

前 言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K 0118:1979(1989)《质谱分析方法通则》对 GB/T 6041—1985《化工产品用质谱分析方法通则》进行的修订。

本标准与 JIS K 0118:1979(1989)的主要差异是:在标准的适用范围上不只限于对气体和蒸汽样品的测定以及不只限于使用电子电离源的电离方法,在离子源中增加了化学电离源、表面电离源等。增加了直接进样和色/质联用进样方式。增加了术语部分及计算机控制和数据处理系统一节。

本标准对 GB/T 6041—1985 的主要修订内容为:为反映当前质谱发展的新技术,以附注的方式增加了其他离子化方式及质量分析器;增加了计算机控制和数据处理系统;增加了仪器安装条件;在术语部分,增加了定量分析常用的“总离子流图”、“信噪比”等。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 6041—1985。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人:张颖、赵梅君。

本标准于 1985 年 5 月首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

1 范围

本标准规定了用质谱仪进行物质定量分析的一般方法。

2 术语

本标准采用下列定义。

2.1 本底 background

在与分析样品相同的条件下,不送入样品时所产生的质谱。

2.2 灵敏度 sensitivity

在规定的条件下,对于某个质谱峰,仪器对单位样品所产生的响应值。

2.3 分辨能力 resolution

在给定的样品条件下,仪器对相邻的两个质谱峰的区分能力。相邻等高的两个质谱峰,其峰谷不大于峰高的10%时,就定义为可以区分。两个峰的分辨能力 R 的表示法是当峰谷为峰高的10%时,两峰所表示的质量的平均值与质量差的比值。当描述所用的质谱峰的质荷比时,列出对应的分辨能力数据是适宜的,因为不同的仪器,其分辨本领随质荷比的不同而有变化。

2.4 干扰 interference

在混合样品中测定一个组分的浓度时,妨碍准确度的因素。

2.5 检验用混合物 test mixture

已知组成的混合物,其组成与待测样品相近,通常是由纯物质配制而成。

2.6 仪器校准样品 samples for checking instruments

为检验仪器的灵敏度和操作条件,常取规定的纯物质的质谱作为一种判断依据。这种纯物质叫做仪器校准样品。

2.7 选择离子检测 selected ion monitoring

选择离子检测技术是混合物进行定量分析的一种常用方法。选择能够表征该成分的一个质谱峰进行检测,称为单离子检测(SID),选择多个质谱峰进行检测,称为多离子检测(MID)。这种方法的灵敏度,高于全谱扫描方法,多用于痕量成分的测定。

注:通过数据处理从全谱中选出特定离子的质谱峰进行检测也是常用的方法,叫做选择离子检索(selected ion retrieval),也叫质量碎片法或质量色谱法,它的灵敏度和选择离子检测相比约低2~3个数量级。

2.8 总离子流色谱图 total ion chromatogram

未经质量分离的各种质荷比离子所产生的总电流强度与时间相对应的关系图。

2.9 信噪比 signal to noise ratio

在质谱分析中,信号强度与噪声强度的比值。

3 概要

质谱分析是通过将待测物质离子化,并按离子的质荷比分离,然后检测各离子的丰度(即谱峰强度)而实现的一种分析方法。质量是化合物(或单质)固有的特征之一,在一定条件下,不同的化合物有不同的质谱特征。利用化合物质谱特征与其结构的相关性,可以进行定性分析。谱峰的强度与它代表的化合物也有一定关系。混合物的质谱是各成分质谱的算术加和谐,利用质谱的可迭加性,可以进行定量分析。

注:质谱分析是化合物定性的重要手段之一,但确定化合物的结构一般需多种技术协同完成。质谱定性技术灵活多样,且新的技术不断出现,本标准暂不作统一的方法规定。

4 仪器

质谱仪通常由进样器、离子源、分析器、真空系统及数据系统构成,如图1所示。

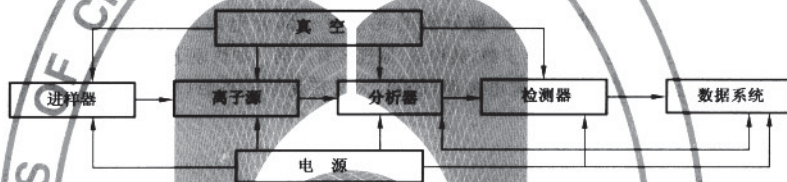


图1 质谱仪的构成

4.1 进样器

进样器是把样品引入仪器的离子源的装置。要求进样器在不改变样品的结构和组成及质谱仪真空状态的条件下,将样品引入离子源。常用的进样器,由样品导入装置、气体储罐、样品计量装置、抽空及加热装置和相应的控制阀件所构成。要求在测定过程中储罐的气压不发生明显的变化,以获得稳定的离子流。其他形式的进样器有直接进样器和气相色谱仪、液相色谱仪作为进样器。

4.2 离子源

离子源是质谱仪中最重要的部分,按使用的目的,有多种形式。电子电离源(EI)是定量分析中最常用的离子源。其他形式的离子源,如化学电离源(CI)、表面电离源(SI)等也可用于定量分析。

4.2.1 电子电离源(EI)

样品分子在离子源内经电子流“轰击”电离成离子的方法。电子电离源一般包括电离室、离子聚焦透镜系统、灯丝、电子收集极及磁铁等部分,用适当的绝缘件组合而成。图2电子电离源示意图所示的是电子电离源的一种设计形式,不同的设计在原理上是相同的。

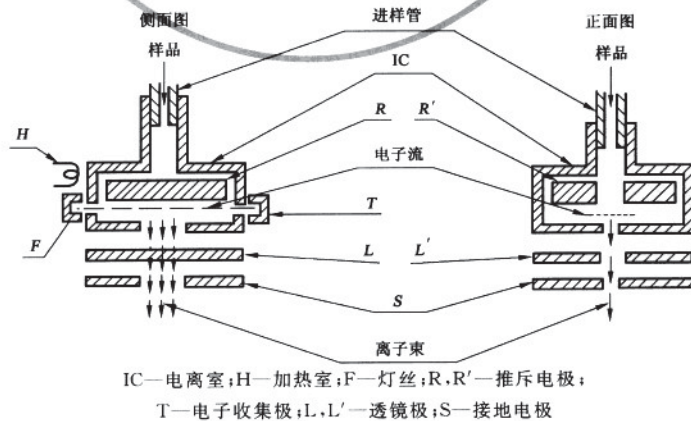


图2 电子电离源示意图

由各种进样器导入的样品,经加热后形成的汽化分子,受通电的灯丝发射的热电子“轰击”,热电子能量通常是 70 eV(或在 20 eV~100 eV 之间可调),大于有机化合物的离子化电位(一般在 7 eV~13 eV),故能使有机分子电离,有机分子离子化后剩余的内能使得分子离子进一步裂解成许多碎片离子。

4.2.2 化学电离源(CI)

化学电离源与电子电离源结构相似,但电离室的气密性较高。向电离室通入少量的反应气,反应气分子受热电子“轰击”离子化,然后再与样品分子发生分子离子反应,使样品分子离子化,这种化学方法称为化学电离。常用的反应气是甲烷、异丁烷和氨。

4.2.3 表面电离源(STI)

表面电离源又叫热电离源。它的电离盒中通常装有彼此绝缘的三条或二条钨(或钽)带,各带通过的电流,可以分别调节,在 1 800 K~2 700 K 的温度范围内变化。样品涂布在侧面的钨带上,并通电加热。中心带温度高于侧带温度。在热能作用下,被分析的元素有一部分电离。这种电离源多用于同位素分析。

注:除上述离子源外,还有其他形式的离子源,其构造、原理各有不同。如快原子轰击电离源(FAB);场解吸化学电离源(FD)、场致电离源(FI)、电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)、基质辅助激光解吸电离源(MALDI)等。

4.3 质量分析器

4.3.1 扇型磁质量分析器

a) 分析器由分析管、磁铁等组成。

b) 磁场质量分析器原理:在离子源内生成的质量为 m 、电荷为 Z 的离子,在加速电压 U 的作用下,以速度 v 进入强度为 H 的均匀磁场,受到与离子运动方向和磁场方向垂直的力,沿着曲率半径为 r 的轨迹运动。离子经过质量分析器,按质荷比(m/Z)分离并聚焦。离子的质荷比与各参数的关系用式(1)表示:

$$m/Z = K \times \frac{r^2 \cdot H^2}{U} \dots\dots\dots (1)$$

当 H 或 U 连续变化(扫描)时,各质量数所对应的离子束依次通过收集狭缝,进入检测器。

4.3.2 四极质量分析器

a) 四极质量分析器由四根平行的极杆组成。

b) 四极质量分析器的原理:在特定的四极场中,某一质荷比的离子能作稳定的振荡,通过四极场而被接收,其他质荷比的离子则被滤掉。因此,在保持直流电压和射频电压振幅比值恒定而连续改变它们的值(扫描)时,不同质荷比的离子依次通过四极场,实现质量分离。

注:除上述质量分析器的质谱仪外,还有其他形式的质谱仪,其原理各有不同。如离子阱质谱仪、飞行时间质谱仪、双聚焦质谱仪、回旋共振质谱仪、由相同或不同质量分析器串联而成的串联质谱仪等。

4.4 检测器

检测器由离子收集器、放大器构成。法拉第圆筒接收器是常用的离子收集器,其精确度高。电子倍增器是常用的放大器,有较高的灵敏度。光电二极管阵列检测器有更高的灵敏度。

4.5 计算机控制和数据处理系统

由接口、计算机、软件构成。用作数据采集、存储、处理、检索和仪器自动控制。

4.6 真空系统

真空系统包括高真空泵(扩散泵和分子涡轮泵较常用)、低真空泵及真空测量仪表和真空阀件、管路等,以获得仪器所需的真空度。

5 评价仪器的一般规定

质谱仪对于给定的分析任务的适应程度,通过下列条款进行评价。

5.1 仪器的设计及安装

5.1.1 仪器的设计

商品仪器,一般由制造厂家设计、组装及调试。制造厂家应向用户提供仪器的使用说明书,并推荐得到满意的分析结果的操作步骤。当对仪器的适用性存在疑问时,可通过分析检验用混合物,从结果的准确度和精确度作出判断。

5.1.2 仪器的安装条件

温度与湿度应符合仪器规定要求,温度应在20℃~30℃,相对湿度通常应小于70%。避免振动和阳光直接照射。工作环境中避免高浓度有机溶剂蒸气或腐蚀性气体。电源应符合规定,供电电源的电压及频率应稳定。避免各种强磁场、高频电场的干扰。

5.2 仪器的现状

当已经证明仪器的设计可以作某种分析时,还要判断它现在的条件是否可以完成这种分析。下面列出一般应考虑的内容,以有助于进行调节。

5.2.1 样品

质谱仪及其辅助的部件和应用的材料,不得与样品反应而显著地改变样品的组成。如果在进样系统中有分馏现象或选择吸附某些组分,并且其效应能够检测出来,则对分析方法进行校正时,必须考虑到这些效应。

5.2.2 本底

应保证在分析时得到满意的低水平本底,若本底信号过大,应检查原因。造成仪器本底过大的原因主要有:柱流失、进样器污染、连接处泄漏、离子源及分析器污染等。对本底水平的要求,取决于样品中某些组分的浓度。

5.2.3 灵敏度

质谱仪的灵敏度,须达到预期的待测样品最低浓度组分的水平,并且有合乎要求的准确度。其他如重现性、样品量及时间限制等因素,是必须考虑的。为获得最高灵敏度,在分析方法中,应对进样、离子源温度和电离能量的数据,作出规定。并应说明以正丁烷为基准时低质量端的灵敏度要求,及以正十六烷为基准时高质量端的灵敏度要求。

5.2.4 精密度

对于给定的物质,质谱仪的响应值会随短期因子及长期因子而变化。短期因子(short-term factors)是同一天中同一样品在同一台质谱仪上做多次试验所表现出来的统计现象。长期因子(long-term factors)是在较长时间间隔在一台质谱仪上进行分析试验所表现出来的统计现象。对分析方法的评价,应包括若干个样品的数据,并把操作者、时间周期、仪器、实验室等可能的影响因素考虑在内。这会比可变因素单次取样法提供更为可靠的精密度。

5.2.5 分辨能力

质谱仪所需的分辨能力取决于分析方法所要求的精密度、准确度和灵敏度,并取决于所测离子的质量数。仪器的分辨能力,应按分析任务要求的质量范围和质量精度来确定。

5.2.6 干扰

有时一台能够提供精确数据的质谱仪会产生不精确的结果,特别是在样品类型改变的时候。当样品混合物中的一种成分影响质谱仪准确测定其他成分的浓度时,是产生了干扰。这种干扰是由样品的记忆效应(memory effect)引起的。不同的化合物产生干扰的程度不同。通常无害的化合物偶尔也会呈现干扰。若认为有任何干扰存在,应对仪器进行清洗、烘烤、检漏或采取其他校正措施。

6 仪器的性能测试

6.1 有两种质谱仪的性能检验方法被广泛采用。一种方法是仪器的常规检验,判断仪器性能是否适用。另一种方法是用质谱仪分析检验用混合物。两种方法都可使用,二者结合使用会更好。后一种方法在判

断质谱仪分析指定样品的性能方面,更为切实可行。

6.2 仪器的本底,标志着真空系统抽除先前样品后尚存留的物质或少量泄漏进来的空气。但少量吸附得很牢的物质,在检查本底时显示不出来,而样品分析时却会造成干扰。这种情况下,就要用净化气体(如纯氮)流过进样系统进行吹扫。更有效的办法是待测样品冲刷(即放入样品,再加以抽除,反复进行多次),以减少这些残留物,使达到可以接受的水平。

6.3 仪器可达到的质量范围内各点上的灵敏度和分辨能力,可以通过扫描适当的化合物估算出来。仪器的精密度,可通过反复扫描检验用混合物测定出来。

6.4 评价干扰效应对准确度的影响,最有效的试验方法是进行检验用混合物的分析。如果得到了准确的分析结果,就可以认为:仪器的状况对于所用的检验用混合物来说,不存在干扰。但对于其他类型的样品,仍可能有干扰。若检验用混合物的分析结果不满意,则应根据仪器规定的办法进行校正处理。用重复分析的办法考核干扰的影响,直到质谱仪的分析结果可用为止。

6.5 检验用混合物的分析是仪器适用性的最权威的指标。复杂的、多组分的检验用混合物的制备是十分困难的,甚至是不可能的;使用与待测样品差别很大的检验用混合物以得到满意的分析结果,也是困难的,甚至是不可能的。在这种情况下,对几种检验用混合物进行折中使用是可取的。例如:一种检验用混合物可以由样品中预期的主要成分组成,然后把次要成分掺入,以配成与样品接近的检验用混合物。

7 定量方法

7.1 仪器的校准

用质谱法进行定量测定时,要准备标准样品(各待测成分的纯物质或检验用混合物),在一定的条件下测定其质谱,并整理得到的数据。在进行标准样品的测定前或测定后,要测定仪器校准样品及本底质谱。

标准样品的质谱,原则上在样品分析前后都要进行测定。但在日常分析中,可以只测仪器校准样品,以校正测定灵敏度。

7.2 样品的测定

按与标准样品同样的试验条件,测定仪器校准样品、待测样品及本底的质谱。

注:当一般方法的灵敏度达不到要求时,采用多离子检测定量法。使用标准样品或加入内标样品,测量选择离子的强度,作出校准曲线,再测未知样品。由校准曲线上求出待测成分的含量。

7.3 计算

按具体样品分析方法的规定,测量指定的质谱峰的强度,采用标准样品所使用的常数,求取组成的定量数据。

各成分的含量,应按具体的分析方法的规定,表示为质量分数、体积分数或物质的量浓度。