的结构和组成

- 气相部分（GC、常压）
- 质谱部分（MS、高真空）
- 数据部分（图谱、分析）

气相色谱部分

（Gas Chromatography，GC）

（ 常压）

气相色谱法原理和过程

试样（上机溶液）经气化（进样系统）后，被载气带入色谱柱（分离系统）中运行。由于试样中各组份在载气（载气系统）和色谱柱固定液间的分配系数不同，其吸附或溶解能力不同（色谱根本），使得各组份在色谱柱中的运行速度和保留时间不同，彼此分离，并按一定顺序依次进入检测器，所产生讯号经放大、记录和表征（检测系统），最终形成各组份的色谱峰（数据处理系统）。

色谱过程

混合物中各组分－两相间分配－理化性质不同－分配系数不同－迁移速度不同－实现分离

气相部分结构与组成

- 载气系统
  - N_2（GC）
  - He（MS）
- 进样系统
  - 分流
  - 不分流
- 分离系统
  - 毛细管柱（核心）
- 检测系统
  - 氢火焰(FID)
  - 电子捕获(ECD)
  - 火焰光度(FPD)
  - 氮磷(NPD)
  - 热导（TCD）
  - 质谱（MS）
- 数据处理系统
  - 色谱图
  - 数据分析

1 载气系统

- 载气种类：

氮气、氢气（气相）
氦气、氩气 （气质）
（钢瓶，气体发生器）

- 载气要求：

-----化学惰性，不参与样品及固定相的反应；
-----分子量小、无毒、安全；
-----高纯级，通常99.999%
（载气不纯，可导致柱失效，样品变化，基线噪音增大等）。

- 气体纯度： 高纯级—— >99.999%；
  纯级—— >99.99%；
  普通级—— >99%；
  工业级—— >95%.
- 钢瓶颜色： 氮气——黑色；
  氦气——灰色；
  氧气——蓝色；
  氢气——绿色；
  氨气——黄色；
  乙炔——白色：

2 进样系统：进样口、进样衬管、进样针、进样塔

作用：高温，使得待测组分气化

◈ 无分流进样：所有样品全部注入色谱柱进行分离和分析--适用于低浓度样品分析

◈ 分流进样：部分样品注入色谱柱进行分离和分析-- 适用于高浓度样品分析（避免人为稀释）

如：分流比20：　1/21样品注入色谱柱

分流比50：　1/51样品注入色谱柱

3 分离系统

◈ **色谱柱：色谱分析核心部件**

技术参数：极性（型号）、柱长、内径、膜厚

毛细管色谱柱---分类和技术指标

极性：

极性柱

中等极性柱

弱极性柱

非极性柱

长度： 15m、 30m、 60m、100m

内径： 0.20mm、 0.25mm、 0.32mm、0.53mm

膜厚： 0.25μm、 0.32μm

色谱柱选择原则

1. 相似相溶原则，即选择与待测组分极性相似/近色谱柱
2. 根据分析对象复杂程度，合理选择柱长、膜厚和内径

（柱长越长、膜厚越大、内径越小分离能力越强---）

出峰规律：

极性规律：高极性色谱柱——低极性物质先出

低极性色谱柱——高极性物质先出

碳数规律：同系物中，碳数低者一般先出；

沸点规律：组分沸点相差大时，低沸点者一般先出。

4 检测系统

作用：将色谱柱流出各组分的浓度或质量转变成可测量的电信号，经放大、记录和表征。

常用检测器

ECD:电子捕获检测器,---含有F、Cl、Br等卤素化合物

FPD:火焰光度检测器-----有机磷、有机硫化合物

FID:氢火焰离子化检测器-----CH化合物

NPD:氮磷检测器-----有机氮、有机磷化合物

MSD：质谱检测器（气质联用）易于离子化化合物

常见GC检测器

FID

ECD

MS

FPD

典型色谱图示例

RT: 0.00 - 15.16
NL:
5.11E5
FPD
Analog 2
2021-16-
1022-P1
7.69
8.17
8.43
8.73
4.20
2.23
2.38
2.52
2.77
3.06
3.30
0.88
1.18
1.86
5.08
5.94
6.32
6.80
6.98
8.97
9.11
10.09
10.66
11.69
11.90
13.38
13.69
14.25
500000
450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
Time (min)

谱图信息

1. 根据色谱峰的个数，可判断样品所含的最少组份数。

（重叠峰）

2. 根据色谱峰的保留值，可以进行定性分析。

（不同化合物保留行为不同）

3. 根据色谱峰的面积或峰高，可以进行定量分析。

（与标准溶液比对定量）

4. 根据色谱峰保留值及其区域宽度，可以评价色谱柱分离效能。

分离度 $R=2(t_2-t_1)/(W_1+W_2)$

质谱部分

（Mass Spectrometry，MS）

（高真空）

质谱分析概述

概念

质谱分析是依据化合物分子的碎片离子的质核比（m/z）大小进行分离和测定的分析方法。

色谱质谱联用优势(质谱是性能更优越的检测器)

（1）定量测定：色谱图峰面积、峰高；

（2）定性测定：保留时间和碎片信息同时定性，减少假阳性

（3）未知物测定：利用谱库检索，对未知物进行定性分析

质谱仪工作原理和构成

- 待测组分经过气化和气相色谱分离后，在离子源中受离子或电子束轰击，失去一个价电子成为带正电荷的分子离子，并进一步碎裂为碎片离子。在质量分析器电场和磁场综合作用下，按照m/z大小进行分离后被检测、记录，得到质谱图，实现样品定性、定量分析。

气质联用仪总体内部结构

EI源—电子轰击源-----硬电离方式

电子束的形成：灯丝（阴极）受热，发射电子，经过离子室飞向对面阳极，形成电子束流

样品离子的形成：被气化的样品分子流进入离子源，在电子束的撞击下，形成分子离子或碎片离子正离子。

未被电离的样品分子（中性）和电子被真空泵抽走

样品离子束的形成：正离子在排斥电位作用下被推出离子源，并被加速送入质量分析器被检测。

离子源（离子发生装置）----质谱分析核心

EI源特点

1. 碎片离子多，结构信息丰富；

2. 有标准化合物质谱库；

   -- NIST质谱库：美国国家标准与技术研究院

3. EI方式只检测正离子，不检测负离子

4. 有些物质得不到分子离子

CI源-----化学电离源—软电离方式

结构与EI基本相同，但测试过程中需要在离子化室预先充入

CH_4、NH_3等反应气辅助电离 。

以甲烷为例，电子首先将CH_4离解，其电离过程如下：

$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^+ + 2e+$$

$$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH3。。。C_2H_5^+$$

生成的气体离子再与待测样品分子M反应，形成样品离子

$$CH_5^+ + M \longrightarrow CH_4 + MH^+$$

（不是电子轰击电离、而是离子间碰撞反应电离）

CI 特点

- CI源的的碎片离子峰少，图谱简单，易于解析；
- 可得到一系列准分子离子（M+1）$^{+}$、（M-1）$^{+}$、（M+2）$^{+}$等；（分子量确定）
- 有正、负离子模式，灵敏度较高，尤其是负离子模式。
- 但谱图重现性差，无CI源标准谱图（不足）。

★ 实际工作，根据分析对象特点和方法要求选择不同的离子源类型

MS 在高真空状态工作的原因

- 提供足够的平均自由程 （走的更远）
- 减少离子-分子反应 （减少损失）
- 减少背景干扰（杂质峰少）
- 增加灵敏度（本底噪声小）
- 延长灯丝寿命（正常运行、降低成本）

第三部分

数据部分

（图谱）

谱图类型

- 色谱图
  - Total Ion 色谱图（TIC)
  - Mass 色谱图---单一离子
- 质谱图
  - Full Scan质谱图
  - SIM质谱图

质谱扫描方式

◈ 1. Full Scan：全扫描

常用的一种扫描模式，扫描范围覆盖被测化合物的分子离子和碎片离子的全部质量范围，得到的是化合物的离子全谱。

扫描质量起点和终点的选择，取决于待测化合物的分子量和低质量的特征碎片。

（如50-650 m/e）

应用：可以用来定性定量分析、进行谱库检索。

总离子流色谱图例

Total ion current，TIC

全扫描质谱图例---- Full Scan

三聚氰胺的全扫描质谱图

2. SIM：选择离子扫描

不是连续扫描某一质量范围，而是跳跃式扫描某几个特定的质量，仅对感兴趣的质量数进行扫描采集。

- 优点：降低背景干扰、提高灵敏度、改善峰形
- 应用：痕量分析、复杂基质、定性定量分析

选择离子扫描--SIM 图例

图 A.4 三聚氰胺衍生物 GC-MS 选择离子质谱图
（定性离子：m/z 99、171、327 和 342）

提取单一离子色谱图（质量色谱图）

Mass 色谱图

单级质谱定量（GC-MS）

农药名称	定量离子（比值）	定性离子1（比值）	定性离子2（比值）	定性离子3（比值）
甲胺磷	94（100）	95（112）	141（52）	
敌敌畏	109（100）	185（34）	220（7）	
天线磷	158（100）	200（40）	242（23）	168（15）
甲拌磷	260（100）	121（160）	231（56）	153（3）
特丁硫磷	231（100）	153（25）	288（10）	186（13）

串级质谱定量（GC-MS/MS）

农药名称	母离子	子离子1	子离子2	子离子3
甲胺磷	141.00	80.01	95.02	126.01
敌敌畏	184.95	108.97	126.97	
乙酰甲胺磷	136.01	42.00	94.01	112.01
氧乐果	156.02	79.01	110.01	
五氯硝基苯	292.84	234.87	262.85	

质谱图有关术语

1. 分子离子—分子量

$$ABCD + e^- \rightarrow ABCD^+ + 2e^-$$

有机化合物分子离子峰的稳定性顺序：

芳香化合物＞共轭链烯＞烯烃＞脂环化合物＞直链烷烃＞酮＞胺＞酯＞醚＞酸＞支链烷烃＞醇。

Mw＝46

乙醇的质谱图

相对丰度(R_A)——以图中最强的离子峰(基峰)高为100%，其它峰的峰高则用相对于基峰的百分数表示。

2 碎片离子

$ABCD + e^- \rightarrow ABCD^+ + 2e^-$ 分子离子

碎片离子

$\rightarrow BCD\bullet + A^+$

$\rightarrow CD\bullet + AB^+$

$\rightarrow AB\bullet + CD^+$

$\rightarrow D\bullet + C^+$

$\rightarrow C\bullet + D^+$

碎片离子峰

一般有机化合物的电离能为7－13电子伏特，质谱中常用的电离电压为70电子伏特，使结构裂解，产生各种“碎片”离子

正己烷碎片离子

正己烷质谱图

3　同位素离子峰

同位素：质子数相同中子数不同的同一元素的不同核素

常见同位素：氧16，氧17，氧18

碳12，碳13，碳14

氮14，氮15

氯35，氯37

六氯苯的同位素峰簇 Cl-35/Cl-37

气相、气质联用技术分析范围

GC或GC-MS的分析范围

- 适用于沸点较低（< 500℃）、易挥发、易气化、热稳定性较好的化合物分析，多数易溶于弱极性或中等极性的溶剂，如乙酸乙酯、正己烷、甲苯、氯仿、丙酮等；

- 分子量一般小于500；分子量太大往往沸点较高不易气化；

- 对于极性较大、不易挥发、沸点较高、热稳定性较差化合物，多采用液相、液质方法；

GC或GC-MS的分析范围

- 采用衍生化处理后再进行气相、气质分析

  （酯化，硅烷化，酰化）

- 已知化合物，有标准品，可用气相气质分析—定性、定量
- 未知化合物，可用气质分析--定性、相对定量

  （归一化法）

- 根据化合物自身性质和结构特征，选择ECD\FPD\FID\MS等检测器

第　三　章

气质联用仪的操作和要求

气质联用的测试流程

待测样品

Gas Chromatograph (GC)

Mass Spectrometer (MS)

待测样品

色谱分离

定性定量

测样要求

●样品经过**前处理**，使得待测物质溶解于适当的有机溶剂（如丙酮、正己烷、氯仿等）

●样品中一般不能含有水，盐类和酸碱类等物质。

●需要衍生化处理的样品，要提前处理好---即柱前衍生。

●样品含量在ppb-ppm级，样品一般不少于0.5mL，太少的样品量需要配置微量衬管。

仪器基本测试过程

1. 开机，稳定仪器（老化色谱柱，抽真空）

2. 仪器调谐，保证足够灵敏度和准确质量数（质量保证）

3. 编辑分析方法（GC和MS条件）

- GC参数：载气流量、分流比、温度条件等
- MS参数：
  - 扫描模式：FULLSCAN, SIM，质量数范围
  - 离子源：EI, PCI, NCI类型，温度设置

色谱条件示例

1.载气：He； 1.2 mL／min
2.进样口： 290 ℃
3.色谱柱：DB -1701（30m * 0.25mm* 0.25μm ）或相当者；
4.进样量 ：1 μL
5.程 序 升 温 程序 ：

$$40℃,1min \xrightarrow{30℃/min} 130℃ \xrightarrow{5℃/min} 250℃ \xrightarrow{10℃/min} 300℃，1min$$

质谱条件示例

1.电离方式：EI

2.离子源温度：230 ℃

3.电子能量：70eV

4.接口温度：280 ℃

5.扫描类型：全扫描、选择离子扫描、子母离子扫描等

6.选择离子：2-3种定性离子，1个定量离子

气相、气质联用仪的应用

目前中心现有仪器条件

- 气相色谱仪4台：ECD、FPD、FID，TCD
- 单级质谱仪3台：2四级杆(EI源， CI源,附吹扫捕集装置)

  1 离子阱（附带热裂解装置）
- 串级质谱仪2台：串级四级杆

环境分析

- 水质分析：包括淡水、海水和废水中挥发、半挥发和持久性有机物污染物分析、多环芳烃、农药残留等等
- 土壤分析：药残、糖类（氨基糖、中性糖）、磷脂脂肪酸、木质素、石油烃、多环芳烃等
- 固体废弃物、沉积物（底泥）：药残分析、有机物分析、污染物分析等
- 气体分析：大气、废气、天然气(较高浓度)

食品、农产品分析

- 农药残留分析（有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类等）
- 营养成分如脂肪酸（甲酯化）、氨基酸（酰化）
- 食品添加剂分析：如甜味剂、抗氧化剂等
- 食品材料中挥发物分析：邻苯二甲酸酯类
- 部分兽残分析：氯霉素、己烯雌酚、盐酸克伦特罗
- 香料香精分析：果香、酒香、花香等

农业和林业分析

- 特种作物或树种的有效成分分析
- 根系分泌物成分分析
- 植物分泌物分析
- 花草树木叶片挥发油、精油分析
- 药物残留分析
- 农业微生物代谢产物分析

感谢聆听！

中国科学院沈阳应用生态研究所