

ICS 71.080.01
G 15



中华人民共和国国家标准

GB/T 6041—2020
代替 GB/T 6041—2002

质谱分析方法通则

General rules for mass spectrometric analysis

2020-03-31 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 概要	2
4 仪器	2
5 仪器的准备	6
6 定性分析	9
7 定量分析	10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 6041—2002《质谱分析方法通则》。与 GB/T 6041—2002 相比,除编辑性修改外主要技术内容变化如下:

- 在范围部分,增加了定性分析(见第 1 章);
- 在术语部分,增加了定性分析常用的“质荷比”“质量准确性”和定量分析常用“质量范围”“提取离子色谱图”(见 2.3、2.7 和 2.4、2.11);
- 增加了扩散进样系统等进样器、电喷雾电离源等离子源、离子透镜及飞行时间等质量分析器(见 4.2、4.3、4.4 和 4.5);
- 为便于确保仪器性能满足分析要求,将“评价仪器的一般规定”和“仪器的性能测试”部分内容合并调整为“仪器的准备”,并增加“仪器的校准和调谐”(见第 5 章);
- 增加了定性分析样品测定、数据分析和结果报告(见第 6 章);
- 修改了定量分析样品测定和数据分析,增加了结果报告(见第 7 章,2002 年版的第 7 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)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、上海市计量测试技术研究院、广州中科检测技术服务有限公司、复旦大学、衢州氟硅技术研究院。

本标准主要起草人:李杰、黄煜、宗同强、丁琛、钟军、高昂、刘倩、李永利、吴建军。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6041—1985、GB/T 6041—2002。

质谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了用质谱仪进行物质定性分析与定量分析的一般方法。
本标准适用于质谱的定性分析与定量分析。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

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信号。

2.2

干扰 interference

在混合样品中分析一个组分时,影响分析结果准确性的因素。

2.3

质荷比 mass-to-charge ratio

离子的质量(以相对原子质量单位计)与其所带电荷(以电子电量为单位计)的比值,简写为 m/z 。

2.4

质量范围 mass range

质谱仪能测量的质荷比下限与上限之间的一个范围。

2.5

灵敏度 sensitivity

在规定的条件下,对于选定化合物产生的某一个质谱峰,仪器对单位样品所产生的响应值。

2.6

分辨率 resolution

在给定的样品条件下,仪器对相邻的两个质谱峰的区别能力。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。两个峰的分辨率 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,列出对应的分辨率数据是适宜的,因为不同的仪器,其分辨本领随质荷比的不同而有变化。

2.7

质量准确性 mass accuracy

某种离子的测量质荷比与实际(理论)质荷比的偏离程度。

2.8

仪器校准样品 samples for checking instruments

为检验仪器的灵敏度、分辨率、质量准确性和操作条件,所选用的纯物质样品。

2.9

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。

2.10

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信号强度与保留时间相对应的关系图。

2.11

提取离子色谱图 extracted ion chromatogram

在一系列质谱数据中选择特定的一个或几个质荷比,绘制其信号强度随保留时间变化的色谱图。

2.12

选择离子检测 selected ion monitoring

混合物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)。

注 1: 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 2: 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 个~3 个数量级。

2.13

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谱,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

4.1 质谱仪的构成

质谱仪通常由进样器、离子源、离子传输聚焦分析器、真空系统及数据系统构成,如图 1 所示。

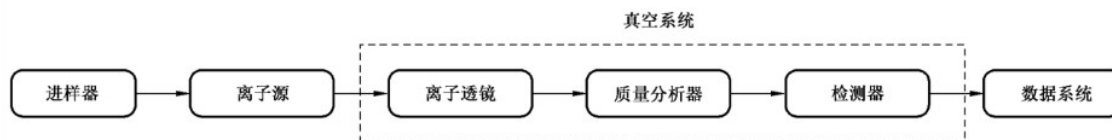


图 1 质谱仪的构成

4.2 进样器

4.2.1 概述

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前提下,将样品引入离子源。常用的进样器形式,有扩散进样系统、直接进样系统和

色谱进样系统等。

4.2.2 扩散进样系统

一般由样品导入装置、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。该系统多适用于无需进一步分离的气体、低沸液体或中等蒸气压固体样品。

4.2.3 直接进样系统

常用的直接进样方式主要有探针进样、注射进样等。

探针进样系统由探针杆、加热丝、样品杯及真空闭锁系统等部件构成。样品置于探针杆顶端的小杯中,通过质谱仪的样品加入口将探针直接置入离子源后,加热离子源直至样品挥发。多用于难挥发的液体或固体纯化合物。

注射进样一般将样品溶液通过进样针或注射泵以手动或自动的方式直接引入离子源。多用于质谱仪调谐和溶液样品分析。

4.2.4 色谱进样系统

对于组分比较复杂的混合物样品,需要先使用色谱仪将样品分离成单一组分,再进入质谱仪的离子源中。气相色谱-质谱联用仪器一般通过直接导入型、开口分流型或喷射式分离器等接口将待测物由色谱柱出口引入离子源;液相色谱-质谱联用仪器则主要通过电喷雾、热喷雾、离子喷雾等喷雾技术实现进样。

4.3 离子源

4.3.1 概述

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。其种类主要包括电子电离源(EI)、化学电离源(CI)、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)、电感耦合等离子体电离源(ICP)、表面电离源(STI)等。

4.3.2 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。

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。

4.3.3 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。

4.3.4 电喷雾电离源(ESI)

电喷雾电离源一般用于液相色谱-质谱联用仪器中。样品溶液通过雾化器进入喷雾室,在电场作用

下生成带电液滴,再在加热的干燥气作用下不断蒸发溶剂,使得其表面离子间的库仑斥力逐渐增强至足以抵消表面张力,最终液滴爆为带一个或多个电荷的离子,带电液滴在去溶剂化过程中形成带电离子。这种电离方式通常只产生准分子离子峰,属于“软电离”,适用于分析极性小分子有机化合物和肽、大分子蛋白质等生物大分子。

4.3.5 大气压化学电离源(APCI)

大气压化学电离源常用于液相色谱-质谱联用仪器中。通过电晕针放电将溶剂电离,带电的溶剂分子与样品分子进行分子离子反应,将电荷转移给样品分子,使得样品分子离子化。大气压化学电离也是一种“软电离”方式,适用于分析非极性及中等极性有机化合物。

4.3.6 基质辅助激光解吸电离源(MALDI)

用激光照射样品与基质形成的共结晶薄膜,基质从激光中吸收能量传递给样品分子引发二者的电离和脱附,并发生电荷转移反应,而使样品分子电离。这种电离源能够获得大量单电荷的离子,是一种软电离技术。该电离源在生物大分子和合成高分子分析中有广泛应用。

4.3.7 电感耦合等离子体电离源(ICP)

电感耦合等离子体电离源由射频发生器、工作线圈及工作气体共同组成。射频发生器将高频电流通过工作线圈,在线圈的轴线方向上产生一个强烈振荡的环形磁场,当炬管中通入氩气,点火器的高频火花放电在炬管内使少量氩气电离,炬管中的导电粒子在磁场作用下运动方向随磁场的频率而振荡,形成与炬管同轴的环形电流,原子、离子、电子在强烈的振荡运动中互相碰撞产生更多的电子与离子,最终在炬管口形成稳定、持续的氩等离子体使经炬管进入等离子体炬焰中的样品气溶胶在高温和惰性气氛中充分电离。这种电离源主要用于元素分析。

4.3.8 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:当前质谱分析中,还有其他形式的离子源,其中一些与上述离子源在结构和原理上有相似之处,也有一些基于新技术和特殊的分析需求而开发。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)、大气压光电离源(APPI)、电喷雾解吸电离源(DESI)、快速蒸发电离源(REIMS)、实时直接分析电离源(DART)等。

4.4 离子透镜

离子透镜系统的作用主要包括干扰去除和离子聚焦。主要采用电场偏转等方式去除中性粒子、干扰离子等,并对离子束进行能量聚焦后传送进入质量分析器。

4.5 质量分析器

4.5.1 扇形磁质量分析器

4.5.1.1 分析器由分析管、磁铁等组成。

4.5.1.2 磁场质量分析器原理:在离子源内生成的质量为 m 、电荷数为 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,按质荷比分离并聚焦。离子的质荷比(以 m/z 表示)与各参数的关

系用式(1)表示:

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

式中:

K ——常数,等于二分之一电子电荷;

r ——运动轨迹的曲率半径,单位为米(m);

H ——均匀磁场的强度,单位为安培每米(A/m);

U ——加速电压,单位为伏特(V)。

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。

4.5.2 四极杆质量分析器

4.5.2.1 分析器由四根平行并与中心轴等间隔的圆柱形或者双曲面电极组成。

4.5.2.2 四极杆质量分析器的原理: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。

4.5.3 飞行时间质量分析器

4.5.3.1 分析器的主要部件为离子漂移管,目前应用的分析器中多配备有静电场反射镜。

4.5.3.2 飞行时间质量分析器的原理:离子源中形成的质量为 m ,电荷数为 z 的离子,通过已知加速电压 U 的电场加速,这一加速过程导致具有相同电荷的离子具有相同的动能,而由于离子的质量不同,故其飞行速度 v 有差异,通过长度为 L 的离子漂移管到达检测器的飞行时间(time of flight, TOF)也不同。离子飞行速度(以 v 表示)和飞行时间(以 TOF 表示)与其余各参数的关系可分别用式(2)和式(3)表示:

$$v = \left(\frac{2eU}{m/z} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{TOF} = \frac{L}{v} = L \left(\frac{2eU}{m/z} \right)^{-1/2} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m/z ——离子的质荷比;

e ——电子电量,单位为库仑(Q);

U ——加速电压,单位为伏特(V);

L ——漂移管的长度,单位为米(m);

v ——离子的飞行速度,单位为米每秒(m/s)。

因此,离子的 m/z 值可由其飞行时间确定。

4.5.4 离子阱质量分析器

4.5.4.1 分为三维离子阱(3D ion trap)和线性离子阱(linear ion trap)。不同类型离子阱的核心部件均为用于产生捕获离子电磁场的电极系统,区别在于电极结构和电场分布不同。

4.5.4.2 离子阱质量分析器的原理:在离子源中形成的离子通过与质量分析器中电磁场的作用,其运动被局限在一个小范围的预制空间之内。通过调整电场参数,使不同质荷比的离子依次进入“不稳定区”,继而从预制空间脱离离子阱。

三维离子阱,由一对环形电极和两个呈双曲面形的端盖电极组成。在环形电极上加射频电压或再加直流电压,上下两个端盖电极接地。逐渐增大射频电压的最高值,质荷比从小到大的离子逐次进入不

稳定区,由端盖极上的小孔排出。

线性离子阱,由两组双曲线形级杆和两端的两个极板组成。两组级杆中,其中一组施加一个交变电压,另一组施加两个交变电压。在其中一组级杆上开有窄缝,通过改变三组交变电压驱动离子从窄缝射出。

4.5.5 静电场轨道阱质量分析器

4.5.5.1 静电场轨道阱(Orbitrap)质量分析器形状似纺锤体,由纺锤形的中心内电极和左右 2 个外纺锤半电极组成。

4.5.5.2 静电场轨道阱质量分析器的原理:中心电极上逐渐加上直流高压,在质量分析器内产生特殊几何结构的静电场。当离子进入到质量分析器腔体后,受到中心电场的引力,开始围绕中心电极做圆周轨道运动,质荷比不同的离子有不同的轨道半径,同时离子受到垂直方向的离心力和水平方向的推力,而沿中心内电极作水平和垂直方向的振荡。在达到谐振时,不同质荷比离子的轴向往复速度不同,离子水平振荡的轴向频率(以 W 表示)和质荷比关系可用式(4)表示:

$$W = \sqrt{\frac{k}{m/z}} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

k ——常数,和静电场强度相关;

m/z ——离子的质荷比。

由于轴向频率 W 与离子的初始状态无关,使得静电场轨道阱质量分析器具有高分辨率、高质量精度的特点。外电极不仅限制离子的运行轨道范围,同时检测由离子振荡产生的感应电势,频率由傅里叶转换成频域谱,再转换成质谱数据。因此,静电场轨道阱同时起到质量分析器和检测器的作用。

注:除以上列出的种类外,现有的质谱仪配有的质量分析器还有其他形式,适用于不同的测试需求。包括双聚焦质量分析器、回旋共振质量分析器、由相同或不同质量分析器串联而成的串联质谱仪等。

4.6 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、光电倍增管是常用的放大器,有较高的灵敏度。

4.7 计算机控制和数据处理系统

由接口、计算机、软件构成。除了具有基本的数据采集、存储、处理、检索和仪器自动控制外,针对不同类型仪器还应具备自动校正、自动调谐、背景扣除、谱库比对、数据监控和审计追踪等功能。

4.8 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 仪器的准备

5.1 一般规定

样品分析前应确认仪器处于合适的环境条件并具备良好的性能,并检查确认离子源、检测器、记录仪及计算机数据系统工作正常,仪器真空度和所有供电已达到规定的要求。

5.2 仪器运行的环境条件

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。

5.3 仪器的性能检验

5.3.1 一般规定

当已经证明仪器的设计可以作某种分析时,还要判断其现在的状态是否可以完成这种分析。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。

一般应考虑样品、本底、准确性、灵敏度、精密度、分辨率、干扰等内容,以有助于进行调节。

5.3.2 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,应考虑到这些效应。

5.3.3 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,取决于实际样品中待分析组分的浓度。

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。更有效的办法是用待测样品冲刷(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。

5.3.4 准确性

质谱仪的准确性包括质量准确性和定量分析的浓度准确性。其中,质量准确性是质谱仪最重要的性能参数之一,而定量分析的浓度准确性依赖于精密度和线性范围。质量准确性的要求取决于样品的化学组成和质荷比,以及质谱仪的分辨率。

5.3.5 灵敏度

质谱仪的灵敏度,应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。其他如重复性、样品量及时间限制等因素,是应考虑。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。并应分别说明低质量端和高质量端的灵敏度要求。

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。

5.3.6 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。

仪器的精密度,可通过反复扫描检验用混合物测定出来。

5.3.7 分辨率

质谱仪所需的分辨率取决于分析方法所要求的精密度、准确性和灵敏度,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准确度来确定。

5.3.8 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然也会呈现干扰。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。

评价干扰效应对准确性的影响,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,直到分析结果可用为止。

注: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。

5.4 仪器的校准和调谐

使用质谱仪进行分析前应确保仪器经过有效的校准和调谐。仪器校准和调谐可以通过直接进样方式测定有证标准物质或高纯试剂,也可以通过色谱等联用仪器分析测定有证标准物质或高纯试剂。质谱仪校准和调谐所需有证标准物质或高纯试剂及校准项目可参考表1。

标准样品或检验用混合物的质谱,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。

表1 质谱仪校准常用的标准物质或试剂

质谱类型	标准物质或试剂	校准项目
同位素质谱计/仪	同位素丰度标准物质,高纯气体	灵敏度、丰度灵敏度、峰形系数、系统稳定性、重复性
四极杆电感耦合等离子体质谱仪	铍、铜、铋和混合标准溶液	检出限、灵敏度、质量稳定性、分辨率、冲洗时间、稳定性
	铯标准溶液	丰度灵敏度
	铈标准溶液	氧化物离子产率
	钡标准溶液	双电荷离子产率
	铅、银标准溶液	同位素丰度比测量精度

表 1 (续)

质谱类型	标准物质或试剂	校准项目
气相色谱-质谱联用仪	全氟煤油(PFK)、全氟三丁胺(PFTBA)	分辨率、质量准确性
	八氟萘-异辛烷标准溶液	EI 源、负 CI 源信噪比
	苯甲酮-异辛烷标准溶液	正 CI 源信噪比
	硬脂酸甲酯-异辛烷标准溶液	质量准确性、谱库检索
	六氯苯-异辛烷标准溶液	测量重复性
液相色谱-质谱联用仪(单四极杆、三重四极杆、离子阱)	利血平标准溶液	分辨率、信噪比、峰面积重复性、离子丰度比重复性
	咖啡因标准溶液、黄体酮标准溶液、利血平标准溶液、甲酸钠异丙醇溶液	质量准确性(质量数不大于 1 000)
	PPG425、PPG1000、PPG2000 混合溶液,碘化钠、碘化铯混合溶液,环四磷腈类化合物溶液	质量准确性(质量数大于 1 000)
飞行时间质谱仪	[Glu]-人纤维蛋白肽 B 标准物质	质量准确性、信噪比、分辨率、重复性、漂移
	磷酸溶液,碘化钠、碘化铯混合溶液,环四磷腈类化合物溶液	质量准确性
傅里叶变换质谱仪	大豆苷元、利血平、人参皂苷 Rb ₁ 混合标准溶液	质量准确性、重复性、漂移
	利血平标准溶液	信噪比、分辨率

6 定性分析

6.1 样品测定

按标准样品同样的试验条件,测定仪器校准样品、待测的未知样品及本底的质谱。

6.2 数据分析

根据同位素丰度,判断某些杂原子的元素组成;若获得高分辨精确质量测定的数据,利用精确质量数据可直接计算获得元素组成,计算不饱和度。

可能的结构判断:根据质谱仪所得到的重要低质量碎片离子、重要的特征离子、分子离子及由 MS/MS 法、联动扫描法、亚稳分析法所获得的母离子与子碎片离子的关系等,进行可能结构的推测。

按推断的分子结构,对照标准谱图,和类似化合物标准谱图,或者根据该推断结构化合物断裂机理进一步作出确认。

6.3 结果报告

如采用直接进样的方式,应提供质谱图。

如采用色谱-质谱联用方式进样,应提供总离子流图及确定保留时间的质谱图。

7 定量分析

7.1 样品测定

7.1.1 一般规定

按标准样品同样的试验条件,测定仪器校准样品、待测的未知样品及本底的质谱。当一般方法的灵敏度达不到要求时,可采用多离子检测定量法。

7.1.2 无机元素的定量分析

使用质谱定量分析无机元素一般需先对样品消解后进行分析测试。消解方法一般有敞口容器消解法、密闭容器消解法和微波消解法。消解的常用试剂一般是酸类,包括硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、氢氟酸,以及一定比例的混合酸(如硝酸:盐酸=4:1等),也可使用少量过氧化氢。其中硝酸引起的干扰最小,是样品消解的首选酸。试剂的纯度应为优级纯以上。所用水应为去离子水(电阻率应不小于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

定量分析中常见干扰大致可分为两类:一类是质谱型干扰,主要包括同质异位素、多原子离子、双电荷离子等;另一类是非质谱型干扰,主要包括物理干扰、基体效应、记忆效应等。干扰的消除和校正方法有优化仪器参数、内标校正、干扰方程校正、碰撞反应池技术、稀释校逆、标准加入法等。

7.1.3 有机小分子的定量分析

使用质谱对样品中待分析物进行定量分析时,可以选择选择离子检测、多反应离子监测等模式。分析方法的建立主要包括分析物提取、浓缩、净化等前处理步骤和分析物质荷比确定(对多反应离子监测模式,还需通过扫描子离子确定离子对的质荷比)、电压与气体流量参数优化等仪器参数设置,以及质谱分析、数据处理等步骤。

7.1.4 有机大分子的定量分析

限于质谱检测器动态质量范围的限制,定量分析蛋白等有机大分子时,将其降解后测定一般具有更好的准确性。有机大分子测定一般包括大分子变性、大分子酶解、萃取、降解物脱盐、质谱分析、数据处理等步骤。

7.2 数据分析

7.2.1 一般规定

样品定量分析可以通过标准曲线法、内标法、标准加入法等方法进行测定。按具体样品分析方法的规定,采用标准样品或添加的内标样品,测量选择离子的强度,或在总离子流曲线中,选定对应的峰强度,作出校准曲线,再测未知样品。由校准曲线求出待测成分的含量。

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

7.2.2 标准曲线法

通过配制不少于5个非空白的分析物梯度浓度的标准溶液,按优化方法进样测定,记录色谱图,计算分析物色谱峰的峰面积。以分析物的量为横坐标、分析物色谱峰面积为纵坐标,绘制校准曲线图。在相同条件下进样分析样品溶液,记录色谱图,计算分析物色谱峰面积,并以峰面积从校准曲线计算得分析物的量及样品中分析物的浓度。本方法也称为外标法,外标单点法为该方法在校准曲线横坐标截距较小时的特例。

7.2.3 内标法

通过配制含一定浓度内标物的分析物梯度浓度标准溶液,按优化方法进样测定,并记录色谱图,计算内标物和分析物色谱峰的峰面积。梯度浓度除空白点外,应不少于5个。以分析物浓度和内标物的量之比为横坐标、分析物和内标物色谱峰峰面积之比为纵坐标,绘制校准曲线图。在相同条件下进样分析加入内标物的样品溶液,记录色谱图,计算内标物和分析物色谱峰峰面积,并以分析物和内标物色谱峰峰面积之比从校准曲线计算得分析物和内标物的量之比,再从所加入内标物的量计算分析物的量及样品中分析物的浓度。

7.2.4 标准加入法

使用样品溶液加入不同量分析物标准溶液,配制不少于5份梯度浓度的试样溶液。按优化方法进行测定,记录色谱图,计算分析物色谱峰的峰面积。以添加的分析物的量为横坐标、分析物色谱峰峰面积为纵坐标,绘制校准曲线图,由校准曲线与横坐标的截距,可计算出样品中分析物的浓度。

7.3 结果报告

应提供总离子流图和确定保留时间的质谱图,及校准曲线、相关系数。数据及数据处理应符合定量分析的质控要求。
