



“十四五”职业教育国家规划教材
经全国职业教育教材审定委员会审定

第三版

食品仪器分析技术

新世纪高职高专教材编审委员会 组编
主编 谢昕



大连理工大学出版社

地址：大连市软件园路80号

发行：0411-84708842

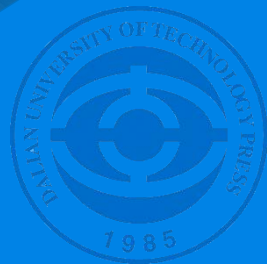


大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

Contents

目录



引言



模块一 紫外可见吸收光谱法



模块二 原子吸收光谱法



模块三 电位分析法



模块四 气相色谱法



模块五 高效液相色谱法



模块六 质谱法

模块六质谱法及其在 食品分析中的应用



知识基础



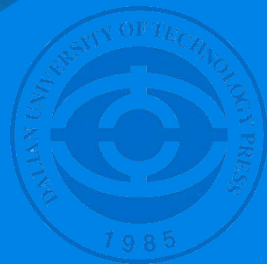
质谱仪的认知与质谱法的应用



气相色谱-质谱联用仪的认知与应用



液相色谱-质谱联用仪的认知与应用





模块六 质谱法及其在食品分析中的应用



知识目标

- 1.理解质谱法的特点和相关术语;
- 2.认知质谱仪的基本结构、工作原理及质谱法的应用; 3.理解色谱-质谱联用系统的特点和相关术语;
- 4.认知色谱-质谱联用仪的基本构造及各部件基本作用;
5. 了解色谱-质谱联用时要解决的重要问题、联用的接口及实验技术;
- 6.熟悉色谱-质谱联用技术定性和定量分析的依据和基本方法;
7. 了解色谱-质谱联用法在食品检测中的应用。





模块六 质谱法及其在食品分析中的应用



1. 能正确操作色谱-质谱联用仪;
2. 能对色谱-质谱联用仪进行日常维护与保养;
3. 能根据待测样品和实验室现有条件进行色谱-质谱联用法最佳实验条件的选择;
4. 能用色谱-质谱联用法对食品项目进行定性和定量测定。

能力
目标





知识基础



知识基础

一、 离子的主 要类型

01

(一) 分子离子

分子丢失一个外层价电子而形成的带正电荷的离子，称为分子离子(常用 M^+ 表示，也称为母体离子)。其质荷比=相对分子质量，可利用分子离子峰来测定有机化合物的相对分子质量。

02

(二) 同位素离子

组成有机化合物常见的十几种元素如C、H、O、N、S、Cl、Br等(F、P、I除外)都有同位素。

03

(三) 碎片离子

由分子离子键进一步断裂而形成的。





知识基础

同位素峰:不同质量
的同位素形成的峰。

同位素峰的强度比与同位
素的丰度比是相当的,可利
用同位素峰判断化合物中
是否含有某种元素。

常见元素同位素的天然丰度

同位素	天然丰度/%	丰度比/%	同位素	天然丰度/%	丰度比/%
^1H	99.985	$^2\text{H}/^1\text{H}=0.015$	^{32}S	95.00	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}=0.80$ $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=4.44$
^2H	0.015		^{33}S	0.76	
^{12}C	98.89	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=1.12$	^{34}S	4.22	
^{13}C	1.11		^{35}Cl	75.5	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}=32.4$
^{14}N	99.63	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=0.37$	^{37}Cl	24.5	
^{15}N	0.37		^{79}Br	50.5	$^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}=98.0$
^{16}O	99.759	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0.037$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.20$	^{81}Br	49.5	
^{17}O	0.037				
^{18}O	0.204				

例：含Cl的化合物，可根据M和M+2两个峰的**强度比**来判断化合物中是否含有Cl元素。





知识基础

根据质谱中几个主要的碎片离子峰，可以粗略地推测化合物的结构，质谱中常见碎片离子的质荷比和可能的结构组成见表6- 2，供色谱图解析时参考。

表6-2 质谱中一些常见的碎片离子

质荷比 (m/z)	碎片离子	质荷比 (m/z)	碎片离子
14	CH ₂	75	(COOC ₂ H ₅ +2H), CH ₂ SC ₂ H ₅
15	CH ₃	77	C ₆ H ₅
16	O	18	H ₂ O, NH ₄
17	OH	19	F





知识基础



质谱图



二、质谱的表示方法



元素图



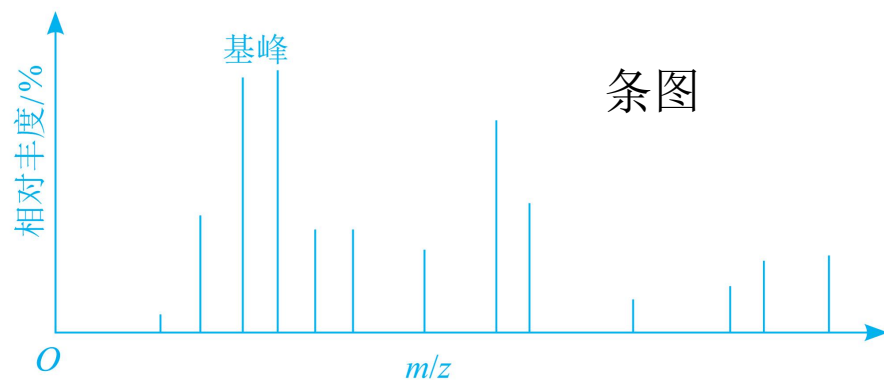
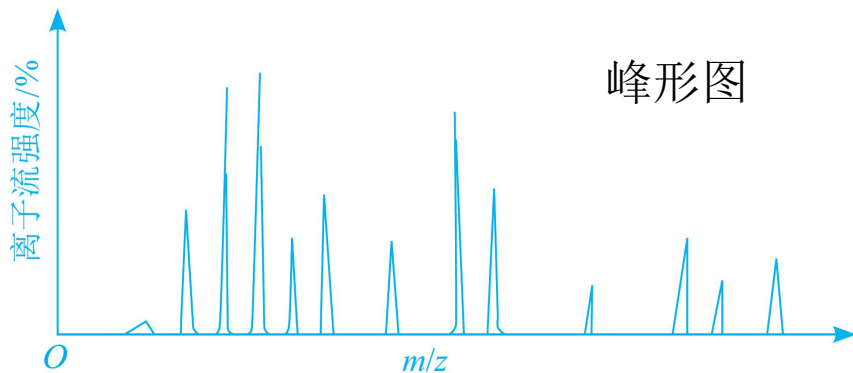
质谱表





知识基础

- 图中，横坐标表示质荷比，纵坐标表示相对丰度，以质谱中最强峰的高度作为 100%，然后用最强峰的高度除以其他各峰的高度，这样得到的百分数称作相对丰度。
- 用相对丰度表示各峰的高度，其中最强峰称为基峰。





知识基础:

甲苯质谱表

质荷比(m/z)	相对丰度/%	质荷比(m/z)	相对丰度/%
38	4.4	63	8.6
39	5.3	65	11
45	3.9	91	100(基峰)
50	6.3	92(M)	68(分子离子峰)
51	9.1	93(M+1)	4.9
62	4.1	94(M+2)	0.21





学习情境一

质谱仪的认知与质谱法的应用



学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

一、质谱仪的基本结构



质谱分析法简称质谱法(用符号 **MS** 表示), 是将样品离子化, 变为气态离子混合物, 并按质荷比分离的分析技术。



质谱仪是实现上述分离分析技术, 从而测定物质的质量与含量 及其结构的仪器。



质谱仪结构, 一般均由五大部分组成, 如图6-3所示, 即进样系统、离子源、质量分析器、离子检测器和记录器。此外, 它还包括电气系统和真空系统等辅助设备。



图 6-3 质谱仪基本结构



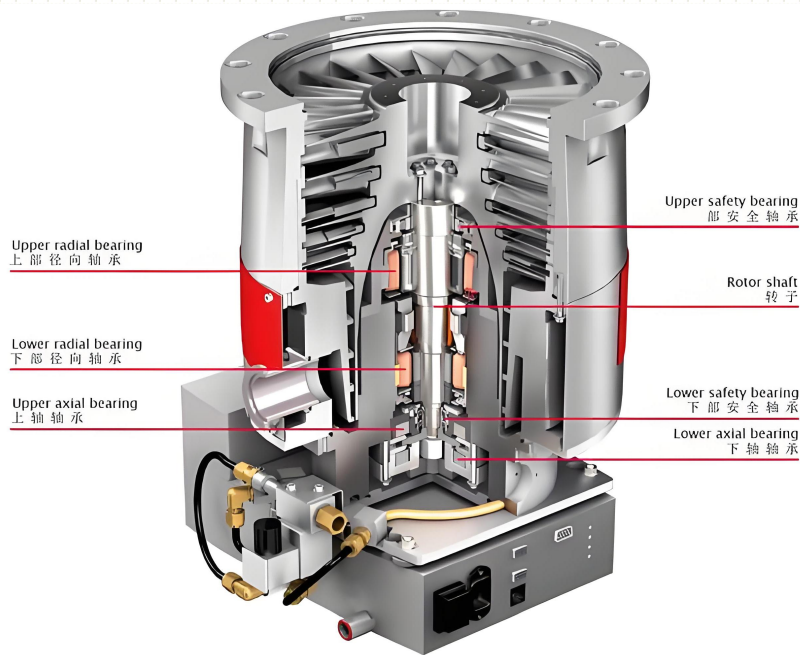


学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

(一) 真空系统

质谱仪的离子产生及经过系统必须处于高真空状态，通常离子源的真空度应达 $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{tor}$ 。质量分析器的真空度应达 $1.3 \times 10^{-6} \text{tor}$ 。

若真空度过低，则会造成离子源灯丝损坏、本底增高、副反应增多，从而使谱图复杂化。



涡轮分子泵

学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

(二) 进样系统

1. 样品是气体或挥发性液体，储样器内的压力约为1 Pa，比电离室内压力高1~2个数量级。因此，样品便从储样器部分通过隔膜扩散进入电离室。
2. 挥发度低的样品，通常将试样放在能“直接插入”的器具--探针(一种直径为6mm,长为25cm的不锈钢杆，其末端有盛放样品的石英毛细管、细金属丝或小的铂坩埚)上，然后将其插入电离室，升温，可使电离室中样品的蒸气压达到 1×10^{-4} Pa左右。
3. 极易分解的化合物，用探针进样往往不能得到完整的质谱图，一般需采用衍生化的方法，将其转变为易挥发且稳定的化合物后，再进行质谱分析。

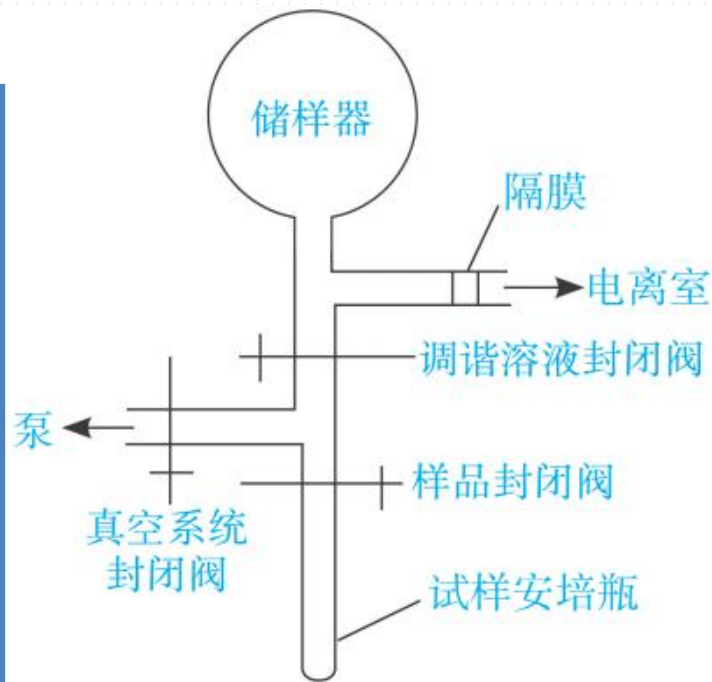


图 6-4 进样系统



学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

(三) 离子源 是样品分子的离子化场所，其作用是使试样中的原子、分子电离成离子。它的性能对质谱仪的分辨率等有很大影响。

(1) 电子流轰击(EI) 离子源:

在外电场作用下，用铯或钨丝产生的热电子流(8 ~ 100 eV) 去轰击样品，产生各种离子。

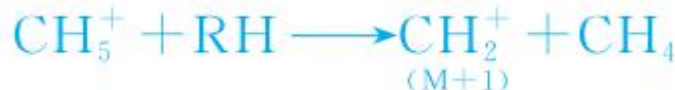
场致电离 (FI) 源

场解吸附(FD) 离子源

快原子轰击(FAB) 离子源

(2)化学电离(CI) 源:

将反应气体(如甲烷)预先电离，生成分子离子(CH⁺), 然后再与反应气体作用，生成高度活性的二级离子 CH₅⁺, CH₅⁺再与样品进行离子-分子反应



化学电离源生成的(M+1) 离子比较明显，(M+1) 失去两个H，产生明显的(M-1) 分子离子峰。





学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

(四) 质量分析器

质量分析器是质谱仪的重要组成部分，它的作用是将离子室产生的离子，按照质荷比的大小分开并排列成谱。

质量分析器的种类较多，有二十余种，如磁分析器(又分为单聚焦质量分析器和双聚焦质量分析器)、四极杆质量分析器、飞行时间质量分析器、离子阱质量分析器、傅立叶变换离子回旋共振分析器等，下面仅简单介绍台式质谱仪中常用的两种。





学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

在x与y两支电极上分别加上 $\pm (U+V\cos\omega t)$ 的高频电压(U为直流分量, V为电压幅值, $U/V=0.16784$, ω 为角速率, t 为时间), 离子从离子源出来后沿着与x、y方向垂直的z方向进入四极杆的高频电场。此时, 只有质荷比(m/z) 满足下式的离子才能通过四极杆到达离子检测器。

$$\frac{m}{z} = \frac{0.0136V}{r_0^2 f}$$

r_0 ——场半径, cm;
V——高频电压的幅值, V;
f——高频电压的频率, Hz。

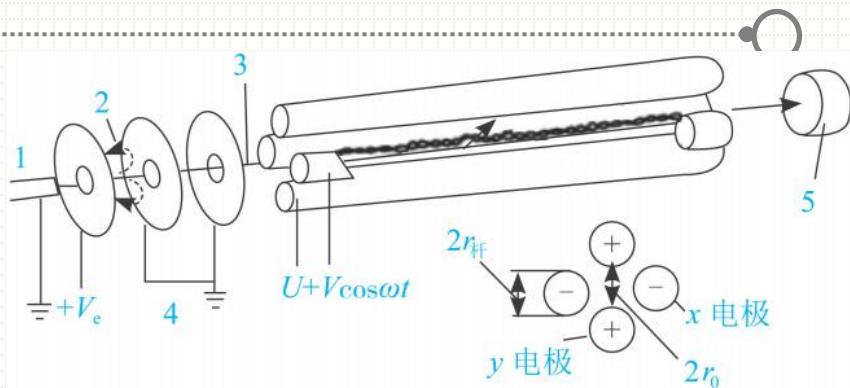


图 6-5 四极杆质量分析器结构

1—阴极;2—电子;3—离子;4—离子源;5—离子检测器

其他离子则撞到四根电极上而被“过滤”掉。当改变V 或 f 时, 不同质荷比的离子可陆续通过四极杆而被离子检测器检测。





学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

在适当的条件(环形电极半径、两端电极的距离、直流电压、高频电压)下,由离子源(EI或CI)注入的特定 m/z 的离子位于阱内稳定区,其轨道振幅保持一定大小,并可长时间留在阱内,

反之,不稳定离子(未满足特定条件者)振幅很快增长,撞击到电极而消失,质量扫描方式和四极杆质量分析器相似,即在恒定的直流、交流比下扫描高频电压以得到质谱图。检测时,在引出电极上加负电压脉冲使正离子从阱内引出而被电子倍增器检测。

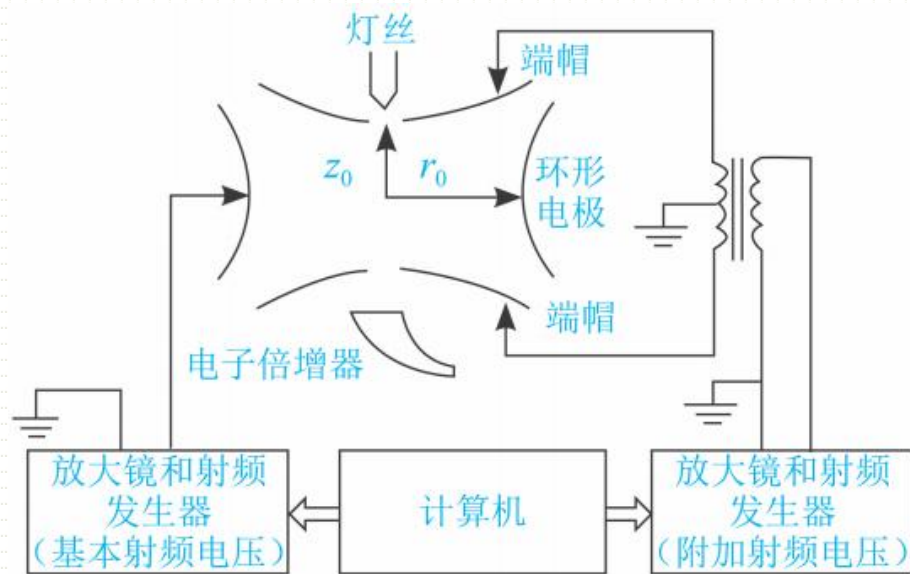


图 6-6 离子阱质量分析器结构



学习情境一 质谱仪的认知与质谱法的应用

(五) 离子检测器和记录器

- ❑ 离子检测器的作用就是将强度非常小的离子流接收下来并放大，然后送到显示单元和计算机数据处理系统，得到所要分析的谱图和数据。
- ❑ 质谱仪常用的离子检测器有电子倍增器、法拉第盒、闪烁计数器和照相底片等，目前使用较多的是电子倍增器。

电子倍增器运用从质量分析器出来的离子轰击电子倍增管的阴极表面，使其发射出二次电子，再用二次电子依次轰击一系列电极，使二次电子获得不断倍增，最后由阳极接收电子流，使离子束信号得到放大。

电子倍增器中电子通过的时间很短，灵敏度高，利用电子倍增器可以实现快速测定。





学习情境一 质谱仪的认识与质谱法的应用

二、质谱法的应用

质谱图可提供有关分子结构的许多信息（定性）：**未知分子的相对分子质量**
化学式、结构式。

（一）相对分子质量的测定

从分子离子峰可以准确地测定该物质的相对分子质量。由于在质谱中最高质荷比的离子峰不一定是分子离子峰，因此，测定未知物质相对分子质量的关键是分子离子峰的判断。

（二）化学式的确定

各元素具有一定的同位素天然丰度，因此不同的化学式，其 $(M+1)/M$ 和 $(M+2)/M$ 的百分比都有所不同。若以质谱法测定分子离子峰及分子离子的同位素峰 $(M+1, M+2)$ 的相对强度，就能根据 $(M+1)/M$ 和 $(M+2)/M$ 的百分比来确定化学式。





学习情境二

气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用



气相色谱(GC)

具有极强的将复杂混合物中的各组分分离的能力。

但它对未知化合物的定性能力较差，通常只是利用组分的保留特性来定性，这在预定性的组分完全未知或无法获得组分的标准样品时，对组分定性分析就十分困难了。

气-质联用 (GC-MS)

质谱(MS)

可以确定待测物的分子量、分子式，对未知化合物具有独特的鉴定能力且灵敏度极高。

但是，质谱只能对纯物质定性，对混合组分定性无能为力。

近年来，气相色谱-质谱联用仪在食品安全分析、毒物分析、水污染分析、化妆品禁用限用物质分析、火灾调查、爆炸调查、兴奋剂和未知样品的测定等领域起着越来越重要的作用，是分离和检测复杂化合物最有力的工具。



单击此处添加标题

F

此处添加项标题

单击此处添加文本具体内容，
简明扼要地阐述您的观点。
根据需要可酌情增减文字，
以便观者准确地理解您传达
的思想。单击此处添加文本
具体内容，简明扼要地阐述
您的观点。根据需要可酌情
增减文字，以便观者准确地
理解您传达的思想。单击此
处添加文本具体内容，简明
扼要地阐述您的观点。

此处添加项标题

单击此处添加文本具体内容，
简明扼要地阐述您的观点。
根据需要可酌情增减文字，
以便观者准确地理解您传达
的思想。单击此处添加文本
具体内容，简明扼要地阐述
您的观点。根据需要可酌情
增减文字，以便观者准确地
理解您传达的思想。单击此
处添加文本具体内容，简明
扼要地阐述您的观点。

此处添加项标题

单击此处添加文本具体内容，
简明扼要地阐述您的观点。
根据需要可酌情增减文字，
以便观者准确地理解您传达
的思想。单击此处添加文本
具体内容，简明扼要地阐述
您的观点。根据需要可酌情
增减文字，以便观者准确地
理解您传达的思想。单击此
处添加文本具体内容，简明
扼要地阐述您的观点。

此处添加项标题

单击此处添加文本具体内容，
简明扼要地阐述您的观点。
根据需要可酌情增减文字，
以便观者准确地理解您传达
的思想。单击此处添加文本
具体内容，简明扼要地阐述
您的观点。根据需要可酌情
增减文字，以便观者准确地
理解您传达的思想。单击此
处添加文本具体内容，简明
扼要地阐述您的观点。



学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

一、气相色谱-质谱联用仪

(一) 气-质联用仪的分类

按尺寸分类

大型
中型
小型

按性能分类

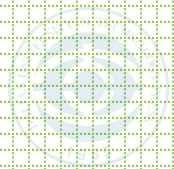
高档
中档
低档
研究级
常规检测级

按质谱技术分类

气相-四极杆
质谱联用仪
气相-离子阱
质谱联用仪
气相-飞行时间
质谱联用仪

按分辨率分类

高分辨率
(>5000)
中分辨率
($1000 \sim 5000$)
低分辨率
(<1000)





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(二) 气相色谱-质谱联用仪主要组成部分

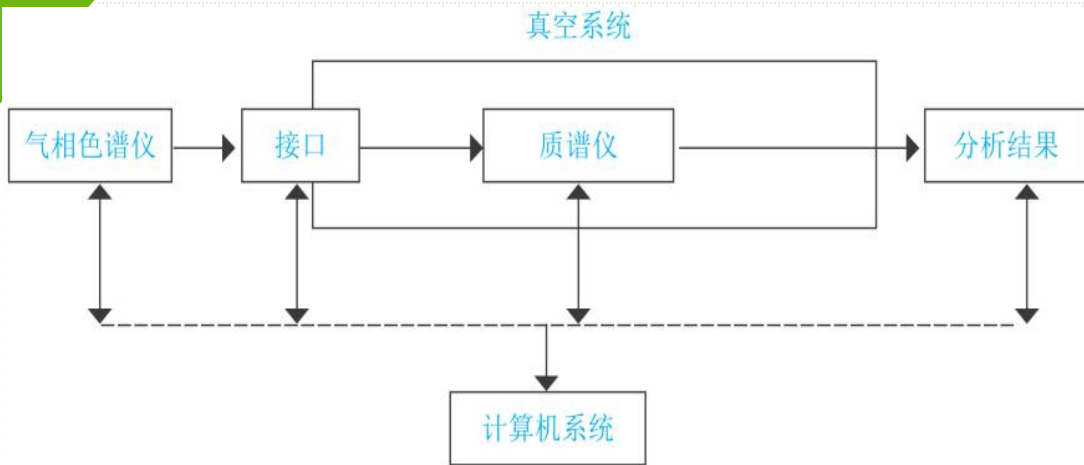


图 6-8 气相色谱-质谱联用仪的组成





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

气相色谱仪分离样品中各组分，起着样品制备的作用；

接口把气相色谱仪流出的各组分 送入质谱仪进行检测，起着气相色谱仪和质谱仪适配器的作用；

质谱仪将接口依次引入的各 组分经过离子化以后进行分析，成为气相色谱仪的检测器；

计算机系统交互式地控制气相色 谱仪、接口和质谱仪，进行数据采集和处理，是 GC-MS 的中央控制单元；

真空系统保证整 个质谱仪内部离子源、检测器等部件在真空状态下工作。





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用



(三) 气相色谱-质谱联用仪的接口

气相色谱-质谱联用仪接口是解决气相色谱和质谱联用的关键组件，起到传输试样、匹配两者工作压力的作用，使经气相色谱仪分离出的各组分依次进入质谱仪的离子源。接口应满足如下要求：

- (1)不破坏离子源的高真空，也不影响色谱仪的柱效能和色谱分离结果；
- (2)使色谱分离后的组分尽可能多地进入离子源，载气尽可能少地进入离子源；
- (3)不改变色谱分离后各组分的组成和结构；
- (4)具有良好的重现性；
- (5)接口的控制操作应简单、方便、可靠。





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

1.直接导入型接口

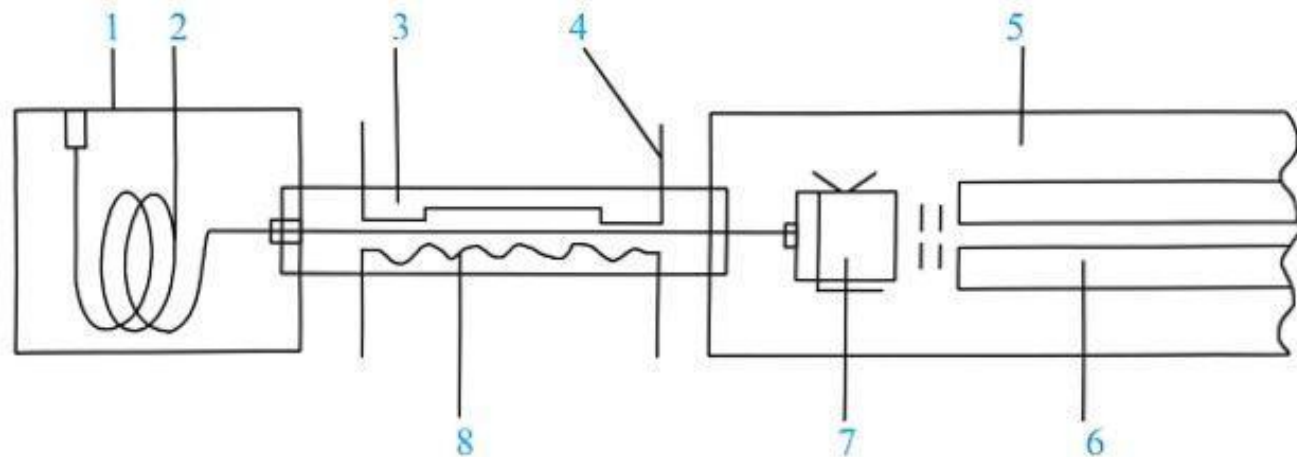


图 6-9 毛细管柱直接导入型接口工作原理

1—气相色谱仪；2—毛细管色谱柱；3—金属毛细管接口；4—温度传感器；
5—质谱仪；6—四极杆质量分析器；7—离子源；8—加热器



学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

2. 开口分流型接口

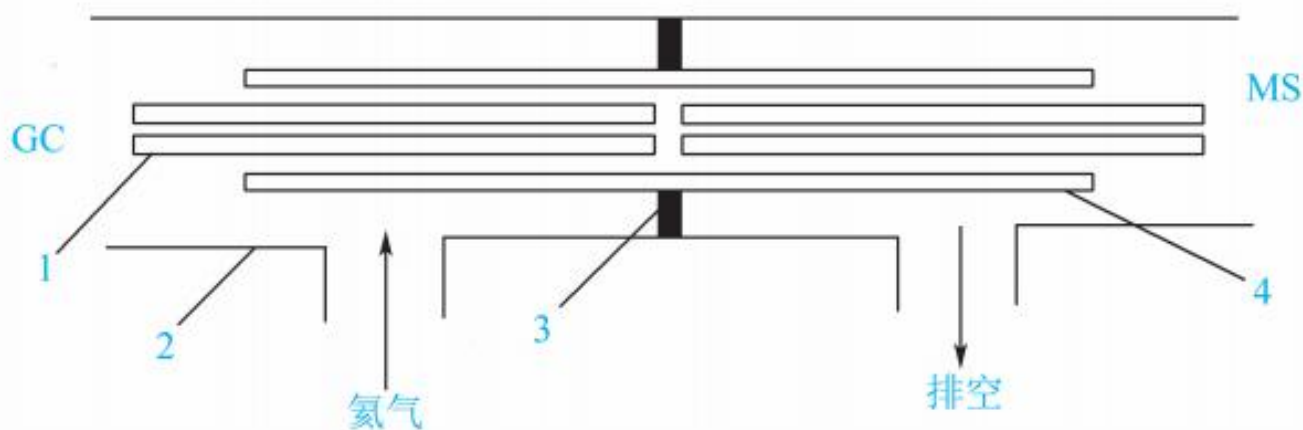


图 6-10 开口分流型接口工作原理

1—限流毛细管；2—外套管；3—中隔机构；4—内套管





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

3. 喷射式分子分离器接口

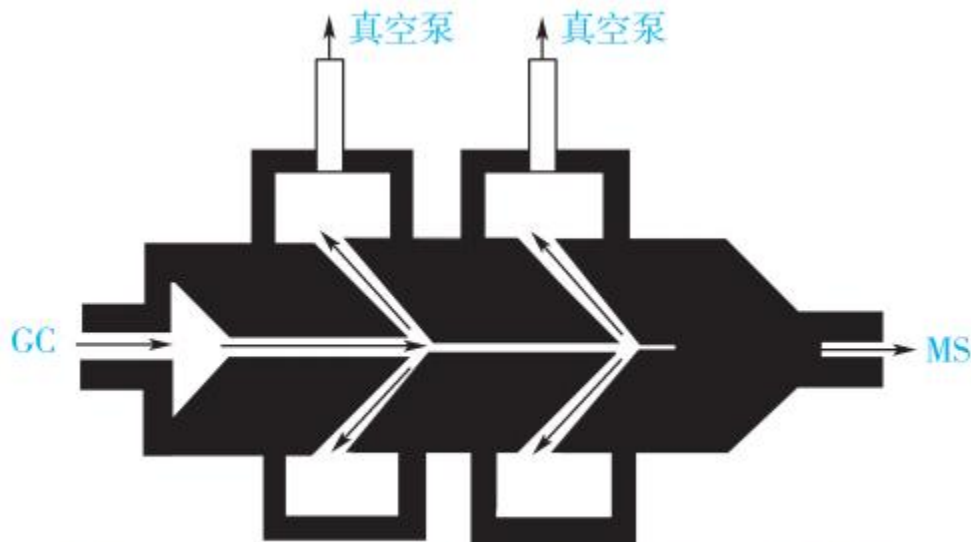


图 6-11 Ryhage 型喷射式分子分离器接口工作原理

学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用



(四) 气相色谱-质谱联用仪的基本操作程序

1. 开载气, 先打开钢瓶阀门, 再沿顺时针方向拧动气表到合适压力。
2. 分别打开气相色谱仪、质谱仪电源。
3. 打开工作站。
4. 打开真空控制, 抽真空, 真空度达到要求。
5. 设定基本实验参数(进样口、色谱柱、质谱仪等), 稳定1~2 h, 用专用调谐溶液进行 仪器调谐。

6. 开始编辑实验方法。进入实验方法编辑参数对话框, 分别编辑GC和MS的参数。
GC 参数: 柱温、进样口温度、进样模式、设置载气参数、程序升温控制参数等。MS 参数: 离子源温度、传输线温度、溶剂延迟时间、质谱扫描质量数范围和特征离子扫描设定、质谱扫描时间、间隔时间。
7. 样品注册, 输入相关信息(输入数据名文件和调谐文件)。
8. 准备进样。
9. 进样分析, 完成后进行数据处理。
10. 关机, 关闭电源及载气。





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(五) 气相色谱-质谱联用仪的维护与保养

1

GC-MS 仪器应定期检查, 并有专人管理, 负责维护保养。

2

气体纯度必须达到99.999%, 并用专用钢瓶灌装。

3

质谱真空泄漏的确认及检漏。

4

进样系统中的进样隔垫应视情况及时更换。

5

色谱柱根据需要更换柱接头螺帽。





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

二、气相色谱-质谱联用法实验技术

(一) 气相色谱-质谱分析条件的选择

色谱条件

色谱柱选择

汽化温度

柱温

载气流速

质谱条件

扫描范围 (质荷比范围)

扫描速度0.5 ~ 2.0s

灯丝电流0.20~0.25mA

电子能量70eV

光电倍增器电压(低)





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(二) 气相色谱-质谱分析技术

气-质联用分析主要信息

样品总离子流色谱图或重建离子流色谱图

样品每个组分的质谱图

每个质谱图的检测结果

质量质谱图、三维色谱-质谱图等





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(三) 气相色谱-质谱定性、定量方法

1.GC-MS定性分析

根据色谱保留时间
定性



有标准品

利用质谱测定化合物
特征离子并与标准质
谱图库比对进行结构
解析，与一般的质谱
定性方法相同。



无标准品

采用直接进样模式
(DI) 进样，可以选
择全离子扫描(TIM)
或选择离子扫描
(SIM)。



较纯试样

GC-MS联用只能提供
关于化合物结构特征
的部分信息，并结合
其他手段。



未知化合物



学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

2. GC-MS定量分析

根据化合物特征离子的峰面积 或峰高与相应待测组分含量的比例关系，对其中的化合物分别进行定量。

确认目标化合物特征离子

选定目标色谱峰

扣除目标峰两侧基线噪声

换算成待测组分浓度

峰面积或峰高积分





学习情景二 气相色谱-质谱联用仪的认知与应用

三、气相色谱-质谱联用技术在食品分析中的应用

- (一) 农药残留分析
- (二) 兽药残留分析
- (三) 邻苯二甲酸酯类有机污染物分析
- (四) 蜂蜜中氯霉素残留量的测定





学习情境三

紫外-可见吸收光谱法在食品分析中的应用



学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

液相色谱的分离能力有着明显的优势，其应用不受沸点的限制，并能对热稳定性差的试样进行分离、分析，因此液相色谱与质谱的联用意义更大。

面对日益增加的大分子量化合物(特别是蛋白质、多肽等)和不挥发化合物的分析任务，也迫切需要用液相色谱-质谱联用来解决实际问题。

液相色谱-质谱联用除了可以弥补气相色谱-质谱联用的不足之外，还具有高分离能力、高灵敏度、应用范围更广和具有极强的专属性等特点，越来越受人们的重视。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

一、液相色谱-质谱联用仪

液相色谱-质谱联用仪主要由高效液相色谱仪、接口装置(同时也是离子源)、质谱仪和数据处理系统构成。

高效液相色谱仪：作用是将混合物试样分离后送入质谱仪。

液相色谱仪和质谱仪的接口装置（离子源）：主要作用是流出溶剂并使试样离子化。

质谱仪：只包括质量分析器，其对进入的离子进行质量分离，分离后的离子按质量的大小先后由收集器收集，并记录质谱图。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(二) 液相色谱-质谱联用要解决的重要问题

LC-MS要解决的问题

1. 压力匹配问题

增大真空泵抽速（分段、多级抽真空）

2. 流量匹配问题

流动相进入质谱仪前汽化并大量除去，富集和汽化样品





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(三) 液相色谱-质谱联用仪的接口

大气压离子化 (API) 技术

电喷雾离子化(ESI)技术

大气压化学离子化(APCID)技术

特点：样品的离子化在处于大气压下的离子化室完成，离子化效率高，大大增强了分析的灵敏度和稳定性。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

1. 电喷雾离子化(ESI)

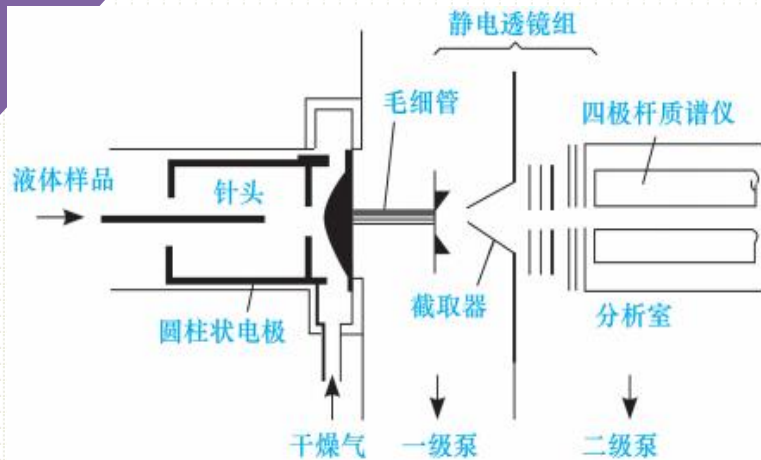


图 6-16 电喷雾接口

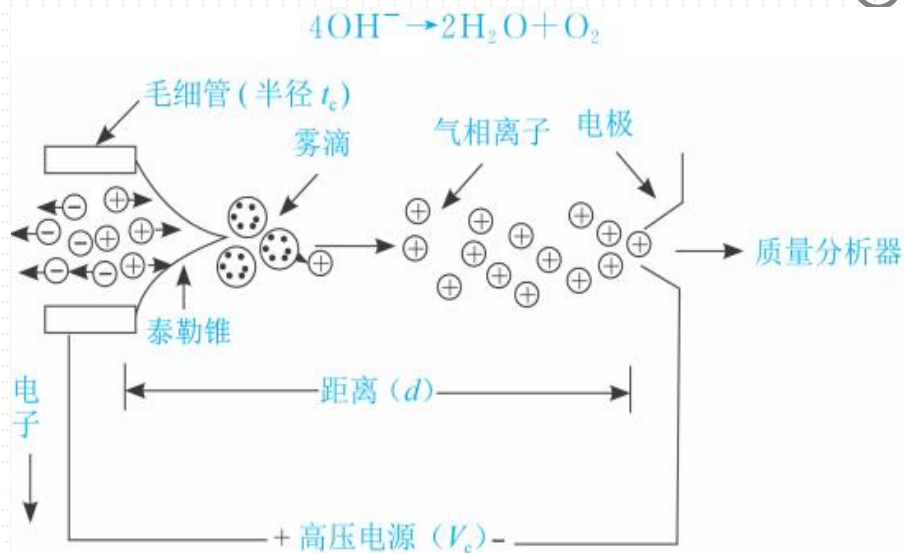


图 6-17 电化学反应

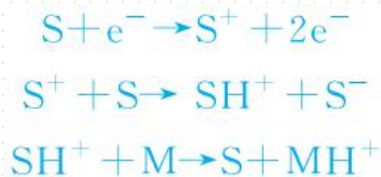
ESI 可方便地与分离技术联用，具有极为广泛的应用领域，如小分子药物及各种体液内代谢产物的测定、农药及化工产品的中间体和杂质测定、大分子的蛋白质和肽类的分子量测定、氨基酸测序及结构研究 以及分子生物学等。



学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

2. 大气压化学离子化(APCI)

借助电晕放电启动一系列气相反应以完成离子化过程，可称为放电电离或等离子体电离。



正离子模式的化学电离过程

S 代表溶剂

M 代表样品分子

MH⁺ 为生成的准分子离子

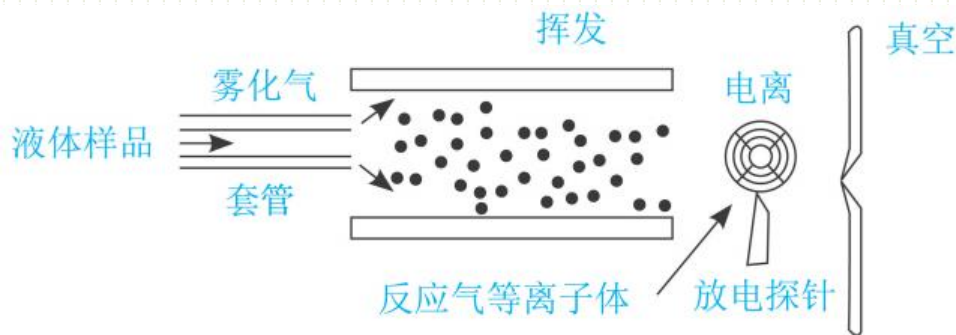


图 6-18 大气压化学电离接口

大气压离子化技术的出现使 LC-MS 成为一种灵敏度高、选择性强、样品用量少、分析速度快的仪器联用分析方法。



学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(四) 液相色谱-质谱联用仪的基本操作程序

- (1)**开机**: 打开空气泵、液相色谱仪和质谱仪电源开关, 打开计算机后使其联机成功, 之后打开真空泵阀门。真空度达到 2×10^{-5} tor 后, 通过调谐系统检查质谱仪运行情况。
- (2)**设定液相色谱和质谱参数**: 选择合适的色谱柱、流动相, 设置梯度程序及柱温。选择 离子源模式, 设置质谱参数、数据采集的范围及条件。
- (3)**本底检查**: 按设定的色谱条件运行一遍空程序以检查基线和本底, 若发现柱不干净 则应冲洗柱和质谱仪, 直至基线平稳无峰为止。
- (4)**运行样品**: 在计算机上运行设置好的程序。待工作站显示仪器状态为"Ready" 时, 设置样品信息, 进样。按 "Start" 键, PC 机自动采集数据。运行好样品后, 冲洗色谱柱, 流动 相中如含有挥发性缓冲盐, 必须用5% 甲醇或5%乙腈过渡, 冲洗排出流路中可能有的缓冲溶液。
- (5)**关机**: 放真空, 再关闭液相色谱仪、质谱仪电源。
- (6)**分析数据**: 调出谱图, 根据定性及定量分析的需要, 分别打开离子色谱图库和质谱图 库, 进行分析。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(五) 液相色谱-质谱联用仪的维护与保养

(1) LC-MS仪器应定期检查，并有专人管理，负责维护保养。

(2) 实验完毕，要清洗进样针、进样阀等，用过含酸的流动相后，色谱柱、离子源都要用甲醇-水冲洗，以延长仪器寿命。

(3) 定期清洗样品锥孔，关闭隔断阀，取下样品锥孔，先用甲醇：水：甲酸=45:45:10 的溶液超声清洗10 min，然后再分别用超纯水和甲醇溶液各超声清洗10 min，晾干后再安装到仪器上。

(4) 定期(每星期)检查机械泵中油的状态，如果发现浑浊、缺油等状况，或者已经累计运行超过3000 h，要及时更换机械泵油。定期(对于 ESI 源，至少每星期做一次；对于 APCI源，每天做一次)沿逆时针方向拧开机械泵上的Gas Ballast(气体压舱物)阀，运行20 min。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

二、气相色谱-质谱联用法实验技术

(一) 气相色谱 - 质谱分析条件的选择

最佳分离条件（色谱条件）

流动相的组成和流速

不适合的溶剂和缓冲溶液包括无机酸、不挥发的盐(如磷酸盐)和表面活性剂。不挥发性的盐会在离子源内析出结晶，而表面活性剂会抑制其他化合物电离。在液相色谱-质谱分析中常用的溶剂和缓冲溶液有水、甲醇、甲酸、乙酸、氢氧化铵和乙酸铵等。

液相色谱分离的最佳流量，往往超过电喷雾允许的最佳流量，此时需要采取柱后分流，以达到好的雾化效果。

两个因素

最佳电离条件（质谱条件）

为了改善雾化和电离状况，提高灵敏度。调节雾化气流量和干燥气流量可以达到最佳雾化条件，改变喷嘴电压和透镜电压等可以得到最佳灵敏度。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

(二)定性、定量方法

1.液相色谱-质谱定性分析

液相色谱-质谱联用仪：提供未知化合物的分子量信息，不能提供结构信息

液相色谱-串联质谱仪：得到未知化合物的结构信息

如果有标准样品，利用液相色谱-质谱联用仪可以自己建立标准样品的 子离子质谱库，利用库检索进行定性分析。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

2. 液相色谱-质谱定量分析

液相色谱-质谱进行定量分析时不采用总离子流色谱图，而是采用与待测组分相对应的特征离子得到的**质量色谱图**。

样品体系十分复杂时，采用**串联质谱的多反应监测(MRM) 技术**。这样得到的色谱图就进行了三次选择：

- (1) 液相色谱选择组分的保留时间
- (2) 第一级质谱选择分子量
- (3) 第二级质谱选择子离子

这样得到的色谱图可以认为不再有任何干扰。然后，根据色谱峰面积，采用内标法进行定量分析，这是复杂体系中进行微量成分定量分析常用的方法。





学习情景三 液相色谱-质谱联用仪的认知与应用

三、液相色谱-质谱联用技术在食品分析中的应用

(一)食品中抗生素的检测

(二)食品中甜蜜素的检测

(三)食品中违法添加物的测定

(四)蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法(GB/T 18932.19—2003)

样品
处理

液
相
分
析

样品
检测

样品
检测

