气相色谱质谱仪

GCMS-QP2010 Ultra

培训教材__软件操作

（适用于 GCMSsolution 2.7 版本）

岛津企业管理（中国）有限公司

本页空白

目 录

1 启动 GCMS

1.1 打开电源 …… 5

1.2 系统配置 …… 7

1.3 系统启动 ……12

1.4 系统关闭 ……13

2 创建 SCAN 方法文件

2.1 新建方法文件…… 15

2.2 设置自动进样器参数…… 16

2.3 设置 GC 参数 ……17

2.4 设置 MS 参数 ……19

2.5 保存方法文件并下传参数 …… 20

3 检漏调谐

3.1 系统检漏…… 21

3.2 自动调谐…… 23

3.3 查看调谐结果…… 25

4 数据采集(单次进样)

4.1 样品登录…… 26

4.2 进样…… 27

5 定性分析

5.1 谱图操作……29
5.1.1 TIC 和 MIC 的放大……29
5.1.2 质谱图的显示…… 31
5.1.3 背景扣除…… 32
5.1.4 质量色谱图（MC）的显示 …… 33
5.2 谱库检索 …… 35
5.2.1 相似度检索 …… 35
5.2.2 索引检索 …… 39
5.3 注册目标化合物质谱图……41
5.3.1 手动注册 …… 41
5.3.2 自动注册 …… 43
5.4 制作定性报告……46
5.4.1 数据处理 ……46
5.4.2 制作定性报告 ……46

6 定量分析

6.1 质谱图注册和检索 ……52
6.1.1 显示质谱图并扣除背景……52
6.1.2 注册显示的质谱图 …… 55
6.1.3 谱图检索 …… 57
6.2 创建组分表 ……60
6.2.1 设置定量积分参数……60
6.2.2 创建组分表……61
6.2.3 保存组分表至方法文件……69

6.2.3.1 SCAN方式采集（SCAN方法定量） …… 69

6.2.3.2 SIM方式采集（SIM方法定量） ……70

6.2.3.3 SCAN/SIM同时数据采集方式（SCAN/SIM方法定量） ……72

6.3 制作校准曲线

6.3.1 采集标样数据（以SCAN方法定量为例）……74

6.3.1.1 打开方法文件 ……74

6.3.1.2 创建批处理表 ……74

6.3.1.3 运行批处理表 ……77

6.3.2 检查和修正校准曲线……79

6.3.3 修正校准曲线后重新定量未知样品 …… 88

6.3.3.1 使用批处理方式重新计算 ……88

6.3.3.2 使用直接加载方法方式重新计算 ……90

6.4 创建定量报告 ……94

附录Ⅰ 创建文件夹 ……101

附录Ⅱ 自建谱库 ……103

附录Ⅲ 利用向导创建批处理表 ……106

附录Ⅳ 信噪比计算 ……110

附录Ⅴ CI化学电离方法 ……113

附录Ⅵ NCI负化学电离方法 ……128

附录Ⅶ DI直接进样操作……136

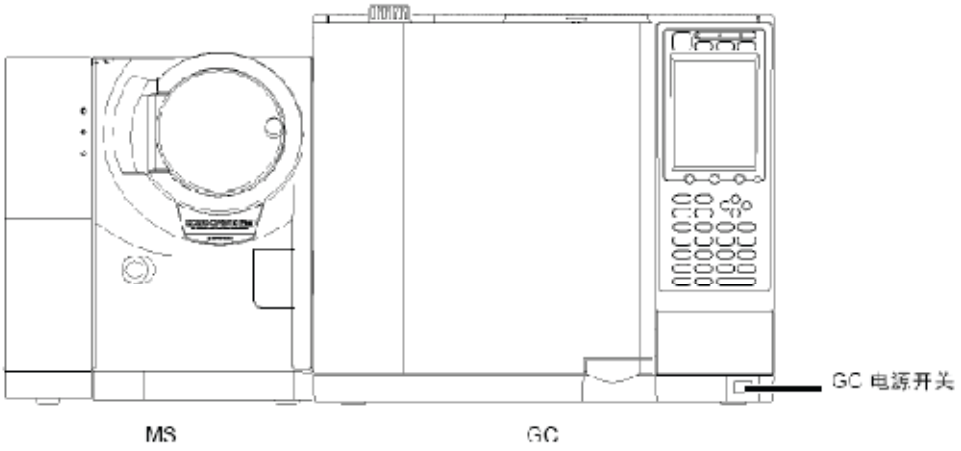
附录Ⅷ GCMS常见问题……142

1. 启动 GCMS

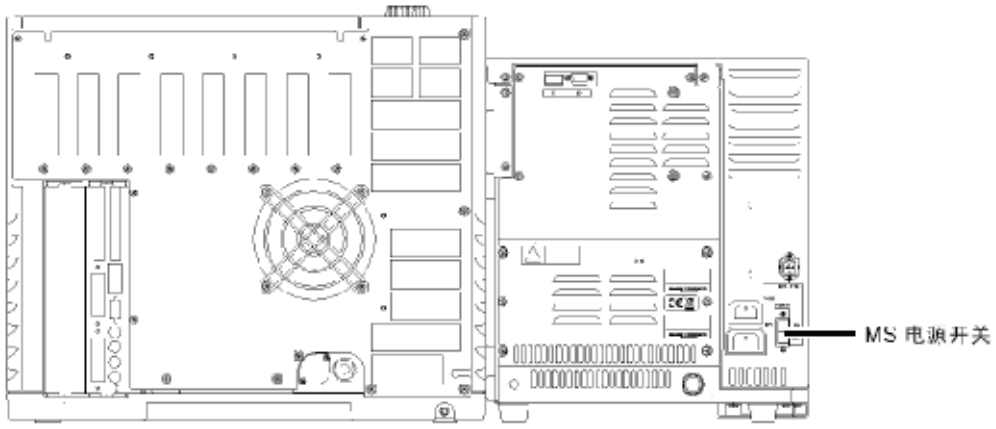
打开 GC/MS 单元和计算机的电源，执行以下步骤启动 GCMSsolution。

1.1 打开电源

1 打开 GC 电源。



2 打开 MS 电源。



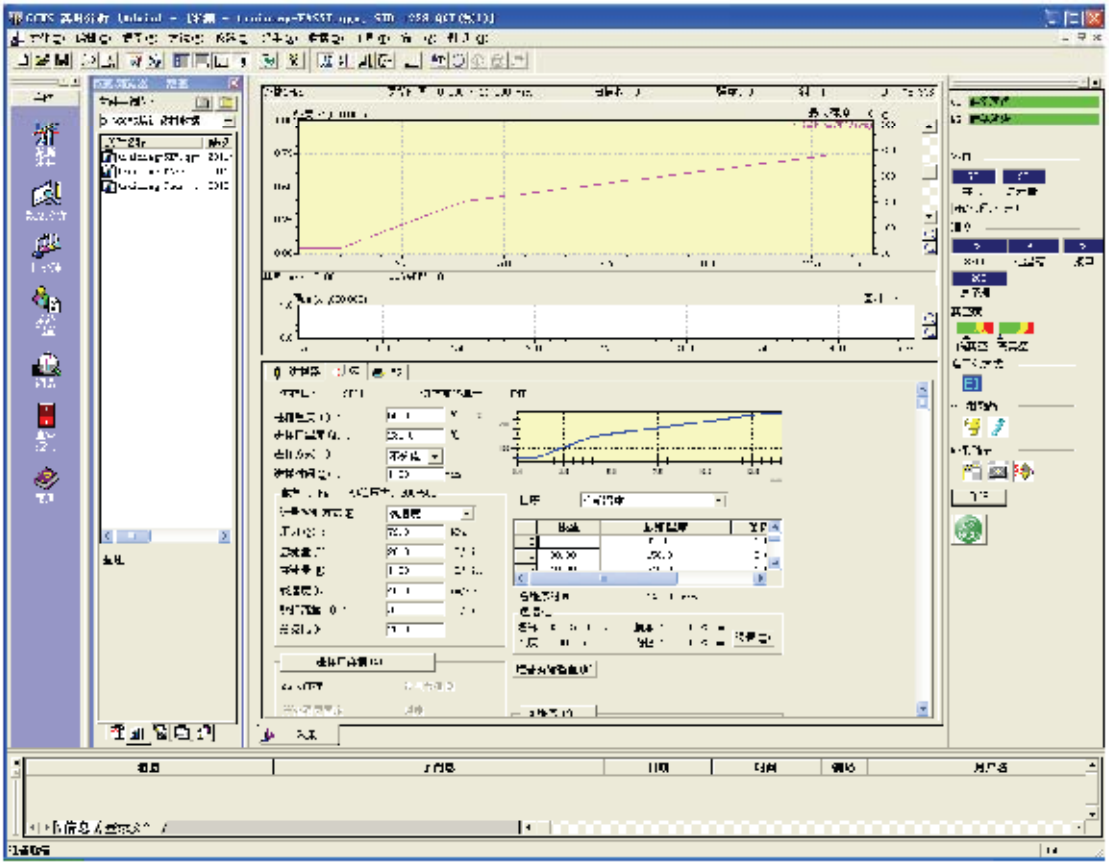
3 打开计算机、打印机和显示器的电源。

4 双击

(GCMS 实时分析)图标。

【GCMS 实时分析】 程序启动。

5 单击【确定】按钮，【实时分析】界面打开。



1.2 系统配置

依据以下步骤，检查并设置用于分析的组件。

1.2.1 设置用于分析的组件

1 单击【实时分析】助手栏中的【系统配置】图标，【系统配置】 窗口打开。

2 检查设置过的【用于分析的组件】。

如果用于分析的组件没有设置，则须：

1）在【可用的组件】中选择要使用的组件。

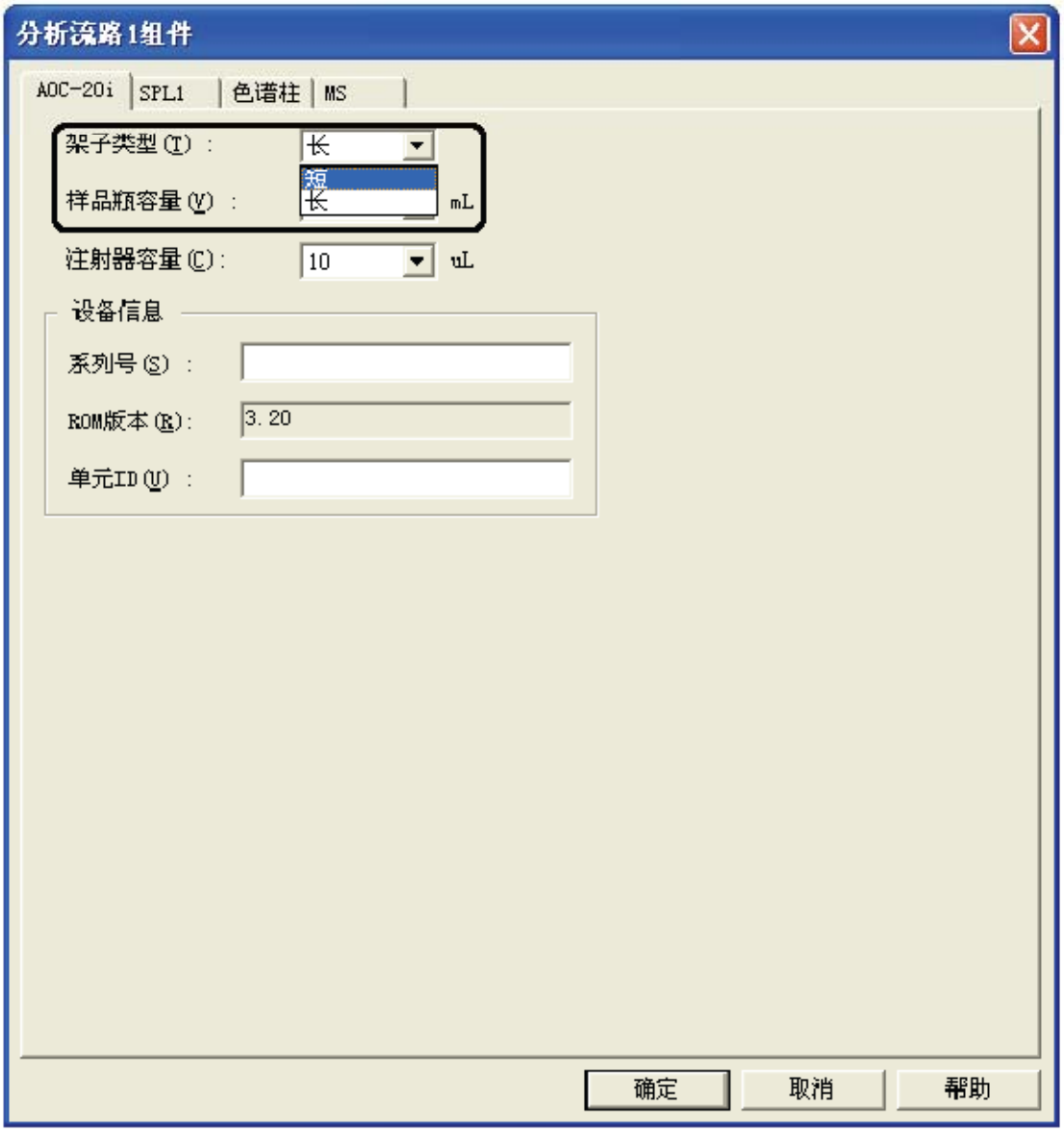
2）单击 ，在【已用于分析的组件】中注册该组件。

1.2.2 分析流路组件的属性设置

1 自动进样器的属性设置

双击【已用于分析的组件】中

图标，【分析流路 1 组件】窗口打开。



在【架子类型】中，根据实际配置选择【短】(6 位样品支架)或【长】(12 位样品支架)。单击【确定】。

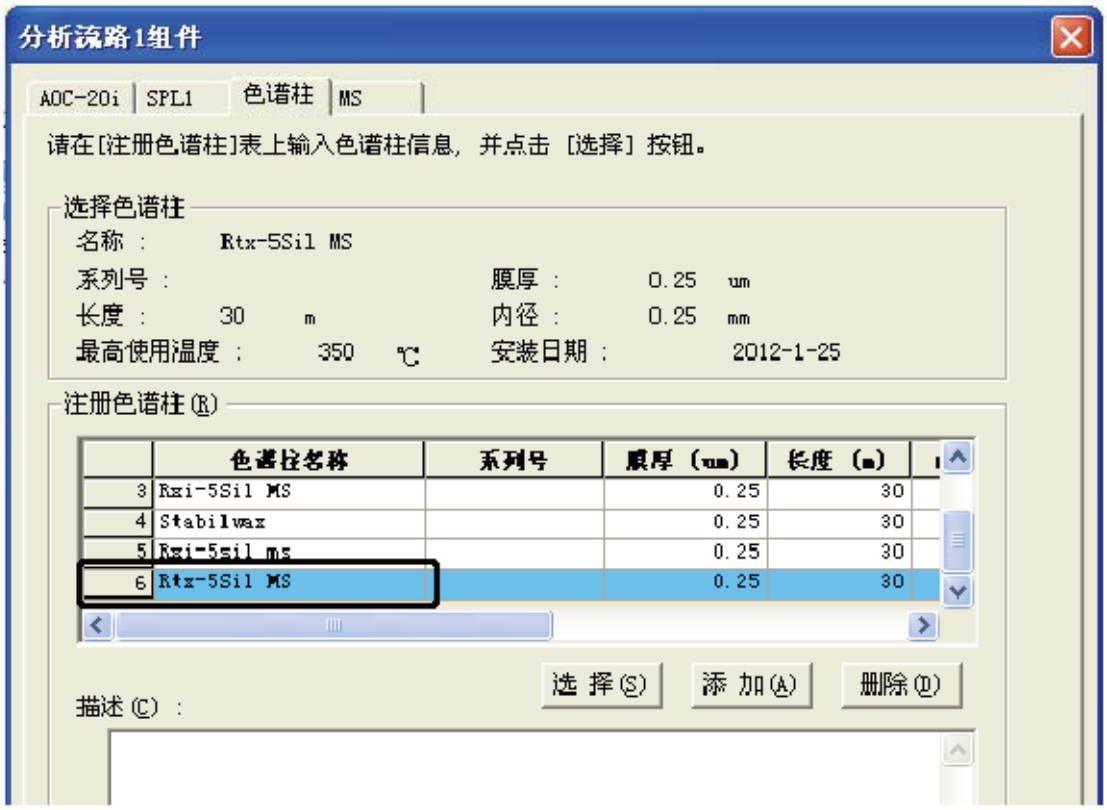
1.2.3 色谱柱的属性设置

如果连接到仪器的色谱柱的信息与所设置的色谱柱信息不一致，分析结果可能会受负面影响。连接到另外一个柱时，务必更改此设置。

1. 双击【已用于分析的组件】中 色谱柱 图标，【分析流路 1 组件】窗口打开。

如果【注册色谱柱】中显示有要使用的柱，则：

① 在【注册色谱柱】表中单击要使用的柱的名称。



② 单击【选择】。

【注册色谱柱】下显示柱信息。

如果要使用的柱没有注册，则须：

① 单击【添加】，添加一行。

② 在新行中输入色谱柱信息。

@ **注：“最高使用温度”通常作为分析的上限。**

2. 单击【确定】按钮，返回【系统配置】窗口。

1.2.4 启用用于分析的组件

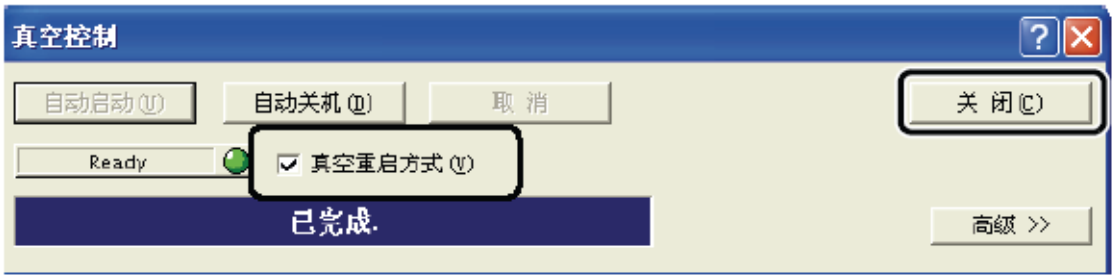
单击【设置】，系统配置信息被传输到仪器中。

1.3 系统启动

1 单击【实时分析】助手栏中的【真空控制】图标。【真空控制】窗口打开。

2 单击【自动启动】。真空系统启动。

3 显示“已完成”时，单击【关闭】。



注：建议不选择【真空重启方式】，否则仪器突然断电而又马上来电时容易损坏涡轮分子泵。

1.4 系统关闭

1.4.1 系统关机

1 单击【实时分析】助手栏中的【真空控制】图标。【真空控制】窗口打开。

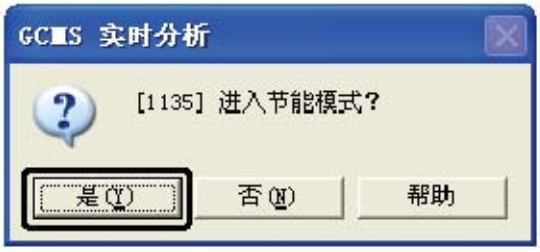
2 单击【自动关机】。仪器开始降温，温度降至120℃后真空系统关闭。

1.4.2 节能模式

节能模式是指在待机分析期间，将仪器各部分温度降低，载气流量减小，但真空系统处于运行状态，以便之后需要分析样品时只需将温度和流量等恢复后可以快速分析。

1 单击仪器监视器中的【节能模式】图标。

2 在弹出窗口中点击【是】，将仪器切换到节能模式。



3 在节能模式中，系统会弹出【节能模式】窗口。

单击窗口中的【解除】即可退出节能模式。退出节能模式时，系统将被还原成进入节能模式前的状态。

2 创建 SCAN 方法文件

依据以下步骤，设置仪器(如自动进样器、GC、MS)参数和谱库检索参数。

以本次农药残留演示实验为例，设置仪器参数如下（以下描述中没有涉及的参数，使用缺省值）：

柱温程序： 60℃(1min)_30℃/min_150℃_10℃/min_240℃(1min)

进样口温度： 280℃

进样方式： 不分流进样，1min

柱流量： 1.2mL/min，**恒线速度方式**

高压进样： 250Kpa，1min

离子源温度： 200℃

接口温度： 280℃

检测器电压： 调谐电压+0.1Kv

溶剂延迟时间： 4min

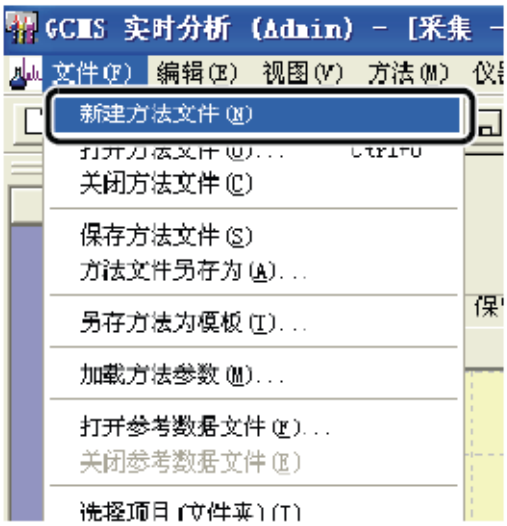
开始时间： 5min　　**结束时间：** 14min

质量范围： 45~450 amu

2.1 新建方法文件

1 单击【实时分析】助手栏中的【数据采集】图标。【采集】窗口打开。

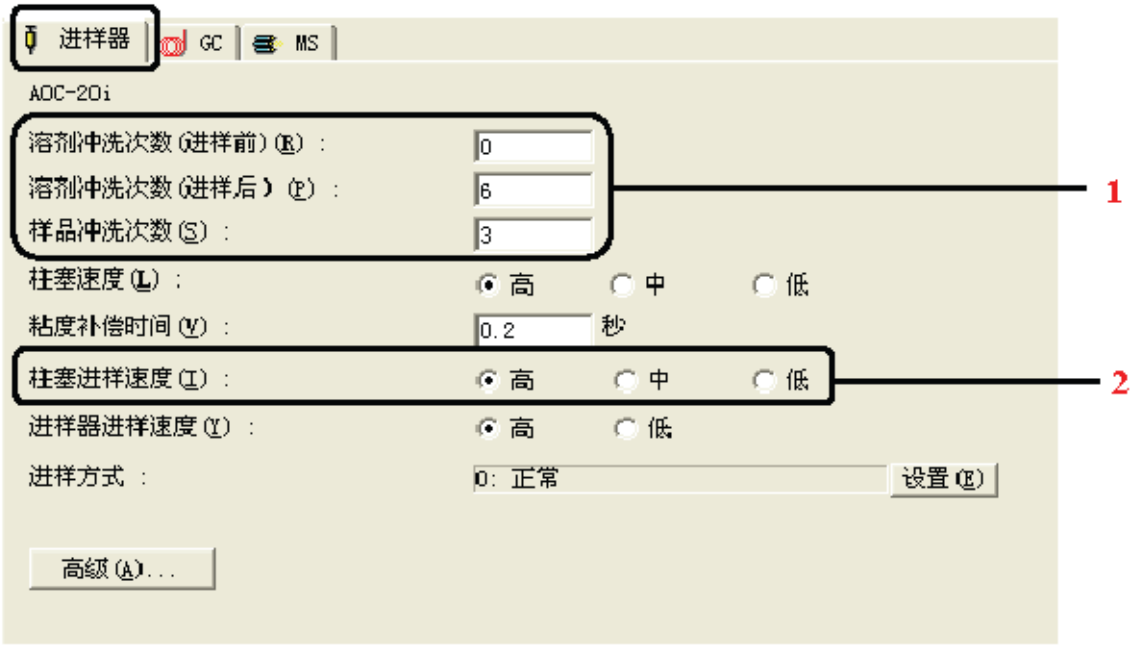
2 单击【文件】菜单中的【新建方法文件】。



3 单击【采集】助手栏中的【方法细节】图标。【仪器参数】窗口打开。

2.2 设置自动进样器参数

单击【进样器】标签，设置分析条件。

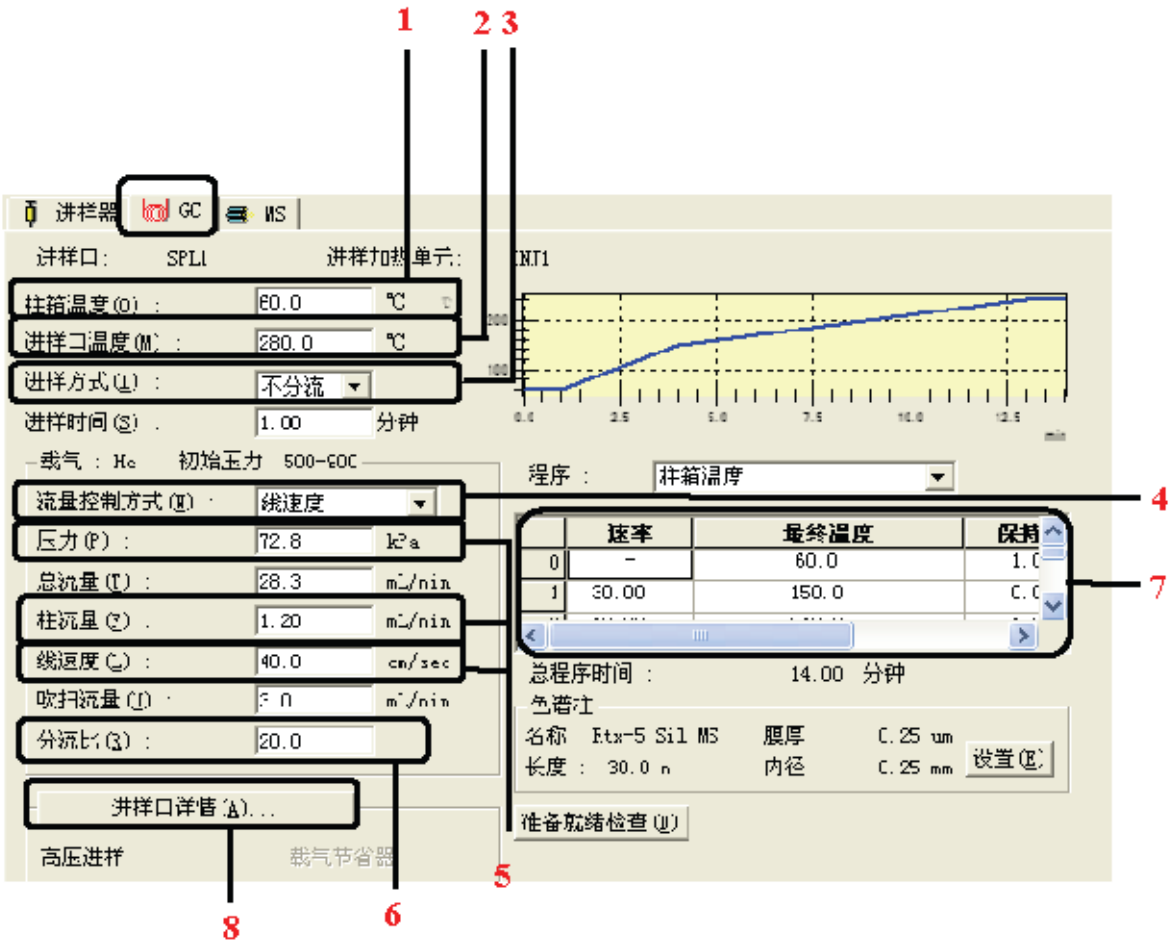


1）输入适于样品状态的清洗次数。

2）【柱塞进样速度】设置为【高速】。

2.3 设置 GC 参数

单击【GC】标签，设置分析条件。



1）输入柱温箱的初始温度。

2）依据目标组分的沸点，输入进样口温度。

3）选择【分流】或【不分流】。

参考

设置进样方式

- 分流：如果注入的样品浓度高，选择这个方式(注入的样品量：10 到 100ng 或更多)。
- 不分流：如果注入的样品浓度低，选择这个方式(注入的样品量：小于 10 ng)。

4） 选择【压力】或【线速度】。压力表示恒压方式，线速度表示恒线速度方式。

5） 参照下面的“载气的典型压力设置”，输入压力。或设置线速度。

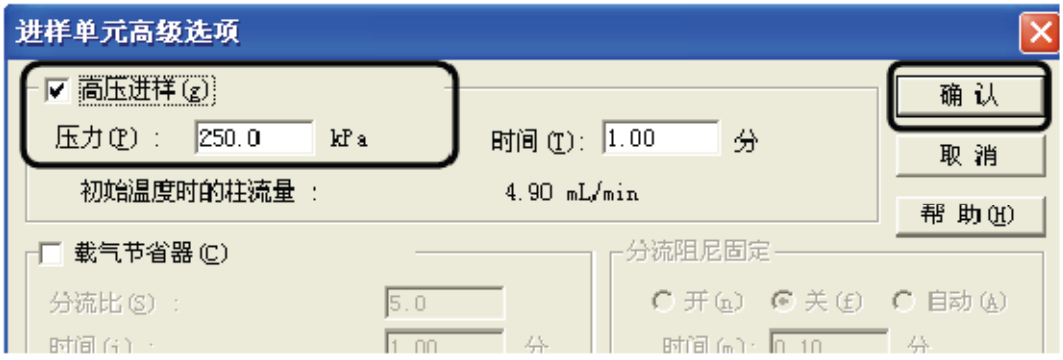
载气的典型压力设置

小口径毛细管柱 (I.D. 0.25 mm)		大口径毛细管柱 (I.D. 0.32 mm)	
30 m	60 m	30 m	60 m
75 到 150 kPa	100 到 250 kPa	30 到 50 kPa	50 到 100 kPa

6） 如果选择“分流”作为进样模式，输入分流比。如果选择“不分流”，可以输入一个小的分流比，也可以输入“-1”(总流量保持不变，分流流量自动分配，为载气总流量减去隔垫吹扫流量和柱流量)。

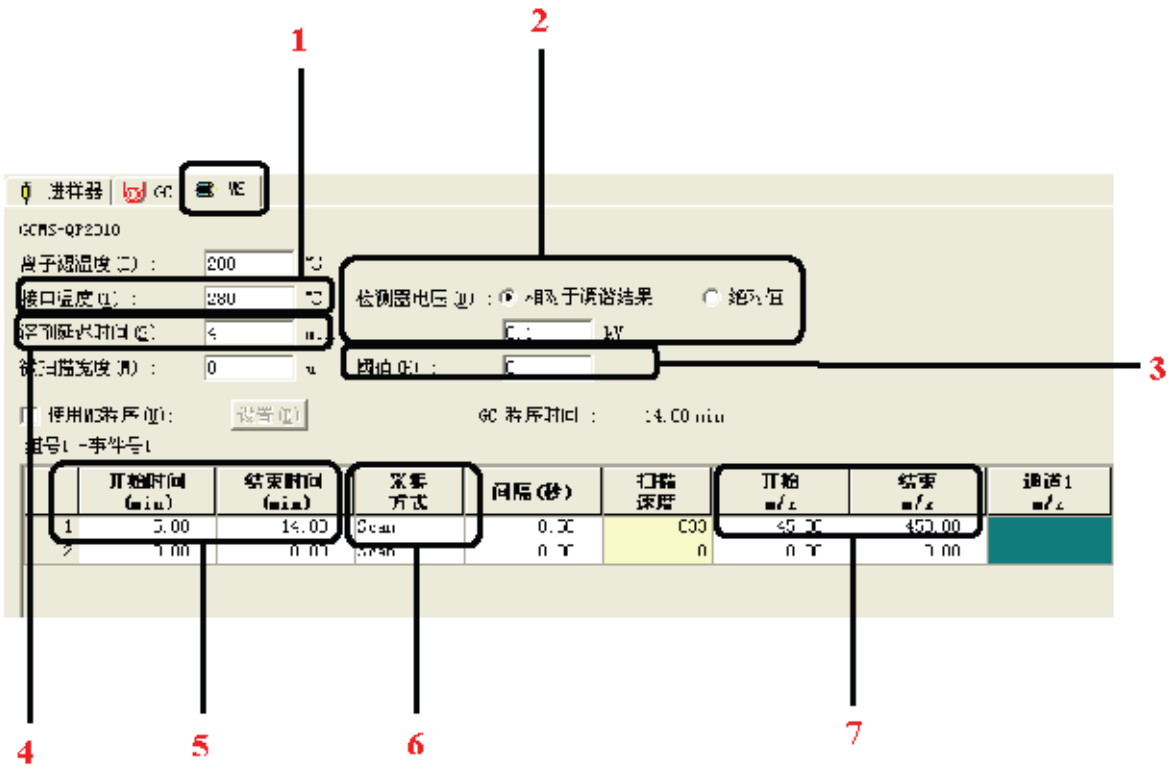
7） 设置柱温程序。

8） 单击【进样口详情】，设置高压进样参数。



2.4 设置MS参数

单击【MS】标签，设置分析条件。



1）输入【接口温度】。

2）单击【相对于调谐结果】。如果峰强度小，输入0.1~0.3。

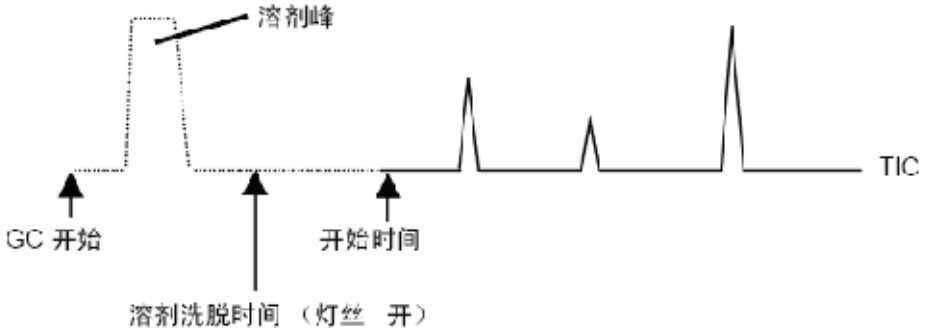
也可以单击【绝对值】。输入一个绝对电压值。

3）阈值，输入“0”。

4）溶剂延迟时间，即为灯丝开启时间，一般取为溶剂完全出峰后的时间。

5）输入测定目标组分的【开始时间】和【结束时间】。

开始时间应比溶剂延迟时间大0.5分钟。开始时间与溶剂延迟时间的关系

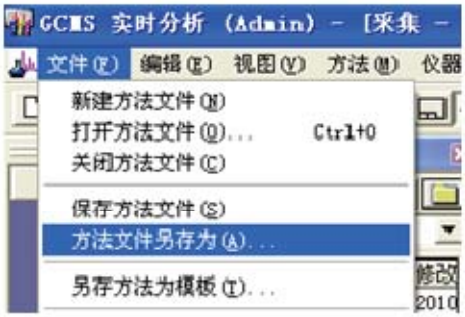


6）选择【Scan】。

7）输入采集离子的质量范围。

2.5 保存方法文件并下传参数

1 单击【方法文件另存为】。



2 在【文件名】中输入方法名称(Training-Scan)，单击【保存】。

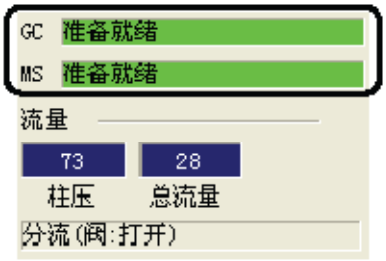
3 单击【采集】中的【下载初始参数】，将设置的方法参数传输到仪器中。

3 检漏调谐

3.1 系统检漏

1 启动真空系统后，等待 2~3 小时。

2 如果柱温、进样口等温度还未升温，则打开方法文件，单击【采集】中的【下载初始参数】，方法参数传输至仪器并开始升温，等待至【GC:准备就绪】和【MS:准备就绪】。



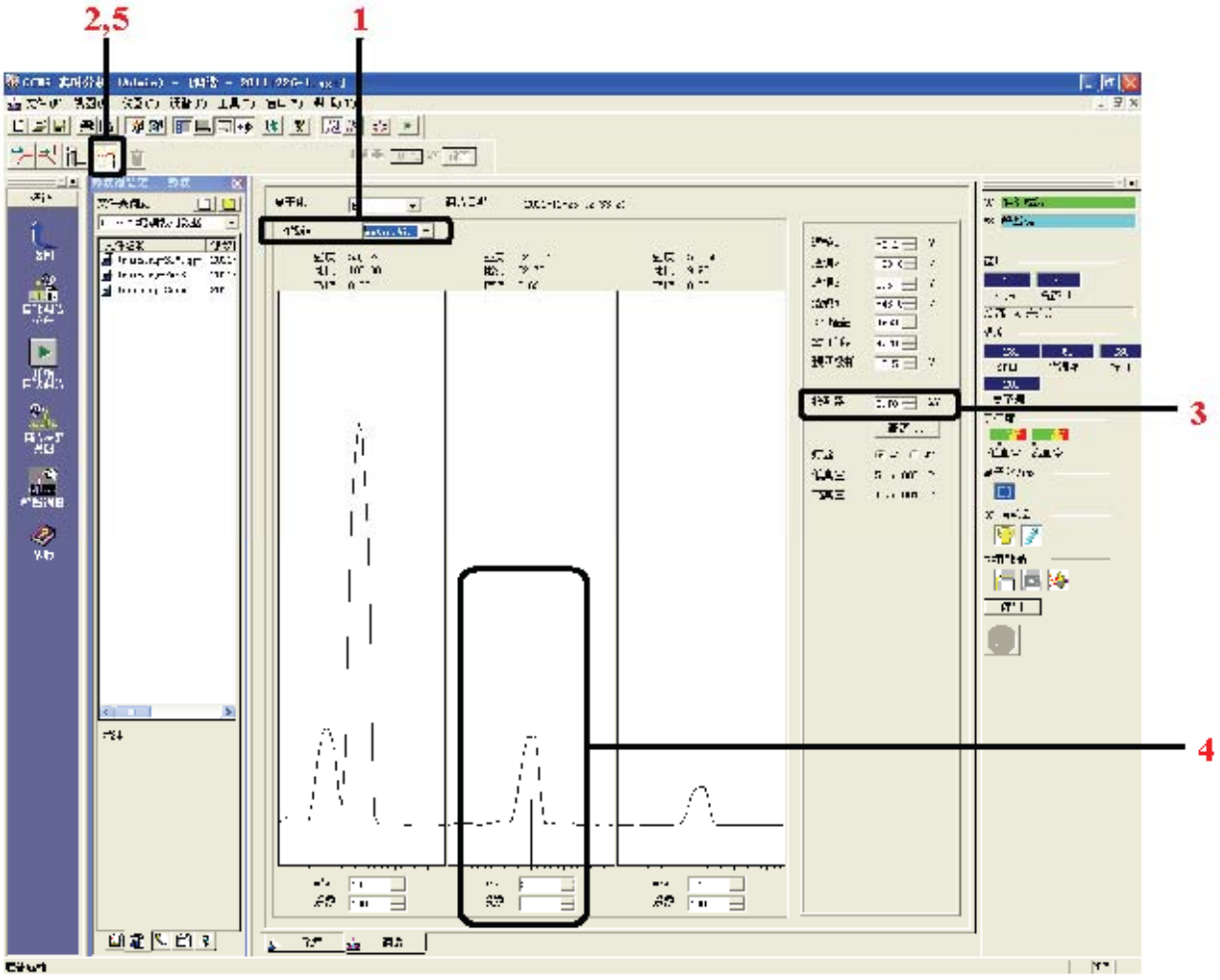
3 单击【实时分析】助手栏中的【调谐】图标。

【调谐】窗口打开。

4 单击【调谐】助手栏中的【峰监测窗】图标。

【峰监测】窗口打开。

5 检查泄漏。



1）在【监视组】列表中，单击【水，空气】

2）单击 (灯丝开/关)，打开灯丝。

3）改变检测器电压，使 m/z 18 (水)的峰高到显示窗口的 1/2 处。

4）比较 m/z 18 (水)的峰高与 m/z 28 (氮气)的峰高。

检查 m/z 28 (氮气)的峰高是否为 m/z 18 (水)的峰高的两倍以下。

5）单击 (灯丝开/关)，关闭灯丝。

参考

如果 m/z 28 (氮气)的峰高是 m/z 18 (水)的峰高的两倍以上，就有可能发生空气泄漏。使用石油醚查找气体泄漏的位置。

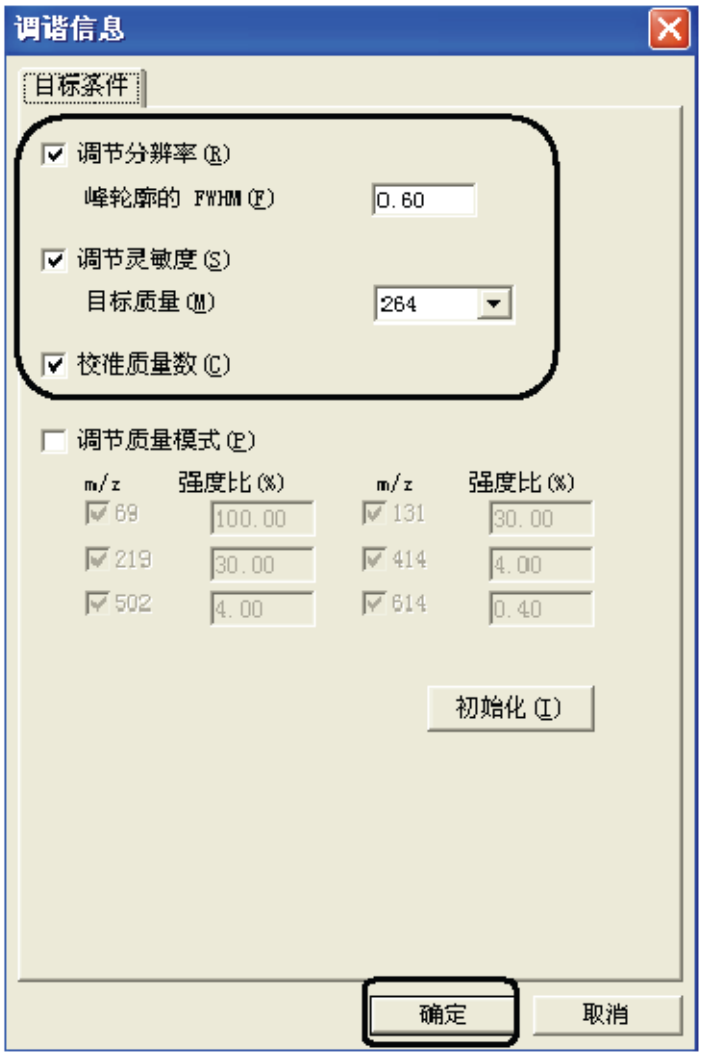
使用石油醚查找气体泄漏的位置时：先将 m/z 32 改成 m/z 43，然后使用石油醚在怀疑漏气的部位检查，如果有漏气，则 m/z 43 的峰会增大。

3.2 自动调谐

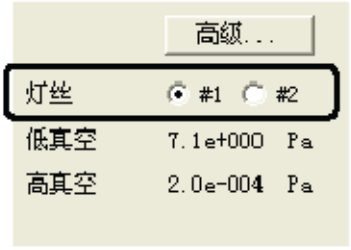
1 单击【实时分析】助手栏中的【调谐】图标。

2 单击【调谐】助手栏中的【自动调谐条件】图标。

3 【调谐信息】窗口打开，将相关条件如下所示设置后，单击【确定】。



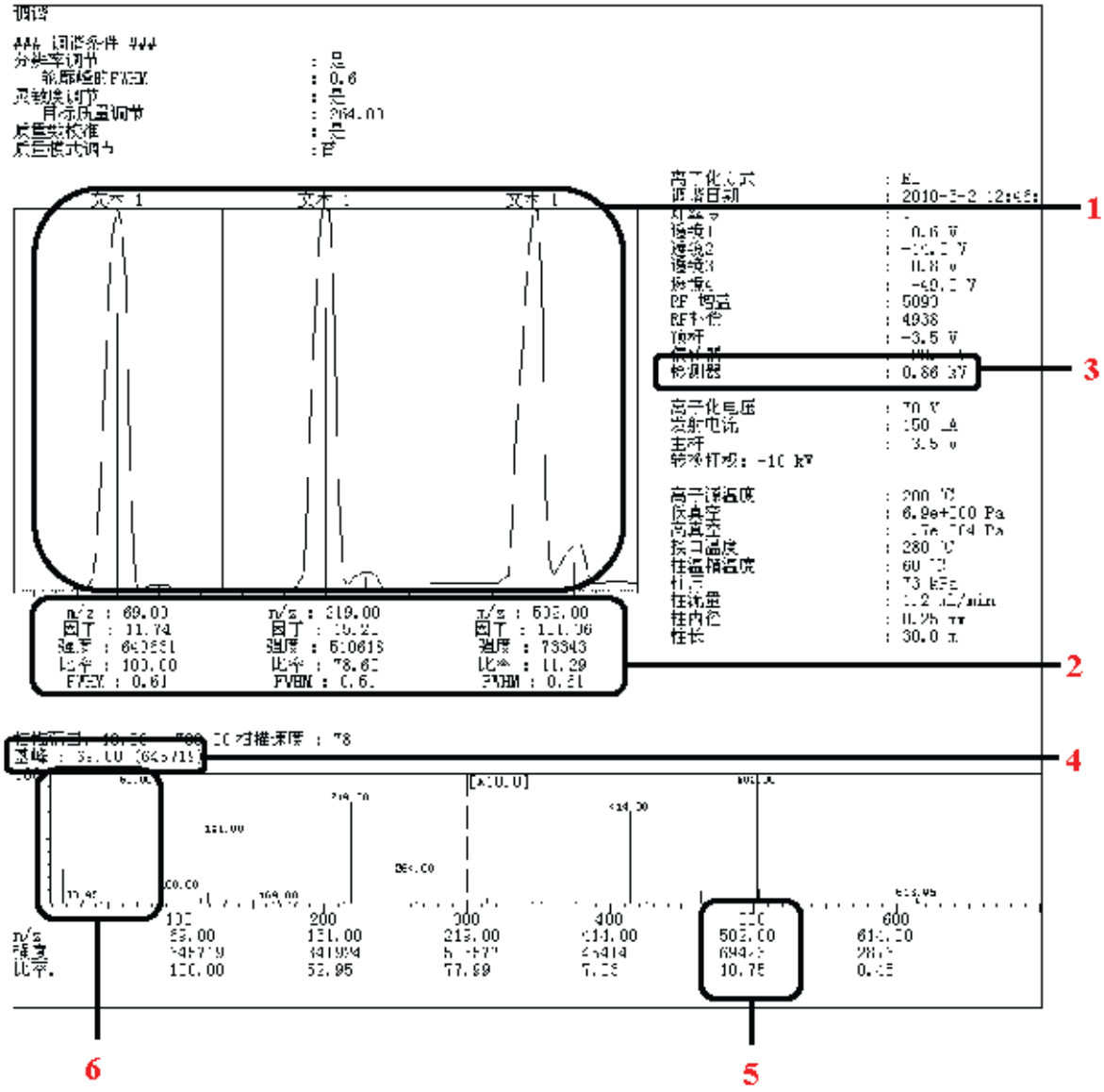
4 选择要使用的灯丝。



5 单击【调谐】助手栏中的【开始自动调谐】图标。

6 调谐完成后，单击【另存调谐文件】，输入调谐文件名，单击【保存】。

3.3 查看调谐结果



1） 检查峰形是否有明显的分叉，峰形是否对称。

2） 检查 FWHM(半高峰宽)值是否在 0.6±0.1 范围内。

3） 检查检测器电压是否超过 1.5 kV。

4） 检查基峰值是否是 18 或 69。

5） 检查 m/z 502 的相对强度比率是否大于为 2%。

6） 检查 m/z 69 的峰强度是否至少是 m/z 28 峰强度的两倍。

4 数据采集(单次进样)

使用自动进样器或手动进样逐个登录和分析样品时，使用单次进样。

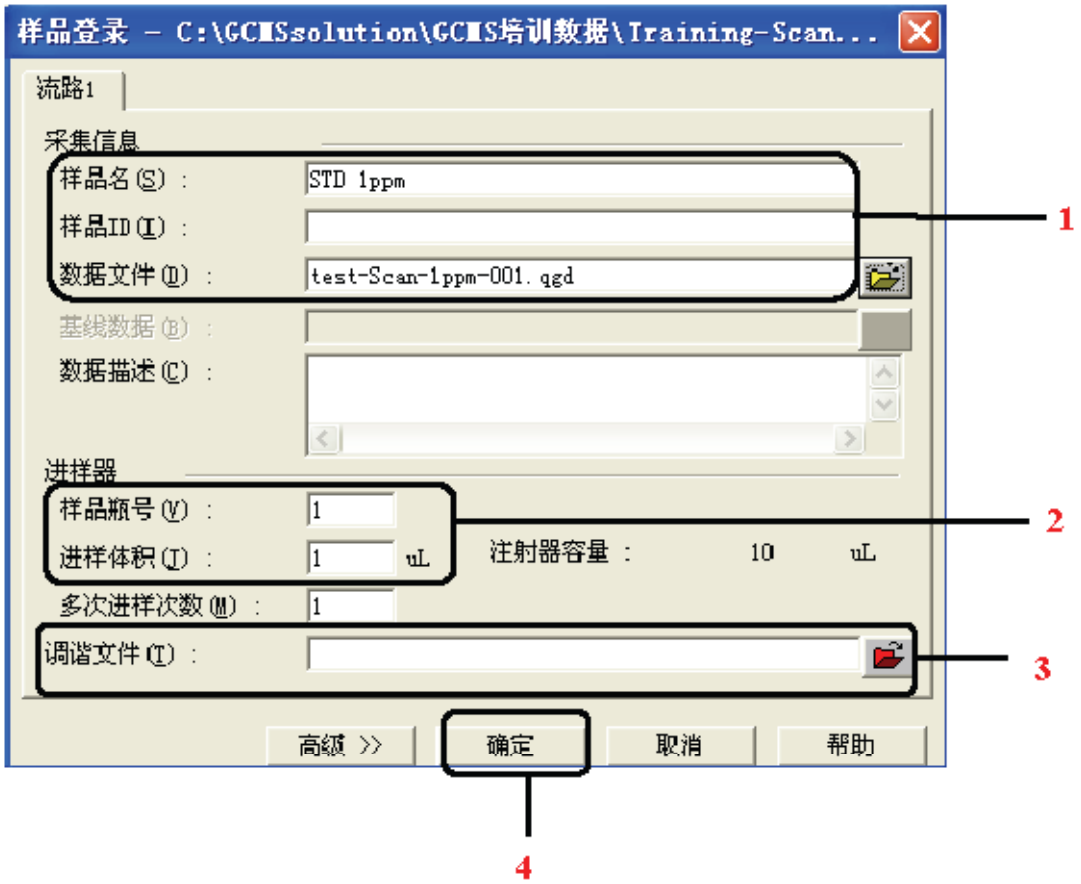
以农残演示实验为例，三组标样浓度为 0.5ppm、1.0ppm 和 5.0ppm，通常先注入中间浓度即 1.0ppm 的标样以检查方法参数是否合适，并以此数据为基础进行后续的定性和定量分析。

1 单击【实时分析】助手栏中的【数据采集】图标。

2 单击【菜单栏】中的【打开方法文件】，打开 Training-Scan.qgm 方法文件并下传参数。

4.1 样品登录

单击【采集】助手栏中的【样品登录】图标。【样品登录】窗口打开。



1）输入【样品名】和【数据文件】。

2）使用自动进样器时，输入放置样品的【样品瓶号】和【进样体积】。

3）未指定调谐文件（调谐文件留空白）时，表示使用当前打开的调谐文件。

4）单击【确定】。

4.2 进样

1 单击【采集】助手栏中的【待机】图标。

在 GC 和 MS 准备就绪（Ready）时，【开始】图标变绿。

2 使用自动进样器时，放置样品，然后单击【开始】图标。

如果没有自动进样器，则手动进样后按 GC 主机上的【START】按钮。

参考

要在停止时间前强制停止数据采集，单击【采集】助手栏中的 (停止) 图标，但 GC 程序仍然执行，要停止 GC 程序，按 GC 主机上的【STOP】按钮。

5 定性分析

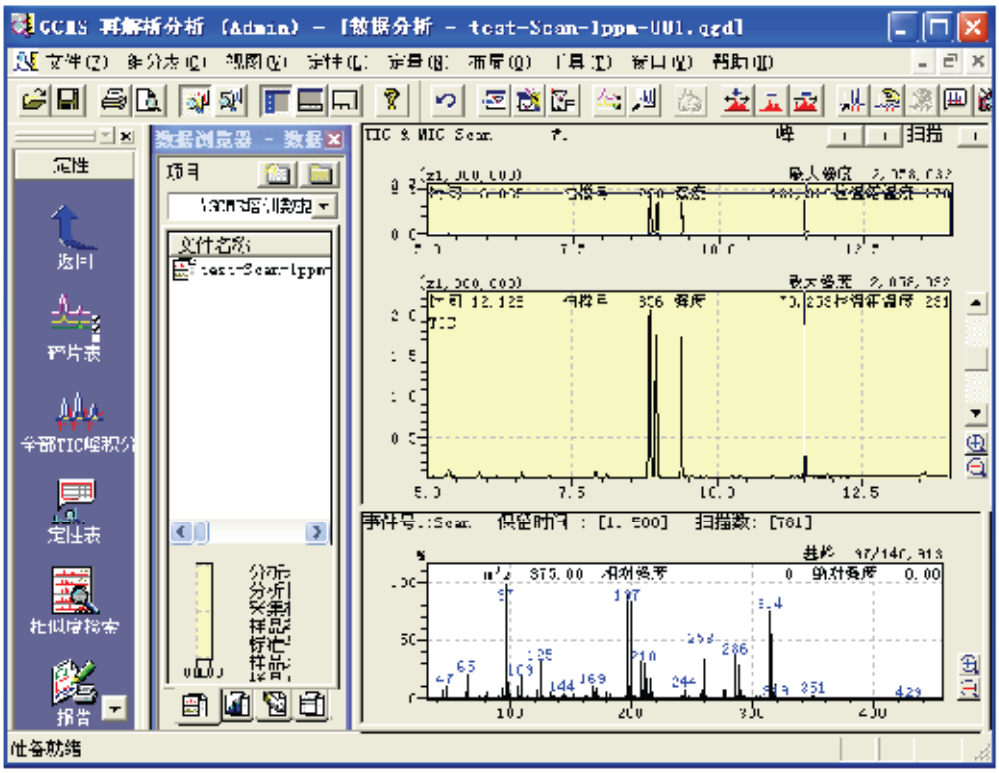
用 SCAN 方式测定的数据进行质谱操作和谱库检索等数据处理。

1 单击桌面上【GCMS Postrun Analysis】,进入 GCMS 再解析窗口

2 分析登录的界面,单击【确定】进入后处理窗口。

3 单击助手栏中的【定性】。

4 打开要处理的数据文件 test-Scan-1ppm-001.qgd。



5.1 谱图操作

4 种基本数据处理操作

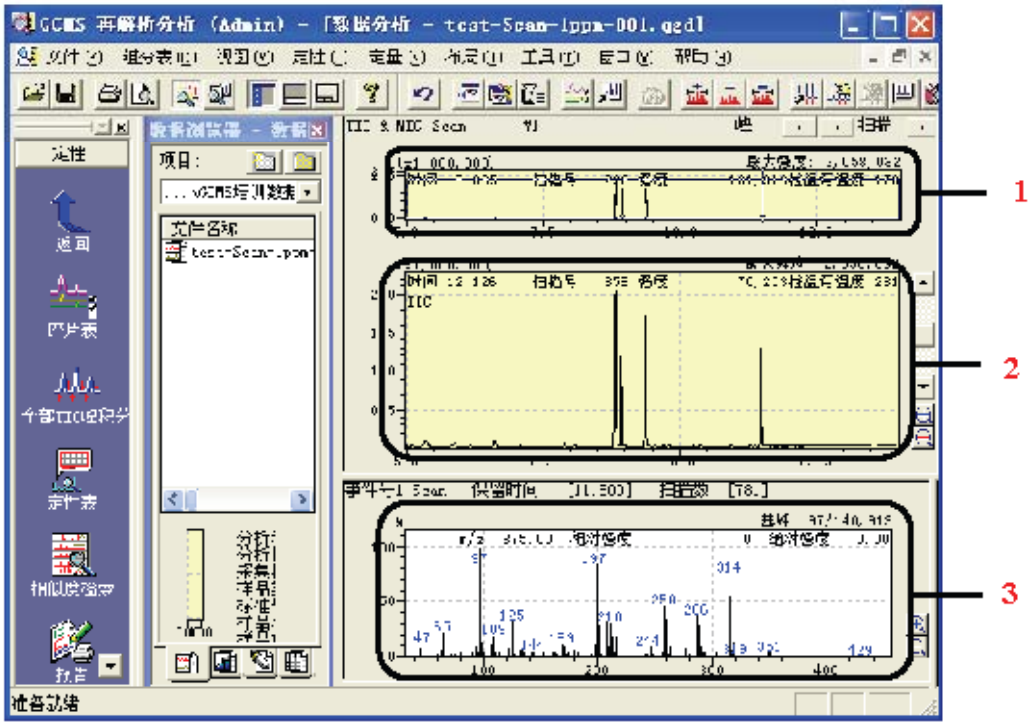
1） TIC 和 MIC 的放大

2）质谱图的显示和

3）背景扣除

4）质量色谱图(MC)的显示

5.1.1 TIC 和 MIC 的放大



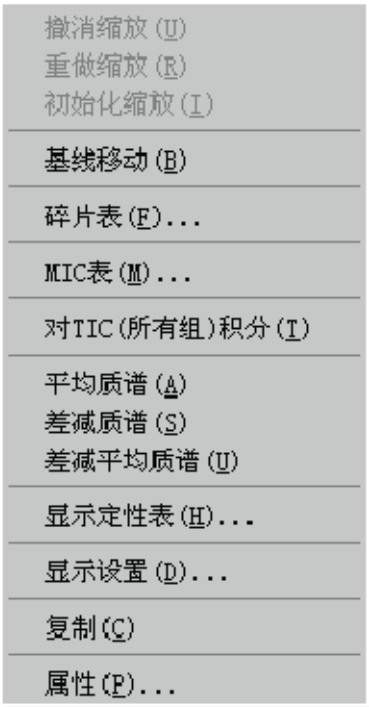
1）全图，显示完整 TIC 图，SIM 数据时，全图上显示所有组的 TIC

2）扩展图，显示放大的 TIC 图、MIC 图和选择的质量色谱图，SIM 数据时仅显示选定组的 TIC 图。

3）质谱图，显示当前峰位线处的质谱图。

参考

扩展图上单击鼠标右键时显示菜单

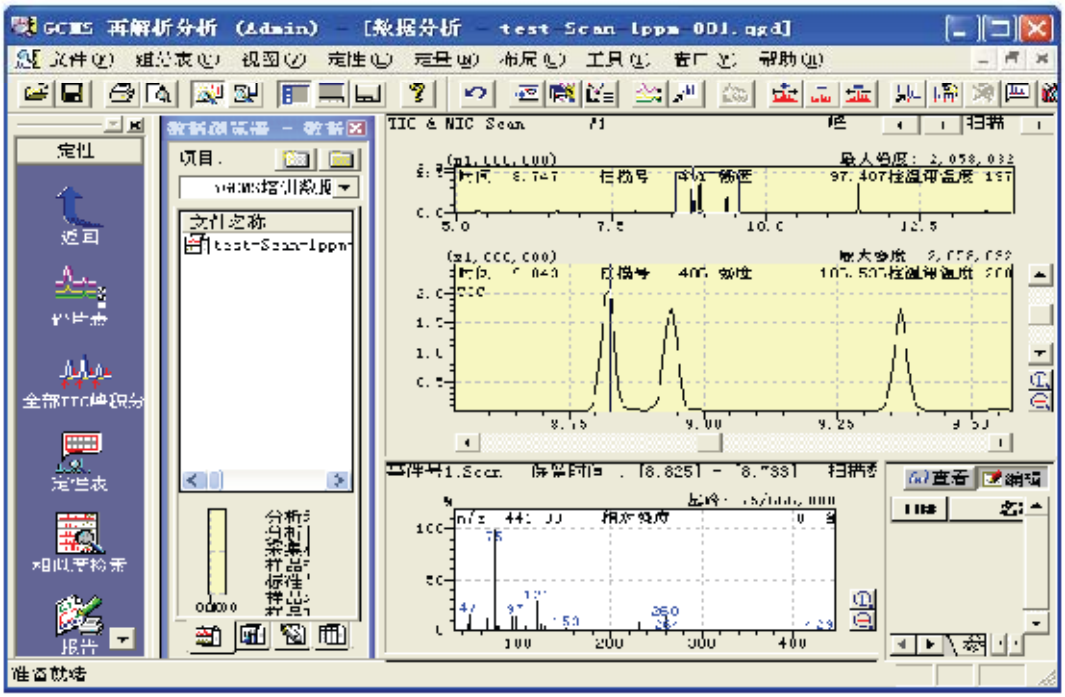


撤消缩放（U）	上一次放大操作返回
重做缩放（R）	重新放大操作
初始化缩放（I）	画面成为未进行放大操作时的状态
基线移动（B）	显示色谱图的基线位移
碎片表（F）	显示谱图的碎片信息可以选择显示 TIC 还是显示 MIC，还可以显示 MC 的质量数和倍数
MIC 表（M）	设置 MIC 显示时的质量数范围
对 TIC（所有组）积分（T）	显示定性参数窗口
平均质谱（A）	进行色谱图画面上拖动的时间范围的质谱平均处理
差减质谱（S）	用在色谱图画面上的双击，将其保留时间的质谱作为背景谱图进行减算处理
差减平均质谱（U）	色谱图画面上拖动的时间范围的质谱平均后，从显示的质谱中减算
显示定性表（H）	显示每个质量数的峰检测结果
显示设置（D）	选择色谱视图显示设置， 这部分包括 TIC 窗口和样品信息窗口， 当显示全部色谱时，可以指定全部

	色谱和放大色谱之间的高度比
复制（C）	复制色谱图图象
属性（P）	显示色谱图描绘画面的特性，可设置色谱峰峰顶注解信息

5.1.2 质谱图的显示

移动光标到色谱图上峰顶点并双击，即可显示此处的质谱图。

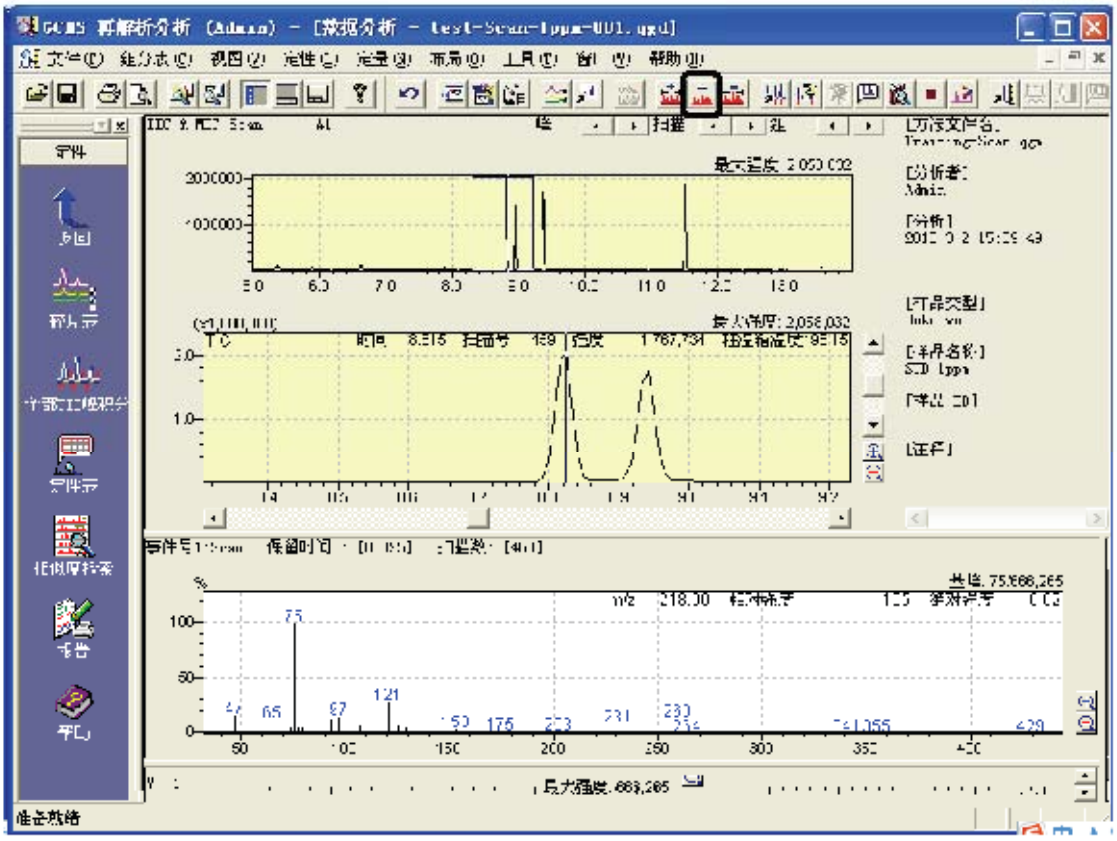


参考

在质谱图上质量数峰显示为红色时，表示该质量数强度超出检测器的动态量程，即检测器饱和。相似度检索时，出现红色峰的质谱图不会给出好的谱库匹配。

5.1.3 背景扣除

1 显示峰的质谱。

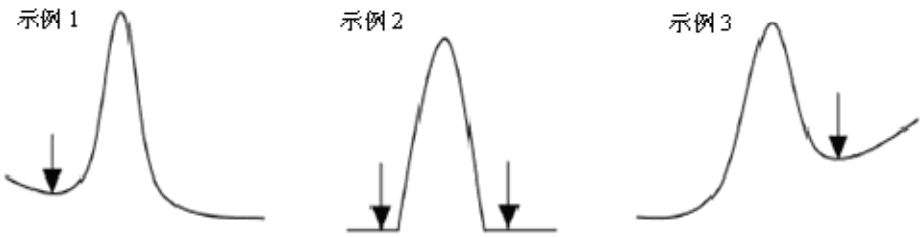


2 单击工具栏中 “差减质谱”图标，或右键单击扩展图，在右键菜单中选择【差减质谱】。

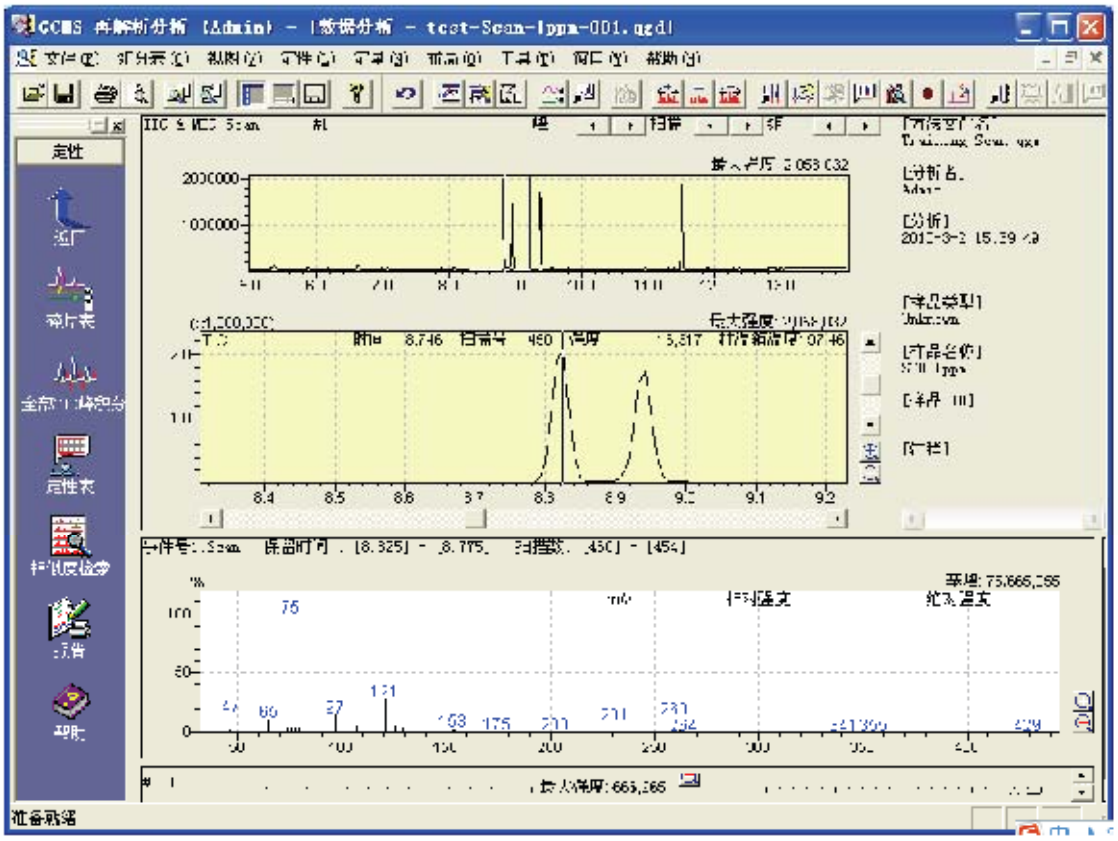
3 双击色谱图上的背景位置扣除质谱背景。

参考背景处理位置

注：以下类型的峰，以箭头所指的位置作为背景可以得到清晰质谱图。

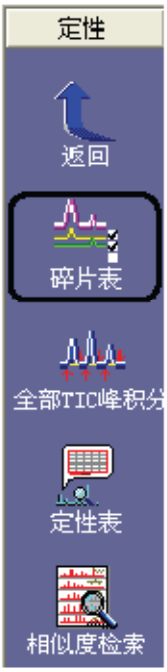


4 显示已扣除背景质谱。



5.1.4 质量色谱图（MC）的显示

1 单击助手栏的【碎片表】



2 输入 MC 表中的 m/z、放大因子、选择【基线移动】

3、单击【确定】时，在扩展图中显示相应质量色谱图。

5.2 谱库检索

谱库检索有两种

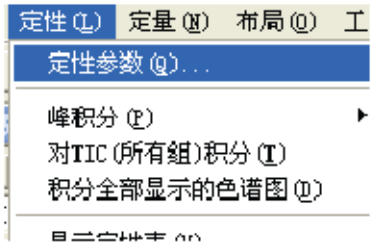
1）相似度检索：将未知化合物质谱图与谱库中标准质谱图进行对比，比较两者的相似性。

2）索引检索：从标准谱库中搜索目标化合物的质谱图。

5.2.1 相似度检索

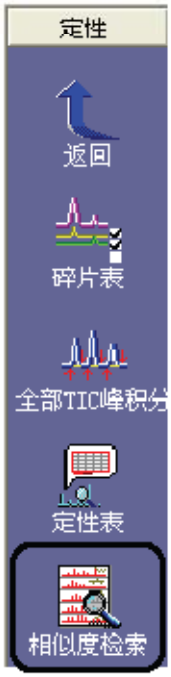
1 显示要检索的质谱图（背景已扣除）。

2 单击【定性】菜单中【定性参数】，单击【相似度检索】标签设置检索参数

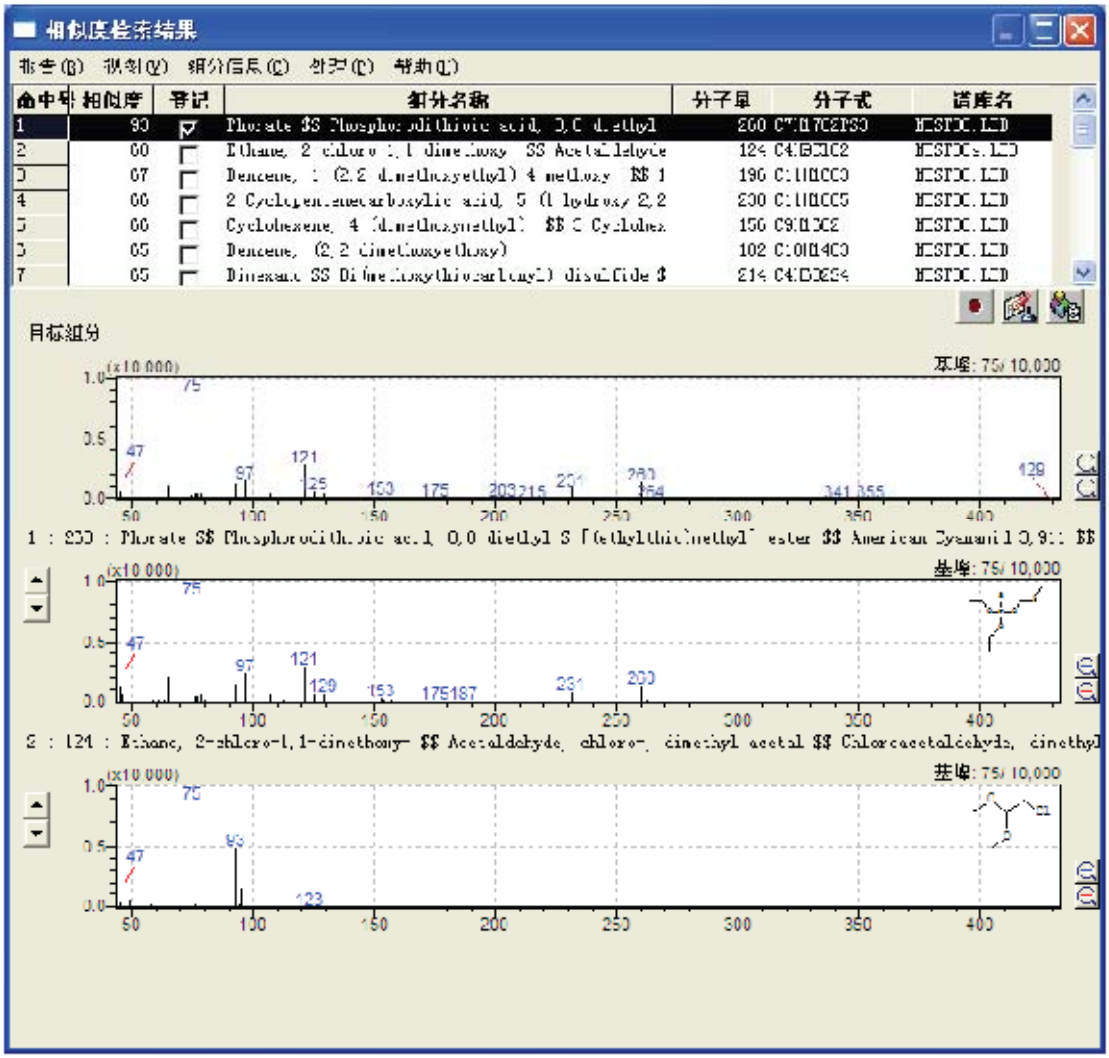


3 单击 ... 按钮，选择谱库文件，【检索深度】选择“1”，单击【确定】

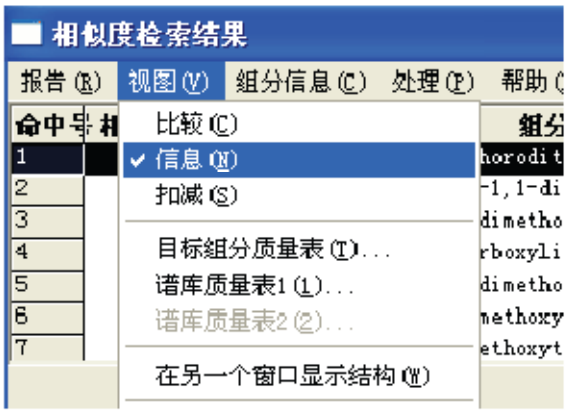
4 单击助手栏中【相似度检索】。

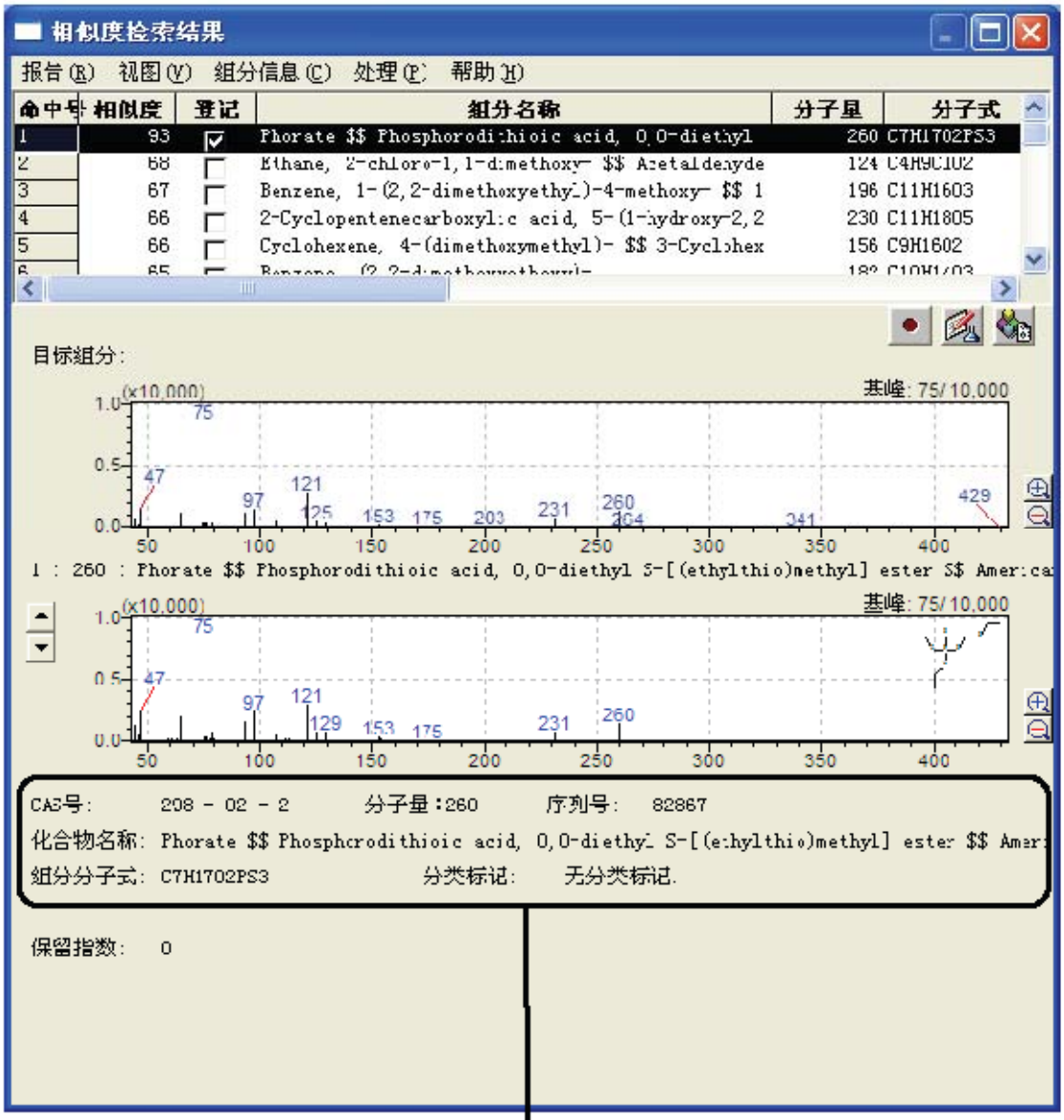


5 显示检索结果。



6 单击【视图】菜单栏中【信息】，显示组分信息.




相似度检索结果
报告(R) 视图(V) 组分信息(C) 处理(P) 帮助(H)
命中号 相似度 登记 组分名称 分子量 分子式
1 93 Phorate $$ Phosphorodithioic acid, O,O-diethyl 260 C7H17O2PS3
2 68 Ethane, 2-chloro-1,1-dimethoxy- $$ Acetaldehyde 124 C4H9ClO2
3 67 Benzene, 1-(2,2-dimethoxyethyl)-4-methoxy- $$ 1 196 C11H16O3
4 66 2-Cyclopentenecarboxylic acid, 5-(1-hydroxy-2,2 230 C11H18O5
5 66 Cyclohexene, 4-(dimethoxymethyl)- $$ 3-Cyclohex 156 C9H16O2
目标组分:
基峰: 75/10.000
1 : 260 : Phorate $$ Phosphorodithioic acid, O,O-diethyl S-[(ethylthio)methyl] ester $$ Amer:ca
CAS号: 298-02-2 分子量:260 序列号: 82867
化合物名称: Phorate $$ Phosphorodithioic acid, O,O-diethyl S-[(ethylthio)methyl] ester $$ Amer
组分分子式: C7H17O2PS3 分类标记: 无分类标记.
保留指数: 0

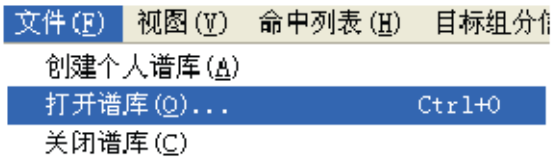
组分信息

5.2.2 索引检索

索引检索是为了预先从标准谱库中搜索目标组分以得知组分的质谱图、特征离子等信息。

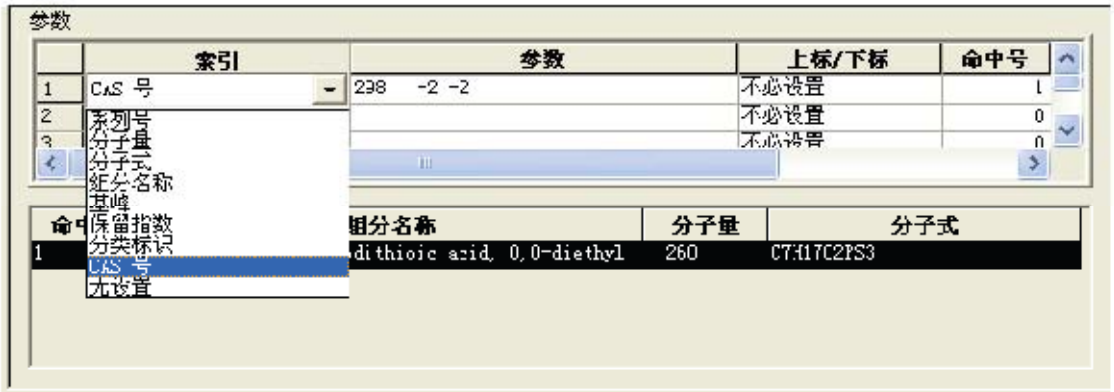
1 单击助手栏中【谱库编辑器】或【定性】菜单栏中【索引检索】。

2 单击【文件】菜单栏中【打开谱库】。



3 打开要检索的谱库文件，如NIST08。

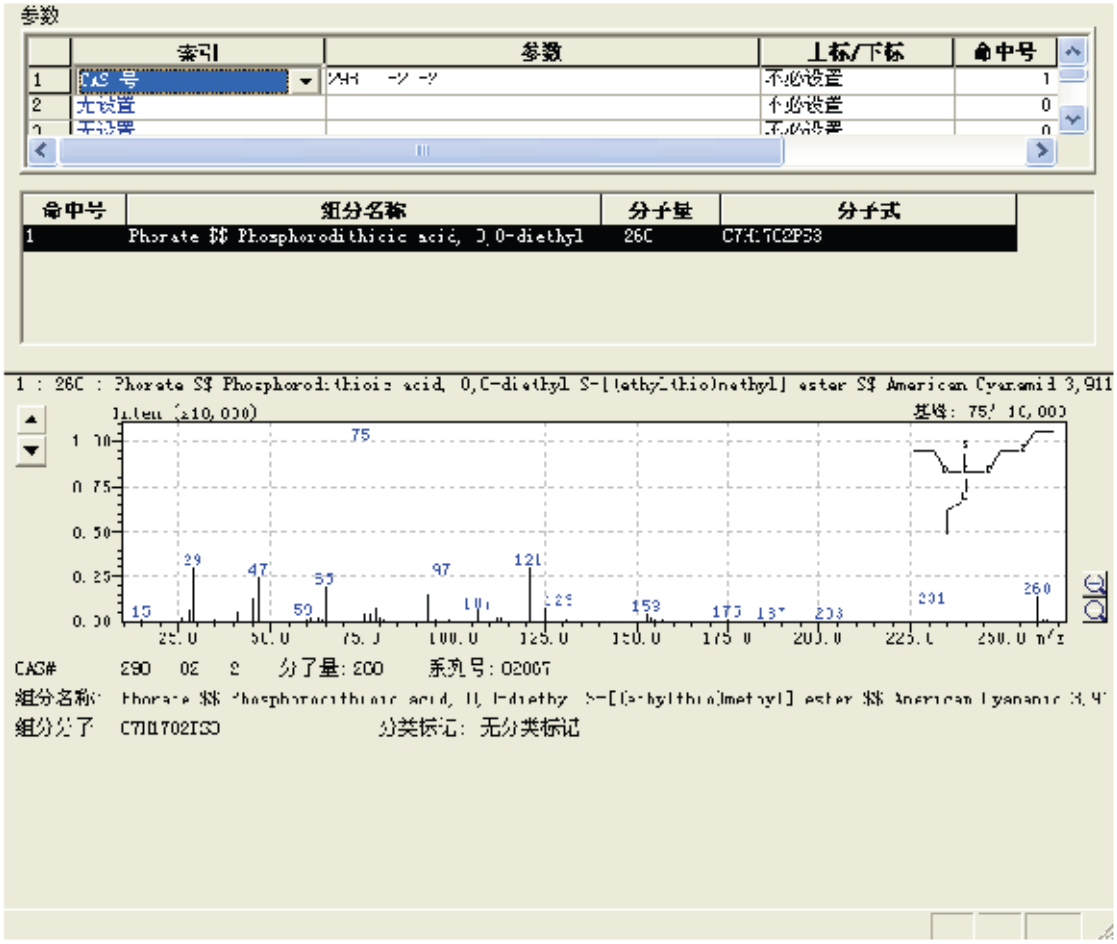
4 单击索引，选择项目如化合物CAS号。



5 输入与选择的索引相符合的参数，如CAS号：298-2-2。

6 单击【索引检索】菜单栏中的【开始】。

7 显示检索结果。



5.3 注册目标化合物质谱图

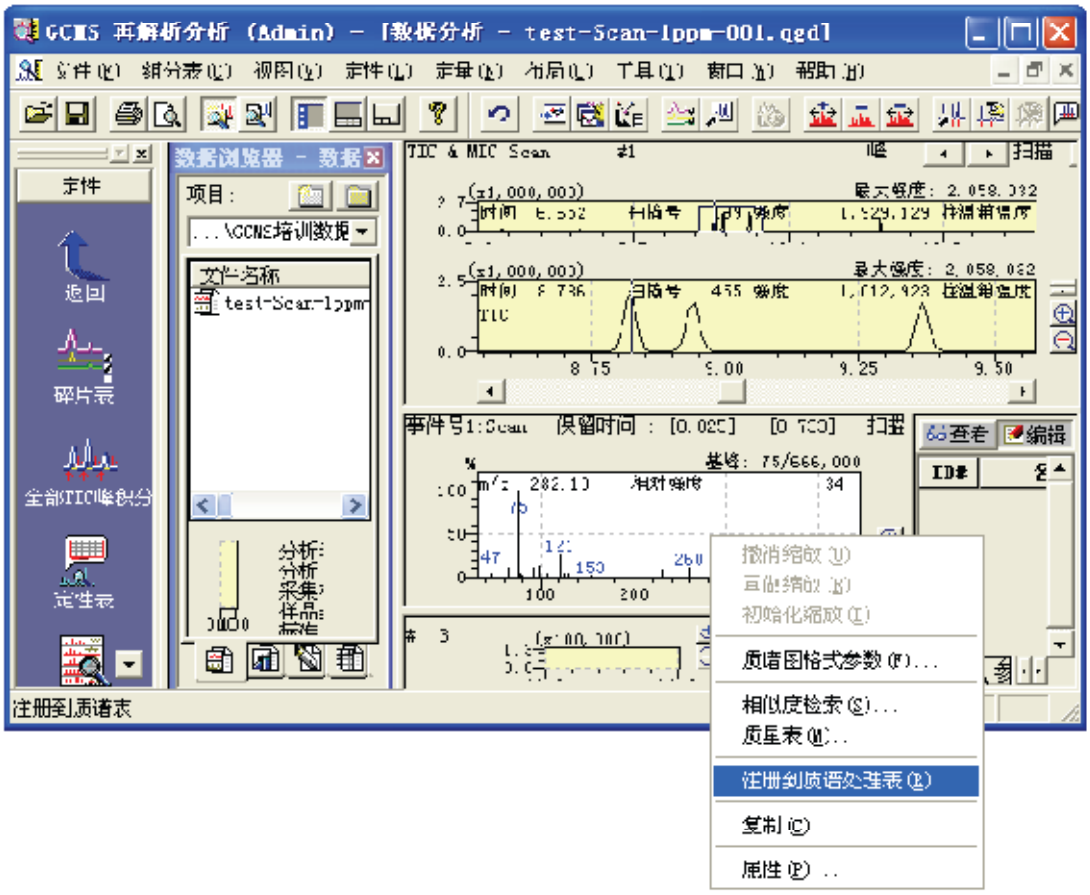
将显示的质谱图注册入谱图处理表（定性表）中，进行谱库检索，用于输出定性报告或定量分析时创建化合物表使用。

有两种注册方式，即手动注册和自动注册，两者选一即可，但自动注册方式仅适用于目标化合物完全分离，未受到其它组分干扰的情况。

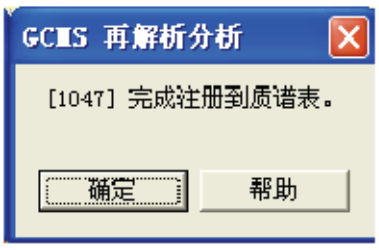
5.3.1 手动注册

1 显示目标峰的质谱图并扣除背景，并进行相似度检索。

2 在质谱图区域单击鼠标右键，在右键菜单中选择【注册到质谱处理表】



3 显示【完成注册到质谱表】，单击【确定】完成该目标峰的注册。

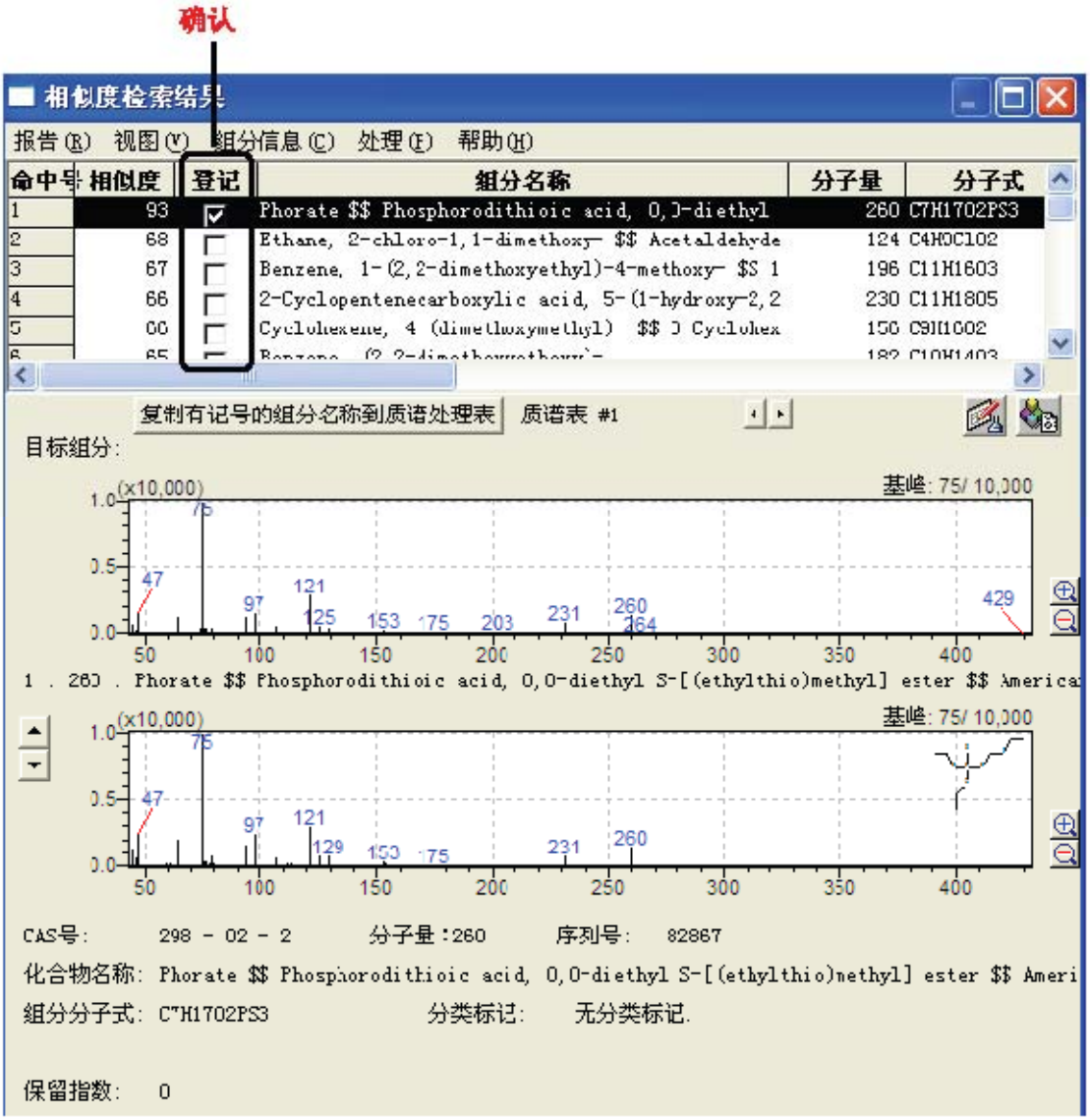


4 以同样方式注册其余目标成分。

5 单击助手栏中【定性表】，打开定性表。

6 选择【相似度检索】菜单栏中的【检索全部表格】

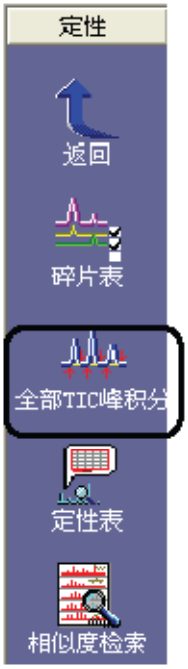
7 双击定性表中第一行，显示并确认该目标峰的质谱检索结果



8 在相似度检索结果对话框中，单击，确认其余目标峰的检索结果，完毕后关闭定性表并保存数据。

5.3.2 自动注册

1 单击助手栏中【全部 TIC 峰积峰】，显示【定性参数】设置画面，

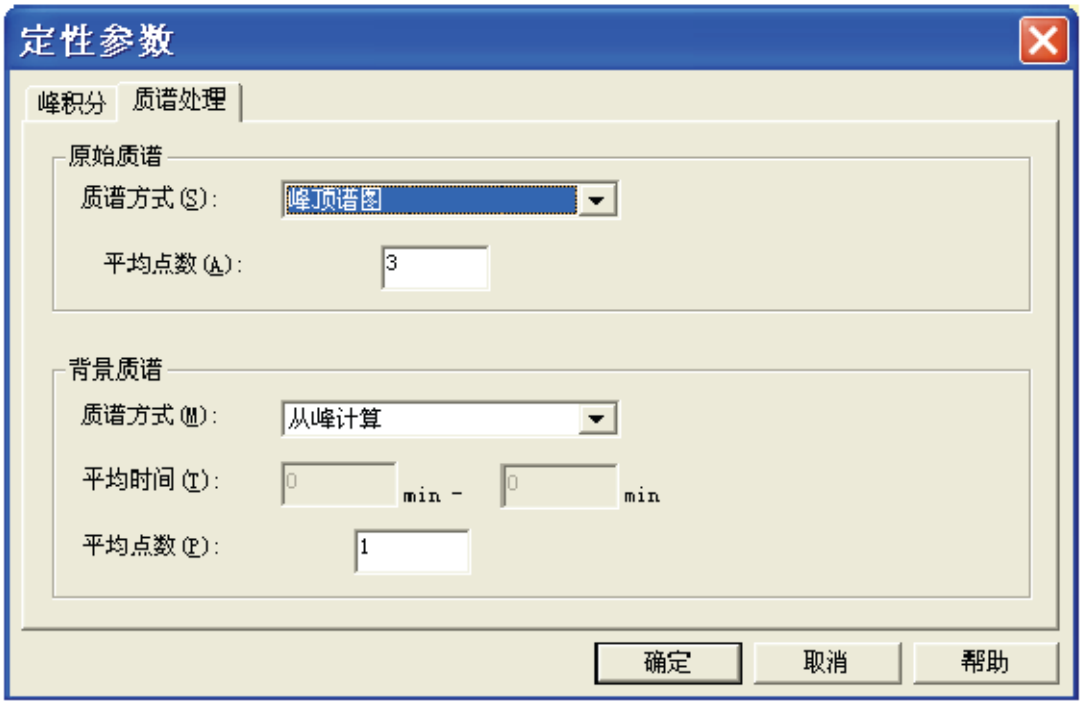


2 单击【峰积分】标签，输入合适积分参数。

参考

参数	说明
峰积分	根据这里所设置的参数，执行峰积分
积分	择详细设置参数或者确定要检测的峰数量
自动（峰面积/峰高）	自动调整“斜率”以检测确定的峰数
详细	在数字栏中输入数值设置积分参数
峰数	在“自动”积分方式时，输入要检测的最多峰数
斜率	峰起点和终点的斜率范围界限
半峰宽	识别噪声和峰的参数，设置最小峰宽
漂移	设置基线变动的参数（通常设0=自动判断）
变参时间	输入“斜率”和“峰宽”自动改变的时间（GC恒温时使用）
最小峰面积/峰高	低于这个设置的面积/高的峰不作为峰而被识别
平滑	从以下两种方法中选择（不使用时选择无）
标准	平均移动法，设置高度和次数
Savitzky-Golay	通过将固定的权重函数卷积到观测峰，获得平滑值

3 单击【质谱处理】，输入合适参数。



参考

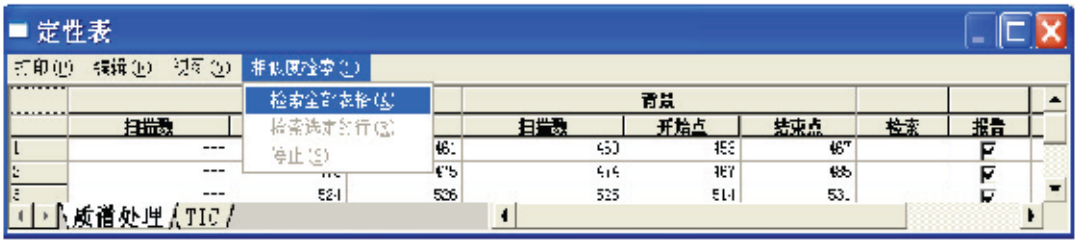
参数	说明
原始质谱	设置质谱的参数
峰顶质谱	用以峰顶为中心的【平均点数】设置的点数进行平均
峰开始至结束的平均	在峰开始和结束之间平均质谱
背景质谱	设置背景参数
峰开始谱	将被检测峰的开始点选择为背景质谱
峰终点谱	被检测峰的最后点将用做背景质谱
平均谱	平均时间范围内指定的保留时间内的质谱将被平均并用做背景质谱
峰计算	使用峰开始和结束点的质谱计算背景质谱

4 单击【确定】关闭【定性参数】画面，完成峰处理。积分结果登入【定性表】中【TIC】。

5 单击助手栏中【定性表】，打开定性处理表。

6 选择【TIC】标签。显示【TIC】表的画面，选中所有行，从菜单的【编辑】中选择【注册到质谱处理表】。

7 单击【质谱处理表】标签，进入【质谱处理表】画面。



8 其余操作同“手动注册”部分

5.4 制作定性报告

通过创建定性报告，打印输出谱库检索结果。

5.4.1 数据处理

1 打开定性数据文件。

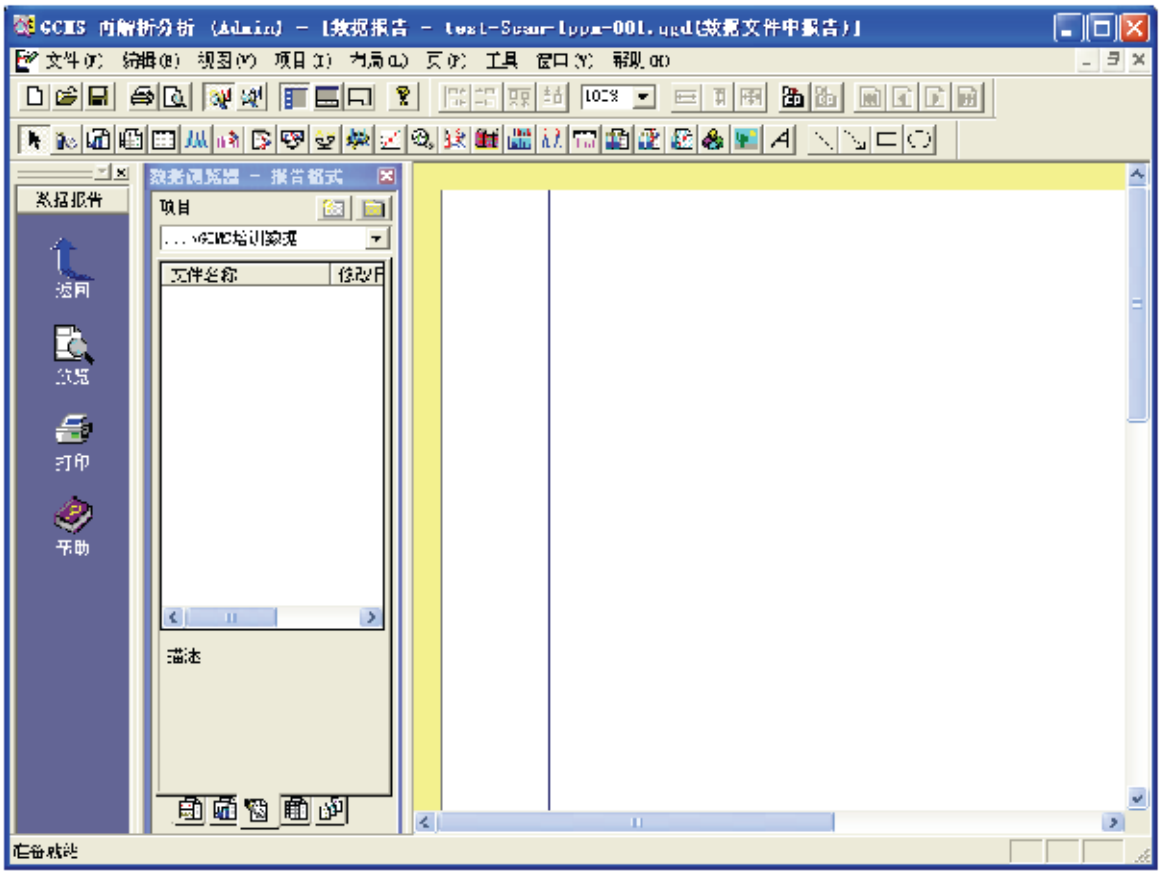
2 将目标峰注册入质谱处理表（定性表）

3 打开定性表，作相似度检索

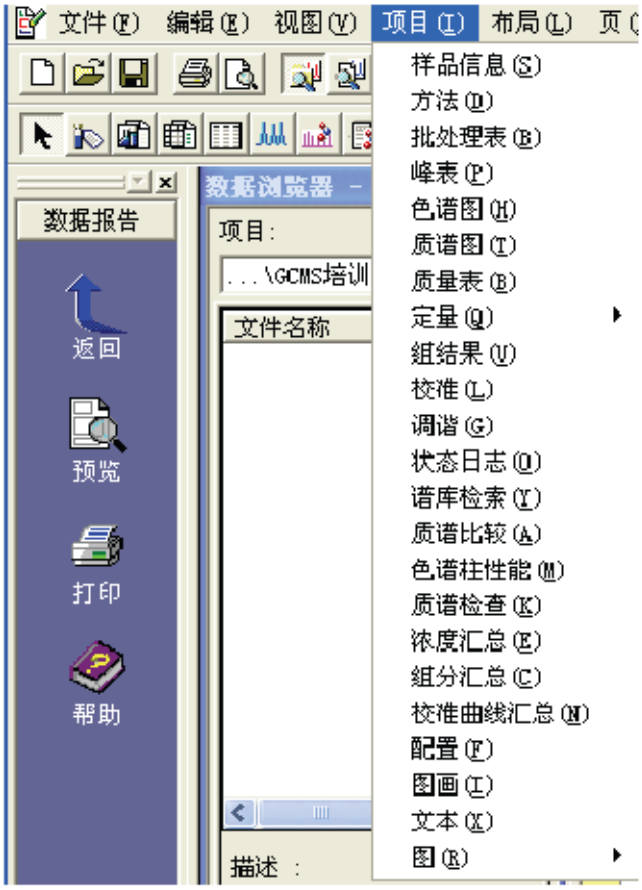
4 确认检索结果，保存数据

5.4.2 制作定性报告

1 单击【定性】助手栏中【报告】



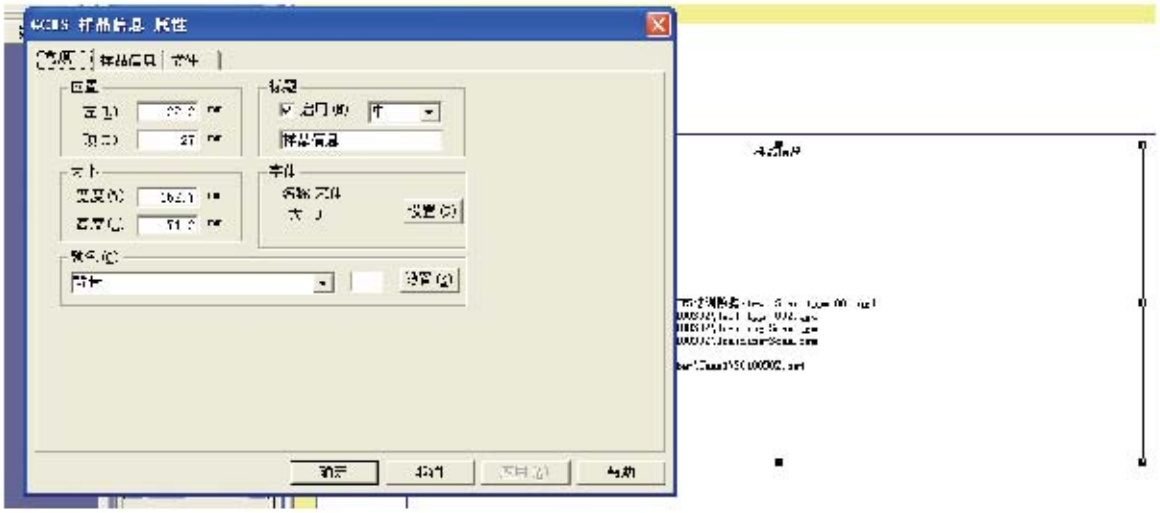
2 单击【项目】菜单栏，选择需要添加至报告中的项目，如【样品信息】。



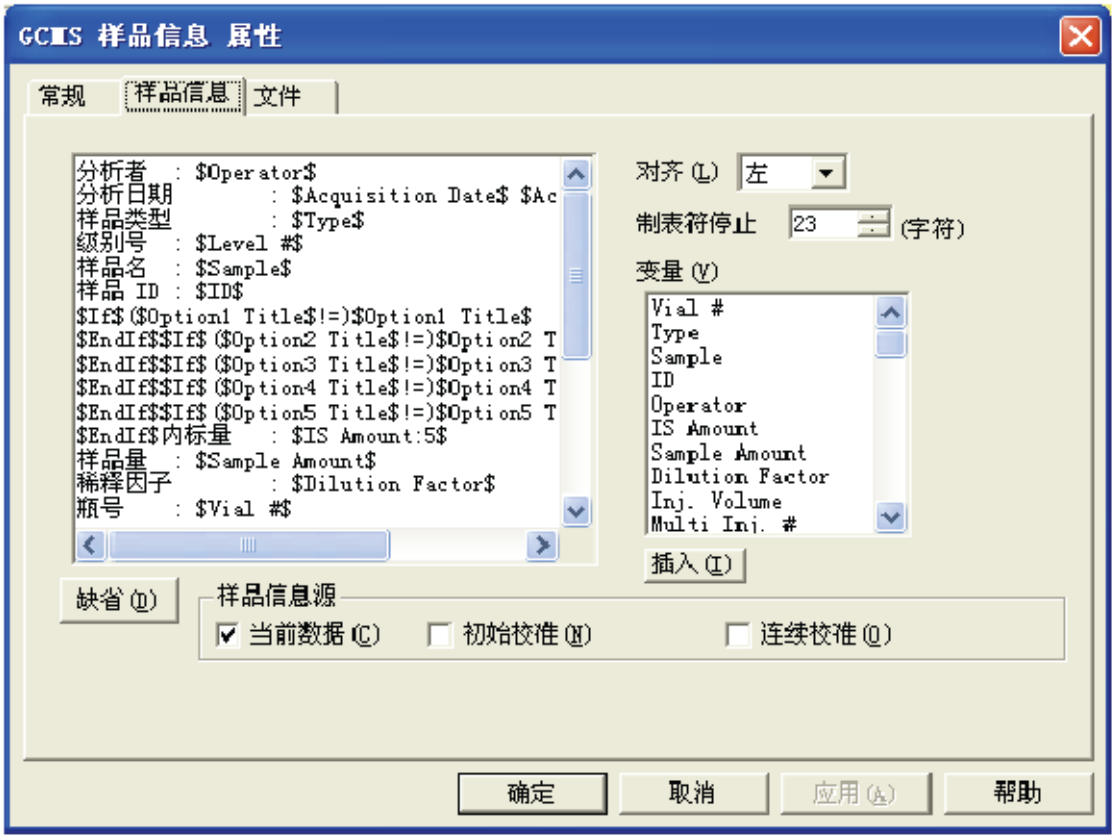
参考

工具栏图标	项目名称	说明
	样品信息	打印样品信息。
	方法	打印方法。
	峰表	打印定性表中的峰表。
	色谱图	打印色谱图（TIC、MIC 和 MC）。
	质谱图	打印质谱处理表中已注册的质谱。
	质量数表	打印谱图已在谱图处理表注册的质量数表。
	定量图	打印定量结果中获得的色谱图和定量值。
	定量表	打印定量结果中获得的表。
	校准曲线	打印校准曲线。
	调谐	打印执行数据采集时获得的调谐结果。
	谱库检索	打印所获得的质谱表中已注册的质谱的谱库检索结果。 必须在质谱表中执行检索

3 按住鼠标左键，在报告页适当位置中拖拉出一合适大小的方框



4【样品信息】属性窗口自动显示，单击【样品信息】标签，适当修改信息



5 依次再次添加【项目】菜单中【色谱图】和【谱库检索】，并根据需要对相关属性进行合适设置。

6 修改完毕后，单击【文件】菜单中【另存格式文件】

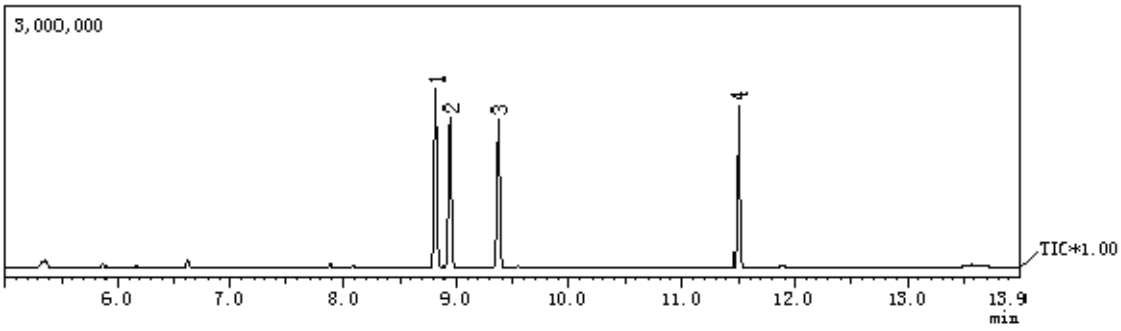
7 输入报告格式文件名如“定性报告”，单击【保存】按钮，定性报告制作完毕。

8 保存数据文件。

定性报告示例：

样品信息

分析者	: Admin
分析日期	: 2010-3-2 15:39:49
样品类型	: Unknown
样品名	: STD 1ppm
数据文件	: D:\GCMS-Data\Data\GCMS培训数据\test-Scan-1ppm-001.qgd
方法文件	: D:\GCMS Training\20100302\Training-Scan.qgm

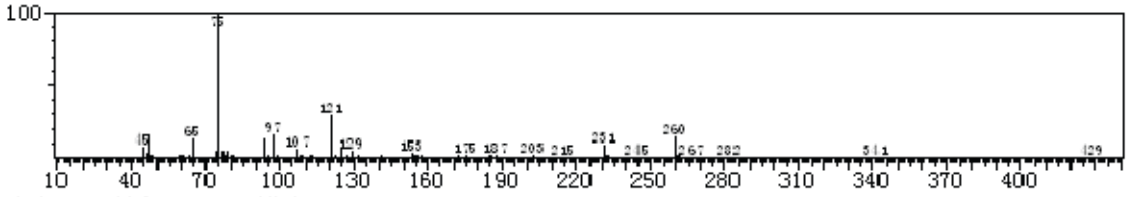


谱库检索结果

<< 目标組分 >>

行号:1　保留时间:8.825(扫描数:460)　质量峰:182　基峰:75.05(666026)

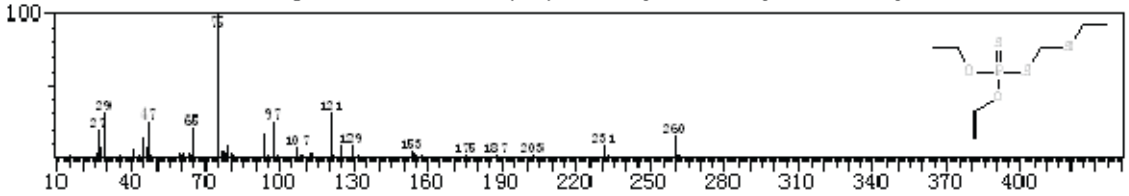
原始模式:单个 8.825(460)　背景模式:8.767(453)



命中#:1　输入:82867　谱库:NIST08.LIB

SI:93　分子式:C7H17O2PS3　CAS:298-02-2　摩尔质量:260　保留指数:0

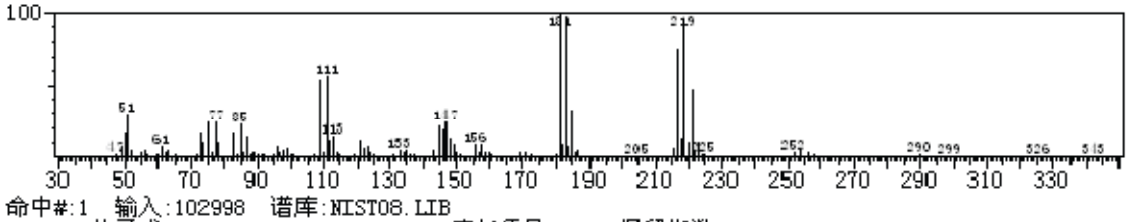
組分名称:Phorate $$ Phosphorodithioic acid, O,O-diethyl S-[(ethylthio)methyl] ester $$ Americ



<< 目标組分 >>

行号:2　保留时间:8.942(扫描数:474)　质量峰:173　基峰:180.95(155577)

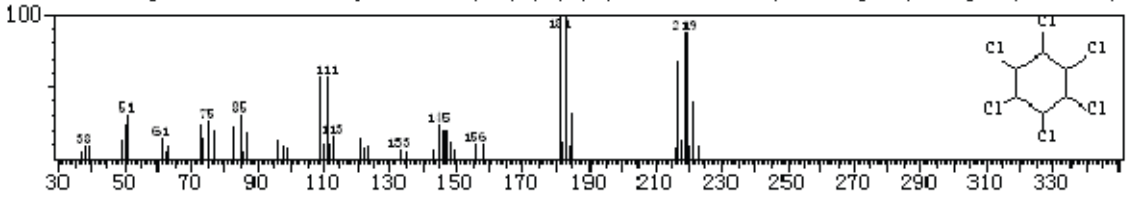
原始模式:单个 8.942(474)　背景模式:8.892(468)



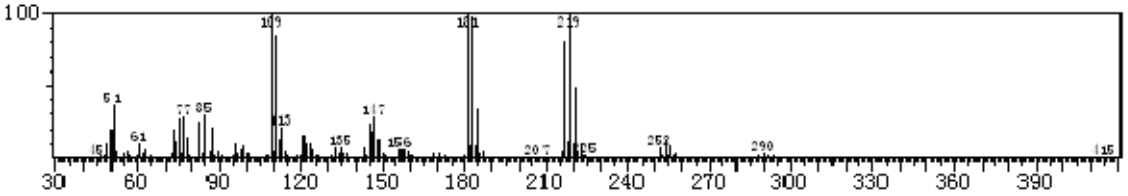
命中#:1　输入:102998　谱库:NIST08.LIB

SI:94　分子式:C6H6Cl6　CAS:319-84-6　摩尔质量:288　保留指数:1718

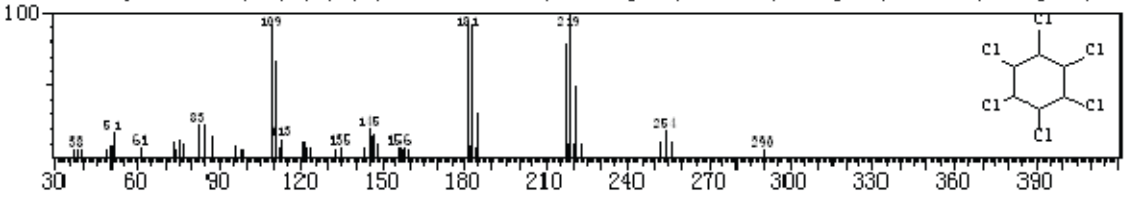
組分名称:.alpha.-Lindane $$ Cyclohexane, 1,2,3,4,5,6-hexachloro-, (1.alpha.,2.alpha.,3.beta.,



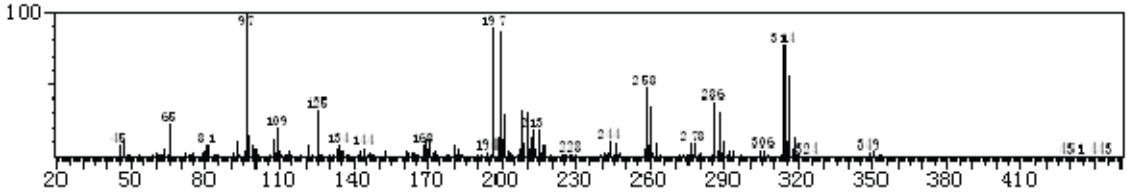
<< 目标组分 >>
行号:3　保留时间:9.367(扫描数:525)　质量峰:186　基峰:218.90(126119)
原始模式:单个 9.367(525)　背景模式:9.308(518)



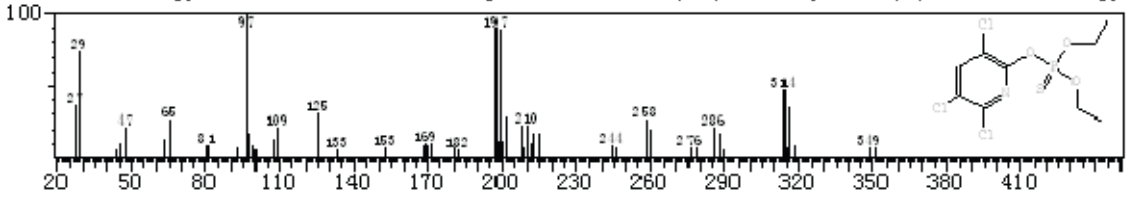
命中#:1　输入:102999　谱库:NIST08.LIB
SI:93　分子式:C6H6Cl6　CAS:319-85-7　摩尔质量:288　保留指数:1718
组分名称:Cyclohexane, 1,2,3,4,5,6-hexachloro-, (1.alpha.,2.beta.,3.alpha.,4.beta.,5.alpha.,6.



<< 目标组分 >>
行号:4　保留时间:11.500(扫描数:781)　质量峰:289　基峰:97.00(140683)
原始模式:单个 11.500(781)　背景模式:11.442(774)



命中#:1　输入:144203　谱库:NIST08.LIB
SI:91　分子式:C9H11Cl3NO3PS　CAS:2921-88-2　摩尔质量:349　保留指数:0
组分名称:Chlorpyrifos $$ Dursban $$ Phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-py



6 定量分析

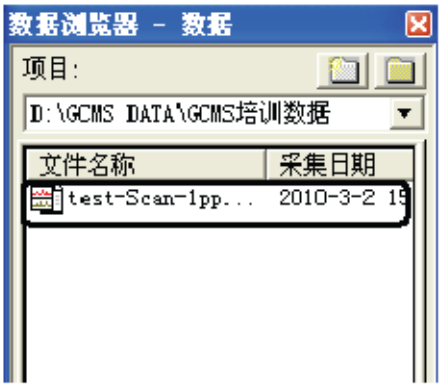
6.1 质谱图注册和检索

6.1.1 显示质谱图并扣除背景

1 双击【GCMS 再解析】图标，进入数据再解析界面。

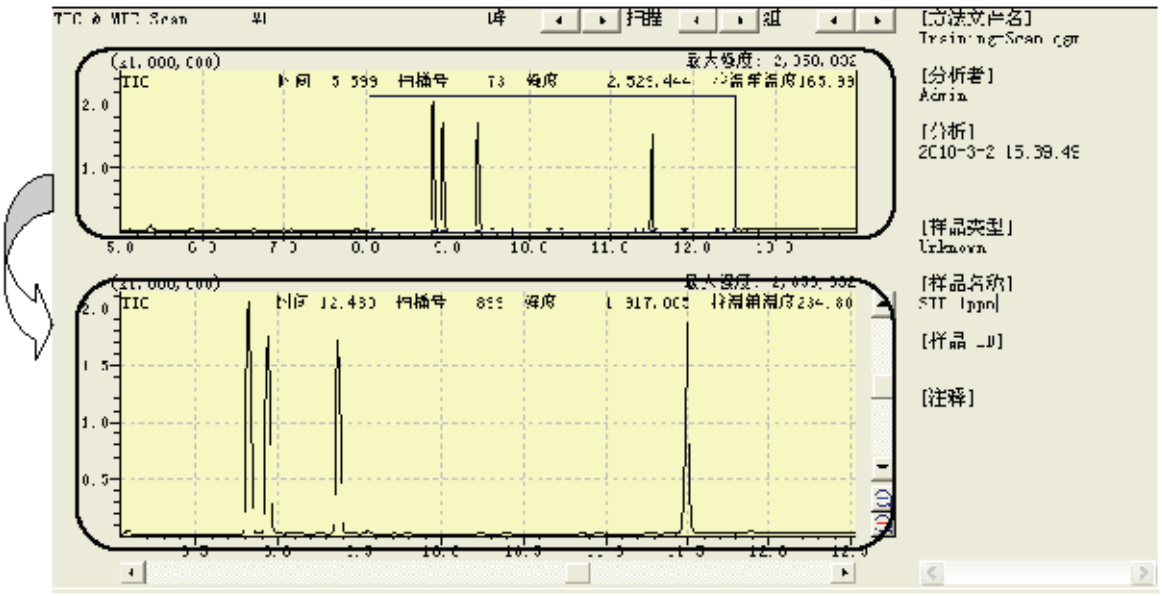
2 单击助手栏中【创建组分表】图标。

3 打开已采集的扫描数据文件“test-Scan-1ppm-001.qgd”。

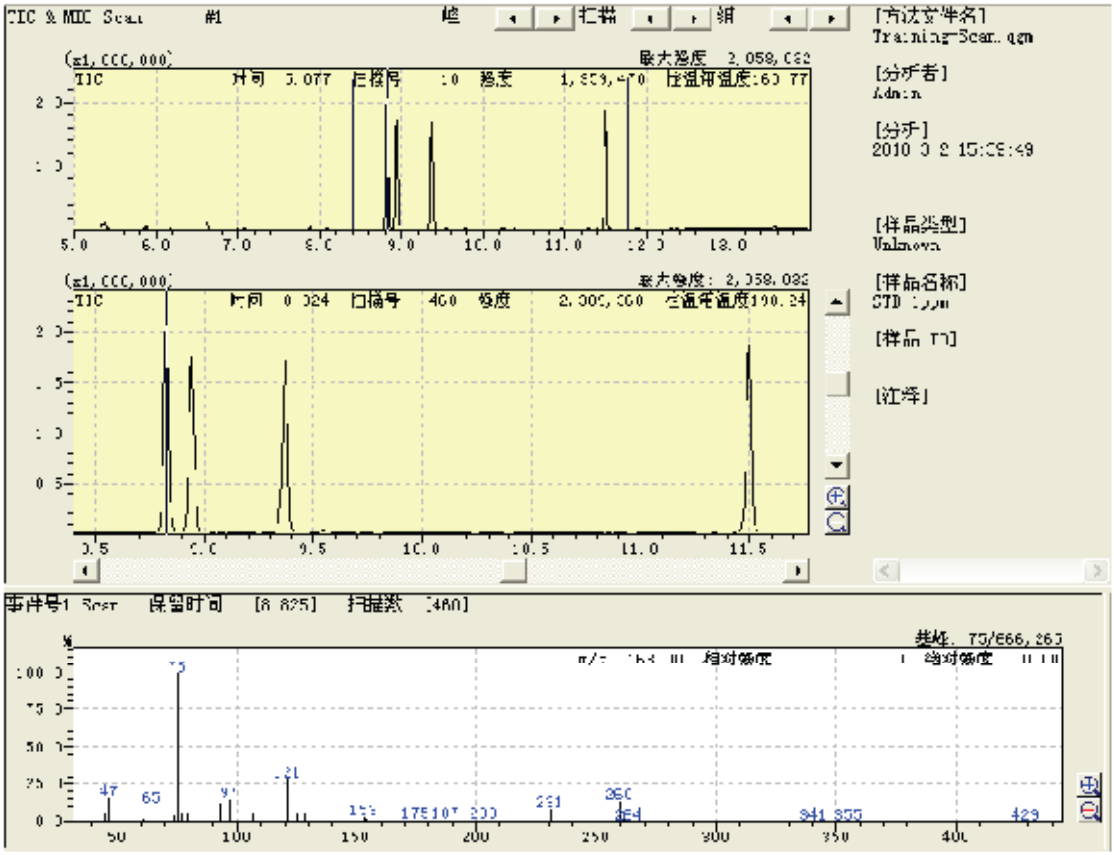


4 在全色谱图中，拖动鼠标指定 TIC 色谱图中要放大的范围。

拖拽鼠标，显示峰顶点和基线。



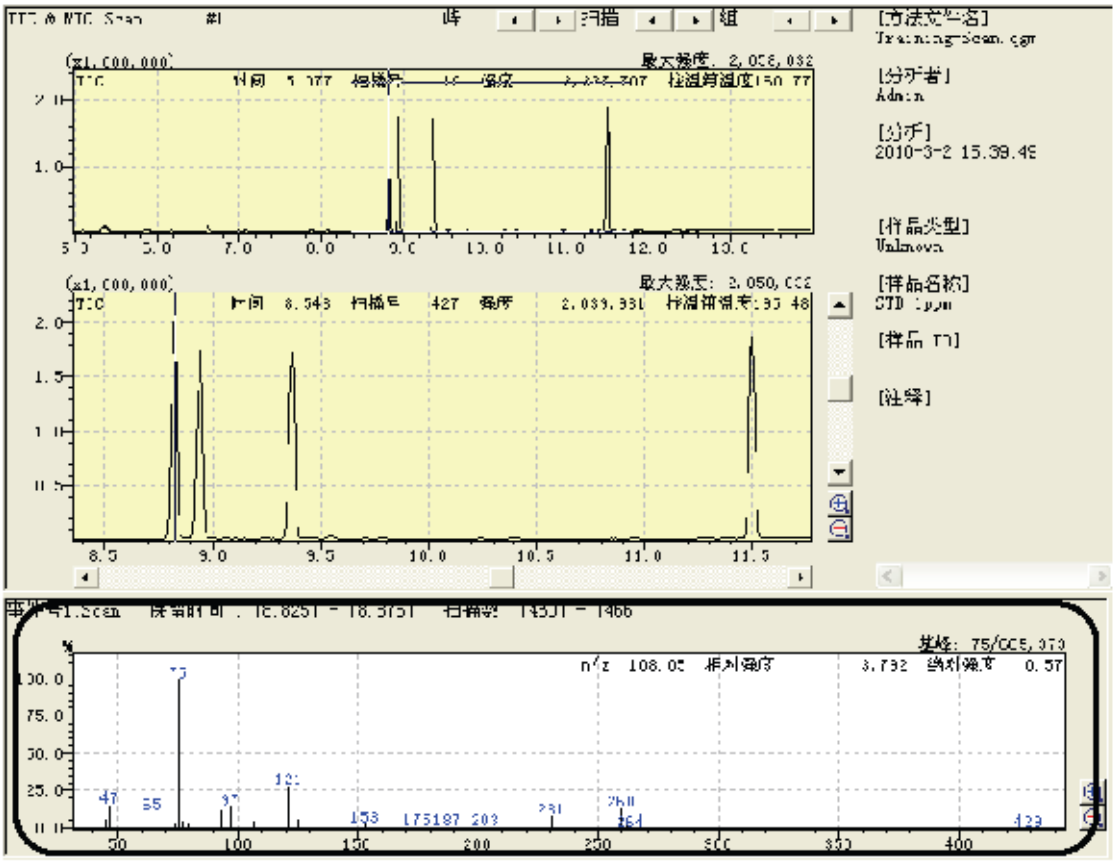
5 移动鼠标至峰顶点并双击，此时显示的是最具代表性的质谱图。



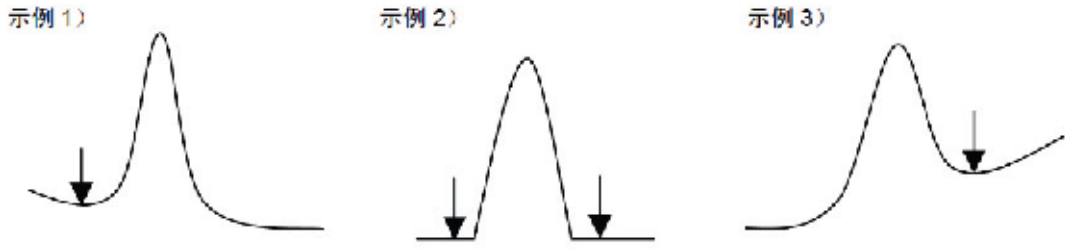
注：如果显示的峰顶点以外的位置，则重新拖拽鼠标再次放大色谱图后选择双击峰顶点；或者单击扫描 扫描 ◂ ▸，调整位置至峰顶点处。

6 单击工具栏中 “差减质谱”图标。

在放大谱图中，选择背景处理位置处双击在如图所示接近基线部分双击扣除背景，得到扣除背景后的质谱图。



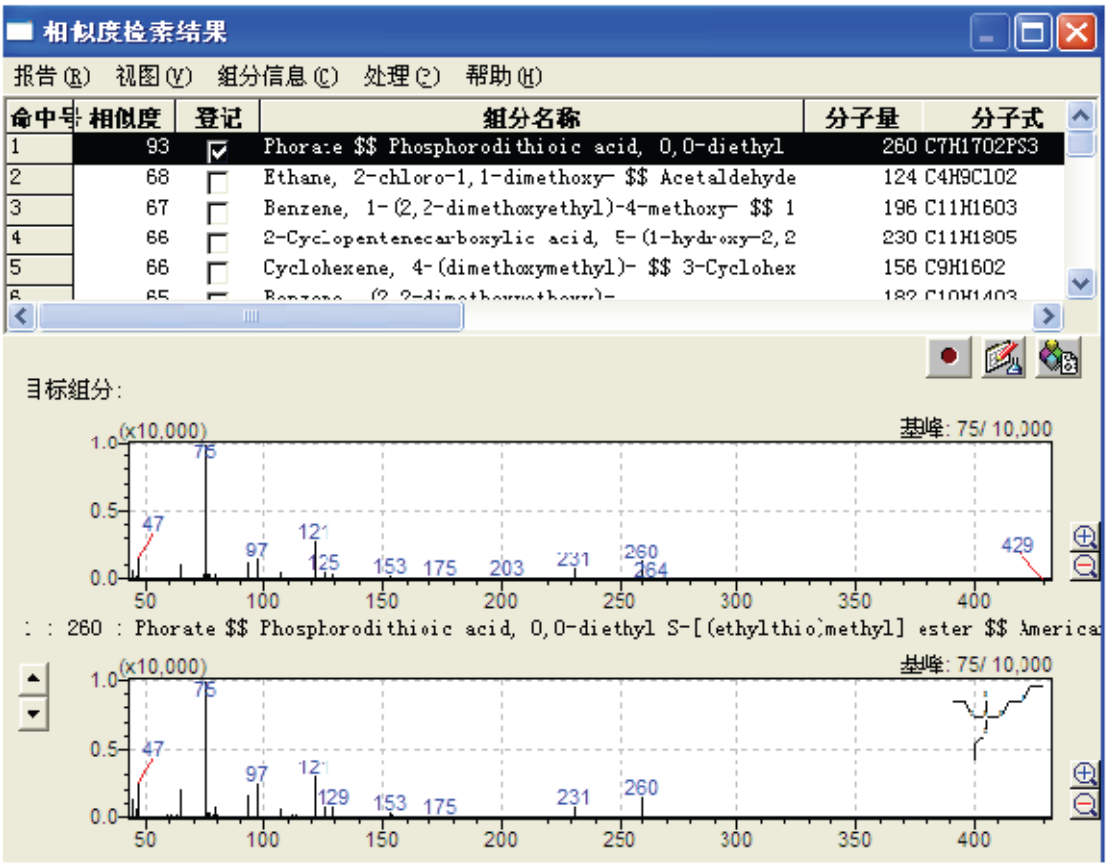
注：以下类型的峰，以箭头所指的位置作为背景可以得到清晰质谱图。



6.1.2 注册显示的质谱图

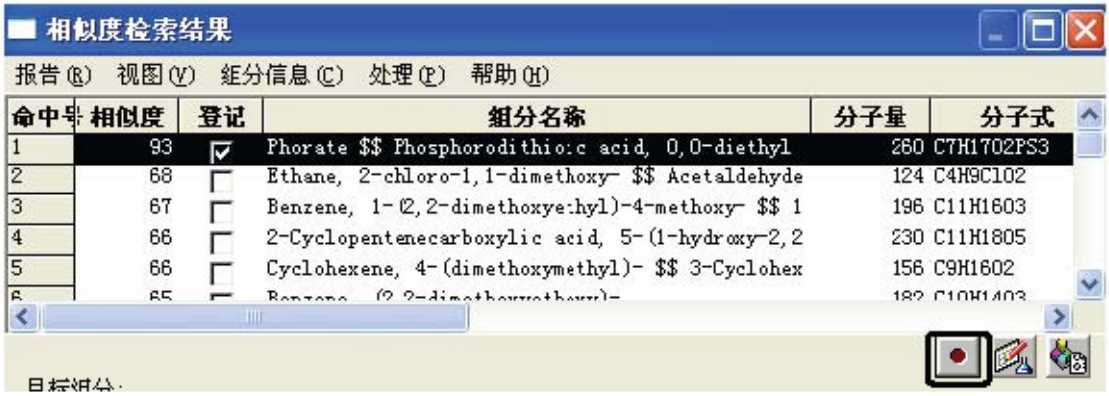
1 单击助手栏中【相似度检索】图标。

2 检索结果显示如下



3 注册显示的质谱图

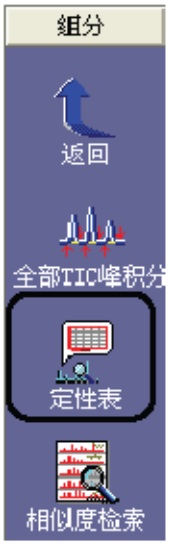
在相似度检索结果中，单击【登记目标质谱到质谱处理表】图标，完成注册。



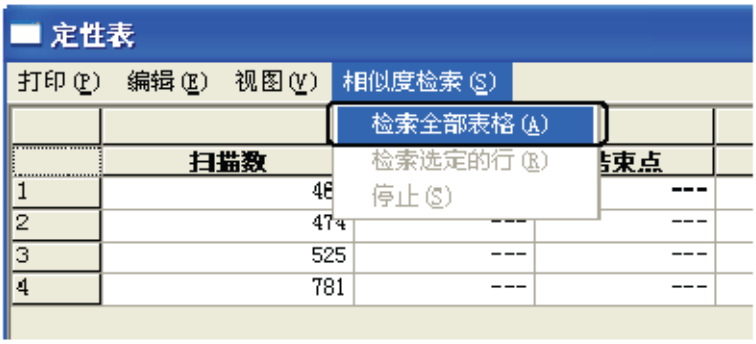
4 按以上步骤，注册其他全部化合物。

6.1.3 谱库检索

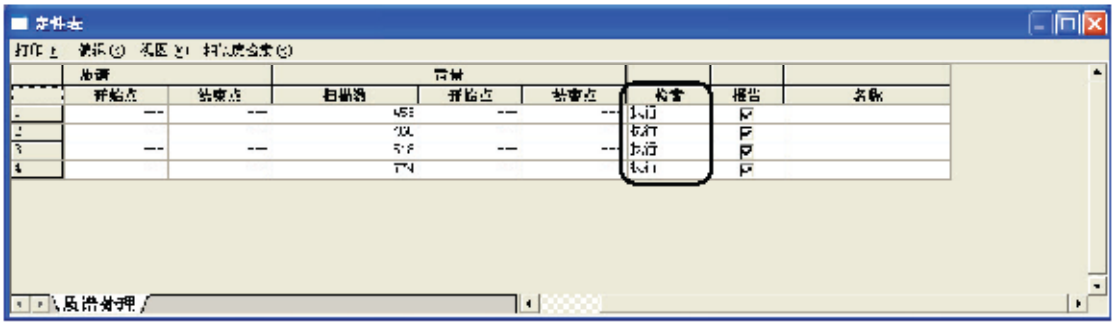
1 单击助手栏中【定性表】图标，打开定性表窗口。



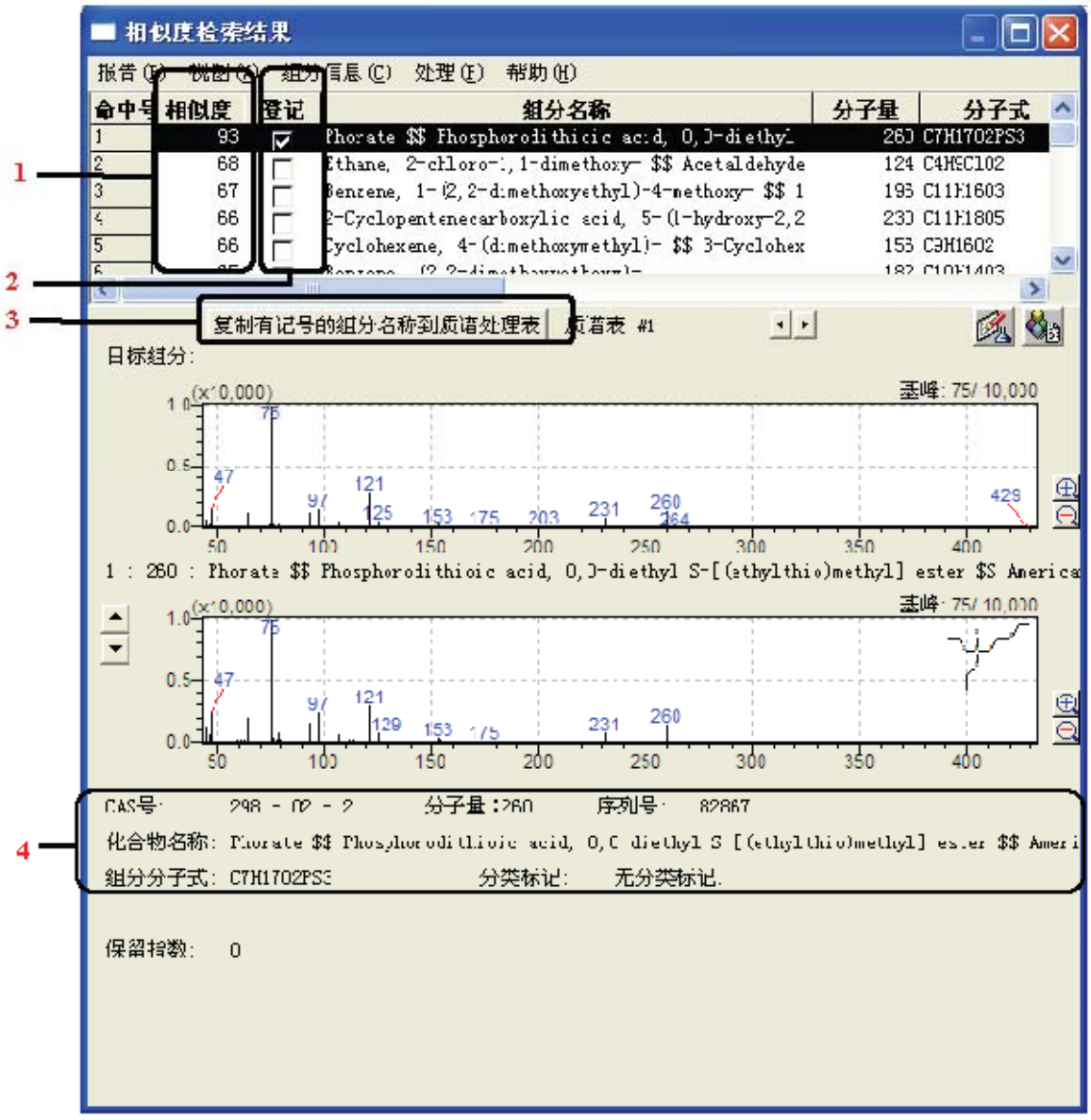
2 单击【相似度检索】菜单栏中的【检索全部表格】。



3 检索栏中显示“执行”完成。



4 双击质谱处理表第一行，相似度检索结果窗口打开。

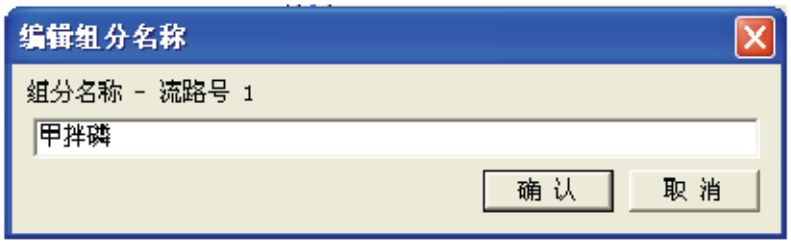


编号	说明
1	相似度： 此值越接近 100，质谱图的相似度越大。
2	要在质谱处理表中输入化合物名称，首先须在复选框中选择对应的化合物。
3	如果需要复制化合物的名称，在单击选择的化合物后，把化合物名称复制到质谱处理表。**如果需要手动输入名称，参见后面步骤 6）。**
4	当前检索结果对应化合物的详细信息。

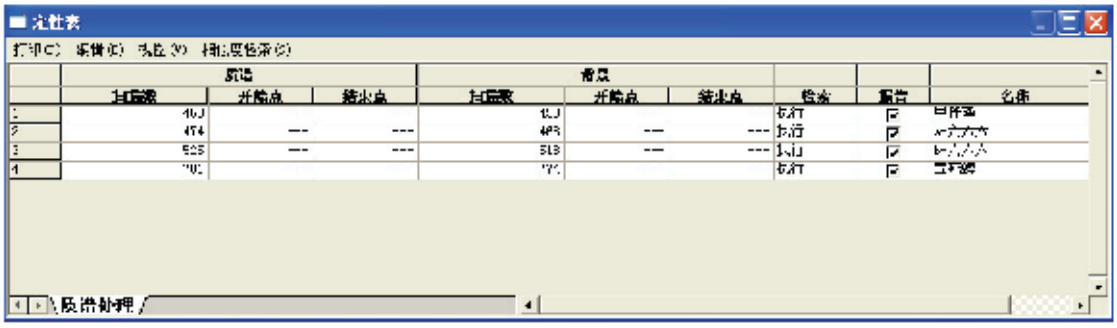
5 检查质谱检索结果完毕后，关闭相似度检索结果窗口。

6 在定性表第一行中单击鼠标右键，选择“编辑组分名称”。

7 在弹出窗口中输入化合物名称，单击【确定】。

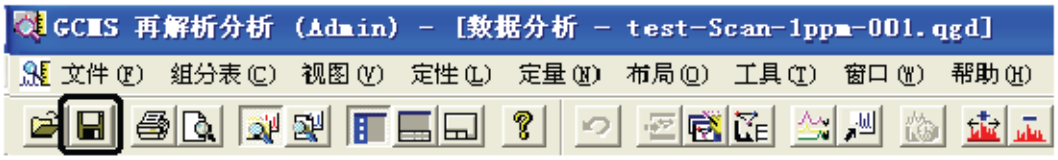


8 按步骤 4~7，检查其余全部目标化合物的检索结果并编辑组分名称。



9 关闭定性表窗口。

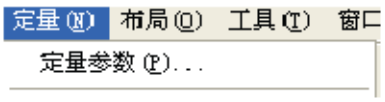
10 单击工具栏中【保存】图标，保存数据文件。



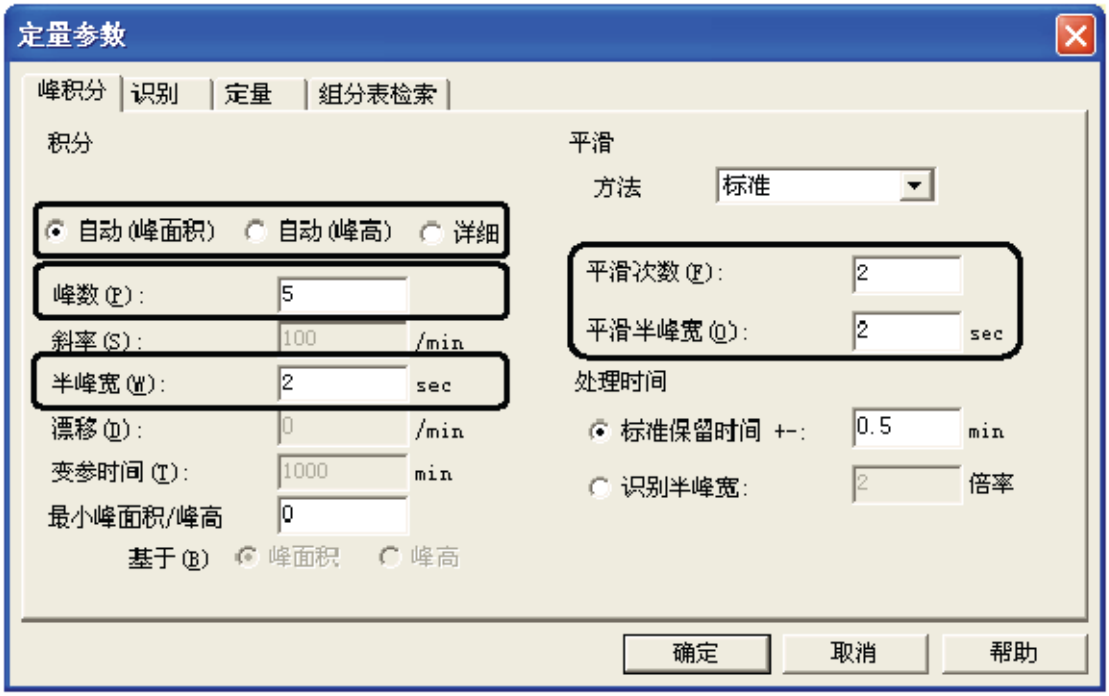
6.2 创建组分表

6.2.1 设置定量积分参数

1 单击【定量】菜单栏中【定量参数】。



2 单击【峰积分】标签，设置如下积分参数。



参考：

自动（峰面积）/(峰高)：自动对峰面积/峰高最大的峰进行积分。

详细：根据参数进行峰积分。

峰数：采用【自动（峰面积）/(峰高)】方式时，质量色谱图中最多积分的峰个数。

斜率：采用【详细】方式时，峰检测灵敏度。

半峰高：识别噪声和峰的参数。采用毛细管柱时，一般设置为 2 或 3 sec。

平滑方法：可以选择【标准】或【Savitzky-Golay】法。

平滑次数：一般设置为 1 或 2。

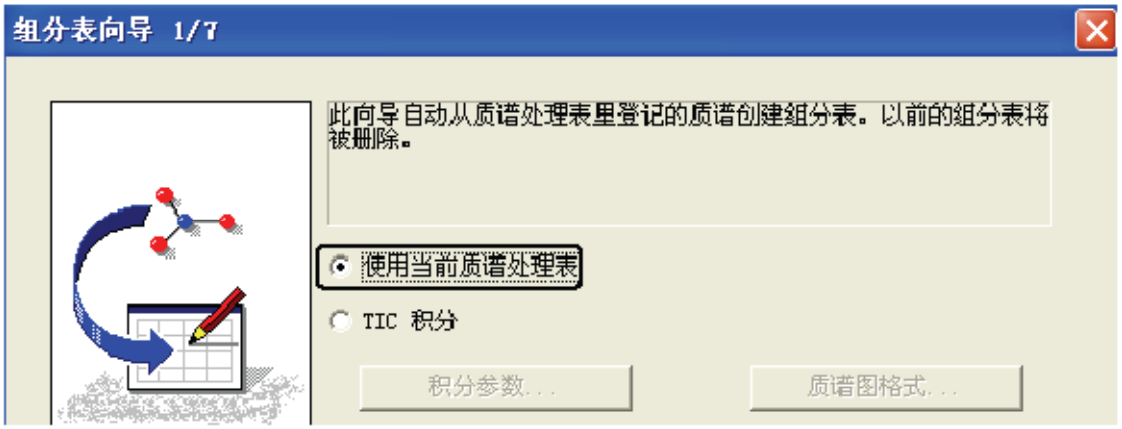
平滑半峰宽：一般设置为 1 或 2 sec。

6.2.2 创建组分表

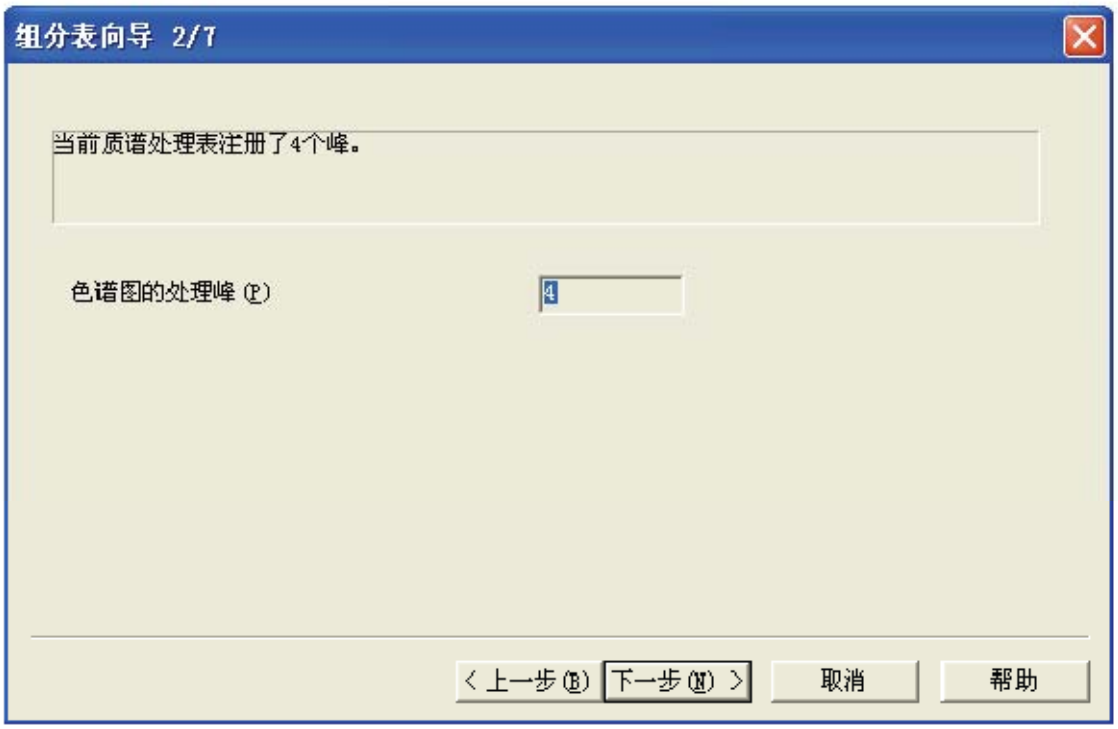
1 单击助手栏中【创建组分表】图标。

2 单击组分表助手栏中的【向导（新建）】图标。

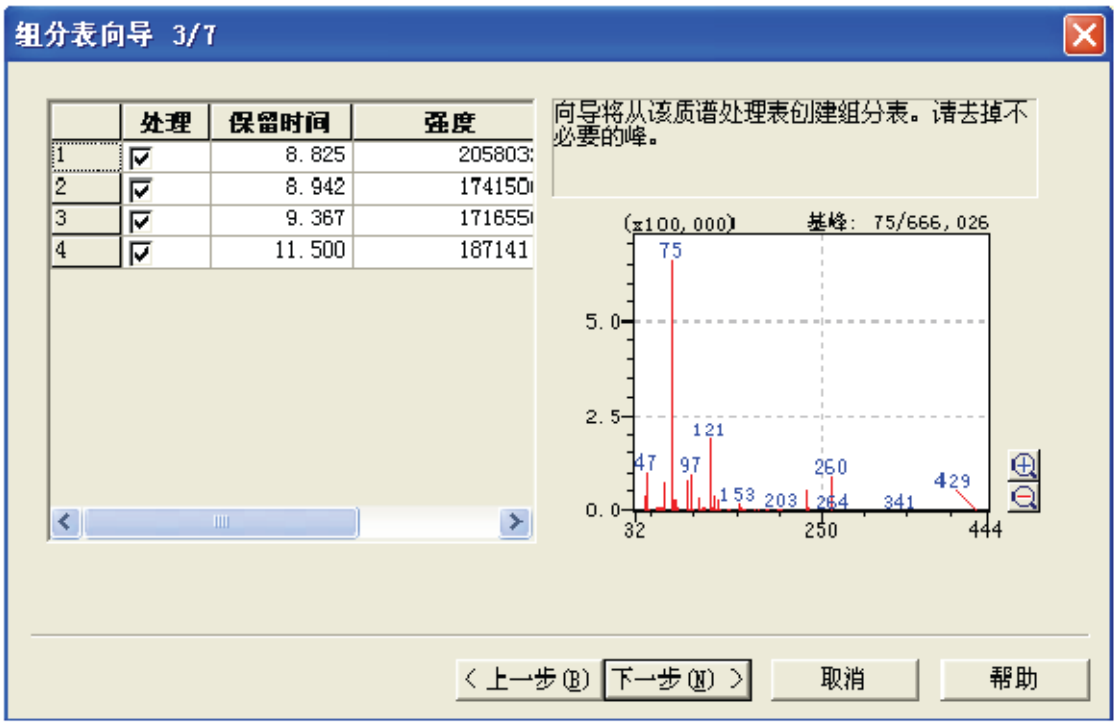
3 在向导窗口中，选择【使用当前质谱处理表】并单击【下一步】。



4 单击“下一步”。



5 单击“下一步”。

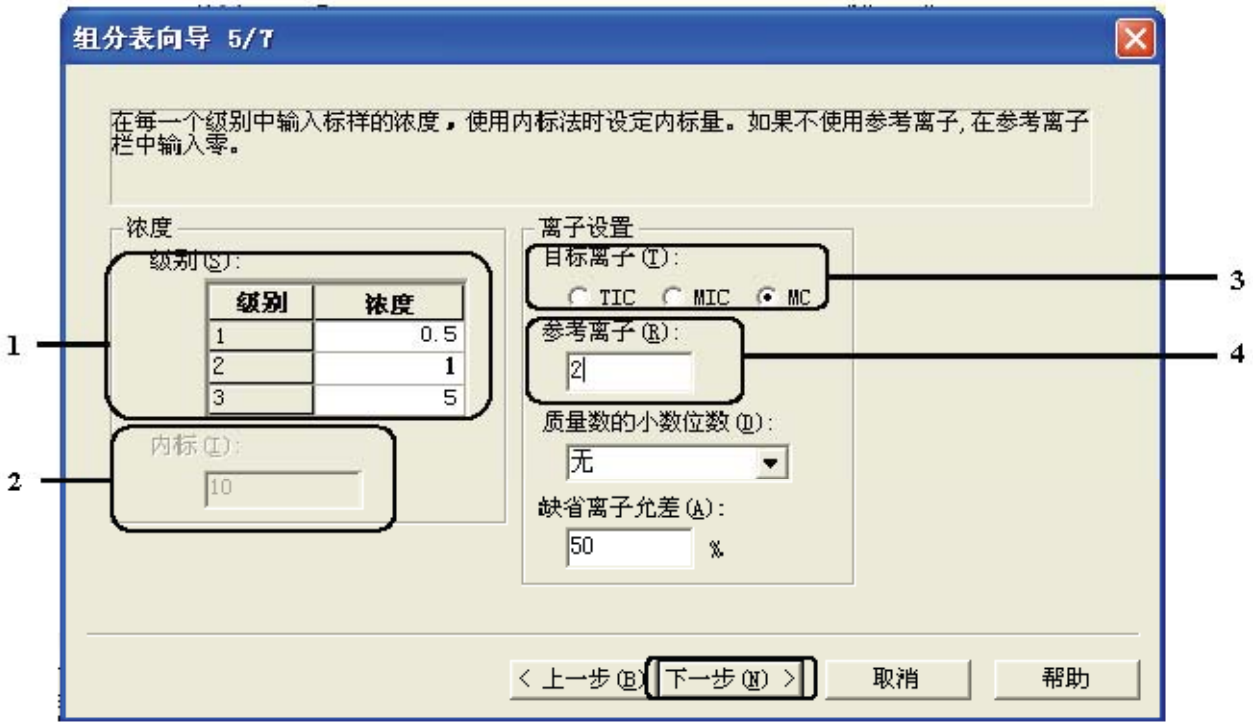


6 设置定量方法、校准曲线点数、拟合类型、单位等参数，单击“下一步”。

参考

编号	项目	说明
1	定量方法	• 外标:通过使用标准样品中目标组分的绝对量（浓度）和它的峰面积或峰高值建立的校准曲线执行定量。 • 内标： 内标被添加到样品，对样品进行分析，然后使用与内标峰相关的相对灵敏度和定量比之间的关系执行定量。
2	计算方法	选择面积或峰高。 通常选择“面积”。
3	校准曲线点数	输入用于创建校准曲线的浓度级别个数。
4	单位	设置用于报告的浓度单位。
5	浓度的格式	设置用于表示浓度的有效数字的位数。

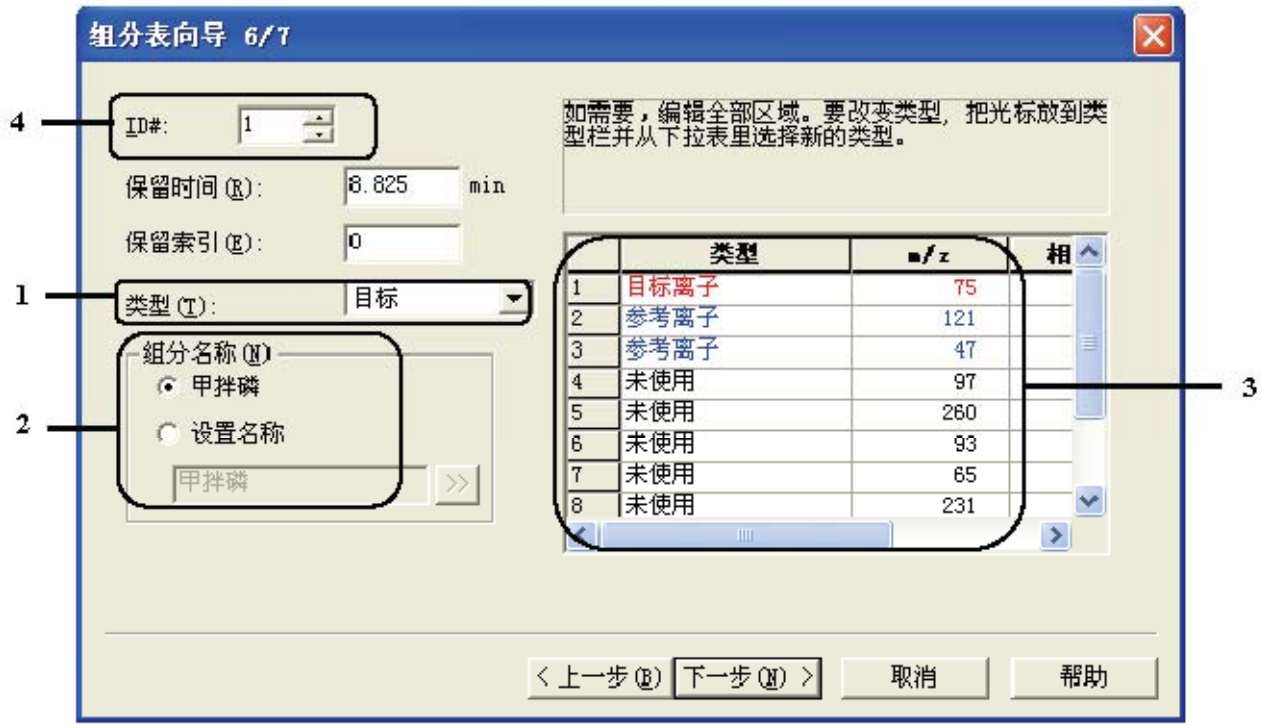
7 输入标准溶液的浓度值、参考离子个数等参数，单击“下一步”。



参考

编号	项目	说明
1	标准	设置标准样品的浓度。 如果不同化合物浓度不同，在完成向导步骤之后直接在参数表中进行修改。
2	内标	如果选择内标法作为定量方法，在此处输入内标物浓度。如果在标样和实际样品中内标浓度相同时，此处可输入 1，而不需输入内标的实际浓度。
3	目标离子	通常选择 MC，即使用质量色谱图进行定量。
4	参考离子个数	输入用于执行峰识别的参考离子的个数。

8 设置每个化合物的类型、化合物名称及离子规格。 输入全部化合物的必要信息后，单击“下一步”。



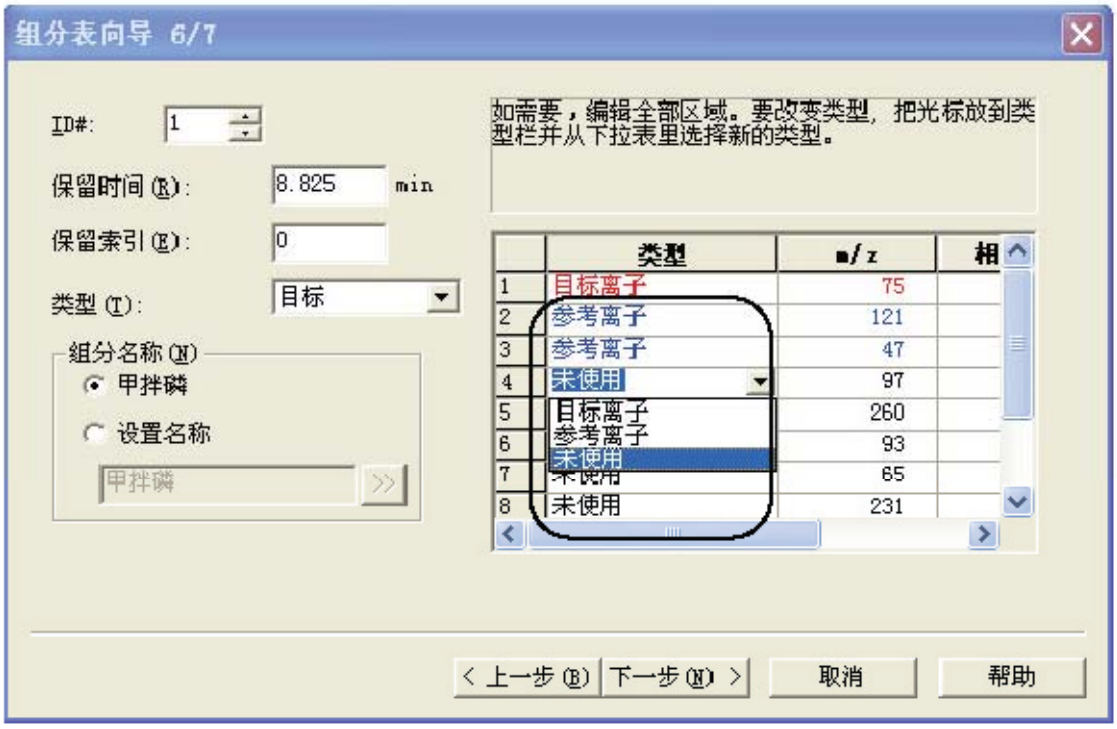
1）使用外标法时，单击“类型”下拉菜单，显示“参考”和“目标”两项，选择“目标”，即要定量的化合物。

参考

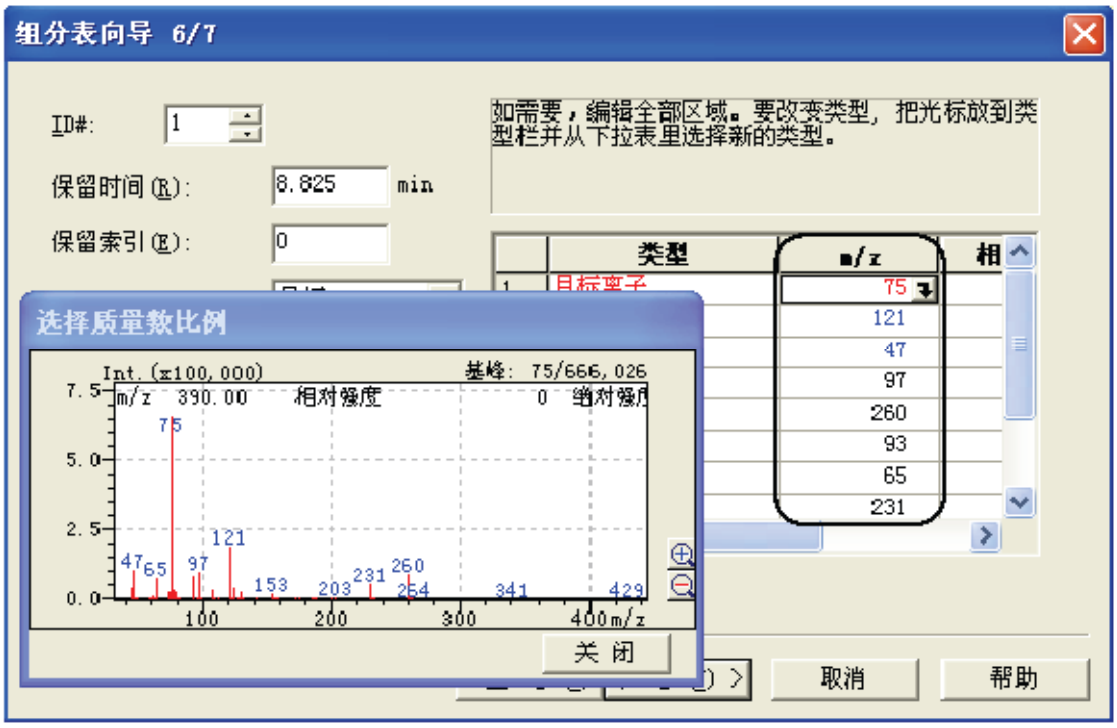
如果使用内标法进行定量，需要设置内标物，内标组分类型选择为“内标”。

2）自动显示6.1.3中质谱处理表中的化合物名称。如需修改，选择“设置名称”重新输入化合物名称。

3）单击“类型”单元格，单击单元格右侧下拉菜单，显示“目标离子”、“参考离子”或“未使用”，可直接在下拉菜单中更改质量数的类型。

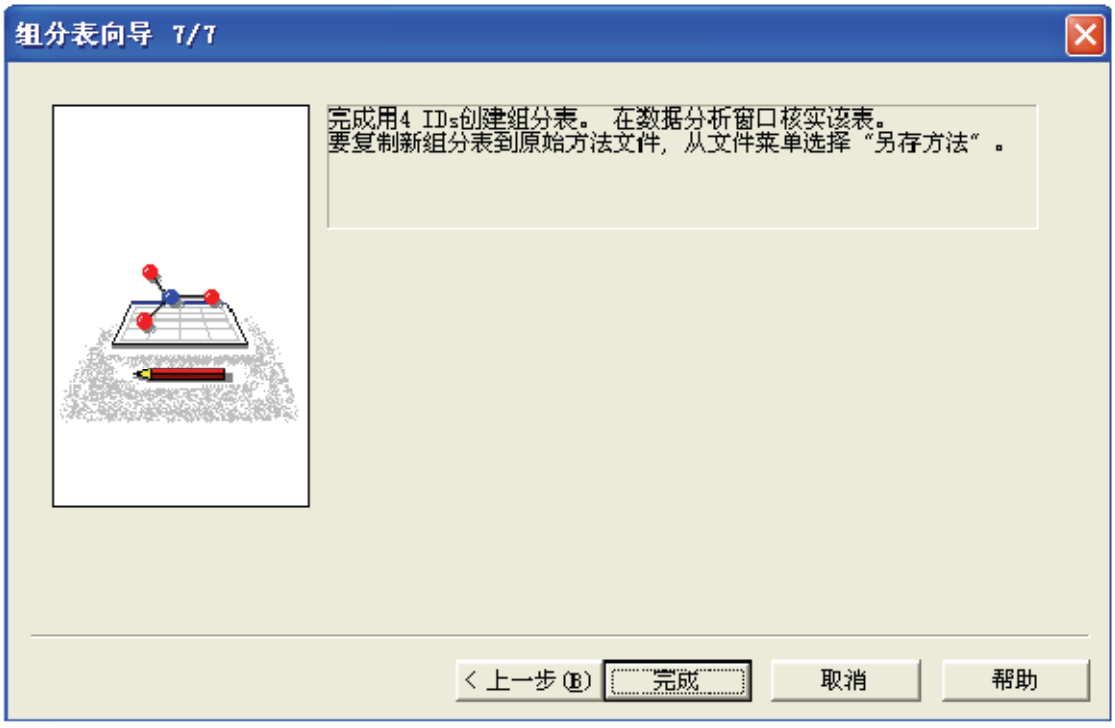


单击【m/z】单元格，单击单元格右侧向下箭头，弹出窗口中显示为当前化合物质谱图，直接双击质谱图上某一碎片离子，当前【m/z】中的离子自动更新为此离子。



4）对多组分分析，单击 ID#选项数字后的图标修改 ID 号，切换到第二个组分，重复以上 1）~4）步骤设置该组分的类型、目标离子、组分名称等信息。

9 所有组分设置完成后，单击【下一步】。



10 单击【完成】

11 创建完成新的化合物表，显示于【参数】标签中。

如果必要，对化合物表的内容进行校对和修改，如不同的浓度。修改完后将化合物表从编辑编辑模式切换为查看显示模式。

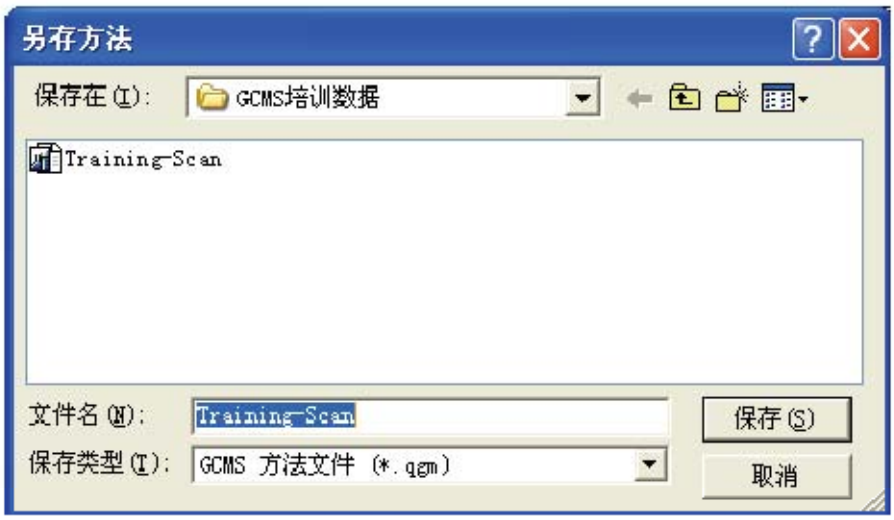
6.2.3 保存组分表至方法文件

建好组分表后，需要将组分表保存至方法文件，由于 GCMS 数据采集方式分为三种类型：扫描（SCAN）、选择离子监测（SIM）和 SCAN/SIM 同时采集（FASST 方式）。针对不同的采集方式，将组分表保存至方法文件的操作是不同的，分别列在 6.2.2.1，6.2.2.2 和 6.2.2.3 节。三种采集方式通常是三者选一，所以 6.2.2.1，6.2.2.2 和 6.2.2.3 节根据需要三者选一即可。

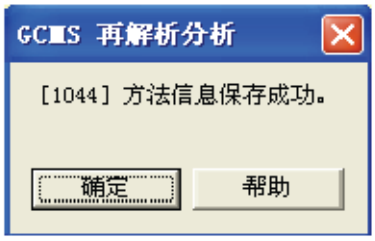
6.2.3.1 SCAN 方式采集（SCAN 方法定量）

1 单击“组分”助手栏中的【保存组分表】图标。

2 在弹出对话框中输入方法文件名，单击【保存】。通常 SCAN 方式采集的方法已经建立，此处只需将组分表保存在原方法中即可。



3 单击【确定】保存组分表至方法文件。

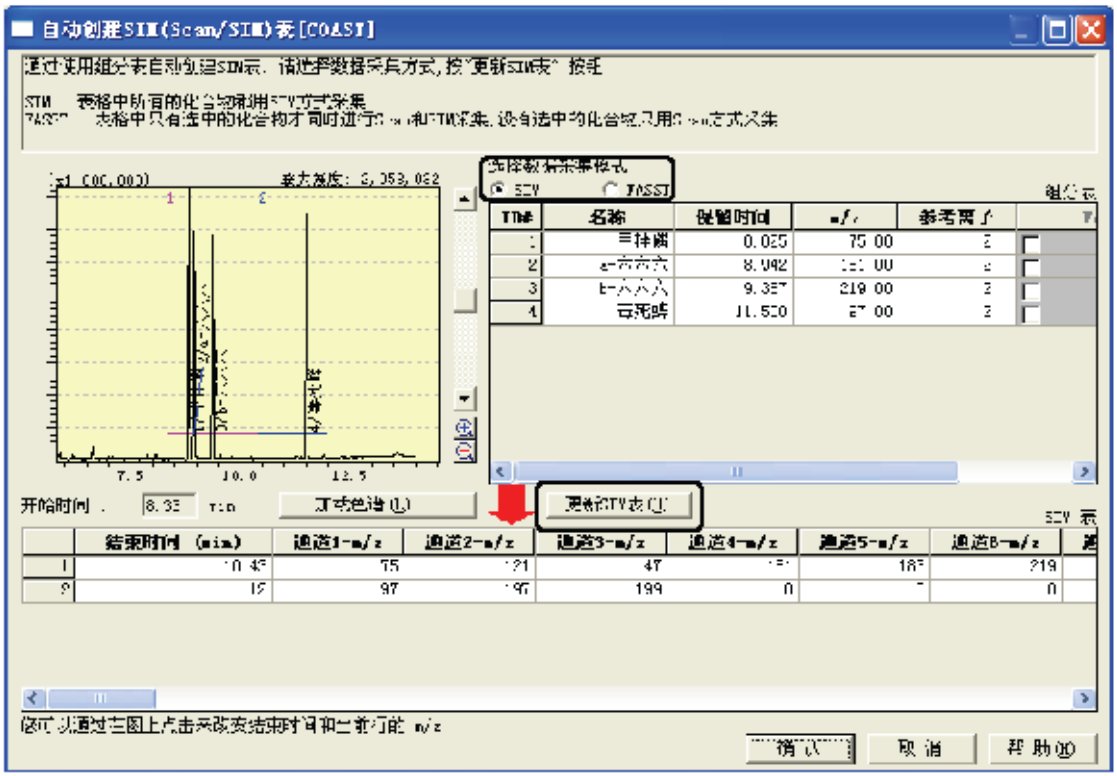


6.2.3.2 SIM 方式采集（SIM 方法定量）

1 单击助手栏中的【创建 SIM 表[COAST]】图标。

2 在弹出对话框中，输入**新的SIM方法**文件名并单击“保存”。

3 选择“SIM”。



4 单击“更新 SIM 表”。

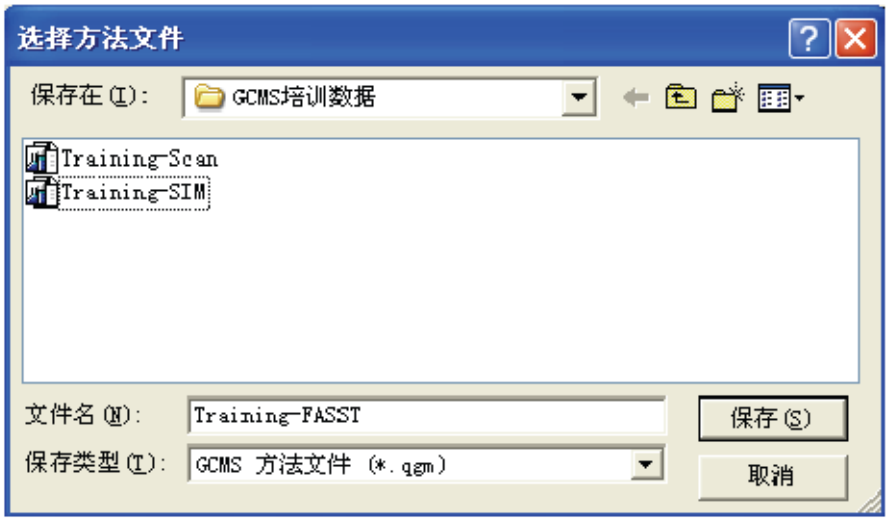
5 单击【确认】。

SIM采集方式的方法文件创建完毕。

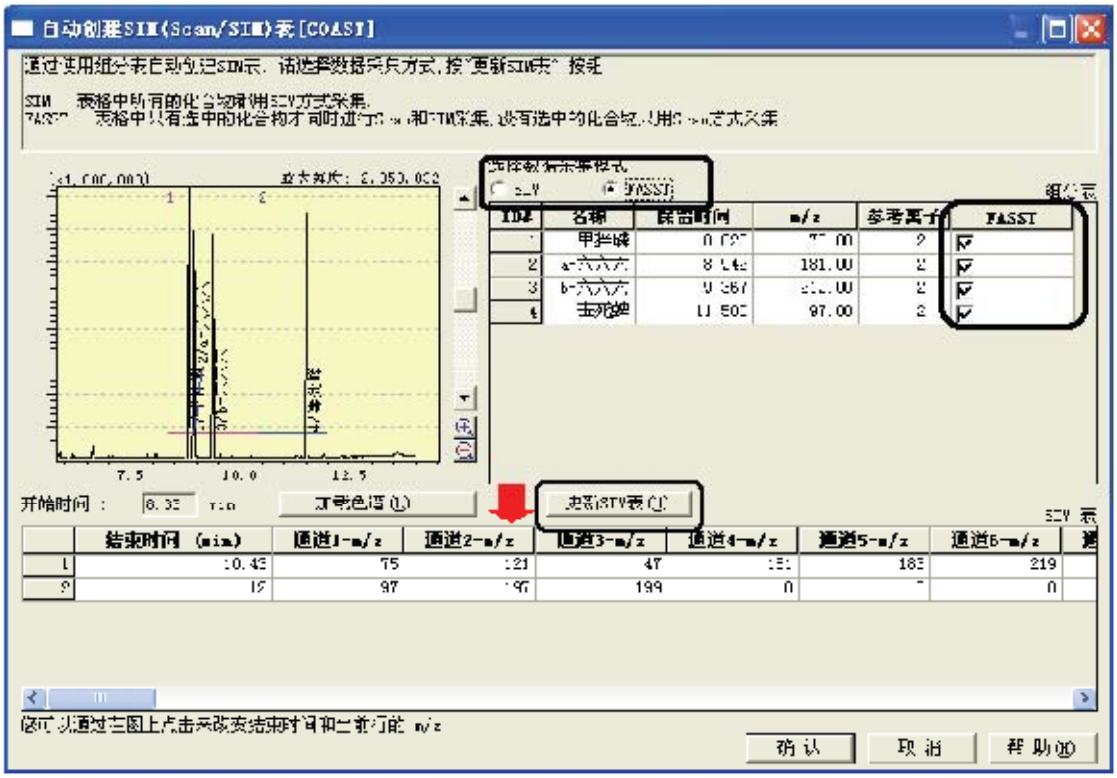
6.2.3.3 SCAN/SIM 同时数据采集方式（SCAN/SIM 方法定量）

1 单击“组分”助手栏中的“创建 SIM 表[COAST]”图标。

2 在弹出对话框中，输入**新文件名**并单击“保存”。



3 选择“FASST”，并勾选 FASST 栏组分。



4 单击“更新 SIM 表”。

5 单击【确认】。

FASST 采集方式的方法文件创建完毕。

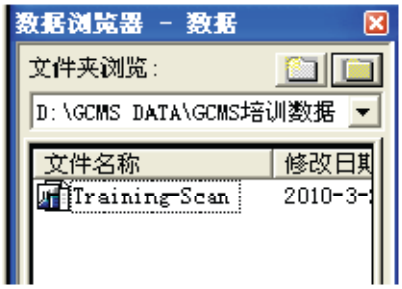
6.3 制作校准曲线

6.3.1 采集标样数据（以 SCAN 方法定量为例）

6.3.1.1 打开方法文件

1 单击【GCMS实时分析】图标。

2 选择前面创建的 SCAN 方法文件“Training-Scan.qgm”。



3 单击菜单栏中“采集”栏下“下载初始参数”。

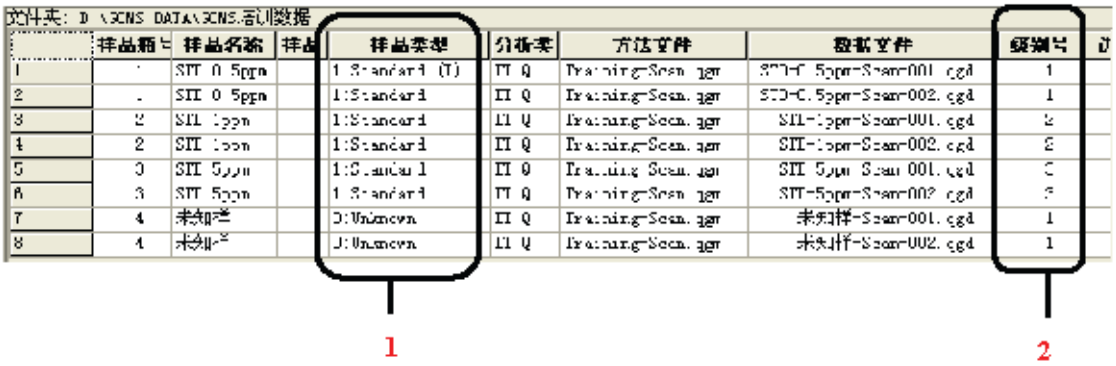
6.3.1.2 创建批处理表

1 单击助手栏中【批处理】图标。

2 单击【文件】菜单中的【新建批处理文件】。

3 在批处理表中输入相应信息和参数。

批处理表可以使用向导功能建立（参见附录III）。



参考

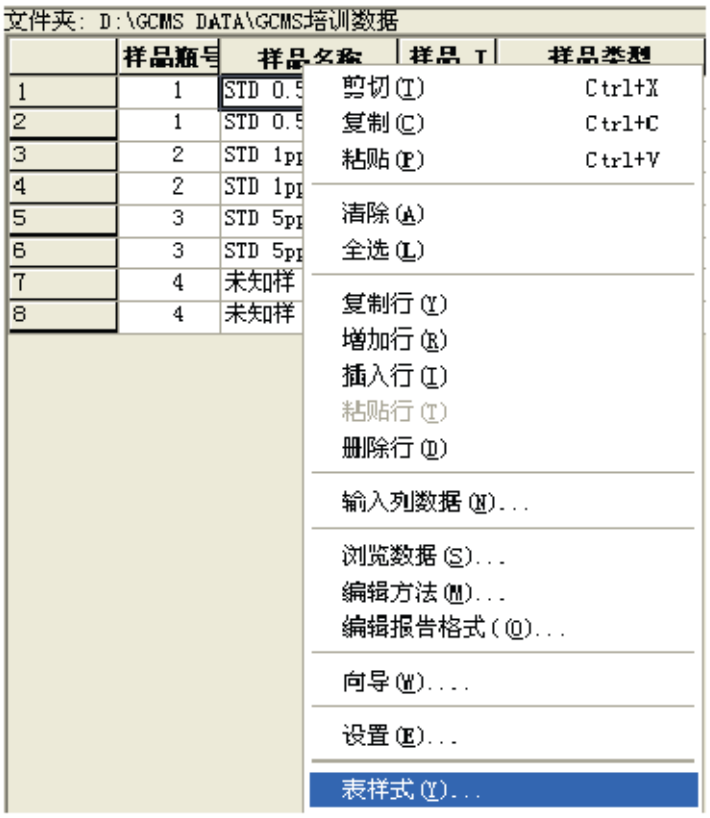
1）“样品类型”中设置标准溶液为“1:Standard”，未知样品为“0:Unknown”。其中，对第一个标准溶液显示“1:Standard:(I)”，表示初始化校准曲线，即清除方法中原先可能有的校准曲线。

2）“级别号”中数字依次对应标准溶液的不同浓度，即组分表中设置的不同校准级别所对应的浓度值。

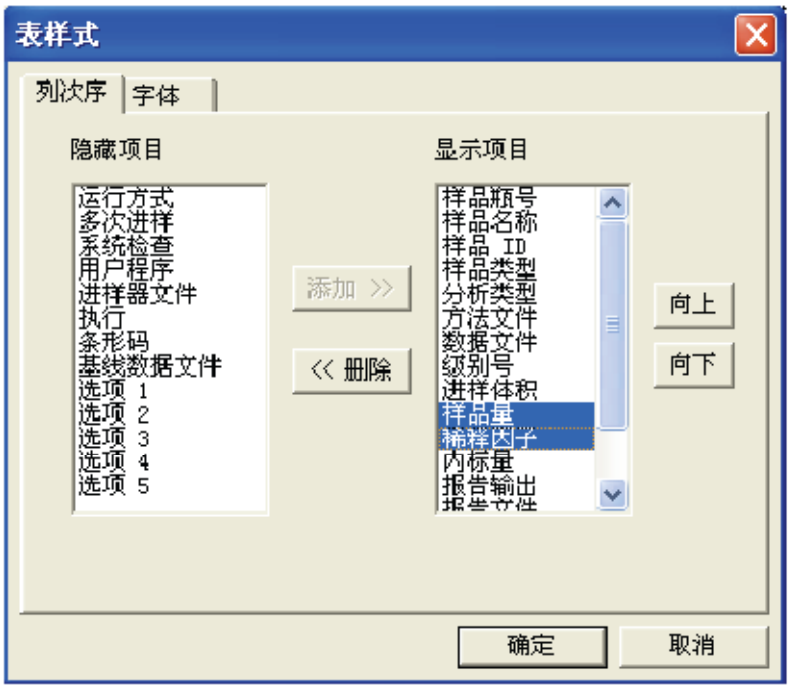
说明：

对于未知样品来说，如果要将结果自动换算成实际样品中的浓度，需要事先输入“样品量”和“稀释因子”，按照下列步骤进行。

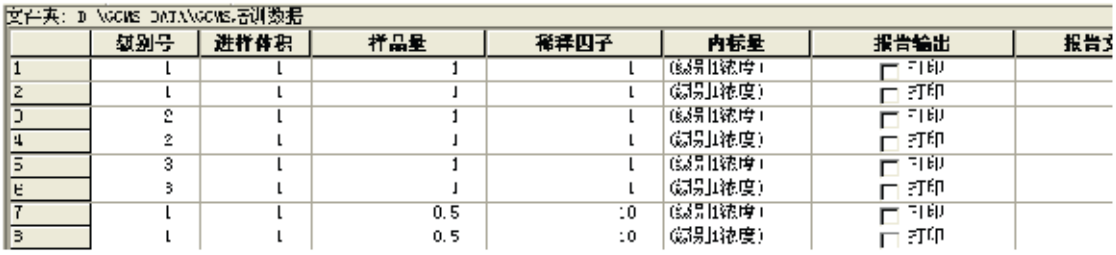
（1）在表格中单击右键，选择“表样式”。



（2）在“表样式”中，选择“样品量”和“稀释因子”单击 添加 >> 添加到显示项目中。



（3）在表格中输入“样品量”和“稀释因子”数值。仅需对未知样品输入“样品量”和“稀释因子”。



4 批处理表设置改完毕后，单击【文件】菜单中的【另存批处理文件】。

5 输入批处理表文件名，单击【保存】。

6.3.1.3 运行批处理表

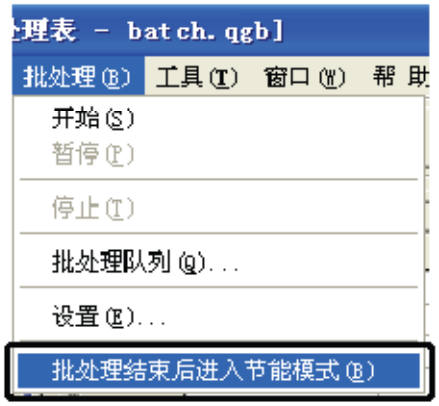
单击助手栏中的【开始】图标，执行批处理，标准样品和未知样品按表中所设自动依次进样分析。

注：

1）批处理表运行时，要修改批处理表，单击【暂停/重启】图标后进行修改，修改完毕后再次单击【暂停/重启】图标。

2）要强行中止批处理运行，单击【停止】图标。

3）如要在批处理结束后，仪器进入节能模式，选择【批处理】菜单中的【批处理结束后进入节能模式】



当出现节能模式确认信息时，单击【是】。

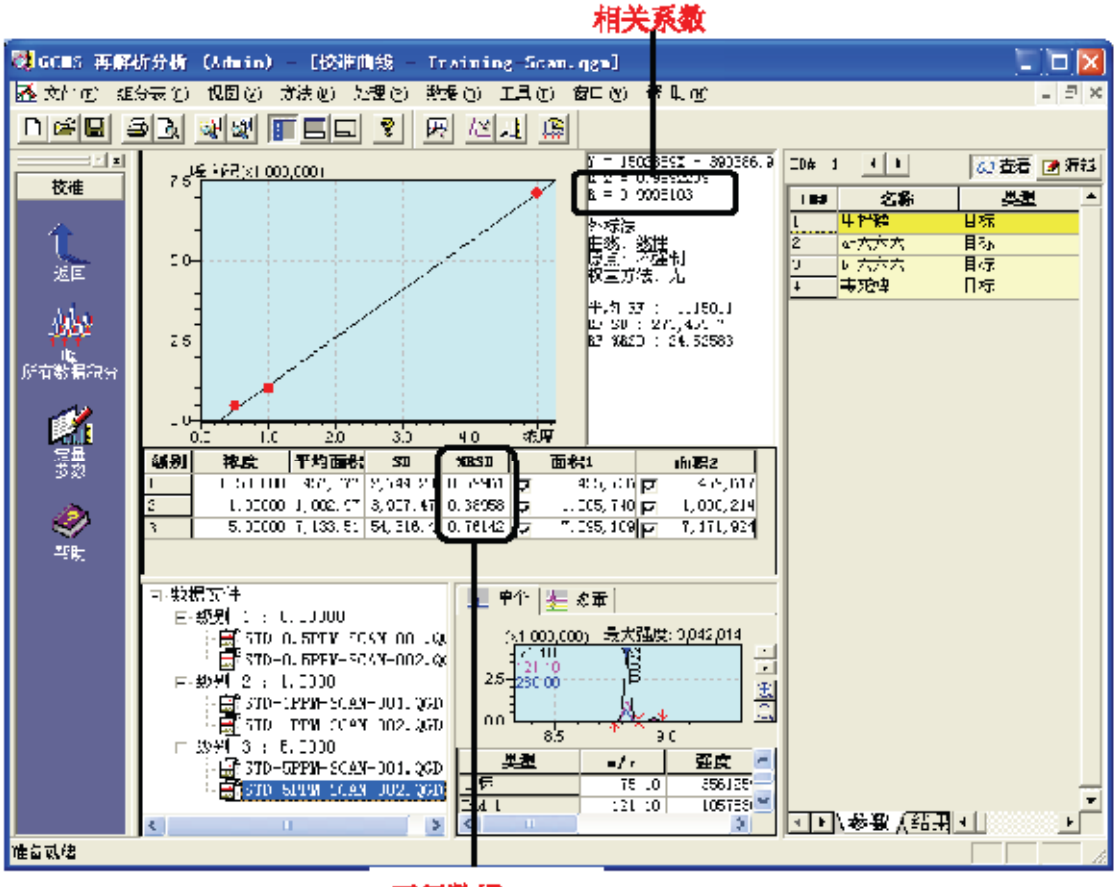
批处理结束后，仪器即进入到节能模式。

6.3.2 检查和修正校准曲线

1 启动【GCMS 再解析】程序，单击“再解析”助手栏中的【校准曲线】图标。

2 打开方法文件“Training-Scan.qgm”，此时方法中校准曲线已自动生成。

3 在化合物表中选择一个化合物，显示该化合物的校准曲线。

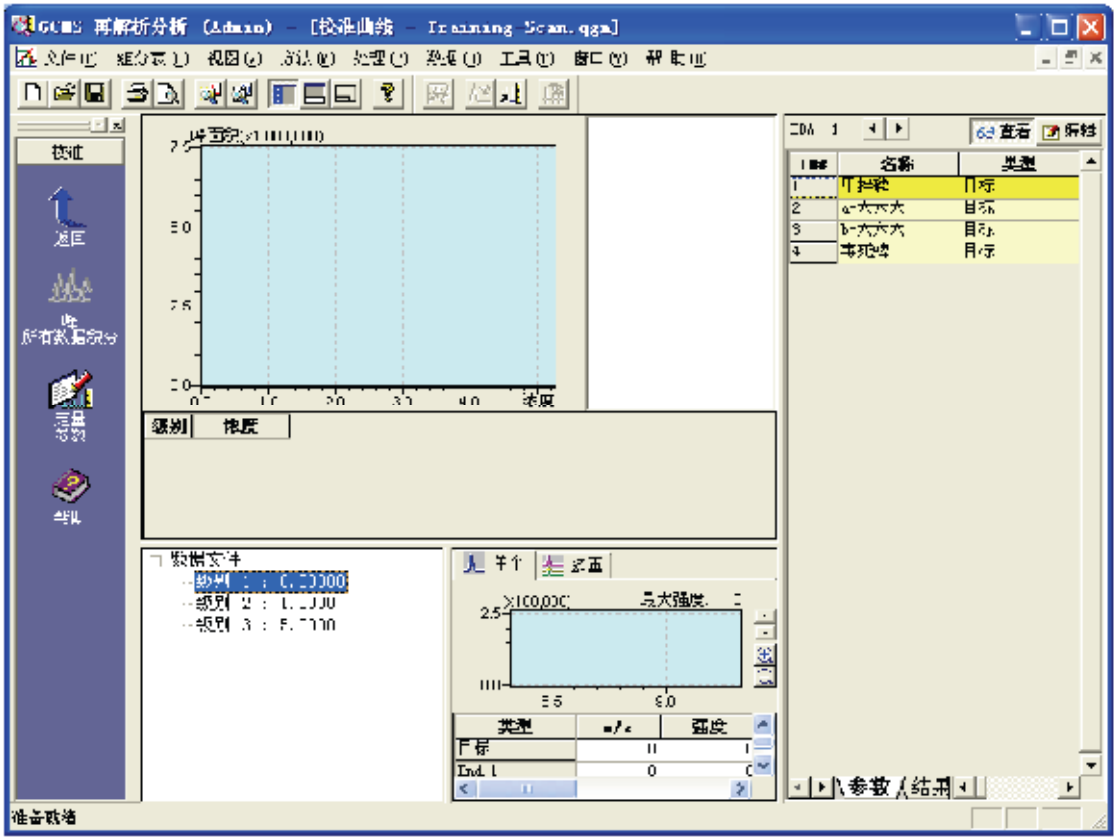


说明：

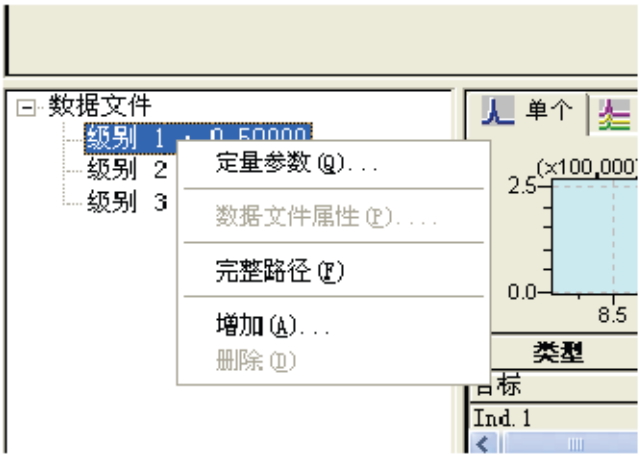
如果在标准样品采集时未指定类型为【标准】，而是以【未知样】采集，则需手动生成校准曲线。手动生成校准曲线步骤如下：

（1） 启动【GCMS 再解析】程序，并单击“再解析”助手栏中的【校准曲线】图标。

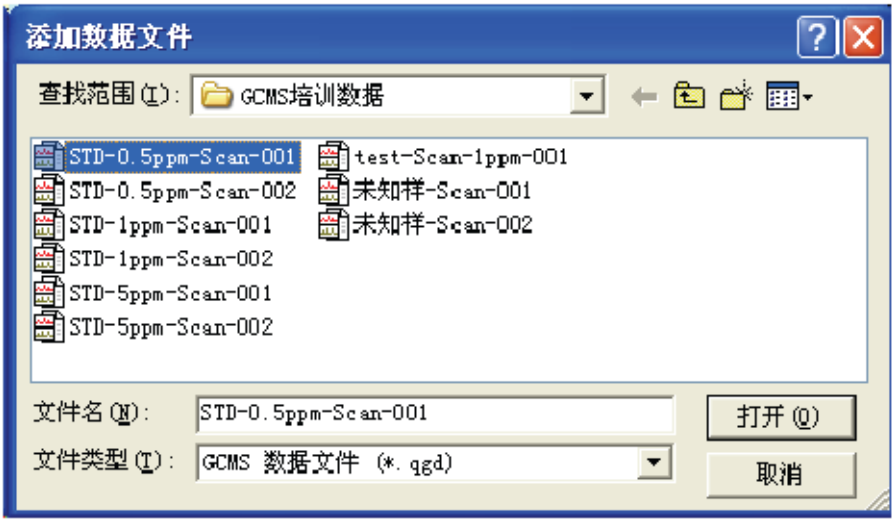
（2）打开方法文件“Training-Scan.qgm”，此时方法中没有校准曲线。



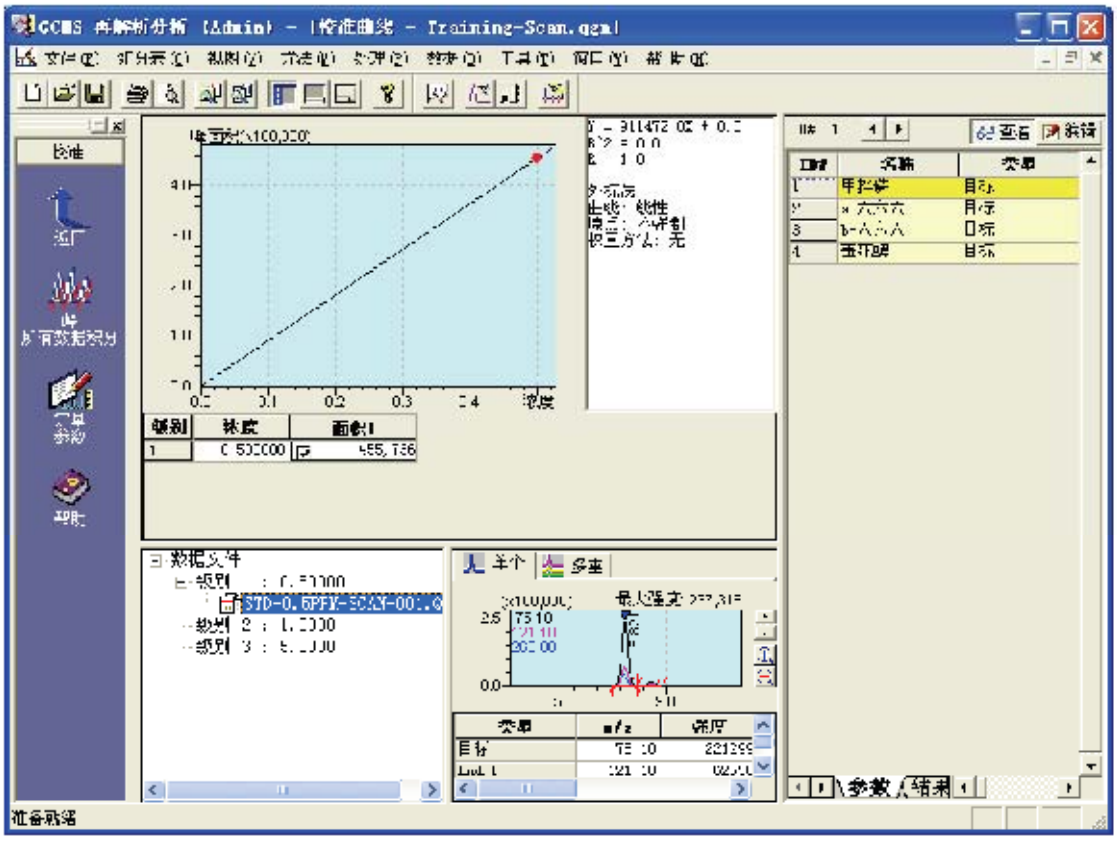
（3）右键单击【级别1：0.50000】处，在弹出菜单中选择【增加】



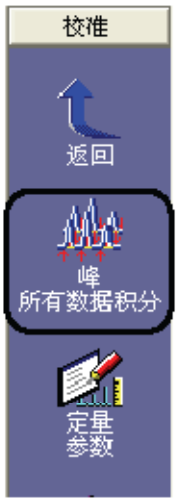
（4）选择“STD-0.5ppm-Scan-001”数据文件，单击【打开】



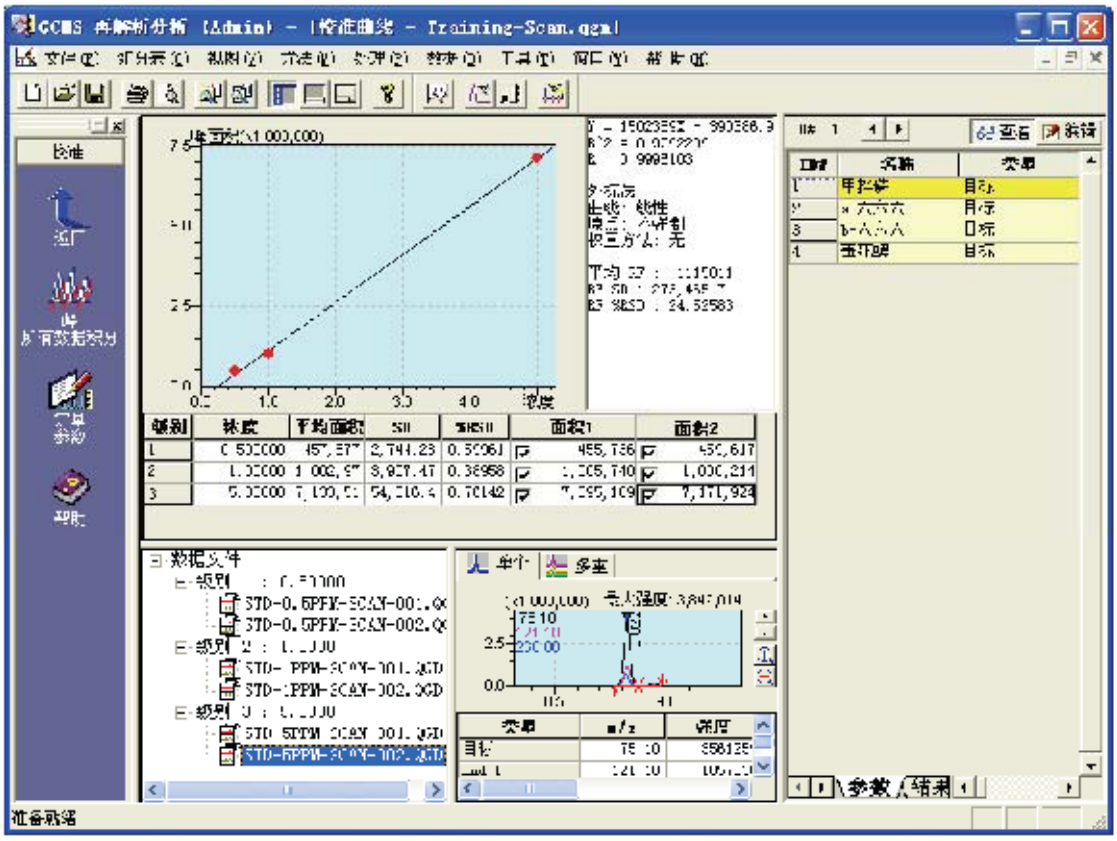
显示如下：



（5）依次添加其余数据后，单击助手栏中【峰所有数据积分】

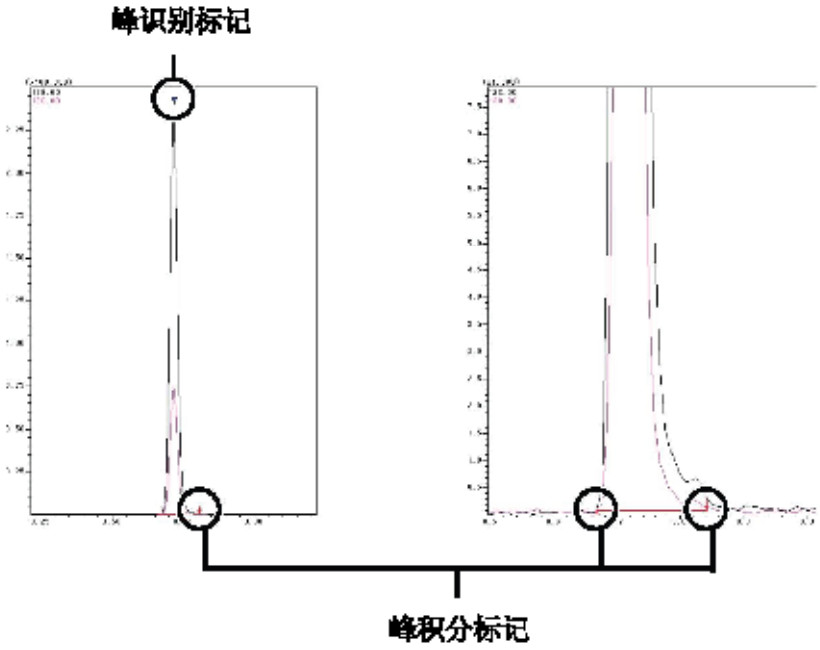


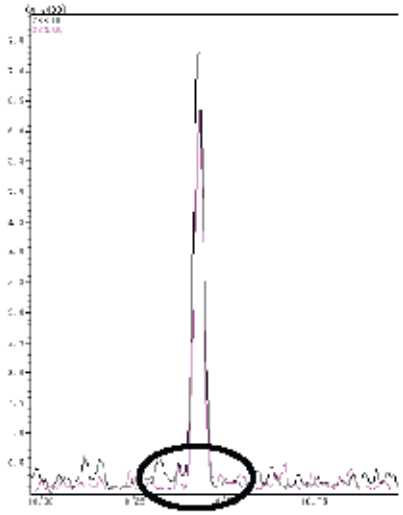
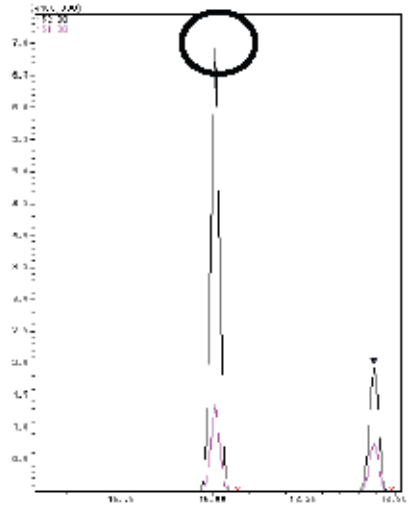
（6）生成校准曲线，如下显示：

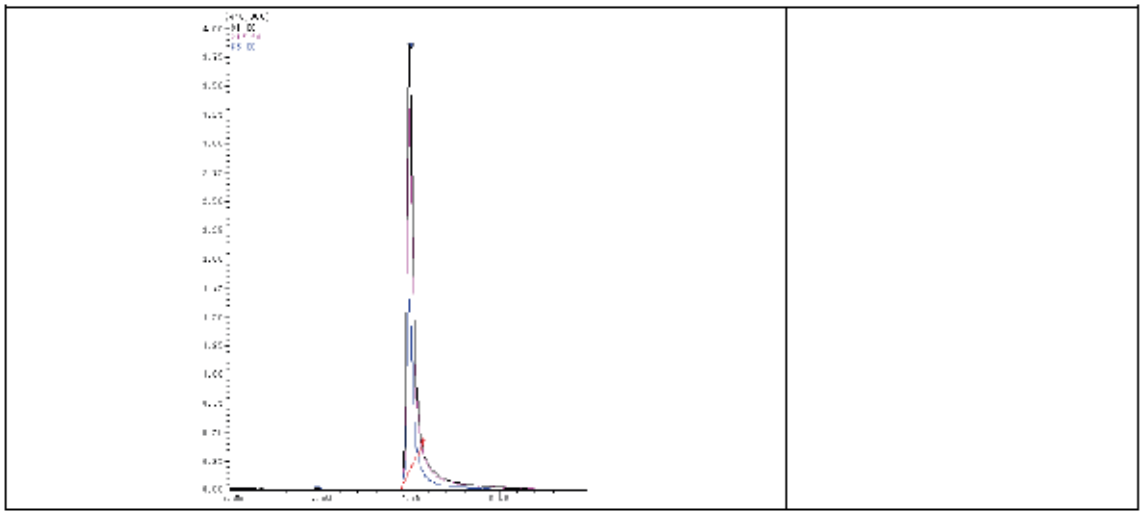


4 如果没有识别或没有检测到任何峰，进行手动识别和手动峰积分。

检测到的峰受到基于保留时间和离子比率（峰识别标记）识别的影响。

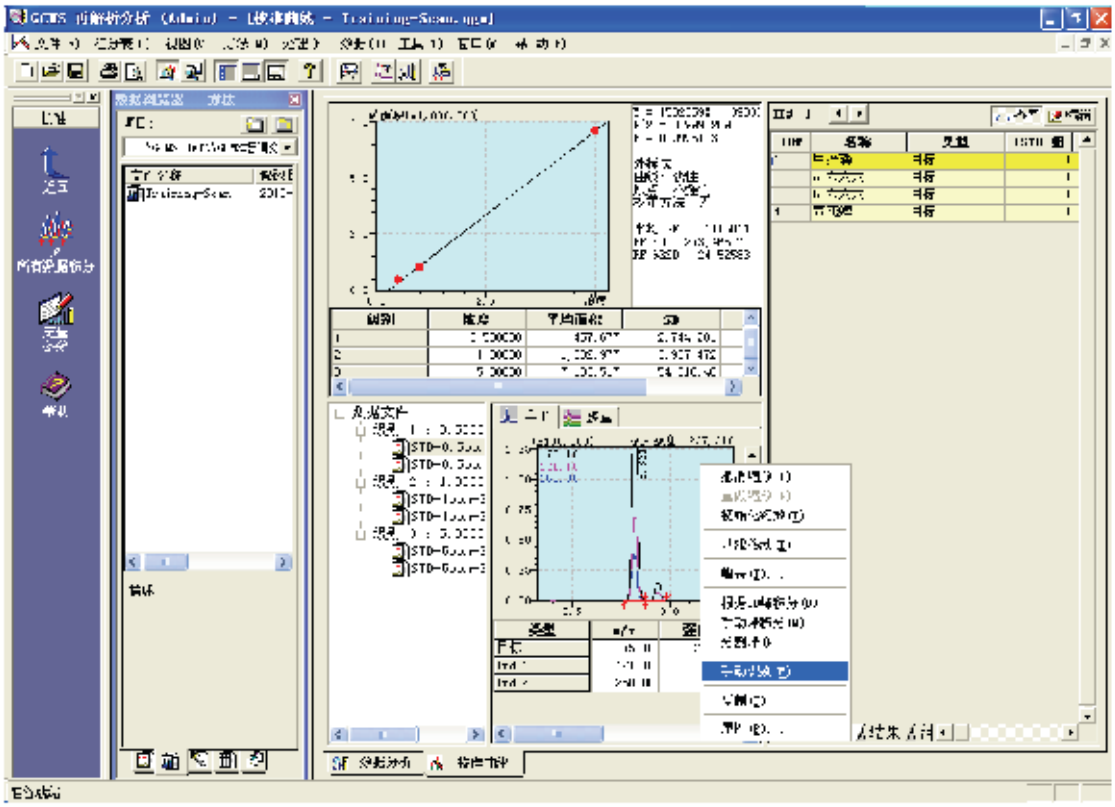


色谱图	对策
没有检测到峰。（无峰积分标记） 	执行手动峰积分。
检测到峰，但是，没有识别或识别到其它峰。 	执行手动识别。
检测到峰，但是，没有正确地执行峰积分。	执行手动峰积分。

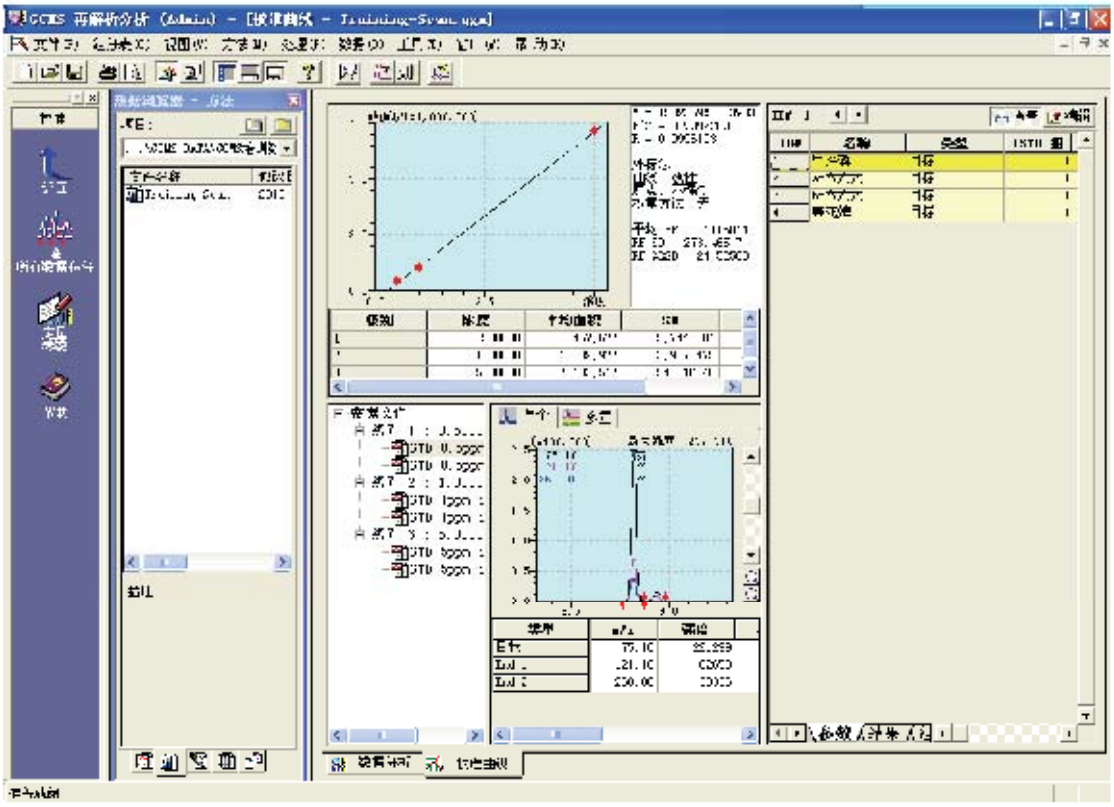


手动识别

（1） 用鼠标右键单击色谱图，从所显示的菜单中选择“手动识别”。

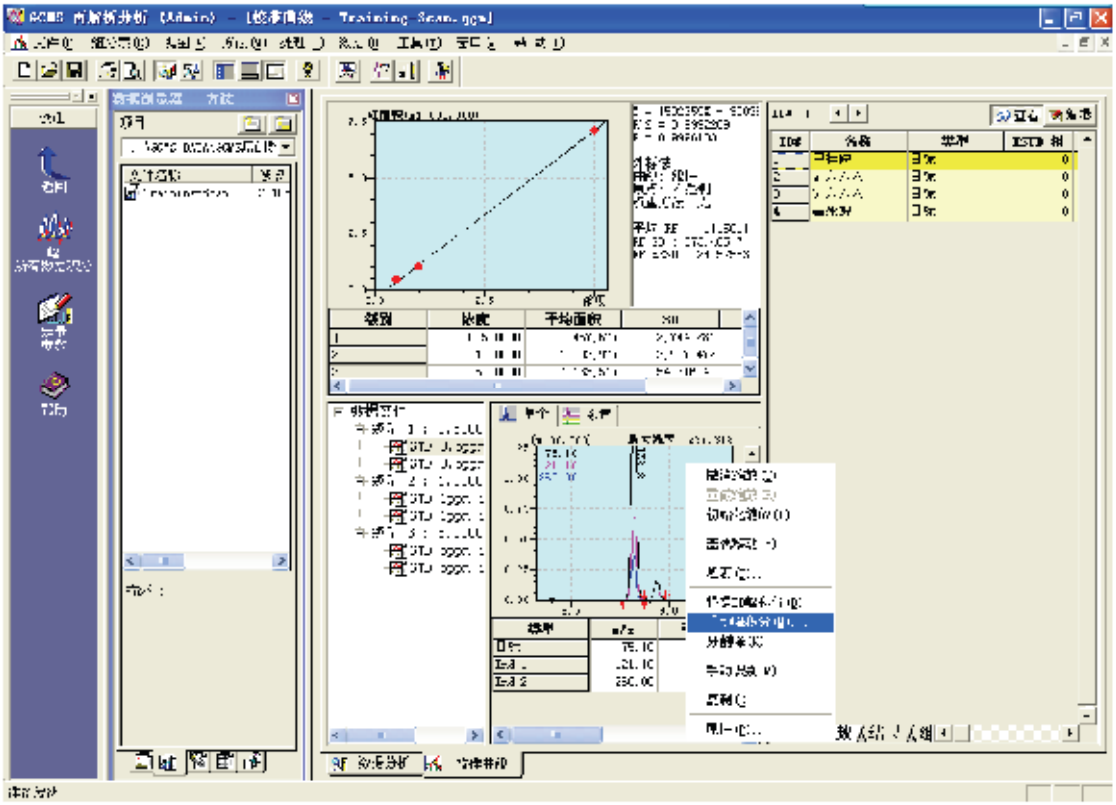


（2） 单击要识别的峰的顶端。

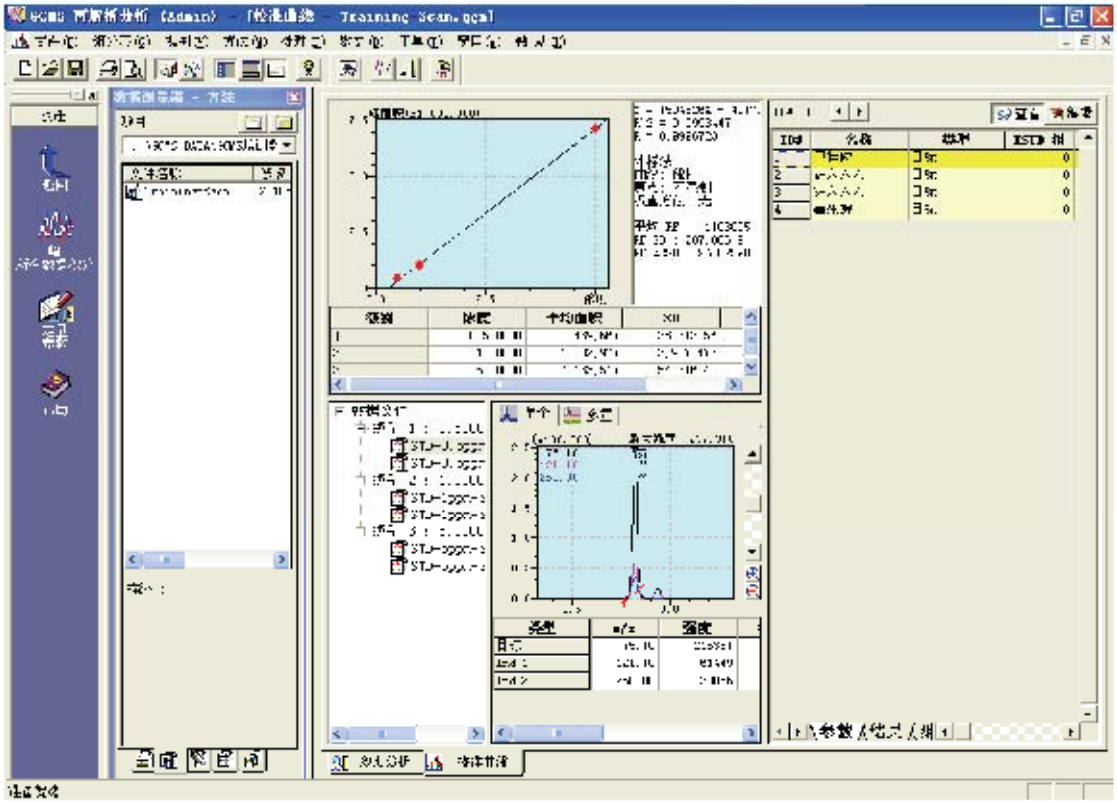


手动峰积分

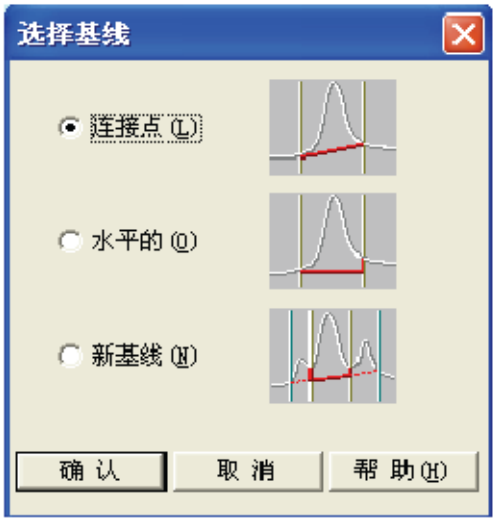
（1） 用鼠标右键单击色谱图，从所显示的菜单中选择“手动峰积分”。



（2） 按住鼠标左键，从峰的起点拖动鼠标到终点。



（3） 选择【连接点】，单击【确定】。



注：执行自动峰积分（峰检测标记）后，在色谱图中检测到峰。

5 修正校准曲线后，单击【文件】菜单中【保存方法文件】。

至此，方法文件建立完毕。

注：通过下列操作，也可在色谱图中完成同样的处理过程。

处理	操作	解释
手动识别	[Shift] + [Ctrl] + 右击	标识积分峰值。
手动峰积分	[Shift] + 右击拖动	开始与结束点连接为基线。
手动峰积分	[Ctrl] + 右击拖动	用水平基线连接点。

6.3.3 修正校准曲线后重新定量未知样品

一旦对校准曲线进行过修正，则应当未知样品的数据使用新的校准曲线重新计算。当数据量较多时，可以采用批处理方式进行重新定量计算（详见6.3.3.1）；当数据量少时，则可打开数据文件后直接加载方法重新计算（详见6.3.3.2）

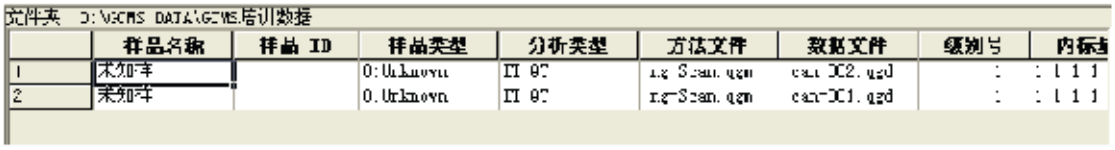
6.3.3.1 使用批处理方式重新计算

1 单击【再解析】助手栏中的【批处理】图标。

2 单击助手栏中的【选择数据文件】图标。

3 选择用于重新定量的数据文件，单击 （添加），添加需要处理的数据文件。

4 单击【确定】，显示批处理表。

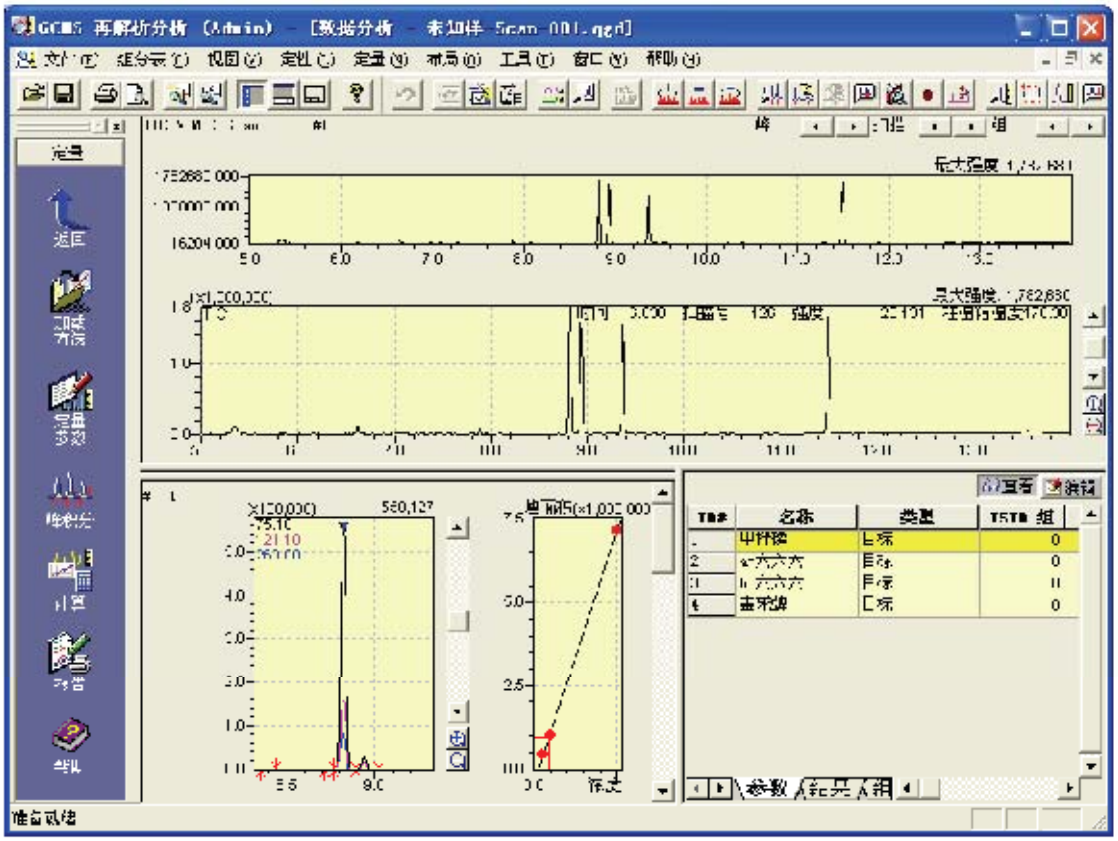


6 单击助手栏中的【开始】图标，即使用修正校准曲线后的方法重新计算未知样品数据。

6.3.3.2 使用直接加载方法方式重新计算

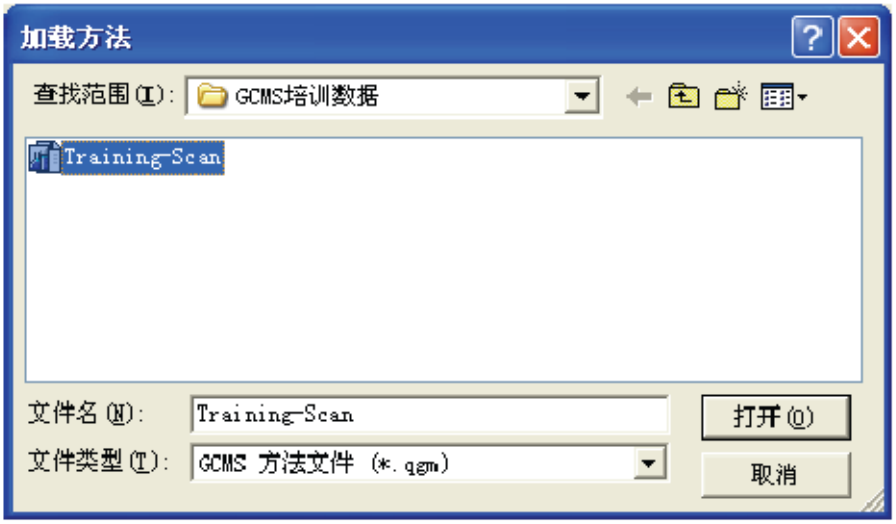
1 单击“再解析”助手栏中的“定量”图标。

2 打开要重新计算的数据文件。

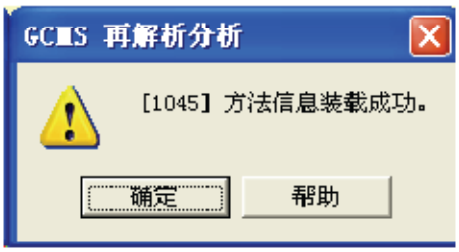


3 单击助手栏中【加载方法】图标。

4 选择方法文件“Training-Scan”，单击【打开】。



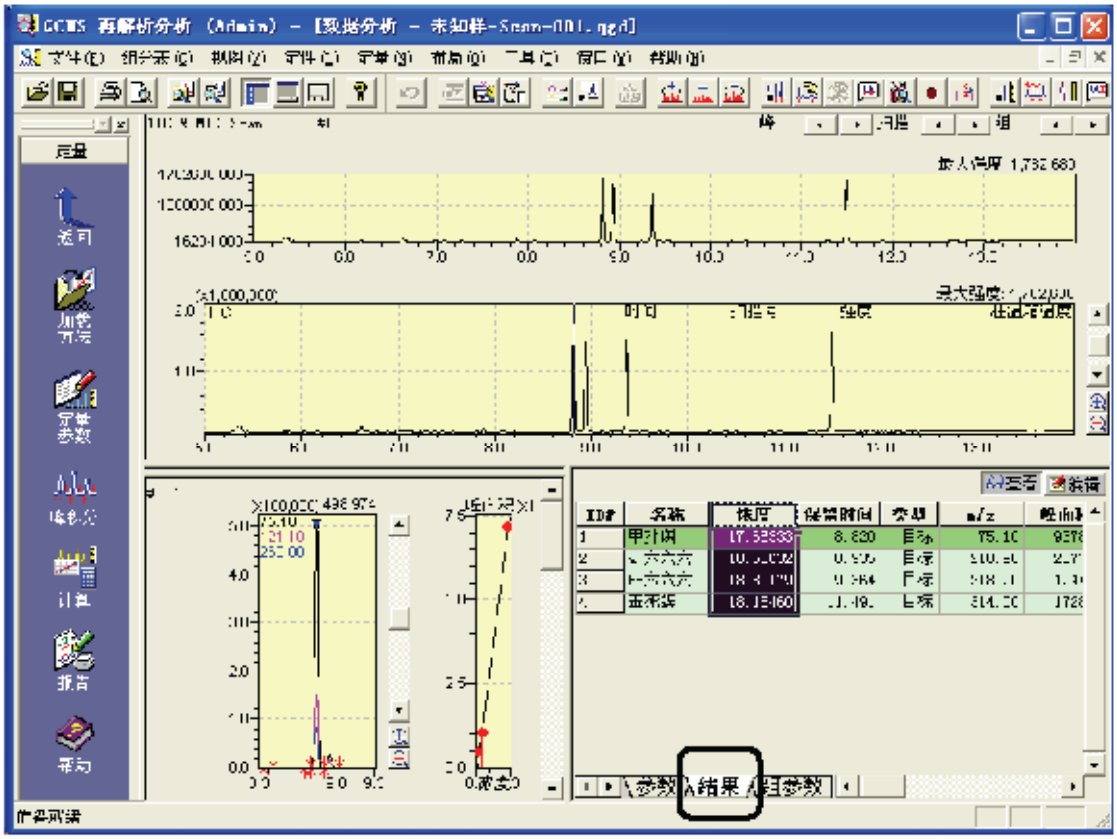
4 选择方法文件“Training-Scan”，单击【打开】。



5 单击【确定】。

6 单击助手栏中【峰积分】图标，数据被重新积分后计算。

7 单击【结果】标签，查看计算结果。



8 查看色谱图中的峰识别/ 积分标记。如果必要，参照 **6.3.3** 中“手动识别和手动峰积分”执行手动识别或峰积分。

9 检查完结果后，单击工具栏中的 “保存”，保存数据文件。

6.4 制作定量报告

通过创建报告，设置报告格式，输出报告。

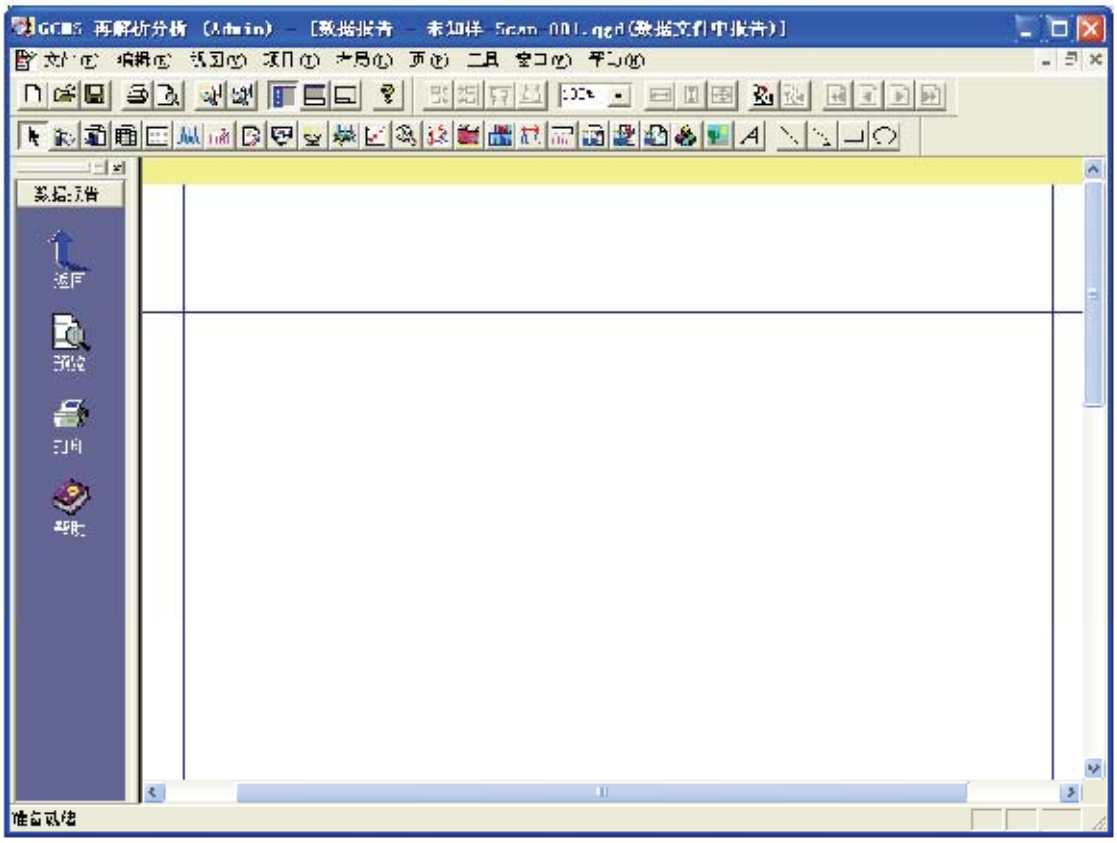
以下内容以数据文件“未知样-Scan-001.qgd”为例。

1 打开【GCMS 再解析】窗口。

2 单击助手栏中【定量】图标，打开数据文件“未知样-Scan-001.qgd”。

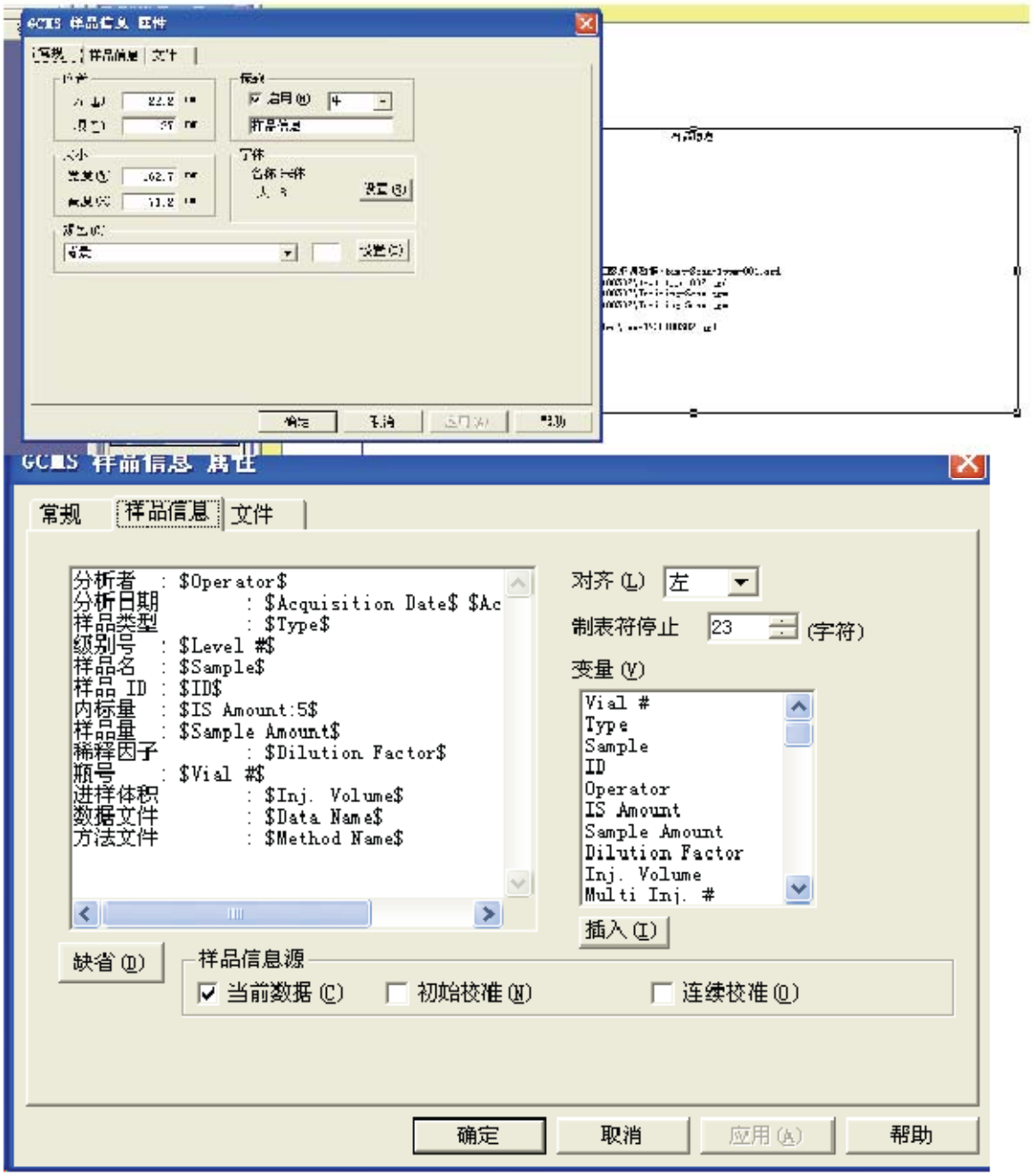
3 单击助手栏中【报告】图标

显示报告页界面



4 单击【项目】菜单合适的项目，如【样品信息】。

5 按住鼠标左键，在报告页适当位置中拖拉出一合适大小的方框



7 依次再次添加【项目】菜单中【色谱图】和【定量】/【表格】，并根据需要对相关属性进行合适设置。

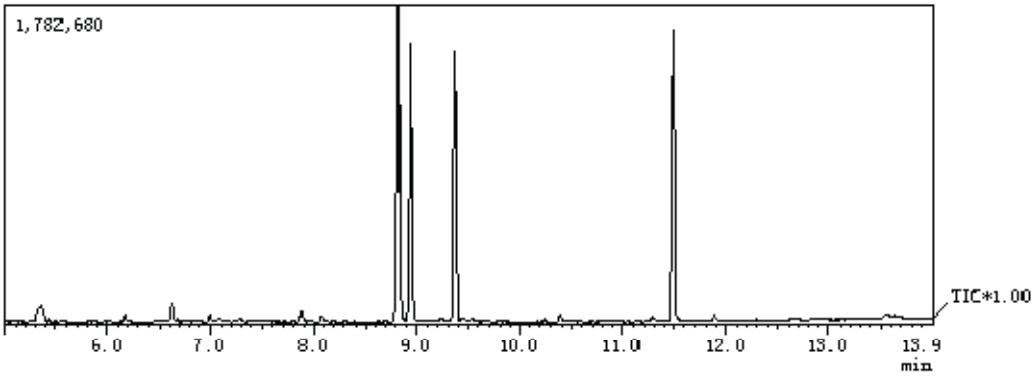
8 修改完毕后，单击【文件】菜单中【另存格式文件】。

9 输入报告格式文件名称如“定量报告”，单击【保存】，定量报告制作完毕。

定量报告示例

样品信息

分析者	: Admin
分析日期	: 2010-3-2 19:10:48
样品类型	: Unknown
级别号	: 1
样品名	: 未知样
样品量	: 0.5
稀释因子	: 10
瓶号	: 10
进样体积	: 1
数据文件	: D:\GCMS-Data\GCMS培训数据\未知样-Scan-001.qgd
方法文件	: D:\GCMS Training\20100302\Training-Scan.qgm

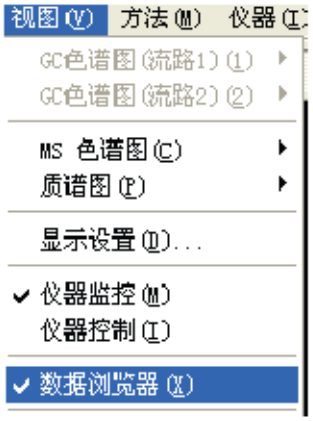


定量结果表

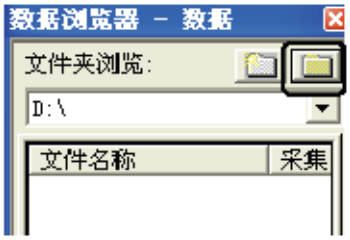
ID号	保留时间	m/z	峰面积	峰高	浓度	单位	名称
1	8.820	75.10	937868	550070	17.66	mg/kg	甲拌磷
2	8.935	218.90	237713	139101	18.69	mg/kg	a-六六六
3	9.364	218.90	194444	110520	18.80	mg/kg	b-六六六
4	11.491	314.00	172814	102778	18.16	mg/kg	毒死蜱

附录Ⅰ：创建文件夹

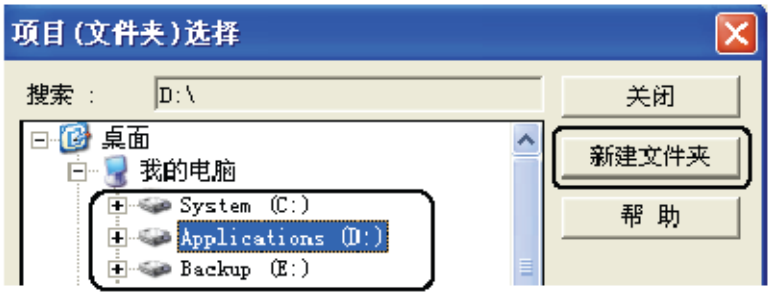
1 单击【视图】菜单栏的【数据浏览器】，显示【数据浏览器】窗口



2 单击【数据浏览器】窗口中【选择文件夹】按钮。



3 选择合适的盘符，如“D：”，单击【新建文件夹】按钮。



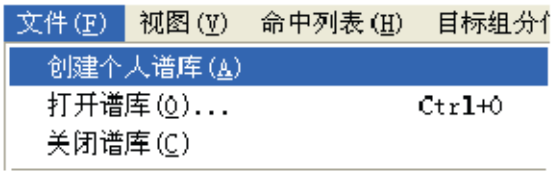
4 输入文件夹名称，如“GCMS_Data”。

5 单击【确认】。创建并打开了新文件夹。

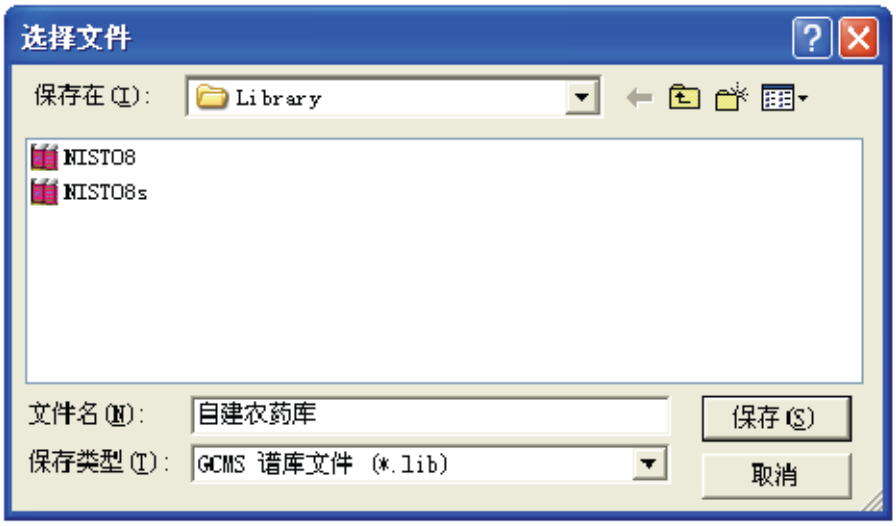
附录Ⅱ：自建谱库

1 单击助手栏的【谱库编辑器】。

2 单击【文件】菜单栏中的【创建个人谱库】。



3 输入创建的谱库名称，并保存。

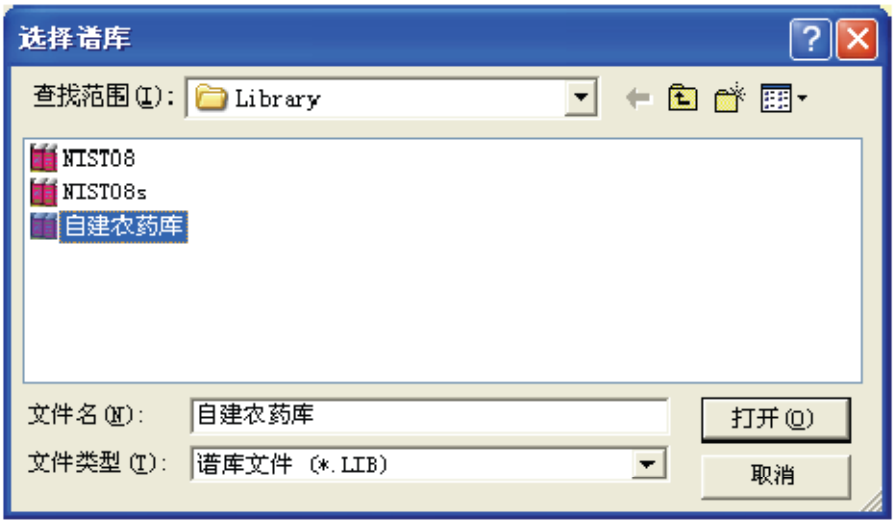


4 单击助手栏【定性】，打开要创建谱库的 Scan 数据文件。

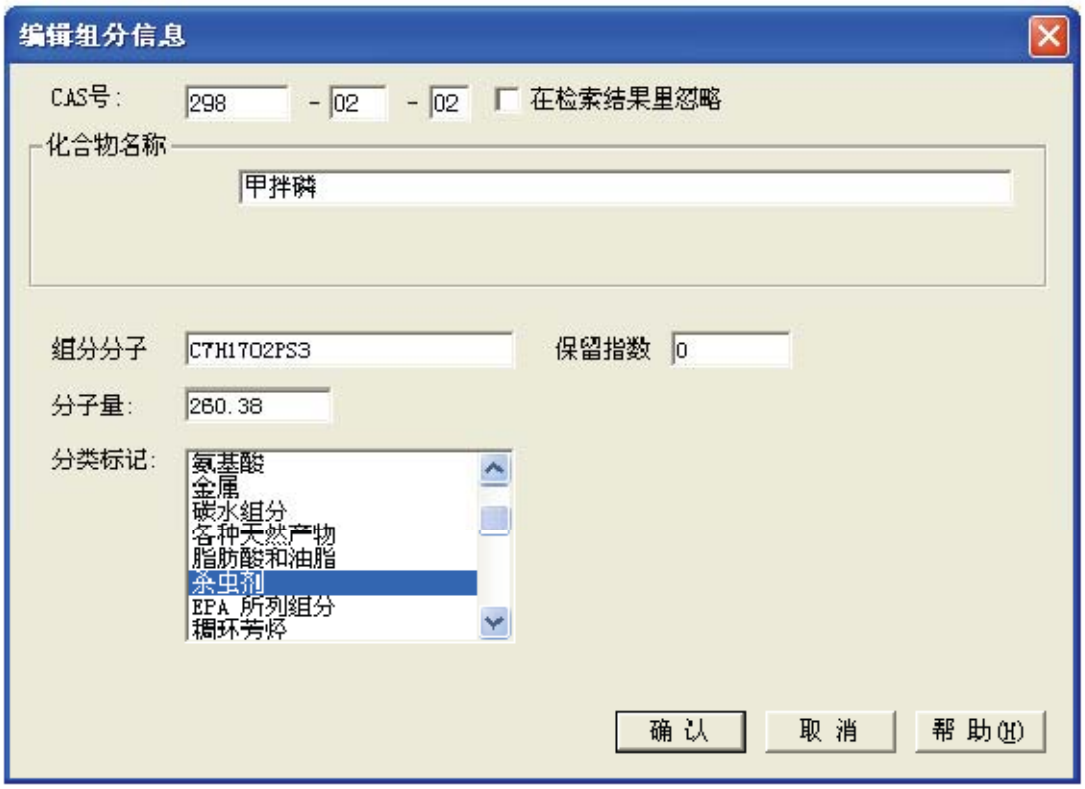
5 双击目标峰，并扣除背景，它的质谱在画面上显示。（参照定性部分）

6 单击【定性】菜单栏中的【注册当前质谱到谱库】。

7 选择新创建的谱库名称，打开。



8 输入组分信息，单击【确认】，完成第一个化合物的注册。

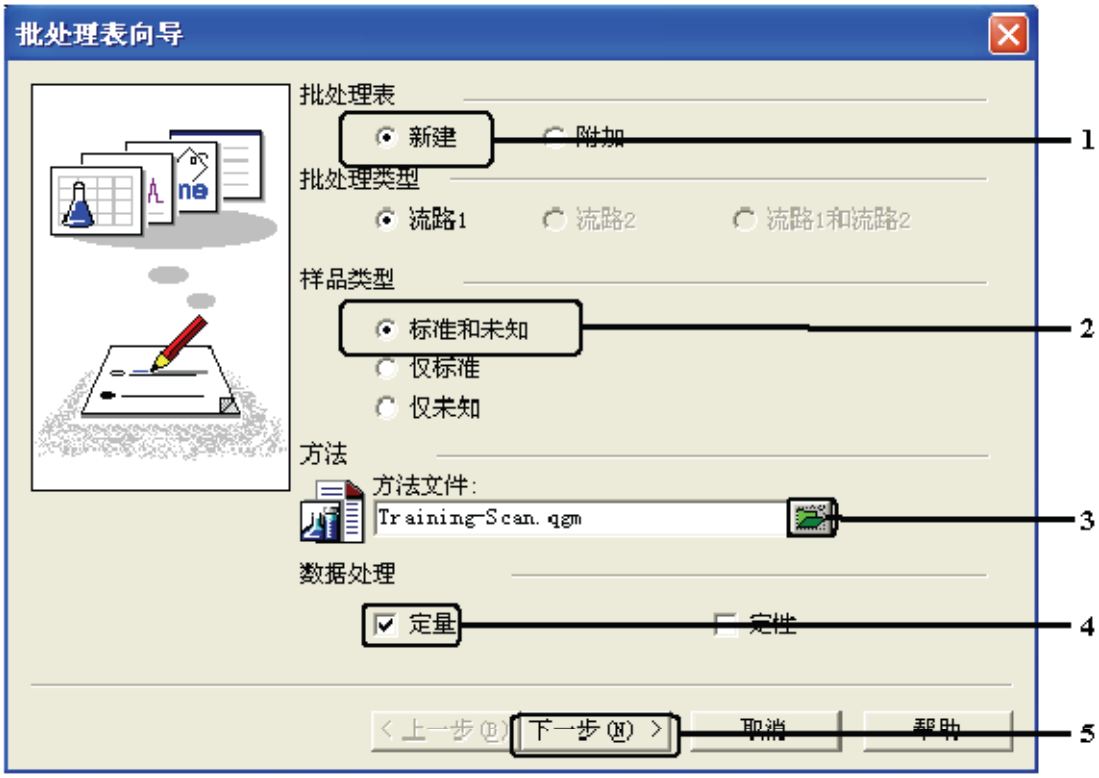


9 按同样方法注册其余化合物。

自建的谱库可以和商用标准谱库如 NIST 谱库一样用于未知化合物的相似度检索，只需将自建谱库在方法文件的定性参数中设置好即可。如下所示：

附录III 利用向导创建批处理表。

单击助手栏中的【向导】图标



1） 选择【新建】。

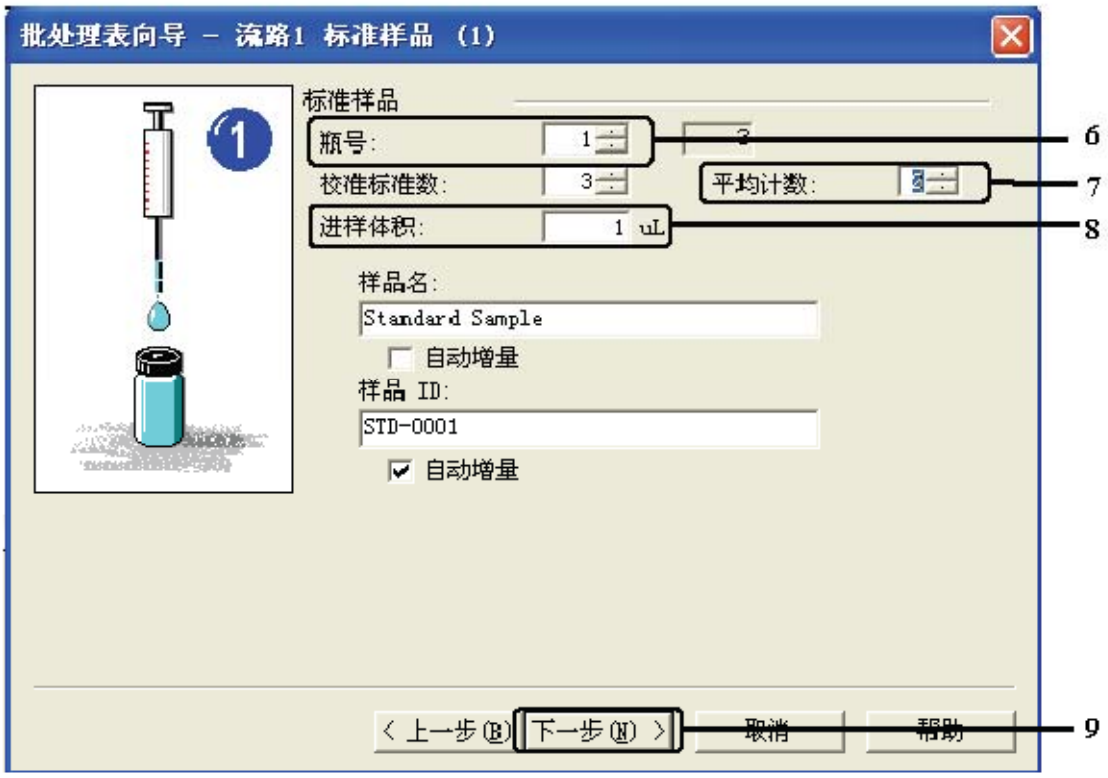
2） 当分别分析标准溶液和样品时，选择【标准和未知样品】。当批处理分析完成后，校准曲线和样品定量结果自动完成。

或者，也可以选择所有类型为【仅未知】。当批处理分析完成后，校准曲线和样品定性定量结果不能自动完成，必须进一步通过手动方式生成校准曲线，并对未知样品进行重新计算。

3） 单击并指定要使用的方法文件。

4） 选择【定量】。

5） 单击【下一步】。



6） 输入【瓶号】。瓶号只需输入第一个号，软件默认标准样品依次顺序排放。

校正点的个数自动从方法中加载。

7） 输入【平均计数】（对同一标准品进样的重复次数）。

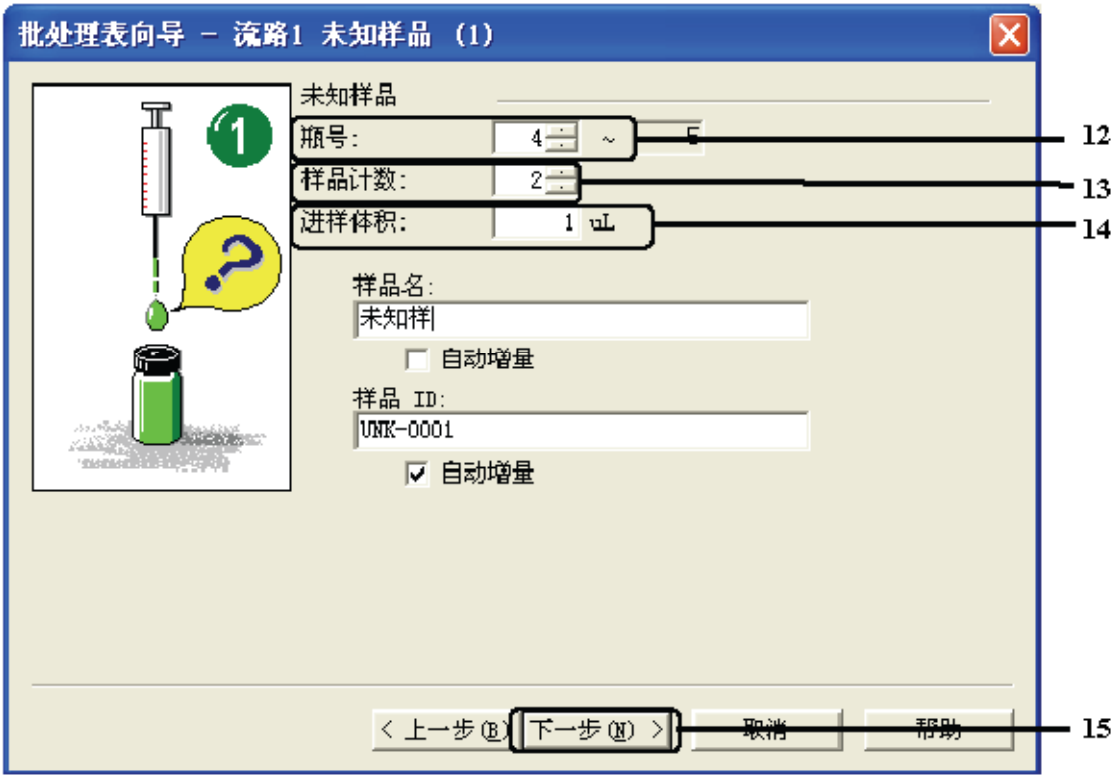
8） 输入【进样体积】。

9） 单击【下一步】。

10） 输入【数据文件名】。

如果文件名的结尾是一个数字，就须依序对文件进行命名。

11） 单击【下一步】。

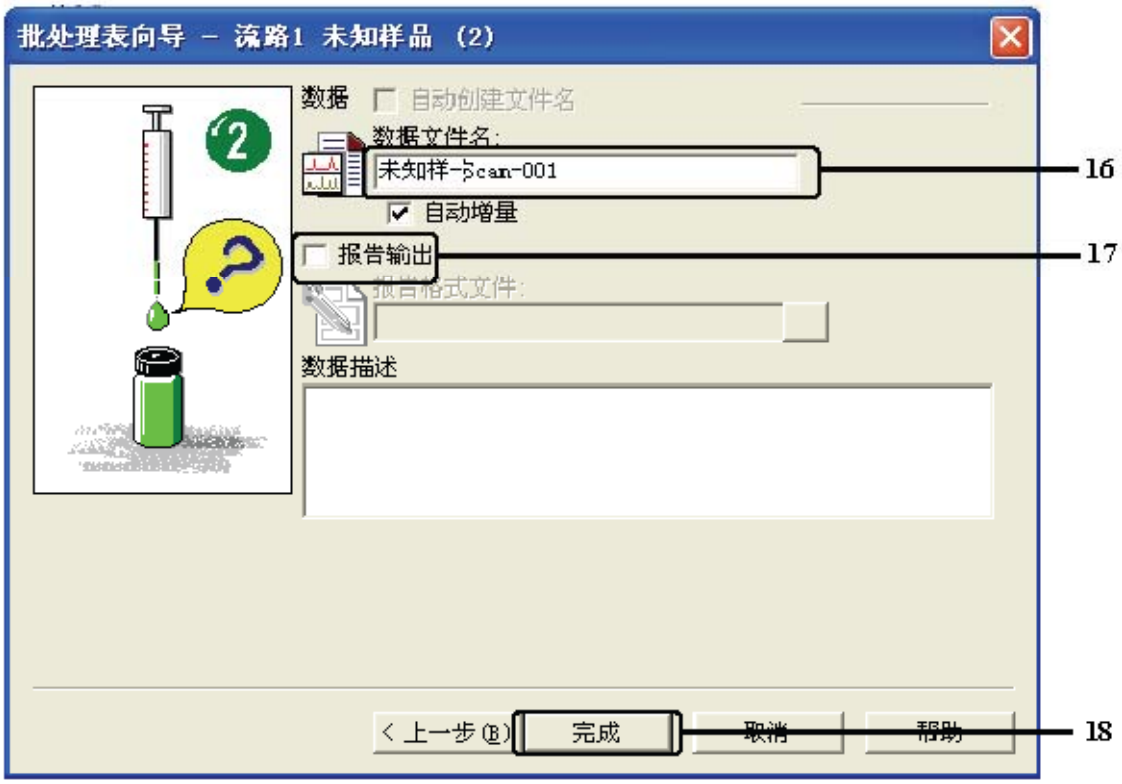


12） 输入未知样品的【瓶号】。

13） 在【样品计数】中输入待分析未知样品的个数。

14） 输入【进样体积】。

15） 单击“下一步”。



16） 输入“数据文件名”。如果文件名的结尾是一个数字，则文件按顺序命名。

17） 取消选中“报告输出”。

18） 单击“完成”。显示批处理表，如果必要，修改批处理表。

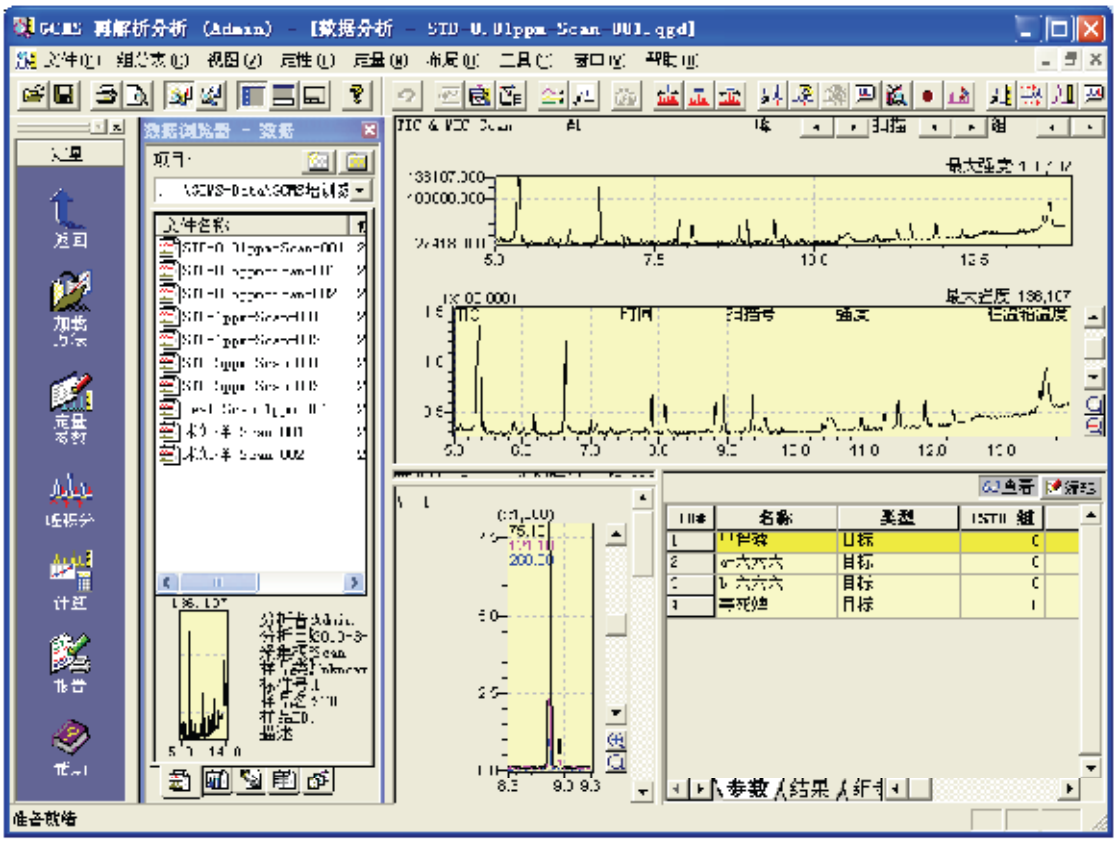
附录Ⅳ 信噪比计算

信噪比（S/N）的计算有两种方法，一种方法是使用 GCMSsolution 软件中【计算 S/N】功能，另一种方法是使用 QAQC 功能，QAQC 功能可以对多个组分计算信噪比和最低检测限（MDL）。

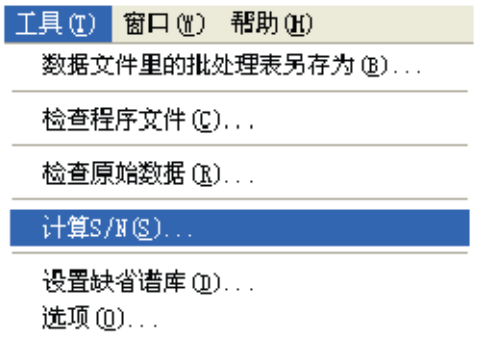
1）使用【计算 S/N】功能

1 打开【GCMS 再解析分析】窗口，单击助手栏中【定性】或【定量】。

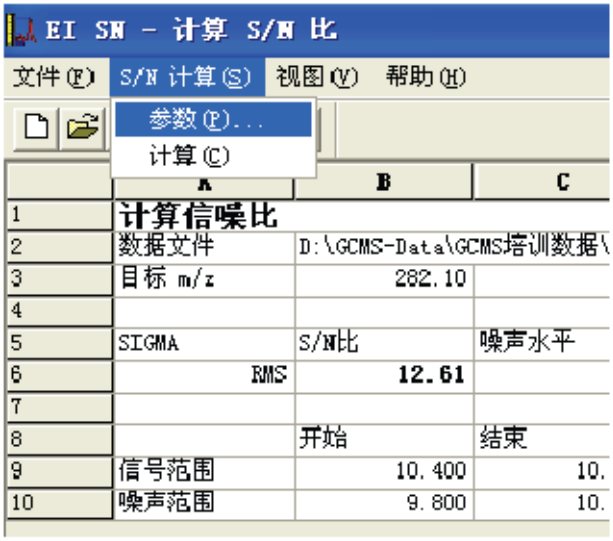
2 打开要计算信噪比的数据文件，如“STD-0.01ppm-Scan-001.qgd”。



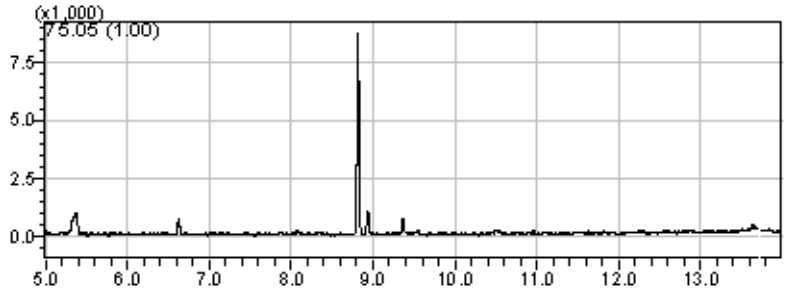
3 单击【工具】菜单栏中【计算 S/N】



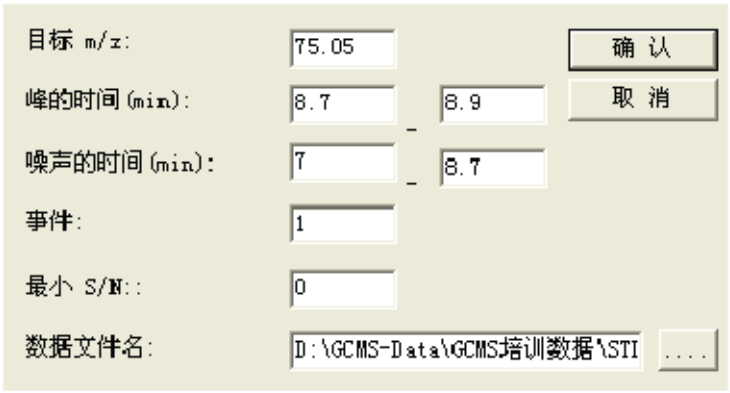
4 在弹出窗口中单击【S/N 计算】菜单栏中【参数】。



5 输入计算参数，以下图甲拌磷为例，其特征离子为75.05，保留时间为8.817min



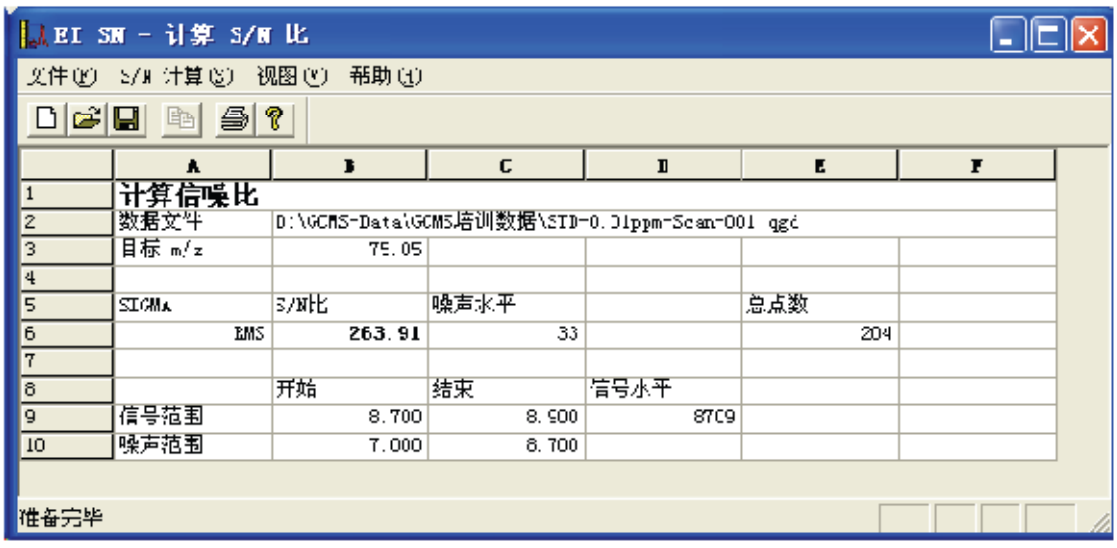
计算参数输入如下：



参考

参数	描述
目标 m/z	用于计算 S/N 比的质量数
峰的时间（min）	检索峰的时间范围（信号部分）。在这个时间范围内，使用最大强度点作为计算信号值。
噪声的时间（min）	噪音时间范围。在这个范围开始点，开始噪音计算。
事　件	从获得 S/N 比的质量色谱选择事件。
最小 S/N	如果 S/N 比小于这里指定的 S/N 比，计算结果表在颜色上有改变。但是不影响 S/N 比计算。
数据文件名	指定数据文件名。

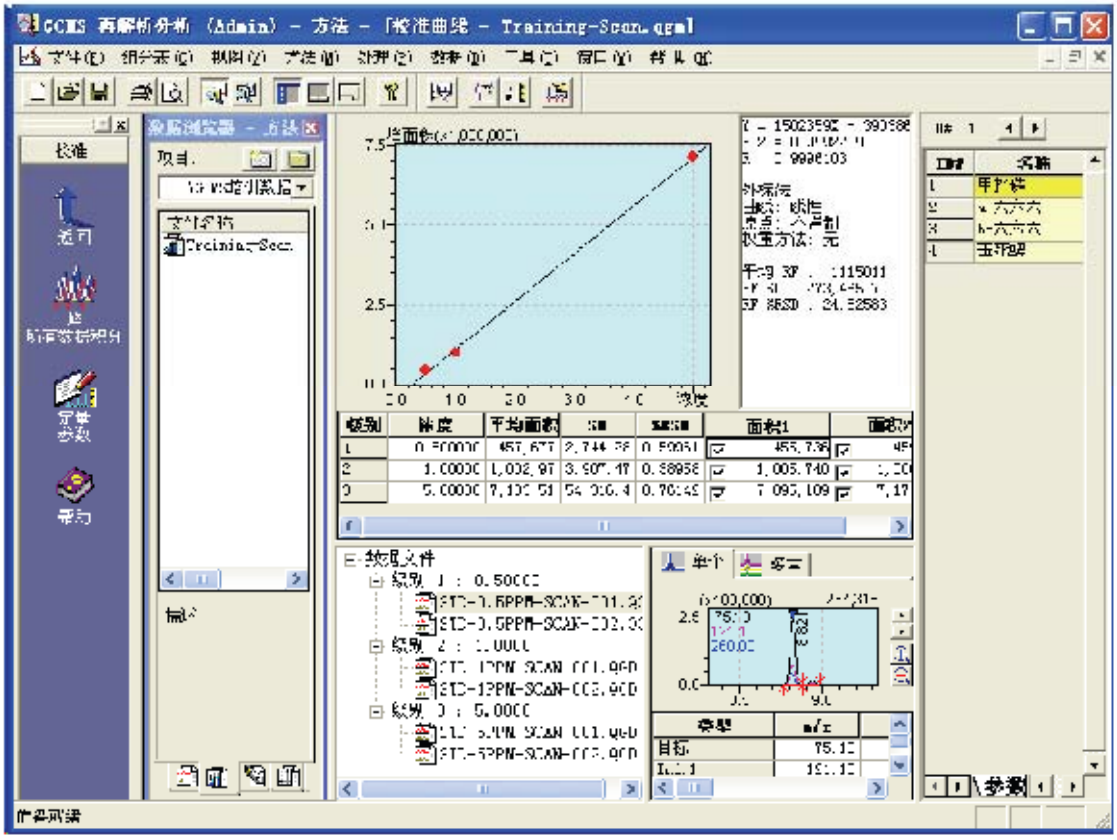
6 单击【确定】，得到计算结果如下：



2）QA/QC 功能

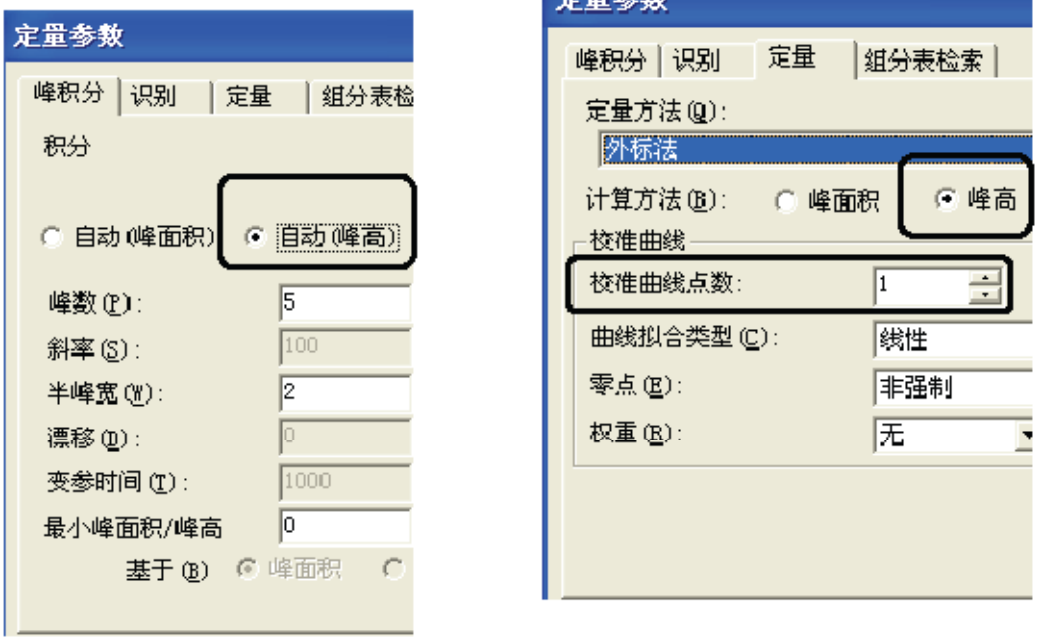
1 单击【GCMS 再解析】助手栏【校准曲线】

2 打开方法文件，如“Training-Scan.qgm”

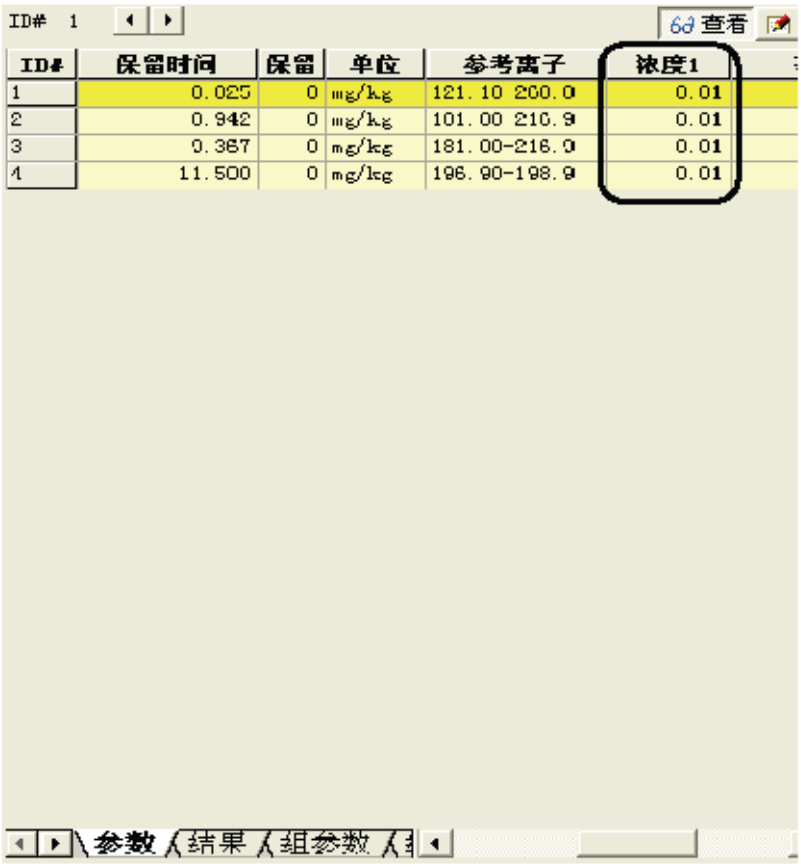


3 单击【文件】菜单中【方法文件另存为】，输入“SN”，【保存】

4 单击助手栏中【定量参数】图标，在【峰积分】标签中选择【自动（峰高）】，【定量】标签中的【计算方法】选择【峰高】，【校准曲线点数】改为“1”。

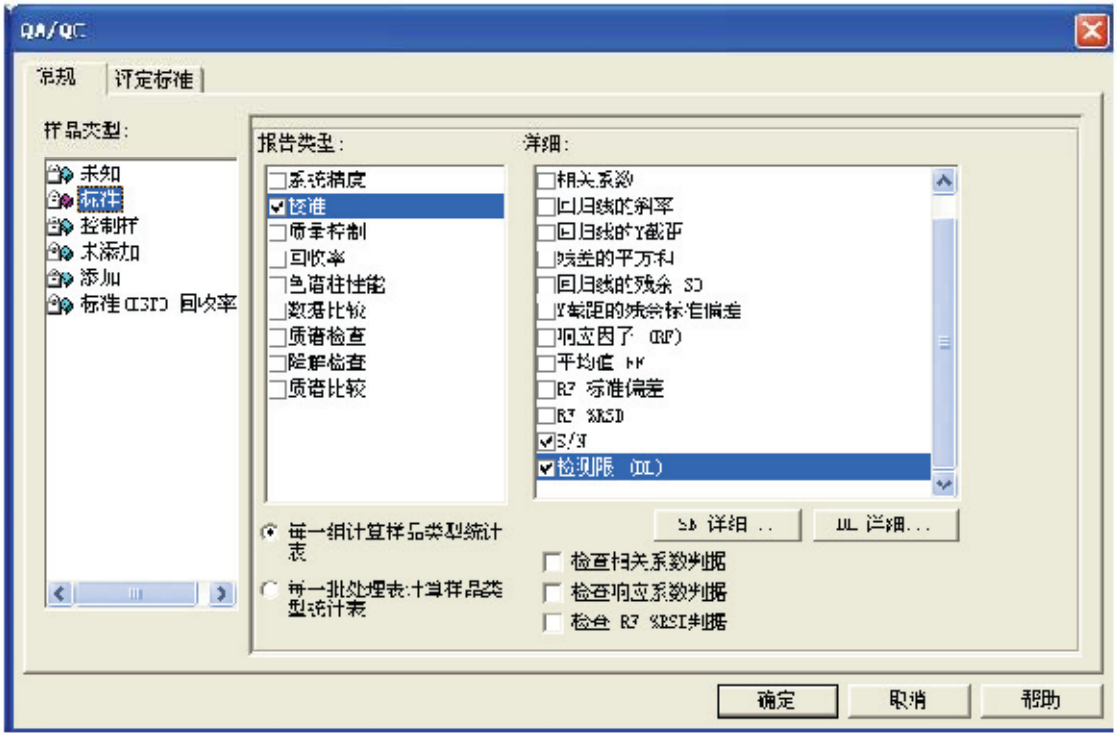


5 单击【参数】标签，单击【编辑】，【浓度1】修改为0.01



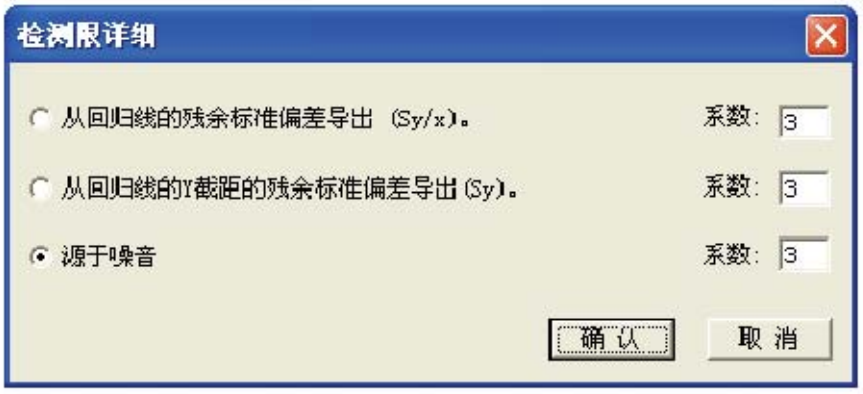
6 单击【方法】菜单栏中【QA/QC 参数】。

7 在【常规】标签中，选择【标准】/【校准】/【S/N】和【检测限】。



8 单击【SN 详细】按钮，选择如下

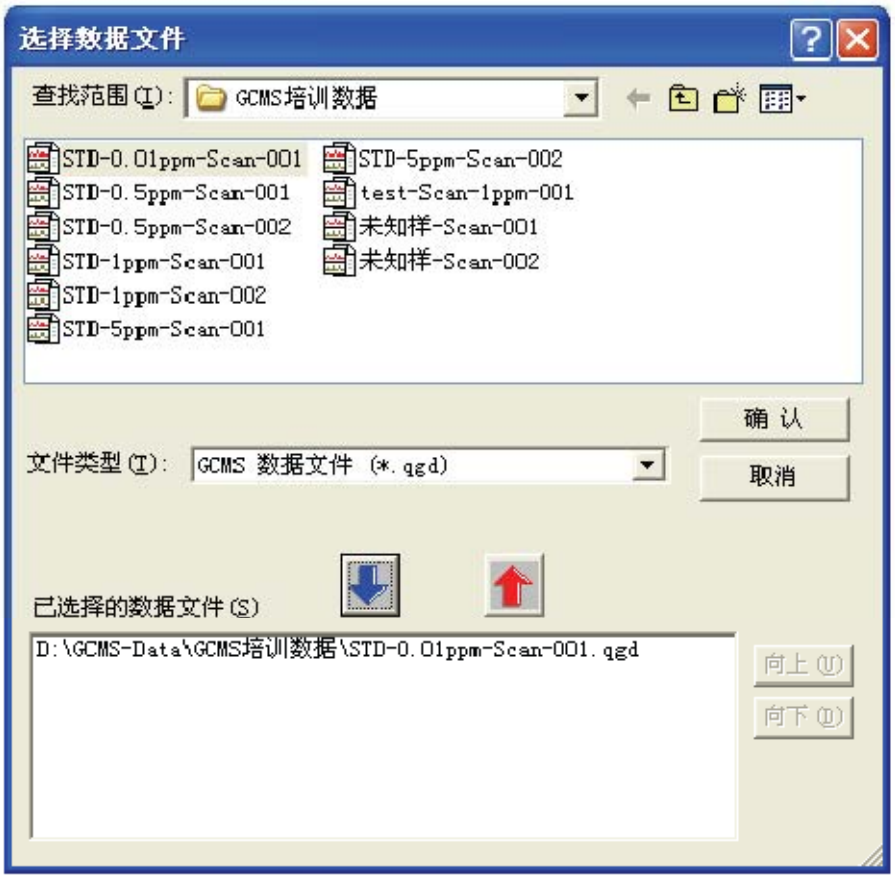
9 单击【DL 详细】按钮，选择检测限计算方法



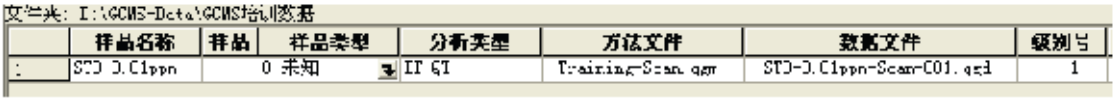
10 保存方法文件。

11 单击【再解析】助手栏中【批处理】，单击助手栏中【选择数据文件】

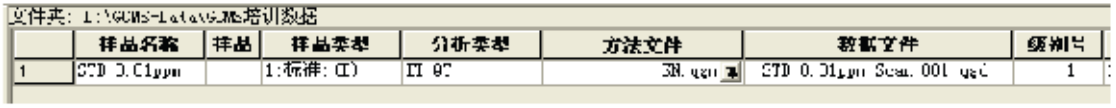
12 选择"STD-0.01ppm-Scan-001.qgd"，单击 按钮，单击【确定】



显示

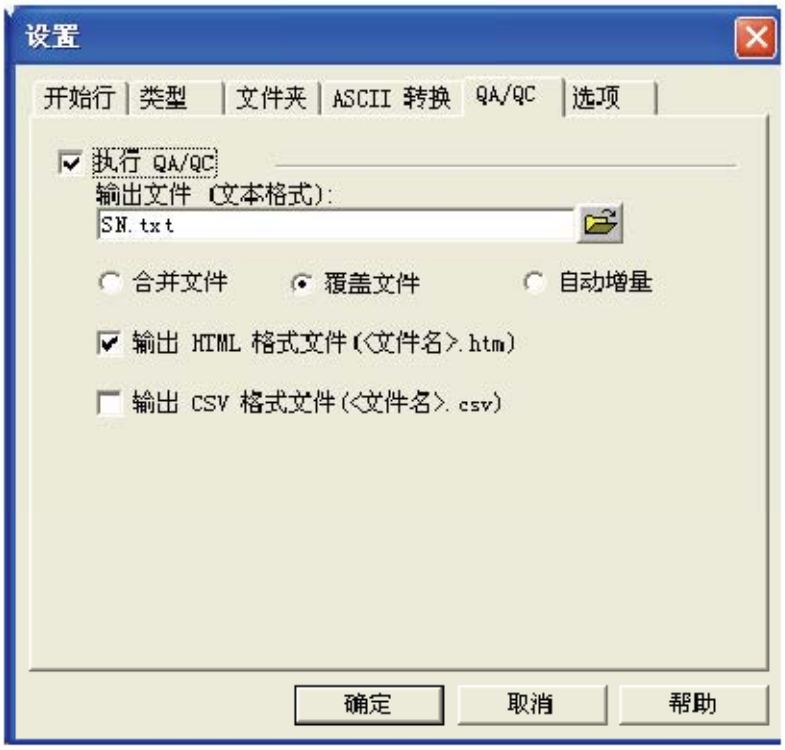


13 【样品类型】设为【标样】，【方法文件】改为“SN.qgm”



14 单击助手栏中【设置】

12 单击【QAQC】标签，选中【执行 QAQC】，输入【输出文件名】如 SN.txt



13 单击助手栏【开始】图标，运行批处理表，计算 SN 和检出限。

14 查看结果：单击【数据浏览器】下方【所有文件】 图标，双击"SN"超文本文件。

数据浏览器 - 全部文件
项目:
...\GCMS培训数据
文件名称
0302
SN
SN
SN
SN
STD-0.01ppm-S...
STD-0.5ppm-Sc...
STD-0.5ppm-Sc...
STD-1ppm-Scan...
STD-1ppm-Scan...
STD-5ppm-Scan...
STD-5ppm-Scan...
test-Scan-1pp...
Training-Scan
定量报告
未知样-Scan-001
未知样-Scan-002

结果显示为:

<质量保证 / 质量控制>
<样品类型报告 "标准">
校准
数据
数据文件路径
样品名称
样品 ID
分析日期
数据文件状态
数据1:
STD-0.01ppm-Scan-001.qgd
STD-0.01ppm
上市
[结果]
10 组分名称
标准1 S/N
检测限

附录Ⅴ CI化学电离方法

1 CI法的原理和特点

CI有时又称为正化学电离法（PCI法）。其电离方式分两步完成：首先反应气被灯丝产生的电子电离，然后反应气离子和样品分子进行反应使样品离子化。

CI法产生的离子碎片很少，使我们非常容易的得到分子量的信息。

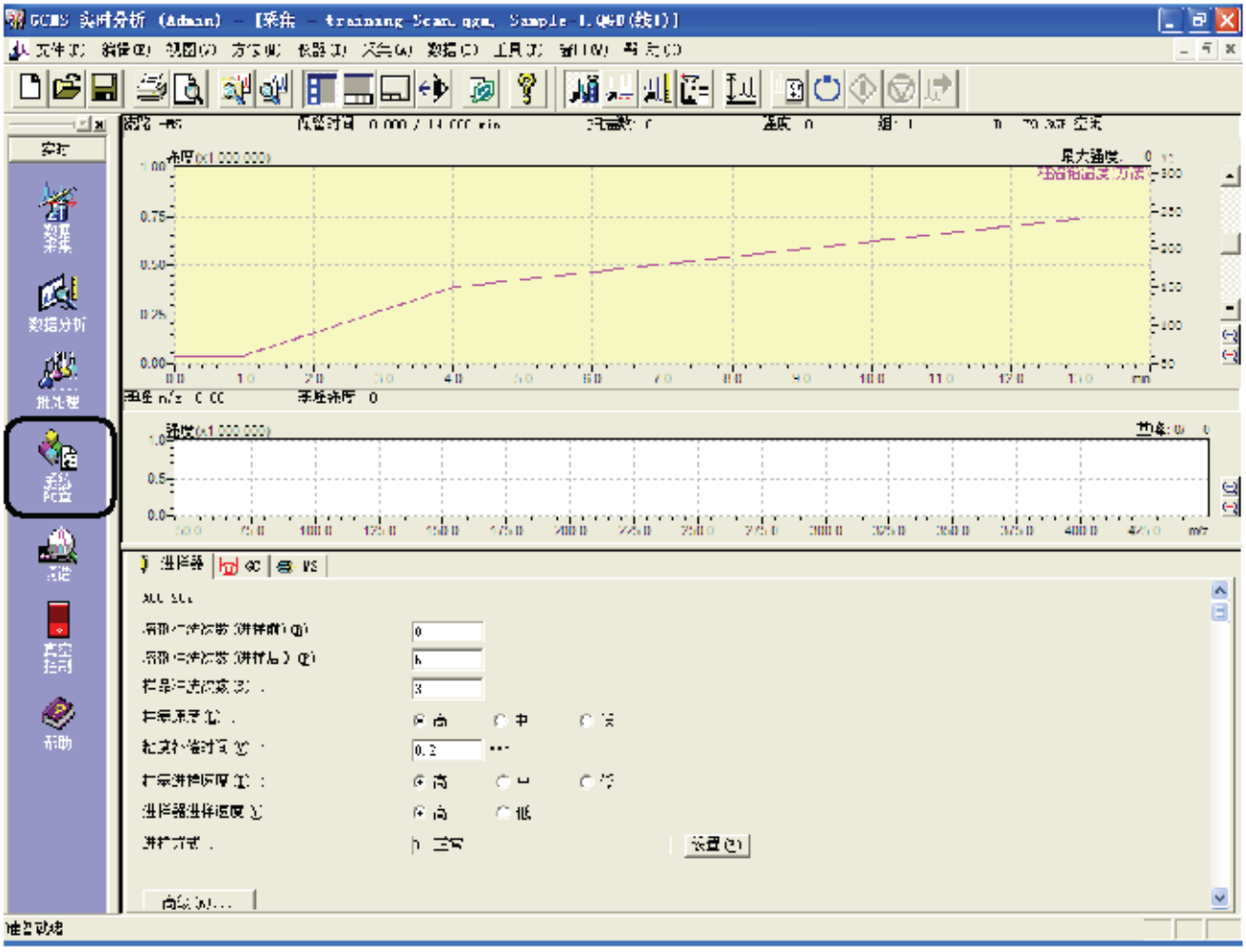
2 CI法操作

2.1 系统配置

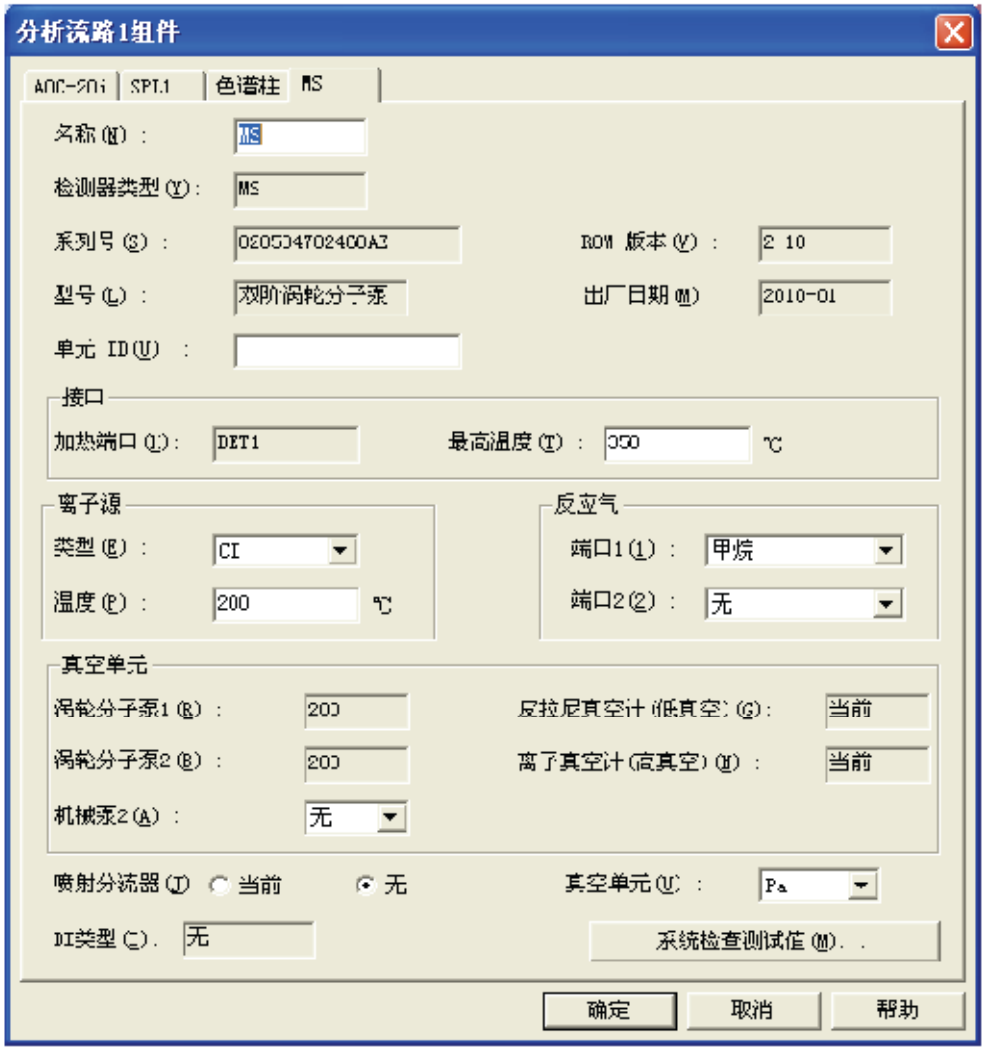
1 打开GCMS仪器和计算机电源

2 双击GCMS实时分析图标，【GCMS实时分析】程序启动。

3 双击助手栏中【系统配置】图标



双击分析流路 1 中的【MS】



5 【离子源类型】中选择 CI,【反应气端口 1】中选择甲烷（使用甲烷作反应气）。

6 单击确定按钮，完成系统配置。

2.2 系统启动

1 单击助手栏中【真空控制】图标

2 单击【自动启动】按钮，系统启动

2.3 自动调谐

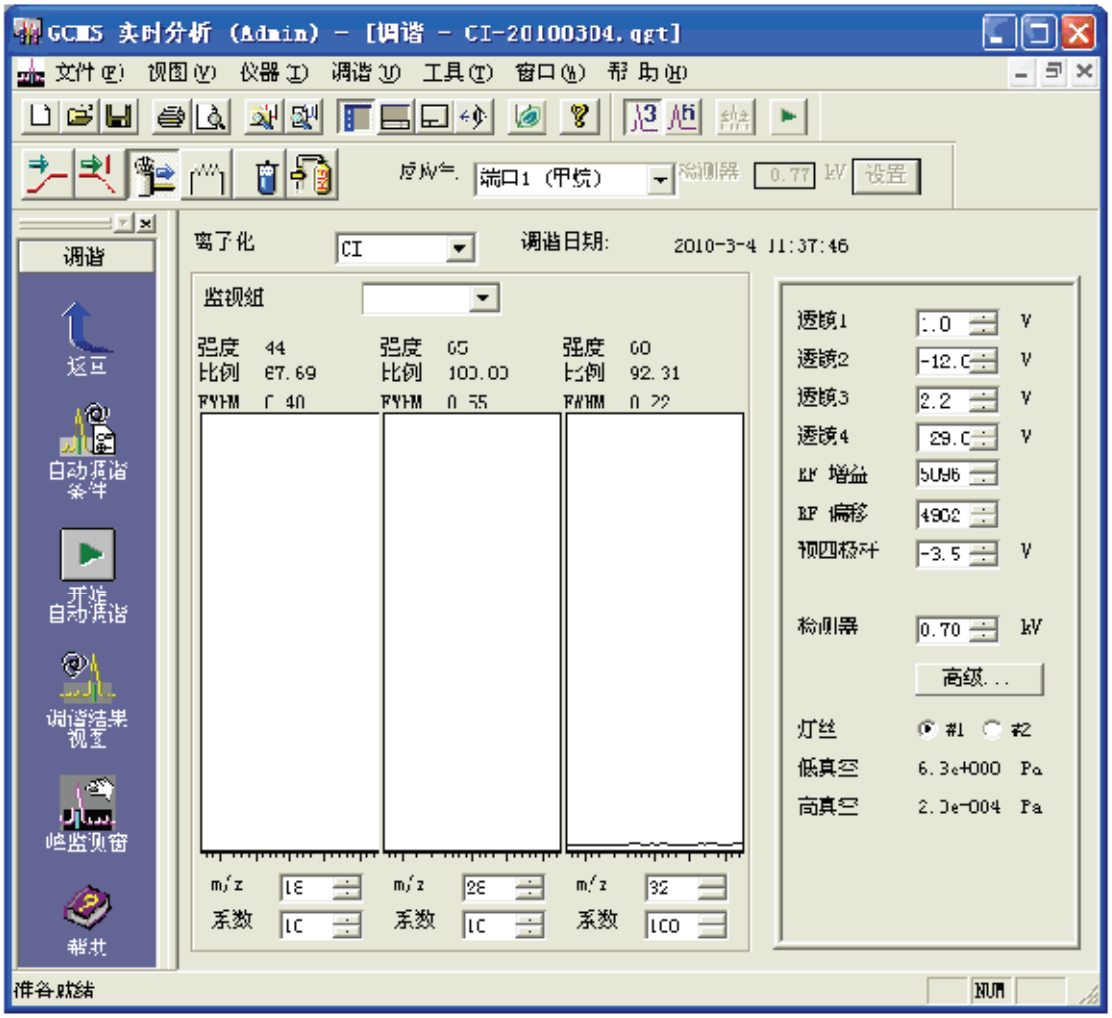
1 系统启动 2 小时后，打开已经建立的方法文件或新建立方法文件

2 单击【数据采集】菜单栏中的【下载初始参数】命令下载参数至 GCMS 仪器。

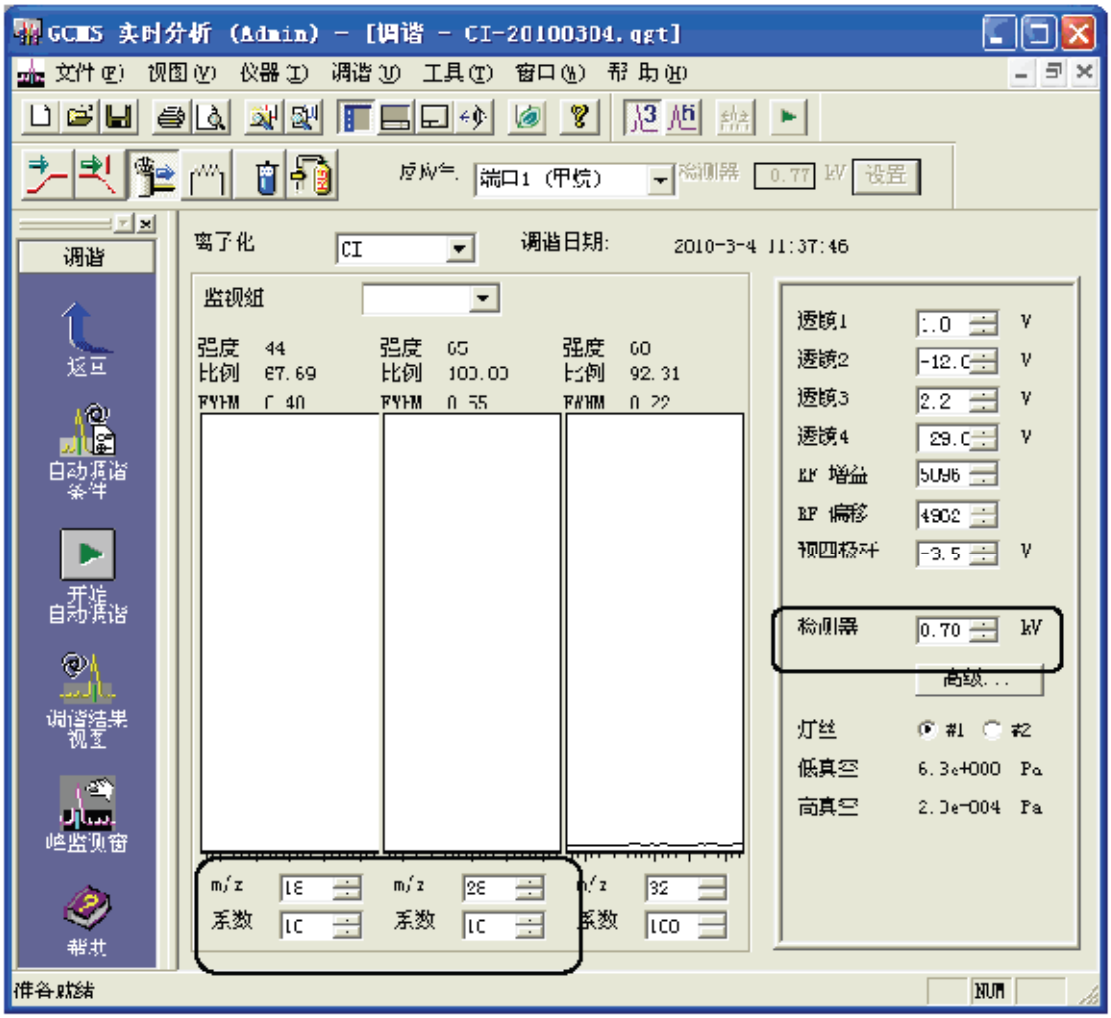
3 单击助手栏中的【调谐】图标

4 单击助手栏中的【峰监测窗】图标

5 打开反应气钢瓶，调节减压阀输出压力为 100KPa

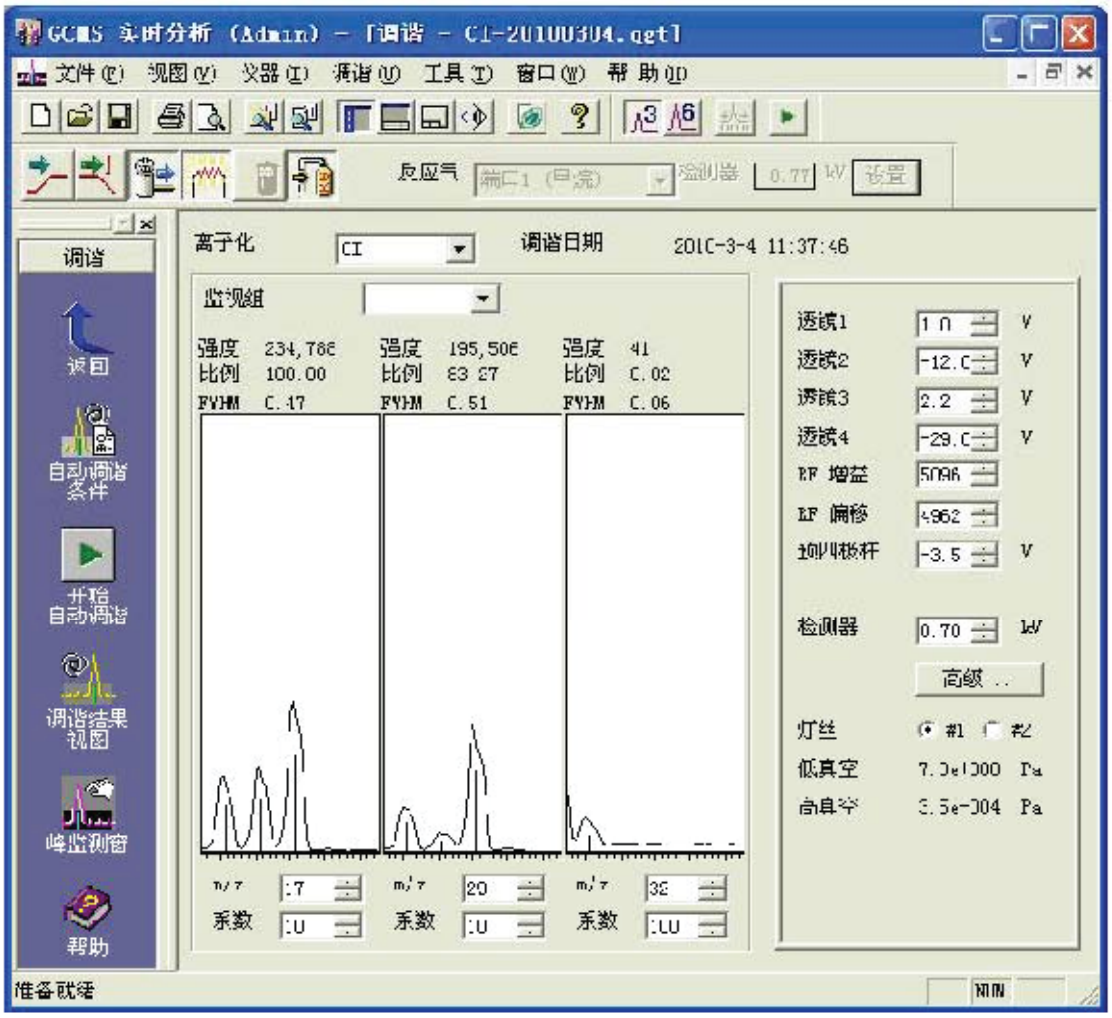


6 修改 18 和 28 的质量数为 17 和 29，系数为 10，检测器电压 0.7kV。

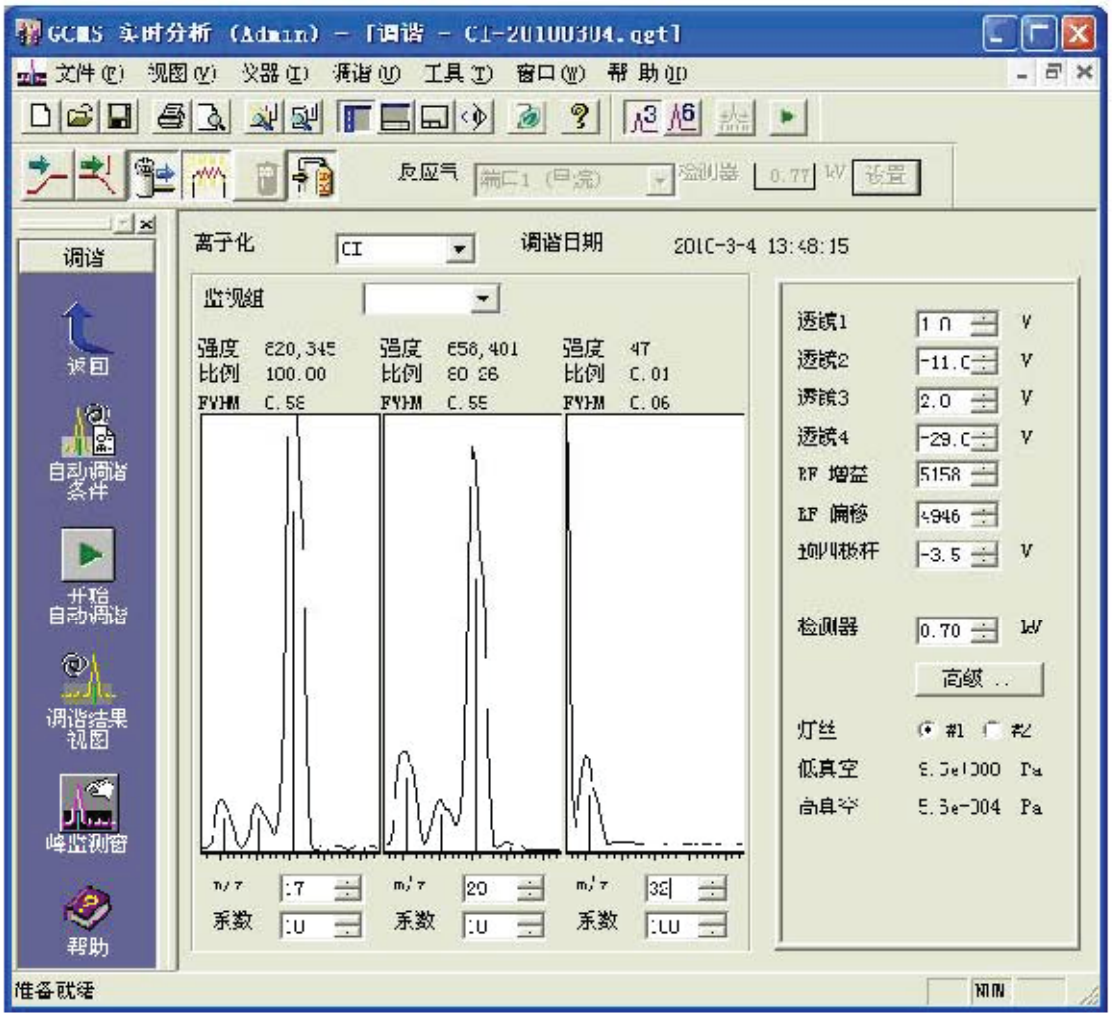


7 单击【反应气】按钮 打开反应气，等待几秒后，再次单击该按钮关闭反应气。反复 5~6 次以冲洗反应气管路，完成后打开反应气

8 单击【灯丝】按钮 打开灯丝。观察 17 和 29 质量数的强度。

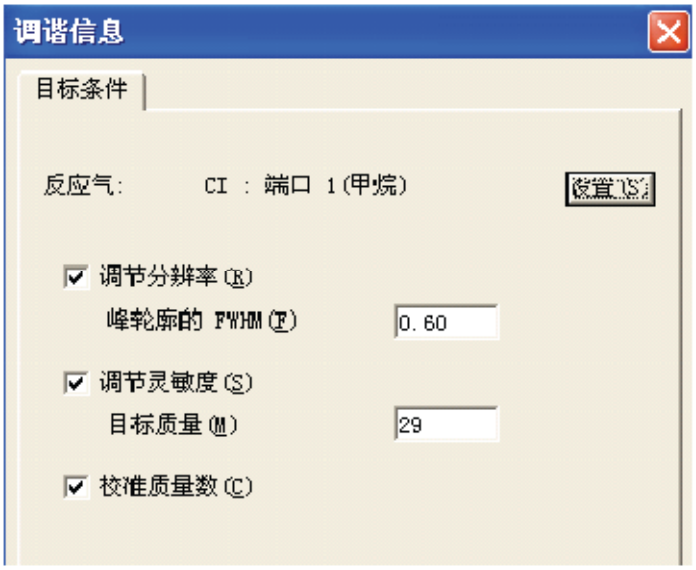


9 调节反应气减压阀，逐渐增大反应气的压力，29 质量数的强度逐渐增强，确保 29 与 17 质量数的强度比大于 20%，29 质量数强度越高，CI 检测的灵敏度越高。使用甲烷为反应气时，反应气的压力在 100~300Kpa 时可以得到较高的灵敏度。考虑到反应气压力越高，质谱真空度越差，所以一般情况下反应气的压力调节在 200Kpa 左右。调节反应气压力时，确保质谱高真空值不超过 5.0e-003 Pa。

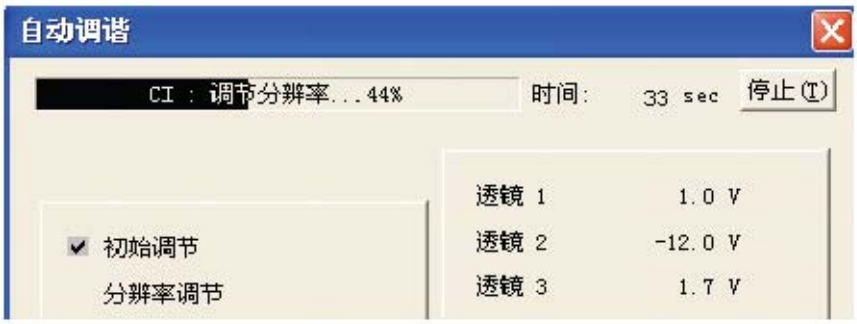


10 关闭灯丝和反应气。

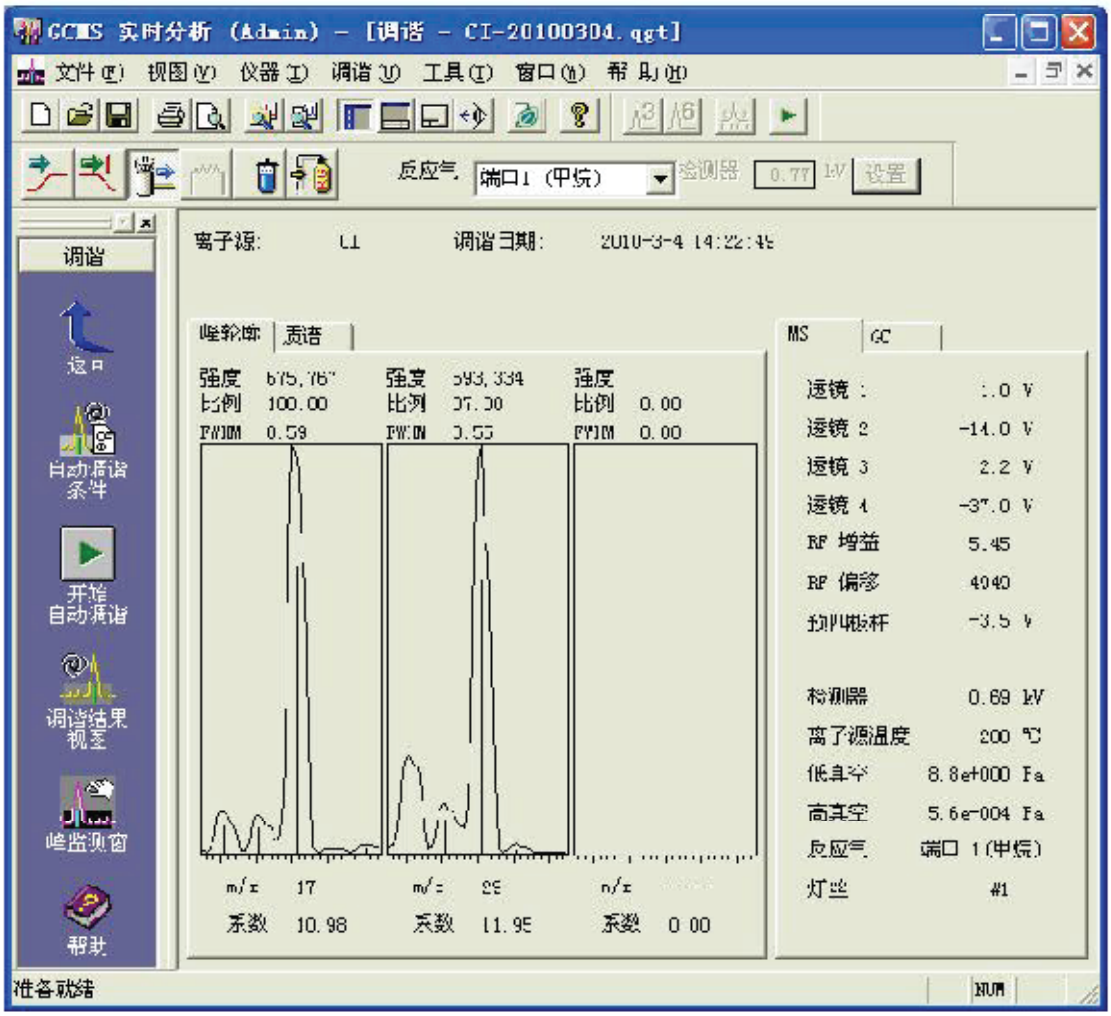
11 单击助手栏中【自动调谐条件】图标，确认调谐参数为如下默认参数。

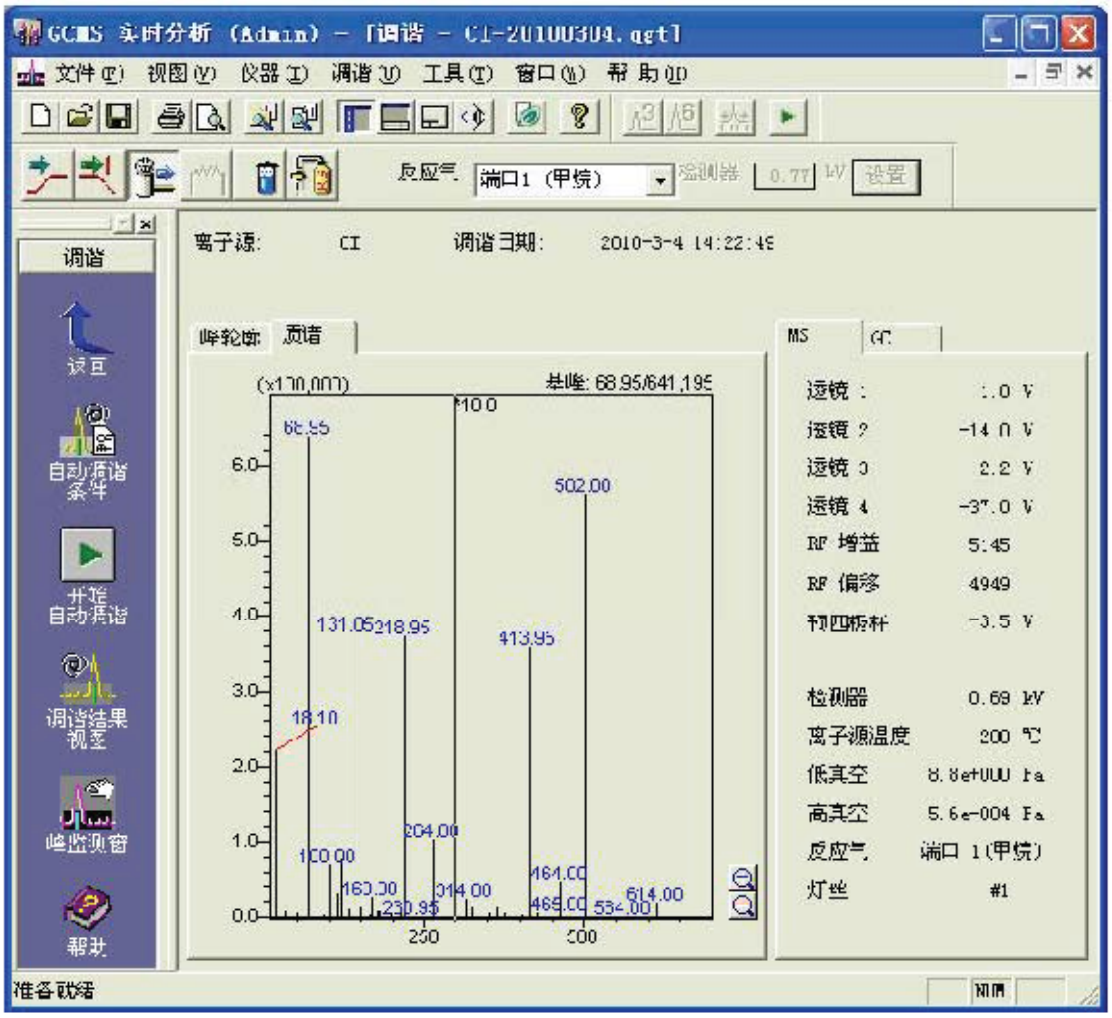


12 单击助手栏中【开始自动调谐】图标，开始调谐。

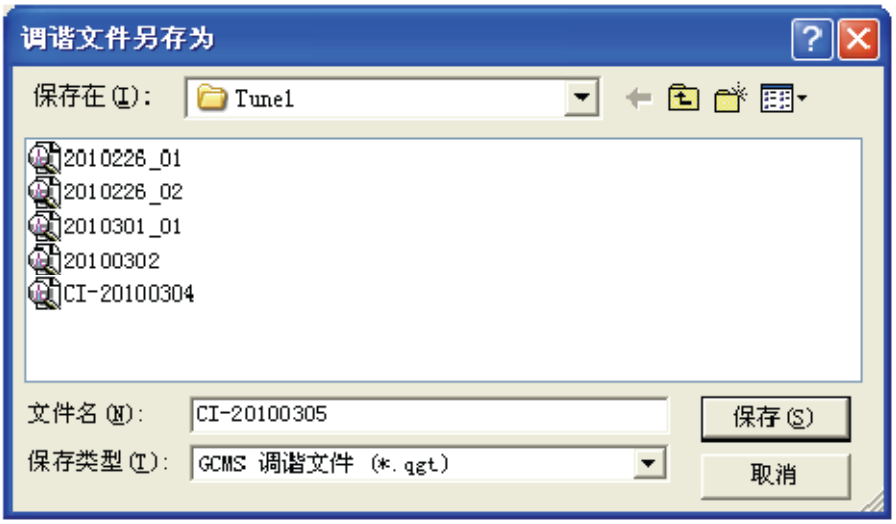


13 调谐完毕后，检查检测器电压，不大于1.5kV，峰轮廓标签中17和29质量数的峰尖无明显分叉，29与17质量数的强度比大于20%。质谱标签中69为基峰。





14 选择【文件】菜单中“另存调谐文件为”命令，输入调谐文件名后，单击【保存】按钮。



附录VI　NCI 负化学电离方法

1 NCI 法的原理和特点

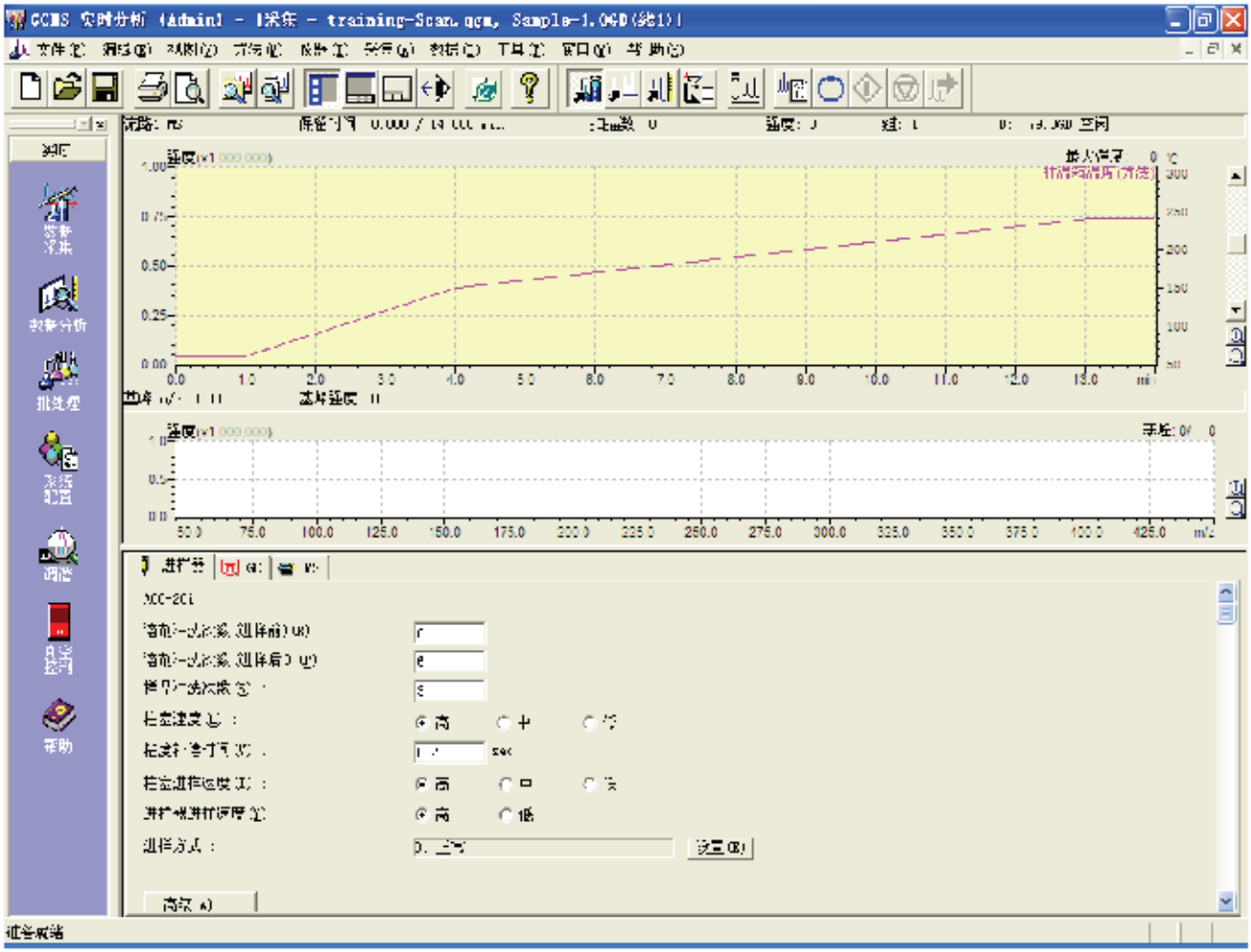
NCI 法产生负离子。在 NCI 法中负离子主要由电子捕获过程产生。在该过程中，灯丝产生的电子与反应气碰撞失去能量，然后慢速移动的电子被样品分子捕获产生负离子。生成负离子的趋势与样品分子的电负性密切相关。具有高电负性的物质如卤素化合物很容易被 NCI 高选择性、高灵敏度检测。

2 NCI 法操作

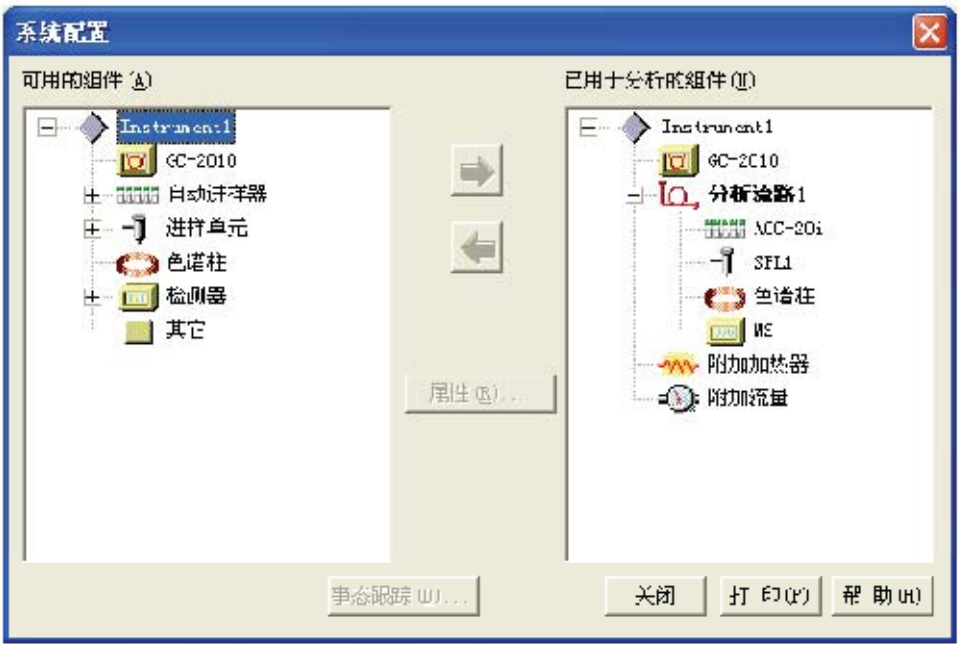
2.1 系统配置

1 打开 GCMS 仪器和计算机电源

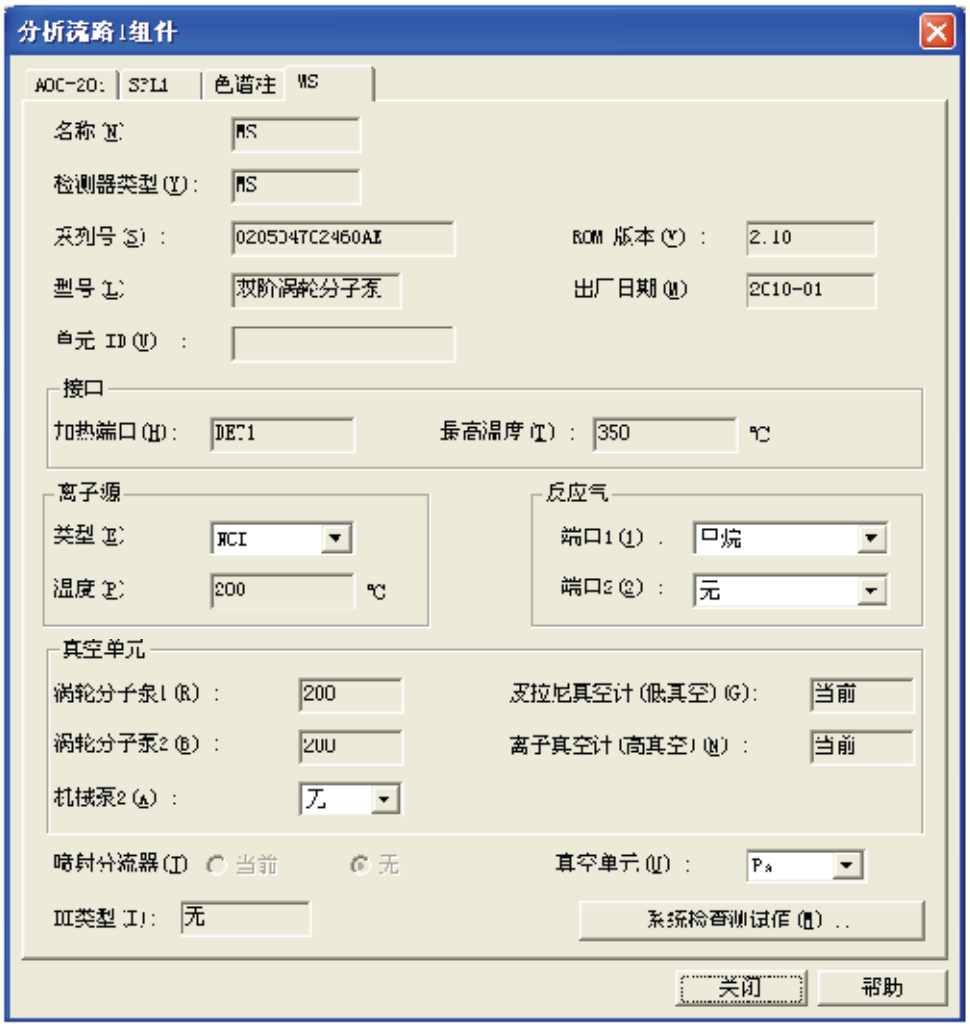
2 双击 GCMS 实时分析图标，【GCMS 实时分析】程序启动。



3 双击助手栏中【系统配置】图标



4 双击分析流路1中的【MS】



5 离子源类型中选择 NCI，反应气端口 1 中选择甲烷（使用甲烷作反应气时）。

6 单击确定按钮，完成系统配置。

2.2 系统启动

1 单击助手栏中【真空控制】图标

2 单击【自动启动】按钮，系统启动

2.3 自动调谐

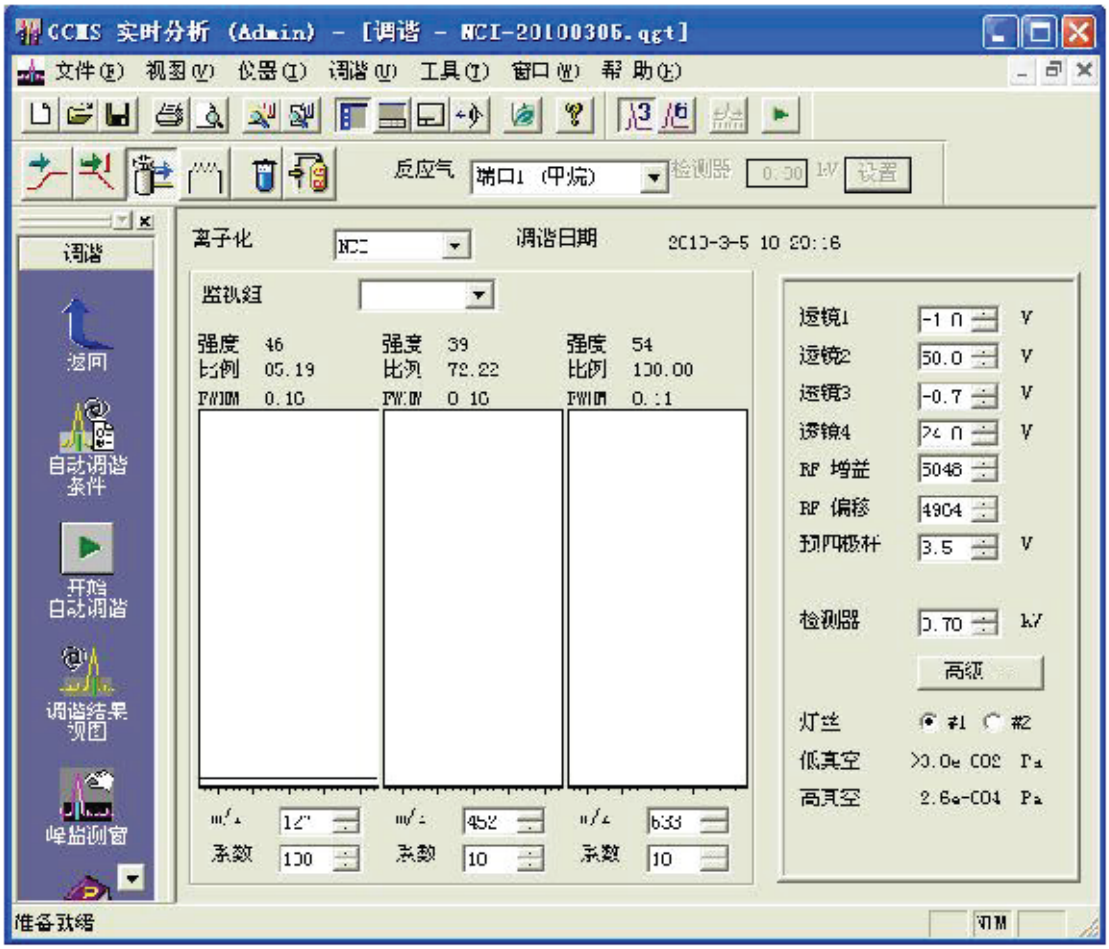
1 系统启动 2 小时后，打开已经建立的方法文件或新建立方法文件

2 单击【数据采集】菜单栏中的“下载初始参数”命令将当前方法中的参数下载至 GCMS 仪器。

3 单击助手栏中的【调谐】图标

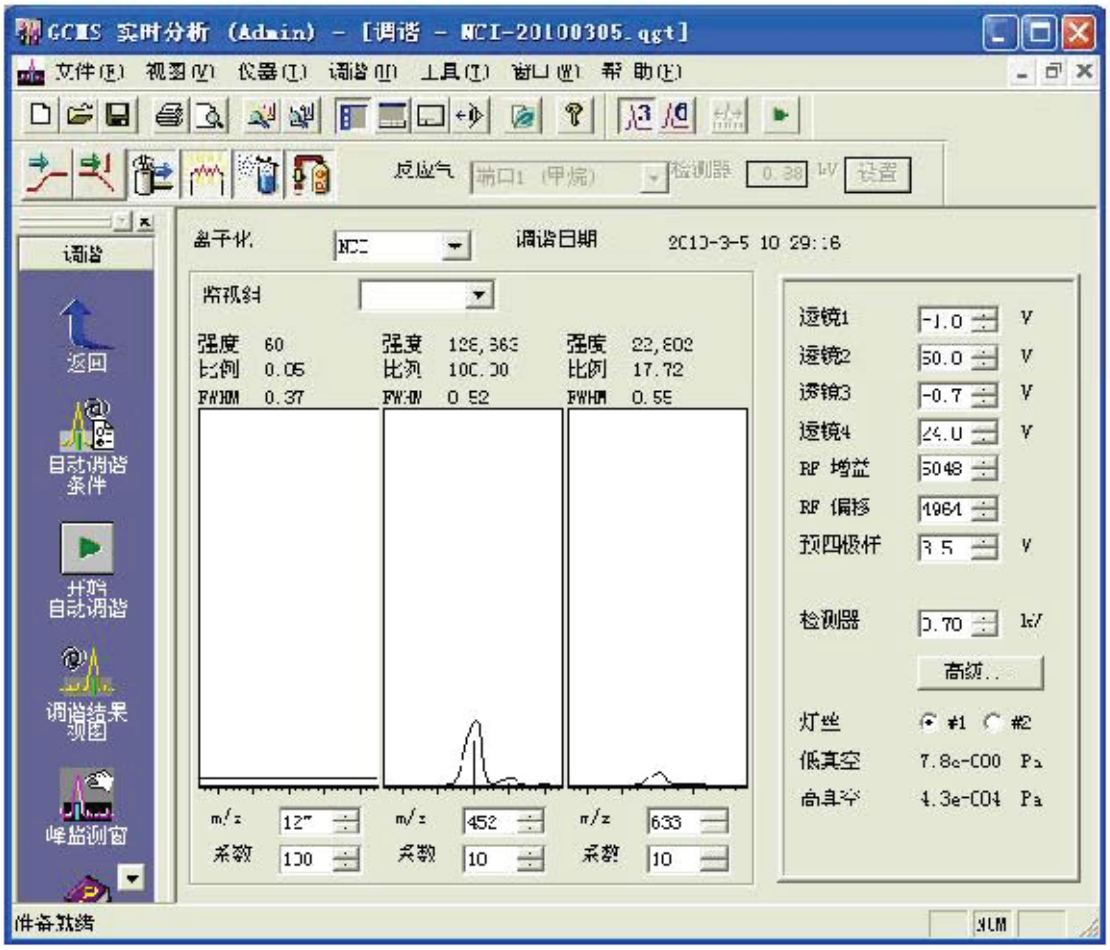
4 单击助手栏中的【峰监测窗】图标

5 打开反应气钢瓶，调节减压阀输出压力为 100KPa

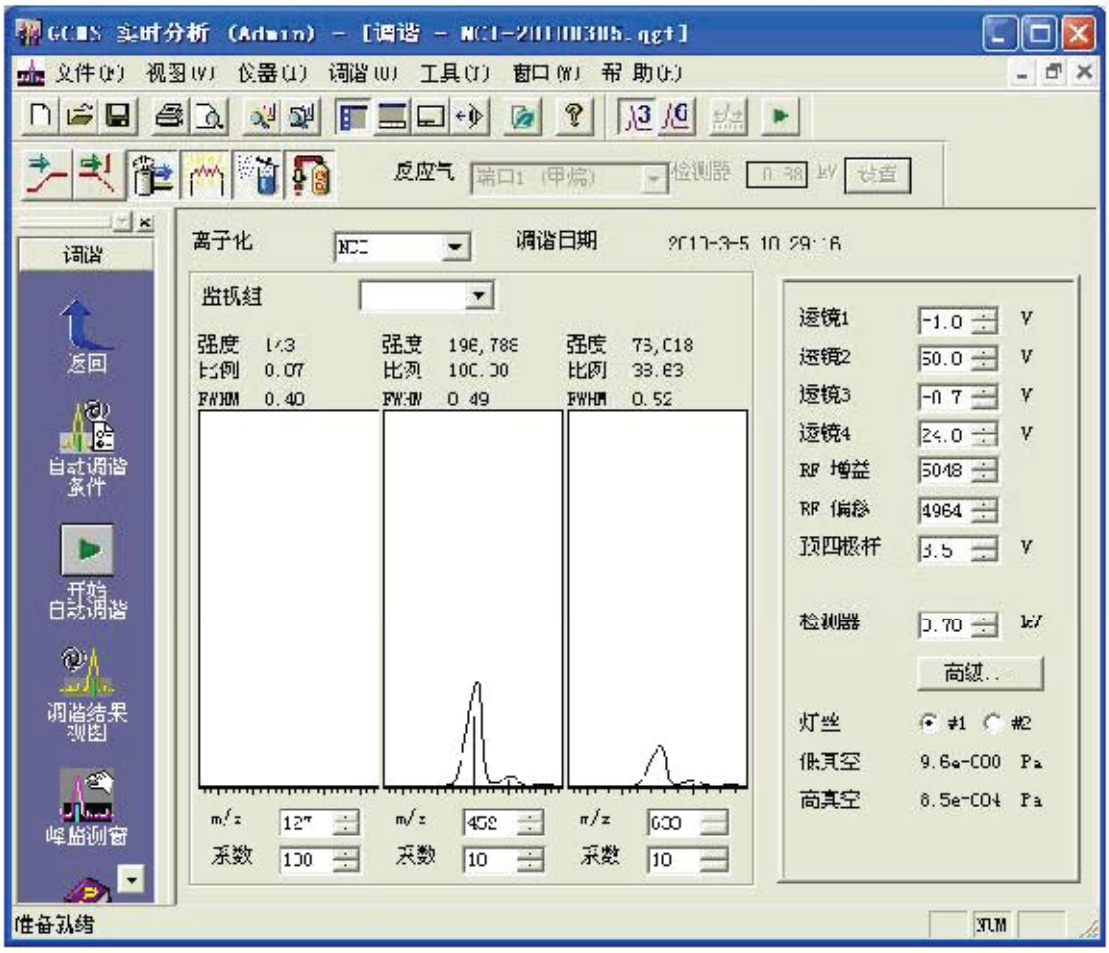


7 单击【反应气】按钮 打开反应气，等待几秒后，再次单击该按钮关闭反应气。反复5~6次以冲洗反应气管路，完成后打开反应气。

8 单击【调谐液】按钮 和【灯丝】按钮 。观察452和633质量数的强度。

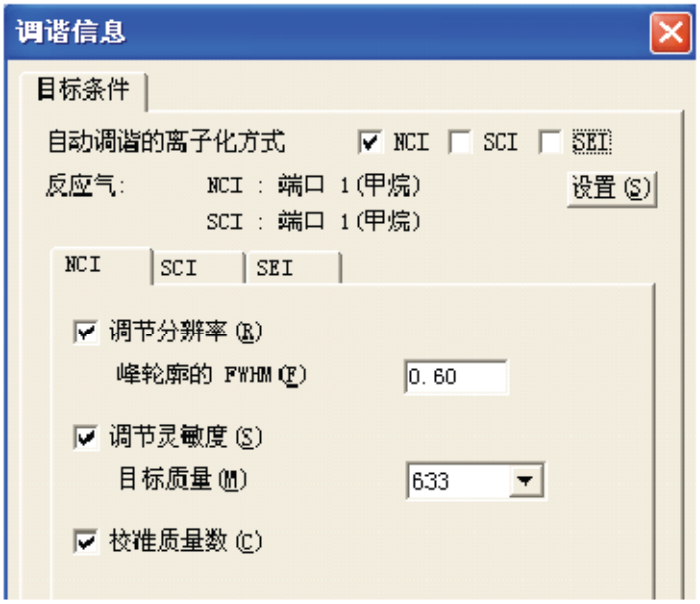


9 调节反应气减压阀，逐渐增大反应气的压力，633质量数的强度逐渐增强，确保633与452质量数的强度比大于30%，633质量数强度越高，NCI检测的灵敏度越高。使用甲烷为反应气时，反应气的压力在200~300Kpa时可以得到较高的灵敏度。考虑到反应气压力越高，质谱真空度越差，所以一般情况下反应气的压力调节在250Kpa左右。调节反应气压力时，确保质谱高真空值不超过5.0e-003 Pa。



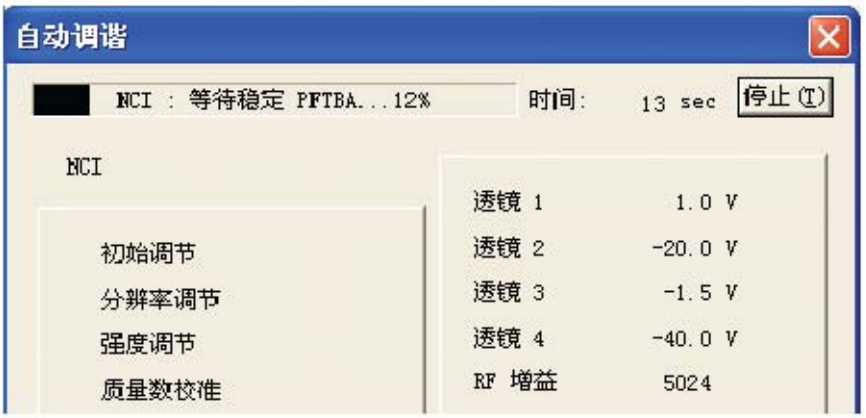
10 关闭灯丝、调谐液和反应气。

11 单击助手栏中【自动调谐条件】图标，确认调谐参数为如下默认参数。

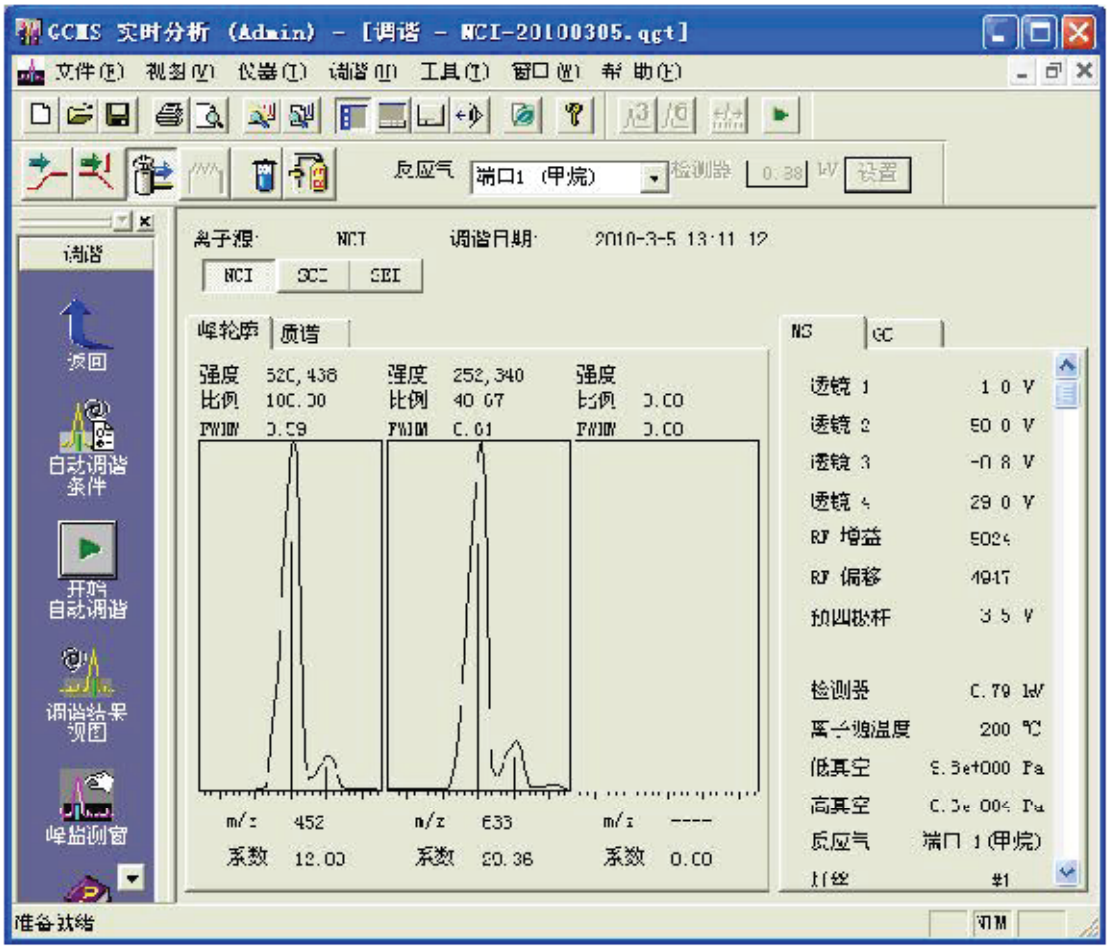


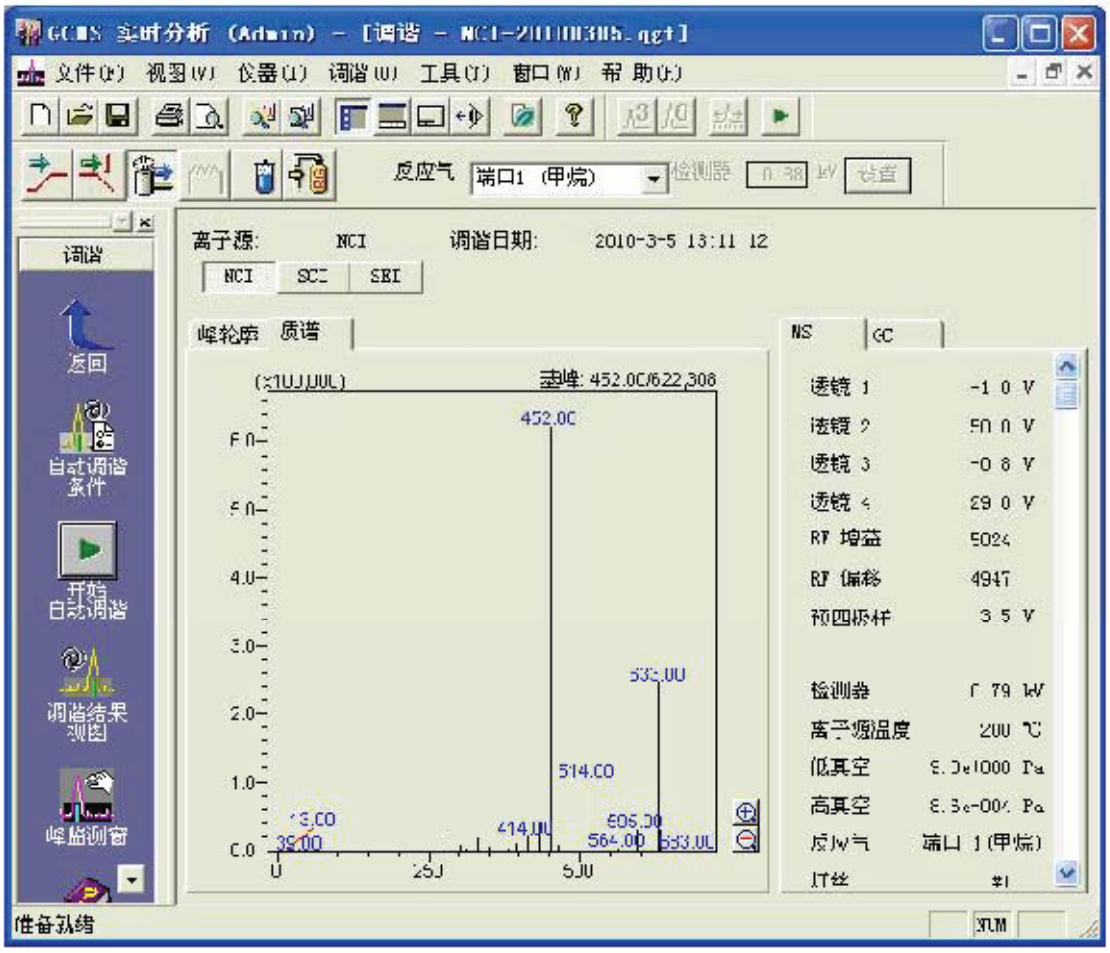
注：使用 NCI 离子源时，除了 NCI 离子化方式外，还可以进行 SCI（半 CI 方式）和 SEI（半 EI 方式）。此处仅以 NCI 为例，不选择 SCI 和 SEI 方式。

12 单击助手栏中【开始自动调谐】图标，开始调谐。

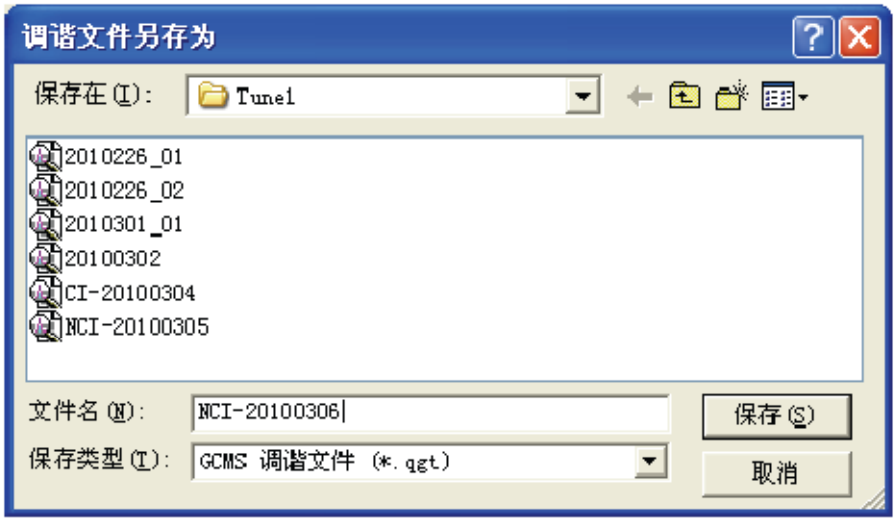


13 调谐完毕后，检查检测器电压，不大于1.6kV，峰轮廓标签中452和633质量数的峰尖无明显分叉，633与452质量数的强度比大于30%。

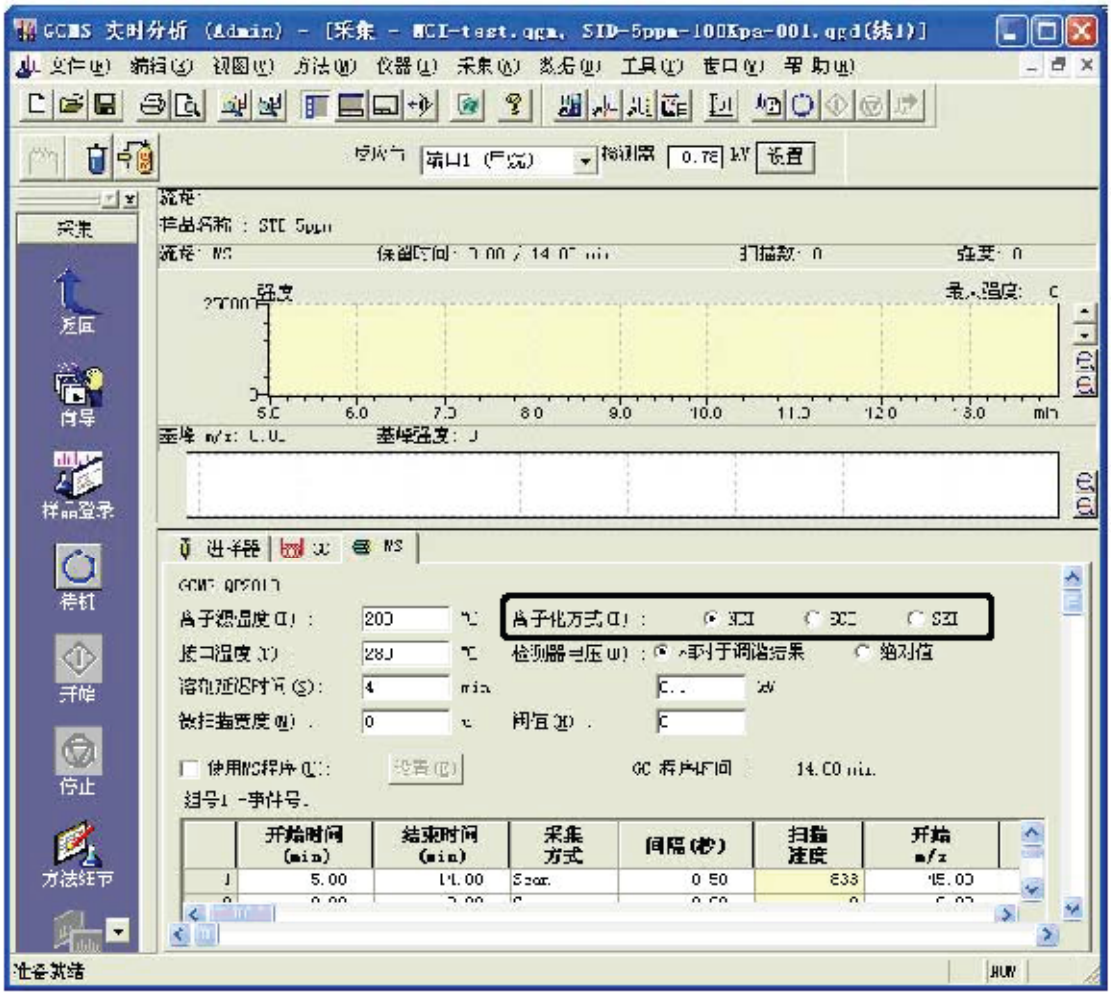




14 选择【文件】菜单中“另存调谐文件为”命令，输入调谐文件名后，单击【保存】按钮。



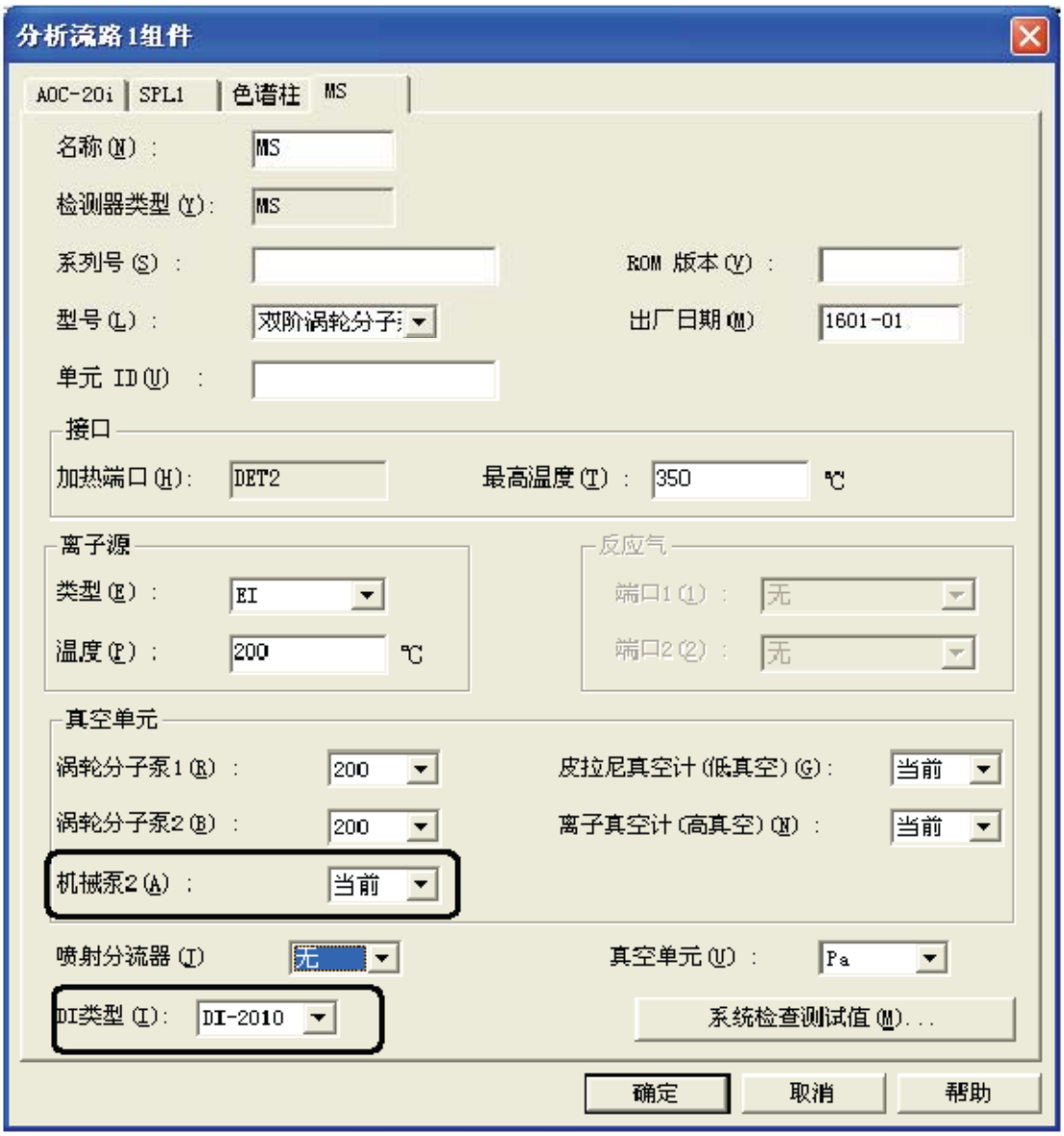
注：使用 NCI 方式时，在方法的 MS 参数中选择 NCI 离子化方式。



附录Ⅶ　DI直接进样操作

1 系统配置

修改系统配置：【系统配置】中【DI类型】选择“DI-2010”，【机械泵2】选择“当前”



2 建立方法文件

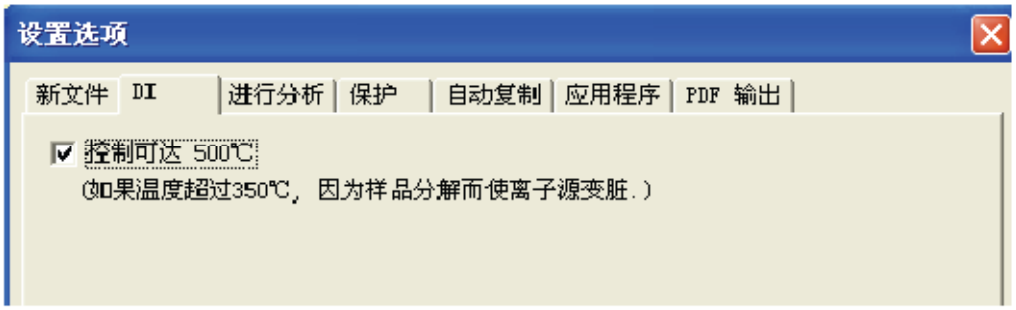
1 打开GCMS实时分析窗口，新建方法文件

2 单击菜单栏中【方法】/【样品进样单元】

3 样品输入单元选择 DI

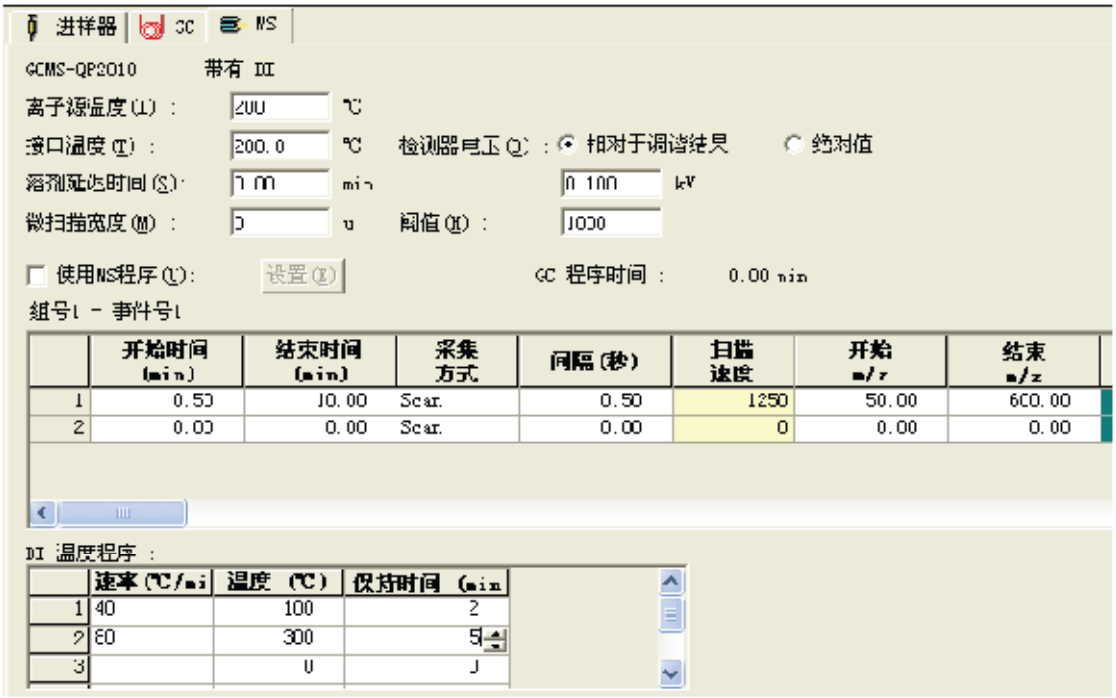
4 DI 进样杆默认最高温度为 350℃，如果需要使用更高温度，单击【工具】菜单栏中【选项】

5 单击【DI】标签，选择【控制可达 500℃】



6 在方法的 MS 标签内设置合适的参数，如离子源温度、检测器电压、采集开始和结束时间、质量数范围、DI 温度程序。

7 保存方法文件。

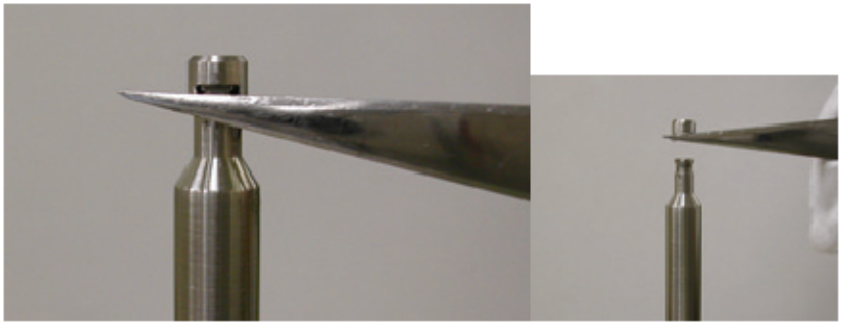


8 样品登录后，单击【待机】按钮

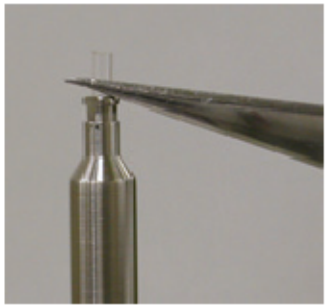
3 进样

1 准备好进样杆

2 使用镊子转动盖帽并取下

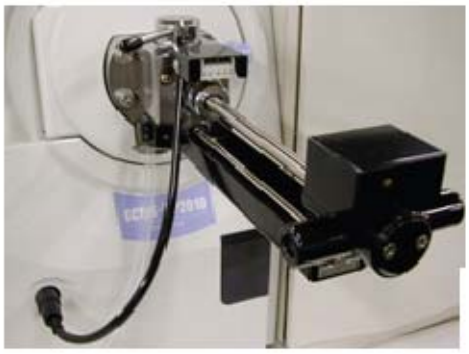


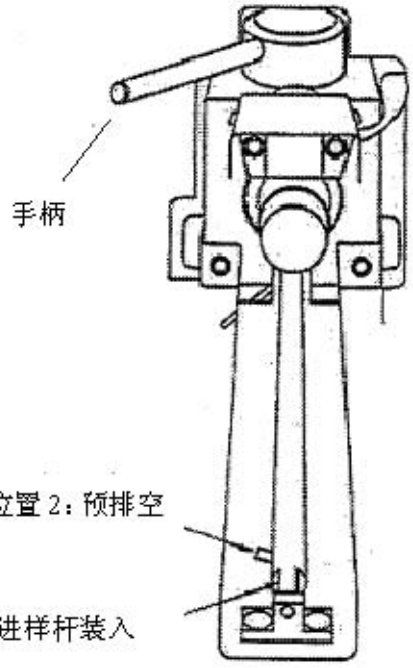
3 放入已经装有样品的样品杯，装有液体样品时，稍等片刻至溶剂完全挥发。



4 放上盖帽，并转动 90 度，确保盖帽已经固定在进样杆上，不会掉下。

5 插入进样杆，并将进样杆推进至导轨的位置 2 进行预排空。

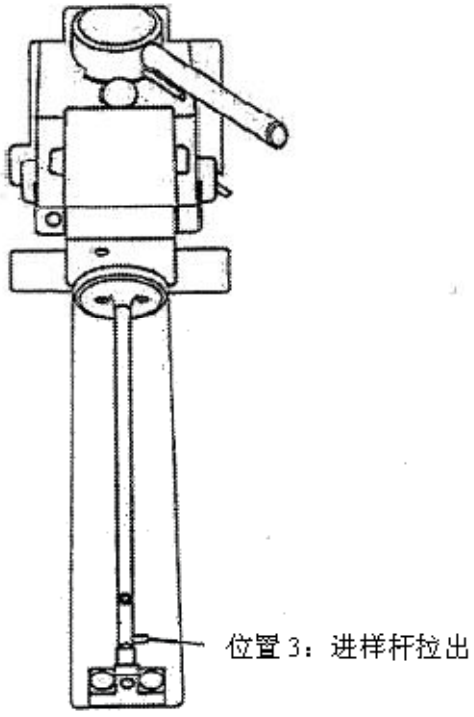




6 转动手柄至“PUMP”位置，等待 20 秒后再将手柄完全转至右侧位置

7 将进样杆完全推到底至红灯亮起并闪烁，进样杆开始加热后单击 GCMSsolution 软件中【开始】图标启动数据采集。

8 样品分析完后，将进样杆拉出 1mm 左右，进样杆开始降温，等待温度降至 150℃以下，LED 灯熄灭后拉出进样杆至位置 3



9 转动手柄至左侧“CLOSE”位置后，完全拉出进样杆并取下，准备下一样品进样。

注：不可在高温时拔出进样杆以免损坏内部的密封圈和导致进样杆氧化。

附录Ⅷ　GCMS常见问题

1，如何判断真空系统是否漏气？如果系统漏气，应该如何解决？

答：（1）如果在峰监测窗口中 m/z 28 强度比 m/z 18 强度大于 2，则有漏气可能。进一步判断 m/z 28 强度和 m/z 69 强度比例，小于 2 即不漏气，若大于 2 则有漏气的可能。

（2）确认真空启动的时间，一般情况下真空启动 2 小时后才能达到较稳定的状态。如果启动时间小于 1 小时，氮气峰可能会略高。

（3）确认系统是否存在漏气

①如果刚刚更换钢瓶，载气管路中混入空气，在一段时间内造成氮气峰较高，可加大分流比，使总流量加大到 500 mL/min，吹扫 10 分钟后再进行漏气检查。

②如果刚刚更换载气管路过滤器，在一段时间内造成氮气峰较高，可加大分流比，使总流量加大到 500 mL/min，吹扫 10 分钟后再进行漏气检查。

③如果载气管路中安装了氦气过滤器，使用一段时间后过滤器会产生饱和而释放氮气，造成峰检测时氮气峰略高，建议更换新的氦气过滤器。

④氦气纯度不够，杂质中含有部分氮气，在峰监测时氮气峰略高。

（4）经过以上判断，若在峰监测时依然漏气，最常见的漏气可能有：

①色谱柱两端的螺母是否紧固。新安装的 Vesple 压环，需要升温至 200-250℃保持 10-30 分钟后，降温重新紧固才能完全密封。

②检查进样口密封垫是否已经超过使用次数，进样口螺母是否拧紧。

③检查进样口衬管 O 型密封圈是否已经破损，进样口衬管螺母是否拧紧。

④如果真空腔门的密封圈上沾有灰尘，也会造成系统漏气。请关闭真空后打开真空腔门，清除密封圈上的灰尘，重新启动真空，进行漏气检查。

2，真空无法启动如何解决？

答：(1)检查仪器电源是否打开，工作站与仪器连接是否正常，确认系统处于受控状态。

(2)若低真空无法启动，检查机械泵与主机之间的电源连接线是否连接正常。

(3)检查色谱柱与 MS 的连接是否正确，以及色谱柱中间是否有断裂。

(4)检查色谱柱流量是否设定过大，尤其是使用 0.53 内径色谱柱时应注意将流量设定在 15 mL/min 一下。

(5)检查真空腔门的 O 型密封圈是否安装正常，真空腔门是否拧紧。

(6)如果经过以上检查，真空依旧无法启动，请联系岛津公司维修站。

3，色谱柱不使用时应该怎样保存？

答：色谱柱不使用时，应该将色谱柱两端堵死。例如，可将色谱柱的两端插入废弃的进样垫中，使色谱柱管内与外部空气隔离，避免空气破坏色谱柱内部涂层。

4，怎样判断钢瓶减压阀和载气管路是否漏气？

答：更换新的减压阀、载气管路或者使用一段时间后，应该检查减压阀和载气管路是否存在漏气。

检查的方法是：首先停止真空，关闭仪器电源，打开钢瓶总阀。调节减压阀使分压表刻度到 700KPa；然后拧紧钢瓶总阀，并完全松开减压阀，此时记录总压表以及分压表的刻度值。经过一段时间后（如过夜），观察记录的刻度值有无变化。如果分压表刻度下降到零或下降一定刻度则表明分压表到仪器间的载气管路漏气，如果总压表刻度下降到零或下降一定刻度则表明总压表到钢瓶总阀之间漏气。

用检漏液仔细检查，确定漏气的部位，或更换新的减压阀。

5，多长时间不使用仪器建议停机？

答：如果两天以上没有待测样品，建议可以停止真空，关闭主机电源。由于停止真空时放空阀开启，外界空气进入真空腔体，所以重新启动真空后，建议半小时以后才能打开灯丝，两小时后真空相对稳定，能够得到更加准确的分析结果。

6，自动进样器的错误信息提示的原因与解决方法。

答：（1）自动进样器显示-01

确认自动进样器的样品架是否放置好，请重新安装。若已经正确放置，则为样品架传感器污染，请及时清洁。

（2）自动进样器显示-02

进样针未回到初始状态，原因可能为自动进样器的金属导轨存在较大污染，请清洁导轨并适当润滑。

（3）自动进样器显示-03

进样针的针杆未能回到初始位置，请将进样针取下，清洗针杆。

（4）自动进样器显示-011

自动进样器安装不稳定，重新安装 AOC-20i，并确认自动进样器是否存在晃动。若存在较大晃动，调整自动进样器左前侧支架，确认四个支架的支撑点在同一平面上，使 AOC-20i 无晃动。

（5）自动进样器显示-014

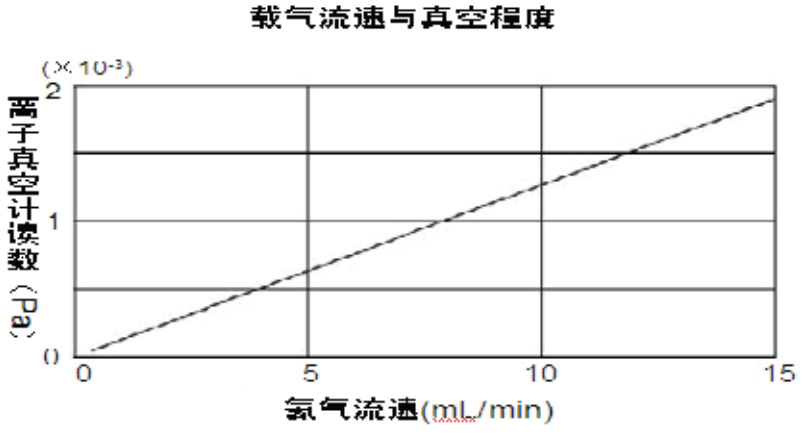
自动进样器的废液瓶没有正确放置

7，为什么检测器电压不断升高？什么时候需要更换检测器？

答：岛津 GCMS 检测器使用的是电子倍增器，电子倍增器具有一定使用寿命，会随着使用时间的延长而逐渐衰减。当自动调谐检测器电压大于 1.8kV 时需要更换新的电子倍增器。

8，柱流量与真空度之间的关系？

答：真空度主要取决于三个因素：真空泵的排气性能、真空腔体及腔体内的部件所脱附出的气体、流入真空腔体的载气。对于一个型号的质谱仪，真空泵的排气性能是相对稳定的，真空启动一段时间后，真空腔体内的残留气体以及所脱附出的气体被真空系统排出，这时的真空度主要取决于流入真空腔体的载气。载气流速越大，真空度会越差，此时的真空度近似正比于载气的流速。如下图所示：



9，谱库检索匹配度不高或检索不成功的原因？

答：(1)样品浓度过低会造成匹配度下降，匹配度低时可适当提高样品的浓度或降低分流比。

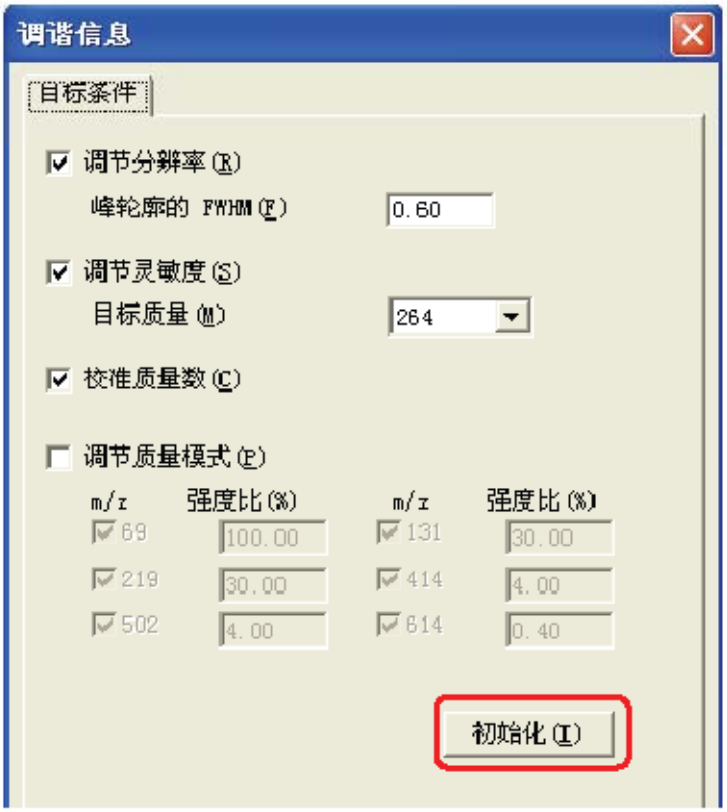
(2)样品中目标化合物与其他物质没有完全分离，目标化合物的保留时间有其他物质峰与目标化合物重叠。

(3)MS 参数设定时是否使用了 Scan 的扫描方式，扫描的质荷比范围是否包含了样品的全部特征离子碎片。

(4)目标化合物质谱图处理是否合适，选择目标化合物质谱图有两种方式，峰顶点质谱图和一段质谱图的平均。扣除背景的方法有单点基线扣除和一段基线的平均扣除等方法。请尝试多种获取质谱图的方式，以获得较高的匹配度。

(5)标准谱库中不含有目标化合物。

(6)在“调谐条件”窗口中选择“初始化”调谐，样品分析时使用最新的调谐文件。



10，在检测过程中，为什么会出现检测器饱和？怎样关闭检测器饱和？

答：电子倍增器通常将离子流放大 104 到 107 倍，然后信号经放大器放大输出处理。如果样品浓度较高，离子流通过检测器的放大超出检测器的检测上限，就会出现“检测器饱和”的提示信息。出现检测器饱和时，系统会自动关闭灯丝，停止检测。

可以通过软件的设置关闭检测器饱和。在 GCMSSolution 软件中，可以在“工具”菜单下选择“选项”，在“设定选项”窗口中选择“保护”标签，去除检测器自动保护选项，这样在分析样品时将不再出现检测器饱和的提示信息。如下图所示：

11，如何确定溶剂延迟时间？

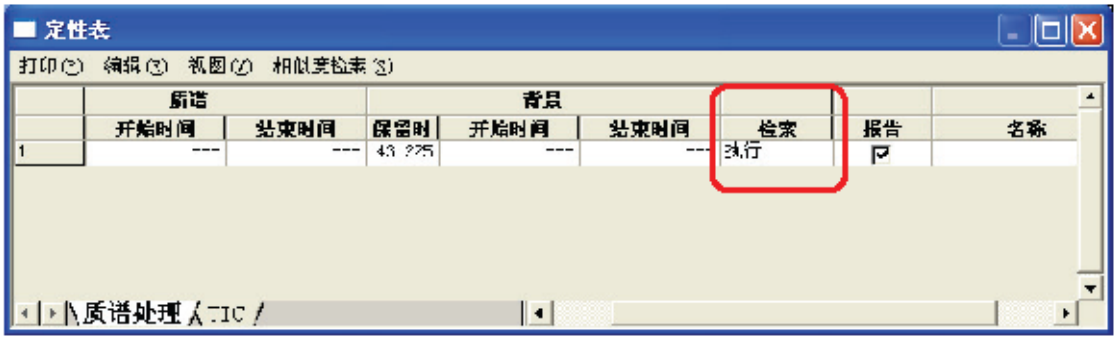
答：使用不同溶剂和不同色谱柱，溶剂出峰时间会有所差异。我们可以通过高、低真空值的变化来确定溶剂出峰的时间。在溶剂出峰时，高、低真空值会急剧下降。等溶剂出峰完毕后，高、低真空值会迅速恢复到原来的数值。因此可以判断出溶剂出峰的时间段，根据溶剂出峰完毕的时间来设定溶剂切除时间。

具体操作可以在分析实际样品前单独进一针溶剂，而不用进行样品注册和启动 GC，MS 分析数据，通过观察高低真空的变化来确定溶剂的出峰时间。

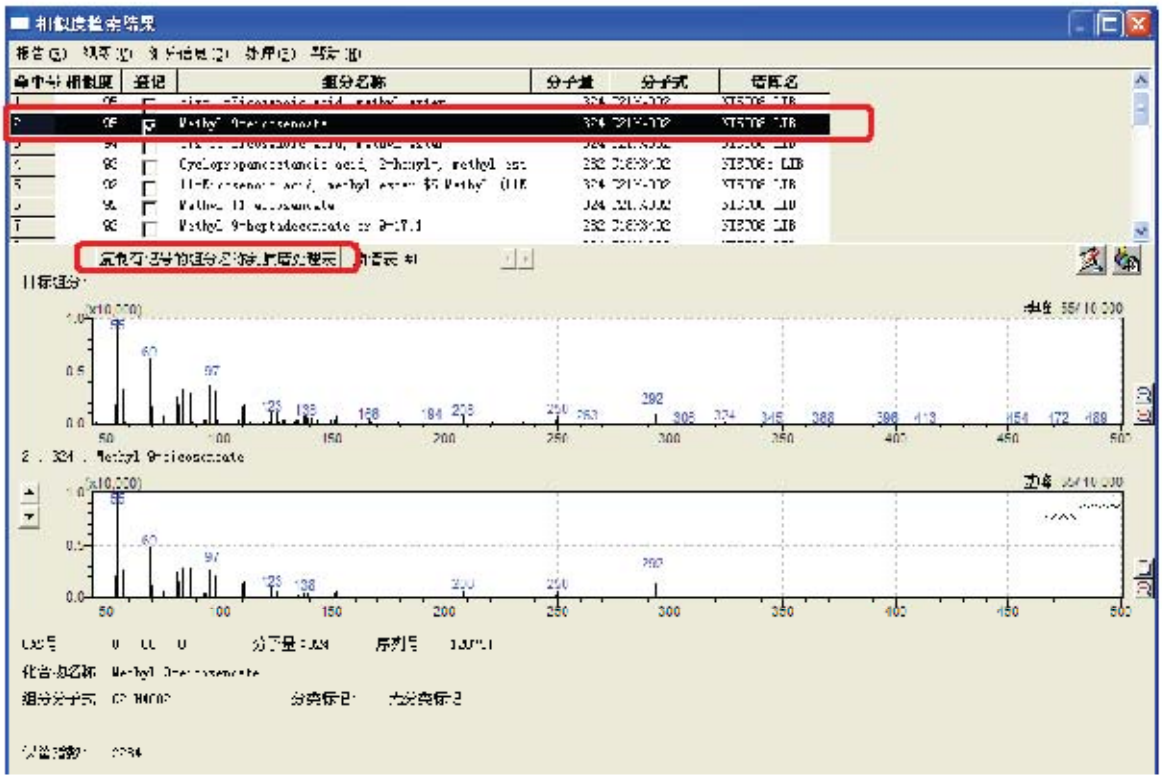
12，如果需要打印谱库检索结果，怎样只打印谱库检索选定的结果？

答：对未知样品的数据在后处理部分分析时，一般情况我们设定谱库检索最大命中数为 5~25 个。这样在谱库检索结果中，有匹配度从大到小显示数目的检索结果。通常情况下，我们从检索结果中确定目标化合物为某一检索结果，但此检索结果不一定是匹配度最高的结果。如果打印谱库检索的结果，按照以下设置可以只打印检索选定的结果：

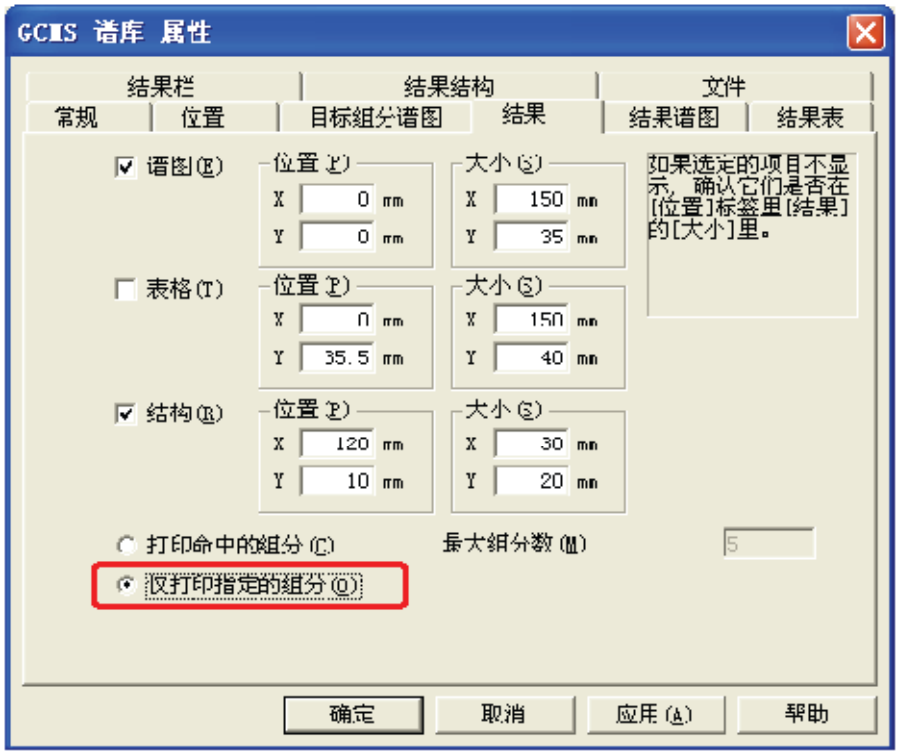
(1)在质谱处理表中，设定检索参数，谱库检索完成后，在“检索”栏中显示“执行”。双击定性表中的某一行，出现该行的谱库检索结果。



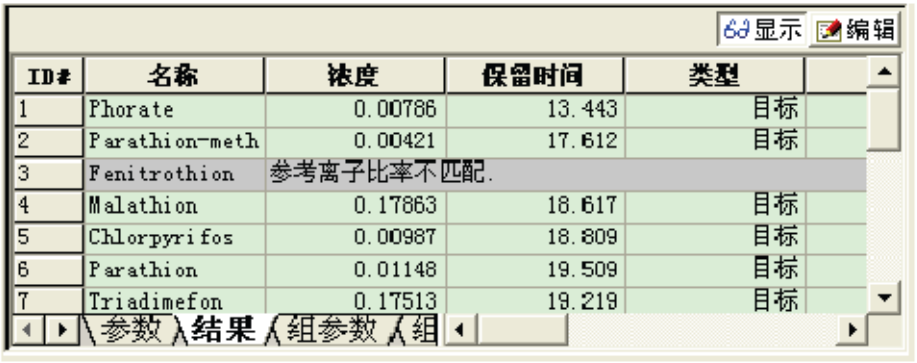
(2)在谱库检索结果中，按匹配度由大到小显示检索结果。鼠标左键单击结果中的某一行，该行的化合物标准谱库信息显示在下面的质谱图中，同时“登记”栏中被选定。此时如果按下“复制有记号的组分名称到质谱处理表”键，即确定了“登记”栏为目标化合物的检索结果，同时在质谱处理表的“名称”栏中显示此检索结果的名称。



(3)在报告中，添加检索结果项。在检索结果项任意处双击鼠标左键，出现 GCMS 谱库的属性设置。在“结果”栏中，选择“仅打印指定的组分”。此时，在检索结果选项中只有确定的检索结果显示，如果打印，也只有确定的检索结果才被打印。

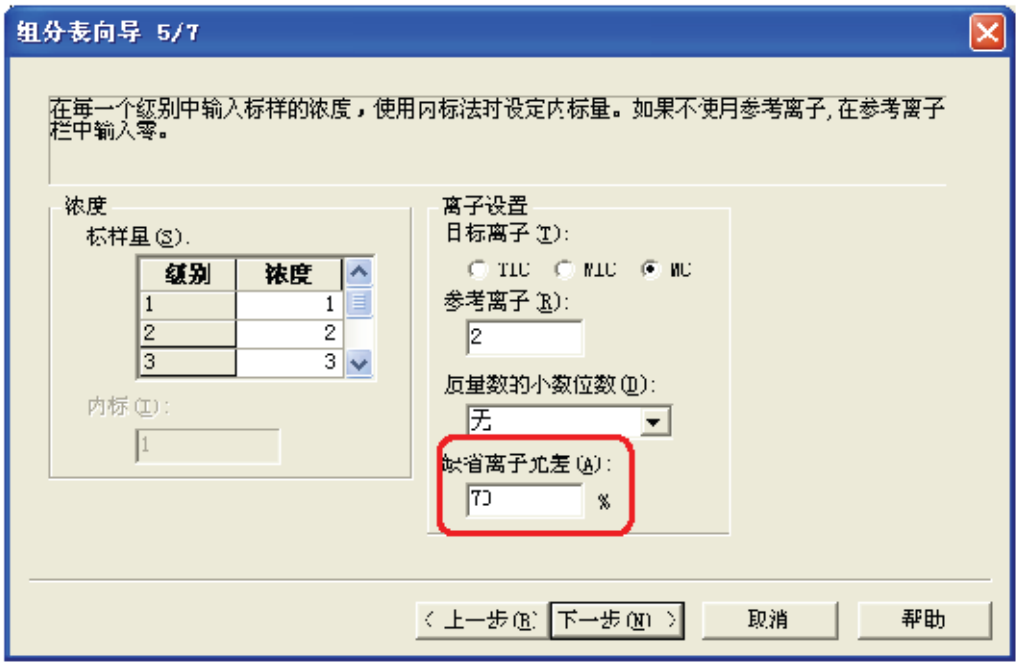


13，为什么在定量结果中会显示“参考离子比率不匹配”？



答：在对未知样品的数据定量分析时，如果在定量结果表中显示以上的信息，则表明此目标化合物的参考离子与目标离子的比例超出允许的偏差值。

在做标准样品的化合物组分表时，在“组分表向导”的第五步，要设置一个为“缺省离子允差”的参数。这个参数的意义就是记录标准样品中参考离子和目标离子的比例值，比如设置为 70%。当对未知样品定量分析时，如果未知样品的参考离子与目标离子的比例值超过标准样品中比例值的 70%，就会显示以上的信息。所以，“缺省离子允差”的值设置的越小，参考离子与目标离子的比例值（也称为丰度比）允许的偏差越小。



SIM 检测方式通常用于定量，同时也有辅助定性的功能。SIM 辅助定性是通过参考离子与目标离子的丰度比和标准样品相应离子的丰度比进行比较，从而确定目标化合物的定性信息。设定“缺省离子允差”值限定丰度比允许偏差的范围，根据检测实际要求的严格程度设定此值。

14，为什么定量结果中会显示“在时间窗/时间带范围内没有发现峰”？

显示 编辑

ID#	名称	浓度	保留时间
3	Fenitrothion	0.01920	18.
4	Malathion	0.17784	18.
5	Chlorpyrifos	在时间窗/时间带范围内没有发现峰。	
6	Parathion	0.01155	19.
7	Triadimefon	0.17524	19.
8	Pendimethalin	0.01764	20.
9	Heptachlor-epoxide	1.00000	20.

参数 结果 组参数 组

答：在对未知样品的数据定量分析时，如果在定量结果中某一目标化合物的行显示以上的信息，则表明在时间窗（或时间带）的范围内没有检测到目标化合物的峰。有可能是样品中不含有此目标化合物，或含量低于仪器对于此目标化合物的检测限，也有可能是积分参数设置不合适，目标化合物的峰未被识别。

15，为什么定量结果中会显示“未检测到峰”？

显示 编辑

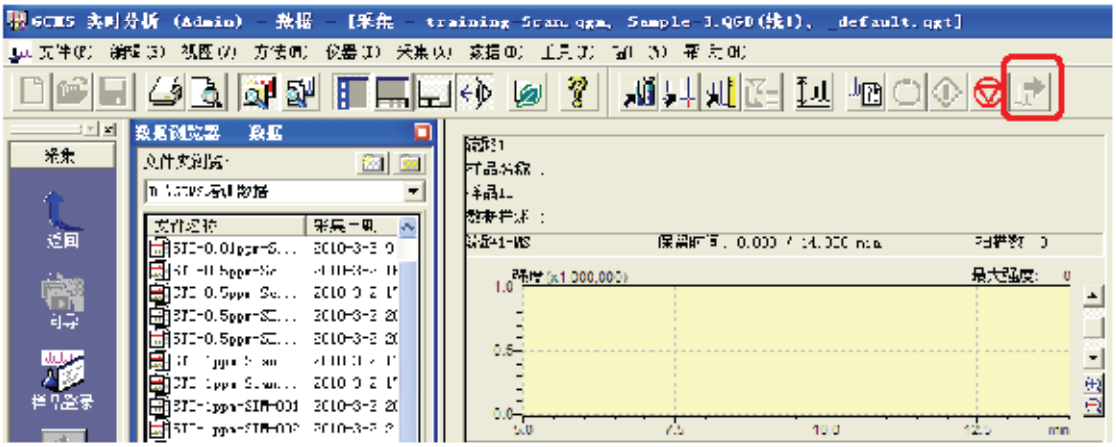
ID#	名称	浓度	保留时间	类型
1	Phorate	0.00872	13.464	目标
2	Parathion-meth	0.00498	17.401	目标
3	Fenitrothion	未检测到峰.		
4	Malathion	0.22704	18.616	目标
5	Chlorpyrifos	0.00893	18.816	目标
6	Parathion	0.01758	18.811	目标
7	Triadimefon	0.16677	19.218	目标

参数 结果 组参数 组

答：在对未知样品的数据定量分析，如果在定量结果中某一目标化合物的行显示以上的信息，则表明在此保留时间内没有检测到峰。有可能是样品中不含有此目标化合物或含量低于仪器对于此目标化合物的检测限。

16，可以在采集数据的过程中延长分析的时间吗?

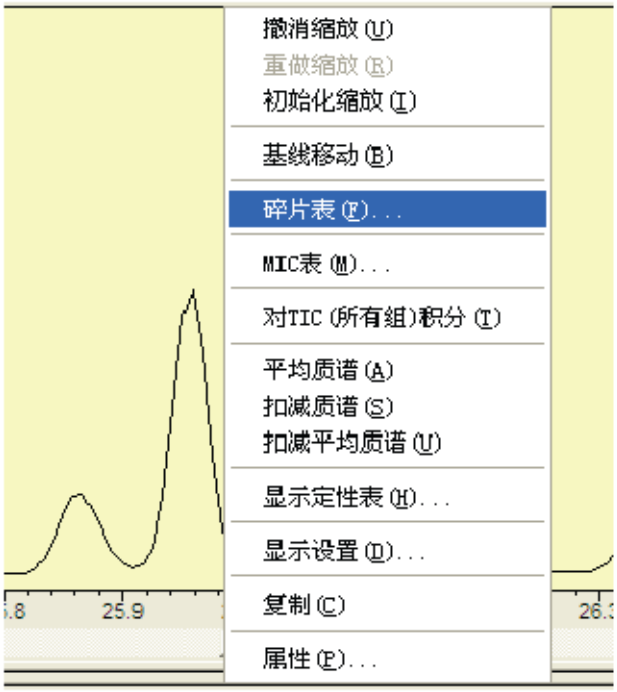
答：可以。在采集数据的过程中，如果发现目标化合物还没有流出色谱柱，想延长分析的时间，可以按下最右侧的快捷键“延长”，输入延长的分析时间。



17，Scan 方式分析完样品后，如果在样品数据中没有发现目标化合物应怎样处理？

答：在 Scan 方式分析时，如果在分析的样品中针对地分析某一个或几个目标化合物。分析完样品后，由于目标化合物的浓度低或样品处理后的基质噪音偏高等原因，样品数据中没有发现很明显的目标化合物的峰，可以通过设置处理参数来进一步确定目标化合物是否出现。具体操作步骤为：

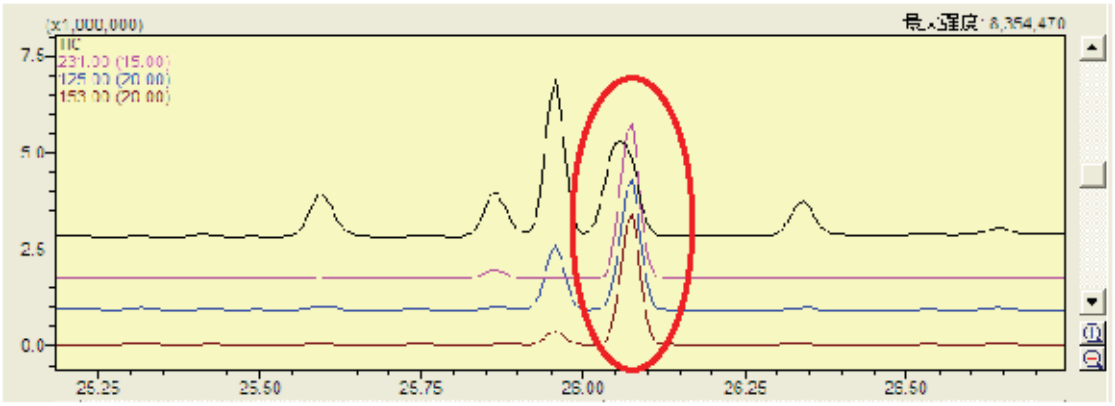
(1) 在色谱图上点击鼠标右键，在弹出菜单中选择碎片表。



(2) 在质量色谱图的碎片表窗口中输入目标化合物的特征离子碎片。如果不知道目标化合物的特征离子碎片，可以在谱库编辑器中从标准谱库中查找。

(3) 总离子流图中同时显示以上输入的质量碎片的色谱图。如果输入目标化合物的几个特征离子碎片同时出现在总离子色谱图的某一位置，此保留时间所对应的色谱峰有

可能是要查找的目标化合物，需要查看特征离子碎片的丰度比或进行谱库检索才能确认。



18，样品不出峰有那些原因?

答：(1)确认自动调谐能否通过，调谐结果是否正常。

(2)检查色谱柱的连接是否正常，色谱柱连接过紧可能会使柱子阻塞甚至断裂，造成样品无法达到离子源，因此无法出峰。

(3)检查色谱柱接入检测器的长度是否合适，选择的色谱柱是否适合分析此样品。

(4)检查玻璃衬管是否填充石英棉，以及填充的量是否合适。

(5)如样品具有较高的吸附性，应使用去活衬管和石英棉。

(6)GCMS 与其他设备联用时，检查其它设备运转是否正常。

(7)检查样品前处理是否合适，样品是否稳定。

(8)检查仪器参数设置是否合适：SIM 模式下选择的特征离子是否正确，Scan 模式下扫描范围是否包含样品的特征离子。

(9)改为不分流的进样方式、加大进样量、使用高压进样、采用 SIM 的采集方式、加大检测器电压都可以提高分析的灵敏度。

19，使用 CI/NCI 时，反应气的量对分析结果有何影响?

答：(1)使用 CI/NCI 时，通入反应气的量会影响到离子化效率。在一定范围内，通入反应气的量越大，离子化效率越高，灵敏度越高。

反应气应该控制在一定范围内。使用甲烷气时，CI 方式钢瓶减压阀的二次压力应控制在 100kPa 到 300kPa，NCI 方式钢瓶减压阀的二次压力应控制在 200kPa 到 300kPa。

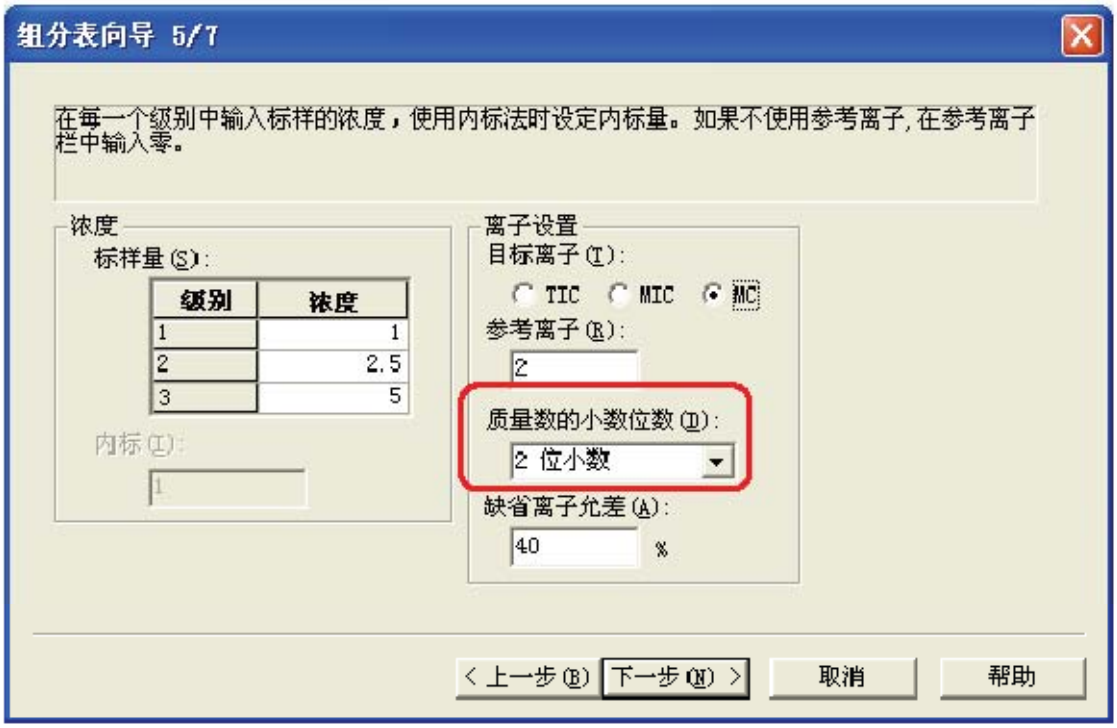
(2)使用 CI/NCI 时，反应气量的稳定性对分析重现性起至关重要的作用，需要保证钢瓶减压阀二次压力稳定在某一数值。

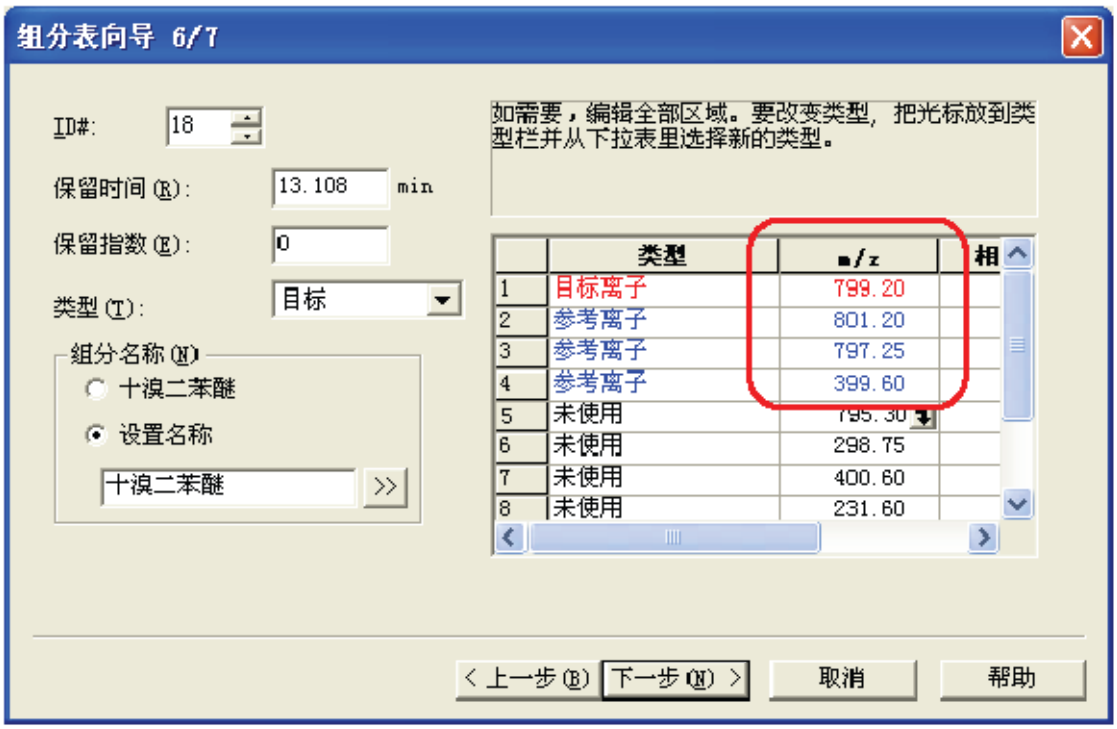
20，在分析的目标化合物中，如果有高质量数端的碎片（如 PPDBE 样品），分析中应主要那些事项?

答：(1)注意高质量数的漂移：

①一般情况下无需进行高质量数的调谐，一方面进行高质量数调谐非常麻烦，另一方面高质量数调谐结果难以维持长久。

②选取的质量碎片设为两位小数，不要选整数质量。





③在使用精确质量的前提下，经常用扫描数据修正高质量数，才能获得稳定的分析结果。

(2)设置合适的气相条件：

①如果样品在衬管中停留的时间长，八溴联苯醚、十溴联苯醚将会出现一定程度的降解。但如果在衬管中停留的时间太短，就有可能产生歧视。因此，可以采用高压进样，帮助改善进样口的表现。15m×0.28mm 的柱子可使用 150kPa，15m×0.25mm 的柱子可使用 200kPa。

②由于十溴联苯醚遇热会分解，因此，进样口温度不可高于 300 度。可使用冷柱头进

样，避免十溴联苯醚分解。但该技术要求很好地净化样品，否则，色谱柱的前端很快就会污染。

③在样品制备的过程中，十溴联苯醚有可能遇光（特别是紫外光）分解。在进样的过程中，十溴联苯醚有可能遇热分解。

④由于十溴联苯醚遇热会分解，因此选用的色谱柱必须是短柱，避免十溴联苯醚在色谱柱停留太长的时间。一般选用 15m 的色谱柱，膜厚一般选用 0.1μm，这样可以尽量缩短十溴联苯醚在色谱柱中停留的时间。

⑤应该使用高度惰性化的玻璃衬管，在衬管内，应加少量去活石英棉。经验显示，使用硅烷化衬管和石英棉，样品分析较稳定。

(4) 为了得到稳定的定量结果，其他所需注意的要点：

①在设置自动调谐参数时，将质量数分辨率设为 0.7~0.8(FWHM)，灵敏度调节使用 m/z 614。

②GCMS 应放置在恒温的环境中。因为环境温度的变化也会带来质量数的漂移，特别是高质量数，这种影响就更加明显。避免风直接吹到仪器上。

③在分析前检查 PFTBA 质量碎片的位置。如果质量数 502 偏移 0.2 amu 以上，需重新执行质量数的校准。

④因为分析的目标物沸点较高，因此，离子源温度一定要设定比较高的温度。GCMS-QP2010 Ultra，GCMS-QP2010 SE，防止高沸点的物质黏在离子源上。

⑤对于 PBDE 分析，曲线类型可选二次，不强求线性。