

第一章 气相色谱/质谱基础



Restricted

Slide 1

主要内容:

MS和GC检测器的对比
MS的基本理论

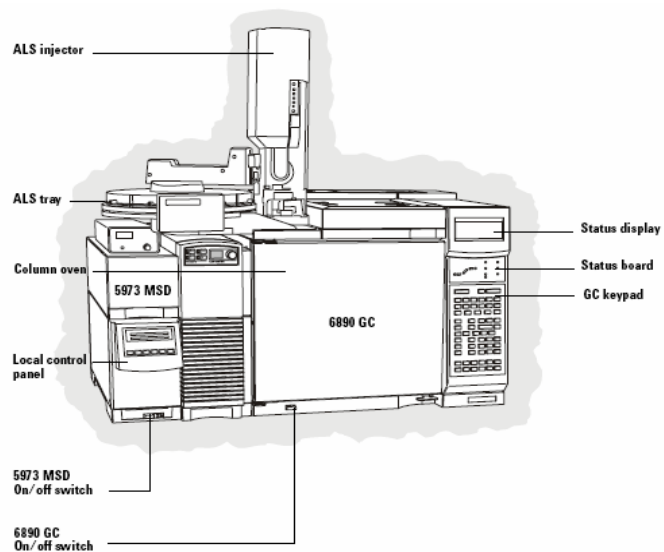


Agilent Technologies

Restricted

Slide 2

5973 MSD 和 6890 GC



5973MSD 和 GC6850

G2613A
ALS injector (optional)

5973N MSD
(G2577A diffusion
pump model)

6850 GC
(G2630A MSD-ready
6850)

G2629A
Handheld controller (optional)

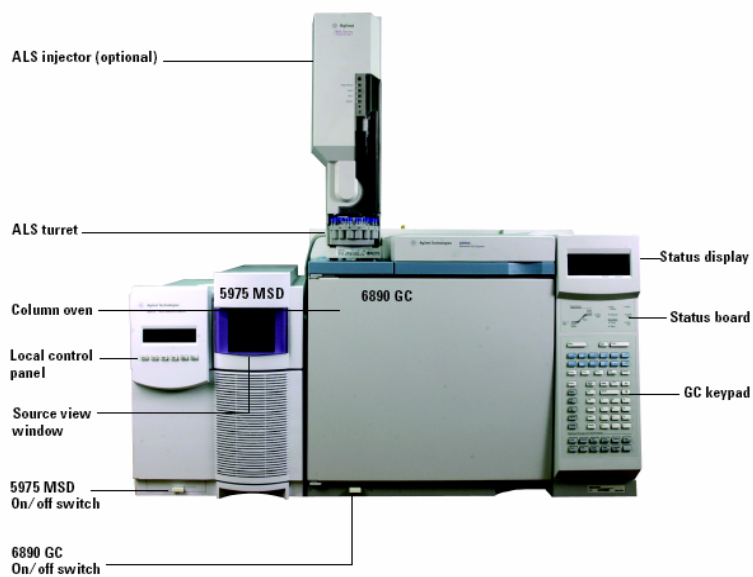


Agilent Technologies

Restricted

Slide 4

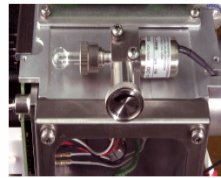
5975 MSD 和 6890 GC



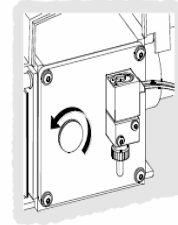
Restricted

Slide 5

5975在外观上与5973的不同



5975 Vent valve



5973 Vent valve



Restricted

Slide 6

仪器控制面板的位置变了

增加了透明的监视窗口，可以观察离子源的接线及工作状态。同时可以看到安装的离子源类型。

新型的CI离子源有明显的CI标识

取消了CI流量的手动控制，改为自动

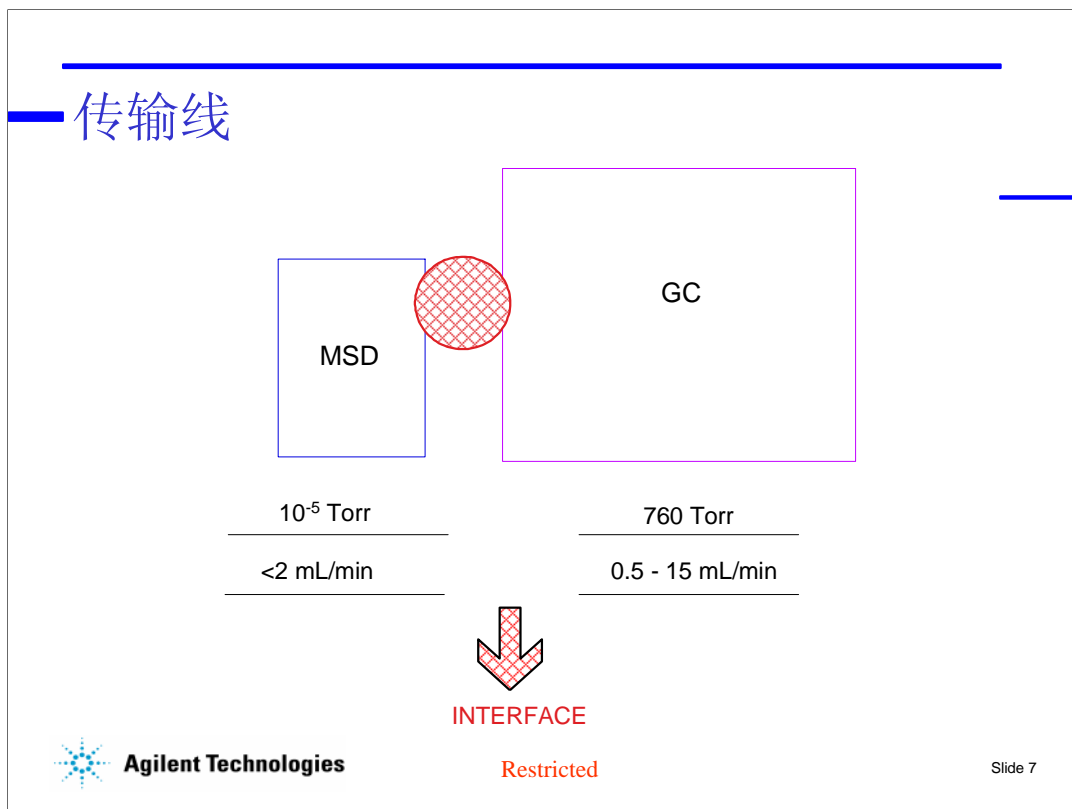
取消了真空gauge的单独备件，整合到仪器上。真空可以在仪器面板上直接观察到（为选配件）

放空阀及调谐液一体化同时改变了位置

更换了泵的供应商，提高真空效果

离子源和质量分析器有改变。

对于应用来说，最大的变化是质量范围从m/z 800增大到m/z 1050。同时提供了SIM和Scan的同时采集的功能。



气相色谱质谱联用技术：最大的困难是GC和MS有着巨大压力差的两个系统。GC操作的通常是在1-3个大气压（760—2250Torr）。MS的操作压力要求大约 10^{-5} Torr.好的传输线可以使GC和MS都达到或接近最佳的操作条件。同时还要保证被测组分可以从GC传输到MS，没有任何的不正常的现象发生。（如：无灵敏度的损失，无二次反应，无峰形的改变）

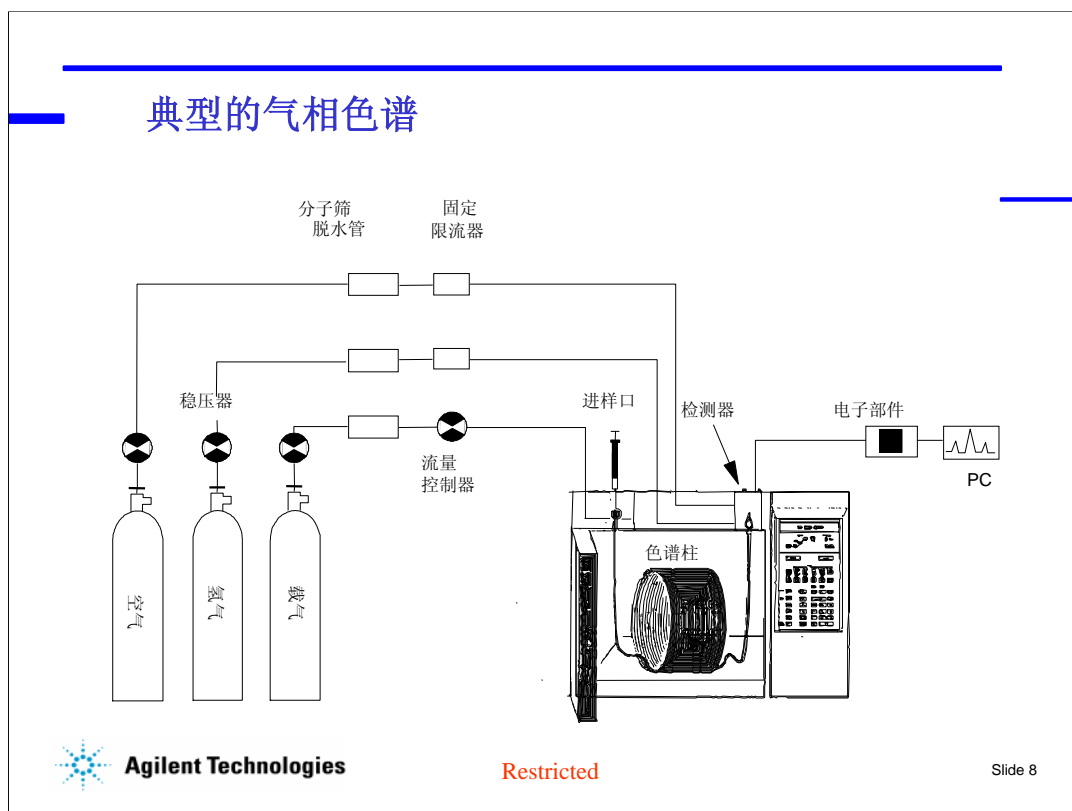
Interface的类型：

Narrow Bore 适合ID 0.1,0.2,0.25 的色谱柱。最适合的流速 0.1-1.0ml/min

Capillary Direct (毛细柱直接进样传输线)

Wide Bore 适合 ID 0.32的色谱柱 最适合的流速 1—3ml/min

Splitter



最常见的气相色谱检测器。

热导检测器 (TCD): TCD 为最早使用的 GC 检测器，目前仍在普遍使用。其工作原理是把载气流分为两部分，分别流经一对参比热导丝，当样品通过其中一根热导丝时，样品稀释了载气而使热导丝升温，其电阻相对于参比热导丝发生了变化。它对所有与载气的热导有差异的化合物均有响应。

氢火焰检测器 (FID): 氢火焰检测器是使用最普遍的检测器。样品在氢气、空气火焰中燃烧产生离子，离子被收集后转换成电流。氢火焰检测器对大多数有机物都有响应。而多数无机物和一些带杂原子的有机物响应很小或没有响应。FID 的灵敏度比 TCD 高。

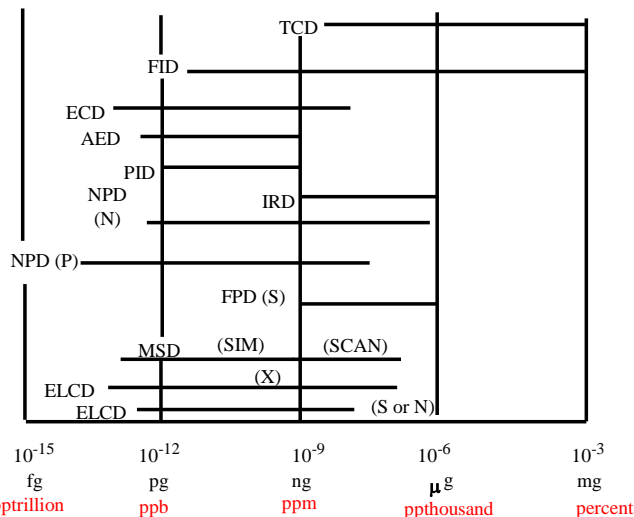
电子捕获检测器 (ECD): 通过 ^{63}Ni 放射源发射的低能电子被阳极收集产生电流，化合物捕获这些电子导致电流降低而产生一个信号。ECD 对碱金属化合物响应非常灵敏。

火焰光度检测器 (FPD): 硫、磷化合物在氢气 / 氧气火焰中燃烧产生光发射。带有滤光片的光电倍增器只选择需要的波长来检测这种发射。FPD 对农药检测尤其有用。

氮磷检测器 (NPD): NPD 除了包含一个附加的铷盐珠收集器其它与 FID 相似。当燃烧的样品通过铷盐珠时，产生离子。NPD 对农药中的 N、P 检测非常灵敏。

质量选择检测器 (MSD): 样品被电子流轰击后产生离子。这些离子按它们的质荷比 (M/Z) 被分离后，测量其质量数和丰度值。这种检测器可以通过选择适当的质量而使其专一性非常好（即选择性强）。

GC检测器比较



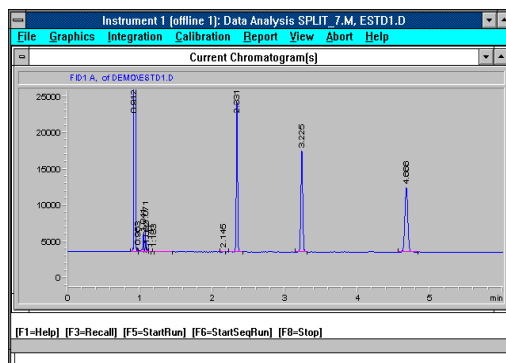
Agilent Technologies

1 ppm =

$$\frac{1 \text{ ng}}{1 \mu\text{L}} = \frac{1 \text{ mg}}{\text{Restricted Liter}} = \frac{1 \mu\text{L}}{\text{Liter}}$$

Slide 9

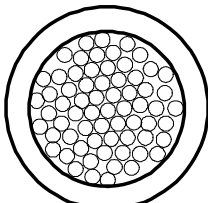
典型色谱图



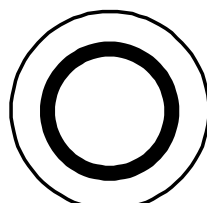
- 保留时间
 - 用于确定样品组分，即进行样品定性分析。
- 峰面积
 - 用于测定样品的含量，即定量分析。

色谱柱类型

填充柱




开管柱（毛细管柱）



壁涂
开管柱

	填充柱	530系列柱	细孔径柱
柱长 (米)	.5-10	5-100	5-100
I.D. (mm)	2-4	.530	.1-.25


Agilent Technologies
Restricted
Slide 11

不同的Interface要选择不同内径的色谱柱：

Capillary Direct（毛细管直接进样interface）：只能选择细孔径的毛细柱
ID:0.1-0.25mm. 最适合的流量：0.1-1.0ml/min

Splitters Jet Separator（分流interface）：适合 ID:0.32mm(Wide Bore).最适合的流量：1-3ml/min；适合ID:0.53mm(Mega Bore).最适合的流量：3-15ml/min

Capillary Direct interface:

优点：

- 从GC流出的化合物直接通过检测柱进入离子源。
- 简单，无额外的部件，无额外的流量设置
- 最大灵敏度

缺点：

- 换色谱柱需要Vent仪器
- 需要低流失交联固定相色谱柱
- 流速有使用上限

MSD	最大流速
5973（扩散泵或分子涡轮标准泵）	2.0ml/min
5973（分子涡轮泵高效泵）	4.0ml/min

载气和检测器支持气

这些气体必须：

- 根据所使用的检测器类型而选择
- 惰性
- 干燥
- 纯净

使用压缩气体的
安全性

请从贵公司的安全部门或当地
气体供应商处获得安全知识。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 12

GC/MS须使用99.999%以上的氦气做载气.

分子筛干燥器

氧气捕集器

微量的氧气会破坏色谱柱，特别是对毛细管柱。

氧气也会降低ECD检测器的功能。

氧气捕集器 应连接在分子筛干燥器和仪器安装设备的进样口之间。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 13

管路和净化器

- 须使用GC 专用铜管或不锈钢管。
- 塑料管会渗透O₂和其它污染物。还可能会释放其它可被检测到的干扰物。
- 管子使用前先用溶剂冲洗，载气吹干。
- 根据工厂的推荐，每用完3瓶气，应更换过滤器，以防止发生气体的污染。
- 每隔一定时间，应对所有外加接头进检漏（大约每隔 4-6个月）。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 14

减压阀和流量控制器

载气必须通过控制形成恒定的压力和恒定的流量。上下游控制器压差保持1公斤以上。

推荐管线压力

根据所用的柱类型，载气压力应在60-100psi (大孔径柱即取60，细孔径柱即取 100)。

空气压力应为 80 psi。

氢气压力应为 60 psi。

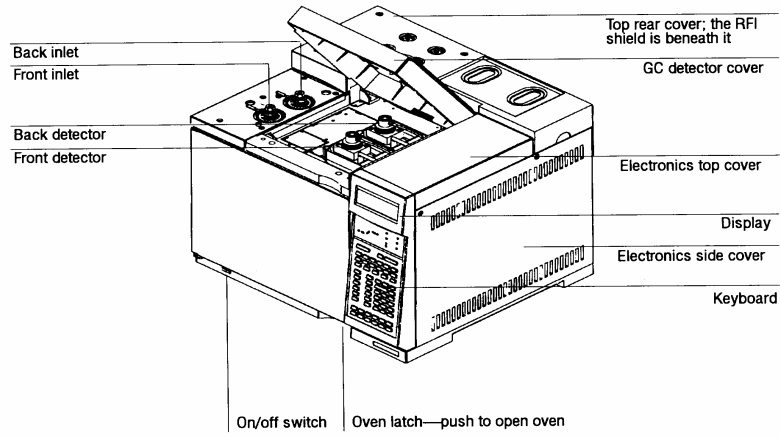


Agilent Technologies

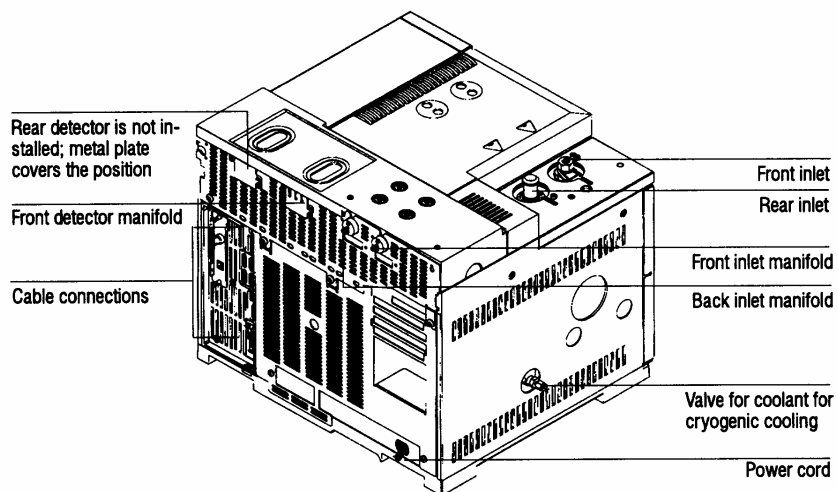
Restricted

Slide 15

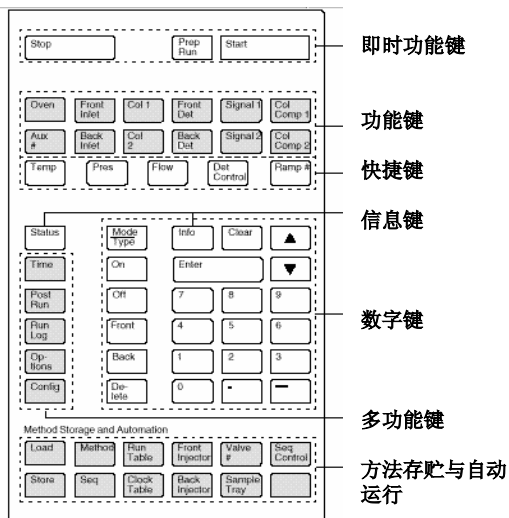
Agilent 6890前视图



Agilent 6890侧后视图



Agilent 6890键盘介绍



质谱基础

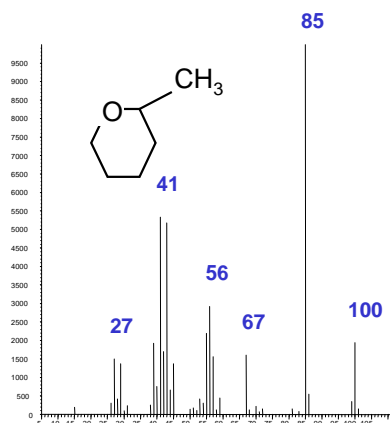


Agilent Technologies

Restricted

Slide 19

质谱常用术语



- 丰度
- 质荷比(m/z)
- 基峰
- 分子离子
- 碎片离子
- 母离子 子离子
- 偶电子离子
- 奇电子离子



Agilent Technologies

Restricted

Slide 20

丰度（相对丰度、绝对丰度）

质荷比 (m/z)

基峰：质谱图中丰度最大的峰

分子离子：

碎片离子：

母离子、子离子

同位素峰：（见下页的表）

偶电子离子

奇电子离子

氮规则：假若一个化合物不含有氮原子或含有偶数个氮原子，则其分子离子的质量将是偶数；反之如果一个化合物含有奇数个氮原子，则其分子离子的质量将为奇数。

环加双键值：通式 $C_xH_yN_zO_n$

环加双键值 $=x-0.5y+0.5z+1$

注：Si等同於C；F、Cl、Br、I等同於H；P等同於N

例如： C_5H_5N 环加双键值 $=5-2.5+0.5+1=4$ （吡啶，奇电子离子）

C_7H_5O ($C_6H_5CO^+$) 环加双键值 $=7-2.5+1=5.5$ （苯酰基，偶电子离子）

常见元素同位素表

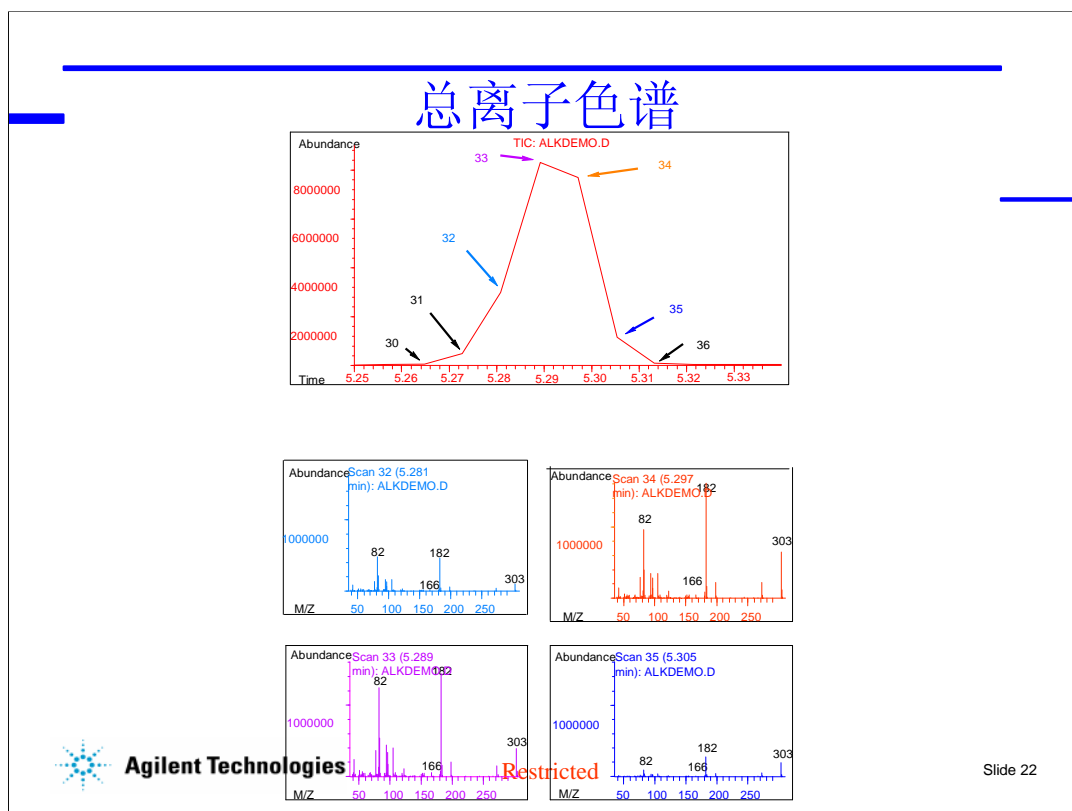
元素	A		A+1		A+2		元素类型
	质量	%	质量	%	质量	%	
H	1	100	2	0.05			“A”
P	31	100					“A”
F	19	100					“A”
I	127	100					“A”
C	12	100	13	1.1			“A+1”
N	14	100	15	0.37			“A+1”
O	16	100	17	0.04	18	0.20	“A+2”
S	32	100	33	0.80	34	4.4	“A+2”
Si	28	100	29	5.1	30	3.4	“A+2”
Cl	35	100			37	32.5	“A+2”
Br	79	100			81	98.0	“A+2”



Agilent Technologies

Restricted

Slide 21



质谱扫描一次,得到该时刻的一张质谱图。质谱图上所有峰的绝对丰度之和即为该时间的检测值。时间和检测值构成总离子流上的一个点。不同时间的检测值,够成了一张TIC图。所以,总离子流图是由扫描点构成的。

MS Fundamentals - Mass Filters
File Page Bookmark Settings Help

Quadrupole Description

Profile Scan

abundance

108 109 110

Spectral Representation

abundance

108 109 110

Profile versus spectrum scans

In the upper plot, a profile scan of an ion at $m/z=109$ is shown. In a typical benchtop mass spectrometer, abundance measurements are collected at 0.10 m/z increments as shown.

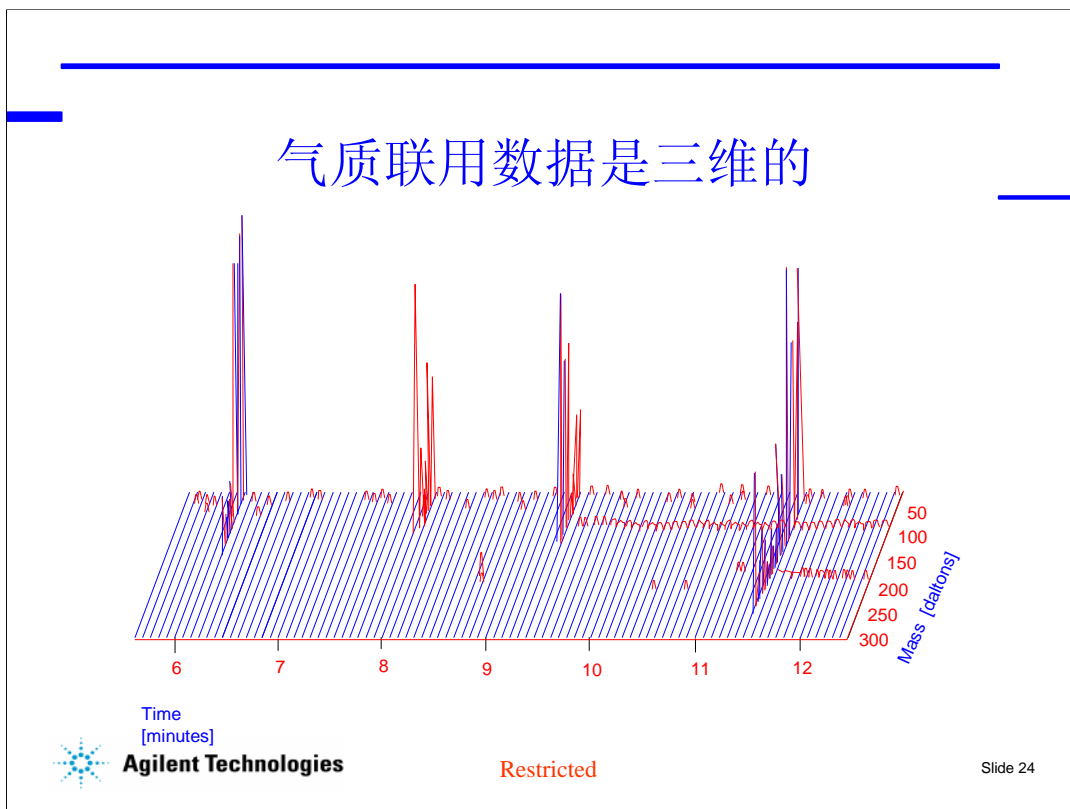
When this data is presented in a mass spectrum, a single line is shown. The height and position are derived from the profile scan. Notice that in the plot of the spectrum, a single line is used to indicate that a single mass is present.

26 / 85

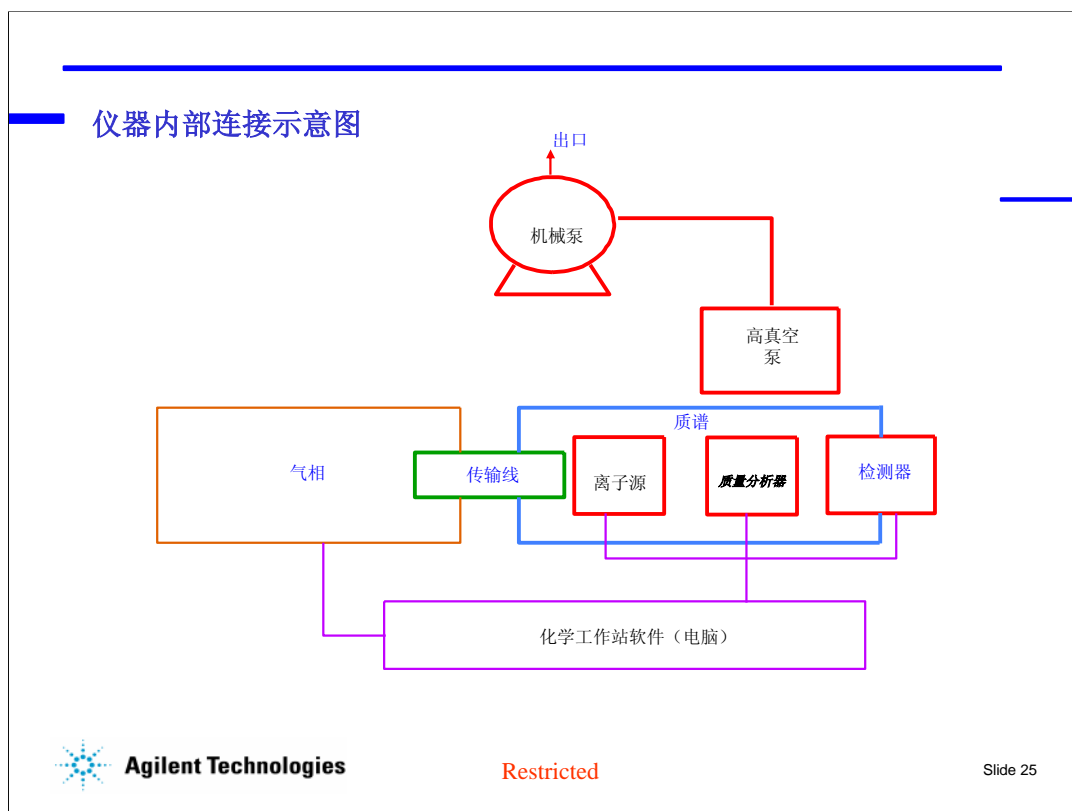
Agilent Technologies Restricted Slide 23

每个质量数跨越一定的宽度，只是在质谱图上通常记录为棒图。

气质联用数据是三维的



GC/MSD的数据是三维的：保留时间，响应值，质荷比

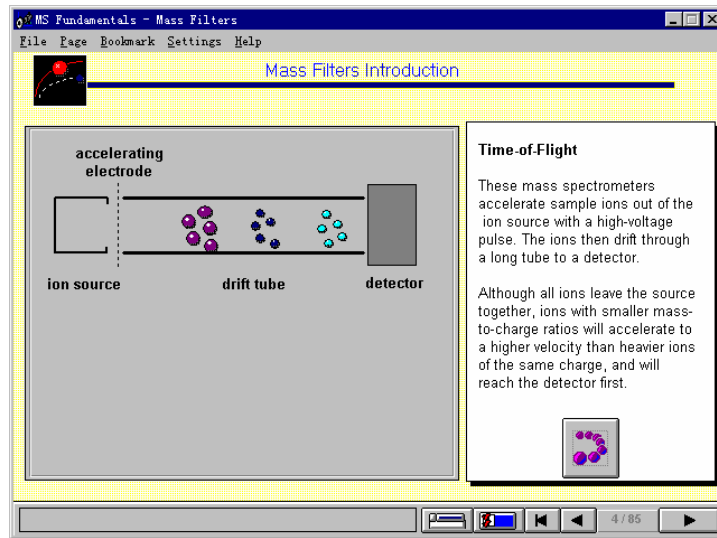


质谱仪通常由离子源、质量分析器、检测器以及真空系统构成。不同类型质谱的区别在于质量分析器部分。

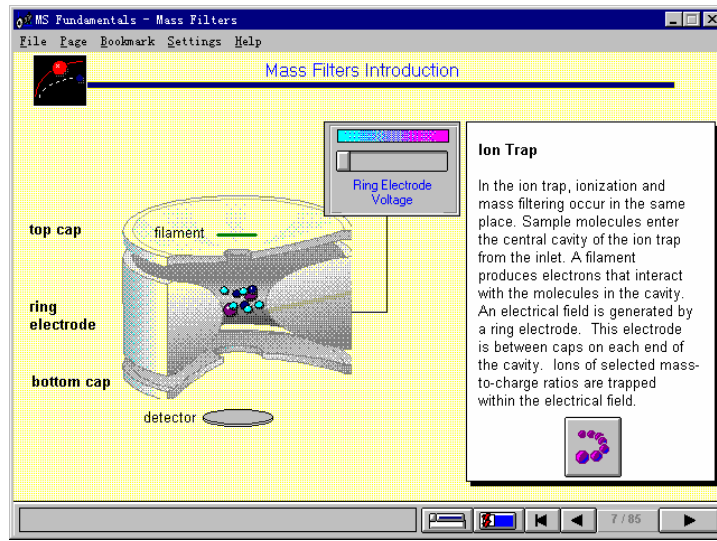
质谱仪器分类

- 磁质谱
- 射频质谱（四极质谱，离子阱质谱）
- 飞行时间质谱
- 傅立叶变换质谱

飞行时间质谱



离子阱质谱



傅立叶变换质谱

The screenshot shows a software window titled "MS Fundamentals - Mass Filters" with a menu bar (File, Page, Bookmark, Settings, Help) and a title bar. The main content area is titled "Mass Filters Introduction" and features a diagram of a mass filter. The diagram shows a central excitation cell with ions (represented by colored spheres) and two "receiver plate"s on either side. Below the diagram, a signal waveform is shown on the left, followed by a "Fourier Transform" button with a right-pointing arrow, and a mass spectrum plot on the right with the x-axis labeled "m/z". To the right of the diagram is a text box titled "FT-MS" containing the following text:

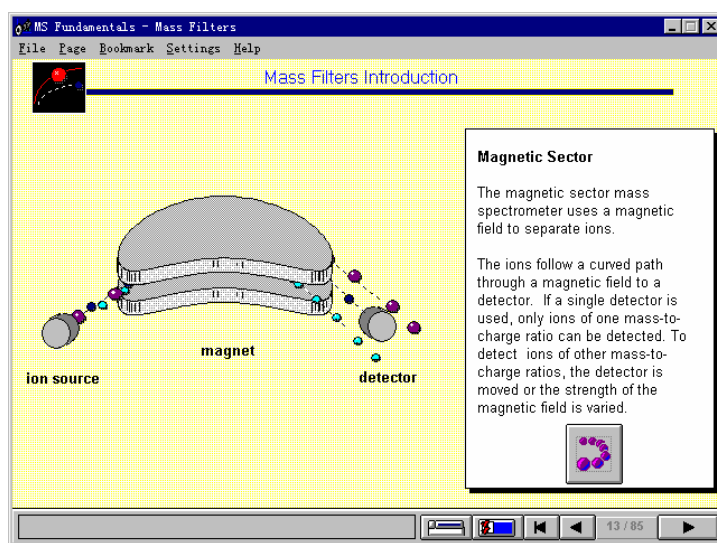
FT-MS

When the excitation cell contains multiple ions, the corresponding signal from the receiver plates contains information about all the ions present.

This signal can be averaged to improve the accuracy of the corresponding spectra. In FT-MS, increased measurement time increases both sensitivity and resolution.

At the bottom of the window, there is a status bar with navigation icons and the text "12 / 85".

磁质谱



分辨率 (R)

在给定样品的条件下,仪器对相邻两个质谱峰的区分能力。相邻两个等高的峰,其峰谷不大于峰高的10%时,即定义为可以区分。

$$\text{分辨率 } R = M/\delta M$$

其中M 为两峰质量的平均值; δM 为两峰质量的差。

高分辨质谱可以计算离子的精确元素组成。例如: C_2H_5 的精确质量为29.0391; CHO 的精确质量为29.0027

MS Fundamentals - Mass Filters
File Page Bookmark Settings Help

Quadrupole Description

Ion Stability

The electrodynamic field within a quadrupole is extremely complex. Proper operation of the mass filter depends on the precise relationship between the RF and DC voltages, as well as their magnitudes.

Typical voltage values for instruments with a mass range up to 1000 m/z are:

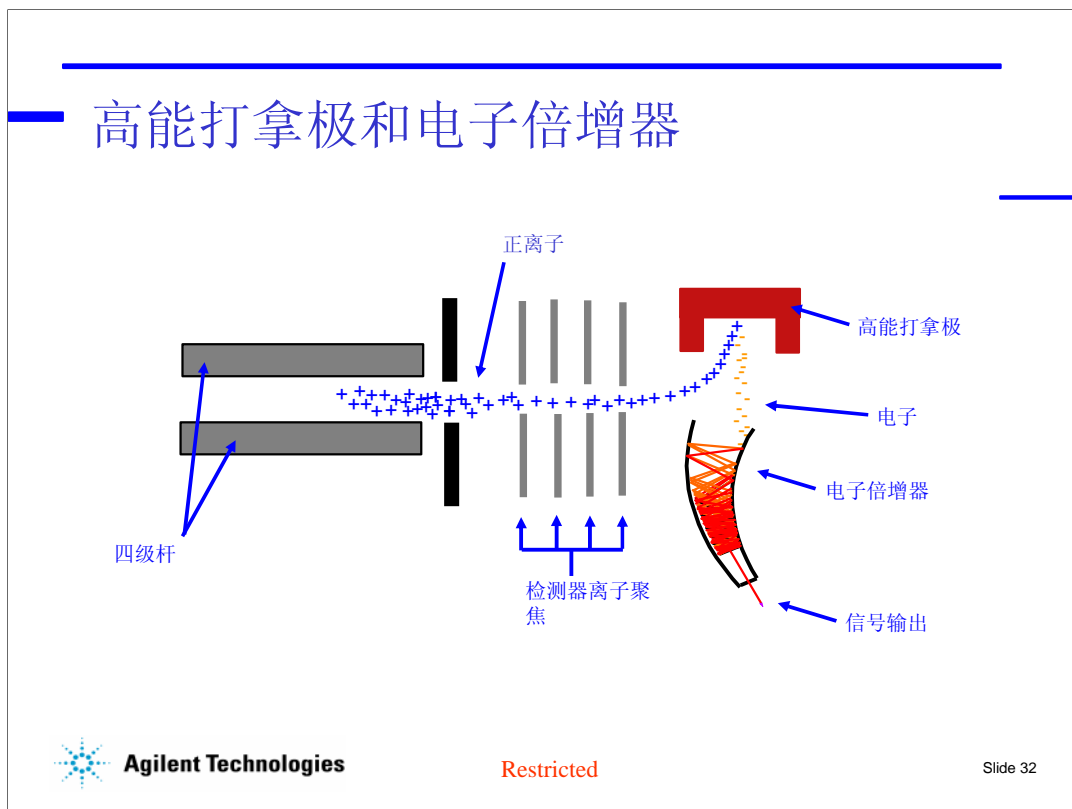
- DC 0 to +/- 250 volts
- RF 0 to 1200 volts

Agilent Technologies Restricted Slide 31

顾名思义，四极杆质量过滤器是由四个极或杆组成。从四极杆的截面上看，四个杆分别位于正方形的四个角。每个四极杆是由钨金属杆加工成双曲线的截面。这种双曲面四极杆曾经被简化成用一块整体的石英块将其内表面加工成双曲面截面有如四极杆一样。四极杆的尺寸精密到千分之几英寸以内。以达到最佳的峰形很分辨率。在 5973 MSD 中，四极杆由内表面镀金的石英杆组成。

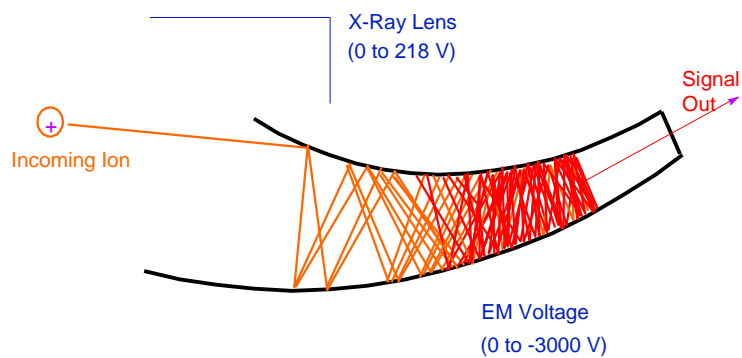
在操作过程中，对角的两根杆串联成一组。一组加正直流电压（正极杆）；另一组加直流负电压（负极杆）。两组电压值相等，极性相反。另外，所有四极杆上都同时加Rf电压。

一个离子在进入四极杆后，由于受到 R_f 电场和直流 DC 的作用，发生复杂的振荡运动。假设某一时刻，DC 和 R_f 保持恒定，如果离子的质量太低，这个离子被推离轴向，到达正极杆，而不会到达四极杆的出口。如果离子质量太高，趋于负极杆的振荡增加，直到离子撞击到负极杆或从四极杆的边缘被弹出去。只有特定质量的离子在四极杆内的振荡才会稳定，并且只有这样的离子才能从四极杆的末端出去被电子倍增器检测。



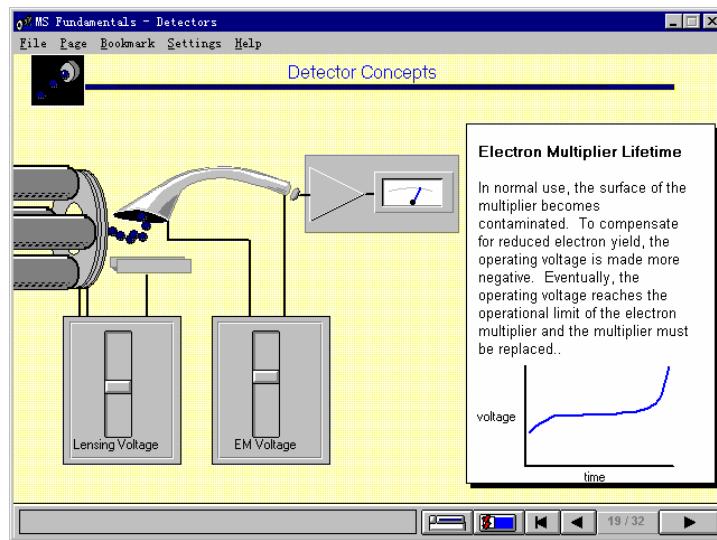
这种设计的好处：保证低，中，高质量端可以有合适的感度，延长电子倍增器的使用寿命

电子倍增器



- 电压有使用上限（3000伏）
- 电压的提高，可以提高检测器的信号

电子倍增器的寿命曲线



- 电子倍增器的寿命取决于:
1. 打击在它表面的离子数目
 2. 它本身所加的电压高低
 3. 自身老化

为什么MS需要真空

- 提供足够的平均自由程
- 提供无碰撞的离子轨道
- 减少离子-分子反应
- 减少背景干扰
- 延长灯丝寿命
- 消除放电
- 增加灵敏度



Agilent Technologies

Restricted

Slide 35

平均自由程即为一个离子在其所在空间内运动时撞击到任何物质前的平均距离。在质谱仪内，平均自由程必须足够长，以使样品离子从离子源到达检测器的过程中不与其它分子发生碰撞。真空系统使真空室获得适当的高真空来满足离子有足够的平均自由程。

电离技术简介



Agilent Technologies

Restricted

Slide 36

为了得到分子离子峰，采用了一些“软电离”技术：

化学电离（CI）

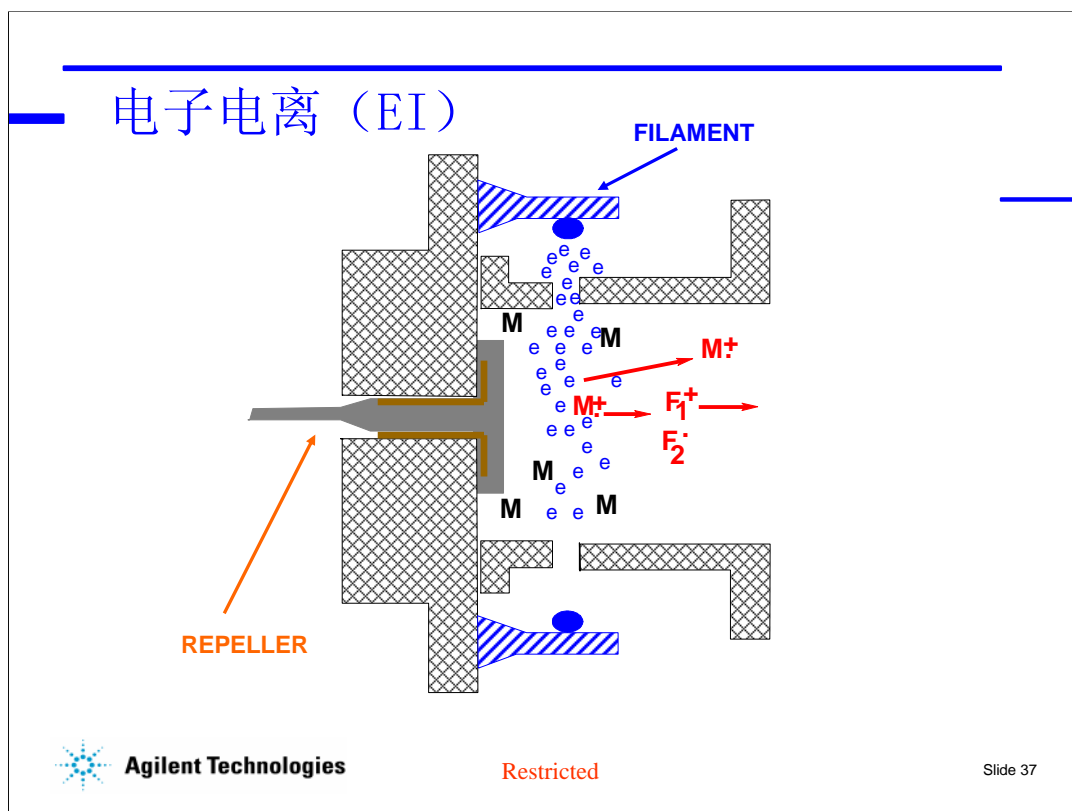
快原子轰击（FAB）

场电离与场解析（FI, FD）

电喷雾电离（ESI）

大气压化学电离（APCI）

这些电离方式与EI方式不同。它们共同之处在于电离时所需的能量比较低，因而不容易导致分子离子继续断裂。




在质谱仪中是用电子轰击分子形成离子。由于电子与电子之间的相互作用，样品分子失去轰击它的电子以及分子内的一个成键电子，结果分子形成离子并带一个正电荷（通常是正一价，但离子也可能带多个正电荷）。最初分子离子的数量依赖于电子轰击的能量，并随轰击电子的能量增加，形成离子的数量增加。在达到一定值（大约30 eV）电子能量的增加形成的分子离子数量不会增加。

大多数离子，至少有机化合物形成的离子，均非常活泼并带有过剩的能量。在没有其它化合物存在的情况下，（例如：在真空状态下），分子离子断裂或“碎裂”成其它离子、游离基（不带电荷但带有不成对电子）和中性分子。这些碎片的质量和丰度依赖于分子的性质，这正是质谱法具有强有力的鉴定化合物能力的原因。

用 70 eV 电子能量轰击的操作方式被称为电子电离 (EI)。在这种方式下，只有带正电荷的碎片离子才被检测。值得注意的是在这种方式下，电离效率只有 0.01%！

化学电离 (CI)

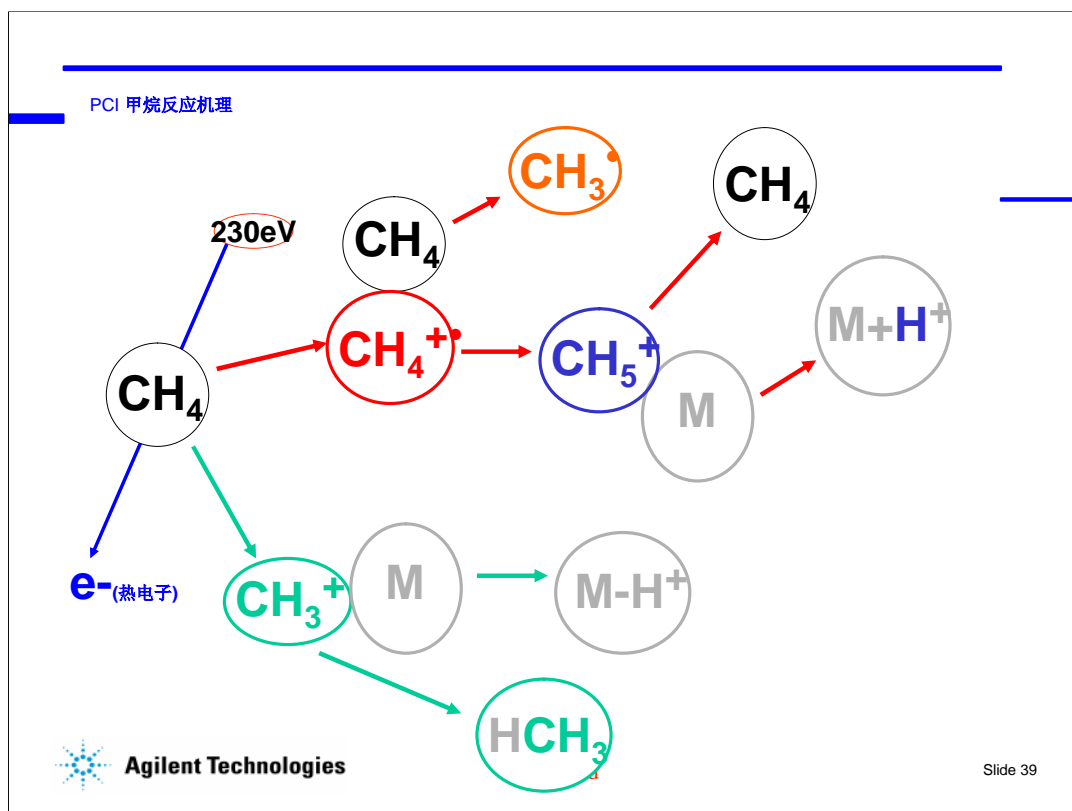
化学式	观测M/Z
<ul style="list-style-type: none"> • 电荷转移 $X^{+•} + M \longrightarrow X + M^{+•}$	M
<ul style="list-style-type: none"> • 电子捕获 $M + e^{-}(\text{热}) \longrightarrow M^{\cdot-}$	M
<ul style="list-style-type: none"> • 质子转移 $CH_5^{+•} + M \longrightarrow CH_4 + MH^{+•}$	M+1
$CH_3^{+•} + M \longrightarrow CH_4 + M-H^{+•}$	M-1
$OH^{+•} + M \longrightarrow H_2O + M-H^{+•}$	M-1
<ul style="list-style-type: none"> • 加成 $C_2H_5^{+•} + M \longrightarrow MC_2H_5^{+•}$	M+29


Agilent Technologies
Restricted
Slide 38

正化学电离源 (PCI) 是个选件，无论 5972 还是 5973 MSD 都可选择这一选件，若配置化学电离源，通常需要安装一个独立的 CI 源的反映气管线，一旦管线安装好，在操作 EI 时，管线可以不拆。在 EI 和 CI 转换时，只需更换离子源和等待系统稳定的时间（四小时左右）。

CI 是一种“软”电离技术。碎片非常少。没有标准的 CI 谱谱库，所以不能进行 CI 谱谱库检索。通常 CI 技术用于确定未知样品的分子量。用 CI 获得分子量信息结合 EI 源获得的碎片信息，使 CI/EI 获得的信息非常全面。

样品分子通过与反映气离子之间相互碰撞发生反映导致样品分子被离子化。反映气离子是通过在较大压力的 CI 源内用电子轰击反映气形成的。甲烷是最常用的反映气，有时也使用异丁烷和氨气。

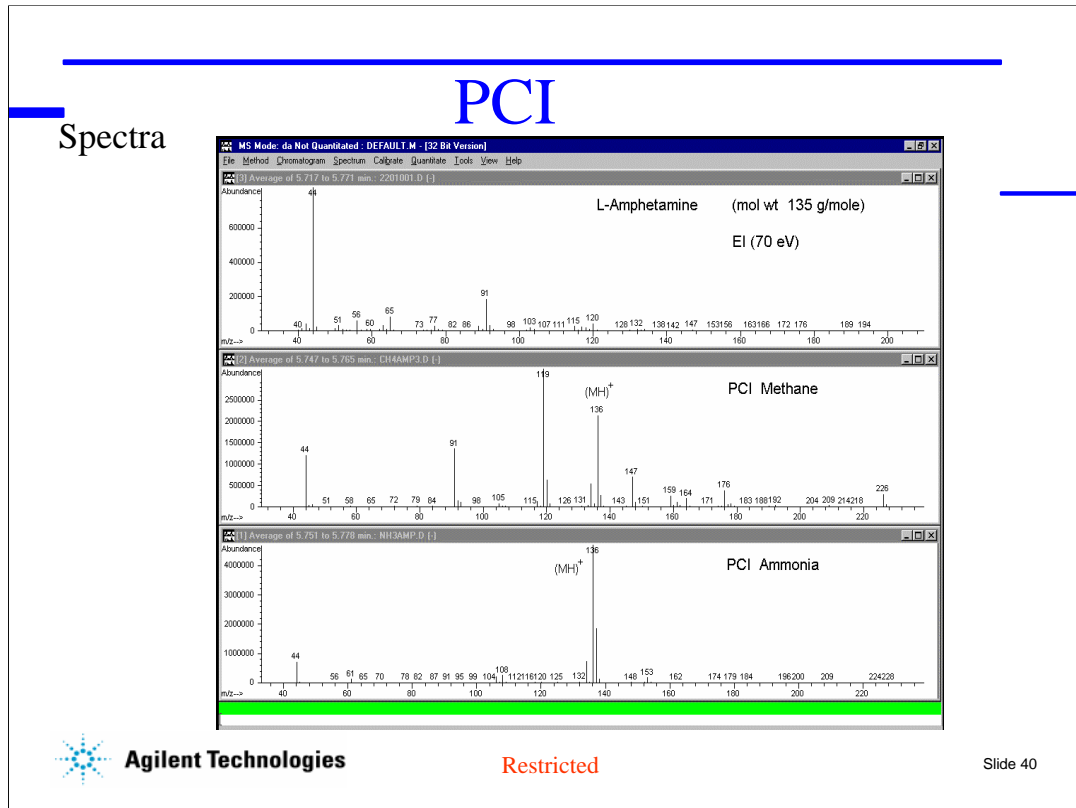


要了解更多有关 CI 的信息请参考下列文献：

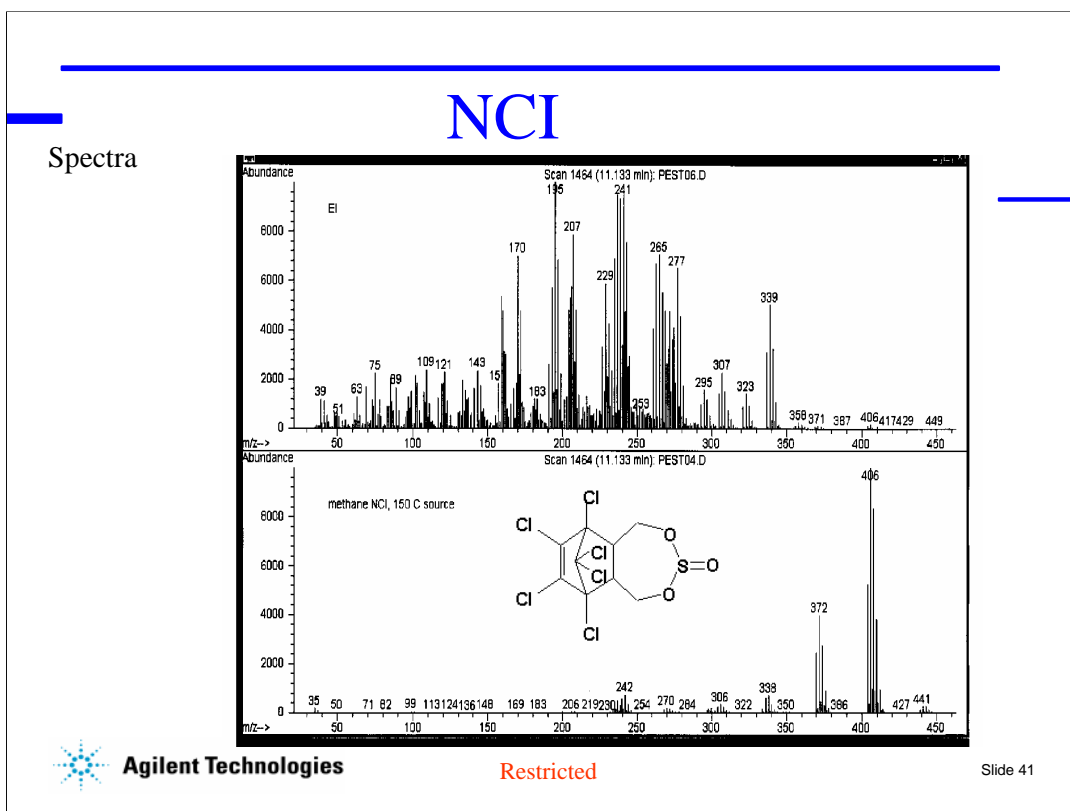
- W.B. Knighton, L.J. Sears, E.P. Grumrud, "High Pressure Electron Capture Mass Spectrometry", *Mass Spectrometry Reviews* (1996), **14**, 327-343.
- E.A. Stemmler, R.A. Hites, "Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminates and Related Compounds", VCH Publishers, New York, NY (1988), ISBN 0-89573-708-6.
- J.A. Michnowicz, "Reactant Gas Selection in Chemical Ionization Mass Spectrometry", Application Note AN 176-13, Hewlett-Packard Company.

下面是一本很好的参考书，但是非常专业而且偏重于物理化学方面：

A.G. Harrison, "Chemical Ionization Mass Spectrometry", 2nd Edition, CRC Press, INC. Boca Raton, FL (1992) ISBN 0-8493-4254-6.



EI谱图与正CI谱图对照。中间一张是用甲烷做反应气，由于甲烷的质子亲和势很低，样品分子夺取质子后剩余能量使分子离子发生断裂，产生一些碎片。下图是用氨做反应气，得到很强的分子离子峰。选择哪一种反应气，需要根据样品的性质和对于分析的要求决定。



NCI（负化学电离）操作方式。它与 PCI 操作方式所用硬件一样。从 PCI 方式转换到 NCI 方式只是软件和电路方面的转换。

NCI 是一种高灵敏度，但选择性也非常大的操作方式。若使 NCI 有响应，样品分子必须能俘获到电子。杂原子通常能够俘获电子（卤素、氮和氧）。

衍生化方法常用来改善许多化合物的色谱特性以及亲电子（电子俘获）特性。

一般用作 NCI 的衍生试剂有：

- TFA: trifluoroacetyl, trifluoroacetate
- PFP: pentafluoropropionyl
- HFB: heptafluorobutyryl
- PFB: pentafluorobenzyl

第二章

开机关机与工作站简介



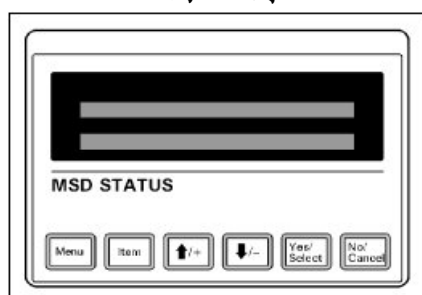
Agilent Technologies

Restricted

Slide 42

质谱的本地控制面板

- 诊断
- 放空 / 抽真空
- 调谐
- 运行 / 停止



Agilent Technologies

Restricted

Slide 43

当化学工作站与仪器的位置不相邻近时，操作人员需要在本地很容易地对MSD进行监控。本地控制面板即用于此目的。本地控制面板可供操作人员直接访问质谱检测器（MSD）内的信息，还可通过局域网与化学工作站通讯，而不用考虑与化学工作站之间的距离。

该面板包含两行显示和六个功能键：Menu，Item，Up arrow (+)，Down arrow (-)，Yes / Select 和 No / Cancel。

本地控制面板提供两个操作模式：Status（状态）和 Menu（菜单）。状态模式不需交互作用，只是显示 GC / MSD 仪器当前的状态或显示其各个通讯连接。菜单模式允许您查询 GC-MSD 的各个方面及进行某些操作，如运行某方法或系列或放空系统。选择某特定的菜单选项时，仅需按下 Menu 按钮直至目标菜单出现，然后再按 Item 键找到目标项。适当使用下列键以快速响应或选择选项：向上箭头 (+)，向下箭头 (-)，Yes / Select（是 / 选择）键和 No / Cancel（否 / 取消）键。选定后或菜单循环一遍后，显示自动回到状态模式。

如果主机与工作站不能正常通讯，退出工作站，在本地控制面板的menu中选择controller menu /Item /reboot control 单击yes。将6890GC的电源关闭后重新打开。待自检完成后重新进入化学工作站。

菜单network中显示该主机的网络地址。如果在这里做了修改，请连续点击Item，直至显示reboot with new ID,单击yes。然后在化学工作站的config中做相应更改。

开机与关机



Agilent Technologies

Restricted

Slide 44

真空系统



The diagram illustrates a vacuum system. A central vacuum chamber is labeled with a pressure of < 0.00001 Torr. It is connected to a diffusion pump, which is in turn connected to a rough pump. The rough pump is labeled with an exhaust pressure of > 760 Torr. A pressure gauge between the pumps is labeled < 0.01 Torr. A text box on the right titled 'Pump combinations' explains that a combination of pumps is required to achieve the necessary pressures for ions to travel from the ion source to the detector. It specifies that a high vacuum pump (like a diffusion or turbo pump) and a rough pump (like a rotary vane pump) are connected in series.

Pump combinations

To achieve the pressures necessary for ions to travel freely from the ion source to the detector, a combination of pumps is required.

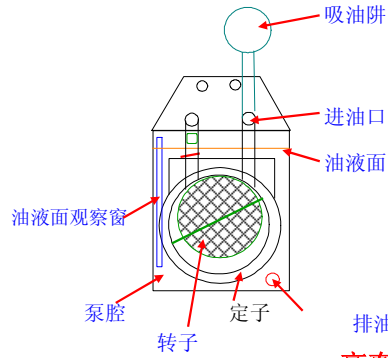
A high vacuum pump (such as a diffusion or turbo pump) and a rough pump (such as a rotary vane pump) are connected in series.

Agilent Technologies Restricted Slide 45

开机时机械泵开始工作。当真空达到 10^{-2} 托时，高真空泵启动。然后离子源和四极杆开始加热。

当仪器严重漏气（如：侧板打开了），高真空不会启动。一定时间后，仪器会自动将机械泵关闭。

真空泵



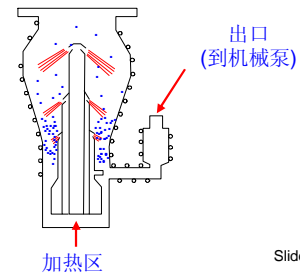
机械泵

$10^{-1} - 10^{-2}$ torr

高真空泵 (扩散泵)

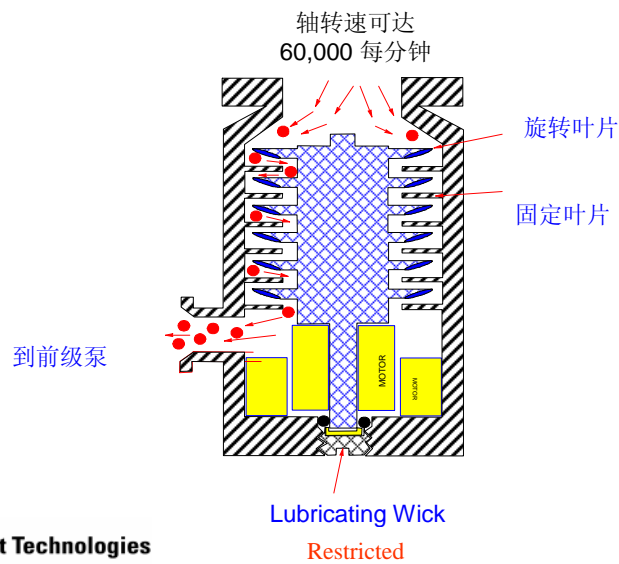
$10^{-5} - 10^{-6}$ torr

Restricted



Slide 46

分子涡轮泵



开机前的准备：

- 放气阀须关好
- MSD连接到接地的电源上
- MSD的接口伸入柱温箱
- 老化好的毛细柱接好两端
- 99.999%的氮载气接到GC上, 推荐使用净化器.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 48

597X MSD开机顺序

- 打开计算机
- 打开气相色谱及597X质谱电源。待气相色谱完成自检，597X质谱真空泵工作正常（如果机械泵声音不正常，检查侧门和放空阀是否关闭）
- 进入化学工作站
- 从view菜单选tune/vacuum control
- 从vacuum 菜单选pump down



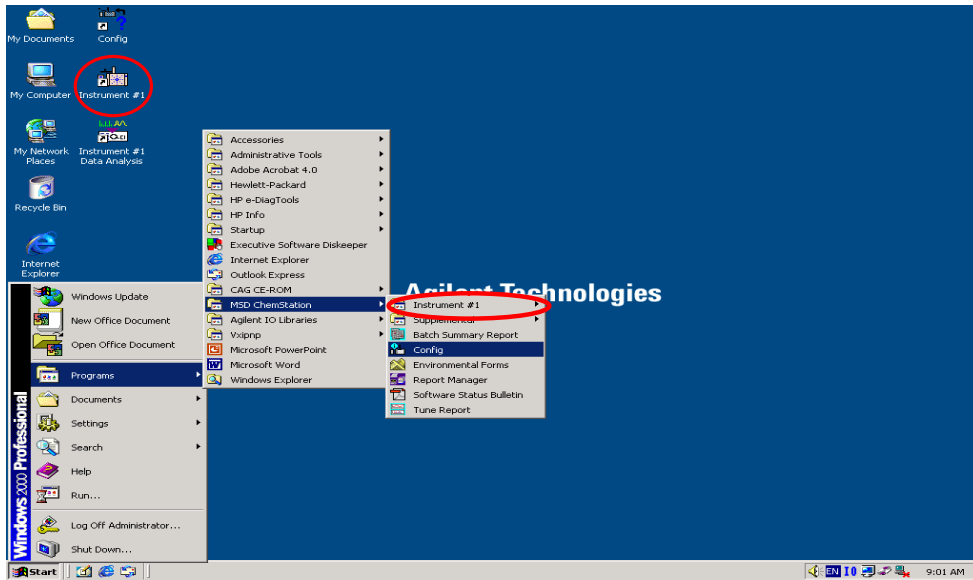
Agilent Technologies

Restricted

Slide 49

对于5973I和5975，通常不需要进入tune/vacuum control菜单。只需要在开机进入工作站的时候。在设定离子源和四级杆温度的时候，先按apply再按ok就可以将离子源和四级杆温度升到目标值。不要直接按ok。有可能导致仪器将温度只升到100度

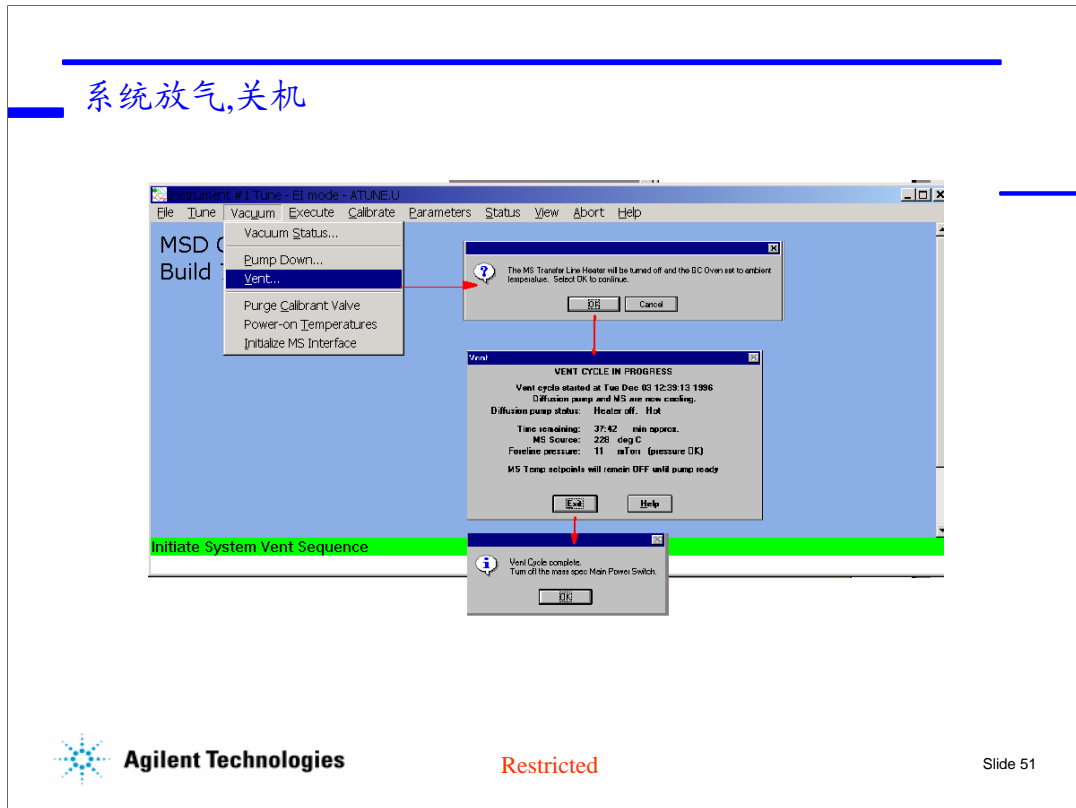
开机图标



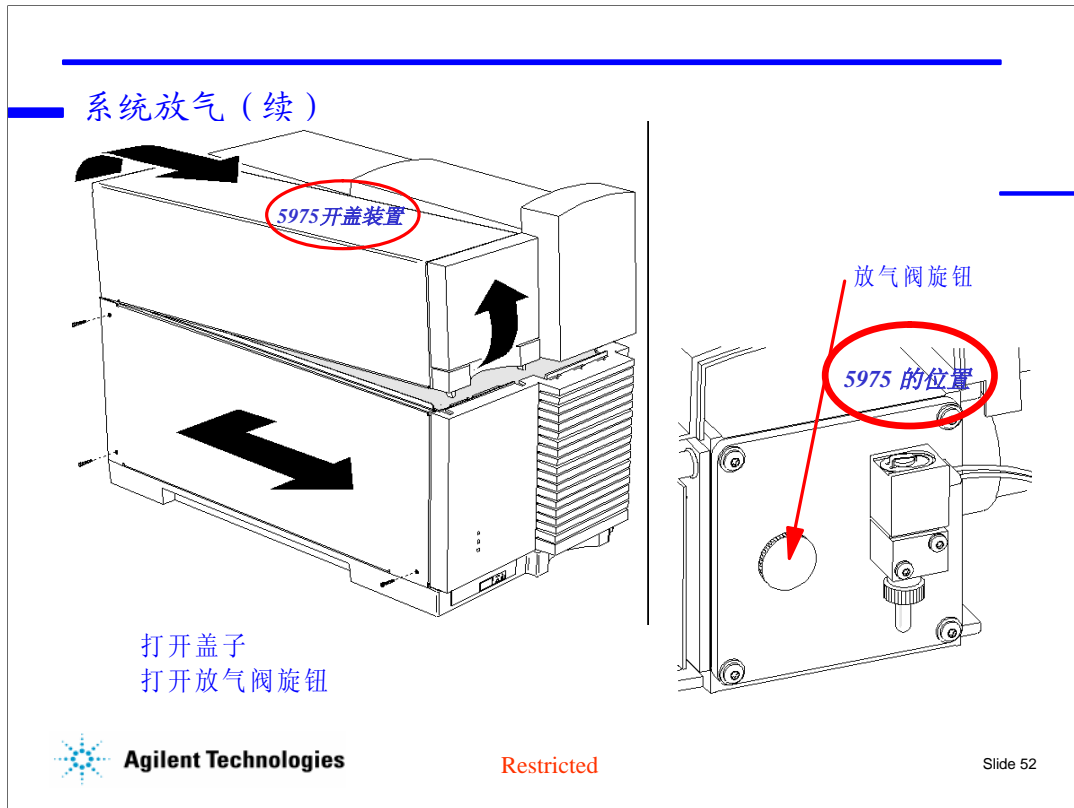
Restricted

Slide 50

系统放气,关机



等待足够的时间，直至vent全部完成之后再关闭电源。同时将气相色谱的进样口温度降低。如果在GC上还有其它的检测器。在关机的时候，同时降低检测器的温度。结束后，关闭电源和气源。

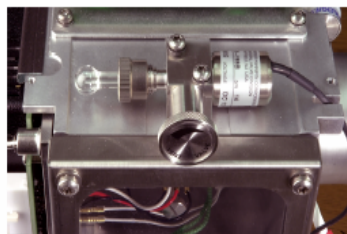


需要打开侧门时先将放空阀打开。待放气完成后，注意将放空阀关闭！
该程序不必每次关机时做，只有在需要打开侧门时才进行。

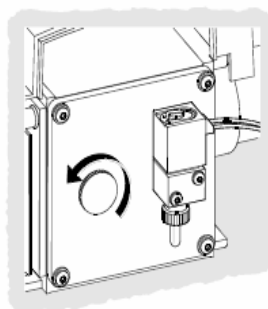
但对于5975的仪器，放气阀及调谐液的位置都在质谱仪的顶端。（见培训中心
中心的实物）

打开上盖的方式，顶端有方便开关。是测开装置。（见培训中心的实物）

放空阀和调谐液的位置不同



5975 Vent valve



5973 Vent valve

工作站介绍

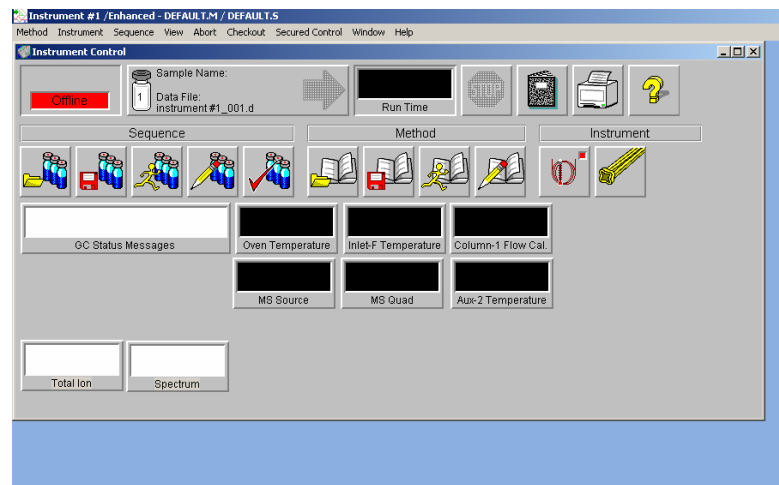
注意：所有窗口之间的切换均通过 **view**



Restricted

Slide 54

进入工作站



用于编辑运行方法、序列、设定工作站控制级别等



Agilent Technologies

Restricted

Slide 55

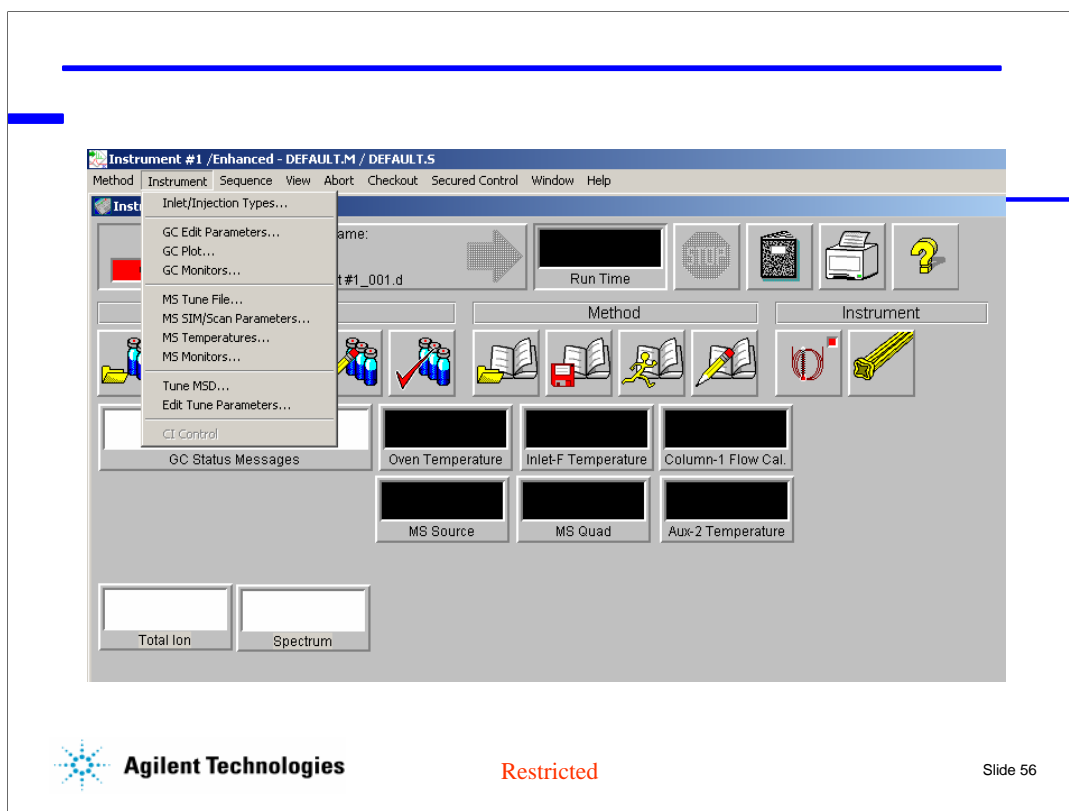
进入化学工作站后 (D.02.00)

所有仪器的控制（调谐 / 数据采集）都在这个视图进行。

选择 **Method / Run** 或者单击样品小瓶图标，即可开始一次运行。所运行的是当前显示在标题栏中的方法。

Sequence菜单可以编辑序列使用自动进样器

对于 (D.02.00之前的版本)，这一界面有两个窗口：instrument control 和 Top 界面



Instrument下拉菜单下包括进样方式选择、参数编辑、保留时间锁定、调谐等。选择 **Tune MSD** 可以选择不同的自动调谐。

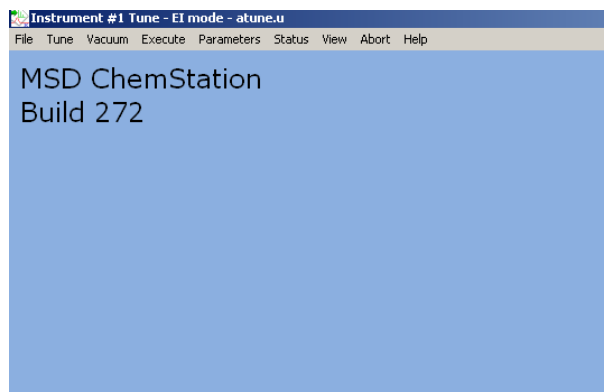


Qualify下拉菜单包括仪器性能检验（灵敏度测试、调谐评价等）


Agilent Technologies
Restricted
Slide 57

若需要进行仪器的灵敏度检测，从checkout/sensitivity check即可调用工作站中检测灵敏度的方法。待方法检测完成后，按照工作站提示操作（自动进样将样品放在1号位置；手动进样按程序进样，注意不要忘记按预运行键）即可。注意要从METHOD/RUN 而不要点击绿色箭头。不然，不会自动产生仪器灵敏度报告

调谐与真空控制窗口

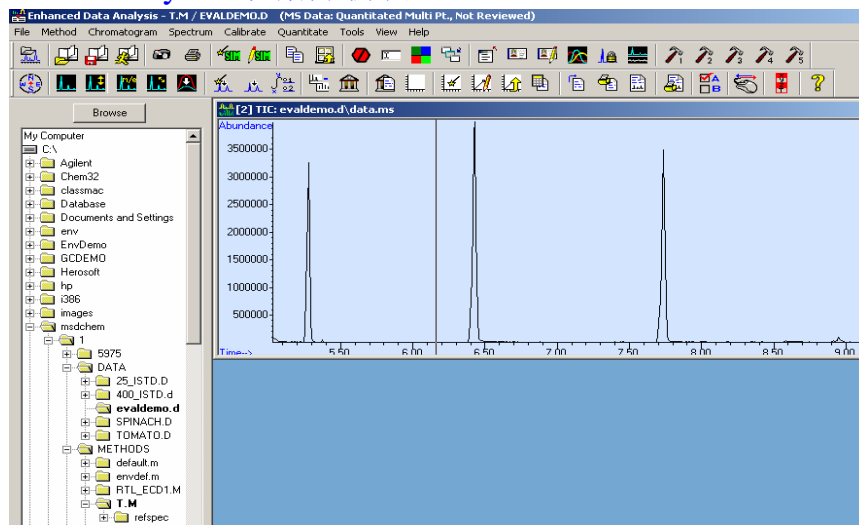


Restricted

Slide 58

开机关机以及各种调谐都在该窗口运行。

Data Analysis 数据分析窗口



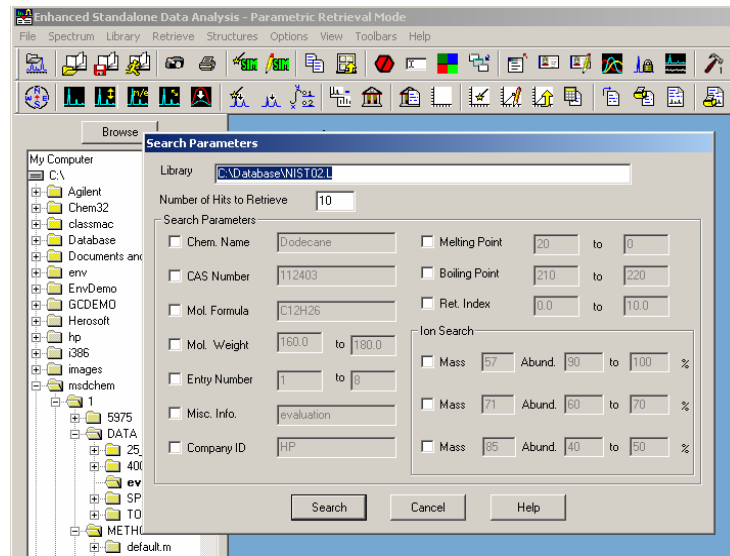
用于数据后处理（积分、本底扣除、谱库检索、定量分析等）



Restricted

Slide 59

Parametric Retrieval 参数检索窗口



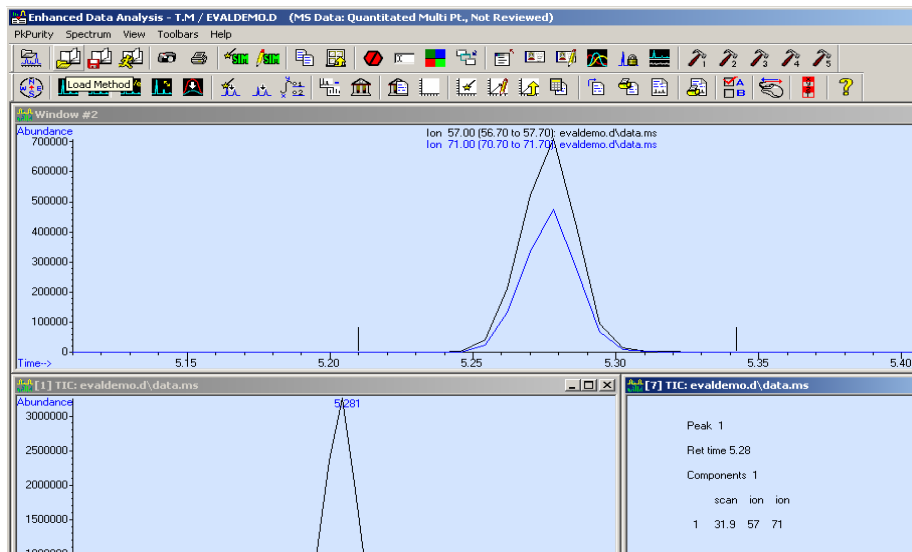
用于反向检索、结构库编辑等



Restricted

Slide 60

Review Peak Purity 峰纯度检测窗口



用于判断色谱峰的纯度

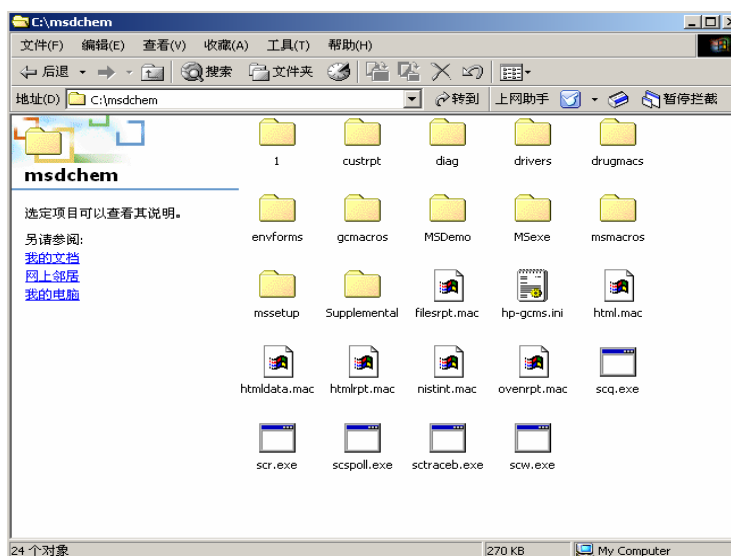


Agilent Technologies

Restricted

Slide 61

化学工作站文件夹



Agilent Technologies

Restricted

Slide 62

文件夹 1(与仪器编号相应的数字)内包含data ,method 和sequence 等子目录。如果不指定路径,数据、方法和序列分别保存在各自的子目录中。数据文件的扩展名为 *.d; 方法文件的扩展名为 *.m; 序列文件的扩展名为 *.s。

文件夹msexex中是可执行文件。包含各种运行的程序。用户可以自己编写宏程序,按照一定的格式放在该文件夹中,然后运行它。

第三章

调 谐



Restricted

Slide 63

本节内容

- MS调谐的基本原理
- 化学工作站中的不同调谐

调谐做什么？

- 设定离子源部件的电压, 以得到良好的灵敏度
- 设定 amu gain 和 offset 以得到正确峰宽
- 设定 mass gain 和 mass offset 以保证正确的质量分配
- 设定 EM 电压



Agilent Technologies

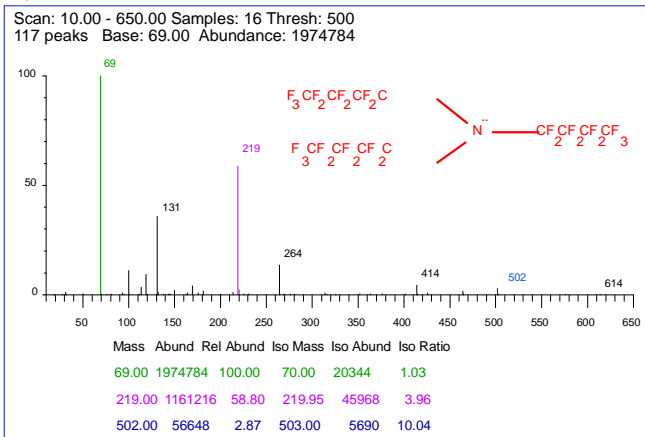
Restricted

Slide 65

调谐包括调节许多质谱参数。有一些参数只是单纯的电子参数，仅影响电路信号的处理。另外的一些参数影响 MSD 离子源、质量过滤器和检测器的电压或电流设置。

调谐标样

全氟三丁胺 (PFTBA)



- 稳定
- 可挥发
- 碎片涵盖质量范围宽
- 仅有 C-13 和 N-15 同位素
- 无质量缺陷



Agilent Technologies

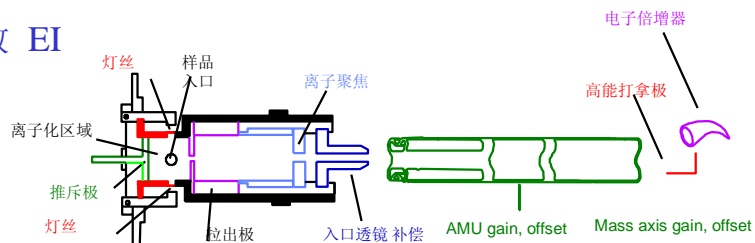
Restricted

Slide 66

全氟三丁胺 (PFTBA) 放在紧靠着真空室下面的的标样小瓶内。当一开始调谐时，PFTBA 自动进入离子源内。通常 PFTBA 使用一年或更长的时间才需要更换。这种化合物的稳定性为再现调谐提供了必要的条件。同样，这种化合物具有足够的挥发性使其进入离子源，而不需要加热。PFTBA 碎片离子质量数覆盖了很宽的质量范围，并且由于只有 C-13 和 N-15 同位素，使碎片离子质量容易解析。

问题： PFTBA 的什么碎片产生质荷比为 69、219、502 的离子？

调谐参数 EI



部件	电压	影响
灯丝	通常为70ev	电子束能量
推斥极	0 – 42.7 volts	推离子出离子源
拉出极	不加电	孔径入口
离子聚焦	0 – 242.0 volts	相对丰度
入口透镜	0 – 128 mV / amu	相对丰度
入口透镜补偿t	0 – 127.5 volts	相对丰度
AMU Gain	0 – 4095	
AMU Offset	0 – 255	
HED	-10,000 volts	将离子转换为电子
电子倍增器	0 – 3000 volts	灵敏度
Mass Axis Gain	±2047	质量分配
Mass Axis Offset	±499	质量分配



Agilent Technologies

Restricted

Slide 67

离子源结构

- 电离室：永久磁铁、灯丝、靶
- 透镜：推斥极、拉出极、离子聚焦、入口透镜



Agilent Technologies

Restricted

Slide 68

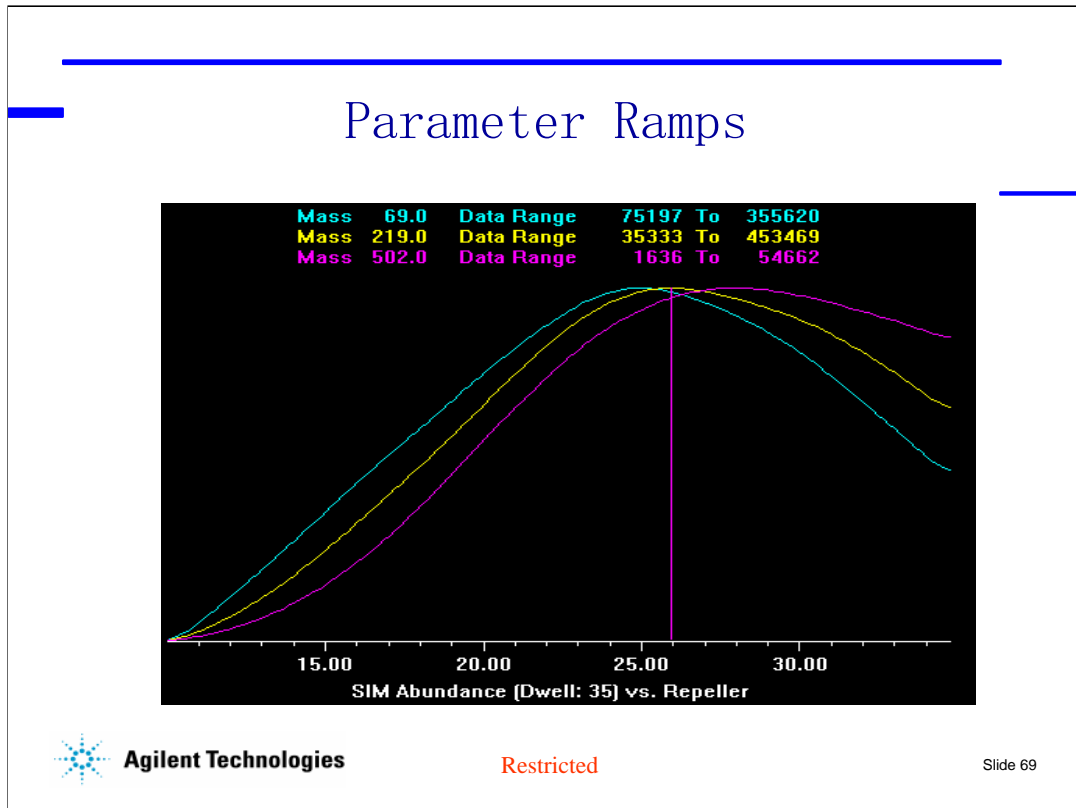
离子源有两根灯丝，在分析过程中可以使用任意一根。MS 化学工作站可以设置使用哪一根灯丝，同时可以设置灯丝的发射电流。灯丝的发射可以改变，但建议使用仪器的缺省值。5973 的电子能量可以改变。不过通常使用 **70 eV** 的电子能量以便获得有机分子的经典谱图。

推斥极使带正电荷的离子碎片向质量滤器方向运动。推斥极位于离子化室出口对面；它的极性与离子相同。推斥极帮助离子穿过几个透镜。加在推斥极上的电压为正电压，用于把离子推出离子源。如果推斥极电压过低，离开离子源的离子就会太少，导致灵敏度和高质量数离子响应降低。如果电压过高，离开离子源的离子速度太快，导致前伸峰，低质量数离子响应低。

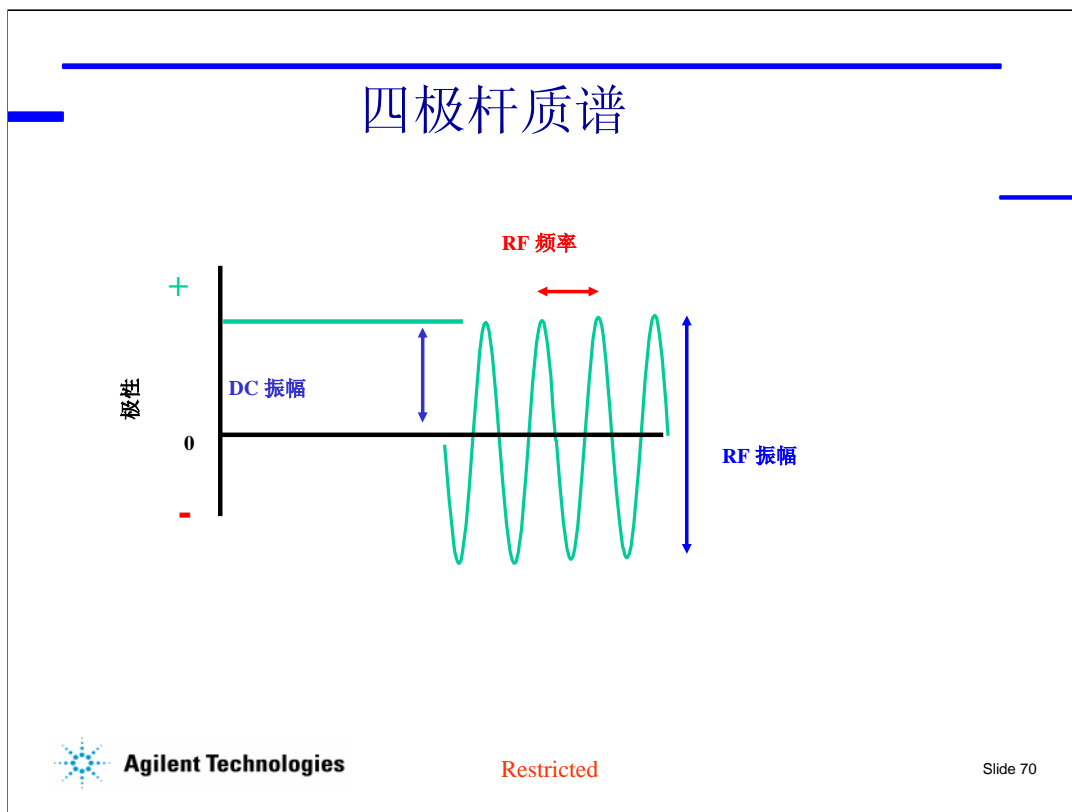
拉出极帮助带正电荷的碎片向质量滤器方向移动。不同仪器的拉出极功能有所不同。拉出极的电压比推斥极负，吸引正离子向质量过滤器方向运动。拉出极是由一个圆桶和一个中心带有小孔的圆片组成的。

离子聚焦透镜：如果没有其他部件，离子穿过拉出极后会发生散射。离子聚焦部件帮助离子成束状进入质量过滤器。离子聚焦带负电，形成一个电场，既使离子聚成束，又防止聚焦部件捕获离子。离子聚焦调节过高或过低都会导致离子响应低。

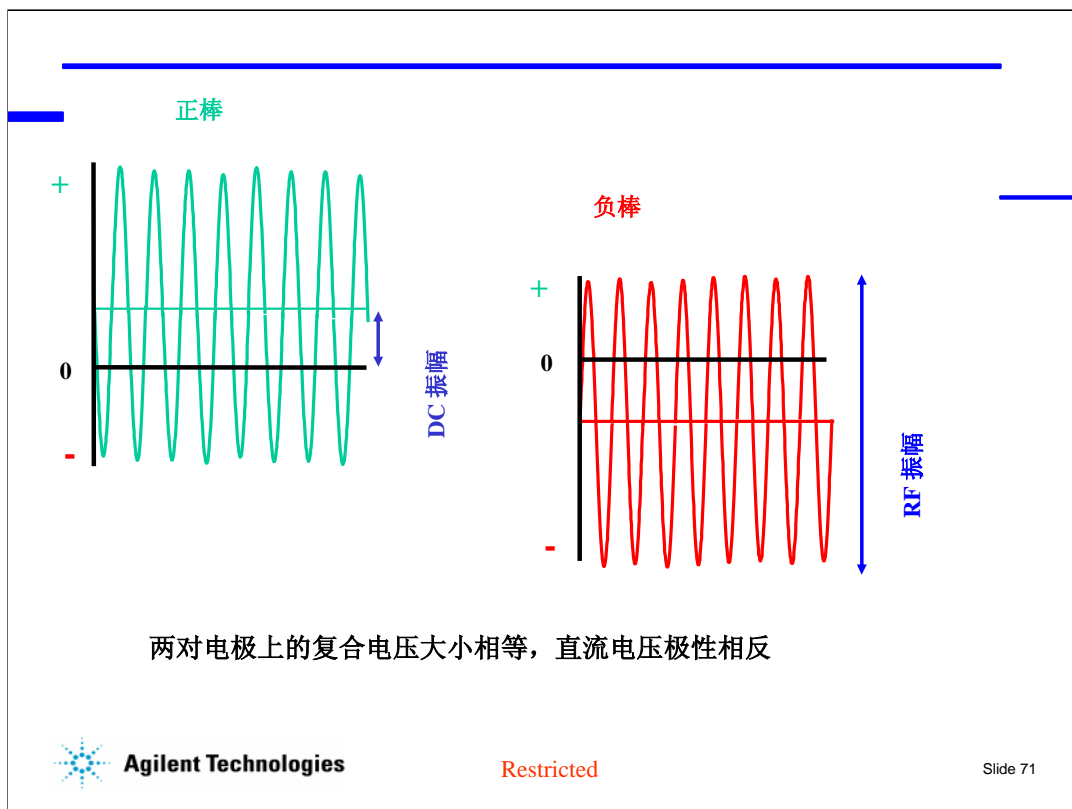
入口透镜：经过改进的 Turner-Kruger 入口透镜位置紧挨四极杆。作用是使离子加速，并且抑制四极杆的边缘效应，防止离子外溢；保护四极杆末端免被污染。增加入口透镜的电压会增加高质量数离子丰度而降低低质量离子的丰度。

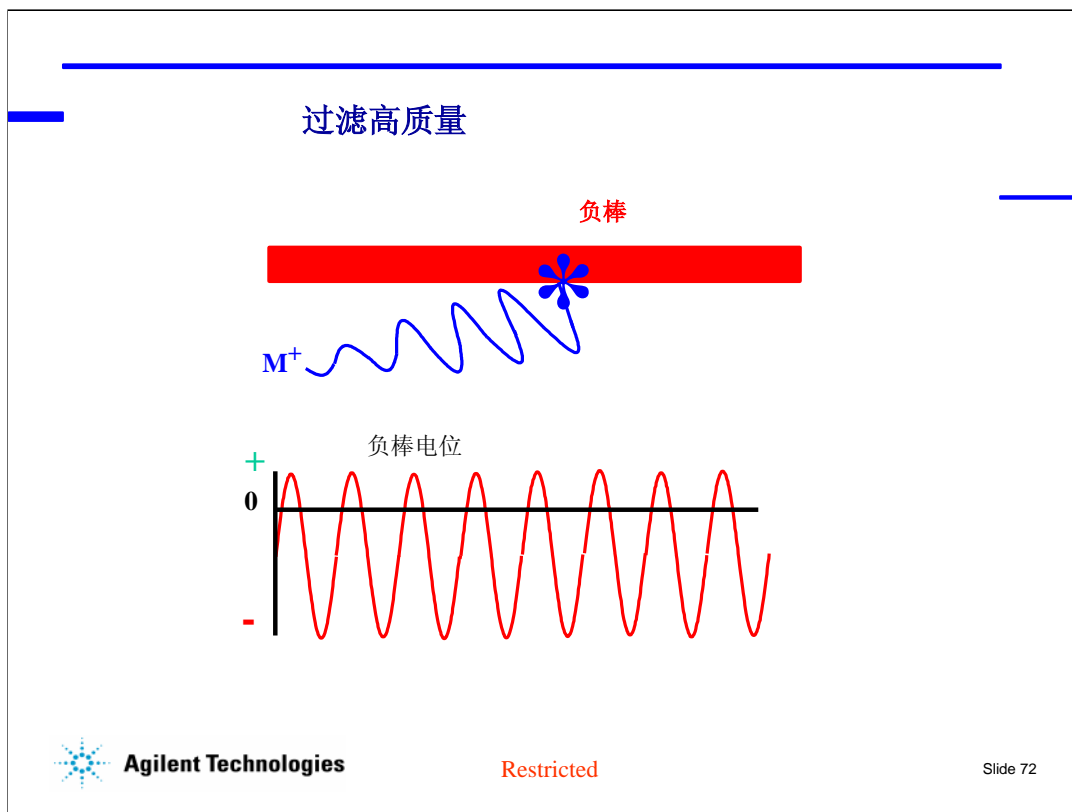


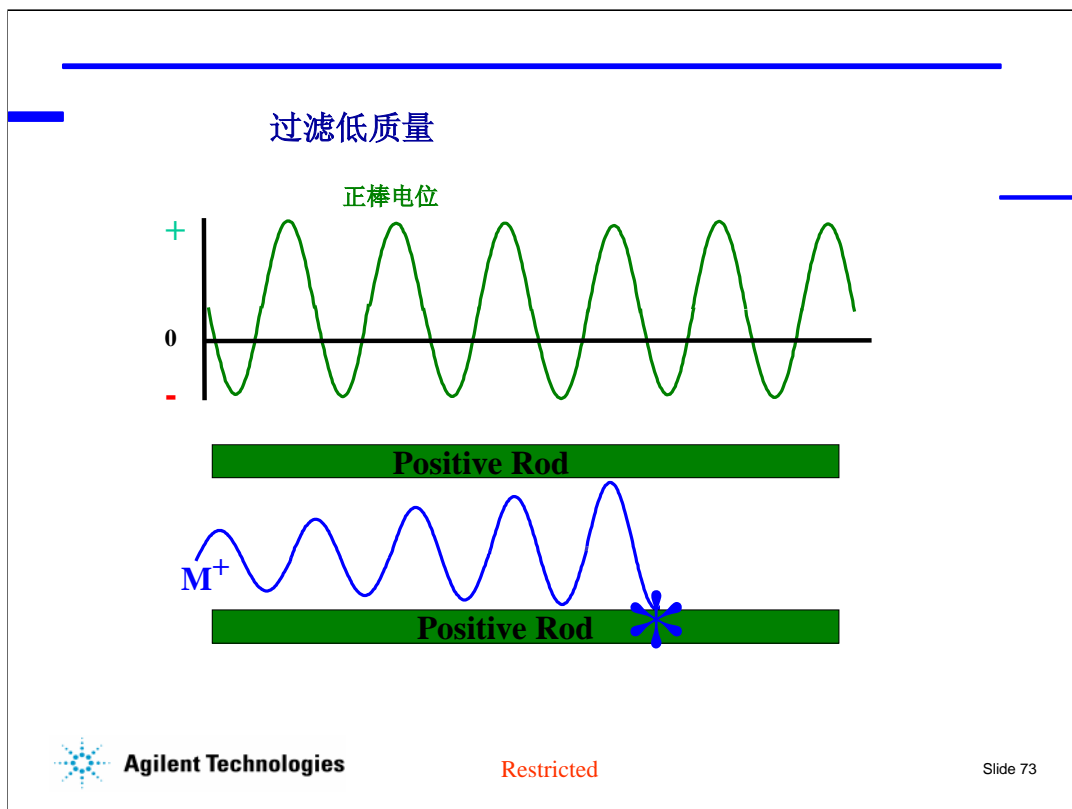
当以一定的变化率改变离子源各部件上的电压时，可以绘出各个离子丰度对电压的变化曲线。根据这些参数变化曲线来选择合适的电压。

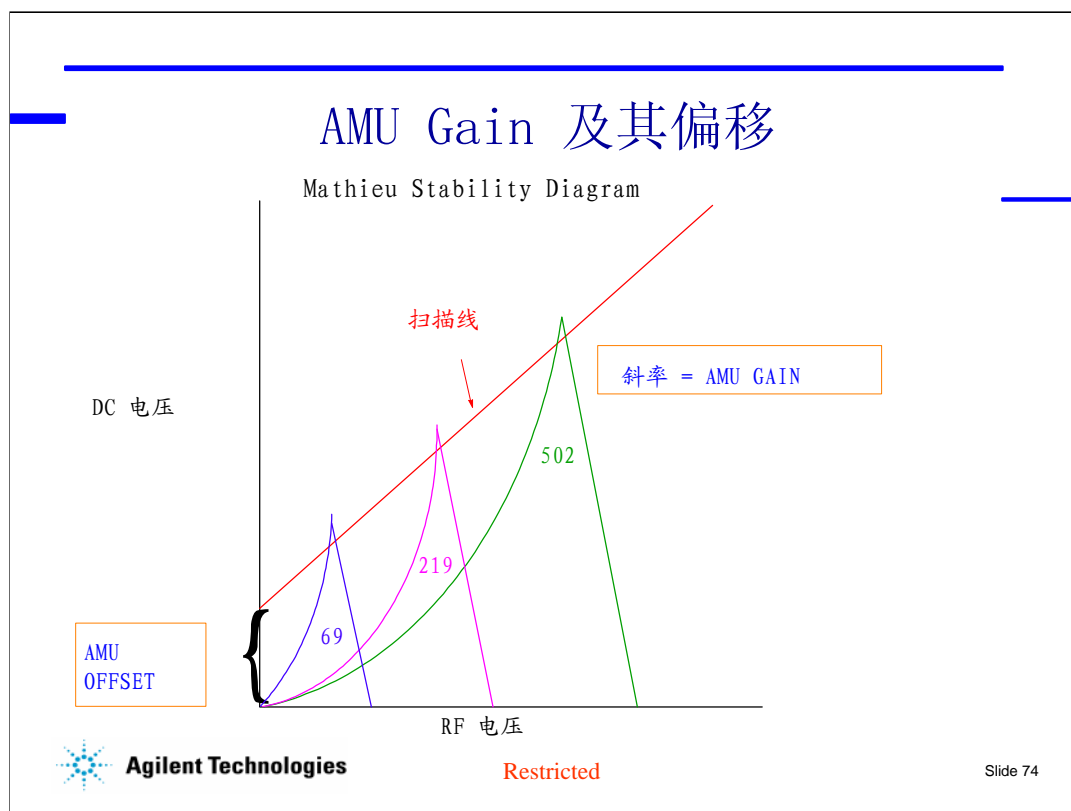


四极杆电压由RF电压和DC电压合成。









Amu gain影响质量过滤器上 DC 和 RF 电压的比值，控制质量峰的峰宽。高增益值产生窄的峰宽。这个参数对高质量数峰宽影响比对低质量数的峰宽影响要大。

Amu offset也影响质量过滤器上 DC 和 RF 电压的比值。它也控制质量峰的峰宽。高补偿值产生窄的峰宽。与 Amu gain不同的是，补偿值对整个质量范围的峰宽影响相同。

好的调谐结果是，每个峰的半峰宽范围在 0.55 ± 0.10 之内，而且尽可能一致。

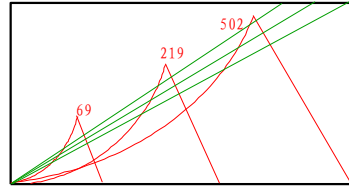
AMU Gain 及其偏移如何影响峰宽?

AMU Gain 渐增会:

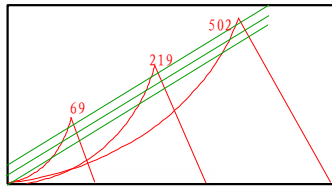
■ 峰宽

■ 受影响大的是

AMU GAIN



AMU OFFSET



AMU Offset 渐增会:

■ 减小

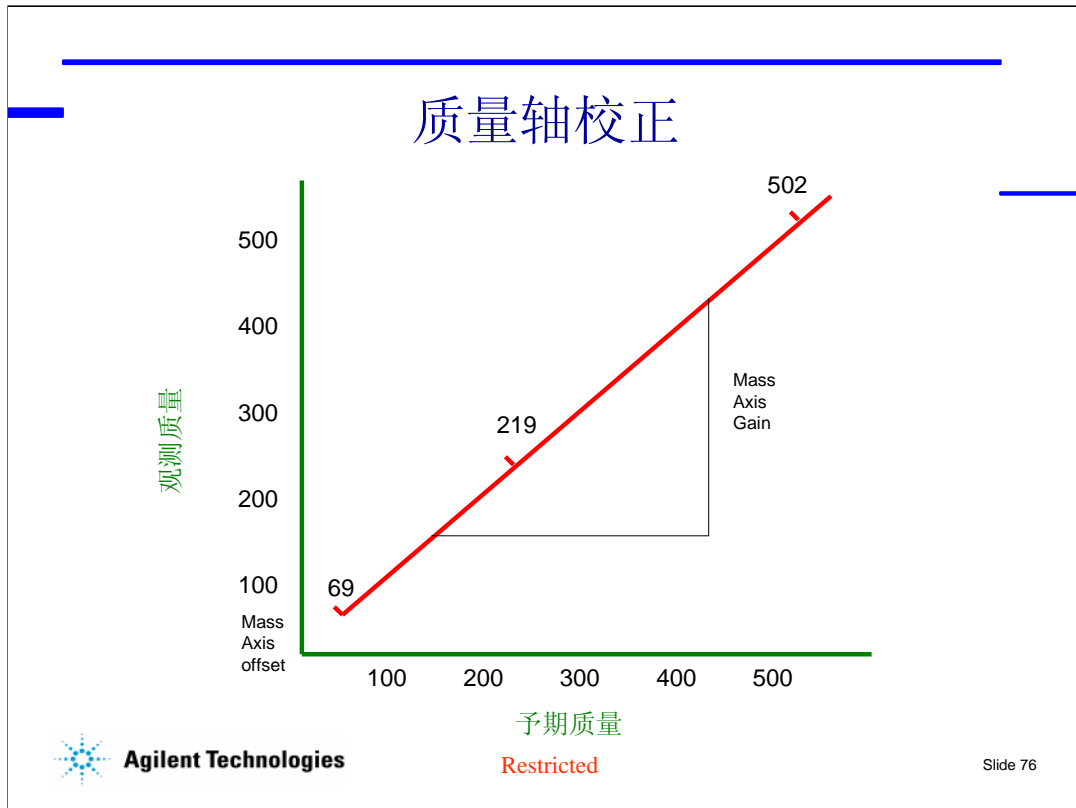
■ 影响高质量和低质量区



Agilent Technologies

Restricted

Slide 75



通过mass axis gain 和 mass axis offset 两个参数调整质量分配。mass axis gain 对高质量端影响大，mass axis offset 同时影响整个质量轴。

Methods of Tuning an MSD

方法	调谐文件
Autotune	ATUNE.U
Standard Spectra Tune	STUNE.U
Quick Tune	ATUNE.U
Low Mass Autotune	LOMASS.U
Manual Tune	User Defined
Target Tune	BFB.U DFTPP.U TARGET.U
PCI Tune (with CI option)	PCICH4.U
NCI Tune (with CI option)	NCICH4.U



Agilent Technologies

Restricted

Slide 77

化学工作站中提供的各种调谐方法。下面把不同的调谐方法进行一下简要的总结：

自动调谐 (AutoTune)

- 调节仪器使其在整个扫描范围内的灵敏度最大
- 作为 BFB 和 DFTPP 调谐的起点

标准谱图自动调谐 (Standard Spectra AutoTune)

- 在整个扫描范围内标准响应调节
- 用于检索商品谱图谱库

快速调谐 (Quick Tune)

非常快速，只调整响应 (EM voltage)、分辨率和质量轴校正

手动调谐 (Manual Tune)

- 用户自己设置调谐参数以达到分析要求

CI 调谐 (CI Tune)

调节 MS 参数以用于化学电离 (CI) 模式进行运行

化学工作站中提供的调谐方法



为什么做自动调谐?

提供:

1. 诊断
2. 编写系统性能变化表
3. 提高灵敏度



Agilent Technologies

Restricted

Slide 79

自动调谐是为 MSD 常规操作设置的自动调谐程序。一旦开始，无需操作者参与。它方便、快速，能满足大多数分析的要求。调谐报告能提供详细的系统性能诊断信息。

自动调谐流程图

- 寻找质量峰
- 粗调EM电压和峰宽
- 调节离子源部件使502达到最佳
- 调节EM和峰宽达到最佳
- 质量轴校正
- 保存文件

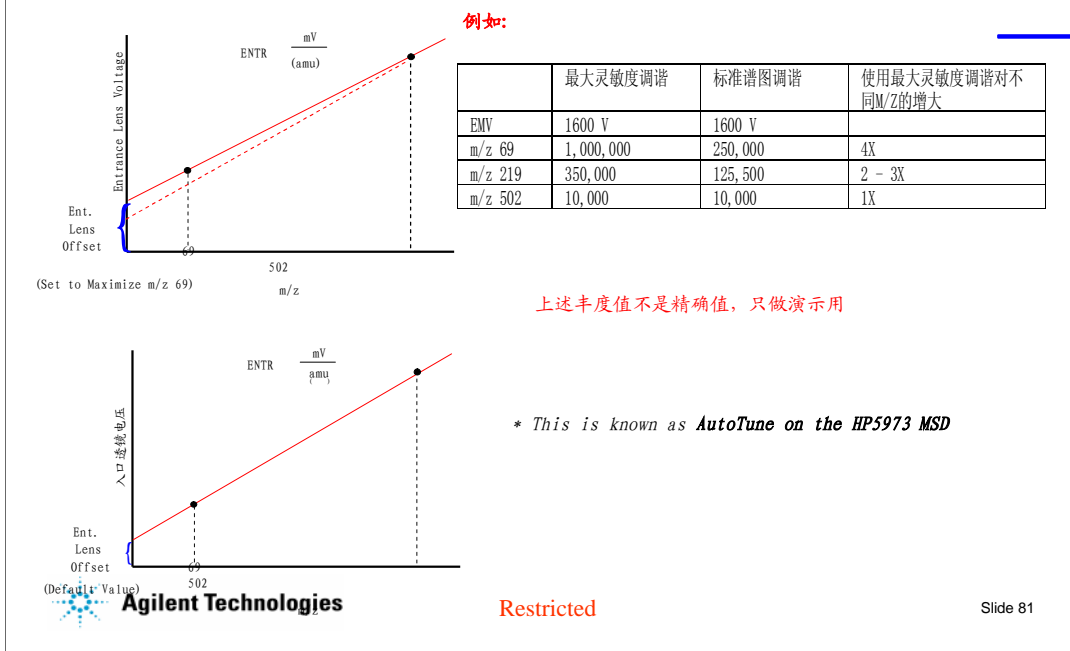


Agilent Technologies

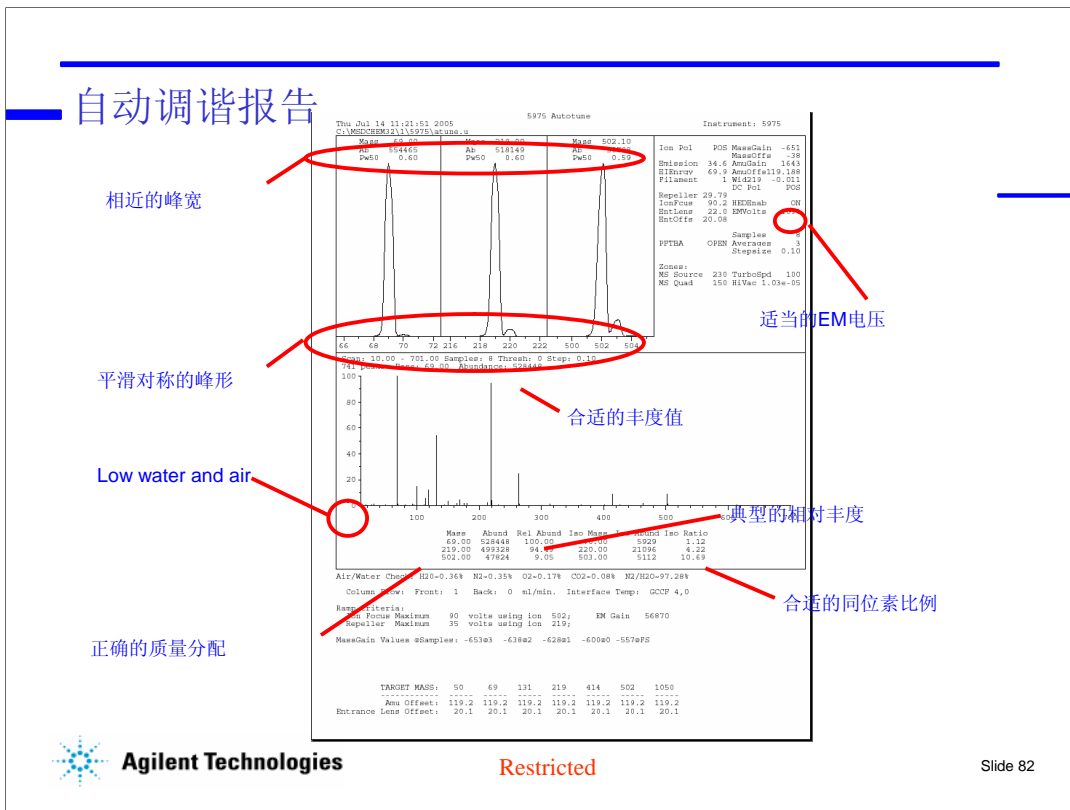
Restricted

Slide 80

自动调谐与标准谱图调谐比较



在自动调谐的报告中显示有ent lens 和ent lens offset。通过入口透镜补偿提高灵敏度。在标准谱图调谐的报告中，ent lens值为零，ent lens offset 值为VAR（可变）。对不同质量数采用不同的入口透镜电压，目的是控制离子的相对丰度。



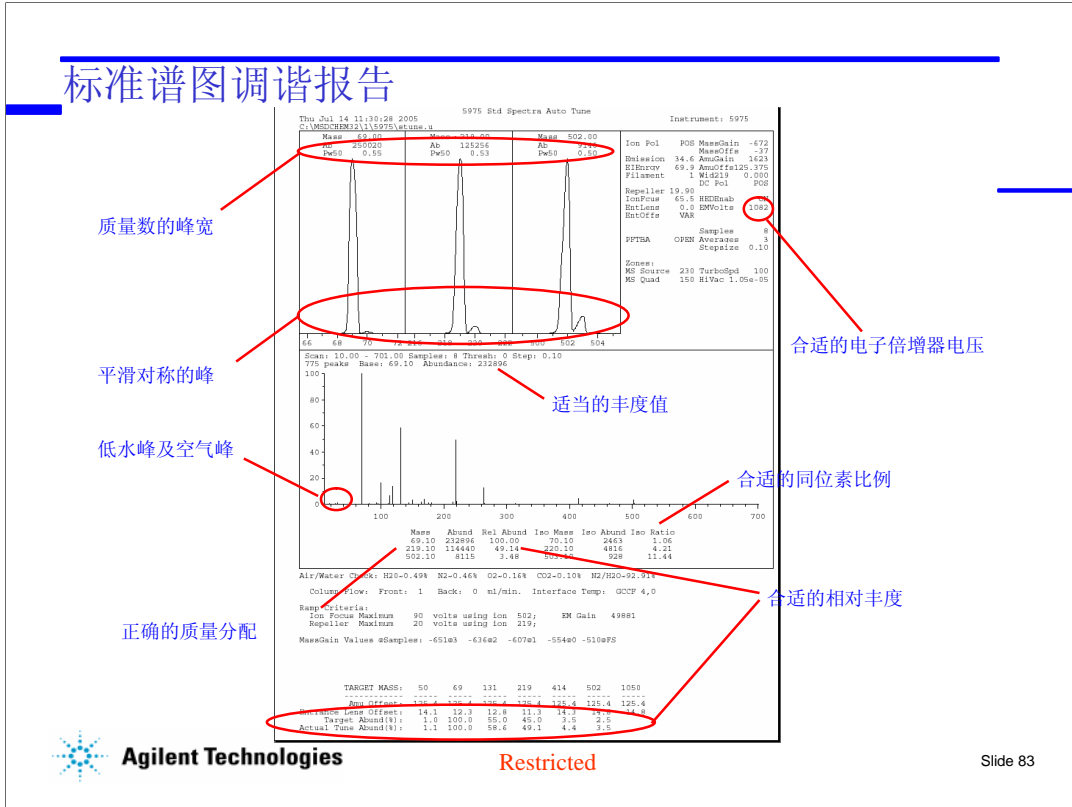
重要的是对调谐做出正确评价。对轮廓图中峰形、同位素峰分离状况、EM电压以及质谱图中峰数目、基峰的绝对丰度、水和空气峰相对于69的比例以及质量分配、相对丰度和同位素比都需要做出评价。

关于相对丰度，不同调谐方式要求不同。

对于自动调谐，仅仅要求M/Z 219的丰度>M/Z 69丰度的40%;M/Z 502的丰度>M/Z 69丰度的2%

对于标准谱图调谐，要求M/Z 69丰度的40%<M/Z 219的丰度<M/Z 69丰度的80%; M/Z 69丰度的2%<M/Z 502的丰度<M/Z 69丰度的5%

标准谱图调谐报告



快速调谐

- Amu gain 和 offset, EM 电压及质量轴校正调整
- 所有其它源参数不变
- 调谐69, 219, 502三个质量数



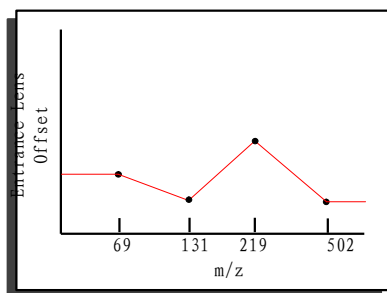
Agilent Technologies

Restricted

Slide 84

快速调谐是自动调谐的一个分支。它设置质量过滤器和检测器的参数，但不调节离子源的参数。

目标调谐



项目	调谐方法	目的	文件
DFTPP Tune	调整PFTBA谱图中m/z131, 219, 和502的比例达到目标值	满足于 EPA 625方法需要	DFTPP.TGT DFTPP.U
BFB Tune	调整PFTBA谱图中m/z131, 219, 和502的比例达到目标值	满足于 EPA 524方法需要	BFB.TGT BFB.U
Target Tune	调整调谐质量之间的相对丰度使之符合由用户设定的目标值	使调谐质量之间的相对丰度符合由用户设定的目标值	TARGETS.TGT TARGET.U



Restricted

Slide 85

目标调谐用于 EPA 方法。这些方法要求某些特定的离子相对丰度在预先规定的范围内。DFTPP 调谐和 BFB 调谐有现成的 EPA 方法规定并详细说明。目标调谐允许用户输入所使用的方法中规定的离子的相对强度。

要检查调谐是否通过 EPA 设定的标准，在软件中存有一个 DFTPP625.M 的方法，这一方法使用一个宏指令来评价 DFTPP 调谐。

目标调谐使用动态透镜电压变化技术，允许您在选择的定量范围内改变入射透镜补偿电压。效果是改变选择质量数丰度。

当您从 RamParam 菜单选择 Edit Dynamic Ramping 命令，有一个对话框会提示让您设置在 60、131、219 和 502 处入射透镜的补偿电压。如果调谐结果指出您要增加某个离子的丰度，只需增加电压。要降低丰度，即降低这个电压。

BFB调谐的评价

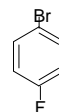
EPA624 方法应用于水中挥发半挥发性有机物的测定。由于其具挥发性，所以每个步骤都须充分考虑到这一点。

一. 标样配制

- 校正仪器的标样：（4-溴氟苯 BFB）打开后必须快速转移到棕色瓶中，以免外面的气体进入或标样内组分逸出。

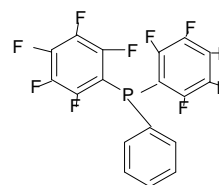
BFB 质谱离子丰度符合规范要求：

173	是质量为 95 丰度的 15-40%
174	是质量为 95 丰度的 30-80%
175	基峰
176	是质量为 95 丰度的 5-9%
177	小于质量为 174 的离子丰度的 2%
178	大于质量为 95 离子丰度的 5%
179	是质量为 174 离子丰度的 5-9%
180	在质量为 174 离子丰度的 95-101%之间
181	是质量为 176 离子丰度的 5-9%



DFTPP (十氟三苯磷) 调谐评价

基峰 $m/z = 198.00$
可替换基峰 $m/z = 442$



Mass	Rel. to m/z	% Low	% High	Alt. Base
51.00	198.00	30.0	80.0	N
68.00	69.00	0.0	2.0	N
69.00	198.00	0.0	100.0	N
70.00	198.00	0.0	2.0	N
127.00	198.00	25.0	75.0	N
197.00	198.00	0.0	1.0	N
199.00	198.00	5.0	9.0	N
275.00	198.00	10.0	30.0	N
365.00	198.00	0.75	100.0	N
441.00	443.00	0.01	100.0	N
442.00	198.00	40.0	110.0	Y
443.00	442.00	15.0	24.0	N

手动调谐

- 有权使用MS参数
- 易于建立用户调谐文件
- 诊断



Agilent Technologies

Restricted

Slide 88

手动调谐

电离室参数

四极杆参数

电子倍增器电压

离子源参数

轮廓图

连续扫描

离子丰度随离子源参数变化曲线

Agilent Technologies Restricted Slide 89

手动调谐允许交互设置自己的调谐参数。它使您非常灵活地改变自动调谐中的参数。

当在 MSD 中执行诊断时，手动调谐非常重要。手动调谐对于检漏也非常有用。



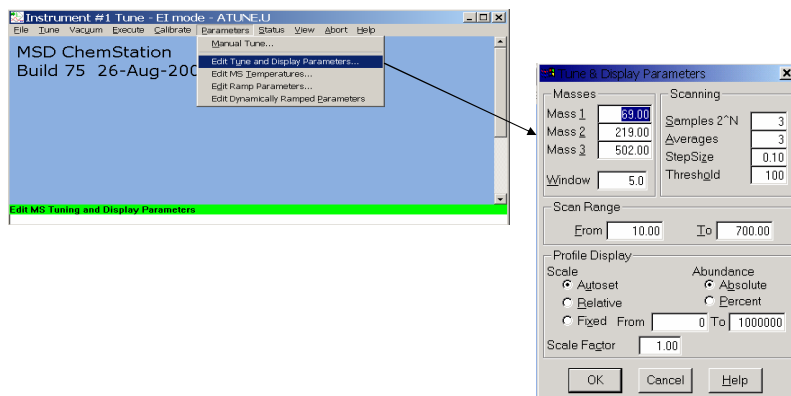
要进行手动调谐,进入 **Edit MS Parameters / Adjust Parameters**。通过执行 **profile scan** 或 **spectrum scan** 观察调节结果。继续调整参数直至得到满意的结果。产生一份报告并创建一个调谐文件存贮这些参数。

记住质量峰宽通过调节 **AMU** 增益和补偿来调整。还要记住 **AMU** 增益对高质量数更有效,而 **AMU** 补偿对整个质量范围都同样有效。这最好通过 **Repeat Profile** 来实现。

记住质量轴校正是通过 **Mass** 增益和 **Mass** 补偿来完成。同样要记住 **Mass** 增益对高质量数更有效,而 **Mass** 补偿对整个质量范围同样有效。这最好通过 **Profile** 来完成。

记住 **EM** 电压用来调节整个质量范围的丰度.推斥极、离子聚焦及入射透镜补偿是用来调整一个质量对另一个质量的相对丰度。这最好通过 **Scan** 来完成。

通过手动调谐检漏



Agilent Technologies

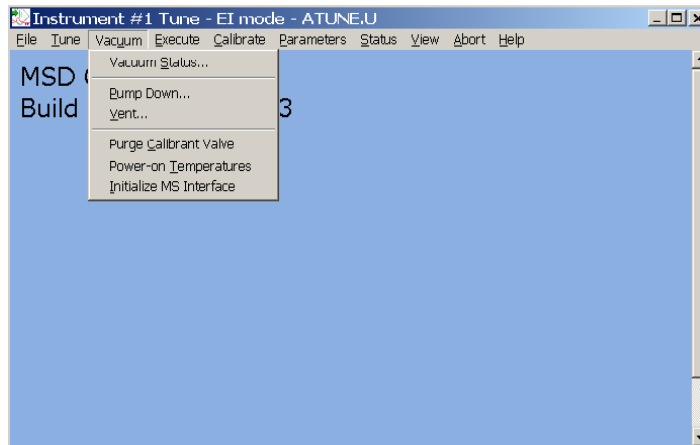
Restricted

Slide 91

注意：发现漏气时先检查气相色谱进样口的状态。进样口在分流状态时质谱仪仍然表现为漏气时再用以下方法检漏。

在前一幻灯片所示的窗口点击more parameters/edit tune and display parameters 即出现当前窗口.将其中至少一个质量数改写为检漏物质(如丙酮)的特征离子(M/Z58)，点击OK。回到手动调谐窗口，点击PROF。用棉签蘸检漏物质（丙酮）接近怀疑漏气的位置。如果某处漏气，检漏物的特征离子峰（58）强度立即明显增大。注意棉签接近而不是接触漏气部位，避免过多溶剂进入分析管道。

Vacuum 菜单



Restricted

Slide 92

Vacuum status 显示真空状态

Pump down 抽气

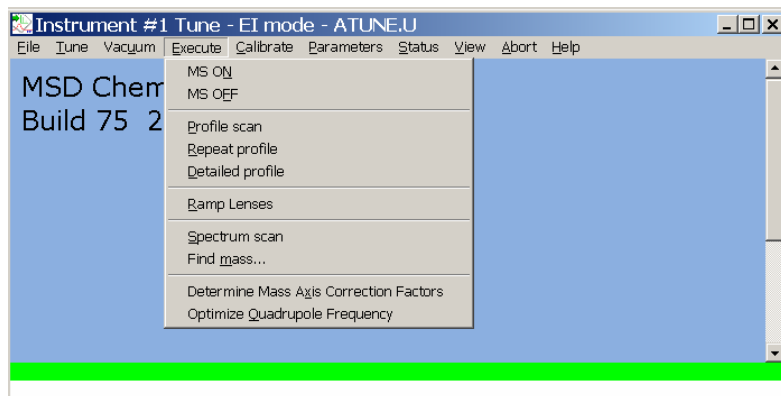
Vent 放空

Purge calibrat valve 吹扫校正阀。更换PFTBA后运用

Power-on tempertures 设置开机时离子源和四极杆温度。

Initialize MS interface初始化MS接口卡

Execute菜单



Agilent Technologies

Restricted

Slide 93

该菜单中的内容与parameters中功能相近。其中profile scan只做一次轮廓扫描，repeat profile 连续做轮廓扫描，detailed profile 做一次轮廓扫描然后把参数显示出来。

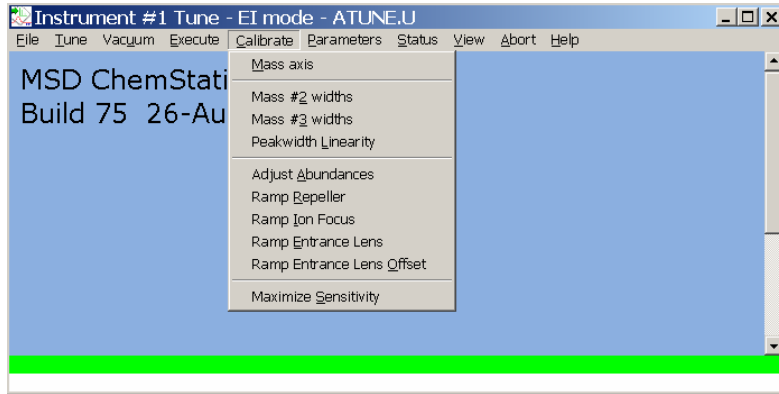
Ramp lenses是对 排斥极、离子聚焦、入口透镜及发射电流依次做ramp。

Spectrum scan 是做一次全扫描。Find mass是从这次扫描中查找用户选择的某个质量数。

Determine mass axis correction factors 是测定质量轴的校正系数，仅仅由安捷伦维修工程师使用。

Optimize quadrupole frequency 用来调整四极杆RF电压。由安捷伦维修工程师使用。

Calibrate菜单



Agilent Technologies

Restricted

Slide 94

Mass axis 用来校正质量轴。

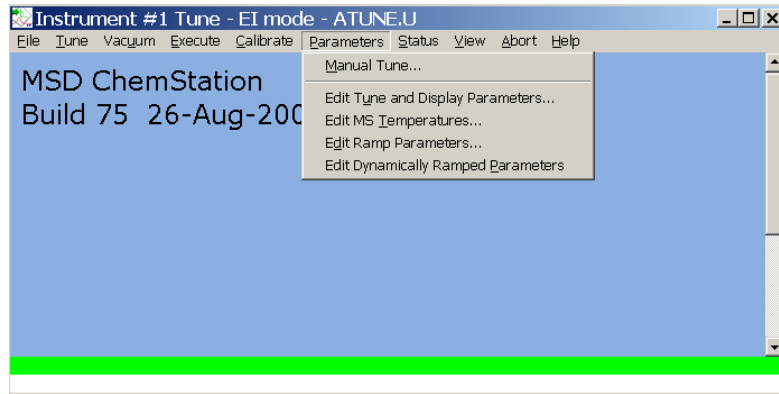
Mass#2 widths 和mass #3 widths用来校正峰宽。

Peakwidth linearity 通过amu gain、amu offset和 wid219 校正峰宽线性化。

Adjust abundances ,ramp repeller,ramp ion focus,ramp entrance lens ,ramp entrance lens offset 用来校正离子源中透镜的电压，提高灵敏度。

Maximize sensitivity 通过改变入口透镜电压提高69和502的灵敏度。

Parameters 菜单



Agilent Technologies

Restricted

Slide 95

其中manual tune 前面已经介绍过。

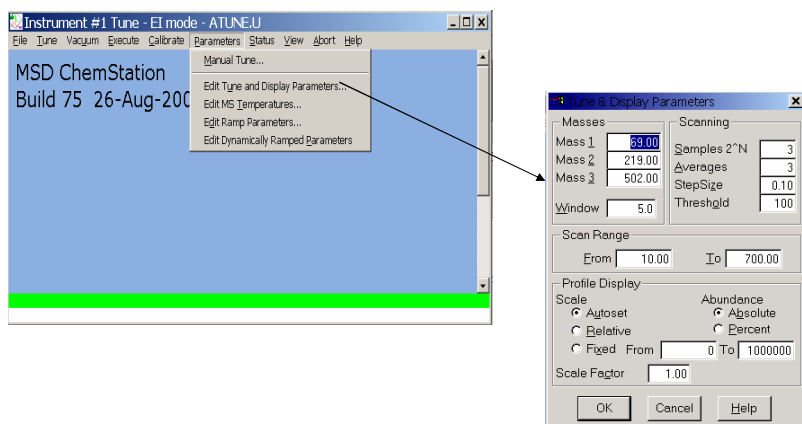
Edit tune and display parameters 见下一页。

Edit MS temperatures 用来设置质谱温度

Edit ramp parameters 用来设置ramp的范围

Edit dynamically ramped parameters 可以为不同质量数设置不同透镜电压，以达到使某个质量数的丰度提高或降低的目的。

Edit tune and display parameters



Agilent Technologies

Restricted

Slide 96

Mass 1,2,3分别显示轮廓图中所要观察的质量数。

Window 为每个质量数窗口宽度

Samples 2^N 采样点数。以2的N次方计。例如N选择5，则在每个质量数采集32次。

Averages 对每个轮廓质量平均的次数。次数越多，调谐时扫描速度越慢。

Step size 质量数变化的步长。它越大，扫描速度越快，但牺牲了分辨率。

Threshold 0—500 该值越大，被遴选下去的峰越多，显示的峰越少。

把当前修改纳入调谐参数

选择参数

	Mass (amu)	EntOffs Voltage [V]
1.	50.00	25.10
2.	69.00	25.10
3.	131.00	25.10
4.	219.00	25.35
5.	414.00	25.35
6.	902.00	25.60

Average Voltage : 25.27

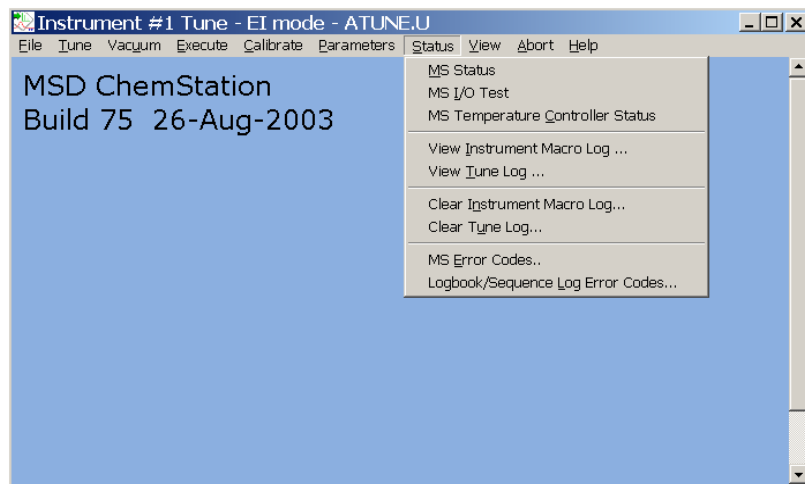
Agilent Technologies

Restricted

Slide 97

修改参数后send values now，然后在execute /spectrum scan运行一次，检查效果。如果满意，保存调谐参数。注意另外命名，不要覆盖自动调谐文件。

Status菜单



Agilent Technologies

Restricted

Slide 98

Status（状态） 菜单用来检查 MSD 的状态：

MS 状态

报告总体状态。

MS I/O 测试

测试 16 I/O 行。

MS 温度控制状态

仅对 5973 MSD 适用。显示 MS 温度控制器的状态。如果源或四极杆有温度控制故障，选择这个菜单项将显示[可能的原因](#)。

MS 故障码

解释列在文件 MSERROR.LOG 中的故障码。输入故障号，诊断信息将显示出来。有关故障列表、它们的值和可能原因，请参见[MS 故障](#)。

记录本/序列记录故障码

解释日志或序列记录中列出的故障码。输入故障码号，故障提示会显示出来。

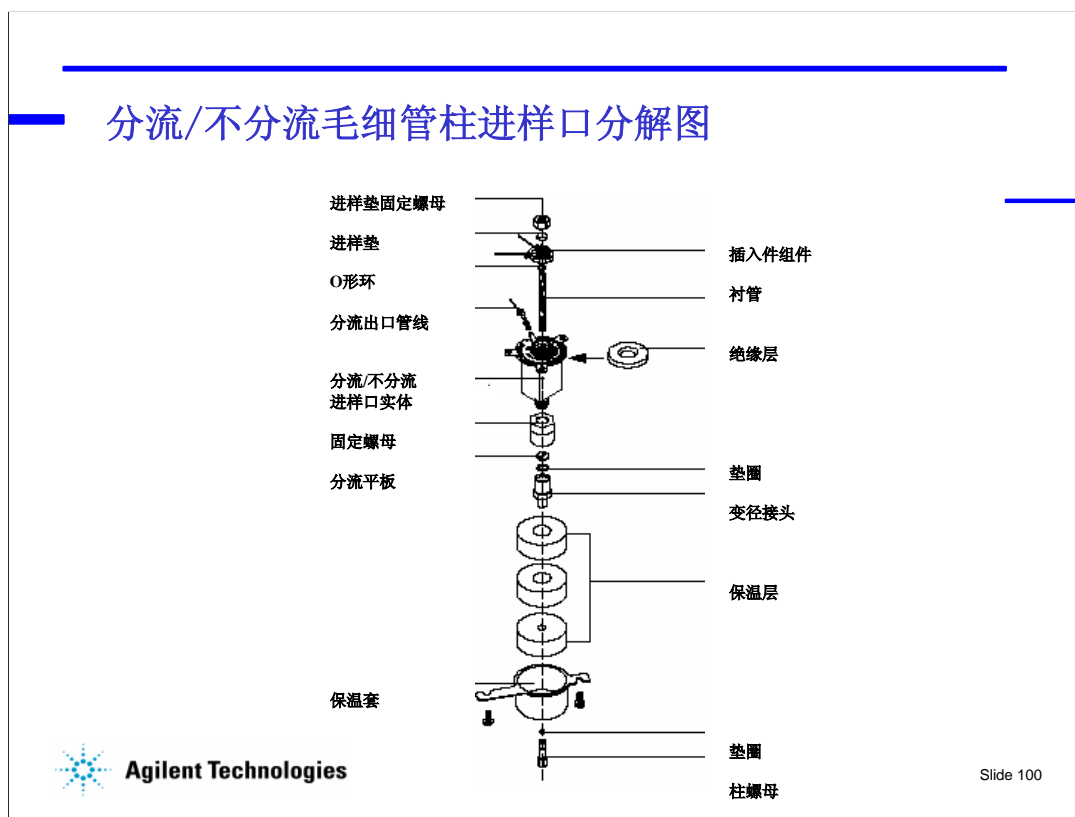
第四章 色谱进样技术



Restricted

Slide 99

分流/不分流毛细管柱进样口分解图



分流/不分流气路系统:

分流进样期间，液体样品进入热的进样口并迅速汽化。少量蒸汽进入色谱柱，大部分从分流/吹扫出口排出。柱流量与分流流量之比由用户控制。分流进样主要用于高浓度样品分析，这一过程中大部分从分流/吹扫出口排出。它也用于不能稀释的样品。毛细管柱的主要局限是样品载荷量小。因此，通常有必要分流或抛弃一部分样品，使一小部分样品混合物真正进入柱子。

脉冲分流和/不分流模式

以脉冲方式增加进样口压力只是在一次运行之前，然后在一个指定时间后又将压力恢复为正常值。压力脉冲以更快速度将样品吹出进样口并进入柱子，减少样品在进样口分解的机会，同时使样品更集中地进入色谱柱从而提高检测灵敏度。在压力脉冲方式下手动进样前，一定要按[Prep Run]键。在压力脉冲模式时，可进行柱压力和流量程序。然而，压力脉冲优先于柱压力和流量程序。

标准的分流/不分流进样口供气管的压力是120psi。这适用于大多数柱子。高压进样口的压力为170psi—用于对气体流量产生相当阻力的小孔径毛细管柱子。为检查所使用的模式，按[Front Inlet]或[Back Inlet]，滚动至压力行，按[Info]键。将显示进样口的压力范围1到100psi（标准类型）或1到150psi（高压类型）。

警告 小心！炉箱和/或进样口可能温度过高烫伤。

根据实验条件的不同。进样垫有不同的选择。

5183-4757 可耐受400度的高温（红色）

5183-4761 长寿命（红色）

5183-4759 通用（绿色）

早期的灰色进样垫，逐步被取代。

如果在实验中，发现进样口压力波动。除了仪器漏气之外，一部分的原因来自分流过滤装置需要更换

衬管的作用

- 保护色谱柱：不挥发组分滞留在衬管内。但当污染物积攒到一定量时，会吸附样品造成峰拖尾/分裂或出现鬼峰
- 衬管内少量经硅烷化处理的石英玻璃毛可防止注射器针尖的歧视（即针尖内的溶剂和易挥发组分首先汽化）；加速样品汽化；避免固体物质进入并堵塞色谱柱等

硅烷化处理可以选用DMDCS（二甲基二氯硅烷）如果使用ECD检测器或CI源，一定要选择不含卤素的硅烷化试剂。如：HMDS、BSTFA、BSA、TSIM等。如果衬管太脏，可以用盐酸或硝酸浸泡8小时，清洗烘干后用硅烷化试剂配制成10%甲苯溶液，浸泡8小时，再依次用甲苯、甲醇清洗。

注意：高温下工作3，硅烷化的有效期只有几天。因此衬管需要及时清洗或更换。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 101

衬管 根据进样类型—分流或不分流来选择衬管。有多种衬管可供选择。可从《Agilent消耗品手册》中查到并订货。

更换O形环

每次更换衬管时应同时更换O形环，或当O形环老化成为进样口中的漏气源时需更换。为确定O形环是否漏气，要对分流/不分流进样口进行检漏。O形环材料中有使其增加柔韧性的增塑剂。O形环密封进样口顶部和底座及衬管，然而在高温下增塑剂会固化，使O形环变硬，不能起到密封作用（这相当于变形）。

如经常在高温下操作进样口，应当使用石墨O形环。虽然其使用寿命较长，但最终也会硬化。

警告 小心！ 柱箱和/或进样口可能会太热以引起烫伤。

溶剂膨胀方程

$$\text{溶剂蒸汽体积} = 22,400 \times A \times B \times C \times I$$

A = 溶剂密度/溶剂分子量

B = $15/(15 + \text{柱头压 [in psi]})$

C = $(\text{进样口温度 [}^\circ\text{C]} + 273)/273$

I = 液体进样体积 [μL]

例如

1 μL 水于 250 $^\circ\text{C}$ 15 psi 柱头压产生

$$22,400 \times 1/18 \times 15/30 \times 523/273 \times 1 = 1,192 \mu\text{L 蒸汽}$$



Agilent Technologies

Restricted

Slide 102


蒸汽膨胀因子（进样口250度，柱前压13psi）

溶剂	密度	分子量	估计膨胀因子	溶剂	密度	分子量	估计膨胀因子
异辛烷	0.89	114	138:1	氯仿	1.84	119	284:1
己烷	0.66	86	174:1	二氯甲烷	1.33	85	356:1
戊烷	0.62	72	198:1	甲醇	0.79	32	563:1
乙酸乙酯	0.90	88	233:1	水	1	18	1261: 1

普通型
未去活


18740 - 80220

250
uL



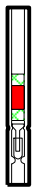
19251 - 60540

1000
uL



18740 - 60840

<1000
uL




分流

杀虫剂衬
管工厂去活处理

5181 - 8818


250
uL



直接进样

5183-4711


900
uL



不分流 分流/不分流不分流

部件号	衬管类型
5062-3587	底部 单锥型衬管(带玻璃毛)
5181-3316	单锥型衬管(顶部开口)
5181-3315	双锥型衬管(顶部封闭)
G1544-80730	单锥型直接连接衬管
G1544-80700	双锥型直接连接衬管

直接连接衬管可以减少进样时样品损失



Agilent Technologies

Restricted

Slide 103

分流平板的维护

- 在溶剂中超声处理
- 烘干
- 用非氯化剂去活化
 - HMDS
 - BSTFA
 - BSA
 - TSIM
- 用溶剂清洗
 - 先惰性洗涤- 甲苯
 - 再用醇类清洗- 甲醇
- 烘干



此部件须非常清洁



Agilent Technologies

Restricted

Slide 104

更换进样口底的分流平板

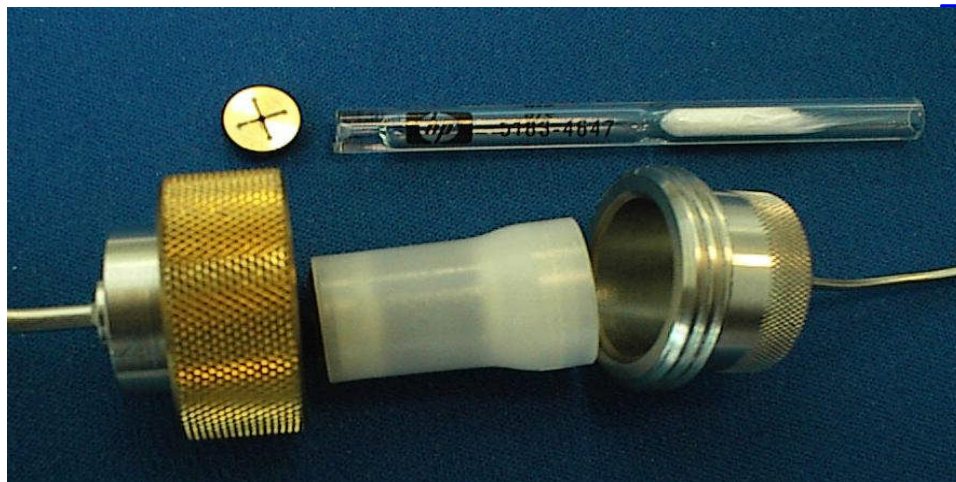
任何时候拧松或移动变径螺母均需更换此平板。另外，一些色谱的信号如鬼峰的出现表明这个平板脏了需要更换。这个分流平板有两种类型可选：

- 镀金分流平板Agilent订货号 18740-20885
- 不锈钢分流平板Agilent订货号 18740-20880

由于我们需从炉箱内部更换进样口分流平板，所以必须先拆掉柱子。

警告 小心！ 柱箱和/或进样口可能会太热以引起烫伤。

分流过滤装置 (Cartridge Assembly)



Cartridge Split Vent Trap Assembly
P/N G1544-60610

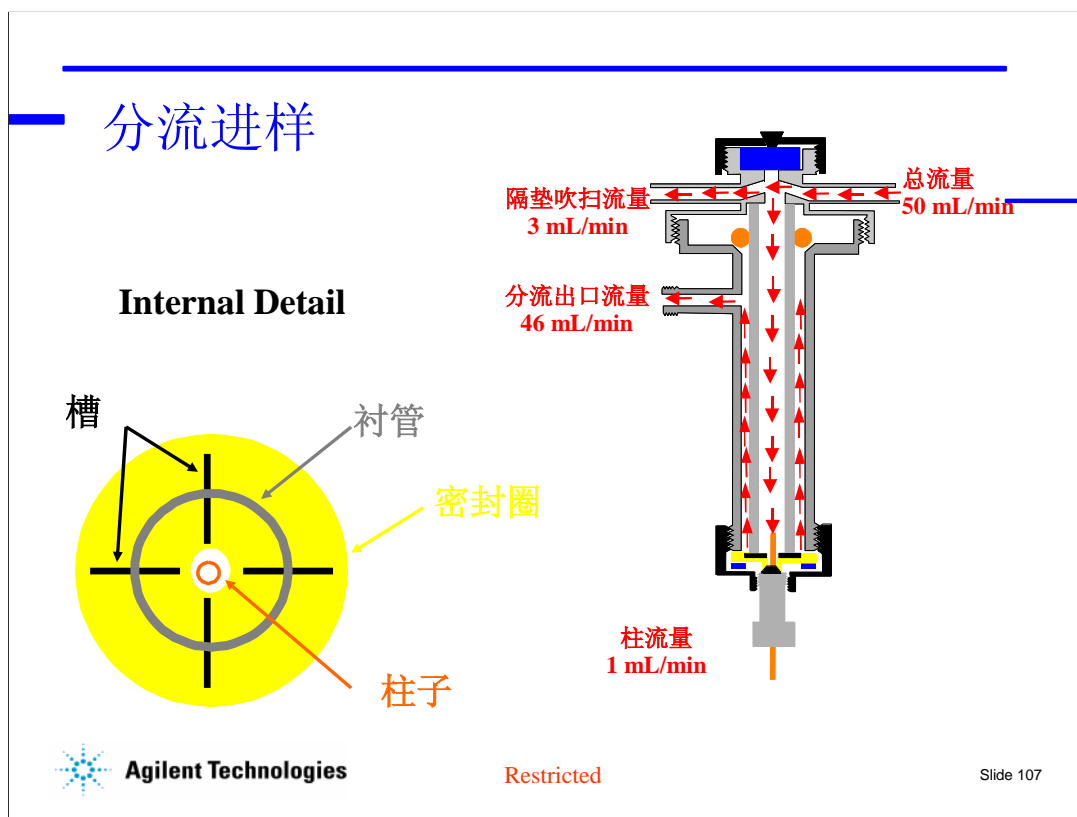
 Agilent Technologies

Restricted

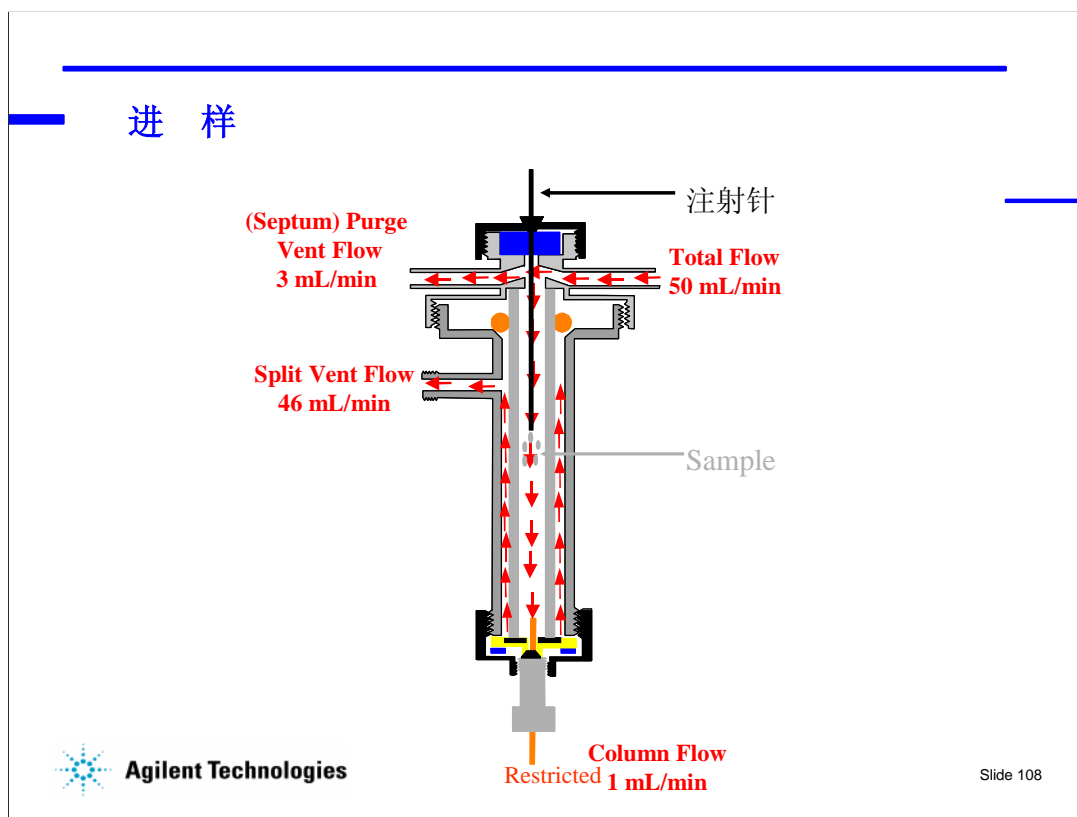
Slide 105

分流进样需注意的问题

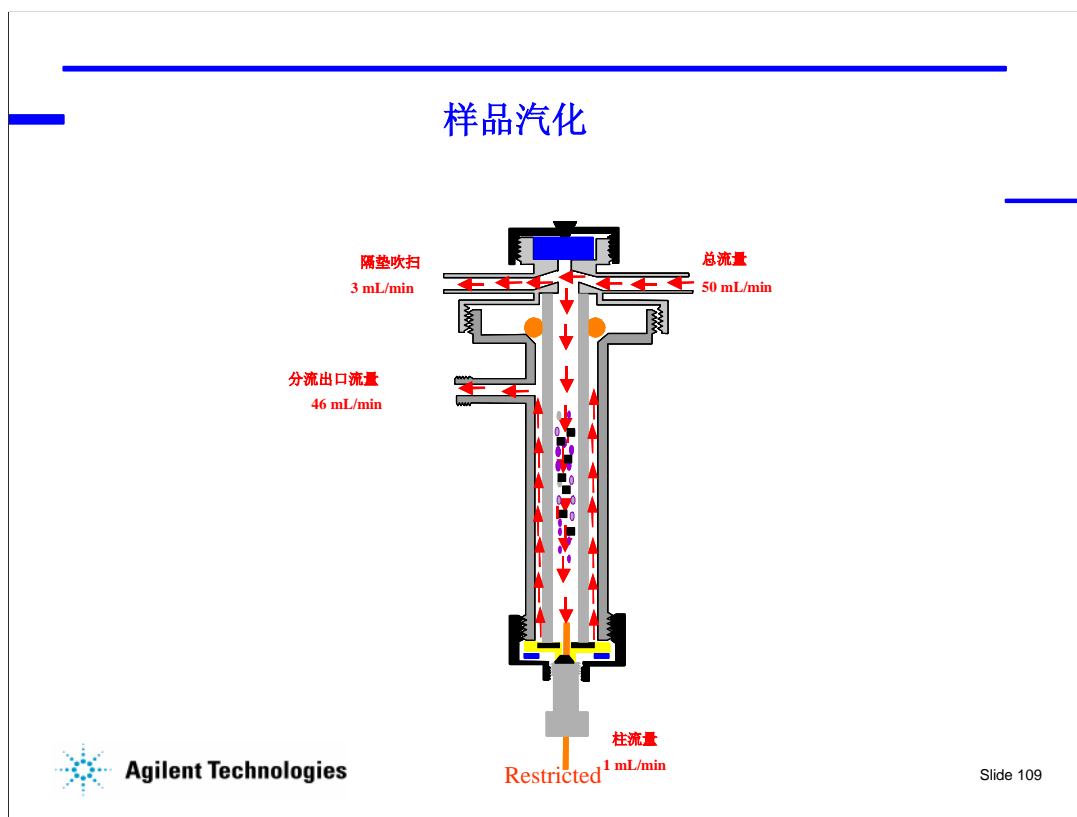
- 尽量减少分流歧视: 分流比越大, 越有可能造成分流歧视
- 保证样品快速汽化 (适当添加经硅烷化处理的玻璃毛)
- 分流进样时, 柱的初始温度尽可能高一些
- 柱安装时注意柱与衬管同轴



本图显示了载气流通过进样口的路线。载气以总流量进入进样口。一小部分流量 (1-3 ml/min) 通过隔垫表面，并被分离出隔垫吹扫出口。剩余的流量向下进入进样口。在进样口底有两条流路，(1) 进入柱子 (2) 在柱子周围并向上在进样口衬管外侧，通过分流出口放空。在进样口底部的镀金或不锈钢分流平板上有小的凹槽。这些凹槽使载气可通过分流出口。

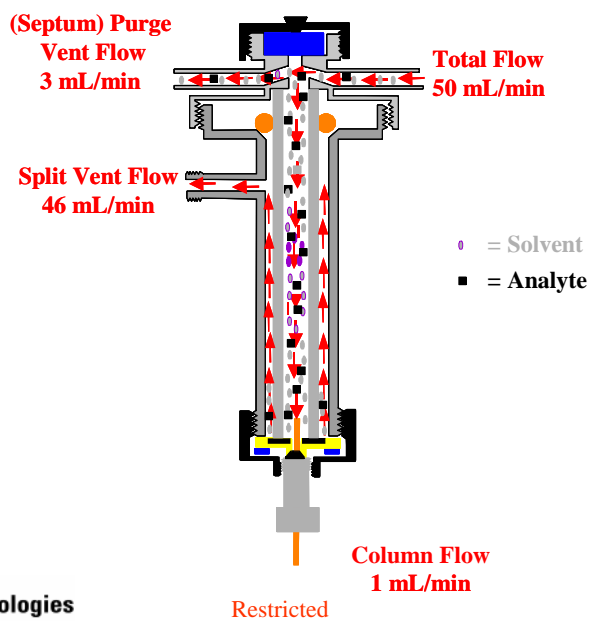


样品以液态进入进样口，被进样口气化。分流比是由柱流量加分流出口流量，除以柱流量计算得出。



在进入进样口底部之前，液态样品被汽化并与载气混合。汽化的样品、溶剂和载气的混合物到达进样口底部，发生分流，因此一部分进入柱子，剩余部分从分流出口排出。

过载



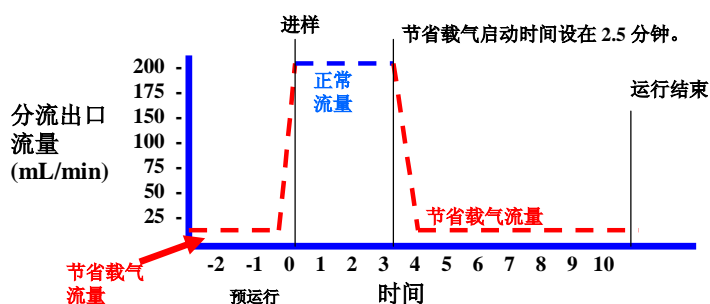
节省载气

节省载气功能会在样品进入色谱柱后，减少分流出口的载气流量以节约载气。

柱前压和柱流速仍保持不变，只有分流出口流量减少。

可用于分流和不分流方式。

节省载气启动的时间应选在样品进入色谱柱后。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 111

当样品进入色谱柱后，节省载气功能可降低分流出口的载气流量。分流出口流量减少时，柱前压和柱流速保持不变。除柱流量以外的其它流量始终保持节省状态直到按[Prep Run]键。

您可以在分流/不分流进样口的所有操作模式下和PTV进样口以及挥发物质分析接口的分流/不分流模式下使用节省载气功能。分流/不分流的脉冲方式与PTV进样口十分相似，只是压力脉冲起始于[Prep Run]而结束于所设脉冲时间。PTV进样口的溶剂吹扫方式复杂得多。

不分流进样

- 柱初始温度尽可能低一些，最好低于溶剂的沸点10-20度。溶剂要与柱子固定相匹配。
- 衬管尺寸尽量小（0.25-1ml），使样品在衬管内尽量少稀释。最好使用直通式衬管，对于比较脏的样品，要加经硅烷化处理的玻璃毛并注意经常更换
- 根据样品（溶剂沸点，待测组分沸点，浓度等）优化开启分流阀的时间，一般在30-80秒之间，多用0.75分钟，可以保证95%以上的样品进入柱子。

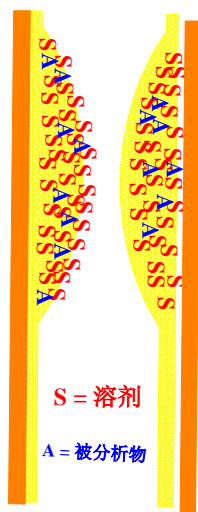


Agilent Technologies

Restricted

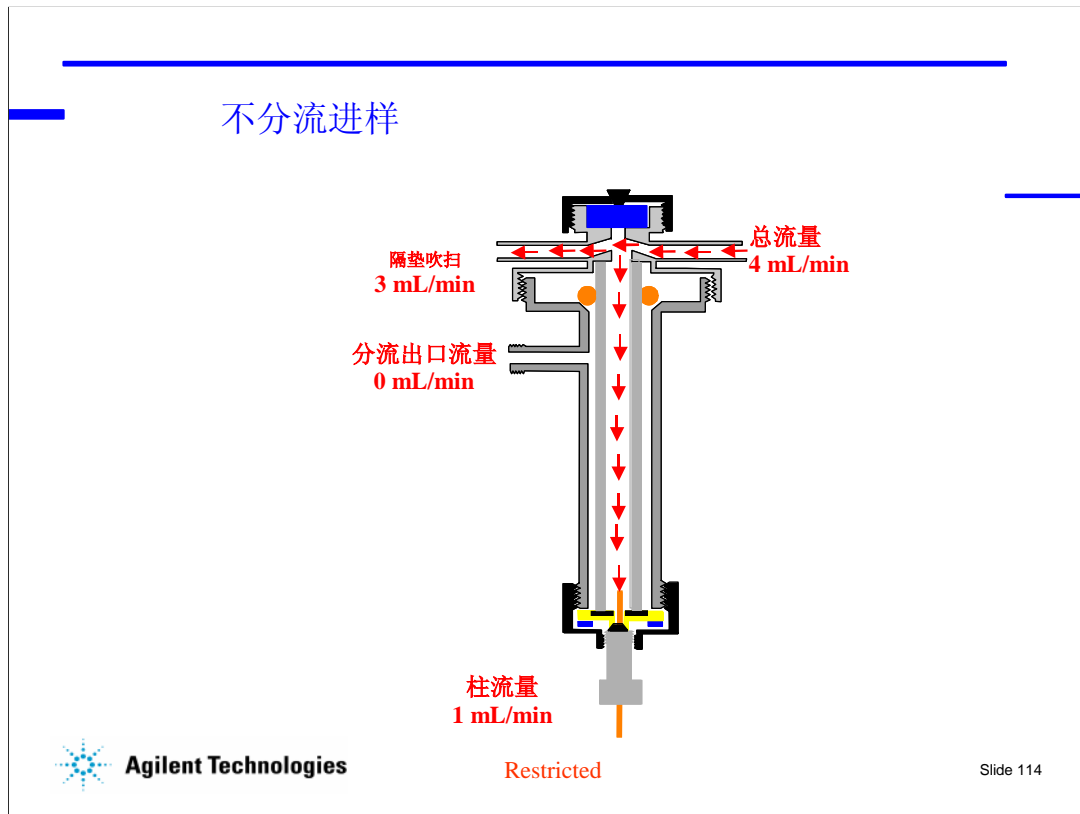
Slide 112

溶剂效应

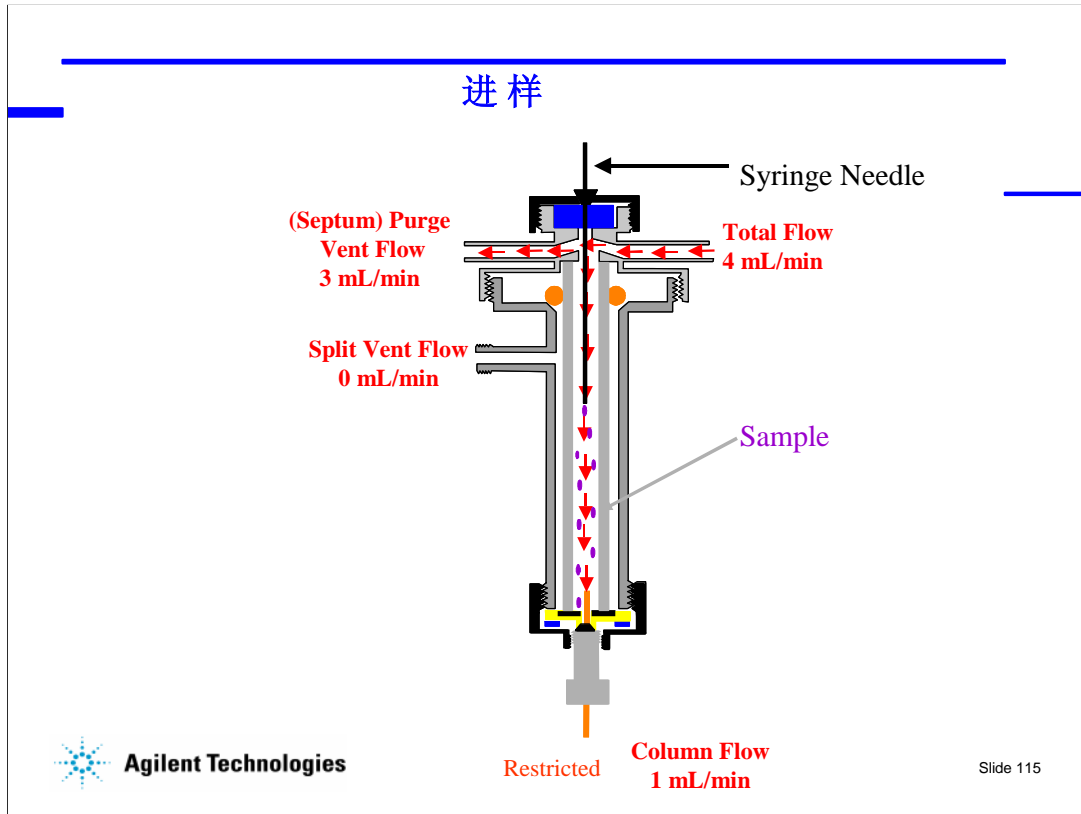


溶剂与固定相须谐调。

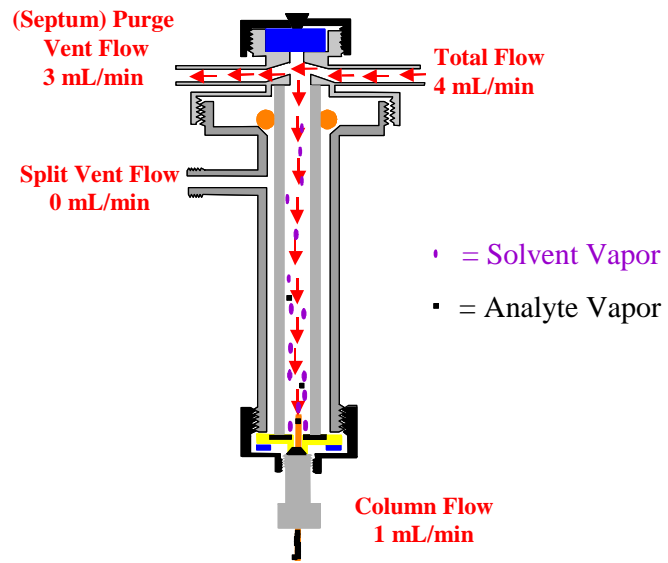
Solvent	BP	Temp
Dichloromethane	40	10-30
Chloroform	61	25-50
Carbon Disulfide	46	10-35
Diethyl Ether	35	10-25
Pentane	36	10-25
Hexane	69	40-60
Iso-Octane	99	70-90



在此模式中，进样过程中分流阀关闭，并在样品于衬管中汽化及进入柱期间保持关闭。在进样后某指定时间，分流阀打开，将衬管中剩余的蒸汽吹扫出衬管。这可避免由于进样体积大和柱流量小引起的溶剂拖尾。在进样口控制表中设定吹扫时间和吹扫流速。如使用节省载气，则节省载气时间应在分流阀开启时间之后。

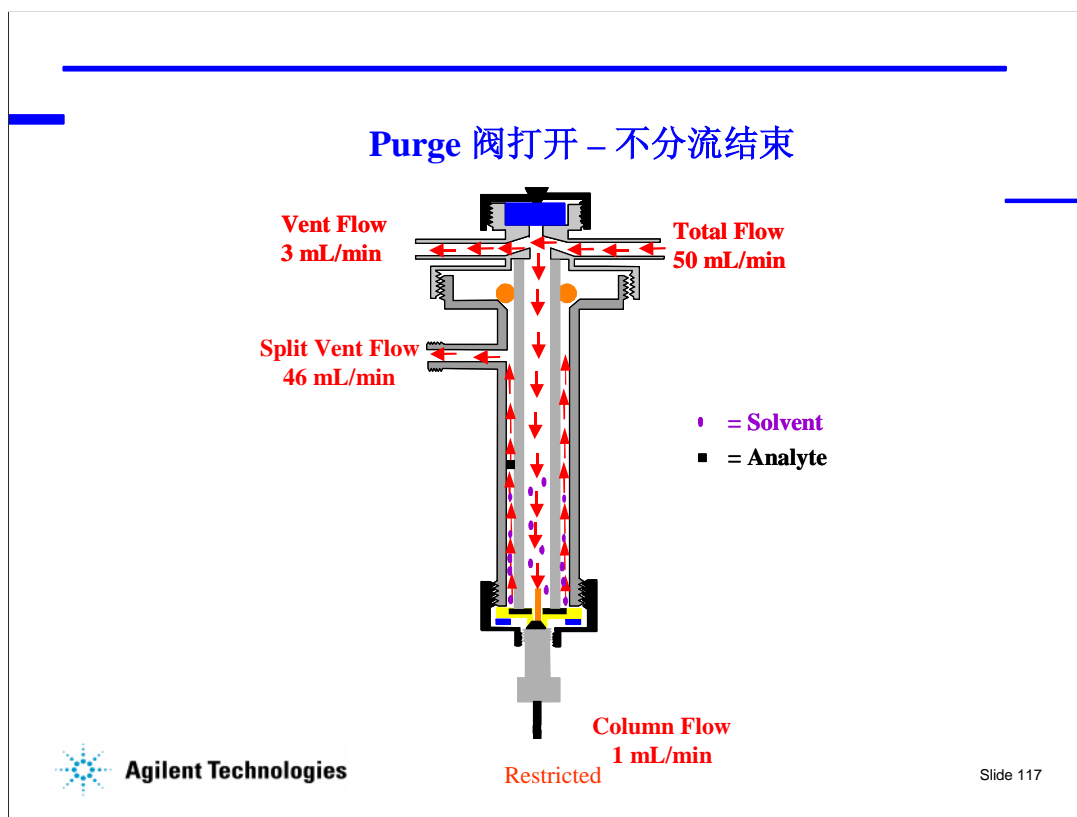


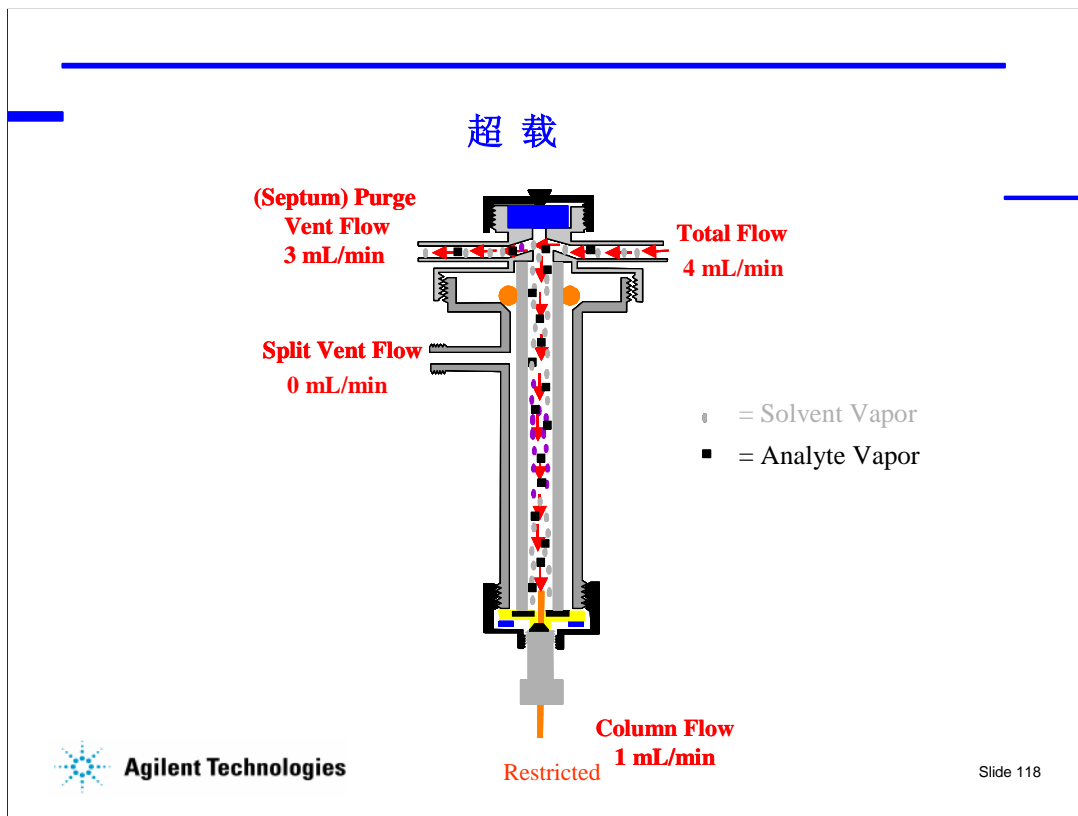
样品进入柱子- 结束

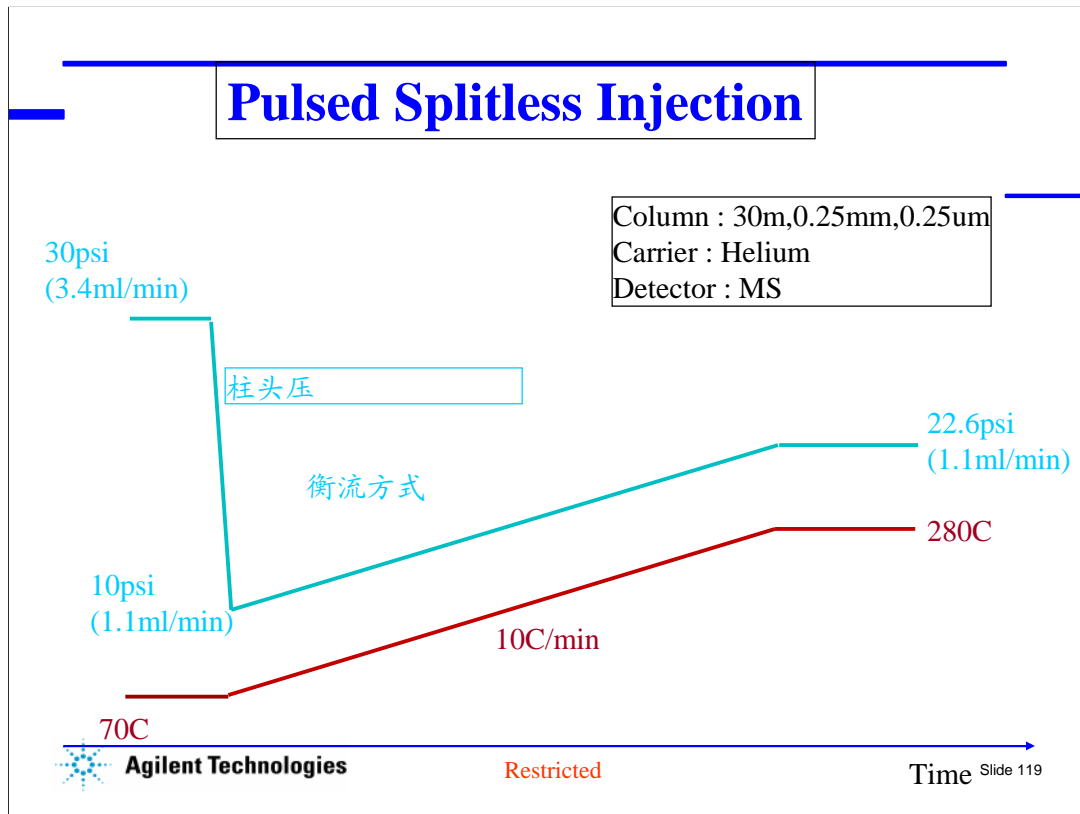


Restricted

Slide 116







冷柱上进样

冷柱上进样是将样品直接注入处于室温或更低温度下的色谱柱内，再逐步升高温度使样品各组分依次汽化。

优点

- 消除进样口对样品的歧视效应。
- 避免热分解
- 容易利用溶剂效应
- 准确度与精密度均高于分流/不分流进样

缺点

- 进样体积小
- 操作复杂，对初始温度、溶剂种类、进样速度等要求较严格
- 易污染毛细管

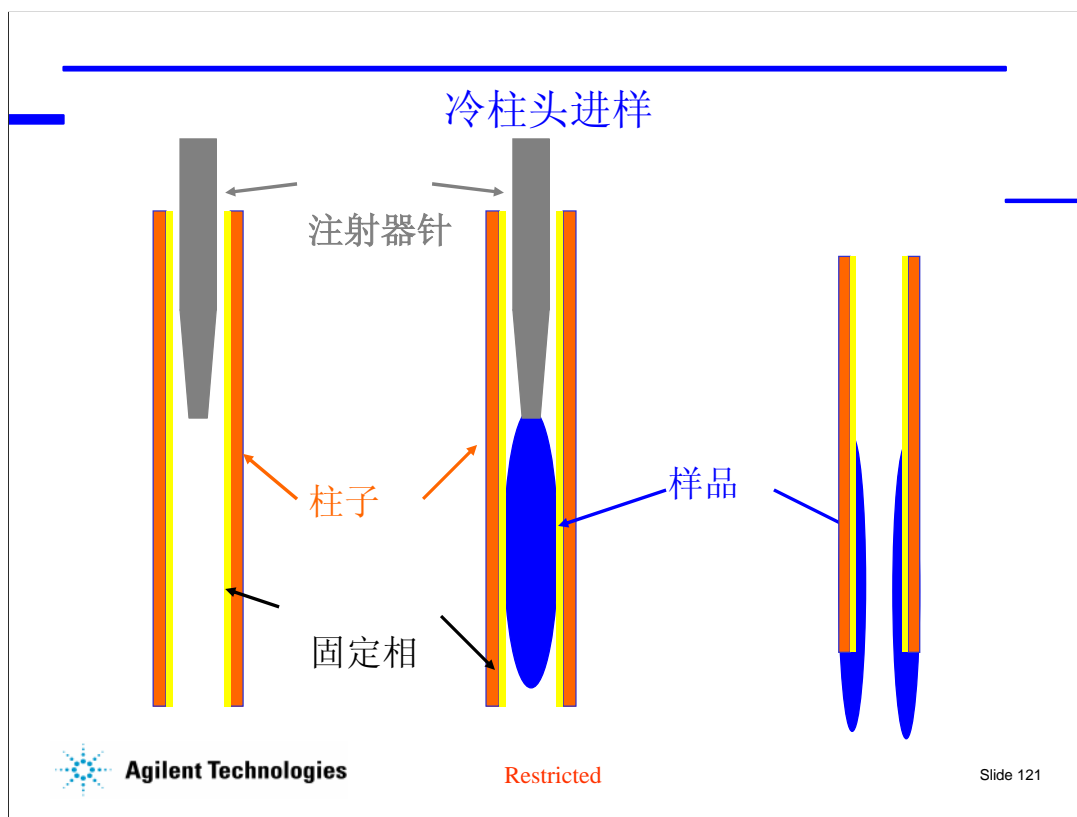
适用于热不稳定化合物及痕量分析



Agilent Technologies

Restricted

Slide 120



其它进样口

程序升温汽化进样口

- 使用PTV进样口大体积进样 (LVI)，用于较晚流出组分或不净样品的痕量分析
- 在冷的进样口进行大体积进样，然后进样口采用温度阶程进样升温。
- 进样口使用“无隔垫顶盖”

挥发进样口

- 从一个外加设备如顶空，吹扫捕集或毒性气体进样器引入气体样品。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 122

Agilent程序升温汽化进样口（PTV）系统有五种操作模式：

分流模式一般用于常量分析；

脉冲分流模式同分流模式一样，在进样期间，对进样口施加压力脉冲以使进入毛细管柱的样品组分传送速度加快；

不分流模式用于痕量分析；

脉冲不分流模式在进样期间提供了压力脉冲；

溶剂吹扫模式用于大体积进样。每次运行可进行一次或多次进样。

系统要求

PTV进样口可使用手动和自动进样。如使用Agilent自动进样器，则必须是带有 G1512A 控制器 (firmware G1512A.01.08或更新的) 的G1513A自动进样器 (firmware G1513A.09.14或更新的)。对于自动多次进样 (大体积进样)，需要Agilent GC或 MSD 工作站。

PTV进样口可进行3阶程序升温，其升温速率为0.1 °C/min到720 °C/min可选。其最低温度可达-60°C（用CO₂冷却）或-80°C（用液氮冷却）。

其它进样口（续）



Agilent Technologies

Restricted

Slide 123

挥发性物质分析接口VI

使用挥发性物质分析接口提供了一种简单可靠的方法，使用户可从外部设备例如顶空进样器，吹扫捕集浓缩器，或毒性气体采样器把气体样品导入GC。接口体积小，惰性高，保证了痕量检测具有高灵敏度和分辨率。到达接口的总流量由流量传感器测定，并被分为两路气流。一路连接到隔垫吹扫调节器，另一路连接到多孔阻尼膜，在多孔阻尼膜中，这路气体又进一步分为两路，第一路到达气相进样口，样品由此引入接口。第二路（称为压力传感管线）通过多孔阻尼膜并由压力传感器测定。这一路气流也为接口提供一股小流量。

有三种操作模式—分流，不分流，直接进样。

程序升温汽化进样 (PTV)

程序升温汽化进样 (PTV) 是将液体或气体样品注射于低温的进样口衬管内，再按程序升高进样口的温度。

优点:

- 无注射器头的样品歧视
- 不需要特殊注射器
- 抑制了分流歧视
- 可除去溶剂和低沸点组分，实现样品浓缩
- 可低温捕集气体样品，便于同阀进样或顶空进样技术结合
- 有多种操作模式，分流、不分流及溶剂消除模式
- 重线性接近于冷柱头进样



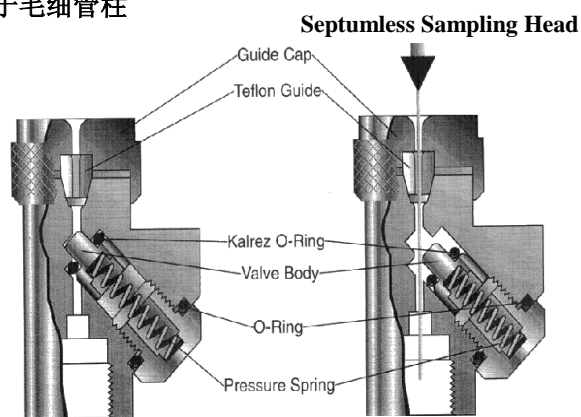
Agilent Technologies

Restricted

Slide 124

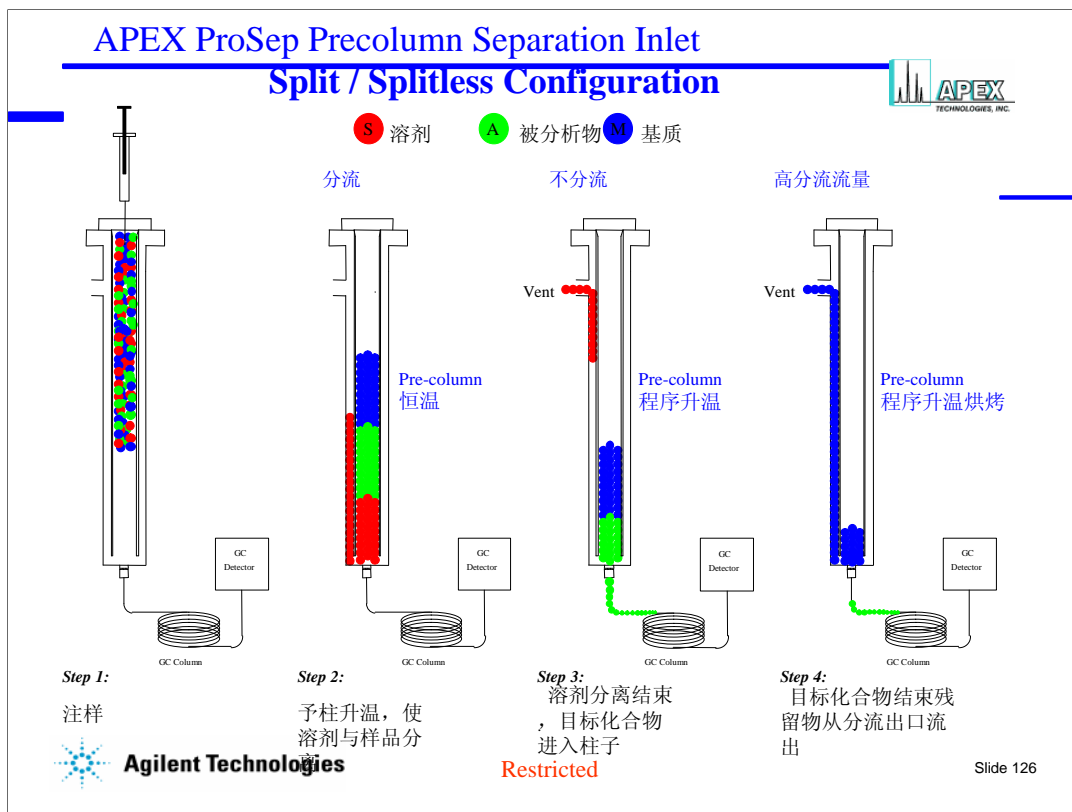
HP PTV with Septumless Head Assembly

- CO₂ 或液氮冷却
- 无隔垫，不会造成隔垫污染
- 无隔垫吹扫，不损失样品
- 多次进样后无泄漏
- 最优化的端口体积，适合于毛细管柱



Restricted

Slide 125



手动进样应注意的问题

- 注射速度快
- 取样准确，重现
- 避免样品间互相干扰
- 选用合适的注射器，用10ul进样器进样量不要小于1ul。
- 减少注射针尖歧视：每次进样速度尽量一致，玻璃毛放在衬管中间偏下位置，即针尖到达的位置。
- 取样后可用滤纸拭去针尖外面的残留样品，但要注意不要吸去针内样品



Agilent Technologies

Restricted

Slide 127

第五章 色谱柱



Restricted

Slide 128

气液色谱 (GLC)

(占应用的90%)

通过样品在固定相中的分配或不同溶解度实现分离

组分基于不同的极性而分离 (偶极力的作用)

通常

“相似相溶”

或

同极性相互作用

例如: 醇类是极性化合物
聚乙二醇(Carbowax)是极性固定相



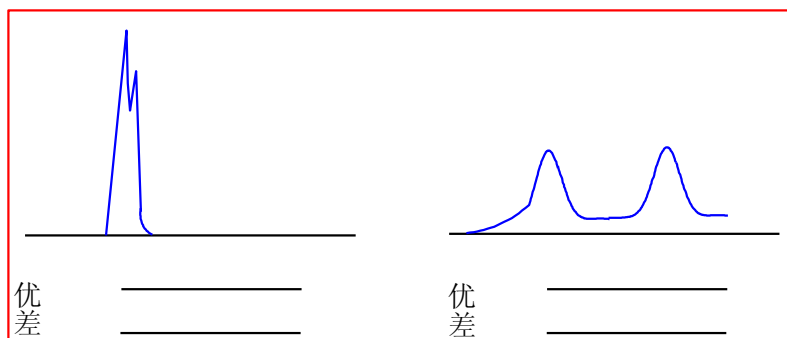
Agilent Technologies

Restricted

Slide 129

柱分离指标

柱效: 色谱柱形成尖锐峰的能力
 分离度: 色谱柱将两个峰彼此分开的能力
 选择性: 色谱柱确认两个峰化学与/或物理性质差别的能力

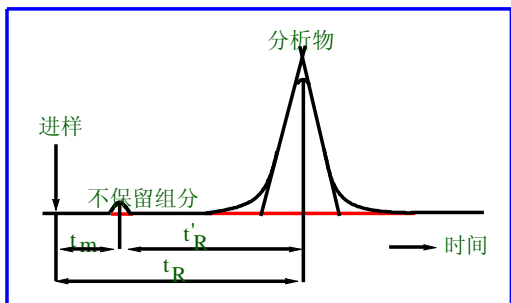


Agilent Technologies

Restricted

Slide 130

计算柱效



我们希望知道组分保留在固定相中的真实时间。

$$t_R' = t_R - t_m \quad n = 5.545 \left(\frac{t_R'}{W_h} \right)^2$$

t_R' = 调整保留时间

n = 有效理论塔板数

W_h = 半峰宽

将 n 与柱长相比:

$$\text{每米塔板数 (N)} = \frac{n}{L} \quad \text{或}$$

$$\text{每块理论塔板高度 (HETP)} = \frac{L}{n}$$

因此, 柱效越高, “N”值越大, “HETP”值越小



Agilent Technologies

Restricted

Slide 131

测量线速度和流量

$$\text{线速度} = \frac{\text{柱长 (cm)}}{\text{不保留组分的保留时间 (sec)}}$$

使用如下公式来估算柱长: $\text{Length} = \pi dk$

其中 d = 柱卷成的圈的直径

k = 柱圈圈数

$\pi = 3.14$

估算不保留组分的保留时间

- 如果溶剂是流出的第一个组分, 就使用它的保留时间。
- 也可从打火机中取 5cc 丁烷气, 使用丁烷峰的保留时间。
- GC/MS 用空气的保留时间

使用下面的公式, 可利用线速度计算流量

$$\text{流量 (ml/min)} = \pi r^2 \mu 60$$

其中 r = 柱半径 cm

μ = 平均线速度 cm/sec

60 = 从 sec 到 min 的转换因子

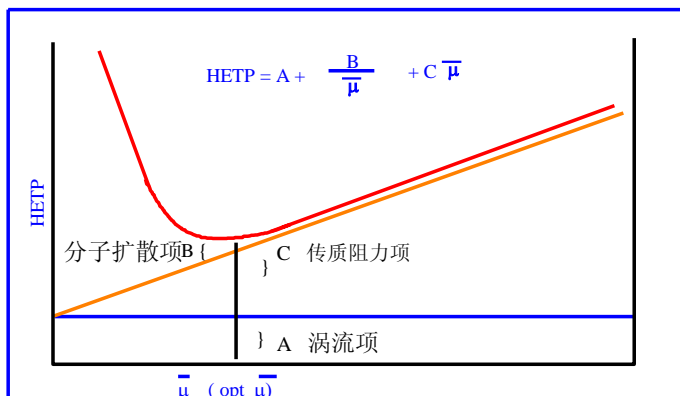


Agilent Technologies

Restricted

Slide 132

柱效与载气线速度



柱效受载气线速度和流量影响。

曲线的最低点代表最小板高 HETP (或最大每米理论塔板数) 也就是最好的柱效。毛细管柱中不存在“A”项。

HETP与线速度形成的曲线叫做范德姆特曲线。
曲线最低点的线速度值即为可获得最好柱效的最佳线速度值。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 133

如何提高柱效

- 使用内径更小的柱子。GC/MS要用 ϕ . 25mm以下的柱子。
- 减小固定相百分组成或固定相液膜厚度。
- 减小进样量。
- 选用更长的柱子。
- 使用程序升温改善后流出组分峰形。

✎ 好的进样技术可以保障高柱效。进样应该紧凑快速，以免峰展宽。

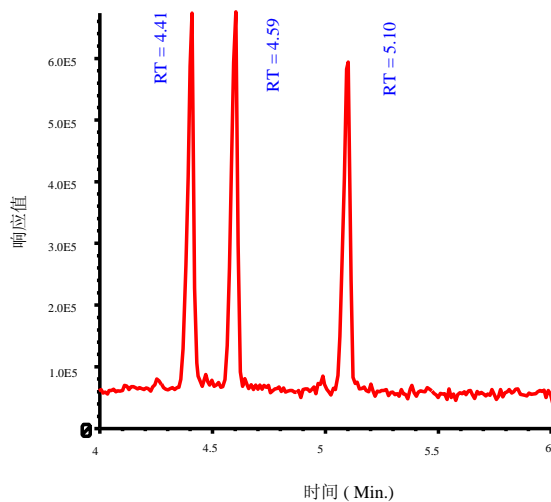


Agilent Technologies

Restricted

Slide 134

分离度



分离度是柱将两个相邻峰分开能力的反映。

通过两个欲分离相邻峰的分开程度来测算分离度。一般我们选择两个最难分开的峰，如果它们被成功分开，那么其它的也就解决了。

$$R = \frac{1.18 (RT_2 - RT_1)}{(W_1 + W_2)}$$

$R = 1.5$ 认为可以实现基线分离
 W_1 = 化合物1的半峰宽
 W_2 = 化合物2的半峰宽



Agilent Technologies

Restricted

Slide 135

柱选择方面的考虑

1. 欲分离样品
2. 柱内径
3. 固定相
4. 柱长
5. 膜厚或填充剂 %量
 - A. 柱容量
 - B. 保留能力
 - C. 惰性
 - D. 柱效
 - E. 流失



Agilent Technologies

Restricted

Slide 136

柱选择

- 先试手边的柱子
- 向同事咨询
- 查询已发表的相似应用
- 如果难以确定，先用一个非极性柱，如 HP1或 HP5

这只是一些好的开端，而操作者必须自行优化条件。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 137

柱温操作

恒温

- 在整个分析过程中，色谱炉温保持恒定。
- 用初始时间设定运行结束时间。
- 升温速率设为“0”。
- 后流出的峰展宽。

程序升温

- 当组分有较宽的沸点范围 (>100° C)时使用。
- 减少分析时间并使峰变窄。
- 增加柱流失，引起基线漂移。
- 可设多阶程序升温。
- HP6890 可设“快速变化速率”至 120° C/min。

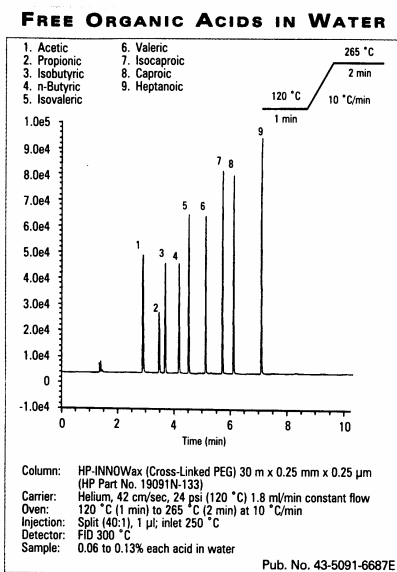


Agilent Technologies

Restricted

Slide 138

应用举例说明:



- 色谱柱类型
- 载气条件
- 色谱炉条件
- 进样参数
- 检测器参数
- 样品信息



Restricted

Slide 139

消耗品手册提供的信息:

- 固定相商品名称
- 固定相化学名称
- 可替代的固定相
- 溶剂
- 最低温度和最高温度
- 应用举例



Agilent Technologies

Restricted

Slide 140

第六章 样品采集技术



Agilent Technologies

Restricted

Slide 141

Scan 采集原理

讨论主题:

- ☞ SCAN采集方式的适用性
- ☞ 各种数据采集参数对数据的影响

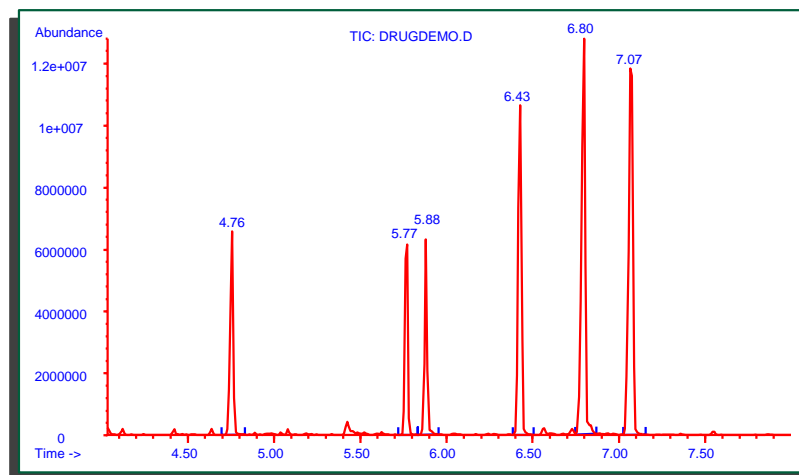


Agilent Technologies

Restricted

Slide 142

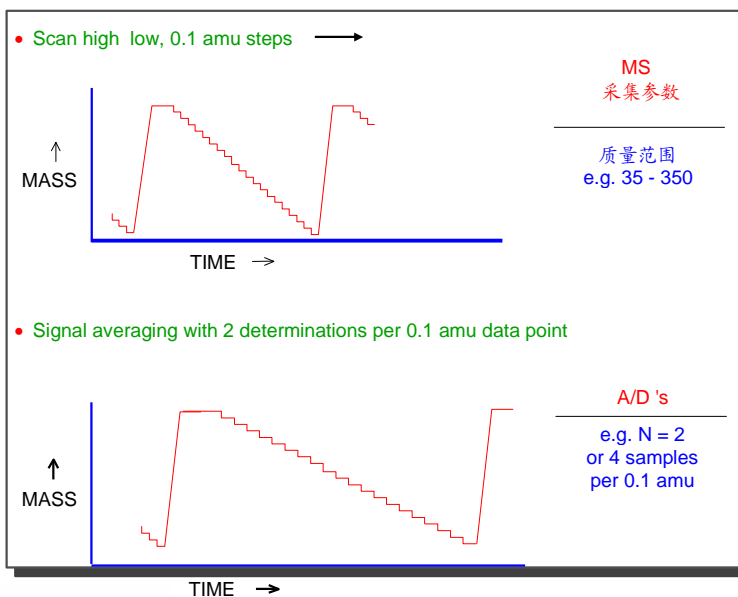
总离子色谱



Restricted

Slide 143

质量峰检测



Agilent Technologies

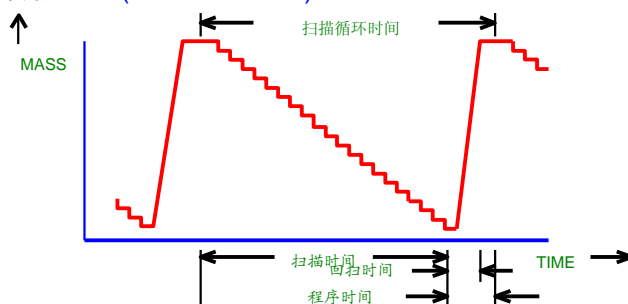
Restricted

Slide 144

数字式扫描过程

影响扫描时间的因素:

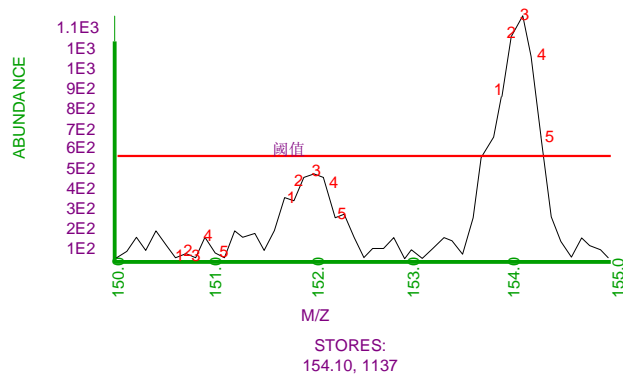
- 平均每 0.1 amu 增加 数据点的数目 (sampling rate)
- 扫描质量范围
- 离子检测的真实数目 (scan threshold)



每个色谱峰通过5-10次扫描可以很好地 **定性!**
 每个色谱峰通过10-20次扫描可以很好地 **定量!**

阈值

- 用五个邻近的数据点平滑
- 确定中心质量 (质量峰最大).



- 质量中心的水平应超过质量阈值
- 数据文件同时储存质量和丰度

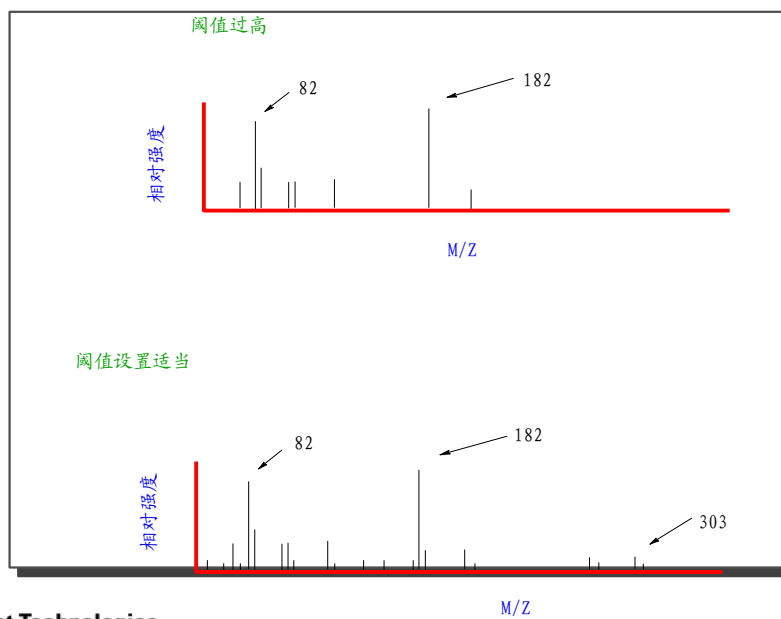


Agilent Technologies

Restricted

Slide 146

阈值对质谱图质量的影响



Agilent Technologies

Restricted

M/Z

Slide 147

数据采集设置

本章将学到

- 如何输入 GC 参数
- 如何输入 MS (scan) 参数
- 如何输入 MS (SIM) 如何输入
- 如何设置系统监控

什么是方法?

method 是为仪器和计算机设定的采集和处理数据的一个完整指示

数据采集

采集方式
调谐文件
MS 质谱应用参数
GC 质谱应用参数
进样口参数

Methods 在 `\HPCHEM\n\Methods` 子目录下
由“.m”扩展名识别。
数据文件在 `\HPCHEM\n\DATA` 子目录下
由“.d”扩展名识别。

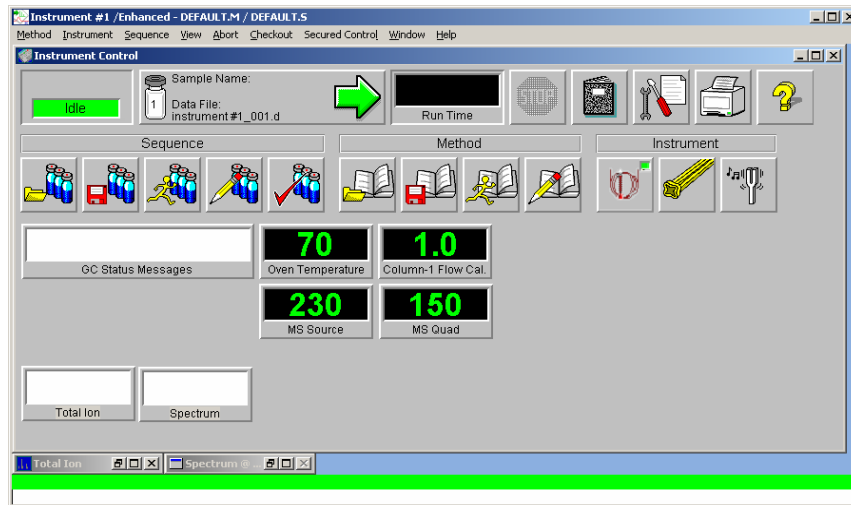


n 表示仪器编号
Restricted

Slide 149

总的来说，方法是从头至尾进行一次分析的一整套指令。最常用的是按预定指令对单个进样进行数据采集并在 **Data Analysis** 中进行数据处理。由于历史的原因，将方法称为“文件”，但实际上方法是一系列目录。在本节，我们将熟悉方法中的数据采集部分。

仪器控制



- 所有的仪器控制界面都可以从这一界面看到
- 当前的方法和序列可以在标题栏看到



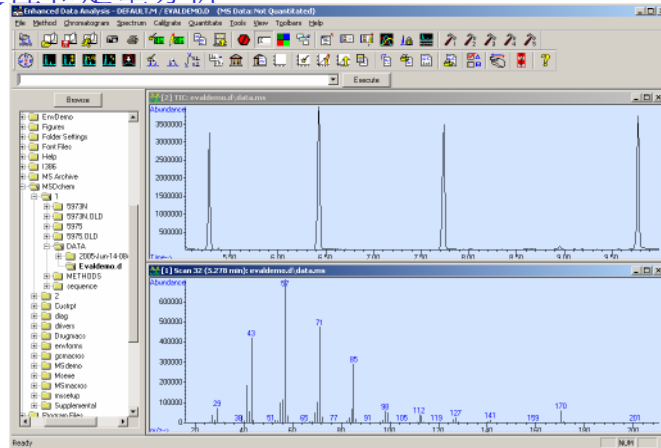
Agilent Technologies

Restricted

Slide 150

数据分析界面

- 用快照功能处理正在采集的数据
- 用于定性和定量分析



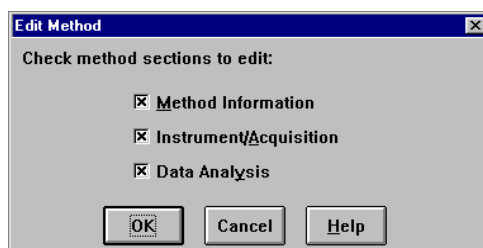
Agilent Technologies

Restricted

Slide 151

编辑方法

方法/编辑完整方法



- 选择方法的某部分进行编辑

首先从 Instrument Control 窗口依照下列方法中的一个开始设定如何进行数据采集：

- 单击表示方法部分的图标就会出现各个面板。
- 从 Instrument 菜单中选择方法部分就会出现各个面板。
- 选择 **Method / Edit Entire Method...**，本部分中的各面板就会出现以便进行修改 / 审核。

注意：通常使用一个现有的方法作为模板建立一个新方法！

在这里显示的 Edit Method 对话框中你可以找到所要编辑的项目。当你从 Instrument Control 或 Top 菜单中选择 **Method / Edit Entire Method...** 时，这个对话框就会出现。

单击OK，所选择的方法部分的对话框将依次显示以便编辑。

方法信息

- 填入关于方法的说明
- 选择acquisitions 和 analysis



Restricted

Slide 153

这个面板仅当从 Instrument Control 选择 **Method / Edit Entire Method...** 时才会出现。这是唯一与方法信息相关的面板。方法信息对话框包括三个部分：

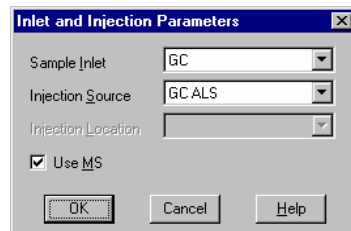
1) 方法说明 (Method Comments): 可输入 99 行关于方法的信息。这些信息将同方法一起保存，并且当打印方法时一起打印出来。

2) 在数据文件中保存方法的副本 (Save Copy of Method With Data): 如果被选择，一套完整的当前方法副本将作为数据文件的一部分保存。

要运行的方法 (Method Sections To Run): 审核进行样品分析时要进行的方法部分。这些信息和方法一起保存，在系列使用方法时与方法一起使用。当采用 **Method / Run** 来进行单个样品的分析时，这一信息就会显示出来。您可以改变这些信息，但是改变的内容只有再存一次方法才会成为方法的一部分。

进样方式

- 选择样品来源 (GC or other)
- 选择进样方式 (manual, ALS, or valve)
- 如果是手动 manual, 选择进样口的位置
- 选择 “Use MS” 如果用质谱采集数据；如果用GC检测器就不选



自动进样器

Instrument | Edit | Injector: (6890)

Oven Temp

Temperature (°C)

Time (min.)

Plot...

Injector Valves Inlets Columns Oven Detectors Signals Aux Runtime Options

Use Front Injector Use Back Injector Use Both Injectors

Front Injector Injection Volume: 1.0 ul Syringe Size: 10.0 ul

Back Injector Injection Volume: ul

Configure... More...

Washes

	Preinjection	PostInject
Sample	1	5
Solvent A		0
Solvent B		
Pumps	3	

Injector Configuration: (Version 1.110):

Front Injector Syringe Size: 10.0 ul Nanoliter Adapter

Back Injector Syringe Size: ul Nanoliter Adapter

Extended Injector Parameters: (Version 1.280):

Front Injector Viscosity: 3 sec Sampling Depth Enable: Sampling Depth: 0.0 mm Preinjection Dwell: 0.00 min Postinjection Dwell: 0.00 min Plunger Speed: Fast Plunger Slow Plunger (7673 compatibility) Variable Plunger Speed

Back Injector Viscosity: sec Sampling Depth Enable: Sampling Depth: mm Preinjection Dwell: min Postinjection Dwell: min Plunger Speed: Fast Plunger Slow Plunger (7673 compatibility)

OK Cancel Help

- 进样体积及洗针次数
- 按 **Configure ..** 设定进样针体积
- 按 **More ...** 设定取样位置等

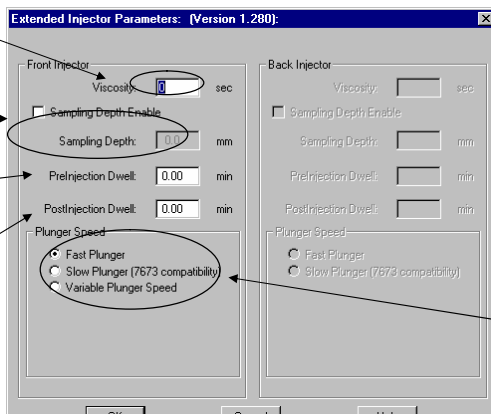
注射器控制 (More)

黏度: 最后一次泵起至进样的时间有效值0-7

样品深度: 0.00表示针尖与标准瓶底距离3.6mm有效值-2—30.0

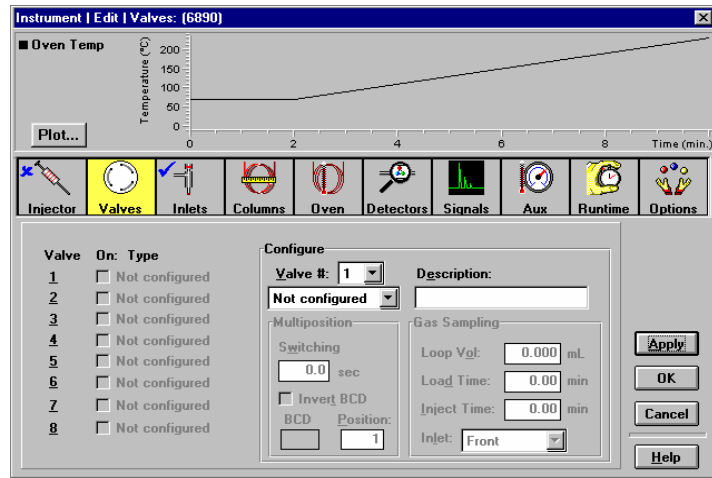
进样前注射器在进样口停留时间,有效值0.00-1.00

进样后注射器在进样口停留时间,有效值0.00-1.00



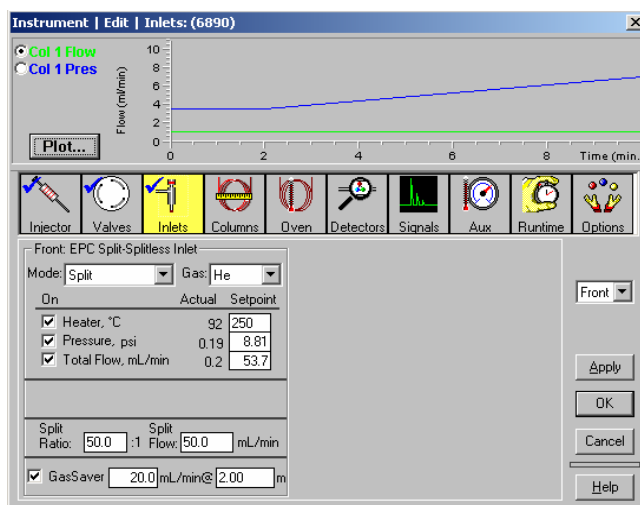
进针速度

阀进样



- 必须先配置阀(如果安装了)
- 用RunTime 对话框，控制阀的运行事件

分流模式



- 选择 "Split"
- 输入所有的设置



Agilent Technologies

Restricted

Slide 158

化学工作站显示的进样口对话框，是基于安装在你的 GC 上的进样口的类型和数量的。左边对话框显示的是前进样口配置，右边对话框显示的是后进样口的配置。

注意：在完成这个窗口设置之前，柱子安装和柱头压（在 Columns 面板）应该事先设置。

分流进样一般适用于以下样品：

- 常量分析，主要对于不需考虑分流和吹扫造成的高浓度样品
- 不能稀释的样品

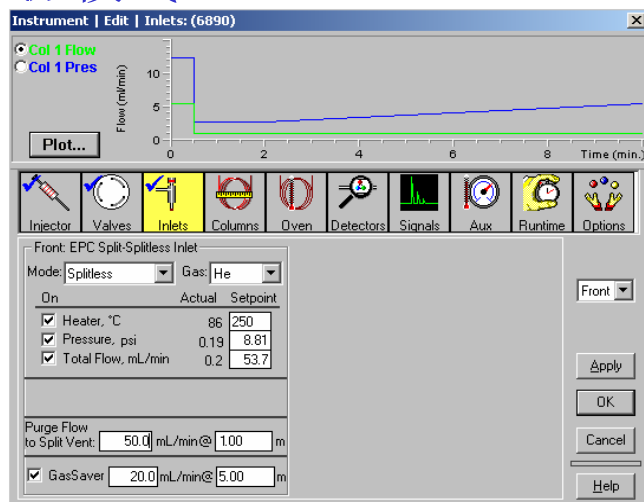
在分流方式进样时，液体样品进入热的进样口并且立即蒸发。少部分蒸汽进入柱子而大部分从分流 / 吹扫口流出。其分流比例由用户控制。

如果安装了 EPC，并且柱子和柱头压选定了，那么改变总流量、分流比或分流流量之中任何一个，另外两个都会自动调节随之改变，以保证恒定的柱头压。

如果选择载气节省功能，当样品进入柱子后会减少分流出口的气体流量。当吹扫和分流流量减少的时候，化学工作站会保持柱头压和柱流量。载气节省功能对于恒压和恒流方式都适用。

这个窗口也可以在 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 或者在 Instrument Control 窗口击活进样口图标进行编辑。

不分流模式



- 选择 "Splitless"
- 输入所有的设置



Agilent Technologies

Restricted

Slide 159

注意：在完成这个窗口设置之前，柱子安装和柱头压（在 Columns 面板）应该事先设置。

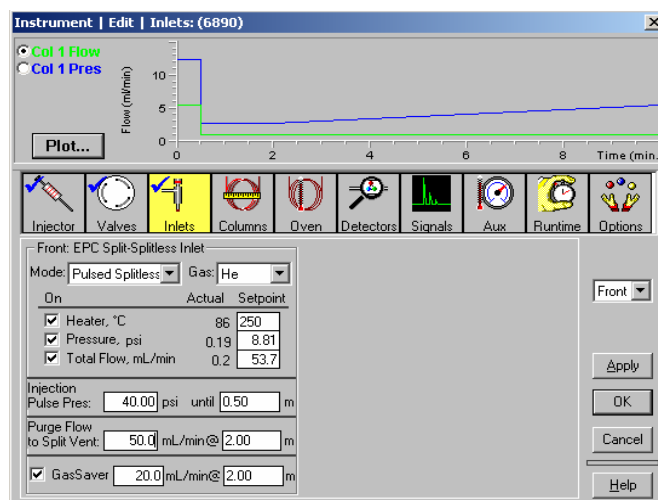
不分流方式通常用于痕量分析。

在不分流状况下，从进样、样品在衬管内汽化并进入柱子这段时间内吹扫阀是关闭的。进样后，在一个规定的时间（在吹扫阀的对话框中设定）吹扫阀打开以便清除残留在衬管内的蒸发物从分流出口排出。这就避免了由于大体积进样而柱流量小造成的溶剂拖尾。

如果安装了 EPC 方式，一旦柱子和柱头压设定，改变总流量、分流比或分流流量中的任何一个，另外两个都会自动改变以保持柱头压的恒定。

如果选择载气节省功能，当样品进入柱子后会减少分流出口的气体流量。当吹扫和分流流量减少的时候，化学工作站会保持柱头压和柱流量。载气节省功能对于恒压和恒流方式都适用。

脉冲不分流模式



- 选择 "Pulsed Splitless"
- 输入所有设置



Agilent Technologies

Restricted

Slide 160

注意：在完成这个窗口设置之前，柱子安装和柱头压（在 Columns 面板）应该事先设置。

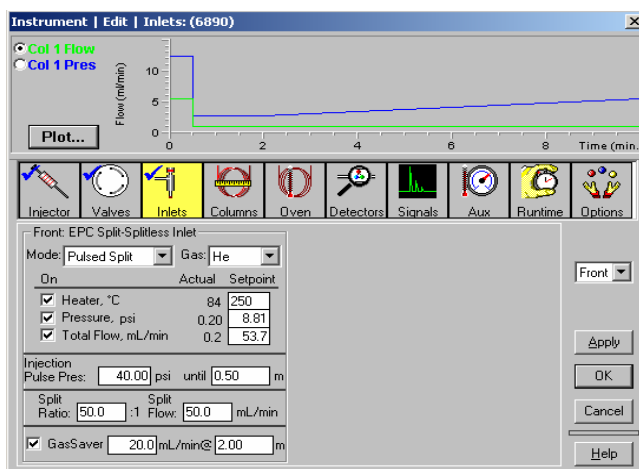
脉冲不分流进样（仅用于 EPC）方式与不分流进样类似，但是它容许稍大的进样量。脉冲进样通常用于痕量分析。

加压脉冲方式是在进样开始时增加进样口压力（在“Injection Pulse Pressure”设定）然后在规定时间（在“until”设定）恢复正常压力。加压脉冲把样品吹出衬管快速进入柱子，减少样品在衬管中分解的机会。

当选择 EPC 方式且柱子和柱头压设定后，改变总流量、分流比或分流流量中的任何一个都会自动调节另外两个以保持柱头压的恒定。

如果选择载气节省功能，当样品进入柱子后会减少分流出口的气体流量。当吹扫和分流流量减少的时候，化学工作站会保持柱头压和柱流率。节约气方式对于恒压和恒流方式都适用。如果在脉冲加压方式使用载气节省功能，则该功能在脉冲加压进样之后一分钟才开始启动。

脉冲分流模式



- 选择 "Pulsed Split"
- 输入所有设置



Agilent Technologies

Restricted

Slide 161

注意： 在设定这个栏目前必须首先安装好柱子和设定柱头压。

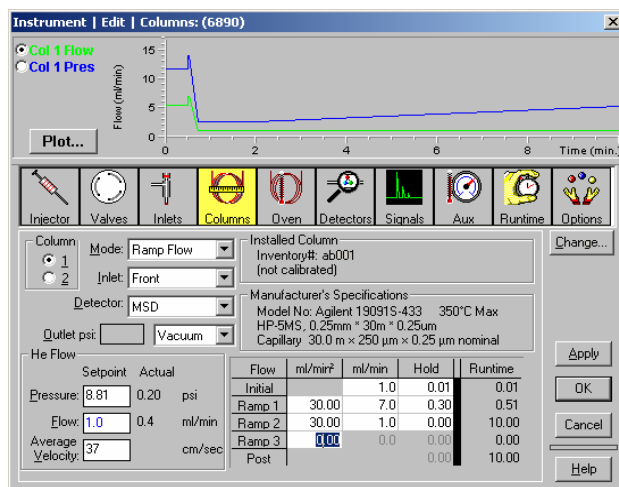
脉冲分流进样（仅用于 EPC），和分流进样类似，但它允许大进样量。

加压脉冲方式是在一开始增加进样口压力（在“Injection Pulse Pressure”设定），然后在规定时间（在“until”中设定）恢复正常压力。加压脉冲使样品吹出进样口，快速进入柱子，以减少样品在进样口分解的机会。

如果安装了 EPC，在柱子和柱头压力均设定，那么改变无论是总流量、分流比，或分流流量中的任何一个，都会自动调节另外两个以保持当前柱头压力。

如果安装了 GasSaver，当样品进入柱子后，分流失空的载气流量会减少。当吹扫和分流失空流量减少时，化学工作站会保持柱头压和柱流量比。节约载气操作方式对恒压和恒流都适用。如果在脉冲加压方式使用 GasSaver 时，则该功能在加压脉冲进样后一分钟后才开始启动。

流量模式



- 色谱柱流量和压力都可以随时间程序变化



Agilent Technologies

Restricted

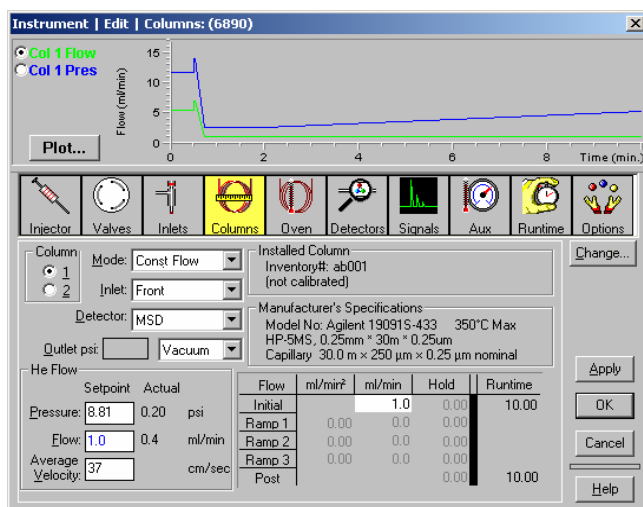
Slide 162

另一种进样技术是使用气流或压力“爆破”进样。柱子的流量和压力可以程升，象炉温程升一样。

如图 所示，柱流量在进样时有一个突变增加但持续时间很短。然后降低到正常流量。这个系统在炉温增加时会自动增加压力，以保持稳定流量。

注意该方式不在进样口而是在柱子菜单下设置。

色谱柱



- 设定流量模式，连接方式等参数



Agilent Technologies

Restricted

Slide 163

对一个选定的柱子（1 或 2）需要设定下列操作方式：

方式：

- 恒压方式 — 在整个运行过程中，在柱头维持恒定的压力。如果柱子的阻力改变，压力不变但是流量改变。
- 恒流方式 — 在整个运行过程中，柱子里的载气流量恒定。如果由于程序升温柱子的阻力改变，化学工作站将调节柱头压以保持流量恒定。这可以大大缩短运行，所以如果你不是在作程序变流进样的话，它是最好的操作方式。
- 梯度升压方式 — 在运行时根据所设定的程序增加柱头压。柱压力的曲线可以有三个梯度，每一个梯度含有一个按程序增加的速率和一个保持时间平台。

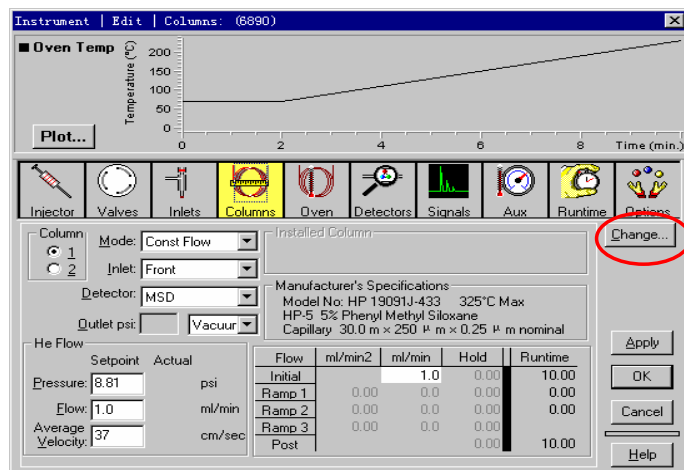
梯度流量方式 — 依照输入的程序在运行期间增加柱子中的流率，柱流量的曲线可以有三个梯度，每一个梯度含有一个按程序增加的速率和一个平台。

进样口：前或后

检测器：MSD

出口压力 (psi)：当柱子与质谱相连时，柱子末端连接真空，此时出口压力选择真空。

安装柱子



Agilent Technologies

Restricted

Slide 164

按下列步骤安装要用的柱子：

- 从 Columns 面板中击 Change 键。
 - 击 Install 键。
 - 从清单中选择这一柱子的目录。它的特性会显示出来。
(注意：如果清单中没有这一目录，按前面方法增加。)
- 击 OK 回到 Columns 对话框，击 Apply 把这一设置下载到 GC。

The screenshot displays two overlapping dialog boxes from the Agilent software interface. The primary dialog, titled "Change Column 1", contains instructions for managing a column inventory. It features an "Add..." button circled in red, which is used to add new columns to the inventory. Below it is an "Install..." button for offline sessions. The secondary dialog, titled "Assign New Column Inventory#", prompts the user to enter a unique inventory number for the new column, with "AB001" entered in the text field. The text "输入柱子编号, 点击OK" (Enter column number, click OK) is positioned to the right of the input field.

Change Column 1

This workstation maintains an inventory of the columns you use in your GC.

Add New Column To Inventory

Add... Click on this button to add a new column to your inventory. Each column that you use in this GC should be listed in the inventory.

"Install" Column For Use In Off-Line Session

Install... Click on this button when you want to "install" a column from your inventory for use in this off-line session.

OK Help

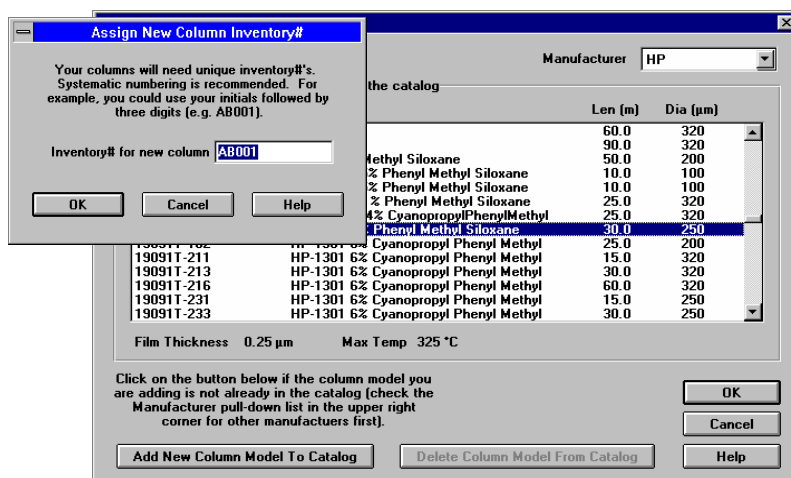
Assign New Column Inventory#

Your columns will need unique inventory# 输入柱子编号, 点击OK.
Systematic numbering is recommended. For example, you could use your initials followed by three digits (e.g. AB001).

Inventory# for new column AB001

OK Cancel Help

在目录中添加新柱子



- 从目录中选择柱子
- 在目录中增加柱子
- 从目录中删除柱子



Restricted

Slide 166

依照下列步骤在目录中添加新柱子：

- 如果目录中没有列出，返回到 Change Column 对话框（击 Cancel）
- 击 Add 键
- 在目录中为新柱子输入一个新的编号，或从所列清单的现有的目录中选择一个结尾含有数字的目录，然后用 Increment 键使原来数字加一即为新柱子的目录编号。化学工作站会自动显示出来
- 从清单栏选择它的厂商。（**注意：**如果选用的柱子型号不是 Agilent 的产品，首先应该在目录中增加这一项。增加的方法见下面的步骤）

从柱子型号清单中选择它的编号下列步骤列出如何添加厂商目录：

- 击 Add New Column Model To Catalog 键。
- 输入下列关于柱子的信息：

厂商

型号

说明

柱子类型

最高使用温度

长度（仅对毛细柱）

内径（仅对毛细柱）

液膜厚（仅对毛细柱）

.

更换柱子（添加新柱子于目录中）

Specifications for the new column from the catalog

Model Number	Description	Len (m)	Dia (µm)
19091M-311	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	15.0	320
19091M-313	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	30.0	320
19091M-316	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	60.0	320
19091M-331	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	15.0	250
19091M-333	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	30.0	250
19091M-336	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	60.0	250
19091M-411	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	15.0	320
19091M-413	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	30.0	320
19091M-416	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	60.0	320
19091M-431	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	15.0	250
19091M-433	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	30.0	250
19091M-436	HP-5 Trace Analysis 5% Phenyl Methyl	30.0	250
19091N-011	HP-INNOWax Polyethylene Glycol	15.0	320

Film Thickness: 0.25µm Max Temp: 325°C

Click on the button below if the column model you are adding is not already in the catalog (check the Manufacturer pull-down list in the upper right corner for other manufacturers first).

Buttons: OK, Cancel, Add New Column Model To Catalog

Secondary Dialog: Add New Column Model To Catalog

Column Specifications:

Manufacturer: [Agilent] Model Number: [] Description: []

Column Type: Capillary Packed Max Temperature: 260 °C

Capillary Column Dimensions: Length: 30.0 m Diameter: 250 µm Film Thickness: 25 µm

Buttons: OK, Cancel, Help

- 从目录中选择柱子
- 在目录中增加柱子
- 从目录中删除柱子

Agilent Technologies Restricted

Slide 167

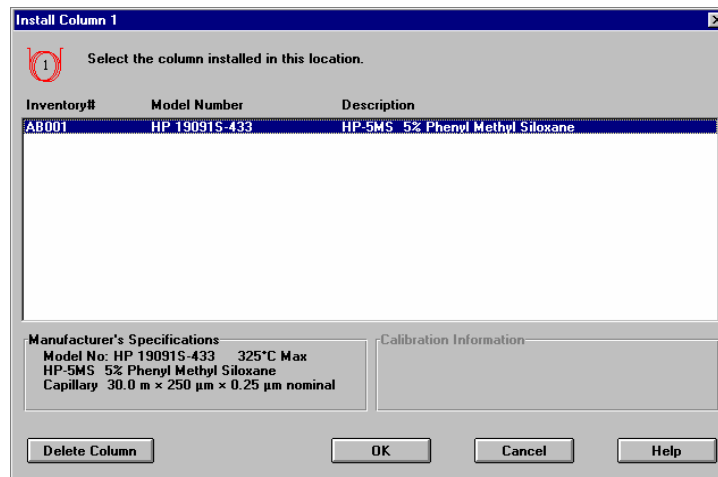
化学工作站存有一个关于柱子及其规格的目录供你使用。如果你安装了新柱子或者更换了柱子或需校正现在的柱长（比如切去末端之后），就应该及时修改目录。

如果你所要选用的柱子在目录里没有，击 **Add** 键；如果你要安装的柱子在目录里已经有了，击 **Install** 键；如果需要校正现有柱长，则击 **calibrate** 键。

击 **OK** 回到 **Add New Column to Inventory** 对话框，把新柱子加入目录。

注意：从目录中删除柱子型号时，将其选中并按 **Delete Column Model From Catalog** 键（Agilent 的型号不可以删除）。

柱安装



- 选择欲安装的柱子
- 从目录中删除柱子



Agilent Technologies

Restricted

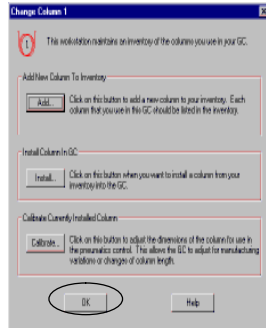
Slide 168

按下列步骤安装要用的柱子：

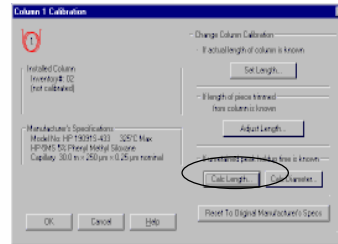
- 从 Columns 面板中击 Change 键。
 - 击 Install 键。
 - 从清单中选择这一柱子的目录。它的特性会显示出来。
 （**注意：**如果清单中没有这一目录，按前面方法增加。）
- 击 OK 回到 Columns 对话框，击 Apply 把这一设置下载到 GC。

校正柱长

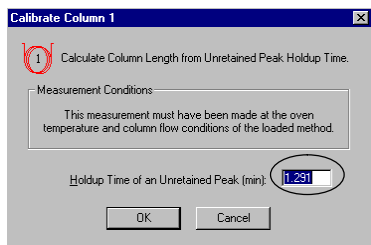
步骤1 首先用1微升空气进样，记录其保留时间。点击 change/calibrate



步骤2

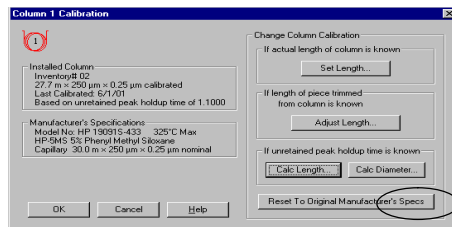


步骤3

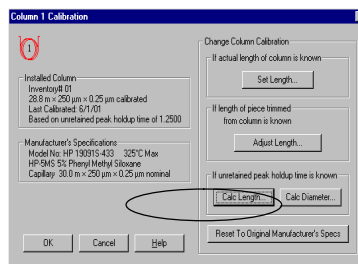


输入空气峰的真实保留时间

步骤4



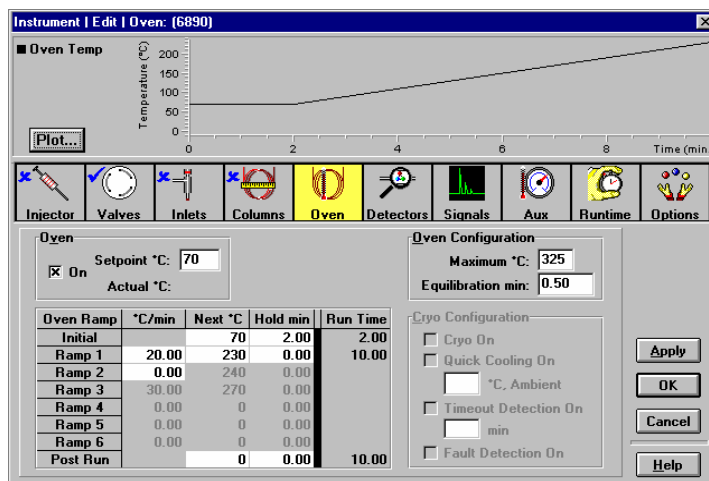
步骤5



Restricted

Slide 170

炉温



• 输入炉温设定值



Agilent Technologies

Restricted

Slide 171

在 OVEN 栏目下选中 on 的复选框。用 Setpoint 设置运行期间所需的炉温 (°C)，GC 传送的实际炉温以只读方式显示出来。

在整个运行过程中可以循序执行 6 个梯度的程序升温，设置炉温梯度方法如下：

- 输入初始温度和起始时间
- 设置最多 6 个温度梯度
- 设置 PostRun 炉温，目的是赶出柱子内残留的组分。在此时间内质谱不工作。

设置一个恒温程序方法如下：

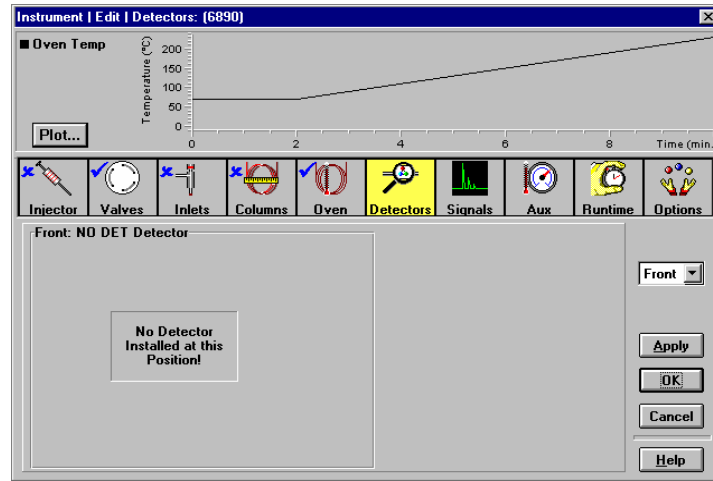
- 在 Next °C 栏中设定所要的炉温
- 在 Hold min 栏中输入需要保持的时间
- 当某一级 Ramp 设置为 0°C / 分钟，则炉温停止梯度。

Oven Configuration 设置最高炉温和平衡时间。

Cryo Configuration 炉温可低于环境温度下使用。最低炉温取决于所用的阀的类型。

这个面板也可以在 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 或者在 Instrument Control 窗口击活 Oven 图标进行编辑。

检测器



- 输入 GC 检测器温度设定值 (如果有GC检测器)



Restricted

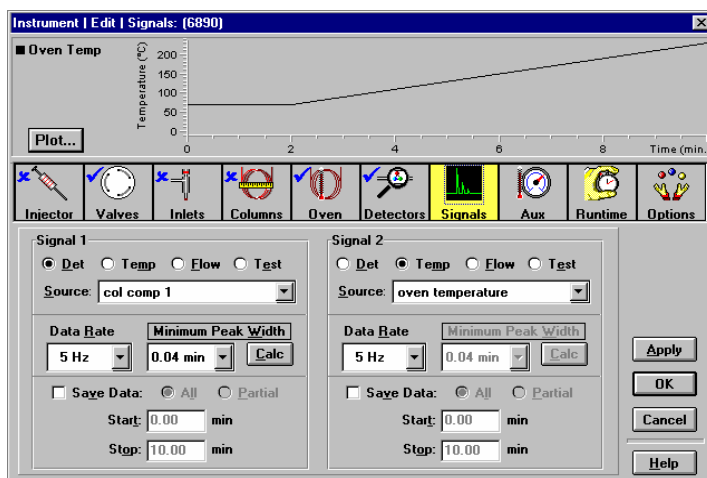
Slide 172

注意： 这一窗口一般不与质谱检测一起使用。

用检测器对话框控制 GC 上安装的检测器。

这个窗口也可以在 Instrument Control 窗口菜单条中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 编辑。

信号



- 保存 GC 检测器数据 (如果有GC检测器)
- 监控温度
- 监视流量或压力



Restricted

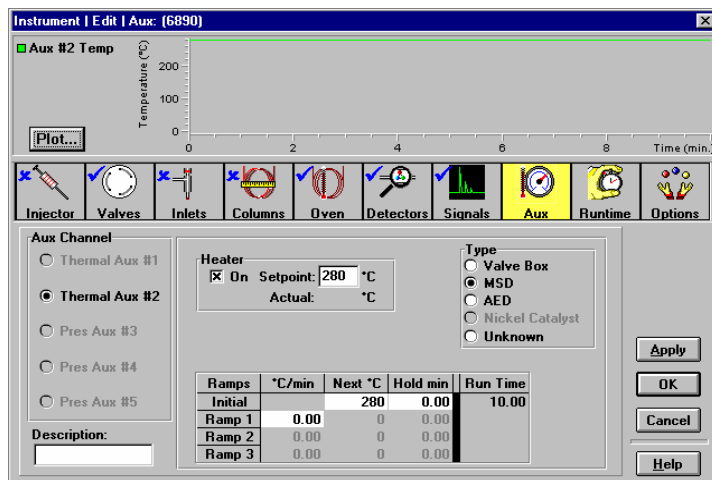
Slide 173

注意： 这一窗口一般不与质谱检测一起使用。如果只采集质谱数据，save data的复选框不要选择。须将save data处的√除掉。

GC信号是送到一个数据处理系统的模拟或数字输出。它可以是检测器的信号输出或者是温度、流量、压力传感器的输出。

这个窗口也可以在 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 编辑。

辅助部件



- 输入辅助部件 (MS接口) 温度
- 输入辅助部件压力



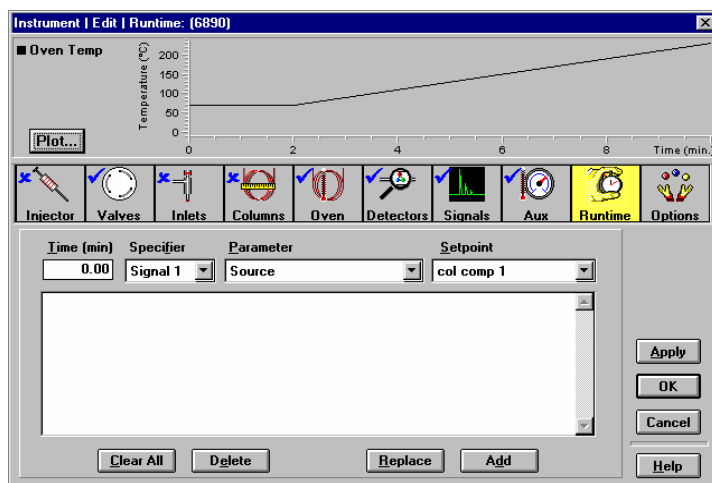
Agilent Technologies

Restricted

Slide 174

用 Aux 对话框配置两个热元件（一般其中一个是 MSD 传输线加热器）和三个压力辅助通道，如果需要，可以配置改变辅助通道的压力和温度程序。这个窗口也可以在 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 或在 Instrument Control 窗口击活 Aux icon 图标进行编辑。

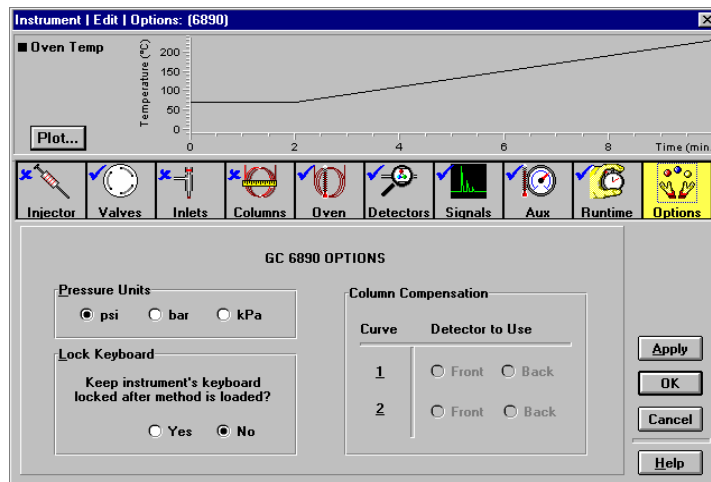
运行时间表



- 运行期间可自动运行25个时间表

用 Runtime 对话框在GC运行期间可给 25 个事件定时，使之自动发生。
这个窗口也可以在 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Edit Parameters... 编辑

选项



- 为方法定义压力单位
- 锁住 HP6890 键盘
- GC 检测器柱补偿 (如果有GC检测器)



Agilent Technologies

Restricted

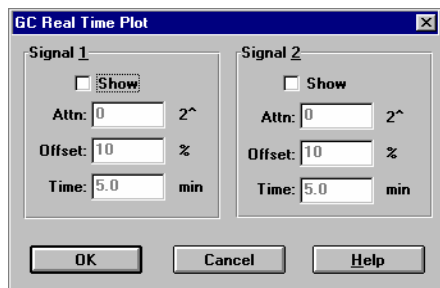
Slide 176

使用 Options 对话框选择:

- 在当前方法中要用的压力单位
- 在 Instrument 窗口运行期间是否要锁住从 GC 键盘设置参数
- 用于柱子补偿运行的检测器 (如果安装了的话)

这个窗口也可以通过从 Instrument Control 选择 Instrument / GC Edit Parameters... 进行编辑。

GC 实时绘图



- 从仪器控制面板监视信号时观察GC检测器保留时间（如果有GC检测器）



Agilent Technologies

Restricted

Slide 177

注意：这一窗口一般不与质谱检测一起使用。

GC 实时绘图是用来显示或取消来自 Instrument Control 窗口的实时信号监测。

Show: 如果想要在 Instrument Control 上显示信号的图形，则选中这一选项框，不想显示图形则不选它。

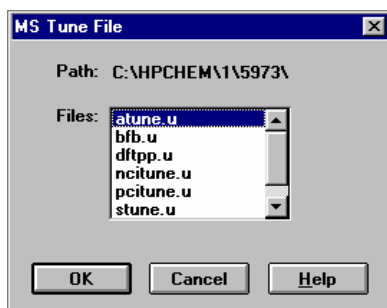
Attn: 在实时显示中欲显示满标的检测器信号范围，在实时显示运行过程中可以改变衰减的量程。

Offset: 从窗口的底部到绘图起点的距离，输为0% 表示在窗口底部；100% 则在窗口顶部。此值在运行中不能改变。

Time: 在运行过程中一次显示色谱耗去的时间（以分钟计）。此值在运行过程中不能改变。

这一窗口可以从 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / GC Plot... 编辑。

MS 调谐文件



- 选择用于MS采集的调谐文件

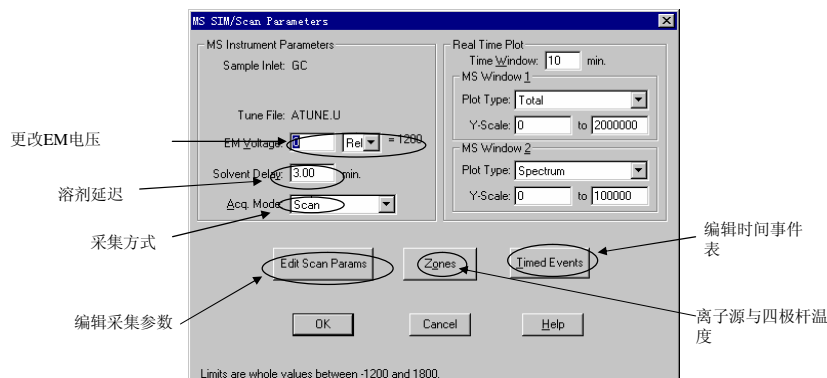
MS Tune File 选框用来从系统的调谐文件表中选择一个调谐文件。

调谐文件中包含有质谱参数，这些参数在进行数据采集时会用到。调谐文件名可以从当前方法读出，并且当一进入 **Instrument Control** 时，就自动调入。

如果事先已建立并保存有一个调谐文件用于特殊分析需要（但并未在当前方法中指定这个文件），那么在数据采集之前可以选择使用这个调谐文件。

这个窗口可以通过选择 **Instrument / MS Tune Parameters...** 或在 **Instrument Control** 窗口中单击MS图标并选择 **Select MS Tune File...** 进行编辑。

MS采集参数 (SCAN)



Restricted

Slide 179

MS SIM / Scan 参数对话框允许您设置质谱采集数据是用全扫描 (Scan) 或选择离子检测 (SIM) 方式。

全扫描方式监测在选择的整个质量范围内每 0.1 amu 质量单位的丰度。在正常的全扫描方式中，从数据平均产生的峰记入硬盘中。

EM（电子倍增器）电压决定加在电子倍增器上的电压和质谱的响应。电压值越高，响应（信号和噪音）越大。EM 的电压可以设置为相对于当前调谐文件中给出的相对值 (Rel)，也可以是绝对值 (Abs)。当设置为 Rel 时，调谐文件中的倍增器电压就按在这里输入的值调整，当输入是 Abs 时，这个值即为使用的实际值。

溶剂延迟指从分析开始到打开质谱的时间（分钟）。直到溶剂峰从柱子中出来并通过质谱 MS 后才能打开质谱。

在 Time Window 中输入时间（分钟）。这就设置了实时绘制图形的 X 轴的范围。如果总运行时间超过最大范围，图形就按设定的值显示一段，然后再滚动 20% 显示下一段。这样依次进行到运行结束。如果你想一次看到整个运行，此处就需输入与所选样品的运行时间一致的值（包括溶剂延迟时间）。MS 实时绘制图形是获得数据后在 Instrument Control 面板上的窗口内显示的一两个离子色谱（丰度随时间变化）。在全扫描模式下，可以显示所有离子的总丰度 (Total)，也可以显示特定质量范围内的离子的总丰度 (Extrated Ion)。当选择 Extrated Ion 时，Edit Scan Parameters – Plotting 窗口的质量范围区会激活，你可以在这儿设置范围。

MS采集参数（续）



Agilent Technologies

Restricted

Slide 180

这个面板可以通过从 Instrument Control 窗口中选择 Instrument / MS SIM / Scan... 或单击 MS 图标再选择 Edit MS SIM / Scan /Raw Scan 进行编辑。

对于Fast Scan选项：其它参数都没有改变，只是将采集质量数的Step size（步长）从0.1amu 变为 0.2amu

以下功能只在D. 02. 00的版本中才可实现

Raw Scan(原始扫描)：其它的参数和Scan全扫描相同。只是没有质量过滤（Threshold）

Scan和SIM同时采集：要实现这一功能。需要我们同时编辑Scan和SIM的参数，保存于同一方法中。

MS采集参数（时间和扫描范围）

扫描范围

阈值与采样点数

Group	Start Time (minutes)	Start at Mass... (amu)	End at Mass... (amu)
Scan Group 1 <input checked="" type="checkbox"/>	3.00	50.0	550.0
Scan Group 2 <input type="checkbox"/>			
Scan Group 3 <input type="checkbox"/>			

Group	Start Time	Low Mass	High Mass	Threshold	Samples	Scans/Sec	Plt
1	3.00	50.00	550.00	150	2	2.94	

Low to High mass range must be in ascending order from 1.6 - 800.0.

Close 帮助

Agilent Technologies

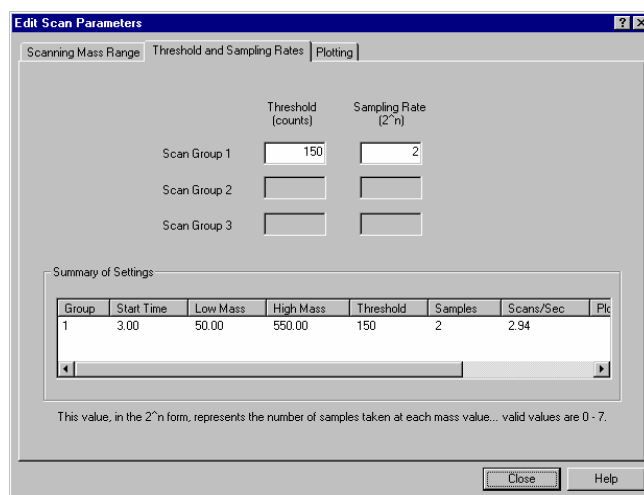
Restricted

Slide 181

开始时间：是指激活扫描参数的时间（以运行开始后 X 分钟计），扫描参数由表中每行输入条目来定义。一次运行过程中最多可有三个扫描范围可以进行激活。第一组总是始于溶剂延迟的末尾。

质量范围：输入高和低质量来确定 MS 扫描的范围。范围越大，每秒扫描数越低。

MS 扫描参数（阈值和取样率）



- 为每一组定义阈值和取样率



Agilent Technologies

Restricted

Slide 182

Threshold（阈值）：只有丰度等于或高于此值的离子会保留在每次扫描的质谱中。

Sampling rate（取样率）：此处输入的值用于计算进行到下一质量前，记录各质量丰度的次数。对于大多数分析来说，2 这个值都是适用的。由此得到的结果在 **Sampling** 项中显示出来，是按 2 的 N 次方计算结果范围是 0-7 的数，但不推荐用 0。

Scans / sec（扫描数 / 秒）：是由输入的质量范围和采样频率计算出来的一个近似值。它不考虑处理时间程控事件所需的时间。

MS 扫描参数 (绘图)

Group	Start Time	Low Mass	High Mass	Threshold	Samples	Scans/Sec	Plt
1	3.00	50.00	550.00	150	2	2.94	

Range must be in ascending order from 1.6 - 800.0.

- 定义要绘图的量和范围
- 激活由 MS SIM/Scan 参数面板的“实时绘图”控制的区域



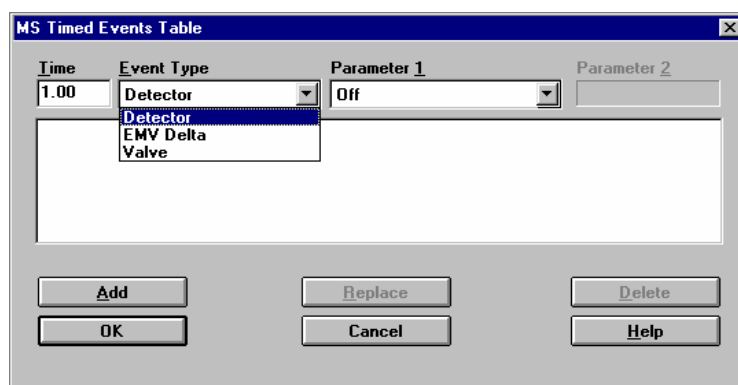
Agilent Technologies

Restricted

Slide 183

输入要实时绘图的离子质量范围。这些字段只在 MS 扫描参数对话框的实时绘图参数部分选取了 **Extracted Ion** 或 **spectrum** 绘图类型时才处于激活状态。

定时事件



- 检测器 on/off 时间程序
- 倍增电压随时间变化程序
- 阀时间程序



Agilent Technologies

Restricted

Slide 184

定时事件 (Timed Events) 是指一系列事件在采集数据时将会于事先设定好的时刻发生。在采集数据期间以下质谱的部件可以控制：

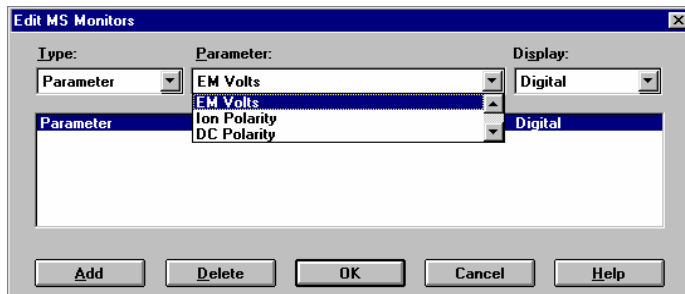
- 检测器（所有质谱电压的开关）
- EMV Delta（增加或减少倍增器电压）
- 阀（包括校正气阀和两个辅助输出）

要使用时间事件表，按下列步骤进行：

- 1) 在采集开始后，在表的上部事件项下面输入时间（以分计）。
- 2) 换到下一项从表中选择一个事件类型。
- 3) 移到 Parameter 1 框从显示的列表中选择一项。如果选中EMV Delta事件，输入与调谐文件不相同的新的电压值。调谐文件的设置显示在 MS SIM / Scan Parameters Panel。
- 4) 移到Parameter 2 框，如果它是激活的，选择其中一个选项。
- 5) 击 Add 键，此文件显示在表中。

当添加完所有想要的事件后，击 OK。

MS 监控



- 用于监视 MS 源压力, 阀 和 MS 温度范围.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 185

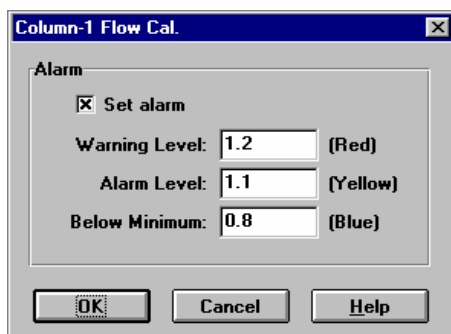
Edit MS Monitors 窗口（如图）不能自动显示为 Edit Entire Method 的一个部分。它可以通过选择 Instrument / MS Monitors... 或击 MS 图标进行编辑。它是用来监测离子源参数、阀状态或离子源温度的。

欲使用 MS Monitors Table ， 按以下步骤进行：

- 1) 从 Type 栏目中选择参数、阀或区域。
- 2) 移至下一参数项，从表中选择一个参数。
- 3) 移至下一项，并选择 Digital（数字）或 Analog（模拟）输出。
- 4) 击 Add 键，事件将显示在表中。
- 5) 当输完所有要输入的内容后，击 OK。

当进行任何改变之后，不要忘记保存方法！！

监控警告器



- 适用于远距离控制



Agilent Technologies

Restricted

Slide 186

可以设置一个颜色代码报警信号给每一个显示在 Instrument Control 上的 GC 和MS 监测器，使您可以远距离查看这些监测器的工作状态。在操作范围内的值是绿色的。

要对某一监测器进行报警信号设置单击 Monitor，对话框将提示以下信息：

- 危险级（红）
- 报警级（黄）
- 低于极限（蓝）

可以对所选择的数值设置不同报警级别。确认选择 Set Alarm 复选框。然后击 OK。

如果指定了一个模拟监测器，系统将提示您选择欲显示的最大和最小值。在进行更改之后不要忘记保存方法！！

采集数据

• 选择 Method/Run

• 点击样品瓶图标

The image shows two side-by-side screenshots of software dialog boxes. The left dialog box is titled 'Start Run' and contains fields for 'Data File Name' (E:\MSDCHEM\1\DATA\1000001.D), 'Disk Space' (329,121,792 bytes free on drive E:), 'Operator Name' (King Tutankhamen), 'Vial' (1), 'Sample Name' (Agilent check-out sample), and 'Misc Info'. It also has a table for 'Expected Barcode', 'Sample Amt', and 'Multiplier' with values 0. and 1. Below this is a section for 'Method Sections To Run' with checkboxes for 'Pre-Run Macro/Cmd', 'Data Acquisition', 'Data Analysis', and 'Post-Run Macro/Cmd'. The right dialog box is titled 'Acquisition - Sample Information' and contains fields for 'Data File Path' (E:\MSDCHEM\1\DATA\), 'Operator Name' (King Tutankhamen), 'Vial Number' (1), 'Data File Name' (1000001.D), 'Sample Name' (Sample A), and 'Misc Info' (Agilent check-out sample). Both dialog boxes have 'Start Run', 'OK', 'Cancel', and 'Help' buttons.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 187

左边的对话框是从Top 或Instrument Control 中选择Method / Run... 编辑的。而More键使您扩展这个对话窗口（如图）。

右图中的对话框是在 Instrument Control 窗口中击样品瓶 (sample vial) 图标进行编辑。注意，它是采集窗口的简化形式。

Data File Name: （必要）如果在方法中包括数据采集，则这个文件是用来存入采集的数据；如果方法不包括采集，那么这就是以前采集的数据文件，而现在要进行数据分析的。键入一个“?”，列出数据文件。

注意：在数据文件名中非法的字符包括：

.,;:\=" [] | （空格键符）

Vial: （必要）样品瓶的位置。如果安装了ALS 托盘（自动进样），输入1-100中的一个数；如果没有安装托盘，输入1-3的数，以确定样品在进样塔架上的位置。手动进样输入1。

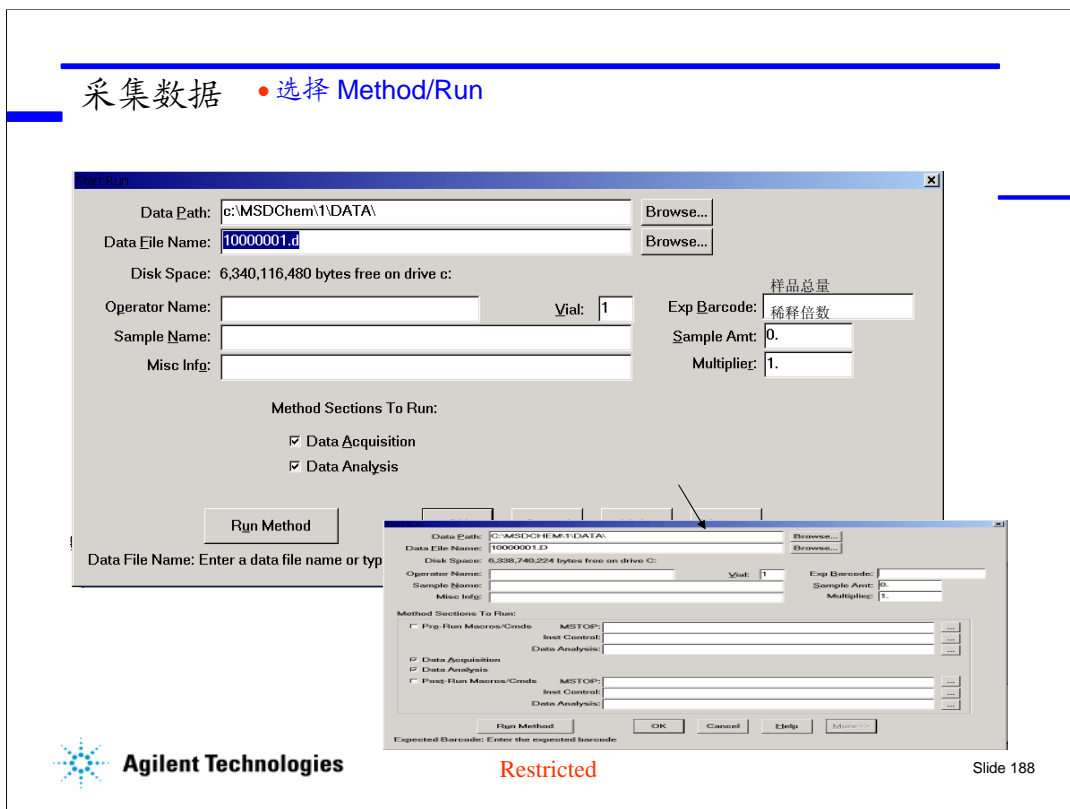
Operator Name: （选项）存入数据文件开头。

Sample Name: （选项）存入数据文件开头。

Misc Info: （选项）存入数据文件开头。

Expected Barcode: （选项）用于和样品上的条形码进行比较（如果有条形码的话）。

采集数据 • 选择 Method/Run



图中上部的对话框是从 Instrument Control 中选择 Method / Run... 编辑的。而 More 键使您扩展这个对话框（如图）。

Method Sections to Run: 选择在这一次分析中要运行的部分方法。当这个对话框首次出现时，选中的即当前方法中指定的这些部分。任何更改都是方法的一部分（在内存中），如果您让其成为硬盘中方法的一部分，必须保存这一方法。

Pre-Run Macro / Cmd 和 Post-Run Macro / Cmd: （选项）Post-Run 对于要把结果传送到第三者的软件是非常有用的。Pre-Run 可用于自动调谐。

一旦开始运行，可以看到一个实时显示窗口。实时显示包括一个或两个质量色谱图，这些质量是在 Scan 或 SIM 采集对话框中设定的。在 Scan 方式下，窗口 1 可以是总离子流色谱图 (TIC) 或质量色谱图 (EIC)。窗口 2 可以是质谱图 或不显示任何图（无）。在 SIM 方式，窗口 1 可以是 TIC 或单个离子，窗口 2 可以是单个离子或不显示任何图。

图形从溶剂延时后开始并在事件窗口结束的 20% 处滚动，图的最后 1000 个点保留用于重新绘图。

注意，实时图形是在 Instrument Control 窗口中执行的，因此图形可以使用 Window 菜单，可以迭放或平铺（垂直或水平方向）。

选择离子检测的原则

讨论主题:

- 选择离子检测 (SIM) 与扫描的区别
- SIM 采集参数如何影响数据
- SIM 方式如何进行数据采集



Agilent Technologies

Restricted

Slide 189

选择离子检测

SIM是什么?

只监视所选择信息的质荷比

它如何做?

控制质量分析器, 仅仅对感兴趣的质量进行分析

为什么做?

提高灵敏度

改善峰形

改善精确度

应用

痕量分析

复杂基质

常规定量



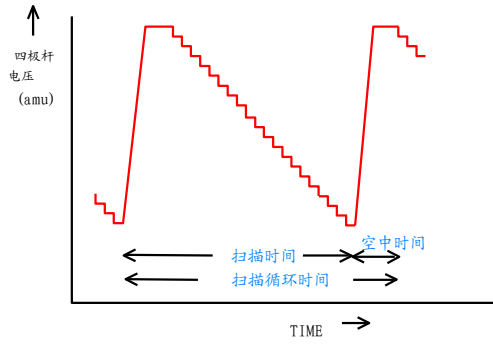
Agilent Technologies

Restricted

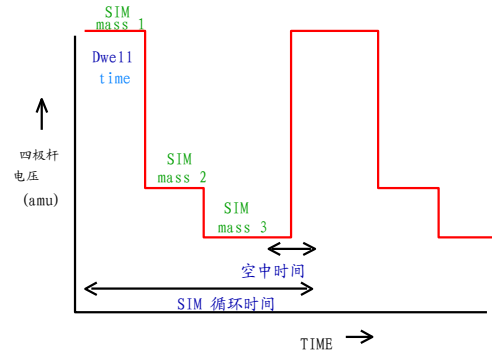
Slide 190

SIM 与SCAN比较

扫描数据采集



SIM 数据采集



Agilent Technologies

Restricted

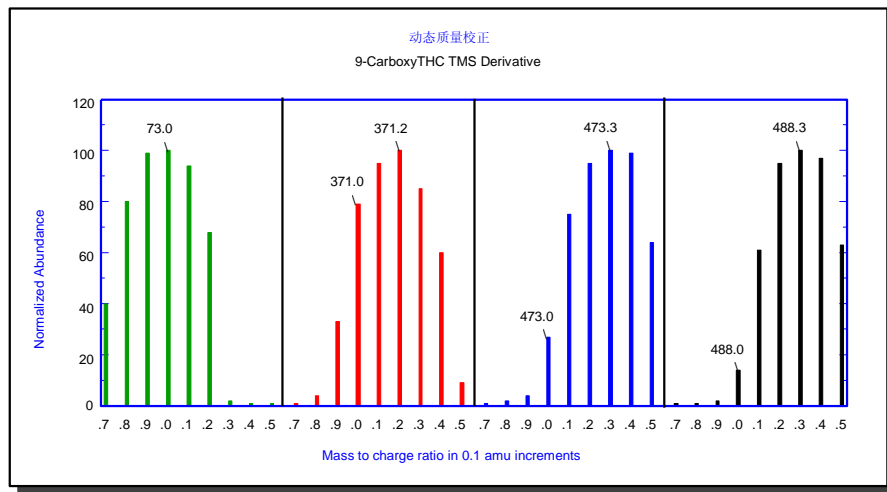
Slide 191

设置 SIM 采集

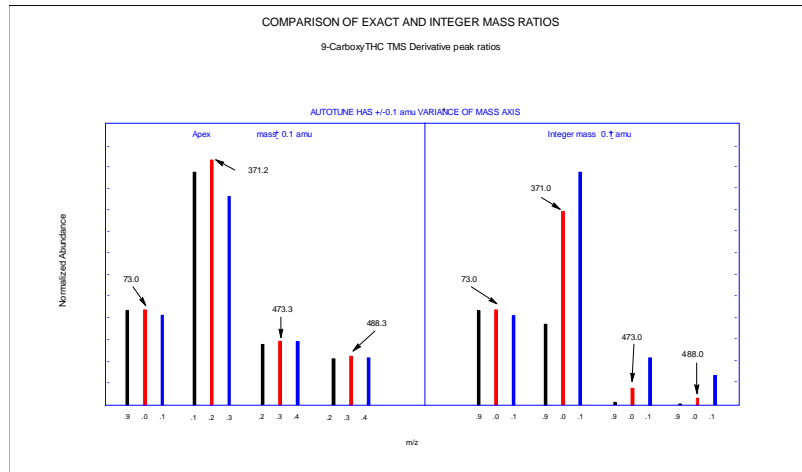
- 选择:
 - 离子/组数目
 - 每个离子驻留时间 以便获得良好的数据采集所需的循环/峰数目
- 目标: 每个峰通过 15-25 次循环
- 每个离子驻留时间相同
- 运用时间规划 (SIM Groups) 使 采集/循环离子数目最少



动态质量校正



选择精确质量和整数质量对照



在左图的三种可能性中选择最大丰度质量，不会导致来源于调谐与调谐之间不正确比率的错误负峰

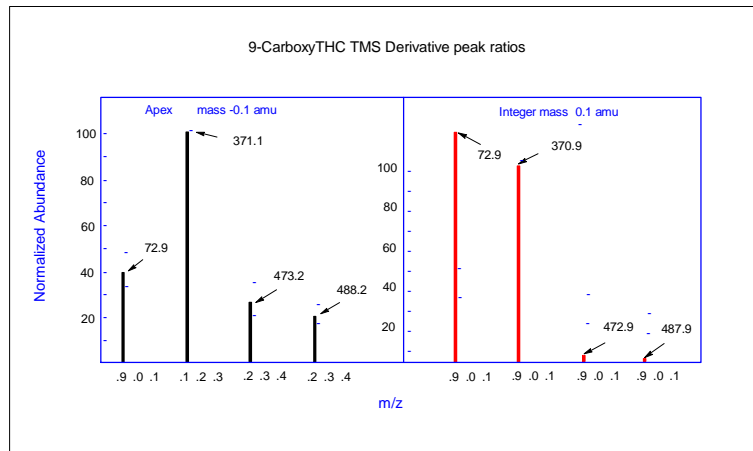


Agilent Technologies

Restricted

Slide 194

9-羧基 THC TMS 衍生物峰比率



如果自动调谐质量轴为 -0.1 amu 离子比率将如何? 左图为精确质量, 右图为整数质量

二者化合物相同但测定结果不同



Agilent Technologies

Restricted

Slide 195

选择 SIM 离子

- ☞可以监视 30 离子/组, 50 组/采集
- ☞使用最小数目的 离子/组 以获得最大灵敏度和精度
- ☞选择最有特征的离子
 - 高质量
 - 丰度
 - 化合物特有的
- ☞可以选择化合物的特征离子以达到分类目的



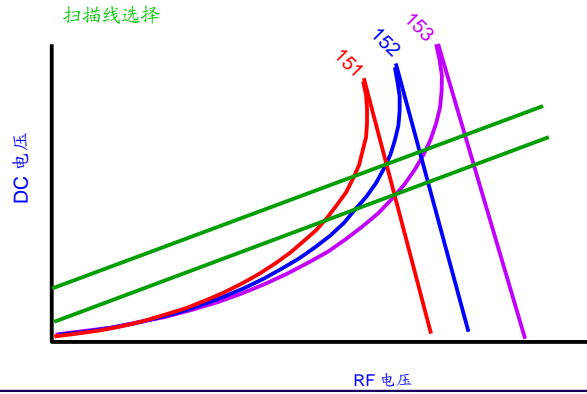
Agilent Technologies

Restricted

Slide 196

低或高质量分辨

高 -- 维持质量峰宽为 0.6 amu
 低 (默认值) -- 质量峰宽增大到 0.9 amu



选择 "LOW" 可增加灵敏度
 低分辨方式不适合于质量差别 < 3 amu 的化合物测定 (如: 同位素标记内标)

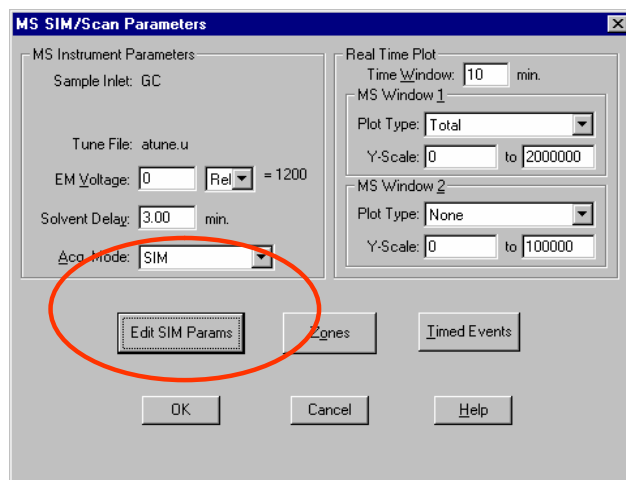


Agilent Technologies

Restricted

Slide 197

质谱 SIM 方式



- 选择 SIM 采集方式
- 编辑 SIM 参数



Agilent Technologies

Restricted

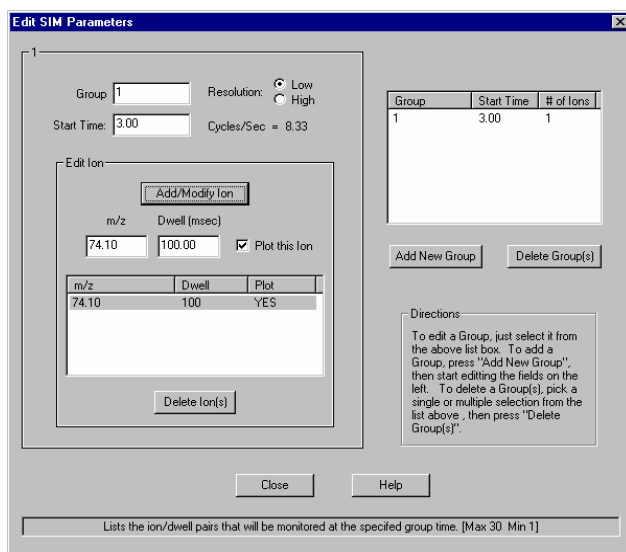
Slide 198

SIM 方式只检测指定离子。

MS SIM 参数允许您最多定义 50 组、每组最多 30 个离子。

这个面板可以通过从仪器控制视图菜单栏中选择 Instrument / MS SIM / Scan... 或单击仪器控制视图的 MS 图标再选择 Edit MS SIM / Scan... 来编辑。

SIM 方式 (参数)



- 添加或删除组
- 添加, 修改或删除每组标记



Agilent Technologies

Restricted

Slide 199

在窗口左边的表中通过起始时间和组的代码 (group ID) 定义SIM的每一组。第一组的开始时间必须和溶剂延迟时间一致。以下各组开始的时间即为上一组结束的时间。

停留时间 (dwell time) 和分辨率参数适用于组里的每一个离子。在 Dwell 列中输入的时间是消耗在选择离子的采样时间。它的缺省值是100 毫秒。它适用于在一般毛细管 GC 峰中选择2-3个离子的情况。如果多于3个离子, 使用短一点的时间 (如 30 或 50 毫秒), 但要确信应有足够的定义一个色谱峰。如果输入的时间超过规定范围 (10-9999 ms), 这个值将改变到一个较接近的极限。

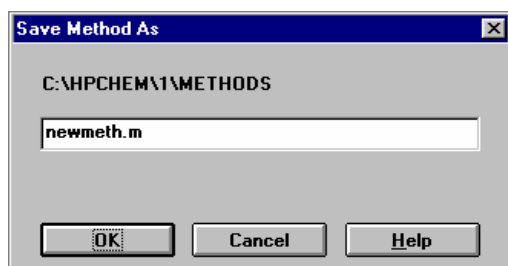
分辨率 (Resolution) 在调谐文件中高分辨率意味着质量峰宽为 0.6 amu, 低分辨率意味着峰宽为 0.7-0.9 amu。峰宽增加, 灵敏度增加, 但损失专一性 (特征性)。

当前组中要检测的离子数目显示在右边的表中。每一组选择两个离子实时显示。欲显示两个离子必须在Window 2 中的 Plot Type 中选择欲显示的信号。如果不选择, 那么将显示该组中的第一个离子。

Delete Group 键用来删除一个 SIM 组及其中的离子。Delete Ion 键则从一个组中删除离子。

如果为scan方式采集的数据建立一个定量数据库, 则可以利用化学工作站中提供的自动设置SIM工具方便地编辑SIM采集参数。请参看定量部分。注意自动SIM参数需要进行检查, 例如dwell, resolution等等, 对于不适当处加以修改。

保存方法



• 输入新方法名称

SIM/Scan同步采集

- 一次进样，同时采集SIM和Scan的数据：
 - SIM 数据用于目标化合物的定量
 - Scan 数据用于未知化合物的谱库检索
 - SIM and Scan 的数据保存在相同的数据文件夹中（data.ms和datasim.ms）
- 可以使用 AutoSIM 的指令自动将全扫描的方法转换为SIM的方法
 - SIM 组和离子会被自动选择
 - 不需要手动建立



Agilent Technologies

Restricted

Slide 201

第七章 定性分析



Agilent Technologies

Restricted

Slide 202

定性分析

本章将学到:

- 数据分析主菜单的特征
- 数据浏览工具
- 熟练处理数据的性能
- 积分参数
- 利用反检索 (PBM) 进行定性分析
- 自动谱库检索及报告
- 参数恢复
- 如何自建库



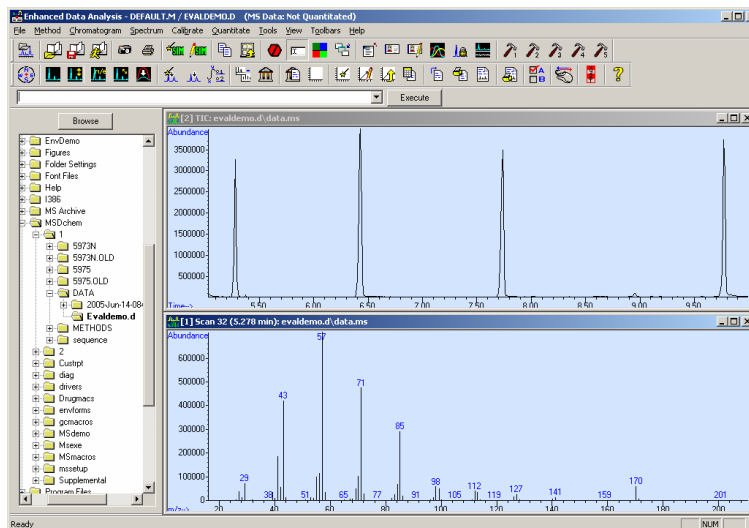
Agilent Technologies

Restricted

Slide 203

数据分析窗口

调用数据
放大缩小图
获得质谱图
背景扣除
峰纯度
谱库检索



Agilent Technologies

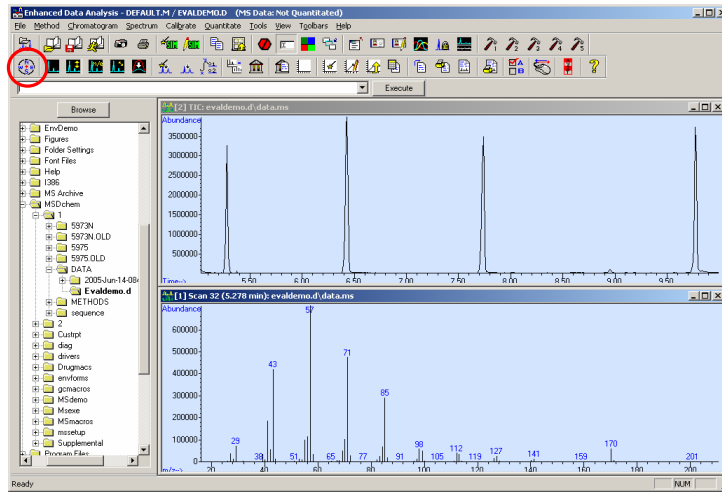
Restricted

Slide 204

可以通过桌面上的数据分析快捷键进入，也可以从Instrument/view/data analysis offline进入。除下拉菜单外，很多常用功能也可以通过点击工具条中的小图标实现。当光标指向某个小图标时，会即时显示该图标的功能。

工具条下面的白色横条是命令行，可以在其中输入宏指令然后点击execute运行。工具条中的绿色六边形等于execute.或者可以通过键盘点击enter键运行。工具条中的有I字样的小白色窗口可以控制是否显示命令行。

导航键



- 快速浏览文件夹
- 可关闭，提供较多的界面空间



Agilent Technologies

Restricted

Slide 205

数据分析中鼠标的功能及按相对丰度显示质谱图

鼠标操作	在色谱数据中的作用	在质谱数据中的作用
双击右键	给出色谱图上被选择的扫描处的质谱图	做谱库检索
拖右键	所选范围内的平均质谱	-----
拖左键	放大	放大
双击左键	缩小	缩小
两键同时击	加注释	加注释



Agilent Technologies

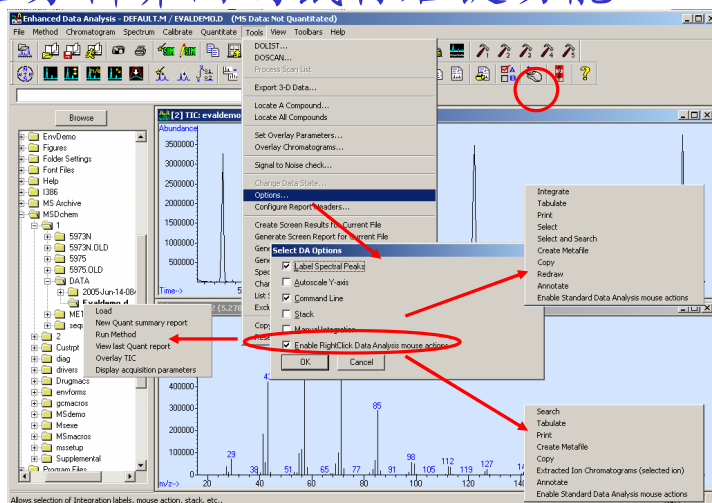
Restricted

Slide 206

按相对丰度显示质谱图

- 选用命令行tools/option/command line
 - 输入normal 100
 - 按enter键(或execute)
 - 从spectrum/tabulate可列出相对丰度表
 - 继续键入draw
 - 按enter键(或execute)即可得到按相对丰度显示质谱图
- 这些命令仅仅对当前谱图有效。

数据分析界面的鼠标右键功能



- 可以通过点击工具栏快捷键，切换是否启动右键功能
- 右键在导航界面，总离子流图和质谱图的内容不同



Agilent Technologies

Restricted

Slide 207

当点击工具栏中的鼠标左右键，就可以激活或取消鼠标的右键功能

在导航界面：右键可用的功能

调用数据、产生定量报告（需要有校正表）、运行方法（数据分析部分）、浏览上次定量报告、显示数据采集参数

在TIC界面：右键可用的功能

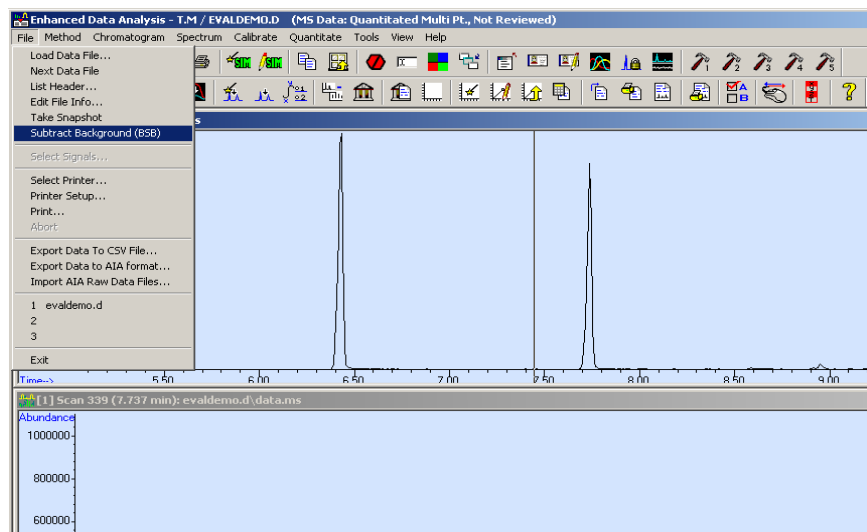
积分、列表、打印、选取质谱图、选取质谱图并谱库检索、产生WMF格式文件、复制、恢复TIC状态、加注释、取消右键功能

注：WMF：windows media format

在质谱界面：右键可用的功能

谱库检索、列表、打印、产生WMF格式文件、提取离子色谱、加注释、取消右键功能

本底扣除



Agilent Technologies

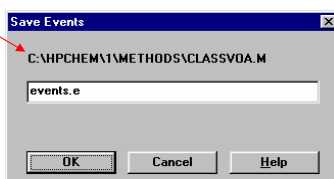
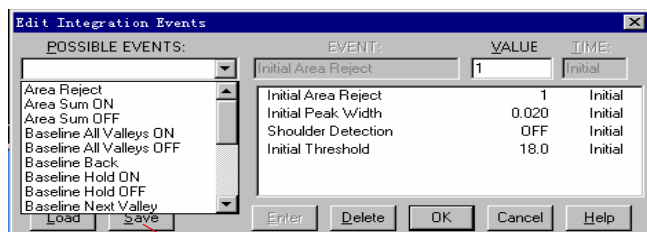
Restricted

Slide 208

首先在本底处双击鼠标右键，得到一张质谱图。点击File/Subtract Background (BSB)。总离子流中每一张谱图都减掉这一张谱图。得到的新谱图带有 (BSB1) 标记。新的谱图保存在 data/BSB 文件夹中。如果重复扣减，仅仅保存最后一次。

注意被扣减的谱图中如果含有某些有用的峰，它将会被当做本底扣减掉，造成某些谱图检索质量下降。

化学工作站积分参数



- 用于设置化学工作站 积分参数
- 用于保存当前化学工作站 积分参数
- 用于加载, 修复, 保存化学工作站 积分 参数



Agilent Technologies

Restricted

Slide 209

右边的参数中包含初始峰宽、初始峰面积、肩峰检测和阈值。Initial threshold 确定积分器的初始灵敏度。阈值每增加1, 灵敏度就降低一半。缺省值为18, 但这个值通常太高。

左侧的参数可以按时间段个别处理色谱峰。请参看该窗口中的HELP。

化学工作站积分文件名为 *.e 该文件保存在当前的方法中。

积分结果报告和面积百分比报告中关于峰形的描述: 请参考以下几张片子或参看HELP中积分事件(Possible Events)。

开始的两个字符表示在峰的起止点基线的构成:

B = 色谱基线

P = 基线贯穿

V = 峰谷垂直线

第三个字符表示峰积分的状态:

空白 = 正常

A = 异常中止、失真、过度、不足

第四个字符给出峰类型:

+ = 面积求和的峰

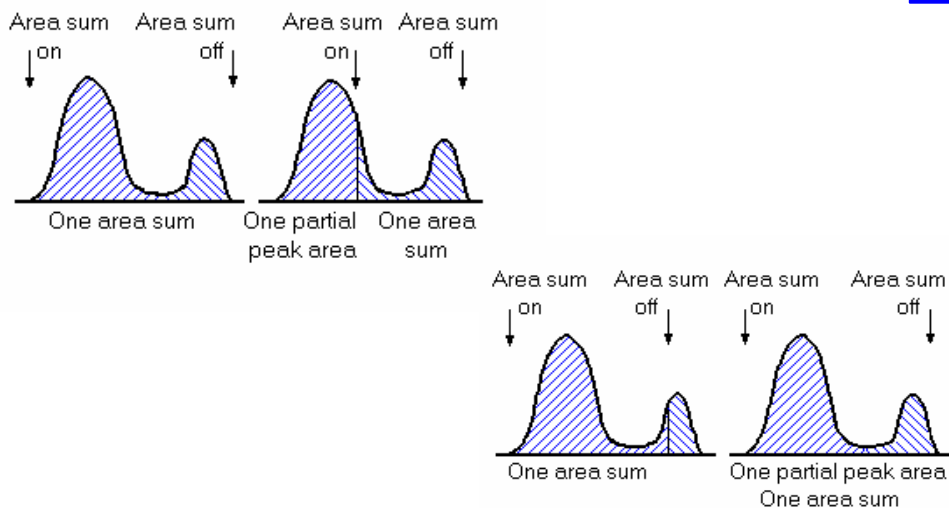
- = 负峰

S = 溶剂峰

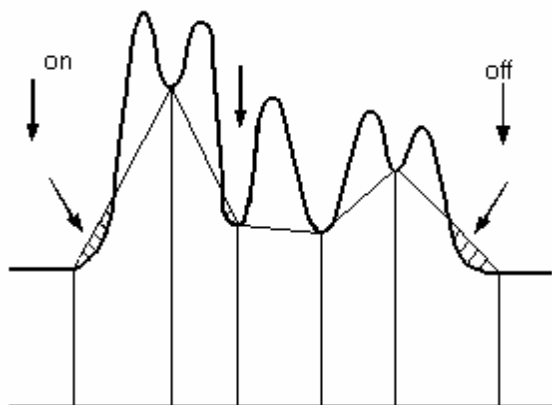
T = 切线斜滑峰

空白 = 正常峰

积分事件表：面积加和 开启/关闭



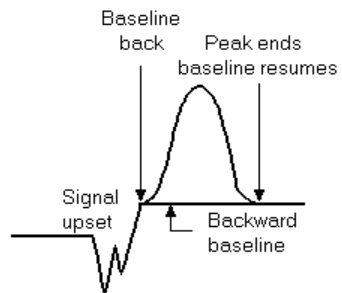
积分事件表：基线划至所有峰谷开启/关闭



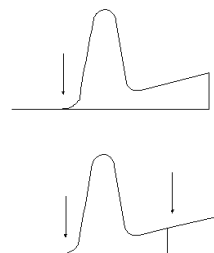
Baseline Back & Baseline hold

积分事件表：基线后置、维持开启/关闭

基线后置Baseline Back

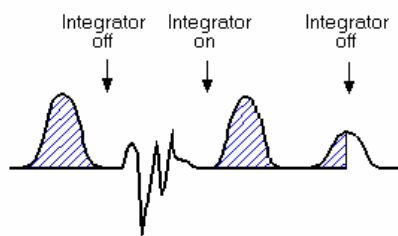


基线维持Baseline hold

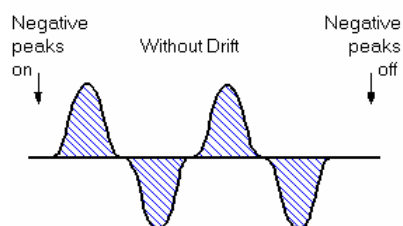


积分事件表：积分器与负峰检测开启/关闭

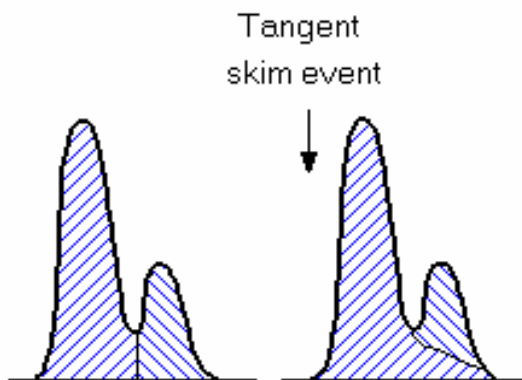
积分器 关闭/开启



负峰检测开启/关闭



积分事件表：切线撤去开启/关闭



RTE 积分参数

基线位置。分离相邻两峰的最少扫描次数

峰起点与终点丰度差与峰高相比

最小峰面积

峰位置 (顶点或峰重心)

最多峰数目

基线落下或切线

- 用于设置 RTE 积分参数
- 用于保存当前 RTE 积分参数
- 用于加载, 修复, 保存 RTE 积分参数

RTE积分文件扩展名为 .P

Agilent Technologies Restricted Slide 215

关于RTE积分的说明

Data point sampling: 采样点数 默认值为1。即每个点都用, 选择2则每隔一点取一个点, 选择3每隔2点取一个点等等, 其范围从1-9, 负值是不允许的。对毛细管色谱柱在扫描方式 (Scan) 采集的数据通常采样点数设为1, 在SIM采集的数据或噪音大的数据 (无论如何积分器都显示是分叉的峰) 可以设为2或3。扫描方式采集选1; SIM方式可以选2或3

smoothing: 默认值为不选, 即不做平滑处理

detection filtering: 用来改善色谱噪音

start threshold: 默认值为0.2, 很少改变

stop threshold: 用于改善拖尾峰的积分情况, 阈值越大, 拖尾峰的面积越大

baseline reset(#points): 是分开两个相邻色谱峰的最小扫描数。如果相邻两个峰之间的扫描数小于该值, 划出的基线会低于峰起点或终点

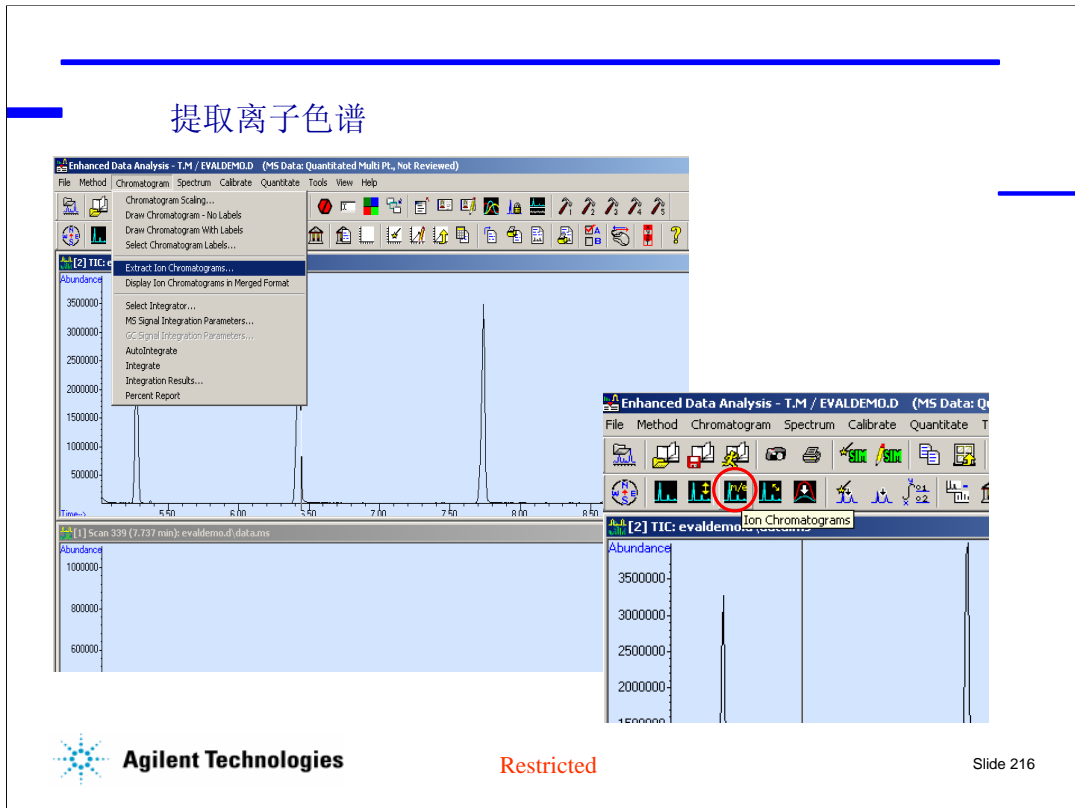
if leading or trailing edge<和**baseline preference**一起用来确定以切线或陡线方式进行面积积分。例如: 前者选择20%; 后者选择切线方式, 其余陡线方式, 则总离子流中峰起点与终点丰度差值小于峰高20%者用切线方式积分; 其余的峰按陡线方式积分。

Minimum peak area: 面积阈值。对目标化合物分析, 一般最好选择面积计数 (Area counts) 而不选择最大峰面积百分数 (% of largest peak)。当目标化合物不存在时, 系统会去积分噪音峰, 因而出现“假阳性”。

Peak location: 选择定量报告中保留时间在峰尖或峰重心位置

RTE积分的文件名为*.P保存在当前方法中。

提取离子色谱



在chromatogram/extract ion chromatogram 或点击图标均可。通过提取离子色谱可以判别色谱峰的纯度，也可以查找目标化合物。

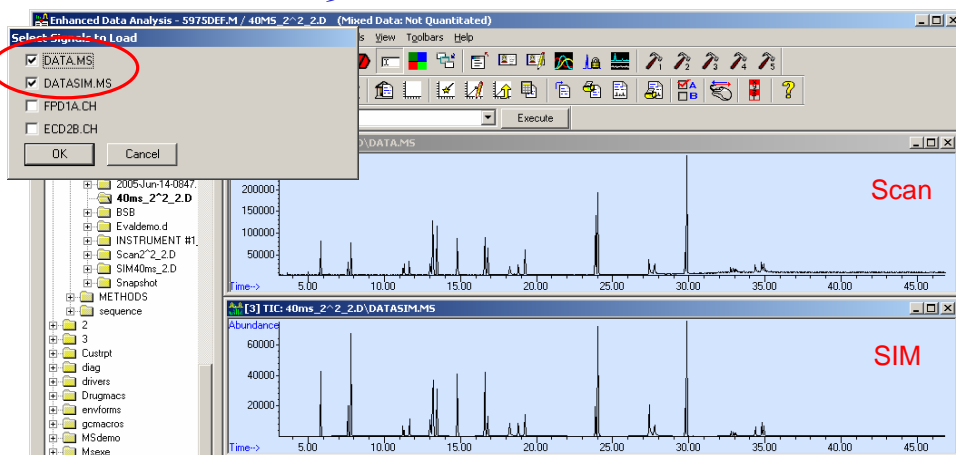
The screenshot displays the Agilent Enhanced Data Analysis software interface. The main window is titled 'Enhanced Data Analysis - T.M / EVALDEMO.D (MS Data: Quantitated Multi Pt., Not Reviewed)'. A dialog box titled 'Extracted Ion Chromatograms' is open, showing a table of ions to be extracted. The table has columns for 'Ions' and 'Time Range'. The 'Time Range' is set from 5.030 to 9.997 minutes. The 'Ions' column contains the following entries:

Ions	Time Range
1: 188	5.030 to 9.997
2: 189	5.030 to 9.997
3:	5.030 to 9.997
4:	5.030 to 9.997
5:	5.030 to 9.997
6:	5.030 to 9.997

The dialog box also includes a 'Use m/z range from' field set to 0.30 and 'OK' and 'Cancel' buttons. Below the dialog box, two chromatogram windows are visible. The top window is titled 'Window #2' and shows a chromatogram with a single sharp peak at approximately 7.737 minutes. The y-axis is labeled 'Abundance' and ranges from 0 to 1,000,000. The x-axis is labeled 'Time-->' and ranges from 5.50 to 8.50 minutes. The bottom window shows a similar chromatogram with a smaller peak at the same retention time. The Agilent Technologies logo is visible in the bottom left corner, and the word 'Restricted' is in the bottom center. The slide number 'Slide 217' is in the bottom right corner.

从质谱图上挑选几个质量数输入图中显示的表，查看它们的保留时间是否重合即可判断色谱峰纯度。每次最多可以提取6个离子。欲查找目标化合物，可以在表中输入该化合物的特征离子。

SIM/Scan 同步数据



- 可以选择要调用的数据
- 通常都是同时显示。如图所示



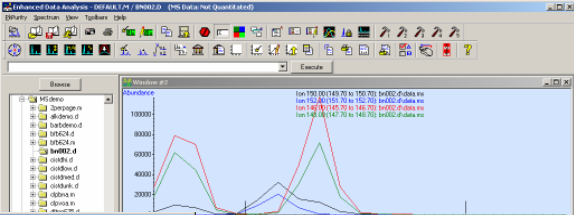
Agilent Technologies

Restricted

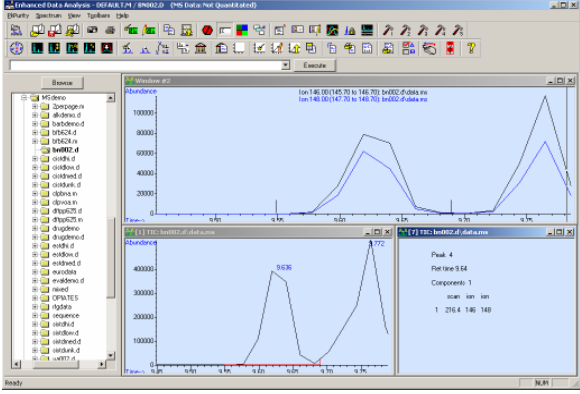
Slide 218


峰纯度

不纯



纯





Agilent Technologies

Restricted

Slide 219

积分后点击view / review peak purity 或点击图标可以自动对每个被积分的峰提取若干离子检验其保留时间的吻合程度。

PBM 库检索的概念

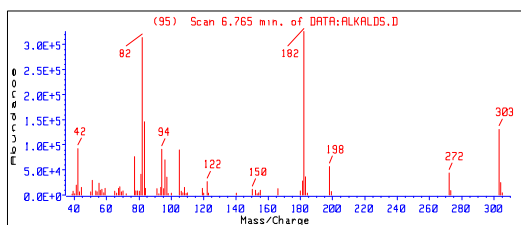
■ PBM 库检索运用所包含的压缩谱图

定义

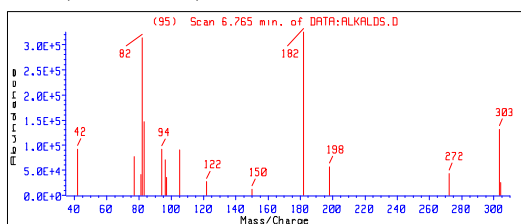
唯一性:	由检索目录决定.
丰度:	0 - 100% 分组
意义:	唯一性和丰度的函数

压缩谱图: 当 U+A 值 最大时, 质谱图包含 15-26 质量 ("最重要的峰").

质谱图



浓缩谱图 (15-26 个最重要的峰)



Agilent Technologies

Restricted

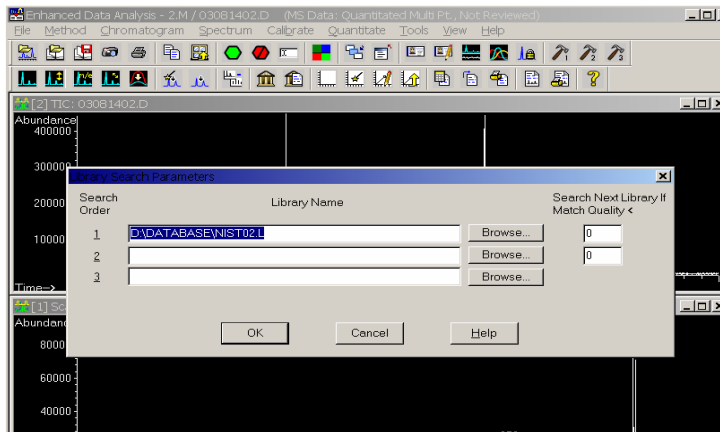
Slide 220

通过以下验证手段判断检索结果的可信度

- 分子式计算
- 氮规则
- 同位素簇模样
- 合理丢失
- 丢失中性碎片

库检索

选择所要检索的谱库



Agilent Technologies

Restricted

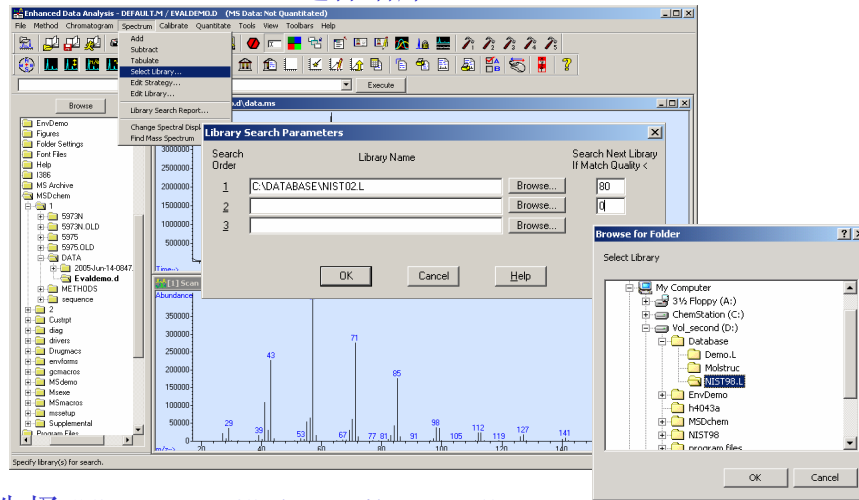
Slide 221

库检索步骤

1. 获得适当的谱图。
 - 获得适当的平均谱图。
 - 减去适当的背景谱图。
2. 选择检索方式: spectrum/set default search engine 选择NIST 检索或PBM检索作为默认的检索方式。
3. 如果在上一条目选择PBM检索, 则需要选择谱库 :spectrum/select library . 点击Browse, 从database 中挑选所要用的谱库。最多可以选择3个谱库。在Search next library if match quality < 栏目中填入对当前谱库检索的限制, 例如: 选择两个谱库检索, 需要在第一个库设置一个匹配度限制, 如果在该库中找不到能够达到这一限度的谱图, 则到下一个谱库中查找。
3. 谱检索 (在质谱图窗口双击鼠标右键)。
4. 匹配的结果会自动产生。

谱库检索

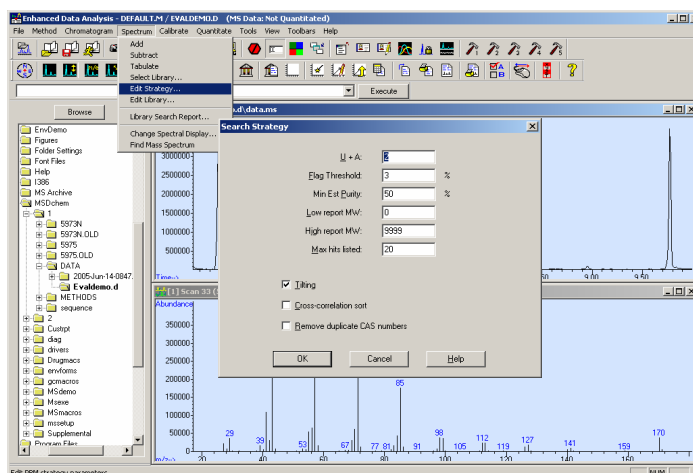
选择谱库



- 选择 "Spectrum/Select Library..."
- 点击 "OK"

谱库检索

设定检索策略



- 选择 "Spectrum/Edit Strategy..."
- 设定适合的参数



Agilent Technologies

Restricted

Slide 223

U+A: 予设一个质谱峰重要性的过滤值，对质谱峰进行予筛选

增大 U+A (Default = 2, Range = 1-9):增加检索时间,不会改变匹配质量.很少发现增加额外的好的匹配

基峰: 包括在内

分子离子: 包括在内

合逻辑的丢失: 包括在内

最小峰纯度: 未知谱图中基峰相当于参考谱中基峰的比例。**增加 MEP (Default = 50, Range = 20-80%)**可以减少检索时间，可以排除共流出峰的匹配

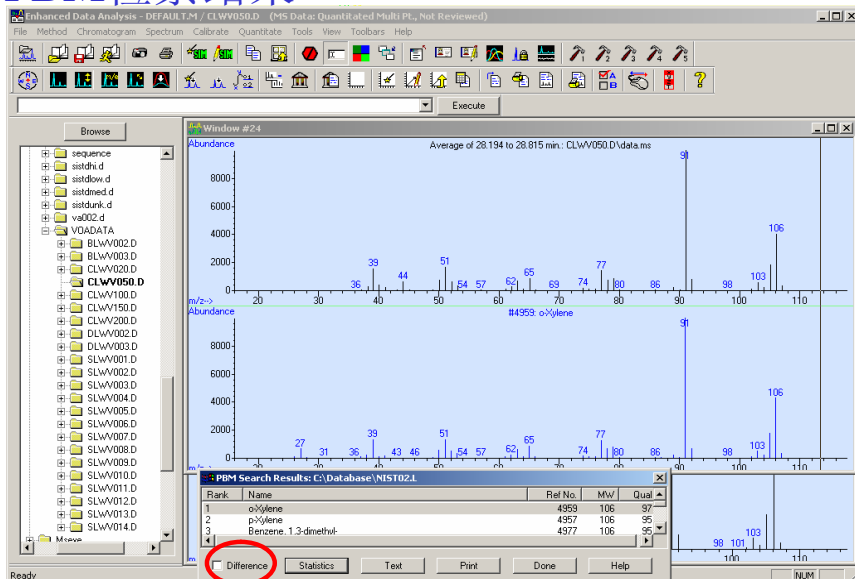
Tilting: 应用一个二次函数调整参考谱中的相对丰度，以改善匹配度

ON/OFF (Default=ON)

用外部数据库检索时，设为 OFF 会降低匹配度

Flag Threshold: 为参考谱中重要的离子设定一个相对丰度限制，在此限度之上的离子，要求未知物谱图中含有。**增加 Flag Threshold (Default=3, Range=0-99%)**可以改善匹配度，可以增加匹配的数目。应该与数据采集的阈值吻合灵活运用

PBM检索结果



Agilent Technologies

Restricted

Slide 224

图中，上面是未知谱，下面是标准谱。如果选中difference，则会出现两张谱图之差。通过差谱可以更容易发现未知谱与标准谱的差别。

注意:

没有一个检索程式，或一种经验保证100%的正确检索结果。很多因素会影响检索的质量

- o 采集未知样品与参考谱时的仪器种类是否相同
- o 采集未知样品与参考谱时的实验条件是否相同
- o 所扣除的背景选择。
- o PBM检索时的策略。
- o 数据库中谱图的质量。
- o 在谱库中是否包含该化合物?
- o 检索策略的选择。
- o 库检索。
- o 未知谱的状况。

影响检索的因素

适当的扫描范围，扫描阈值

在 GC 峰中的位置，尽量选择峰顶位置的谱图或选择平均谱图检索
混合物谱先扣除背景后再检索

PBM检索结果文本文件

PBM Search Results: C:\Database\NIST02.L

Rank	Name	Ref No.	MW	Qual
1	o-xylene	4959	106	97
2	p-xylene	4957	106	95
3	Benzene, 1,3-dimethyl-	4977	106	95

Difference

Tabulate

Search

Attribute	Value
Name	o-xylene
CAS Number	000095-47-6
Entry Number	4959
Molecular Formula	C8H10
Misc Information	NIST MS# 150812, Seq# R11549
Match Quality	37
Company ID	NIST 2002
Retention Index	0
Melting Point	
Boiling Point	
Molecular Weight	106.08



Agilent Technologies

Restricted

Slide 225

点击某个条目，即可看到该化合物的信息。

检索统计表

PBM Search Results: C:\Database\NIST02.L

Rank	Name	Ref No.	Mw	Qual
1	o-xylene	4959	106	97
2	p-xylene	4957	106	95
3	Benzene, 1,3-dimethyl-	4977	106	95

Tabulate

Search | Integration

Average of 28.194 to 28.815 min.: CLWV050.D\data.ms
Calibration 50ng/ul

Rank	Name	Mw	Formula	Qual	MI	CAS #	Ref #	K	dK	FL
1	o-xylene	106	C8H10	97	*	000095-47-6	4959	89	0	
2	p-xylene	106	C8H10	95	*	000106-42-3	4957	83	7	
3	Benzene, 1,3-dimethyl-	106	C8H10	95	*	000108-38-3	4977	83	6	
4	p-xylene	106	C8H10	95	*	000106-42-3	4953	89	0	
5	p-xylene	106	C8H10	95	*	000106-42-3	4951	89	0	
6	p-xylene	106	C8H10	95	*	000106-42-3	4954	89	0	
7	o-xylene	106	C8H10	95	*	000095-47-6	4960	90	0	
8	p-xylene	106	C8H10	94	*	000106-42-3	4955	84	4	
9	o-xylene	106	C8H10	93	*	000095-47-6	4952	87	0	
10	Ethylbenzene	106	C8H10	91	*	000108-41-4	4962	70	15	
11	o-xylene	106	C8H10	91	*	000095-47-6	4958	83	4	
12	Benzene, 1,3-dimethyl-	106	C8H10	90	*	000108-38-3	4976	75	14	



Agilent Technologies

Restricted

Slide 226

K: 置信度. 是相似度的函数, 该值越高表明两个谱图越相似. 最大值为256

DK: 是差异的函数. 该值越大表明两个谱图差别越大, 0表示两图完全匹配

Flag: 一个 flag 表示一个离子在谱库的谱图中出现而在未知谱中未出现. 如果多于3个flag 则该检索条目不应予以考虑

%: 估算未知谱的纯度, 该值越大表明纯度越高.

Con: **Contamination (污染)**, 对未知物不纯度的估算, 该值越低表明纯度越高

C_1: Class I 表示污染修正的可靠性. 100表示完全匹配. 由于常常无法辨别同分异构体和同系物, 该值总是小于100.

Tilt: 表示在ClassIV中与非倾斜比较时可信度的增加值.需事先在检索策略中选择 `tilting`

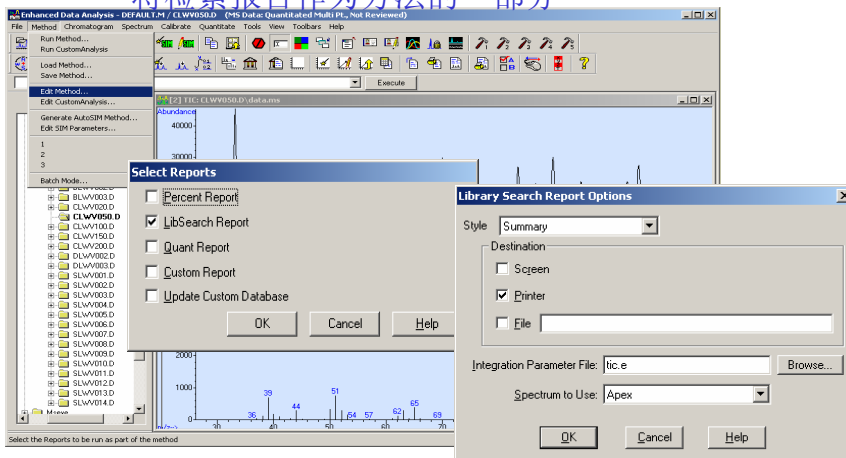
R-IV: Class IV 的可信度. 表示精确匹配, 大致匹配, 或同系物. 数值越大匹配越好

XCORR: 交差相关系数. 这是 PBM 检索结果与 过去的检索结果相对照. 完全匹配值为 10,000.

***:** 表示参考谱中的分子量在未知谱中出现

自动谱库检索

将检索报告作为方法的一部分



- 选择 "Method/Edit Method..."
- 选择 "LibSearch Report"
- 设定期望的报告风格及打印目的地



Agilent Technologies

Restricted

Slide 227

- 选择 "Method/Edit Method..."
- 选择 "LibSearch Report"
- 设定期望的报告风格及打印目的地

注意:

选择摘要报告或详细报告

摘要报告可以选择由屏幕输出或打印机输出；详细报告仅由打印机输出
输入相应的积分文件.如果该处空白,则表示用自动积分参数.

选择适当的谱图进行检索:spectrum to use。有四个选项:

- 1.用顶点的谱图检索
- 2.用顶点与峰起点的谱图之差检索
- 3.设定一个时间的谱图为基线,每个顶点的谱图减去该谱图后再检索
- 4.用每个峰的平均谱图检索

自动谱库检索摘要报告

MultiVu - [C:\HPCHEM\1\DATA\EVALDEMO.D\TMPLIBRP.TXT]

File Edit Search Window

Information from Data File:
 File: C:\HPCHEM\1\DATA\EVALDEMO.D
 Operator: perkins
 Date Acquired: 7 Sep 89 13:59
 Method File: demoscan.M
 Sample Name: demoscan sample
 Misc Info: 10 ng per component
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\NBS75K.L Minimum Quality: 0
 Unknown Spectrum: Peak average
 Integration Events: RTE Integrator - rteint.p

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	5.28	19.28	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Dodecane	15347	000112-40-3	95
			Eicosane	72323	000112-95-8	78
2	6.43	30.64	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Naphthalene, 2-ethenyl-	67202	000827-54-3	87
			Biphenyl	11094	000092-52-4	87
3	7.74	25.82	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1,1'-Biphenyl, 3-chloro-	19890	002051-61-8	96
			1,1'-Biphenyl, 4-chloro-	69181	002051-62-9	96
4	9.77	24.26	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72008	000112-39-0	98
			Tetradecanoic acid, methyl ester	32399	000124-10-7	93
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, me	37806	005129-60-2	91



Agilent Technologies

Restricted

Slide 228

每个被积分的色谱峰自动被检索，给出三个最佳匹配结果。

参数检索

Library: C:\DATABASE\NIST02.L

Number of Hits to Retrieve: 10

Search Parameters:

- Chem. Name: biphenyl
- CAS Number: 112403
- Mol. Formula: C12H26
- Mol. Weight: 160.0 to 180.0
- Entry Number: 1 to 8
- Misc. Info: evaluation
- Company ID: HP

Ign Search:

- Mass: 57 Abund. 90 to 100 %
- Mass: 71 Abund. 60 to 70 %
- Mass: 85 Abund. 40 to 50 %

Buttons: Search, Cancel, Help



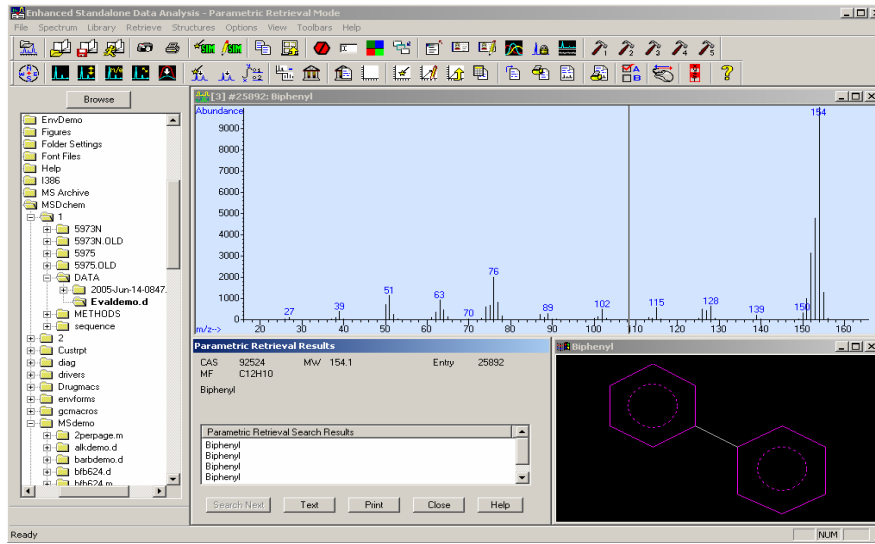
Agilent Technologies

Restricted

Slide 229

在数据分析菜单中选择view /parametric retrieval 。输入化合物的信息可以获得目标化合物的谱图。

参数反相检索结果



选用分子结构数据库步骤

The screenshot illustrates the steps to select a molecular structure database. It shows the 'Enhanced Data Analysis' interface with a chromatogram and a menu where 'Parametric Retrieval' is selected. A 'Chemical Structure Databases' dialog box is open, displaying a table with the following data:

Order	File Name	Directory
1st	subset.sdb	c:\database\demo.l

Below the dialog box, a second window titled 'Enhanced Standalone Data Analysis - Parametric Retrieval Mode' is shown, with the 'Select Structure Database...' option highlighted in the 'Structures' menu. A red arrow indicates the transition from the 'Parametric Retrieval' menu item to the 'Select Structure Database...' option.

Agilent Technologies
Restricted
Slide 231

通过 View/parametric retrieval 进入下一窗口。点击structures/ select structures database。从database 中选择molstruc 双击左键。出现subset.sdb，选择它，再双击左键。回到结构库菜单，点击OK（见以下幻灯片）。从view/standard menu 转回原窗口

在molstruc处双击左键

在molstruc.sdb处双击左键

点击OK

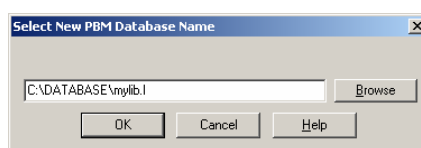
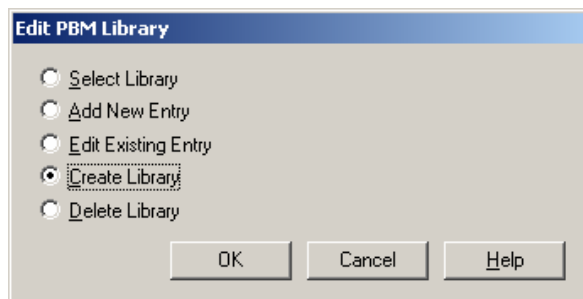
Order	File Name	Directory
1st	subset.sdb	d:\database\demo.l
2nd	molstruc.sdb	d:\database\molstruc

Agilent Technologies

Restricted

Slide 232

建立自建库



在database 中建立自己的谱库。在edit library 栏目下选择create library .为自建库取一个名字“*.L”

添加和编辑信息

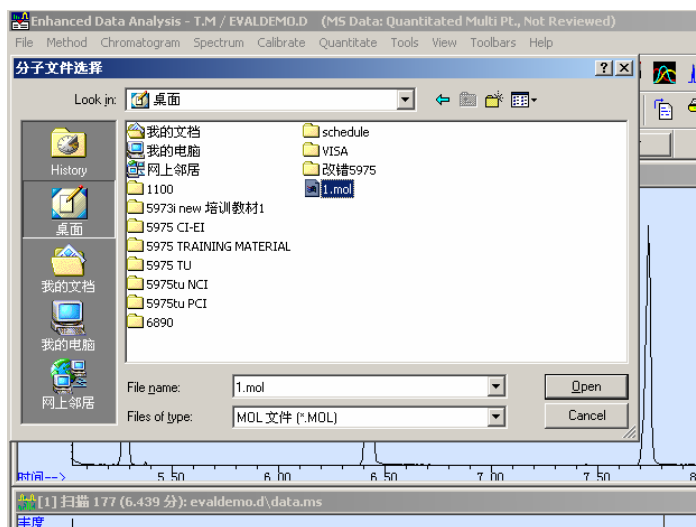
将用户当前数据文件中的一张质谱图放入自建库



注意:

1. 事先要将谱图的本底扣除。
2. 分子式中注意大小写要适当。
3. 如果要创建自己的结构库，并且希望它与该谱库链接，要填写CAS number。这里不一定填写真正的CAS号，但该编号在当前的谱库中必须是唯一的。通常为8位数“##### - ## - #”。

建立用户自己的结构库



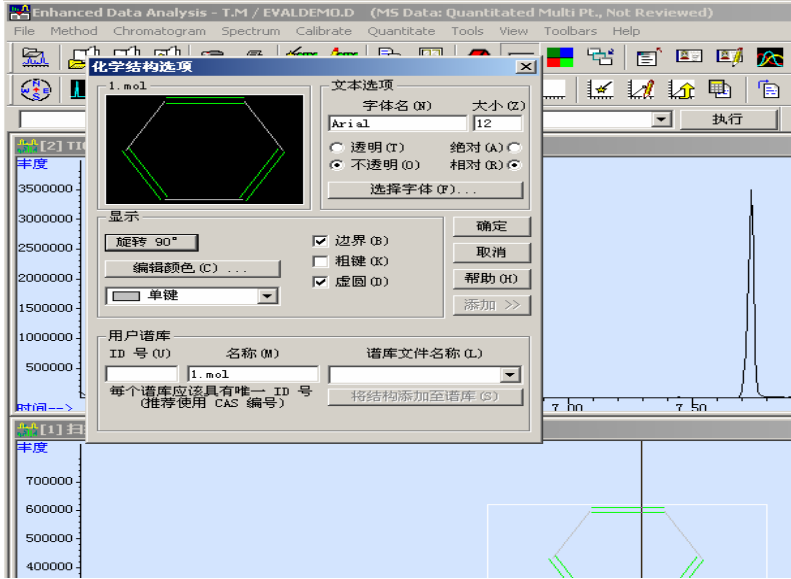
Agilent Technologies

Restricted

Slide 235

1. 应用绘制结构式的软件绘制结构图。保存为*.mol 文件
2. 在数据分析窗口调出该化合物的质谱图。按住ctrl键用鼠标右键在质谱图上任意划一个框，即会出现一个窗口请你选择结构图。
3. 在该窗口选择上述*.mol文件,点击打开,则该结构图会出现在当前的质谱图上。(见下一张幻灯片)

建立用户自己的结构库 (续)



The screenshot displays the 'Enhanced Data Analysis' software interface. A dialog box titled '化学结构选项' (Chemical Structure Options) is open, showing settings for editing and adding chemical structures to a user library. The dialog box includes fields for 'ID 号 (U)', '名称 (M)', and '谱库文件名称 (L)'. It also has checkboxes for '边界 (B)', '粗键 (K)', and '虚圆 (D)'. The background shows a chromatogram and a chemical structure diagram.

Agilent Technologies

Restricted

Slide 236

4. 用鼠标左键双击该结构图,会出现结构图编辑窗口。
5. 选择add。

建立用户自己的结构库 (续)



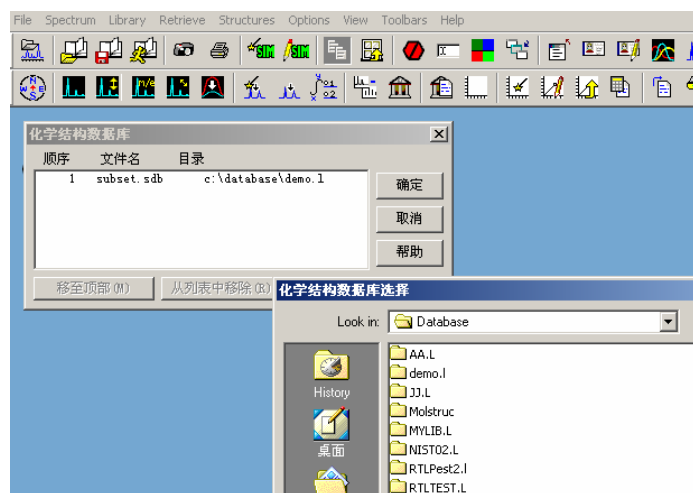
Agilent Technologies

Restricted

Slide 237

在ID number 中填入该化合物的“CAS”号.name栏由工作站自动填写.在library file name 栏目依次填入:硬盘号(database\自建库名字\结构库名字.其中结构库名字可以在这里命名,扩展名为*.sdb.如果该谱库中已经建立过结构库,在这里只需从下拉菜单中选择即可。点击add structure to library .

建立用户自己的结构库（续）



Agilent Technologies

Restricted

Slide 238

通过 View/parametric retrieval 进入下一窗口。点击structures/ select structures database。从database 中自选建库 双击左键。出现*.sdb，选择它，再双击左键。回到结构库菜单，点击OK

自动化工具： DOSCAN

The screenshot displays the Agilent Enhanced Data Analysis software interface. The main window shows a mass spectrum plot with Abundance on the y-axis (0 to 350,000) and Time on the x-axis (0 to 20 minutes). A peak is highlighted at 5.276 minutes. The DOSCAN menu is open, showing options like 'Process Scan List', 'Export 3-D Data...', 'Locate A Compound...', 'Set Overlay Parameters...', 'Signal to Noise check...', 'Change Data State...', 'Options...', 'Configure Report Headers...', 'Create Screen Results for Current File', 'Generate Screen Report for Current File', 'Generate/Print Screen Reports for Current File', 'Generate/Print Screen Reports for Multiple Files...', 'Specify Method Screen Database...', 'Change Screen Database Parameters...', 'List Screen Database...', 'Exclude Zero Qualifiers', 'Copy Window...', and 'Reset Windows'. A 'Select a Report Option' dialog box is also visible, with 'Library Search Report' selected and 'Macro...' unselected. The Agilent Technologies logo and 'Restricted' watermark are present at the bottom of the slide.

这个功能用于对所选择的峰进行自动谱库检索。将光标放在总离子流图中目标化合物处，同时点击鼠标左右键

点击 Tools/process scan list

所选择的化合物自动检索报告通过打印机输出。

信噪比测定

The screenshot displays the 'Enhanced Data Analysis' software interface. The main window shows a Total Ion Chromatogram (TIC) plot with 'Abundance' on the y-axis (ranging from 0 to 3,500,000) and 'Time-->' on the x-axis (ranging from 5.5 to 6.5 minutes). A single sharp peak is visible at approximately 5.8 minutes. The 'Tools' menu is open, and the 'Signal to Noise check...' option is highlighted. A red circle is drawn around the 'Signal to Noise' icon in the toolbar, which is also highlighted in the menu.

Agilent Technologies

Restricted

Slide 240

信噪比测定： 点击tools/Signal to Noise check，回答相应提问（是否从打印机输出、用提取离子色谱或用总离子流图）后依照提示用鼠标右键分别拖划信号与噪音范围。报告会自动生成如下：

Signal to noise report

Data Path : c:\MSDCHEM\1\data\
 Data File : evaldemo.d
 Acq On : 7 Sep 1989 13:59
 Operator : perkins
 Sample : demoscan sample
 Misc : 10 ng per component
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

信噪比测定(续)



Agilent Technologies

Restricted

Slide 241

Integration File: events.e

Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\T.M

Title :

Last Update :

Signal Used: TIC

Signal region: 7.70 to 7.76 min; height: 3490043

Noise region : 7.36 to 7.63 min; Max noise 14859.0, Min noise 9093.0

Calculations	Value
Noise Points used	34
Average noise = (sum of noise)/points	11329.0
Corrected Signal = height/Average noise	3478714.0
Pk-pk noise = Max noise/Min noise	5766.0
Pk-pk S/N = Corrected signal/Pk-pk noise	603.3
RMS noise = SQRT(sum(square(noise-avg noise))/points)	1488.6
RMS S/N = Corrected signal/RMS noise	2336.9

其中:

Noise Points used	噪音数据点数
Average noise = (sum of noise)/points	平均噪音=噪音加合/噪音数据点数
Corrected Signal = height/Average noise	校正信号=最高点信号-平均噪音
Pk-pk noise = Max noise/Min noise	PK-PK噪音=最大噪音-最小噪音
Pk-pk S/N = Corrected signal/Pk-pk noise	PK-PK S/N=校正信号/PK-PK噪音
RMS noise = SQRT(sum(square(noise-avg noise))/points)	RMS噪音= $[\sum(\text{噪音}-\text{平均噪音})^2/\text{噪音数据点数}]^{1/2}$
RMS S/N = Corrected signal/RMS noise	RMS S/N=校正信号/ RMS噪音

NIST检索

化合物名字检索

标准谱

局部放大

M: 主库; R: 重建库; U: 自建库

命中者

正向 (标准库的峰与未知谱对照)

反向 (未知谱的峰与标准库对照)

纯度

丰度表

标准谱

比较

未知谱

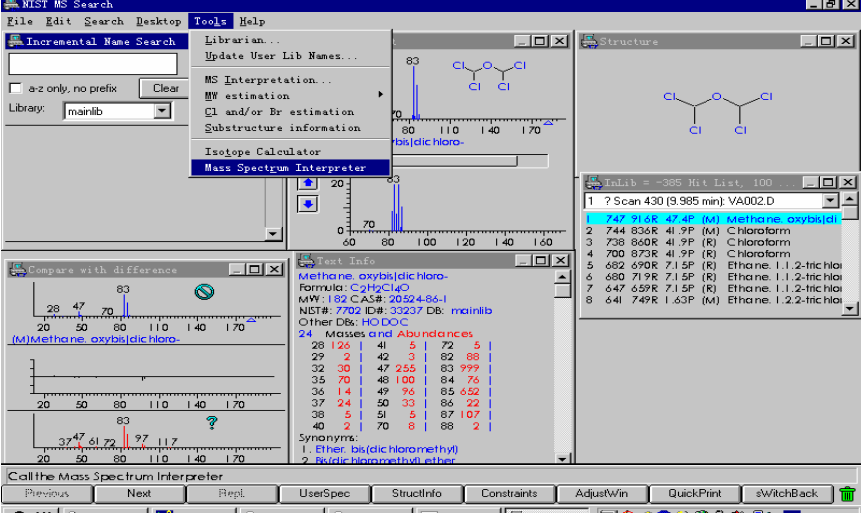
Agilent Technologies

Restricted

Slide 242

这是NIST谱库与化学工作站链接进行检索的一种方式。其检索的匹配用正向和反向两种方法表示。

从tools菜单下选择Mass Spectrum Interpreter进入谱图解析



The screenshot shows the NIST MS Search software interface. The 'Tools' menu is open, and 'Mass Spectrum Interpreter' is selected. The main window displays a mass spectrum plot with a base peak at m/z 83. The chemical structure of dichloro dimethyl ether is shown in the 'Structure' window. The 'Hit List' window shows the following results:

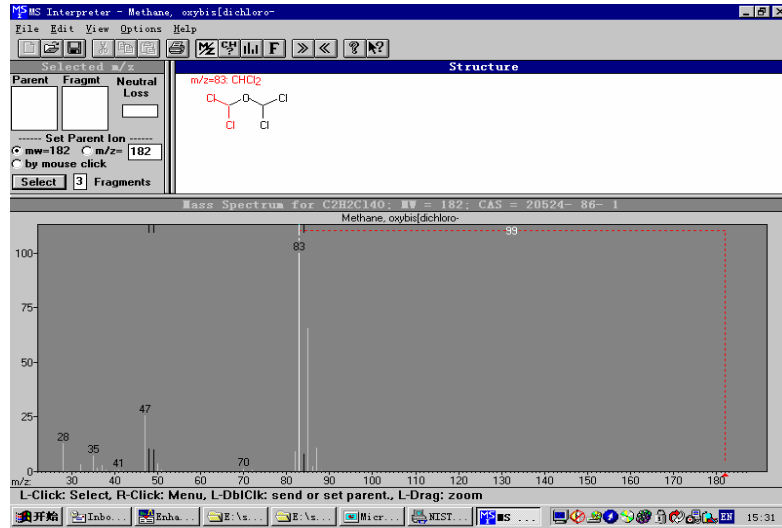
Rank	Retention Time (min)	Mass (m/z)	Compound Name
1	?	Scan 430 (3.985 min)	VA002.D
1	747.916R	47.4P	(M) Methane, oxybis(dichloro)
2	744.836R	41.9P	(M) C Chloroform
3	738.860R	41.9P	(R) C Chloroform
4	700.873R	41.9P	(R) C Chloroform
5	682.690R	71.5P	(R) Ethane, 1,1,2-trichloro
6	680.719R	71.5P	(R) Ethane, 1,1,2-trichloro
7	647.659R	71.5P	(R) Ethane, 1,1,2-trichloro
8	641.749R	1.63P	(M) Ethane, 1,2,2-trichloro

The 'Masses and Abundances' table is also visible:

m/z	Abundance
28	126
29	2
32	30
35	70
36	14
37	24
38	5
40	2
41	5
42	3
47	255
48	100
49	96
50	33
51	5
55	83
72	5
82	88
84	76
85	452
86	22
87	107
88	2

或者在结构式窗口点击右键，从下拉菜单中选择 send to mass spectrum interpreter,即可出现谱图解析窗口。(如下一张幻灯片)

谱图解析



Agilent Technologies

Restricted

Slide 244

在下面的谱图上小红三角符号表示该化合物的分子量。拖动鼠标可以看到从分子峰到鼠标所在处丢失的质量数。点击鼠标则把该质量数标识出来。在结构图上点击左键，可以看到断裂的碎片及其质量数。

MS Interpreter - Benzene, (3,3-dimethylbutyl)-

File Edit View Options Help

Selected m/z

Parent	Fragmt	Neutral Loss

----- Set Parent Ion -----
 mw=162 m/z=162
 by mouse click

Select 3 Fragments

Structure

m/z=20: C₂H₄

Mass Spectrum for C₁₂H₁₈: MW = 162, CAS = 17314-92-0
 Benzene, (3,3-dimethylbutyl)-

Setup Structural Fragments Display

Display fragments for peaks not lower than: % max Show Fragments

Include fragments which have no MS peak

OK Cancel

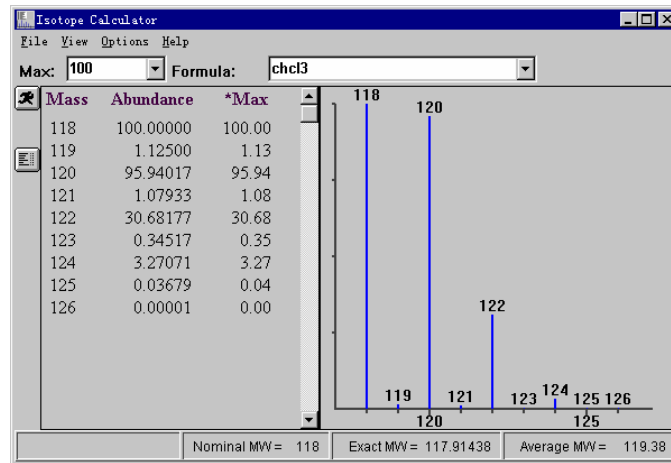
L-Click: Select, R-Click: Menu, L-Dblick: send or set parent., L-Drag: zoom

113 Masses and Abundanc

以最大峰高百分比设定一阈值，高于该值的峰被解析

在谱图上点击右键选择set up fragmts from the structure 会出现该窗口。

同位素计算



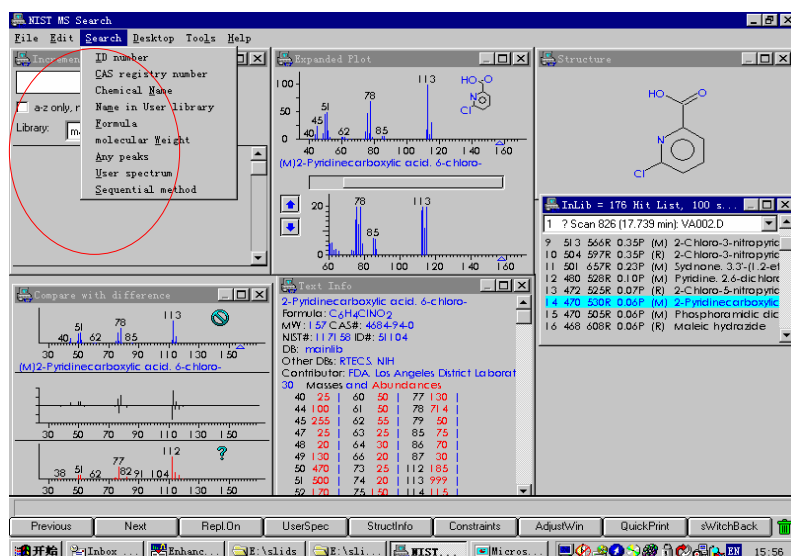
Agilent Technologies

Restricted

Slide 246

点击tools/ isotope calculate出现以上窗口。输入化合物分子式即可得到相应的同位素丰度。

通过化合物名称、CAS号、分子式等信息检索



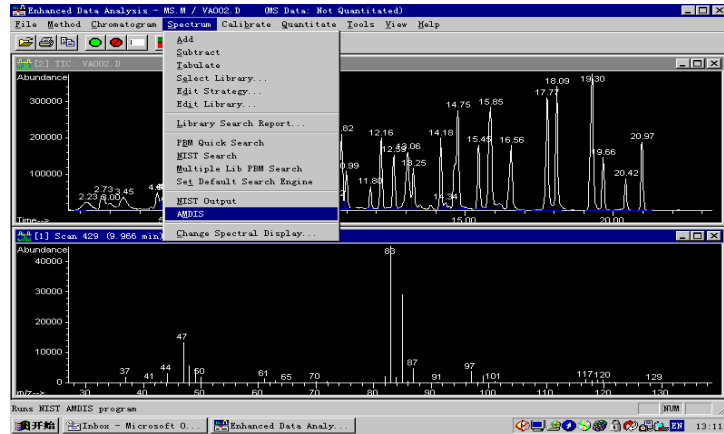
Agilent Technologies

Restricted

Slide 247

通过输入化合物的信息，检索目标化合物的谱图。

AMDIS



进入路径: data analysis/spectrum/AMDIS



Restricted

Slide 248

这是Automatic Mass spectral Deconvolution and Identification System专为GC/MS设计的。

Abundance [3650] TIC

Time: 3.06 4.39 5.72 7.05 8.38 9.71 11.41 13.12 14.82 16.53 18.23 19.93 21.64 23.34

Abundance [22.0] | Scan 101 (3.57 min) and Manually Extracted spectrum

m/z: 44 130 207

Agilent Technologies Restricted Slide 249

点击RUN即可显示有关信息

The screenshot displays the Agilent ChemStation interface with the following components and annotations:

- 总离子流 (Total Ion Chromatogram):** The top plot showing abundance versus time (min) with multiple peaks. The x-axis ranges from 3.06 to 23.34 minutes.
- 单一色谱峰及提取离子 (Single chromatogram peak and extracted ions):** A zoomed-in view of a peak at 6.15 minutes. The plot shows abundance versus time (min) from 6.09 to 6.25. A table on the right lists retention times and model numbers for peaks 49, 84, and 86.
- 峰形、纯度、信噪比、特征峰等 (Peak shape, purity, signal-to-noise ratio, characteristic peaks, etc.):** A table of peak data for the zoomed-in peak:

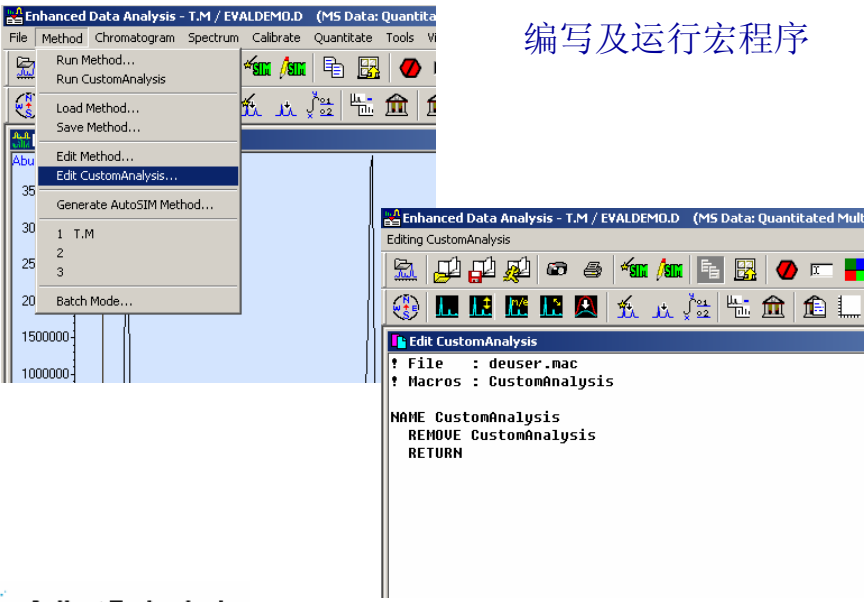
Peak No.	Retention Time (min)	Model
49	6.159	449u
84	6.159	449u
86	6.159	449u
- 保留时间 (Retention time):** The x-axis of the zoomed-in peak plot, showing the specific time of the peak.
- 质谱图(包括自然图和重叠性) (Mass spectrum including natural and overlapping):** The bottom plot showing abundance versus m/z for Scan 233 (6.15 min) and the extracted spectrum (6.159 min). The x-axis ranges from 37 to 101 m/z.



Restricted

Slide 250

编写及运行宏程序



The screenshot displays the 'Enhanced Data Analysis - T.M / EVALDEMO.D (MS Data: Quantita...' window. The 'Method' menu is open, showing options like 'Run Method...', 'Run CustomAnalysis', 'Load Method...', 'Save Method...', 'Edit Method...', 'Edit CustomAnalysis...', 'Generate AutoSIM Method...', and 'Batch Mode...'. The 'Edit CustomAnalysis...' option is selected. Below the menu, a list of methods is visible, including '1 T.M', '2', and '3'. A chromatogram plot is partially visible in the background.

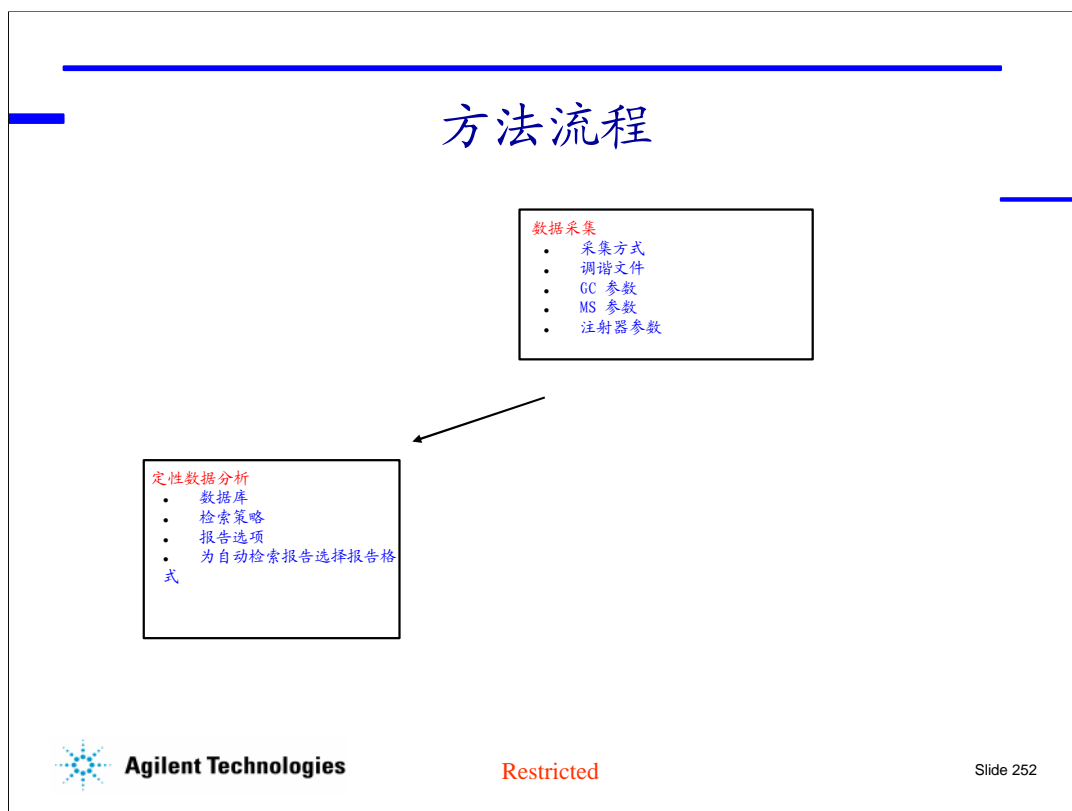
The 'Edit CustomAnalysis' dialog box is open, showing the following macro script:

```
! File : deuser.mac
! Macros : CustomAnalysis

NAME CustomAnalysis
REMOVE CustomAnalysis
RETURN
```

Agilent Technologies Restricted Slide 251

在method/edit customanalysis栏目中可以编辑宏程序。在下图中NAME Customanalysis 行之后编写，REMOVE Customanalysis 和 RETURN必须在程序的最后。完成后点击aditing customanalysis/return to enhance menus,当被问及是否保存当前的修改于deuser.mac时回答yes。在method /run customanalysis运行该程序。



定性分析数据各方面都和“method”紧密相关。当设定所有参数值被保存在方法中，那么在调出这一方法时所有参数都被记住。

eMethods

- 用于在不同仪器间转移方法
 - 可以通过光盘，USB设备或电子邮件转移方法
 - 包含方法中的所有参数。例如：定量表和宏
 - 可以保留时间锁定
- 输出一个压缩文件。扩展名为 **.emeth**
 - 包含数据输入后的方法的硬件配置信息
- 输入是将文件解压成标准方法文件
解压的方法是可以被修改的



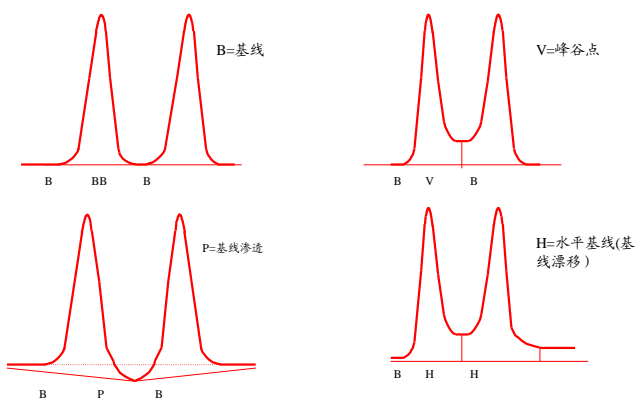
第八章 定量基础



Restricted

Slide 254

各种积分事件



校正 (定量)

- 校正即是利用某个峰的峰高或峰面积来确定其对应组分的浓度或含量
- 当检测器灵敏度针对不同的组分而变化; 及检测器对同一组分不同含量响应值发生变化时须做校正

校正方法

- *面积百分比法AREA%
- *峰高百分比法HEIGHT%
- 归一化法NORM%
- 外标法ESTD
- 内标法ISTD
- *不是校正方法



Agilent Technologies

Restricted

Slide 256

定量分析的主要步骤包括:

1. 了解你所分析的化合物。
2. 建立分析包含该化合物的样品的方法。
3. 分析一个或几个已知该化合物浓度的样品, 得到相应的响应值。如果你的检测器有非线性响应, 你可以分析含有该化合物的不同浓度的样品, 这一过程称为多级校正。
4. 分析包含该化合物的未知浓度的样品, 得到相应的响应值。
5. 将未知浓度的该化合物的响应值与已知浓度的该化合物的响应值相比较, 以确定其浓度。

为了使上述比较有效, 所有的数据必须在同样的条件下被分析和采集。

面积百分比法AREA%

$$\text{AREA}\% = \frac{\text{AREA}(\text{pk})}{\sum \text{AREA}(\text{pk})} \times 100\%$$

假定

检测器响应都相同
所有组分都流出
所有组分都被检测到

优点

无需做校正
简单、快速的定量过程
进样量不要求严格

缺点

以上所有的假定
需测量所有的组分
所有的面积都必须准确



Agilent Technologies

Restricted

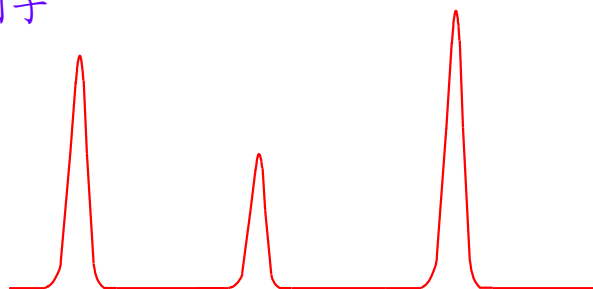
Slide 257

面积百分比并不代表化合物含量的百分比。

未校正计算方法不需要校正表。面积百分比计算过程以运行中每个峰的面积占有所有峰面积总和的百分数来报告结果。面积百分比不需要预先做校正表，也不需要依据检测器的检测限决定进样量。也不需要响应因子。面积百分比经常为建立其他计算方法中校正表提供定量信息。

高度百分比计算过程以运行中每个峰的峰高占有所有峰高总和的百分数来报告结果。

校正因子



含量	100	100	200
面积	3000	2500	4000

绝对响应时间

$$RF = \text{含量} / \text{面积}$$

校正检测器响应

与组分的含量及其它组分的存在无关



Agilent Technologies

Restricted

Slide 258

归一化法(NORM)

$$\text{NORM}\% = \frac{\text{RF}(\text{pk}) \times \text{AREA}(\text{pk})}{\sum [\text{RF}(\text{pk}) \times \text{AREA}(\text{pk})]} \times 100\%$$

假定

所有组分都流出
所有组分都被检测到

优点

简单、快速的定量过程
进样量不要求严格

缺点

所有组分峰都要流出
需测量所有的组分
必须校正所有的峰



Agilent Technologies

Restricted

Slide 259

在归一化法中，响应因子的使用是为了补偿检测器对不同化合物的灵敏度不同对定量造成的影响。归一化法与面积百分比和高度百分比一样，均存在不足。任何影响总峰面积的变化都会影响到各个峰的计算结果。只有当所有要检测的化合物全部流出并积分时，才可使用归一化报告。

外标法 (ESTD)

$$\text{含量} = \text{面积}(\text{pk}) \times \text{RF}(\text{pk})$$

优点

校正检测器的响应
只对欲分析的组分峰做校正
无需所有峰都能被检测到

缺点

进样量必须准确
仪器必须有良好的稳定性
需定期做再校正



Agilent Technologies

Restricted

Slide 260

定量方式涉及到样品处理步骤和获得定量结果的数据处理过程。化学工作站软件有两种定量方式：外标法和内标法。

当校正样和未知样品在同样的条件下分析时，外标法是基本的定量方法。未知样品的结果与校正样的结果相比较从而计算出未知物的含量。

外标法使用绝对响应因子。响应因子从校正表中得到并可储存。在分析后面的样品时，响应因子被用于计算化合物的含量。使用这种计算方法必须注意一点，即每次运行的进样量必须是一致的。

一个化合物的绝对响应因子就是该化合物的含量除以分析这个校正混合物时该化合物的峰面积或峰高的值。绝对响应因子校正了检测器对不同化合物的响应能力。

每一组分的检测面积除以其已知的含量得到各自的响应因子。

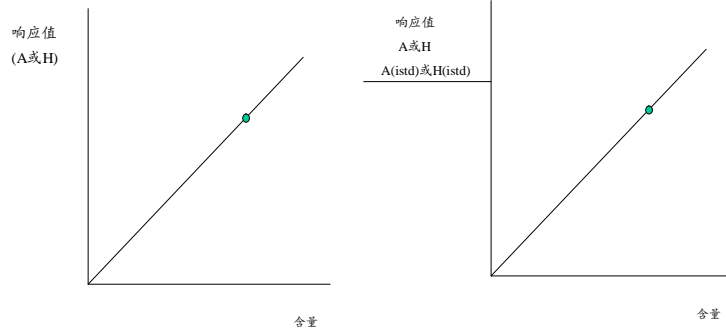
组分的面积乘以响应因子得到其浓度。

外标法校正过程

- 首先准备一个混合标样，其中感兴趣组分的浓度须准确知道
- 运行标准样品
- 建立校正表
- 运行待测样品并使用校正表分析它
- 必要时进行再校正

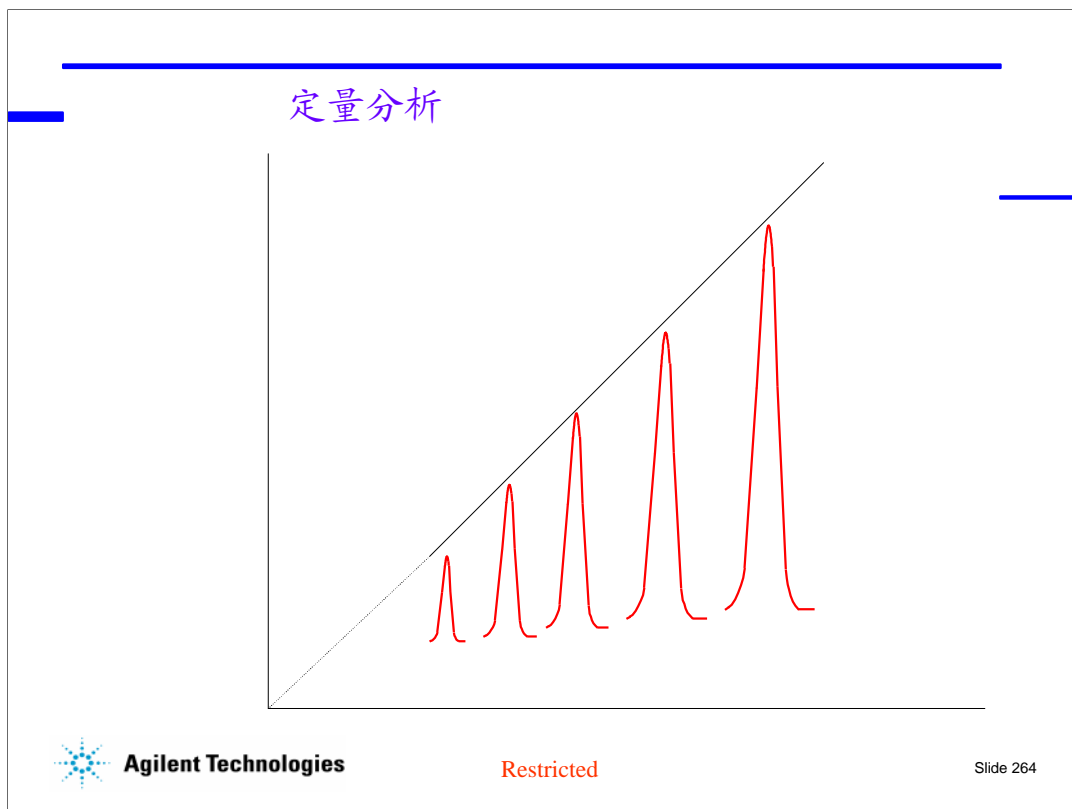
单级校正

- 对每一峰只做一次校正
- 单级校正中做了如下假设:
 - 响应因子不会因为某峰对应物质的含量 变化而发生变化
 - 响应曲线须通过原点



多级校正

- 对每一峰需做至少两次校正
- 可以补偿检测器对不同含量的样品组分而给出非线性响应。
- 响应曲线可以不通过原点



多级校正过程

- 首先准备一个混合标样，其浓度应高于欲分析物的浓度
- 将浓标样等梯度稀释，其中最低浓度低于待测物的浓度
- 运行每一级稀释好的标样
- 在每一级上进行校正
- 运行待测样品并使用校正表分析它
- 必要时进行再校正



Agilent Technologies

Restricted

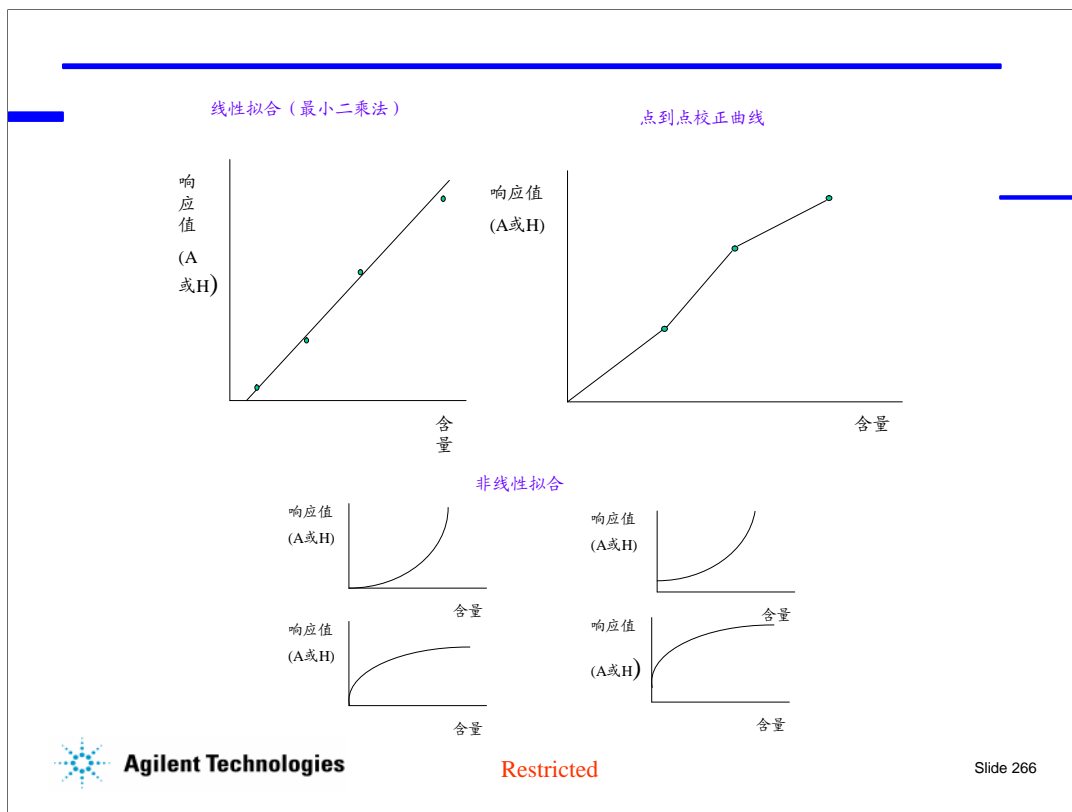
Slide 265

要创建一个校正表，首先分析校正标样。数据分析参数应以最佳积分参数优化，这些最佳积分参数要被保存在当前方法中。

calibration /Setup calibration database 将自动建立一个校正表。设置你要做定量的化合物的信息和校正级数及其浓度。

在定量过程中校正曲线是关键因素。在特定的仪器和固定实验条件下注射一个给定的化合物，绘出进样量和响应值（面积）的关系曲线。通过进已知量样品，用积分法测定用以定量的离子的峰面积，然后画出进样量和峰面积的关系，这样就建立了校正曲线。要对未知物进行定量，测定未知物的离子峰面积后用校正曲线进行计算即可得到定量结果。

注意：如果化合物、仪器和实验条件改变了，校正曲线就无效。它必须通过进一个经正确检验过的化合物进行验证，或用标准物重新修改校正曲线。



化学工作站提供了各种标准曲线描绘方式。

内标法 (ISTD)

$$\text{含量} = \frac{\text{RF(pk)} \cdot \text{面积(pk)}}{\text{RF(ISTD)} \cdot \text{面积(ISTD)}} * \text{内标含量} = \text{RF} \cdot \frac{\text{面积(pk)}}{\text{面积(ISTD)}} * \text{内标含量}$$

优点

进样量不严格要求,内标的加入消除了由于进样量、仪器不稳定等因素带来的系统误差。

只对欲分析的组分峰做校正

缺点

必须加一个组分进到样品,易增加面积测量误差。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 267

内标法采用加入已知含量组份作归一化因子克服了外标法的缺点。这已知组份即**内标物**在校正标样及未知样品中都必须加入**相同量**。

作为内标的化合物其化学性质和保留时间都应和目标化合物相似。但它必须能按保留时间或 m/z 值来和样品区分。

同位素标记目标化合物是一个理想的内标物,它可以由其离子和目标化合物的 M/Z 值区别开。

选择内标物的标准

1. 样品中不存在
2. 化学性质与样品相似
3. 与样品有相同的浓度范围
4. 不会与样品发生反应
5. 在感兴趣组分附近流出
6. *可得到分离良好的、干净利落的峰
7. 色谱性质稳定
8. 可迅速容易得到



Agilent Technologies

Restricted

Slide 268

*GC/MS对于第6项不要求。

如果有条件，运用同位素标记化合物做内标物，其化学性质、色谱特性等都与目标化合物一致，因此校正精度更高。

定量方法总结

	优点	缺点
AREA%	无需校正 进样量不严格要求	检测器的响应必须一致 所有组分峰都须流出 所有组分峰都须被检测到 所有面积都须准确
NORM%	进样量不严格要求	所有组分峰都须流出 所有组分峰都须测定 必须校正所有的峰
ESTD	校正检测器的响应 只对感兴趣峰做校正 无需所有峰都流出 无需所有峰都被检测到	进样量必须准确 仪器需有很好稳定性
ISTD	进样量不严格要求 只对感兴趣峰做校正 校正检测器的响应	必须在所有样品中加入 一个组分 样品和标样的准备工作 更加复杂



Agilent Technologies

Restricted

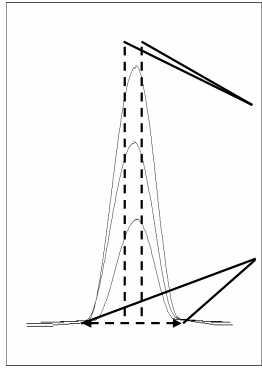
Slide 269

定量数据分析

本章将学到:

- 如何设置并调试定量数据
- 如何编辑定量结果
- 如何产生定量报告

化学工作站定量概念



步骤 3: 查找限定离子

步骤 2: 保留时间窗口内查找目标离子

步骤 1: 在信号窗口内查找峰积分

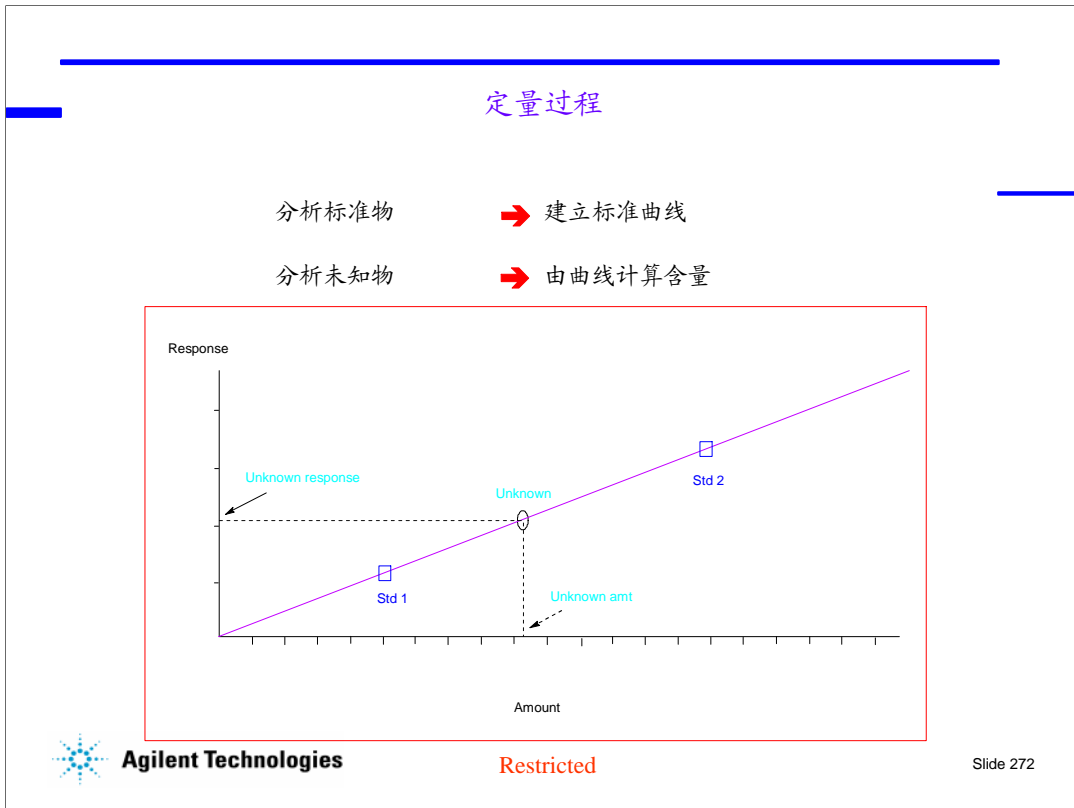
Agilent Technologies

Restricted

Slide 271

GC/MS定量与GC定量最大的区别在于它先定性后定量。建立一个GC/MS定量数据库，通常要设定目标化合物的保留时间窗口、指定定量目标离子和限定离子（很少用总离子流定量）。用目标离子定量的优点在于可以消除本底干扰并且避免假阳性检出。加入限定离子更可以消除假阳性检出的可能性。

如果使用该化学工作站控制GC其他检测器，也可以运用定量数据库。只是不需要选择目标离子和限定离子。（等同于用总离子流定量）。

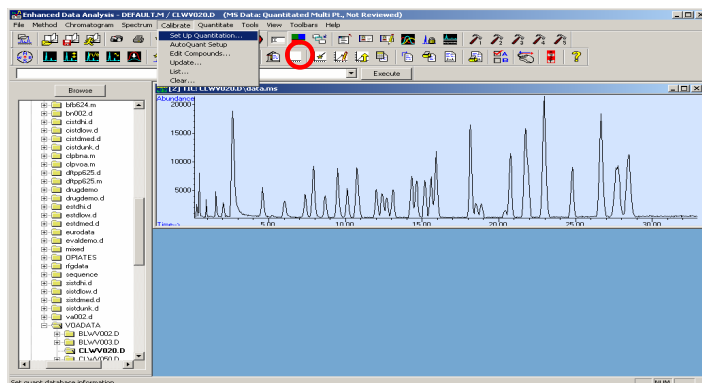


外标法的标准曲线横坐标为含量，纵坐标为响应值。

内标法的横坐标为目标化合物含量与内标物含量的比值，纵坐标为目标化合物的响应值与内标物响应值的比值。

设置定量数据资料

- 连同校正表下载方法文件.
- 下载第一个标准数据文件
- 选择 Calibrate / Set Up Quantitation.



Agilent Technologies

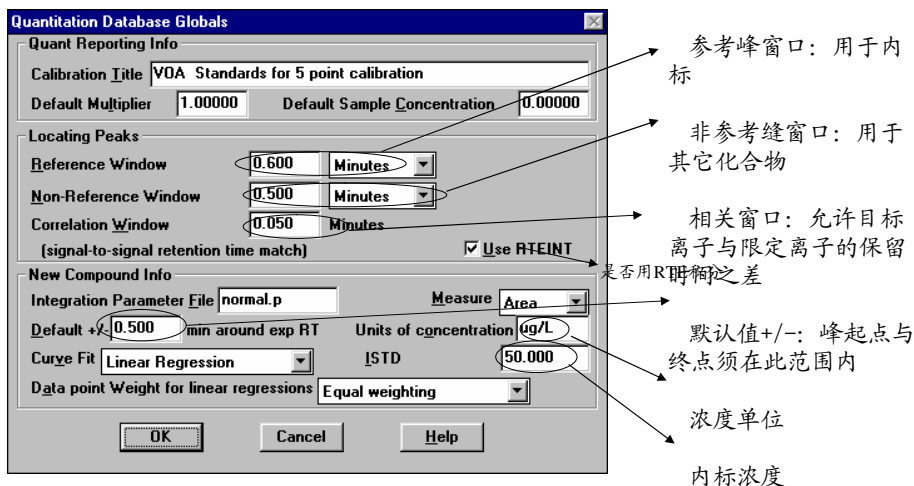
Restricted

Slide 273

Calibrate / Set Up Calibration... 或点击图标，按指导建立单级级别校正曲线。如果在同一数据文件中有多个标准化合物，就可以一次性建立适用于所有标准物的单级级别校正曲线。所有化合物、校正曲线和提取离子参数的信息都储存在“定量数据库中”，作为方法的一部分保存起来。

定量数据资料表

选择Calibrate / Set Up Quantitation...



Agilent Technologies

Restricted

Slide 274

定量数据库全局参数 (Quantitation Database Globals) 窗口用来编辑在当前的分析中所有化合物的有关信息。在这儿可以设置定量报告、峰位置、新化合物资料等参数。这些参数设置是针对所有化合物的，但对某具体化合物可以改变设置。

Calibration Title (校准标题)：如果愿意输入一个标题 (可选)。这个标题将显示在每个定量报告的标题栏中。

Default Multiplier (缺省的乘数)：在打印报告前，所有未知样品定量计算结果乘以这一给定的乘数。

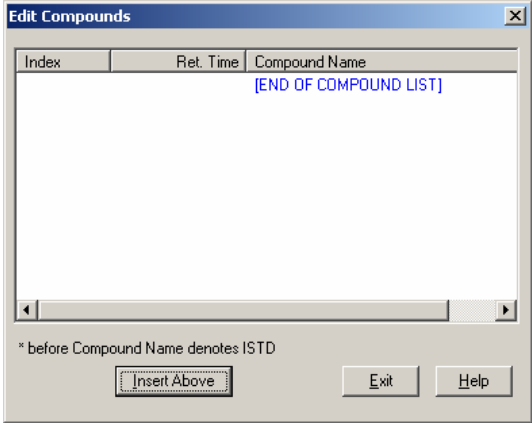
Default Sample Concentration (缺省的样品浓度)：在打印报告前对未知样品的计算结果要除以这个浓度再乘100。在最后的报告中浓度单位换成 %，输入 0 值说明在报告中样品浓度用绝对值表示而不是用百分数。

Reference Window / Non-Reference Window (参考峰窗口/非参考峰窗口)：用来确定在定量数据库中指定的峰是否要在要处理的数据文件中，单位是 % 或分钟。如果设定值是5% 表示要处理的峰其保留时间必须是在定量数据库中保留时间的 $\pm 2.5\%$ 之内。若设置是5分钟，表示将要处理的峰其保留时间是在定量数据库保留时间的 ± 2.5 分钟之内。


Reference window 用于作为时间参照 (内标物) 的峰。在一个完整的色谱图中，参考峰用来校正保留时间的漂移。工作站首先找到参考峰，确定参考峰的漂移，在将这一漂移值用于其他峰。**non-reference window** 是用于其他所有化合物。这些值范围一般小于预期的保留时间附近 \pm 缺省时间值范围。

Correlation Window：用于处理当前数据文件，以确定积分时找到的目标化合物和限定信号，是否为同一色谱峰 (具有相同保留时间)。对扫描方式 (scan) 的数据典型值为0.05，而对 SIM 方式的数据可能需要 0.025。

输入化合物

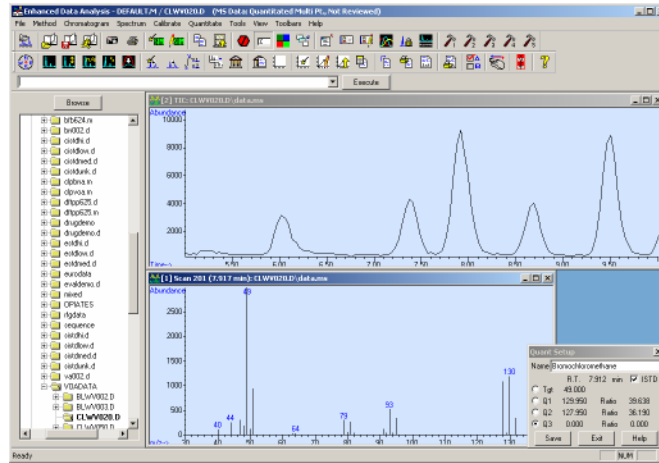


单击 "Insert Above"

 **Agilent Technologies** Restricted Slide 275

注意此时定量数据库中还未输入化合物。单击Insert Above调出另一个窗口，见图

输入化合物 (续)



Agilent Technologies

Restricted

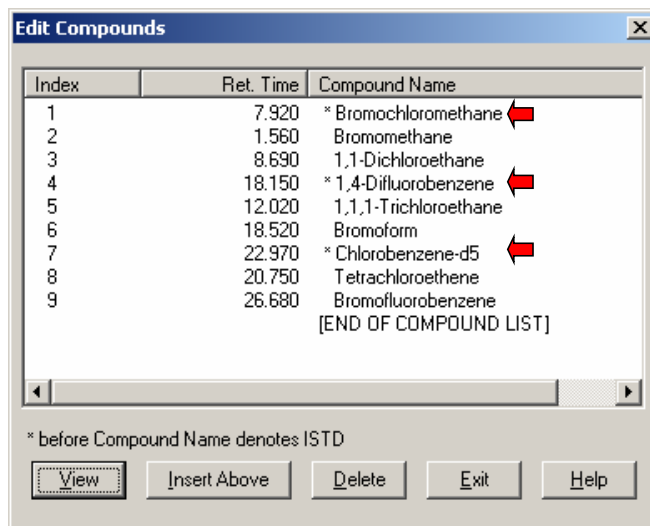
Slide 276

- 双击鼠标右键选择目标化合物
- 输入化合物名称
- 如果该化合物是内标，选择内标框。注意最先输入内标化合物
- 用十字标选择目标离子和限定离子，同时击鼠标左右键（如果所定量的数据是由GC其他检测器采集的，不必做该步骤。）

- 单击“Save”保存这一信息
- 保存最后一个化合物后单击“Exit”

请注意!! 重要!! 切记!! 内标位置须领先于以它为内标的其它化合物!!!

内标指令



Index	Ret. Time	Compound Name
1	7.920	* Bromochloromethane
2	1.560	Bromomethane
3	8.690	1,1-Dichloroethane
4	18.150	* 1,4-Difluorobenzene
5	12.020	1,1,1-Trichloroethane
6	18.520	Bromoform
7	22.970	* Chlorobenzene-d5
8	20.750	Tetrachloroethene
9	26.680	Bromofluorobenzene

[END OF COMPOUND LIST]

* before Compound Name denotes ISTD

View Insert Above Delete Exit Help



Agilent Technologies

Restricted

Slide 277

数据库中化合物的顺序非常重要，内标物必须放在所有要相对于它来定量的化合物之前。

如果有几个内标，那么输入第一个内标化合物及所有相关化合物。然后输入第二个内标及所有以它为标准的化合物，接着输入第三个内标，依此类推。

任何要作为外标法处理的化合物必须在第一内标化合物之前输入。

更新校正表

用于:

- 增加新级别
- 级别再校正
- 删除级别



Agilent Technologies

Restricted

Slide 278

如何增加新级别:

- ▣ 调用下一个标样的数据文件
- ▣ 选择 Calibrate/Update.../Update One Level
- ▣ 为新的级别 ID 赋值及改变化合物浓度
- ▣ do update

在“Update Calibration”窗口，输入有关进样的信息如下：

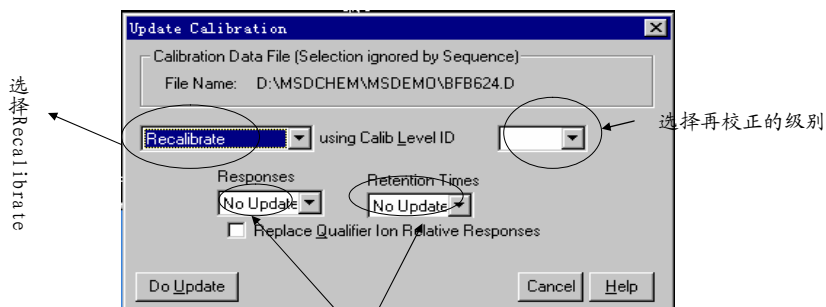
校正数据文件 (Calibration Data File): 显示当前的数据文件名。这个数据文件是欲增加到定量数据库的校正数据的来源。

校正级别 ID (Calib Level ID): 在继续校正之前必须设定ID 编码。ID 是关联校正曲线中给定数据点和一给定标准的进样的名称。也就是说，如果有一个10 ppb 的标准，则可以在填写此表时设定一个ID 级别值为“10”。以下所有ID 级别编码对三级校正级别都是有效的。

- “1”, “2”, “3”
- “cal1”, “cal2”, “cal3”
- “low”, “med”, “high”
- “10”, “50”, “100”

当增加一个新校正级别，ID 编码（或名称）必须区别于当前定量数据库中前面已用过的编码或名字，而当进行重新校正或删除时则必须与已有的ID 值（包括大小写）完全一致。

再校正



分别选择对浓度和保留时间是否再校正
 分别对浓度和保留时选择再校正的方式（取代或平均）



Agilent Technologies

Restricted

Slide 279

如何对某级别做再校正

- 调用一个与某级别浓度相同的标样的数据文件
- 选择 Calibrate/Update.../Update One Level
- 选择该浓度的校正级别
- 分别对其响应值和保留时间选择如何进行再校正：取代/平均/不修改。
- do update

化合物信息 - 第 1 页

Compound #1 -- Page 1

Name Concentration Units

Retention Time Information
 Ret Time RRT
 Extract signals from
 - + Min %
 This is 7.452 to 8.452 min
 Ref Spec Name

Quantitation Parameters
 Quant type
 Sample ISTD Concentration
 Measure response by
 Ident by
 Maximum number of hits
 Subtraction

Signals to Be Used for Quantitation
 Quant signal

	m/z	Relative Response	% Uncert
Tgt	49.00	100.0	
Q1	129.95	37.44	20.00
Q2	127.95	36.97	20.00
Q3			

Calibration Information
 Curve Fit
 Weight
 Linear term:
 Constant term:
 Coef of Det (r²):

Prev Next Plot Page 2 Page 3 OK Cancel Help



Agilent Technologies

Restricted

Slide 280

一旦设置了数据库，即可直接更改编辑化合物，这个板面是用来对化合物的每一特性进行修改。

库中每个化合物的条目由3“页”组成，其中包括了目标化合物分析所需的全部信息。每页中有按钮可以在数据库中切换操作。

窗口的标题显示化合物在数据库中的编号位置。

第一页列出了用于鉴定目标化合物所需的大部分信息。

Retention Time Information: 以分钟为单位输入保留时间。

Extract Signals from: 缺省值是在此之前于Quant Database Globals 所输入的预期保留时间范围。输入一个时间范围（以分钟计）或一个百分数，由这一时间范围来确定适用于对峰的两侧进行积分的基线位置。该时间窗口转化成相应于预期保留时间的一段时间范围（以分钟计）。时间范围的相对值被存入方法中。在后面的再校正中，如果峰的保留时间偏移，该窗口会随峰移动。

Ref Spec Name 用于 EnviroQuant（环境分析软件）。

Quantitation Parameters: 内标可以被指定为时间参考峰。当没有保留时间漂移时，不需要时间参考峰，只有当设定某化合物为内标时，ISTD Concentration（内标浓度）框才会显示。在该框中设定该样品中内标物的浓度。

Measure response by: 根据计算峰面积或峰高进行测定，这一参数最初是以全局参数设置的。

Ident By...: 确定如何从多个限定标准中选出最适当的。Anthracene（蒽）和 Phenanthrene（菲）适合这一情况。它们的质谱图非常一致。而保留时间只差 0.2-0.3分钟。软件如何判断何者是 Anthracene，何者是 Phenanthrene呢？

化合物信息 - 第 2 页

Compound #1: Bromochloromethane (Page 2)

Special compound attributes

CAS # Compound Type

Special reporting parameters

Surrogate amount Matrix spike amount

	LOW	HIGH	% Dev	MDL
Matrix A (conc)	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="10.000000"/>
Matrix B (conc)	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="0.000000"/>	<input type="text" value="10.000000"/>

Signal level Minimum Maximum

MS Database Name Entry #

User defined items

A1	<input type="text" value="(BCM)"/>	N4	<input type="text" value="25.000000"/>	N7	<input type="text" value="0.000000"/>
A2	<input type="text"/>	N5	<input type="text" value="1200.000000"/>	N8	<input type="text" value="0.000000"/>
A3	<input type="text"/>	N6	<input type="text" value="50.000000"/>	N9	<input type="text" value="0.000000"/>



Agilent Technologies

Restricted

Slide 281

此页可以填入化合物的CAS号、化合物类型等信息。

第二页通常用于 EnviroQuant 中。在化学工作站中使用MDL（最低检测限）。MDL 是由相关管理部门（例如政府）规定的方法定义的或由实验计算出来的最低检测限。

注意：数据分析软件在样品表中的样品名和各种信息框中检查是否有 water 和 soil 这两个词。一旦发现这两个词之一，即用相应的基质 MDL。如果未发现这两个词，则默认是water matrix（水基质）。在各种信息框中样品名的关键词有优先权。

可以附加QA / QC（质量保证和质量控制）报告必须的信息，这些项目可以从数据分析窗口的宏指令或定制报告 (Custom Reports) 软件调用。

化合物信息 - 第 3 页

Compound #2: Methylene Chloride (Page 3)

Lvl ID	Conc	Response	Lvl ID	Conc	Response
200	200.000	93962			
150	150.000	73735			
100	100.000	50588			
50	50.000	27632			
20	20.000	11071			

Integration Parameter File Sum?


Tgt: normal.p Area Correction Mass: 0.00

Q1: normal.p Correction Factor: 0.000

Q2: normal.p

Q3:

校正曲线
Restricted



Slide 282

每一次处理校正文件时，击 Update Calibration 窗口中的 Do Update，新的数据就会加到数据库中，输入的ID 编码、浓度及其相应的响应值就被录入在Concentration / Response Data 表中。最多可录入 20 个浓度级别。这些数据点用于画校准曲线，一旦记录后，就可以对其进行编辑，例如改变某些化合物的级别浓度。想取消化合物某一级别，只须删去其浓度和响应值。

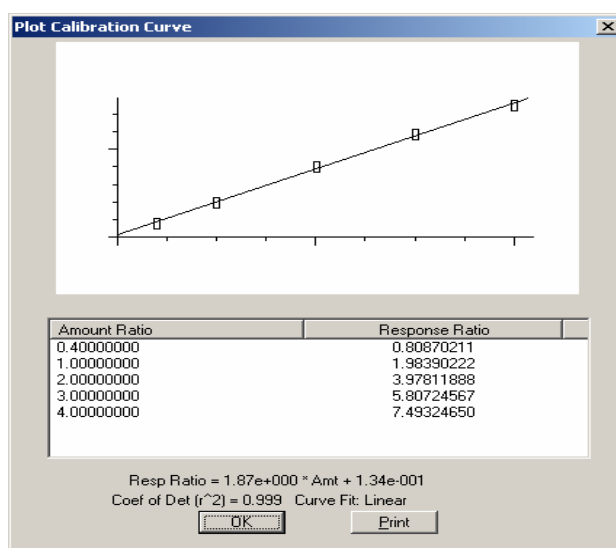
如果未指定积分参数文件，则使用当前方法中所保存的缺省积分方法RTE用 RTEINT.P，化学工作站积分用 自动积分（如果在积分参数对话框未指明用RTE 积分，则选用化学工作站积分），输入指定的积分参数文件（RTE 积分用扩展名 *.P，化学工作站积分用 *.E）。该文件已经包含在当前的方法内，对不同化合物或同一化合物中不同特征离子用不同的积分参数。

Area Correction Mass / Factor 从目标的总响应中减去某指定的峰中所列出的多个质量峰的面积。这个方法不被推荐。该方法仅适用于用扩展的面积定量方法 (extended area quantitation)（缺省方法）来计算特征离子比率所做的面积定量。

选择Sum? 复选框会将所指定的特征离子的响应值加和到目标离子的响应值上。这里不推荐使用此方法，该方法仅适用于用扩展的面积定量方法 (extended area quantitation)（缺省方法）计算特征离子比率的面积定量。

此页中可以对化合物的浓度进行修正

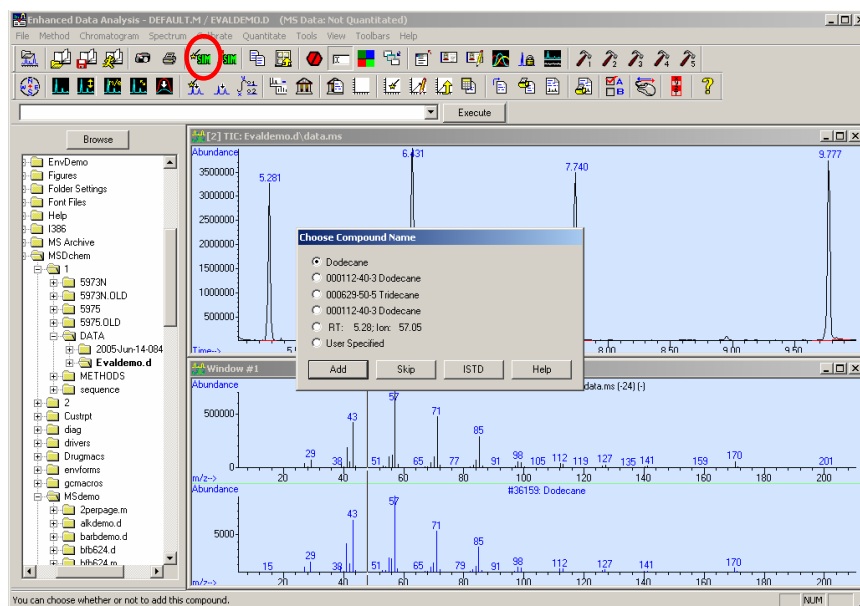
校正曲线



注意保存方法！！

定量数据库作为方法的一部分

自动定量数据库



Agilent Technologies

Restricted

Slide 284

从calibrate/auto quant setup 进入半自动定量数据库建立程序。它可以新建一个定量数据库,也可以在原有定量数据库中添加化合物(见实验讲义相关部分)

.在下列条件下使用:

- 有一个包含目标化合物的谱库。
- 校准标准物不含有共洗脱化合物。即所有目标化合物在总离子流图中有很好的分离。因此用同位素标记化合物做内标的分析不可以用此程序定量。

选择 **AutoQuant Setup (自动定量设置)** 后, 软件会对 Total Ion Chromatogram (总离子流色谱) 进行积分, 然后显示一系列对话框。

如果方法中已经存在一个定量数据库,则出现一个选项框上面显示当前的数据库中含有几个化合物,可让您选择将找到的化合物添加到已有数据库还是创建新数据库。

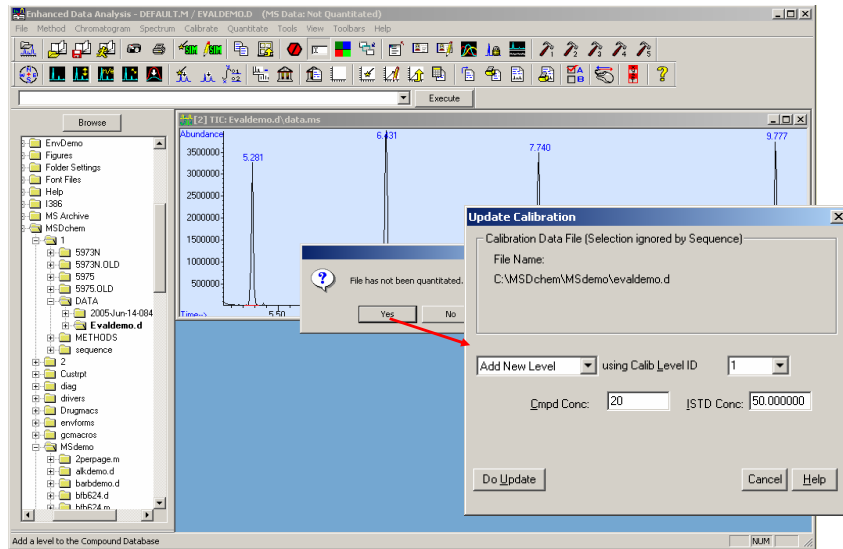
接下来对于每个积分峰, 检索指定谱库并选定谱图的基峰作为目标离子。然后在下列对话框中操作:

Choose Compound Name(选择化合物名称)

Update Calibration(更新校正)

Edit Compounds (编辑化合物)

自动定量添加浓度级别



- 创建定量数据库

定量报告选项

The dialog box 'Quantitation Report Options' contains the following sections and settings:

- Graphics for Chromatogram(s)**
 - # Pages: 1
 - Y Axis Scale: TIC, Minutes/Counts
 - <100 use largest peak after: 0.00
 - >100 use absolute scale: Sig 1: 0.00, Sig 2: 0.00
 - Peak Labeling
 - Landscape Orientation
- Global Minimum Detection Limit
 - Minimum Detection Limit: 0.00
- Apply Sample Multiplier To:
 - Internal Standards
 - System Monitoring Compounds/Surrogates
 - Target Compounds
- Summary Report Only:
 - Quantitation Ion
 - Scan Number
- Detailed Report Only:
 - Scan-Style Report
 - SIM Style Report
- Omit Graphic Reports for:
 - Internal Standards
 - System Monitoring/Surrogates
- All Reports:
 - Include Non Target Peaks
 - Include Secondary Hits
 - Omit Target Compounds that:
 - Are Missed
 - Have Qualifiers Out of Range

Buttons: Defaults, Report, OK, Cancel, Help



Agilent Technologies

Restricted

Slide 286

选择 Quantitate / Report Options... 则显示图53 所示的定量报告选项对话框。这里是由您指定的目标化合物分析的定量报告格式。其中包括：

Pages: TIC (总离子流图) 打印在单页上还是分布到多页中, 最多可选10 页, 如果选择 None, 则报告中不打印TIC 图。

Y Axis Scale (Y 轴标尺): 可按指定的时间之后的最高色谱峰选择总离子流的标尺。在所指定的时间(分钟数)之后流出的最高的峰决定标尺的高低。输入一个大于 100 的数, 则总离子流取消“X 分钟后标尺匹配最大峰”的功能。而输入的大于100 的这个数值代替了峰的响应标尺。

Peak Labeling (峰标记): 如果峰标记的框被选择, 化合物名称会打印在色谱图上。

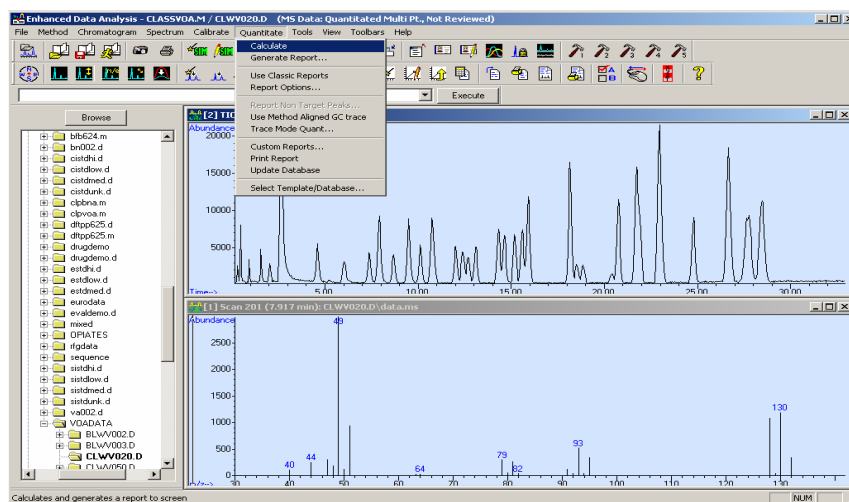
Landscape Orientation (级别方向): 按级别方向而不是垂直方向打印TIC 图。
Global Minimum Detection Limit (全局最低检测限): 设定一个信号最低水平, 任何信号低于此水平的化合物都以不存在处理。这个设置会覆盖定量数据库第二页中化合物所设的 MDL 值。数据库第2 页中所设的是依基质而定的。如果在化合物名字或其它信息中出现 H₂O 或 water 字样, 则水基质的 MDL (第2页) 会被采用。如果两者出现 soil 字样, 则土壤基质的 MDL 会被采用。如果两者都不出现, 则缺省值水基质的 MDL 被采用。

Apply Sample Multiplier to (运用样品乘数): 可以决定在数据采集软件或定量参数对话框中所设的乘数将运用于哪类化合物, 其中 System Monitoring / Surrogate compounds 用于 EnviroQuant 软件。

Summary Report Only (只作摘要报告): 摘要报告可选择目标化合物的定量离子的质量或扫描数(色谱点)。必须在二者之间做一选择。因为摘要报告的空间不够, 不允许二者皆选。

交叉定量

“MultiView”窗口结果演示



Agilent Technologies

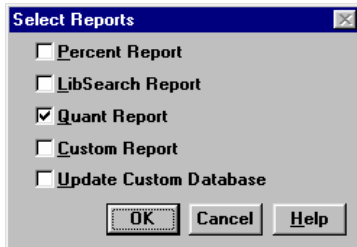
Restricted

Slide 287

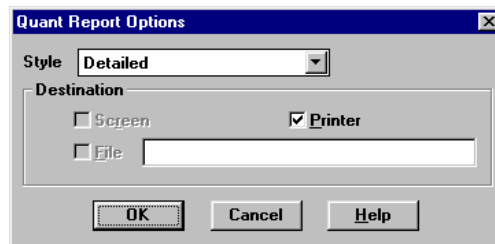
为了给出未知物结果报告，选 Quantitate / Calculate，即可在屏幕上给出摘要报告，它是用当前数据库对样品作出定量。所有手动积分和删除“假阳性”（在后面讨论）都被覆盖。

如果该样品曾经被定量过，选择 Quantitate / Generate Report... 选定报告类型和输出端，这样则可以就当前定量结果对当前样品产生相应报告。所有在QEDIT手动积分或删除“假阳性”（在后面讨论）就不会被覆盖，而会反应在报告中。

自动生成定量报告



1. 选择 Method/Edit Method...
2. 选定"Quant Report"



3. 选定报告格式和目的地
4. 保存方法!!

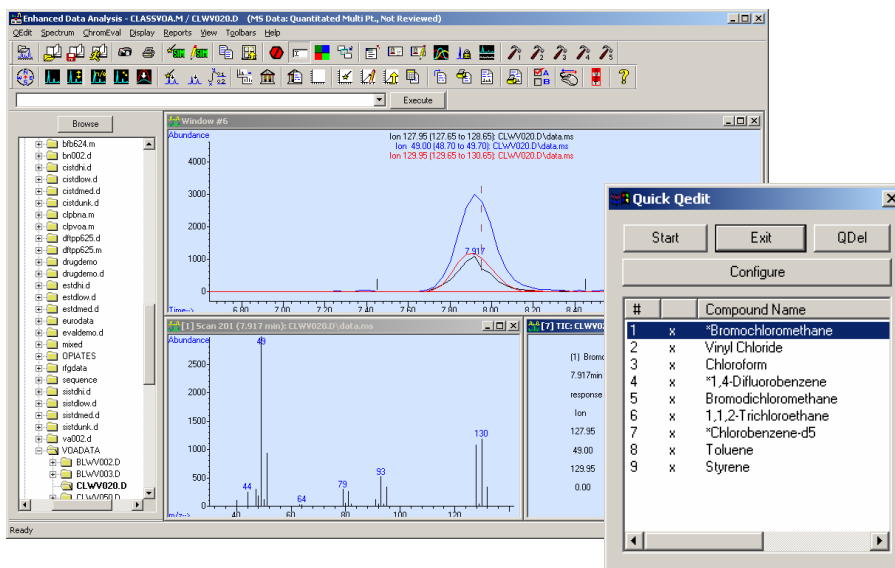


Restricted

Slide 288

只要在 data analysis 中 Method / Edit Method... 面板下，在 Select Reports... 选项栏中选择 Quant Report，即可把自动生成报告方式加在相应的方法中。这些参数作为方法文件的一部分保存。所以不要忘记更改后保存方法。

使用 Qedit手动再积分



Agilent Technologies

Restricted

Slide 289

- 允许手动积分:从Qedit/Graphics 进行
- 从打印机输出报告
- 可以用于删除错误

Qedit 是定量结果的编辑器,用于查看和编辑定量结果,作为标准数据分析的Qedit 的版面分为三个窗口。

- 窗口1: 包含当前处理的化合物的质谱图信息。
- 窗口6: 当前处理的化合物的目标离子和特征离子的质量色谱图 (EICs)。
- 窗口7: 显示计算浓度和目标离子与特征离子的相对比例。

以下是在 Qedit 窗口中的鼠标功能:

色谱窗口 (#6)

- 双击左键把窗口每一侧扩展 2 分钟。
- 双击右键选择质谱图。

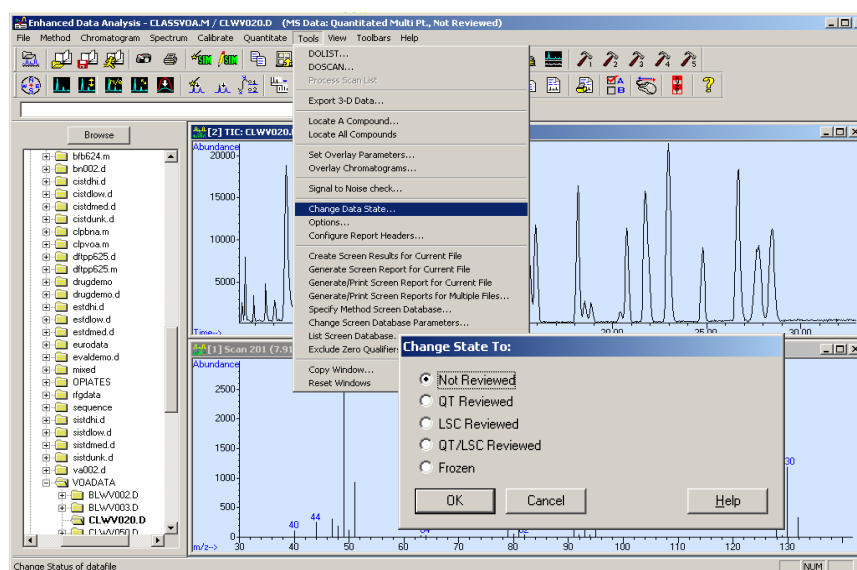
质谱窗口 (#1)。

- 双击右键进行质谱库检索。双击左键放大谱图。

文本窗口 (#7)

- 双击右键转至下一个化合物。
- 双击左键转至前一个化合物。

修改数据状态



当前数据声明显示在所有报告中!



Agilent Technologies

Restricted

Slide 290

改变数据状态 (Changing Data States) 允许你在当前数据文件中附加一个状态，该状态显示在数据分析窗口顶部位于文件名称旁边。

- Not Reviewed
- QT Reviewed
- LSC Reviewed
- QT/LSC Reviewed
- Frozen

当数据文件在 QEdit 打开时，如果已经把改动存入到数据文件中，则状态自动改为 QT Reviewed。一旦数据状态被手动设置为“FROZEN”，Quantitate / Calculate 和 QEdit Quant Result 都不能做，除非数据状态被重新手动设置为较低级别。

定量数据库故障排除

使用下列工具:

- Trace Mode Quant
- Locate a Peak/Locate all Compounds
- EasyID

如果 peaks/限定离子找不到, 检查:

1. 积分
2. 数据文件中的质量数
3. 时间范围
4. 信号相关窗口

如果出现奇怪的校准曲线, 检查:

1. 数量
2. 积分事件
3. 响应



Agilent Technologies

Restricted

Slide 291

对两种主要情况需在 Edit Compound 栏目中编辑相关信息。使用 Trace Mode Quant、Locate a peak / Locate all compounds, 或者 EasyID (见以下讨论) 对这两种情况进行仔细考察, 就可以找到问题所在。

找不到峰 / 特征离子通常是由于:

- 该峰未被积分识别。
- 数据文件使用的质量数与输入到数据库中相应化合物的质量数不一致。需修改数据文件中的质量数。
- 峰漂移超出所用的提取离子时间窗口, 或输入的时间窗口不适当。重新输入一个适当的时间窗口。

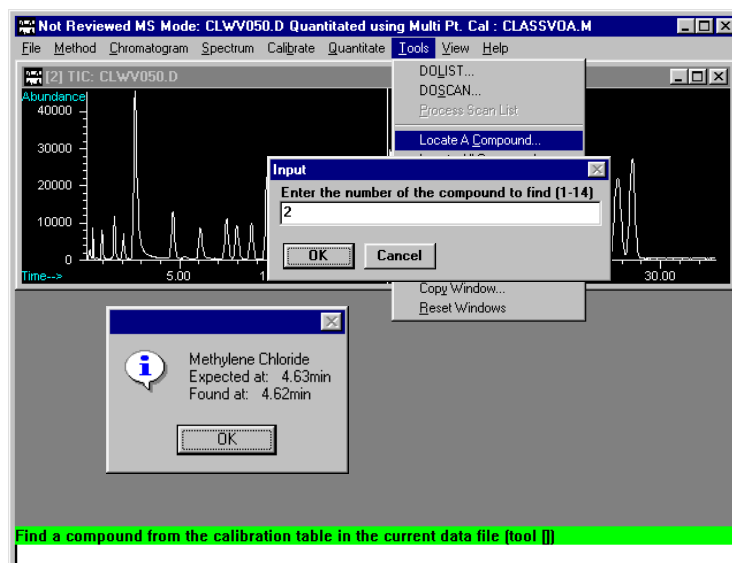
特征离子的保留时间实际上与定量离子有极大不同。需扩大信号相关窗口。

异常的校正曲线, 可能由于:

- 输入的含样不适当, 重新编辑含量。
- 积分参数不适当, 基线没有延长到位或信号中毗连的峰干扰要定量的峰, 需重新设置积分参数。

响应不稳定, 很多因素会造成响应不稳定, 例如隔垫漏气、样品制备不一致、进样技术差, 解决这些问题都需要方法一致。

查找峰/查找所有化合物



Agilent Technologies

Restricted

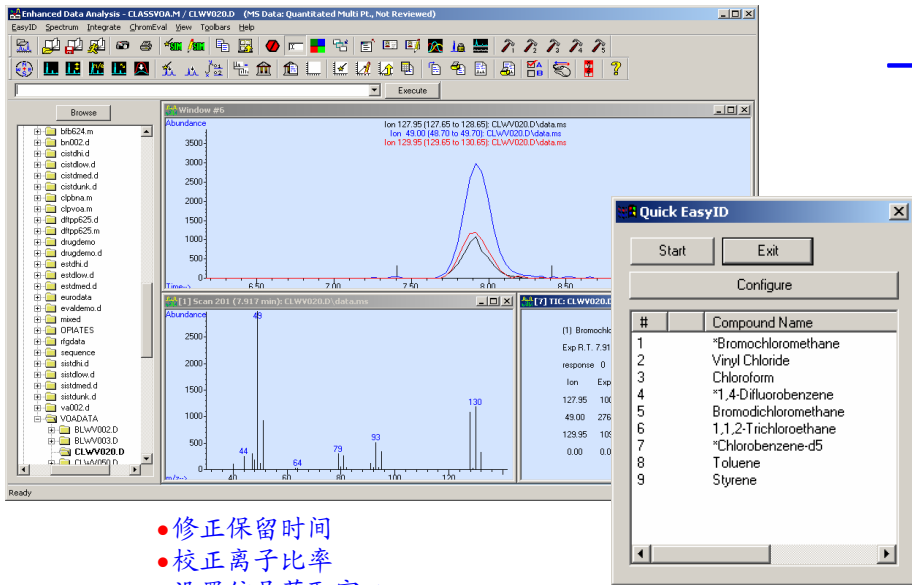
Slide 292

如果更换了柱子或改变载气流量，目标化合物的保留时间也会变化。用化学工作站可以帮助您找回“失去”（超出RT 时间窗口）的化合物。


为找到或者确认当前数据文件中是否有目标化合物，选择 Tools / Locate a Compound...。先在所限定的整个时间范围内查找定量离子，然后对该信号积分，比较其质谱图中的离子比例与预期的离子比例。如果找不到，它会扩大范围再找，直到找到该化合物或者在整个数据文件中都找遍为止，其结果显示在屏幕上。

若想确定在当前数据文件中是否包括了当前定量数据库中所有的目标化合物，选择 Tools / Locate All Compounds，其结果是列出每一个化合物。

EasyID



• 修正保留时间
• 校正离子比率
• 设置信号萃取窗口


Agilent Technologies
Restricted
Slide 293

EasyID 是一个在定量数据库中逐个对每个化合物修改保留时间和离子比例的工具（不改变积分）。

EasyID 允许手动选择峰，其结果是特征离子比率得以更新，峰的顶点成为该化合物新的预期保留时间，而原来的积分面积不会改变。提取信号的起点和终点时间将随新的预期保留时间移动。如果当前所选的化合物未被积分过，则该化合物的校正表就不会被修改。

对内标的保留时间做任何调整都会提醒用户目标化合物对内标的相对保留时间会自动更改。新的保留时间是根据内标化合物绝对保留时间和目标化合物的老的相对保留时间之间的差值来计算。

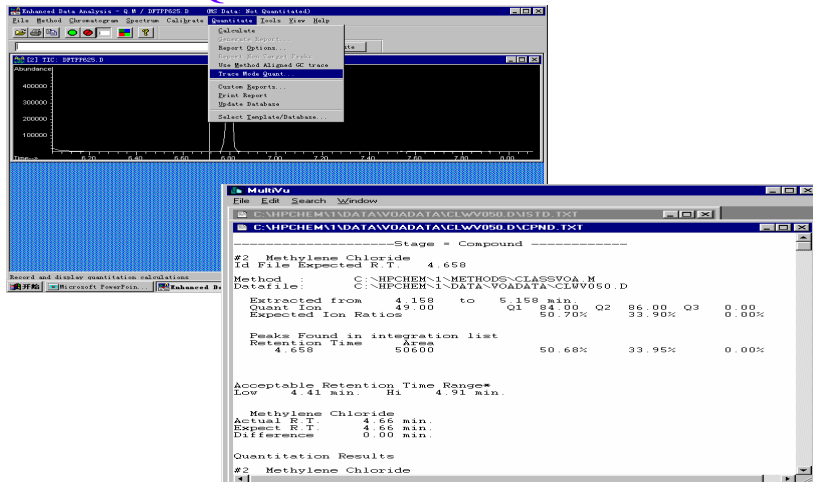
在EasyID 方式下，所有编辑都是临时文件模式。一旦退出EasyID，如果选择Exit 并保存修改，则实际的结果可以被修改。如果选择Abort Changes（终止修改）并退出，则临时文件被放弃。

选择EasyID 也可以提出 Quick QEdit 版面。这个版面可以以快速方式从定量数据库中找到和选择指定化合物。

因此，如果我们要修改校正表，可以使用EasyID。如果是针对样品结果，使用Quick QEdit。

注意：如果需要同时变换所有化合物的保留时间，用Calibrate / Update / Global Update。

Trace Mode Quant



点击Quantitate/Trace Mode Quant对痕量样品进行处理，列出所有相关化合物和内标的定量过程详细资料



Agilent Technologies

Restricted

Slide 294

Trace Mode Quant 生成一个包括某一化合物在定量数据库中的全部定量信息的报告。结果分别显示在两个窗口，前窗口为目标化合物的结果，后窗口为与目标化合物相关的内标化合物的结果。

首先要对数据文件进行定量，然后选择 Quantitate / Trace Mode Quant... 你将会被提示输入化合物号。产生的报告包括：

- 所选化合物的保留时间和积分信息
- 所选化合物的定量信息
- 内标 (ISTD) 的保留时间和积分信息

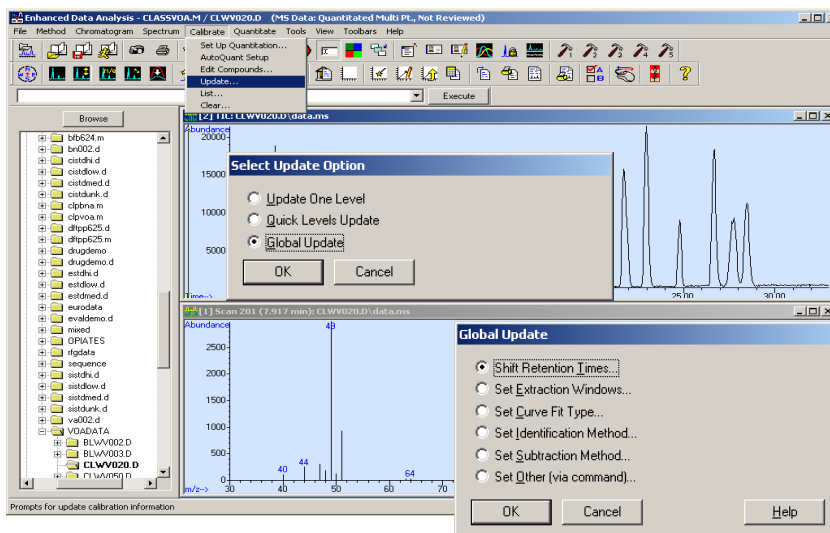
化合物丢失的主要原因是：

- 窗口中无峰，可能由于错误的预期保留时间，预期保留时间窗口过小，参考/非参考窗口过小，或者积分有问题。
- 离子比例超出可接受的限制
- 积分有问题

窗口2 也显示定量离子和特征离子的质量色谱图，这对于识别那些因不适当的积分窗口所造成错误积分的峰很有用处。离子信息也包含在Trace Mode Quant 报告中。

总校正

当每个化合物的变化相一致时非常有用



Agilent Technologies

Restricted

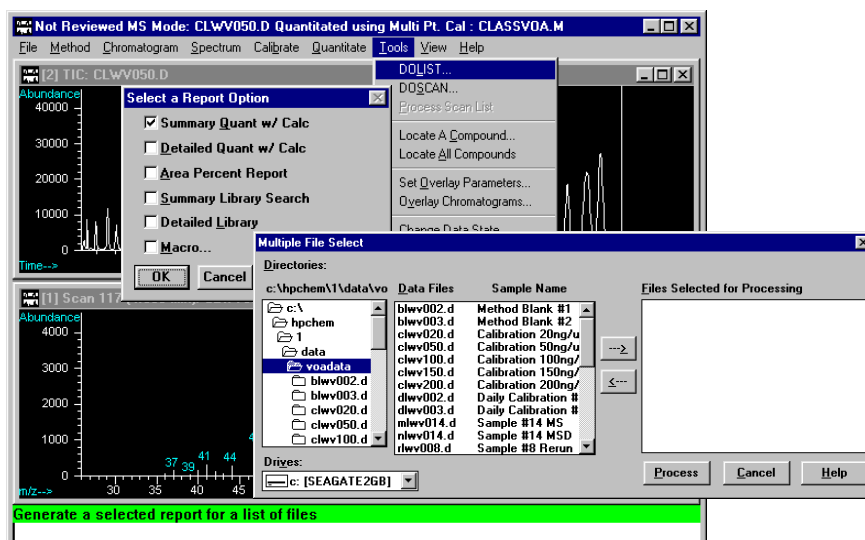
Slide 295

Global update 允许用户改变定量数据库中每个化合物的参数。选项如下：

- 变换保留时间
- 重新设置提取窗口大小
- 设置曲线拟合方式
- 设置识别方法
- 设置相减方法

The Set Other (其他设置) [通过命令]... 选项可帮助您灵活地改变另外的参数, (在 GETCOMPOUND 或 GETRESULTS 中的 Help 栏目中查找所需要的命令)。

工具: DOLIST



Agilent Technologies

Restricted

Slide 296

适用D.02.00之前的版本: 与一次调用一个文件及一次处理一个信息的情况相反, 使用 DOLIST 可以同时处理一批数据文件。DOLIST 包含下列选项:

- Summary Quant Report with calculations (带有计算的摘要定量报告)
- Detailed Quant Report with calculations (带有计算结果的详细定量报告)
- Area Percent Report (面积百分比报告)
- Summary Library Search (谱库检索摘要报告)
- Detailed Library Search (谱库检索详细报告)
- Macro... (宏)

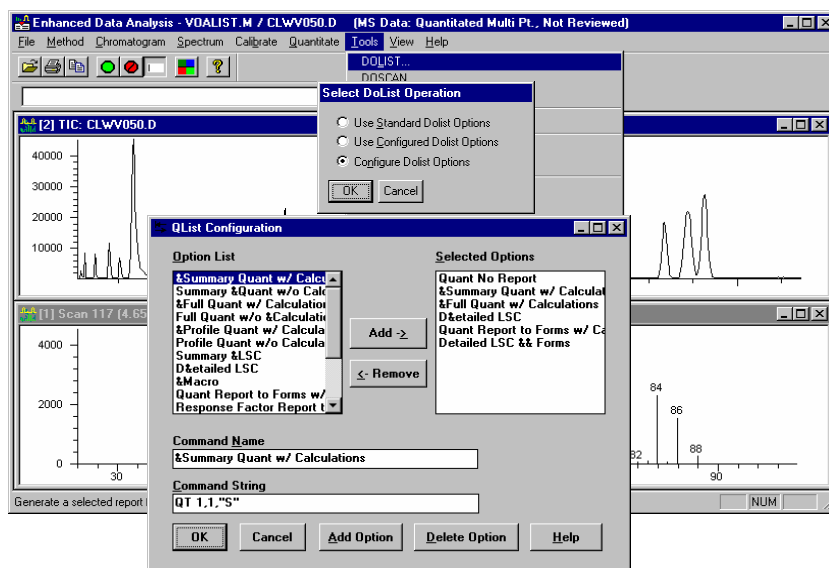
接下来, 用 Multiple File Select 选择 DOLIST 所要处理的数据文件。

选择含有要处理的数据文件的目录(路径), 选择时可以用鼠标双击这个目录, 或者用键盘箭头和 **Enter** 键, 选择新的目录。可以在 Data Files list 中用鼠标双击某个文件而对此文件进行选择, 该文件被放入 Files Selected for Processing 栏目中。多个连续文件的选择可以通过单击第一个文件, 然后按住 **Shift** 键单击最后一个文件来进行。多个不连续文件的选择是按住 **Ctrl** 键进行的。在文件上单击任何一个文件, 然后按住 **Ctrl+** 键, 可以全部选中所有文件。选了文件之后, 按 **Add** 键把当前所选的文件加到 File Selected for Processing list。

在“Files Selected for Processing”栏目中双击某文件, 即可将它删除。若欲删除多个连续文件, 单击第一个文件, 按住 **Shift** 键单击最后一个文件。欲把删除多个不连续文件, 按住 **Ctrl** 键选择文件。欲把全部文件除去该栏目, 单击任何一个文件, 然后按住 **Ctrl+**。

选择了需处理的文件后, 按 **Process** 键, 则开始对所选文件的处理。这里 DOLIST 意味着文件将被按照预先所选的报告选项进行处理。

用户配置 DOLIST 选项



Agilent Technologies

Restricted

Slide 297

当选择多数据文件处理时使用 QList Configuration 面板修改所提供的选项列表。由于 QList 选择面板限于6个选项，所以有可能所想要的选项不在缺省选项列表中。QList Configuration 面板允许用户从20多个预设任务中进行选择或添加新的选项。一旦所想要的选项列于 Selected Options 列表中，按一下 OK 就可将所提供的选项变成了选中了的项目。

添加 — 将 Option List 中的当前选项添加到 Selected Options 列表中。

删除 — 从 Selected Options 列表中删除选项。

添加选项 — 在选项列表中添加新选项。

删除选项 — 从选项列表中删除选项。

命令名 — 出现在 QList 中的任务名。

命令行 — 将运行的命令。

注意：表1所示命令和命令行可能会有所帮助。

命令名称 **命令字符串**

Print Custom Report w/o Cal PrintTemp

Update Database w/o Cal LogNowDB

Report and Database w/o Cal DoBoth

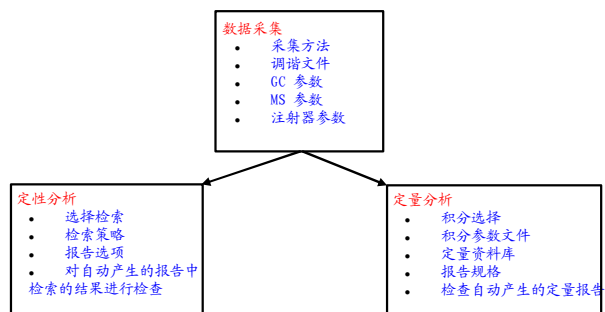
欲采用定制选项列表时，选择 Tools / DOLIST... / Use Configured Dolist Options。

工具: DOLIST

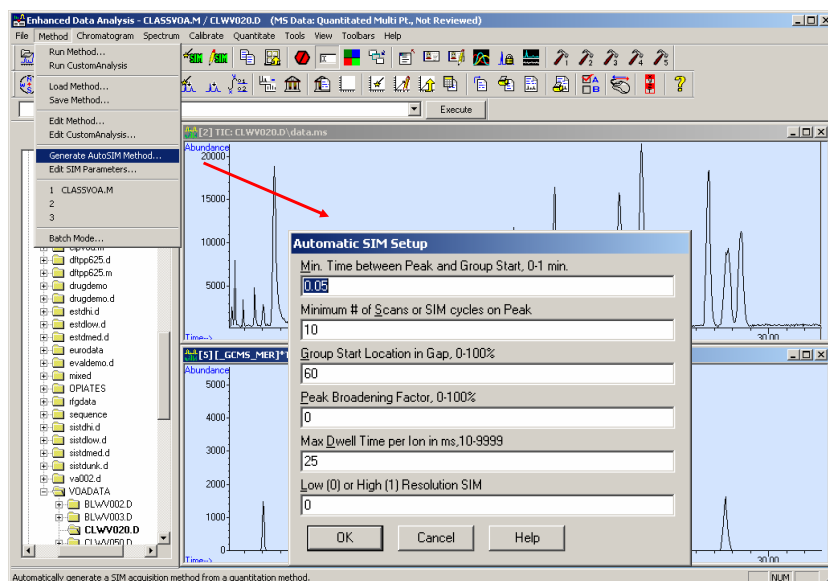
The screenshot displays the 'Enhanced Data Analysis' software interface. The main window is titled 'CLASSY0A.M / CLWV020.D (MS Data: Quantitated Multi Pt., Not Reviewed)'. The 'DOLIST...' menu option is selected, opening the 'DOLIST Configuration' dialog. This dialog has two main panes: 'Option List' and 'Selected Options'. The 'Option List' contains a tree view of files and a list of report options. The 'Selected Options' pane shows the chosen report format: 'Summary Quant w/ Calculations'. Below this, there are fields for 'Command Name' (set to 'QT 1.1;S') and 'Command String'. A 'Multiple File Select' dialog is also open, showing a list of available data files and their sample names. The 'Available Data Files' list includes files like BLWV002.D, BLWV003.D, CLWV020.D, CLWV050.D, CLWV100.D, CLWV150.D, CLWV200.D, DLWV002.D, and DLWV003.D. The 'Files Selected for Processing' list is currently empty. At the bottom of the slide, there is an Agilent Technologies logo, the word 'Restricted' in red, and 'Slide 298'.

D.02.00的版本：直接选择不同的报告版本。其中包含环境版本中的LSC，格式等报告格式。

方法流程



自动编辑SIM方法



Agilent Technologies

Restricted

Slide 300

在建立了定量数据库的前提下，可以从method/generate autoSIM method编辑SIM方法。最好先调用SCAN方法，再保存为另一个方法名，编辑自动定量条件之后仍然用这个新方法名保存。这样既可以保证色谱条件与SCAN一致，又不会覆盖SCAN的方法。

- Min.time between peak and group start 0-1 min.

峰与组启动之间的最小时间，0-1分钟。

它是指SIM峰组切换时间与当前峰组中最末一个峰的峰尾到下一峰组第一个峰开始出峰之间的最小绝对时间。

单位是分钟，缺省值为0.05分钟（3秒）。增大该参数会减少峰组数。

- Minimum # of scans cycles on peak

色谱峰上的最小SIM周期数

SIM Setup（SIM设置）算法会调整每个峰组中离子的驻留时间，以获得峰组中最窄峰的最小扫描次数或SIM周期。

峰组中最窄峰的扫描次数缺省值为每个峰10次。减小扫描次数会增加驻留时间。

编辑 SIM 方法的参数

The screenshot displays the 'Edit SIM Parameters' dialog box in the Agilent Enhanced Data Analysis software. The dialog box is titled 'Sim Group Table' and contains a table with the following data:

	Start Time (min)	Default Dwell (ms)	Group Label	Calc Cycles/Sec	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6
1	0.163	25	Auto_1	14.1	62	64				
2	5.490	25	Auto_2	10.3	49	127.95	129.95			
3	9.197	25	Auto_3	14.1	82.95	84.95				
4	11.864	25	Auto_4	14.1	82.95	84.95				
5	14.741	25	Auto_5	14.1	96.95	98.95				
6	17.192	25	Auto_6	22.2	114.05					
7	20.348	25	Auto_7	14.1	91.05	92.05				
8	22.465	25	Auto_8	14.1	117.05	119.05				
9	25.645	25	Auto_9	14.1	78.05	104.15				
10										
11										
12										
13										

The dialog box also includes a 'Fill down/across using increment' field set to 0 and buttons for 'OK', 'Cancel', and 'Help'. The background shows a chromatogram plot with Abundance vs. Time (min).

这一功能只适用于D.02.00以上的版本。

提供了我们在数据分析界面直接编辑SIM方法的功能。

第九章

用户报告和资料库



Restricted

Slide 302

用户报告和资料库

本章将学到:

- 如何建立模板及产生报告
- 如何建立资料库及其更新

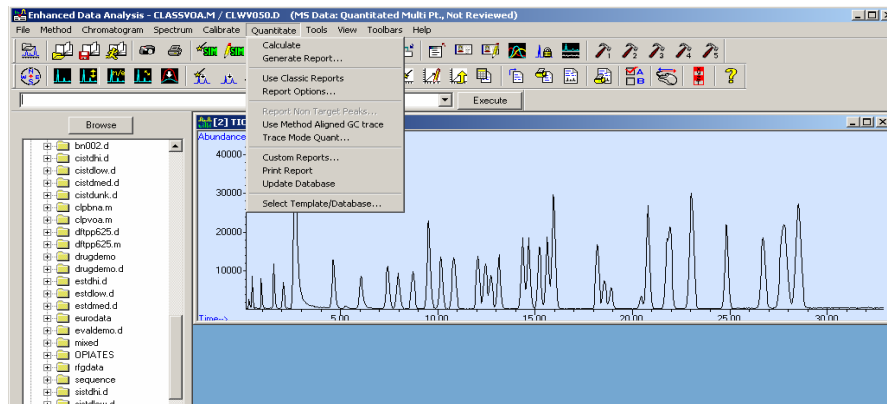


Agilent Technologies

Restricted

Slide 303

用户报告和资料库



- 形象的运行时间程序
- 一旦安装, 直接建立 \hpchem\cust rpt
- 添加 CustRpt 菜单
- 用户报告模板文件为 *.crt
- 用户报告资料库文件为 *.crd



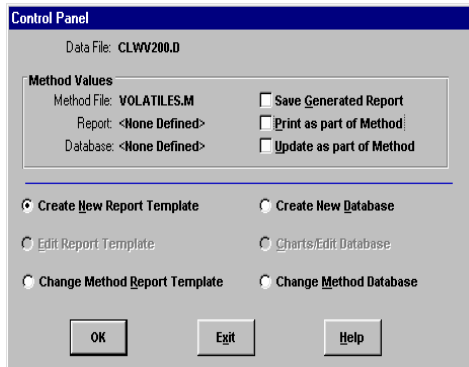
Agilent Technologies

Restricted

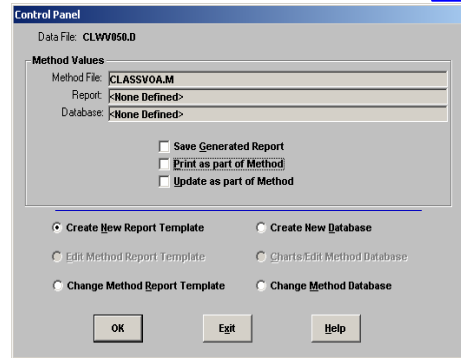
Slide 304

用户报告

D.02.00之前的版本



D.02.00版



- 建立新报告模板
- 编辑用户报告模板
- 指定新报告模板



Agilent Technologies

Restricted

Slide 305

适用于D.02.00之前的版本

用户报告 - 完善报告

Report Wizard

The Report Wizard creates a report with up to 4 sections. The Header section contains general information about the datafile or single compound information arranged as single lines. The other three sections contain compound specific information arranged into tables.

Select a section in the "Report Contents" list and then select an item from the "Possible Items for Report" and click the "Add ->" button.

Possible Items for Report	Report Contents
Sample Name	= Header
Misc Info	Sample Name
Vial Number	Misc Info
Instrument Name	Date Acquired
Number of Compounds	Operator
Sample Multiplier	Data File Name
Sample Amount	All Compounds
- Compound Information	- All Compounds (no ISTDs)
#	Name
Name	Ret Time
Ret Time	Target Response
Amount	Amount
Units	Units
Manual Integration	All ISTDs
Target Response	

Compound (#1) Bromochloromethane

- 从右边表中选择报告内容.
- 从左侧所列的报告选项中选择项目.
- 击 Add 键.
- 重复至选项添加完毕.
- 击 OK.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 306

用户报告 - 拖放式

The screenshot shows the 'Custom Reports - Sheet1' window. The spreadsheet contains the following data:

	A	B	C	D	E	F	G
1	Sample Name:	Calibration 50ng/ul					
2	Misc Info:	VOA Demo Files					
3	Date Acquired:	01/14/91 08:29					
4	Operator:	HP Chemist					
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							

The 'Edit Box: Drag and Drop' dialog is open, showing the following items:

- 1
- (#) Bromochloromethane
- The name of the data file
- Value: LLWVZUUD
- Data File Name
- Data File Path
- Operator
- Date Acquired
- Acq. Method File
- Sample Name
- Misc Info
- Vial Number
- Instrument Name
- Number of Compounds
- Sample Multiplier
- Sample Amount
- Compound Information
- Calibration Information
- Additional Sample Information
- Graphics

- 由选择 View / Edit 或在工具栏中选择 Edit.
- 选择一个条目, 把它拖到任意单元.
- 用 Next Cmpd 键 或输入一个数字, 观察其它化合物.
- 当前所显示的是加亮区的值.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 307

用户报告 - 格式

	B	C	D	E	F	G	H	I
1								
2		Data File Name	CI W0950.D					
3		Operator	HP Chemist					
4		Date Acquired	01/14/01 08:29					
5		Sample Name	Calibration 50ng/ul					
6		Misc Info	VOA Demo Files					
7								
8		Name	Ret Time	Target Response	Amount	Units		
9		Chloromethane	0.94	23832	49.72	ug/l		
10		Bromomethane	1.59	22744	49.87	ug/l		
11		Vinyl Chloride	2.06	26620	50.57	ug/l		
12		Chloroethane	2.90	16812	51.89	ug/l		
13		Methylene Chloride	4.62	27632	49.86	ug/l		
14		Acetone	5.26	5494	47.39	ug/l		
15		Carbon Disulfide	6.05	77873	48.74	ug/l		
16		1,1-Dichloroethane	7.41	23490	47.87	ug/l		
17		1,1-Dichloroethane	8.73	69567	48.16	ug/l		
18		1,2-Dichloroethane (total)	9.54	54298	49.90	ug/l		
19		Chloroform	10.16	58972	48.68	ug/l		
20		1,2-Dichloroethane-d4	10.78	28297	43.49	ug/l		
21		1,2-Dichloroethane	10.90	38255	47.69	ug/l		
22		2-Butanone	10.78	11415	49.03	ug/l		
23		1,1,1-Trichloroethane	12.06	47993	51.38	ug/l		
24		Carbon Tetrachloride	12.45	41025	51.61	ug/l		
25		Vinyl Acetate	17.77	80681	48.97	ug/l		



Agilent Technologies

Restricted

Slide 308

用户报告 - 页面设置

Page Setup

Header Footer

Paper (A4) Paper (Letter)

Margins

Top	Left
1	.75
Bottom	Right
1	.75

Page Order

Top To Bottom

Left To Right

Center

Center Horizontally

Center Vertically

Scale

Fit To Page

Pages Wide: 1

Pages High: 1

Scale: 100 %

Print Options

Grid Lines

Black and White

Row Heading

Column Heading

OK Cancel Help

- 设置打印页数
- 控制纸张大小.

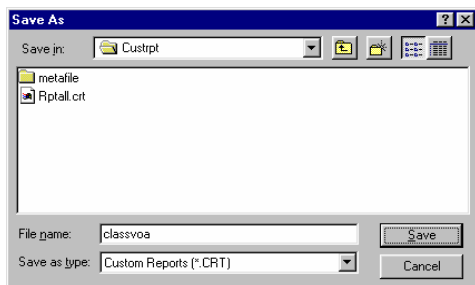


Agilent Technologies

Restricted

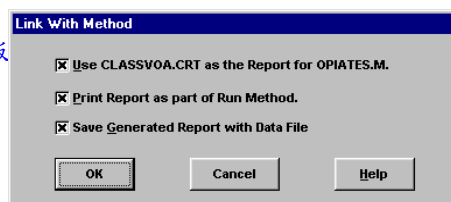
Slide 309

用户报告 - 保存模板

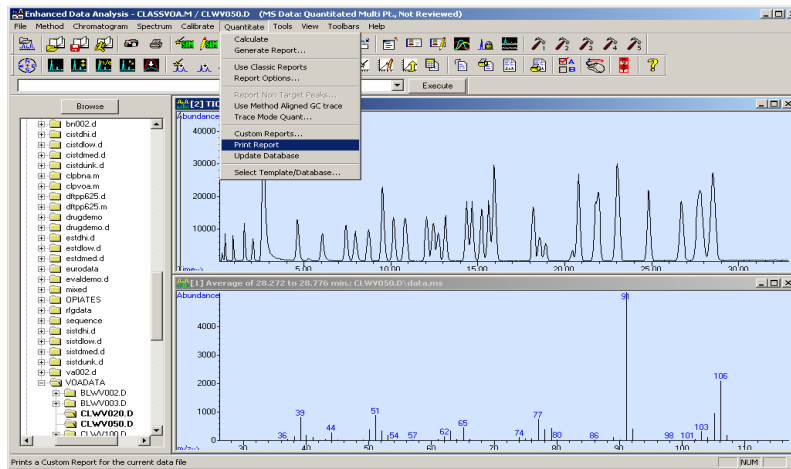


- 选择 File / Save 或 File / Save As
- 输入文件名并单击 OK.

- 选择它，为方法建立一个作为报告模板的文件。
- 选择它，在运行方法时打印用户报告
- 将报告与每个文件一起保存或覆盖



打印用户报告 - 交互式



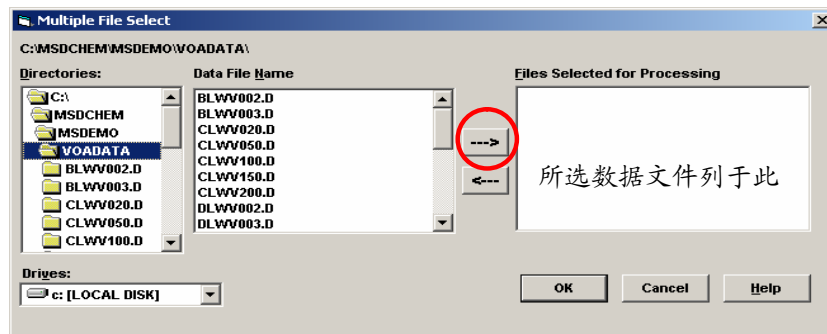
- 加载一个定量数据文件.
- 选择 Quantitate / Print Report.



Restricted

Slide 311

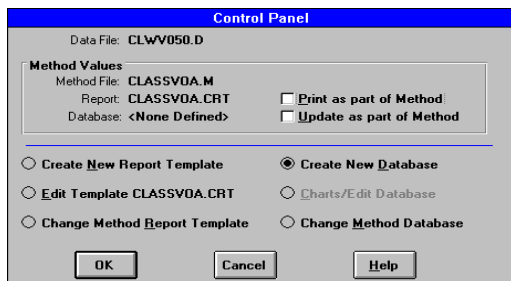
打印用户报告 - 多文件



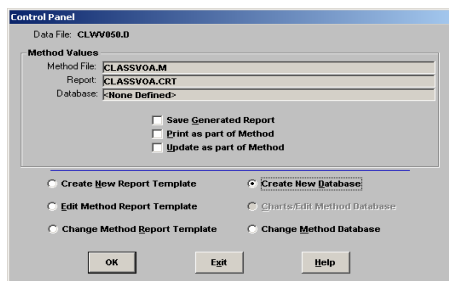
- Start 用户报告
- 编辑方法模板
- 选择File / Multiple File Select...

资料库

D.02.00之前的版本

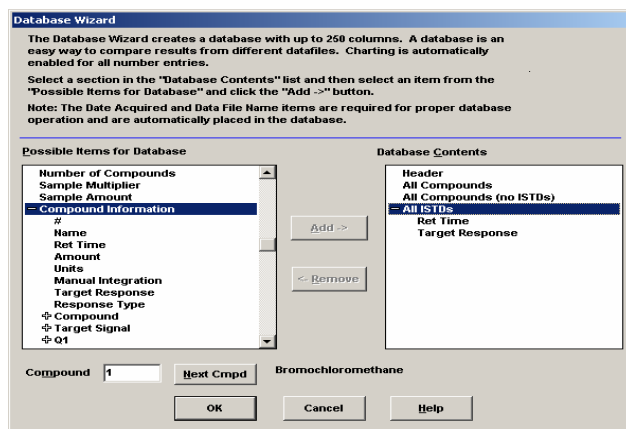


D.02.00版



- 建立新资料库
- 编辑当前数据库 和/或 做图
- 将新数据库列入清单

完善资料库



- 从右表中选择资料库部件
- 从左表所列数据库可能条目中选项。
- 击 Add 键
- 重复至所需部件和条目添加完毕
- 击OK。



Agilent Technologies

Restricted

Slide 314

资料库 - 拖放式

	G	H	I
1	Bromochloromethane	Bromochloromethane	Bromochloromethane
2	(# 1) Name	(# 1) Ret Time	(# 1) Target Response
3	Bromochloromethane	7.95	13418
4			1,4-Diflu
5			
6		YES	YES
7		YES	YES
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			

Compound Information

- #
- Name
- Ret Time
- Amount
- Units
- Manual Integration
- Target Response
- Compound
- Target Signal
- Q1
- Q2
- Q3
- More 1
- More 2
- User
- Calibration Concentrations
- Calibration Responses
- Calibration Response Factors
- Calibration Information
- Additional Sample Information

- 由选择 View / Edit 或在工具栏中选 Edit.
- 选择一个条目, 把它拖到第3行任意单元
- 用 Next Cmpd 键 或输入一个数字, 观察其它化合物.
- 当前所显示的是加亮区的值.



Agilent Technologies

Restricted

Slide 315

资料库- 格式

	C	D	E	F	
1	Column Width...	Bromochloromethane	Bromochloromethane	1,4-Difluorobenzene	
2	Row Height...	(# 1) Ret Time	(# 1) Target Response	(# 4) Ret Time	
3	Row Height...	CLWV200.D	7.88	12438	18.15
4	Format 1 Title				
5	Format 2 (Yes/No)	YES	YES	YES	YES
6	Format 2 Title				
7	Show X Axis Title	YES	YES	YES	YES
8	Show Y Axis Title				
9	Lines To Chart				
10	Start of Data	Format 1	Format 2		
11	X-axis	X-axis			
12	1-14-91 8:29	CLWV020.D	7.92	12112	18.15
13	1-14-91 9:08	CLWV050.D	7.95	13418	18.19
14	1-14-91 9:48	CLWV100.D	7.91	12248	18.15
15	1-14-91 10:27	CLWV150.D	7.91	12238	18.15
16	1-14-91 11:00	CLWV200.D	7.88	12438	18.15

- The Report Wizard 格式自动生成，但你可以用 Format 菜单条目使之用户化。
- 加亮的条目是你所要安排的
- 选择一个菜单条目或在工具栏中击一个选项
- 需要时重复。
- 保存模板。

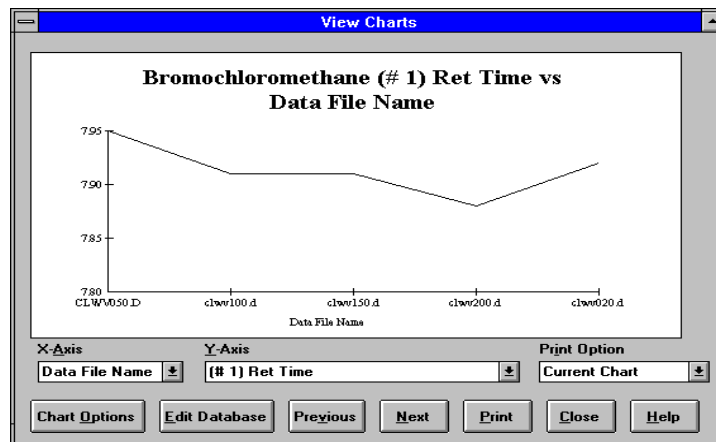


Agilent Technologies

Restricted

Slide 316

资料库 - 制图



- The Report Wizard 格式自动生成，但你可以用 Chart Options 使之用户化..
- 保存资料库.

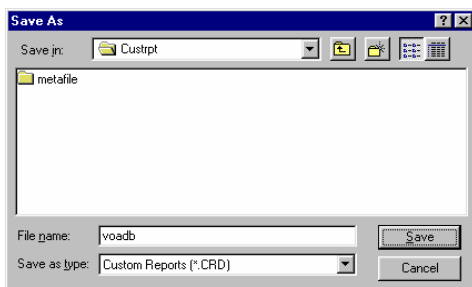


Agilent Technologies

Restricted

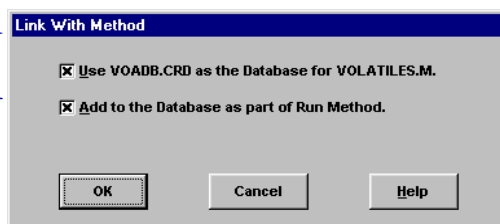
Slide 317

资料库 - 保存资料库

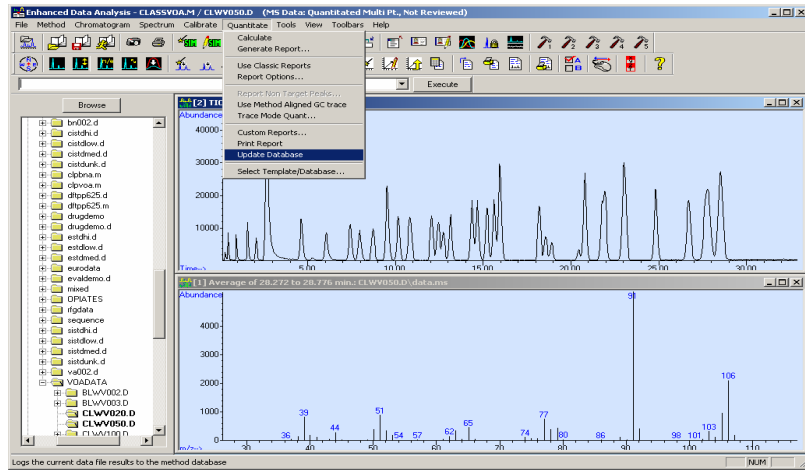


- 选择 File / Save 或 File / Save As
- 输入文件名并击 OK.

- 选择它，为方法建立一个作为资料库的文件。
- 选择它，在运行方法时更新资料库



更新资料库 - 交互式



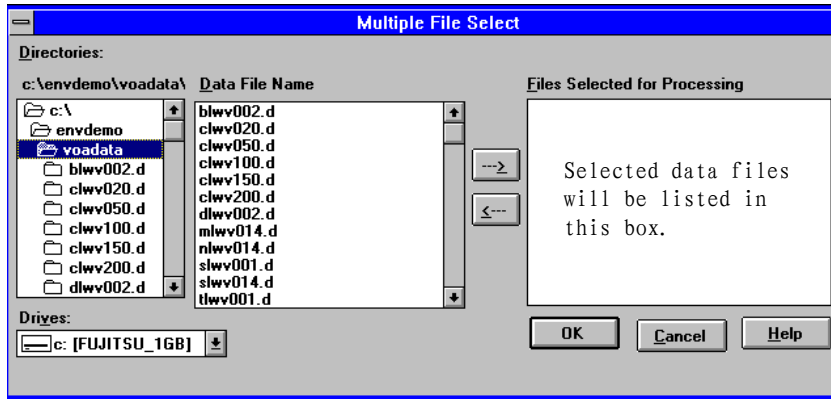
- 加载一个资料库文件.
- 选择 Quantitate / Update Database.



Restricted

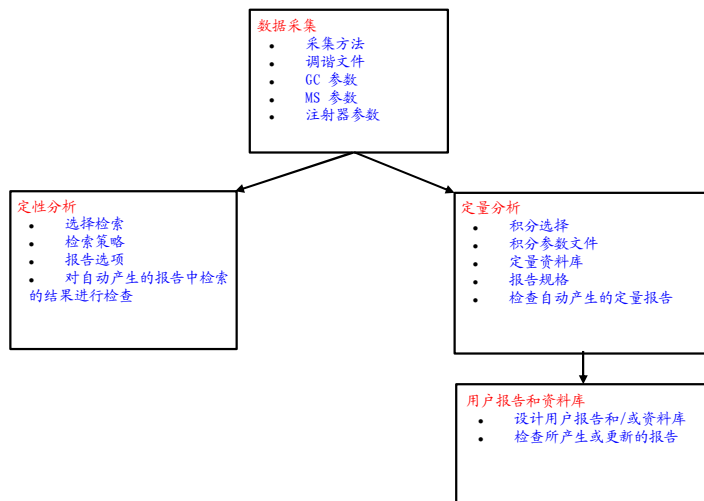
Slide 319

更新资料库 - 多文件



- Start 用户报告.
- 编辑资料库
- 选择File / Multiple File Select...

方法流程



第十章 序列



Restricted

Slide 322

序列

在本节将学到:

- 怎样通过样品“序列”自动进行分析
- 如何建立, 运行和修改序列
- 如何设置和使用“安全控制”
- 如何设置和使用保留时间锁定



Agilent Technologies

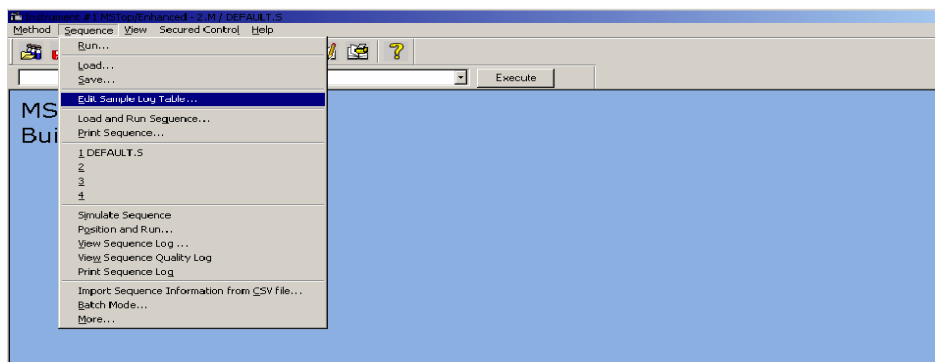
Restricted

Slide 323

什么是序列?

序列是一个完成下列任务的表:

- 能使每个样品个别运行的整套方法.
- 为文件名赋值.
- 定义样品类型 (样品, 空白, 校正, 关键词). *D.02.00版之前的界面*



Agilent Technologies

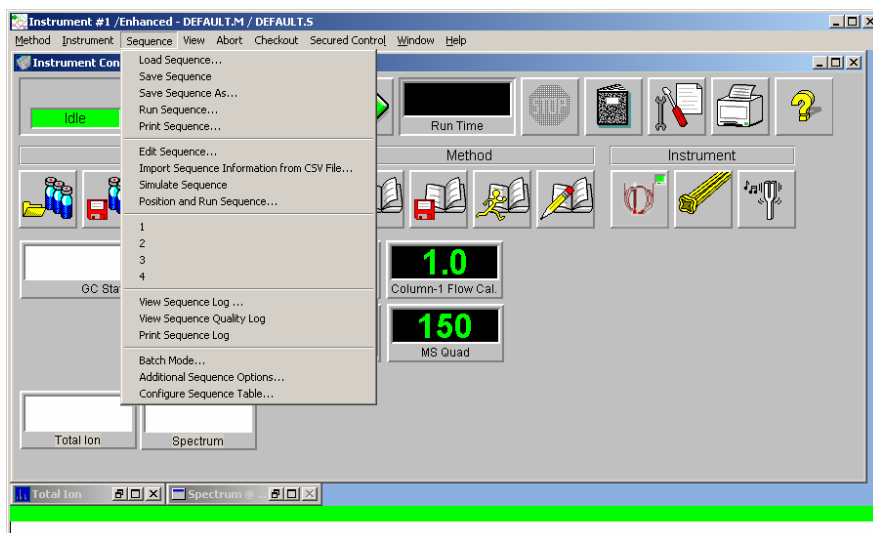
Restricted

Slide 324

一个序列即是一个指令表。这些指令陈述使用什么样品、方法、数据文件名称以及运行的顺序。此外在进行未知样品分析时，序列还可以进行空白样品及校正标准样品的分析，以及对用户设置的样品使用 keyword（关键词）命令。校正标样的分析结果可以用来校正序列中的方法。

序列文件使用 .S 的扩展名，它储存于 C:\HPCHEM\n\SEQUENCE\ 目录下，其中的“n”代表仪器号。

D.02.00版



Agilent Technologies

Restricted

Slide 325

区别在于：D.02.00版序列和编辑方法在同一界面

建立序列方法

编辑样品明细表

The screenshot displays the 'Sample Log Table' window. At the top, there are fields for 'Data Path' (c:\MSDCHEM\1\DATA) and 'Method Path' (C:\MSDCHEM\1\METHODS). Below these is a table with columns: Type, Vial, Sample, Method / Keyword, Data File, Comment / KeywordString, and Exp. The 'Type' dropdown menu is open, showing options: Sample, Blank, Calibration, QC, Keyword, RearSamp, and RearCal. A context menu is open over the table, showing options like Copy, Cut, Paste, Insert Row, Delete Rows, Fill Column & increment, Fill Column, NO increment, Repeat Row & increment, Repeat Row, NO increment, Cancel, and Help. A red arrow points to the context menu with the text 'D.02.00增加了更多的右键选项'.

为建立一个序列，必须建立一个包含样品名称及其分析先后顺序的表格，称为样品记录表 (Sample Log Table)。

要访问此面板，可以从序列的菜单项中选择Edit Sample Log Table。要使用此表单，请按希望运行的顺序输入样品！样品类型包括：样品、空白样品、校正样品、QC样品、关键词、后样品和后校正。选择不同类型时表格的内容会自动随之变更。

为数据文件命名：从Sequence/More选择Re-sequence data name设定命名的格式。（为第一个样品命名）。例如：SAMP001，则序列会自动为以下文件命名为SAMP002；SAMP003.....如果该命名中不包含数字，则所有的文件会用同一个名字。


例如，要输入一个未知样品，从窗口中的Type 栏目中点击下拉菜单，选择“Sample”这一项。如果了解输入这一项的有关内容，请按窗口Help 键在线帮助进行查询。在输入样品选择后，接着输下一项内容，即在Vial 栏目下，输入自动进样的样品瓶号，再下一步在 栏目下输入数据文件名，然后输入方法文件，如果记不清确切的方法名可以点击“？”（问号），此时会显示出在方法目录下的方法名称列表，可从其中选择所需的方法。可以用更自动化的方式来输入数据文件名称，即输入一个含有数字编号的数据文件名。在窗口左下角单击“Repeat”键，这样就会在原来的名称行下面增加新的一行，其内容和原来一行有关样品、方法信息完全相同，但随后的数字编号增加“1”，接下来即可进行各行的编辑了。

如果方法中包含定量数据库，可以随时插入标样对标准曲线进行修正。在自动进样器相应位置放入标样，这时样品类型选 calibration。此时表格中会自动出现四个与校正相关的栏目。这四个栏目只有在对校正样品进行说明时才会出现。在此必须输入确切的校正级别的ID编号（不能象在上面选择方法时用输入“？”的方式来确定ID 的级别），以及如何再进行再校正。

若使用序列的关键词功能，可以更多的控制序列的处理过程，例如在序列中间可以用DataPath 关键词来改变储存数据的目录，或用 Interval（间隔）关键词设定每隔 n 分钟一次的运行开始时间。关键词可以以任何次序任何次数出现。当样品类型选择keyword 时，表格中Method/keyword栏目的下拉菜单中出现各种可供选择的关键词。在Sample Log Table 对话框中单击Help 键，可看到有关关键词的详细论述。

配置序列格式 D.02.00增加的版本

The screenshot displays the Agilent GC/MSD software interface. A menu is open, showing options like 'Load Sequence...', 'Save Sequence...', 'Run Sequence...', and 'Configure Sequence Table...'. A red arrow points to the 'Configure Sequence Table...' option. A dialog box titled 'Configure Sample Log Table Headers' is open, showing a list of 'Available Items' and 'Column Headers'. The 'Available Items' list includes 'Comment / KeywordString', 'Multiplier', 'Exp Barcode', and 'Post-Quant Macro'. The 'Column Headers' list includes 'Type', 'Vial', 'Sample', 'Method / Keyword', 'Data File', 'Sample Amt', 'Level', 'Update RF', and 'Update RT'. The dialog also has 'Add -->', '<-- Remove', 'Reset to Default', 'OK', 'Cancel', and 'Help' buttons.


Agilent Technologies
Restricted
Slide 327

这是D.02.00版增加的新功能。我们可以根据实验室的需要，减少不必要的选项。

Sequence/Run Sequence... 运行序列

Start Sequence DEFAULT.S Last Modified: Fri Jun 17 01:47:22 2005

Method Sections To Run
 Full Method
 Reprocessing Only

On A Barcode Mismatch
 Inject Anyway
 Don't Inject

Overwrite Existing Data Files

Sequence Comment: Opiotes - 21 June 2005

Operator Name: H. Mustermann

Data File Directory: C:\msdchem\1\DATA\20050621

Pre-Seq Macros
 Inst Control: (maybe a tuning macro ...)
 Data Analysis:

Post-Seq Macros
 Inst Control:
 Data Analysis:

Enter a command to perform before the sequence starts

停止或暂停一个序列

Sample Log Table

Data Path: C:\msdchem\1\DATA Method Path: C:\msdchem

	Type	Vial	Sample	Method / Keyword	Data File
1	Blank	1	Blank sample	Default	TRK01
2	Calibration	2	Calib level 1	Default	TRK02
3	Calibration	3	Calib level 2	Default	TRK03
4	Calibration	4	Calib level 3	Default	TRK04
5	Sample	5	Sample 1	Default	TRK05
6	Sample	6	Sample 2	Default	TRK06
7	Sample	7	Sample 3	Default	TRK07
8	Sample	8	Sample 4	Default	TRK08
9	Sample	9	Sample 5	Default	TRK09
10	Keyword			Pause	
11	Sample	10	Sample 6	Default	TRK10
12	Sample	11	Sample 7	Default	TRK11
13	Sample	12	Sample 8	Default	TRK12
14	Sample	13	Sample 9	Default	TRK13

Sheet



Restricted

Slide 328

在sequence 下点击run .选择full method ,run sequence.其余选项根据需要选择。

其中也可以加入关键词，使仪器使用更灵活

为文件名赋值

- 各别命名
- 系统为文件名赋值
- Swapped 系统为文件名赋值
- 用户定义命名依据

所有文件名由系统自动加扩展名”。D“!!



Agilent Technologies

Restricted

Slide 329

序列中的文件名可以由用户个别指定，也可以由系统为其赋值。

在MS化学工作站使用序列，有几种指定文件名的方法。一种方法是指定单一的文件名，可以选择最多8个字符的数据文件名，但不包括下面的符号：

.,:;/\=" [] 空格键

另外，也可以让系统按下面两种格式值之一来指定文件名，一种是“正规的”格式，按以下惯例进行编号：

01	01	001
瓶号	进样编号	运行次数计数
(递增的数)		

另一种是“交换”的格式，使用关键词SwapName按以下编号方式命名：

001	01	01
运行计数	瓶号	进样编号
(递增的数)		

还可以使用关键词SeedName自动递增数据文件名中的数字，例如：

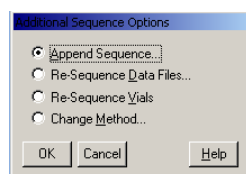
类型	关键词	关键词字符串
关键词	SeedName	SOIL001

结果数据文件名依次递增 SOIL001, SOIL002, SOIL003 等等。

此功能有一个简便的方法，就是用对话框底部的Repeat按钮进行操作。

所有数据文件均由系统自动赋予“.D”扩展名。

序列的附加选项 (Sequence/more)



- 将另一个序列内容加入本序列
- 为第一个文件命名
- 第一个样品瓶号
- 更改方法



Agilent Technologies

Restricted

Slide 330

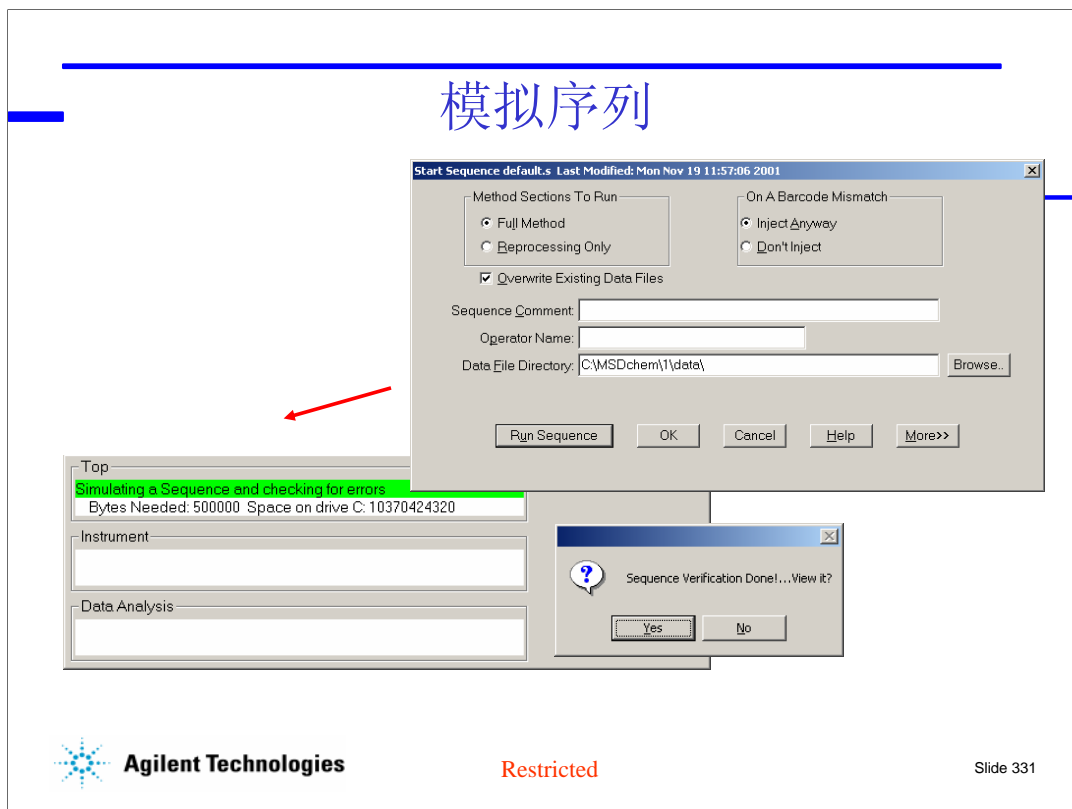
选项包括以下内容：

Append Sequence 附加序列，从Sequence/More... 中选择Append Sequence，您就会被要求提供需附加的序列名，从列表选择一个将其附加到当前序列上。

Re-Sequencing Data Files 从Sequence/More... 中选择Re-Sequence Data File。此时要求输入起始的数据文件名。缺省的是在序列中的第一个文件名。如果数据文件名中含有数字，如 Data001，则序列中的数据文件名就会改变，按递增顺序排列。如果有10-99 个数据文件，文件名中含有两位数字，若有100 或以上的文件，则文件名中会有三位数字。（如果文件名中不含数字，在样品记录表中所有文件将是相同的文件名）。这个指令对在插入或删除一个样品后重新排列数据文件顺序是很有用的。被编辑的文件名仅到END 关键词为止，在子序列 (Sub-Sequence) 中文件名没有改变。

Re-Sequencing Vials 要改变序列中的瓶号，使其从1 开始依次递增顺序排列，则从Sequence/More... 中选择 Re-Sequence Vials。

Changing Methods 要一次性改变所有样品分析的方法，从Sequence/More... 中选择 **Change Method**，系统提示旧方法名，然后要求从列表中选择新的方法，则序列中所有旧方法被新方法取代。



从序列菜单中模拟序列以检查序列中的错误。开始序列对话框如上图所示，按下**Run Sequence**键，当模拟序列运行完成后，会得到一个“序列校验结束”的信息，并可看到运行序列所需的磁盘空间。序列模拟结果可以从序列记录文件中查看。

运行 / 重处理序列

sequence/run... 或 sequence/load or run sequence...

Start Sequence DEFAULT.S Last Modified: Tue Dec 08 11:56:45 1992

Method Sections To Run
 Full Method
 Reprocessing Only

On A Barcode Mismatch
 Inject Anyway
 Don't Inject

Overwrite Existing Data Files

Sequence Comment:

Operator Name:

Data File Directory:

Pre-Seq Macro/Cmd:

Post-Seq Macro/Cmd:

Enter a command to perform after the sequence finishes



Agilent Technologies

Restricted

Slide 332

要运行当前内存中的一个序列，选择Sequence / Run。如果要运行以前存入的序列，则选择Load and Run Sequence。在通常的文件选择列表框之后，可以看到如图所示的窗口。

如果选择运行完整的方法，序列则按此要求开始运行。有时可能需要运行“reprocessing only”（只须重新处理），那么不管各个方法是否有数据采集部分，所有方法都“跳过”数据采集这一部分。方法的其他部分（如pre-run和post-run指令）在“只须重新处理”方式中都是激活的。

如果要求仪器在条码不匹配时照样进样，仪器确实可以做到这一点。但是在运行的序列记录文件SEQUENCE.LOG中会报告条码不匹配。如果选择不进样，那么当条码不匹配时仪器就会退出序列。

数据文件目录可以是你希望的任何形式，不一定是缺省的C:\MSDchem\n\data\。在上图中使用E:\MSDchem\1\DATA\991209\的数据文件名，如果原来没有，那么在序列开始将会建立。

因为数据文件子目录可以有效的管理由序列产生的数据文件，因此建议当运行序列时使用子目录。

要暂停或停止运行序列，当运行序列时，编辑样品记录表并加上含关键词Pause的一行。当序列执行到这一行就会暂停，这时可以选择将序列进行下去或中止序列。

复查序列

Sequence/View sequence log

```

MultiVu - [E:\MSDchem\1\sequence.log]
File Edit Search Window
Simulate Run Sequence Thu Dec 09 15:28:12 1999
Instrument Name: Instrument #1
Sequence File: E:\MSDchem\1\SEQUENCE\DEFAULT.S
Comment:
Operator:
Data Path: E:\MSDchem\1\DATA\
Method Path: E:\MSDchem\1\METHODS\

Line Type      Vial  DataFile  Method  Sample Name
-----
1) Blank      1    0101001  SCAN   Initial Blank
2) Calibration 2    0201002  SCAN   low cal
Existence of calibration LEVEL ID=' ' verified.
3) Calibration 3    0301003  SCAN   mid cal
Existence of calibration LEVEL ID=' ' verified.
4) Calibration 4    0401004  SCAN   high cal
Existence of calibration LEVEL ID=' ' verified.
5) Blank      5    0501005  SCAN   carry over blank
6) PAUSE
7) Sample     7    0701006  SCAN   Sample 1
8) Sample     8    0801007  SCAN   Sample 2
9) Sample     9    0901008  SCAN   Sample 3
Bytes Needed: 400000 Space on drive E: 267517952
Sequence Verification Done!
  
```



Agilent Technologies

Restricted

Slide 333

在一个序列的全部运行过程中保持着一个序列记录文件，这个记录文件包含整个序列运行过程的每一次进样和运行中发生的错误记录。若想要打出序列运行的每一步骤的报告（这对序列的调试是非常有用的），设置全局变量 `Seq_Trace=1`，这样就会打开调试工具，若键入 `Seq_Trace=0`，则关闭调试。

当开始运行一个新的序列程序时，前一个序列的记录文件就会被覆盖掉。若想保持这一记录文件，在序列菜单中选择 **View Sequence Log**，在 **NotePad** 或 **Write** 中显示记录文件（取决于记录文件的大小），然后在此窗口的 **File** 菜单中选择 **Print** 或 **Save** 将记录文件打印出来或保存到一个文本文件。

输入序列信息

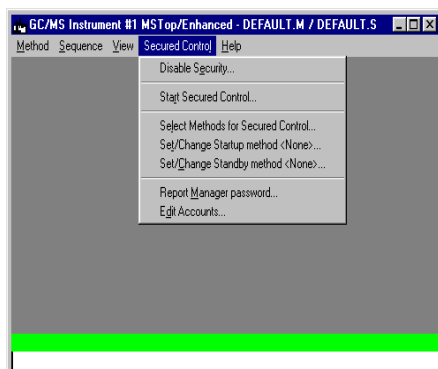
The image shows three overlapping dialog boxes from an Agilent software interface:

- Specify Field Numbers for ...**: A dialog with input fields for:
 - Data File name, *.D: 4
 - Method file name, *.M: 1
 - Sample Name: 2
 - Miscellaneous Information: 3
 - Vial Number: 6
 - Sample Multiplier: 7Buttons: OK, Cancel.
- Specify Line Numbers for...**: A dialog with input fields for:
 - Start Import at line...: 6
 - End Import at line...: 12Buttons: OK, Cancel.
- Specify Input File Format**: A dialog with radio buttons for:
 - Comma Separated (CSV)
 - Tab Separated (TSV)Buttons: OK, Cancel, Help.

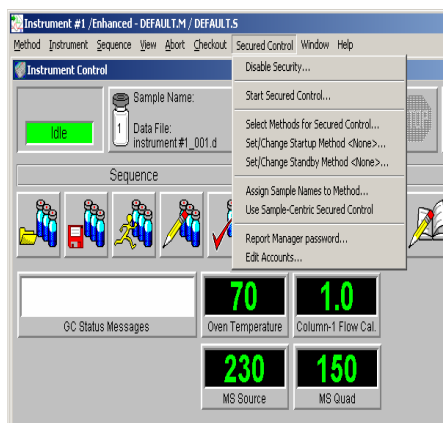
- 序列可以通过 LIMS 系统引入。例如以 CSV 的文件格式引入
- 序列可以自动的产生同时保存

安全控制

两种“操作方式”



D.02.00版



Agilent Technologies

Restricted

Slide 335

1. 正规方式:

控制整个仪器。只要进入工作站，即可以进行各种处理

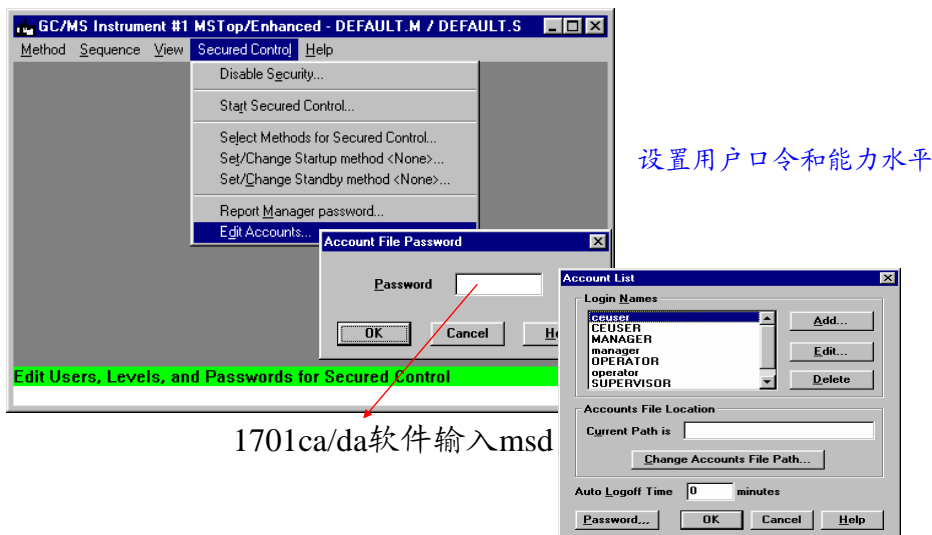
2. 有限方式:

操作者只能使用自动进样方式以事先设定的一套方法分析样品

安全控制允许实验室管理员设置两种操作MSD化学工作站的安全方式。两种方式都采用帐号系统要求操作人员在使用仪器之前必须登记注册。第一种方式是常规的化学工作站操作环境，可以进入仪器的调谐、方法建立和数据处理等。第二种方法则限定操作者只能使用自动进样以事先设定的方法分析样品。第一种方式专门为受过培训、素质好的人员使用化学工作站。第二种方式通常是给未受过培训的人员按一定方式分析样品，但不能涉及化学工作站的全部功能。

安全控制帐号

设定和修改使用者



设置用户口令和能力水平

1701ca/da软件输入msd



Restricted

Slide 336

一个具有级别为300 的管理人员才可以建立帐号系统。一个具有级别为200 的监督人员只允许启动安全控制。而对一天一天的操作者指定级别为100，只允许最低权限登录，也就是在安全控制开着时有限地使用化学工作站。

这个对话框显示在从Secured Control 菜单中选择Edit Accounts... 后，并输入有效的帐号文件口令的情况。在此对话框中可以添入新帐号，编辑或删除已有的帐号。帐号文件最初是用下面的帐号、口令和能力级别来设置的。

注：帐号名称和口令是区分大小写的。

在对话框的左上方是当前的帐号名称表。要添加新帐号，单击Add 键。要编辑已有的帐号，在登录名称列表中选择帐号名，然后单击Edit 按钮。要删除已有的帐号，从登录名称列表中选出入帐号名，然后单击Delete 键。

自动退出时间编辑字段中允许指定在用户自动退出之前的空闲时间量。此功能目前尚未实现。

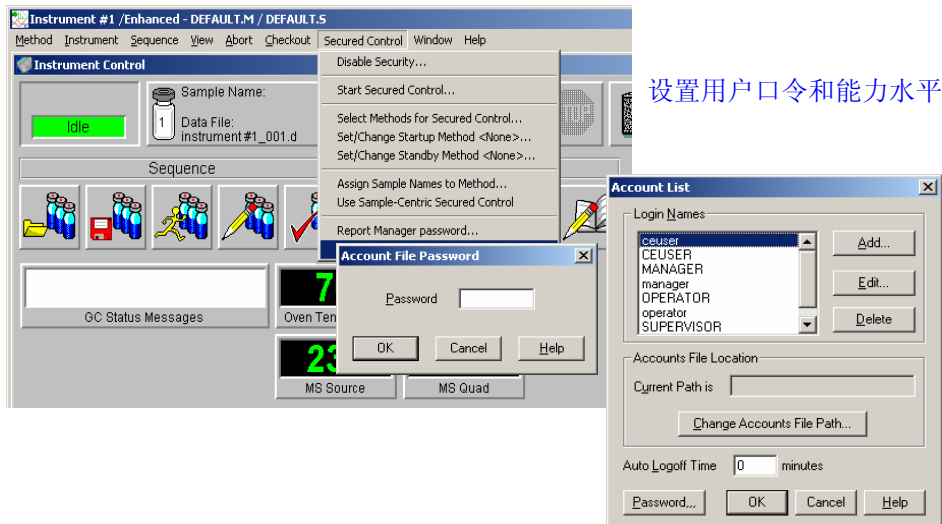
Password 按钮允许改变帐号文件系统的口令。这个口令是必须在允许访问 Account List 对话框之前输入。

Change Account File Path 按钮允许在一个网络中系统之间共享帐号文件。要使用这一功能，化学工作站必须安装在一个可以访问网络的目录路径下。

注意：帐号文件同样有一个口令，缺省的口令是msd。要确保系统的安全，建议使用Edit Account 菜单改变口令，或者改变 MANAGER、SUPERVISOR 及 OPERATOR 帐户，并且改变帐号文件口令。如果帐号文件口令被忘记了，软件必须重新装入。CEUSER 帐号必须留在 Agilent 维修人员的帐号文件中。

安全控制帐号 (D.02.00版) 的界面

设定和修改使用者

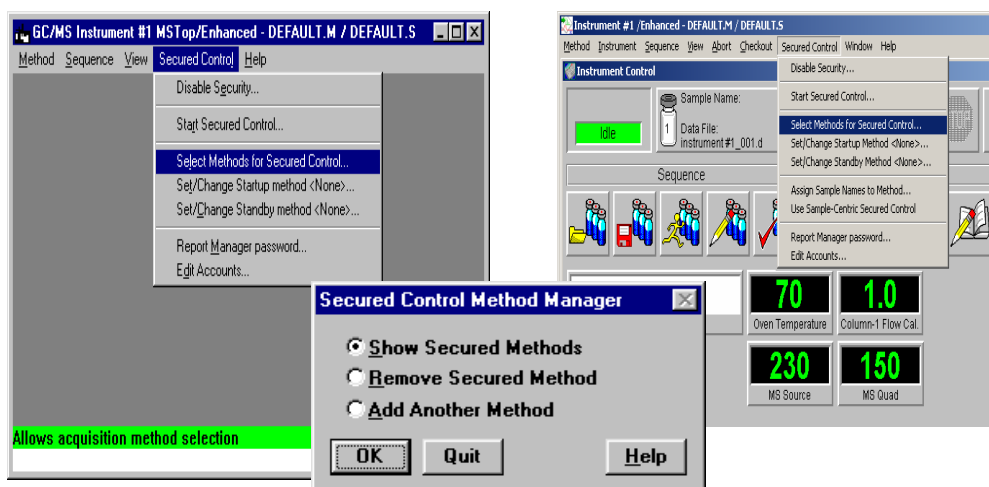


Agilent Technologies

Restricted

Slide 337

安全控制方法 (左右为不同的版本的界面)



通过设置"restricted users" 添加/减少 使用方法

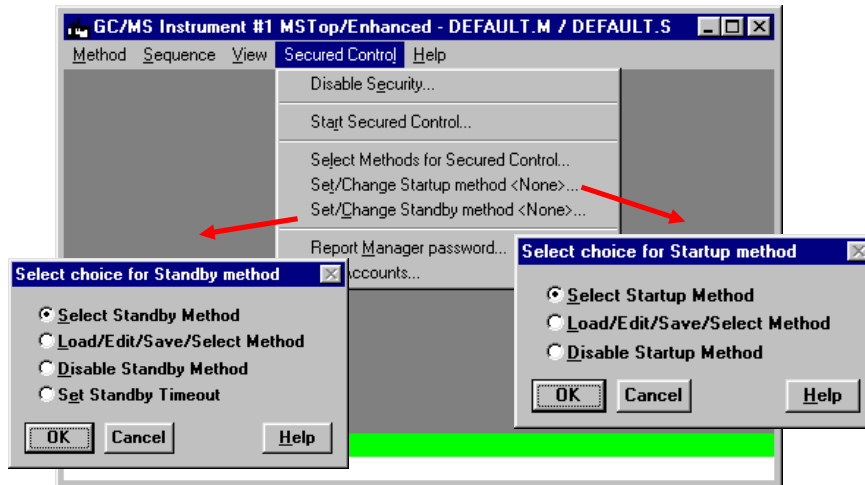


Restricted

Slide 338

这一菜单项目只对具有级别为200和300的人员才可以用。选择这一菜单项显示Secured Control Method Manager，这里有6个方法可以选择在安全控制的情形下使用。

仪器 Startup/Standby 状态设定



- Startup 状态下色谱加热
- Standby 状态在无测试样品时调用



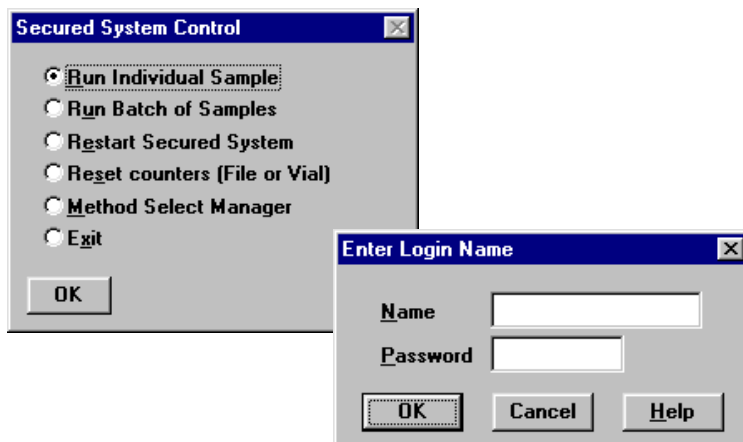
Agilent Technologies

Restricted

Slide 339

监督人员或管理人员也可以指定仪器启动和等待方法。在安全控制的限定方式启动的任何时候，启动方式都被执行。启动方法特别是常用于加热色谱系统使其温度稍高于采集方法的温度。等待方式是在当没有样品要分析时需要实行的。等待方式降低柱流量以节省载气并且可以降低柱箱温度以使实验室内的热载最小。

安全控制操作



所有操作均须通过用户名称和口令!!



Agilent Technologies

Restricted

Slide 340

限定访问安全控制方式是在启动安全控制菜单项调用的。只有帐号级别为200或高于它的人员才可调用这种方式。一旦调用这一方式，必须是登记注册过的人员，只允许按规定分析样品，而不允许访问化学工作站的其他功能。

注意：使用这一功能来工作，必须安装自动进样器。

一旦操作者处于安全控制的限定访问方式状况下，只允许有以下的工作范围：

工作范围	许可级别
分析单个样品	任何级别
分析一批样品	任何级别
重新启动安全系统	监督人员
重新设置计数（文件或瓶）	监督人员
方法选择	管理人员
退出安全控制	监督人员

要进行上述这些工作范围时，每次都必须输入帐号名和口令，如果输入级别不对，工作就不能进行。

当选择启动安全控制时，要求操作者回答是否启动MS-1，这一受限制模式的窗口是由报告管理人员控制的。欲分析样品和产生报告，回答必须是YES。然后操作者还必须回答关于如何分析样的选择：

分析单个样品：这个选择将提示登记注册，显示安全分析方法列表（或以样品为中心安全控制时的样品名），并告诉操作者将样品小瓶放到自动进样器的 rack 的指定位置上。然后提示输入Sample Title 和 Misc Info 以及Another Auto Queue。回答YES后，程序依安排好的步骤进行。待每个样品记录下来，以其文件名在Report Manager 中顺序列出。报告管理是图标化的，可以击图标打开程序查看运行的序列是什么样的。当准备好分析样品后，单击Report Manager 中的Start 按钮。

分析批样品：除非您被提示要输入 Sample Title、Misc Info 以及 Number of Vials，这一选择将产生与 Individual Sample 相同的序列事件。所有样品具有相同的随着计数递增的样品名称及其他信息。

重新启动安全系统：重新启动安全系统，在 Report Manager 中设置另一序列。

重新计数（文件或瓶号）：重新设置文件计数，改变Report Manager 中指定的文件名的数字部分的最后1或2位数。重新设置小瓶号的计数使其能够跳过样品盘的槽，改变Report Manager Window 上的列表。

方法选择管理：这一菜单项显示安全控制方法管理，在限定访问方式的安全控制中可以有6个方法可供选择使用。

退出：提示口令输入，关闭安全控制的样品排队面板以避免送交新样品，但并不妨碍原先就送交的但还未分析的样品进行数据采集。为完全结束安全控制，必须从Task Bar 选择Report Manager，并对MS-1 选择Shutdown 按钮，在当前的数据采集结束后安全控制就会关闭。

第十一章

保留时间锁定软件



Agilent Technologies

Restricted

Slide 341

保留时间锁定实际上是一个步骤，利用此步骤来评估特定方法、柱子、设定流量、炉参数的相关特性，以便消除由柱条件变化导致色谱系统的变化所引起的保留时间的偏移。这个方法是对一个保留时间已知的化合物在不同的进样压力下进行数据采集。压力的范围是在当前方法设置点附近的值（-20%， -10%， 标准值（当前值）， +10%， +20%）。对这样五个不同压力采集结果进行评估，并得到一个压力 / 保留时间关系曲线，以表示特定的仪器条件。从该曲线可以计算出使锁定跟踪的化合物在期望时间流出的相应预计压力，将此压力存入方法中，根据此方法则可在该压力下运行。

保留时间是色谱定性测定的基础。多数色谱峰的鉴定是通过将未知峰的保留时间和已知的标准进行比较而实现的。如果每次分析的保留时间没有差别，则鉴定峰并使方法生效容易多了。

然而，保留时间偏移是经常会发生的，常规的维护如切齐柱子也会改变保留时间。在多台仪器的实验室里运行完全一样的方法，每台仪器的保留时间也会相互有差别，甚至在同一标准的相同条件下也是如此。这种在保留时间上的差别意味着每台仪器都必须有独立的校正曲线和积分事件表，使得从一台仪器到另一台仪器的方法转换消耗很多时间，（这种保留时间差异）同时也使得不同仪器之间数据的比较复杂化。保留时间锁定 (RTL) 是一个系统和另一个具有相同标准柱子的系统精密匹配保留时间的一种功能。通过调整进样压力，一个系统的保留时间可以非常精密地和另一个系统相匹配。RTL 基于此原理，是确定需要如何调节进样压力以达到所期望的保留时间的匹配。

保留时间锁定 (RTL)

消除改变色谱带来的保留时间变化

- 使保留时间重现性更好
 - 不同次进样之间
 - 不同系统之间
- 系统间交换方法

什么是保留时间锁定?

保留时间锁定即为当与某台HP 6890Plus系统使用相同的色谱柱时, 任何的HP 6890Plus系统均可获得与之相匹配的色谱保留时间的能力。

保留时间锁定可用于:

- 任何 GC 检测器 (包括 MSD)
- 任何进样口或进样器类型
- 具有相同固定相和内径的不同长度的毛细管柱



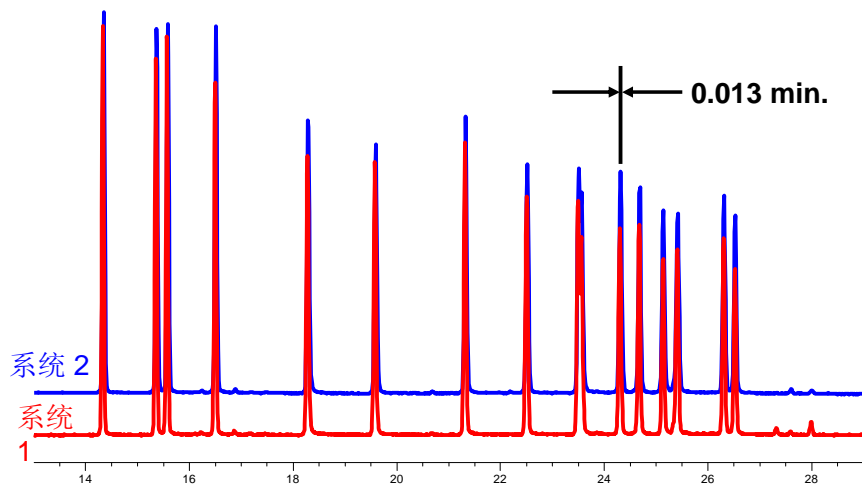
Agilent Technologies

Restricted

Slide 342

- 此软件将在任意一台HP6890GC系统中获得的保留时间与其它任意使用相同类型色谱柱的系统保留时间相匹配。
- 那些负责日常分析方法开发、转化和维护的用户, 可使用本软件。
- 调用一个新方法
- 安装了一根新的色谱柱
- 做过色谱柱维护之后
- 进行系统性能验证时
- 变更了系统配置之时
 - 例如, 连接至要求真空的检测器时
- 进行故障判断时
 - 需要已成型的方法及在所使用的柱子上建立的压力-保留时间校正曲线。
 - 可将方法用于使用相同类型色谱柱的另一仪器上, 而使某一目标化合物的保留时间可以被锁定在一个特定的保留时间上。
 - 现在已经可以提供 RTL农药库。其中含有567种农药在锁定条件下的保留时间。
- 保留时间是色谱法中定性分析的最基础测定
- RTL节约时间
- RTL提高结果的可信度
- RTL简化了不同实验室之间、不同系统之间以及经过一段时间的数据间的比较
- RTL提供了用于确定未知物的保留时间库的开发与研究的可能
- RTL简化了日常分析和故障判断

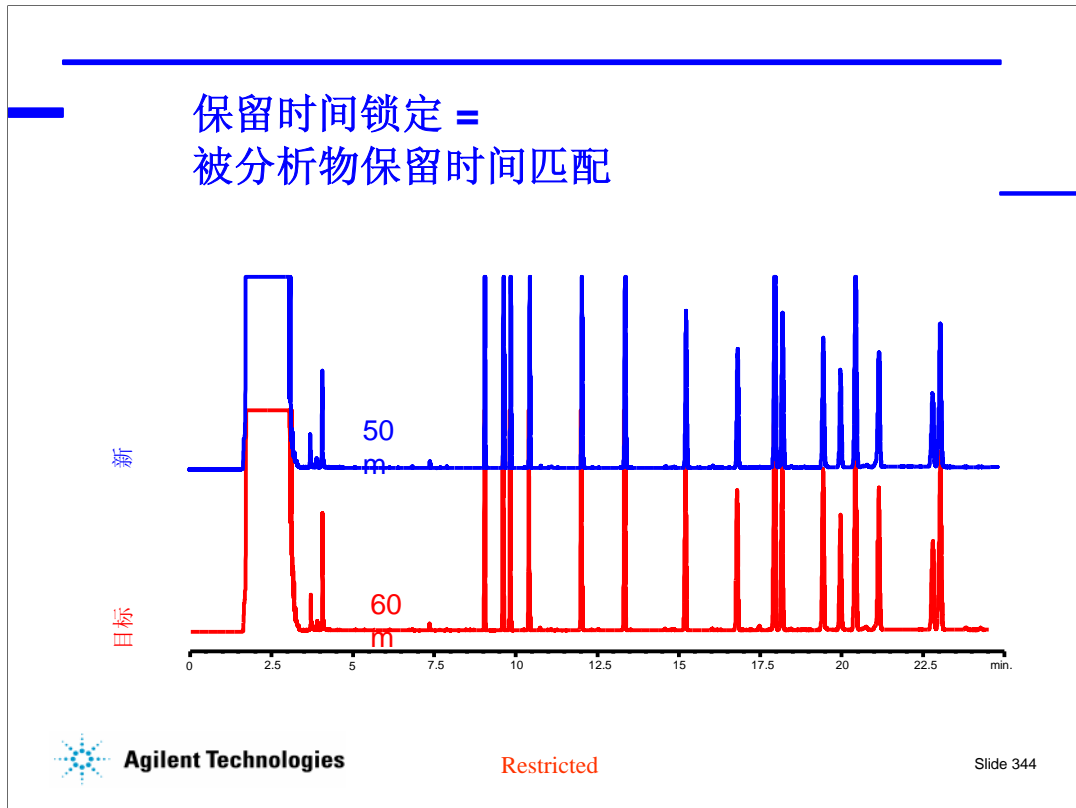
对两个不同系统锁定色谱图



Agilent Technologies

Restricted

Slide 343

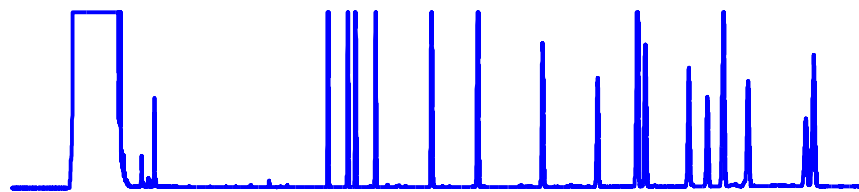


retention time locking can even correct for differences in column lengths of 17% as can be seen here

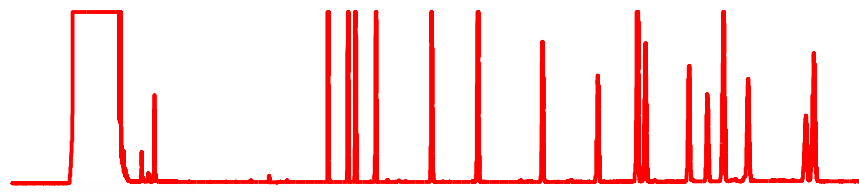
one would typically not be trying to lock retention times for columns this different, but we have even achieved good results for columns 1/2 as long as the original

保留时间锁定 = 结果的重复

仪器对仪器，色谱柱对色谱柱，位置对位置



"60 m" X 250 μ m 0.25 μ m HP-5, 韩国, 汉城 (1997年10月)



Agilent Technologies "60 m" X 250 μ m 0.25 μ m HP-5, 德国, 威尔明顿 (1997年5月)

Slide 345

imagine being able to compare results to those achieved in a very different location with different systems

保留时间锁定的步骤 (RTL)

- 5 次“标准”运行
- 选择锁定峰
- RTL 计算压力曲线
- 确定 RTL 并保存方法

注意: 一旦锁定方法运行, 如果你从GC面板或仪器控制改变压力, 它会回到锁定值!



Agilent Technologies

Restricted

Slide 346

为了锁定一个给定的方法, 必须事先建立保留时间和压力的校正曲线 (RT vs P) 即使用相同部件号的柱子 (相同内径、固定相、类型、相比 (phase ratio) 和相同长度等)。当使用以下条件时需要单独的 / 不同的锁定校正曲线,

- 具有不同的柱子出口压力的系统 (MSD / 真空, FID / 大气压, AED / 升高的压力)
- 柱子和标准长度差别大于15% (例如, 由于切齐柱子造成的)
- 系统的预期锁定压力超出当前校正的范围

专用的溶质 (通常是在标准方法的校正标样中使用的一个) 必须选择用来建立锁定校正曲线和锁定将来所有系统。该溶质即目标峰必须是容易鉴定的, 对称的, 且是色谱图的最主要部分。应避免使用极性强的易分解的溶质。

一旦溶剂选定, 并且方法的所有色谱参数也已经决定后, 就进行五个校正标准的化合物分析。这些分析可以通过选择 **Instrument / Acquire RTLock Calibration Data** 来自动设置。对自动进样, 你会被提示将小瓶放在1的位置, 然后提示进行五个样品的分析, 如果有任何先前的校正数据存在, 必须注意到这一事实, 先前的校正数据可以清除或停止处理过程。这五个数据文件可以存入方法目录, 该目录在带有 RTLOCK1.D - RTLOCK5.D 文件名的RTLOCK名称之下。该次运行是在标准方法的条件下进行的, 其他四个分析是在不同的压力下进行的, 所使用的压力是:

在 Agilent 1701DA 工作站上怎样做RTL?

- 在五种不同的压力下运行五次，一般标准的做法是用：
 - 目标压力 - 20%
 - 目标压力 - 10%
 - 目标压力
 - 目标压力+ 10%
 - 目标压力+ 20%
- 对每一次的运行测定目标化合物的 RT
- 将结果输入化学工作站软件，以使之建立 RTL校正文件，这个文件将会成为方法的一部分。

这个过程对于每一种特定方法只需做一次!



Agilent Technologies

Restricted

Slide 347

- 目标压力 -20%
- 目标压力 -10%
- 目标压力（标准方法压力）
- 目标压力 + 10%
- 目标压力 + 20%

随着数据采集之后，一个新的数据分析就会开始，标准分析（使用目标压力）被调入，使得数据的评估和锁定的设定能够进行。目标化合物的保留时间在每次分析后确定。化学工作站软件生成五对进样压力和对应的保留时间，并生成一个RTL校正文件。

这一校正只需进行一次。随后使用相应方法的用户在类似的仪器（不论仪器位于什么地方）上运行此方法时就可以直接使用这个校正文件。

一旦方法被锁定，无论该方法何时被载入仪器控制 (Instrument Control)，题目栏都显示该方法是LOCKED，以及是用什么化合物进行自动锁定的，压力（仅对在线仪器）将设为锁定的压力。如果从Instrument Control 用一个新的名称存入一个锁定方法，则会要求回答锁定状态是否要和新方法一起保存。

注意：当一个锁定的方法运行时，即使你从 GC 面板或仪器控制面板改变压力，它也会恢复到锁定的压力值。

保留时间是色谱定性的基础。多数色谱峰的鉴定是通过将未知峰的保留时间和已知标准化合物进行比较。如果每次分析的保留时间不变，那么峰的鉴定并使方法见效就容易多了。

但是保留时间的偏移是经常会发生的。日常的维护例如为了使柱切口整齐而切去一段柱子也会改变保留时间。在一个有多台仪器的实验室里，运行完全一样的方法，每台仪器的保留时间也会不一样，即使是在标准的系统操作条件下，也是如此。这种保留时间的差异，意味着每台仪器都必须有独立的校正曲线和积分事件表，使得从一台仪器到另一台仪器的方法转换消耗时间。同时也使得不同仪器之间数据的转移复杂化。

在 Agilent 1701DA 工作站上怎样做RTL？（续）



Agilent Technologies

Restricted

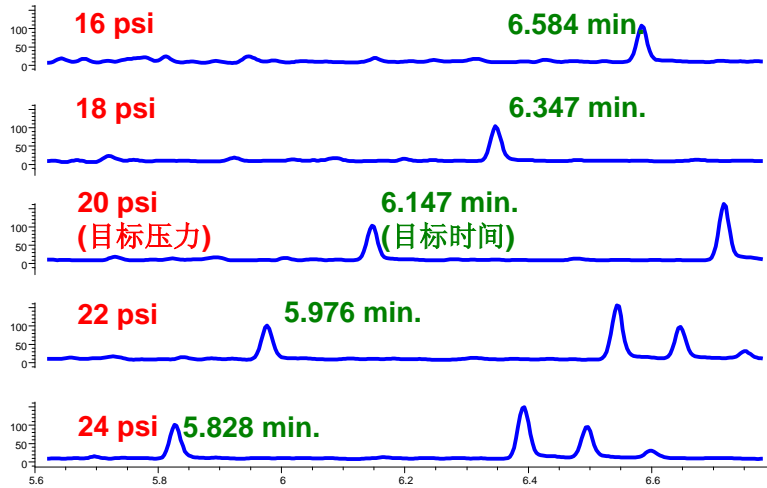
Slide 348

保留时间跟踪锁定是一种功能，用相同标准的柱子使一台仪器和另一台仪器的保留时间进行精确的匹配。通过调节进样口压力对一给定系统的保留时间可以非常精确地和另外一给定的系统的保留时间相匹配。RTL 就是基于这一原理。RTL 的目的就是确定调节到什么样的进口压力可以达到期望的保留时间的匹配。

这个过程包括收集一个样品（保留时间已知的化合物）在不同进样口压力下的数据。这些压力值是在当前方法设置的压力的附近（-20%，-10%，标准的，+10%，+20%）。对这五个不同压力下的采集结果评估并绘出压力 / 保留时间曲线，以表征特定的仪器。从该曲线可以计算出被跟踪锁定化合物在所要求流出时间对应的压力，并存入方法中。

RTL 校正 - RT对 P

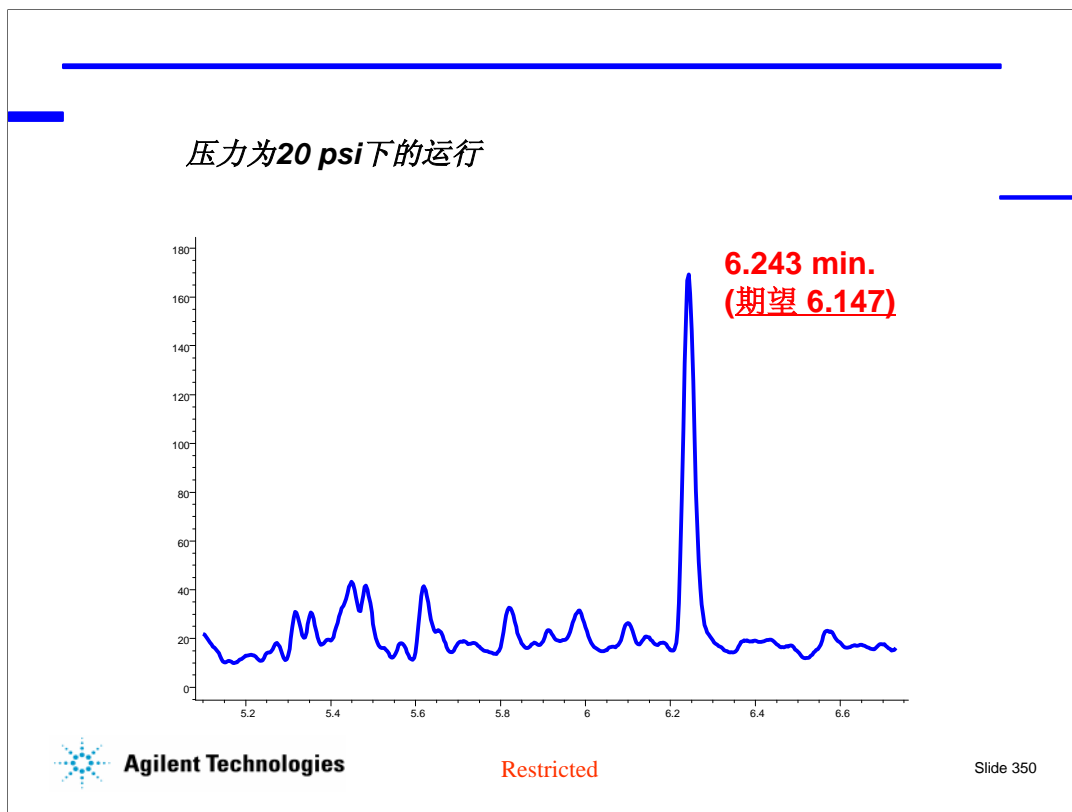
NIST 1624b (硫 181nm)的五次运行



Agilent Technologies

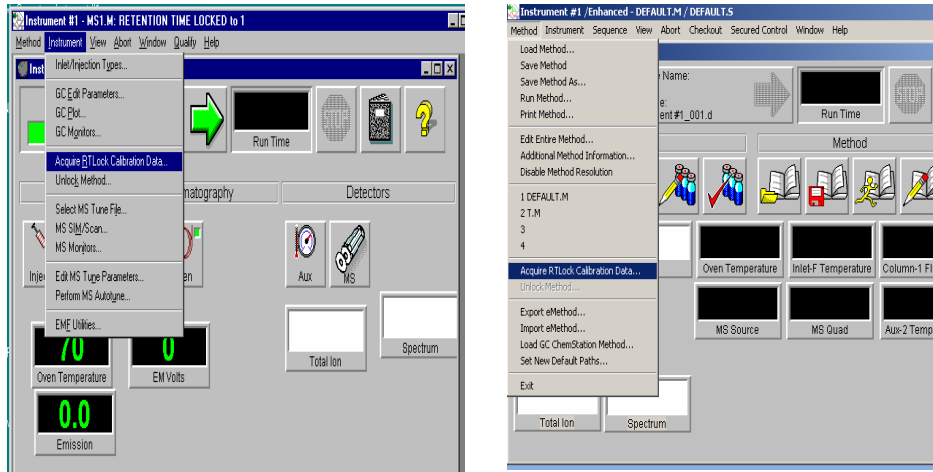
Restricted

Slide 349



在工作站上完成RTL

须预先编辑 GC和 MS参数并保存方法。RTL文件将保存于该方法中



在instrument 栏目下选acquire RTLock calibration data



Agilent Technologies

Restricted

Slide 351

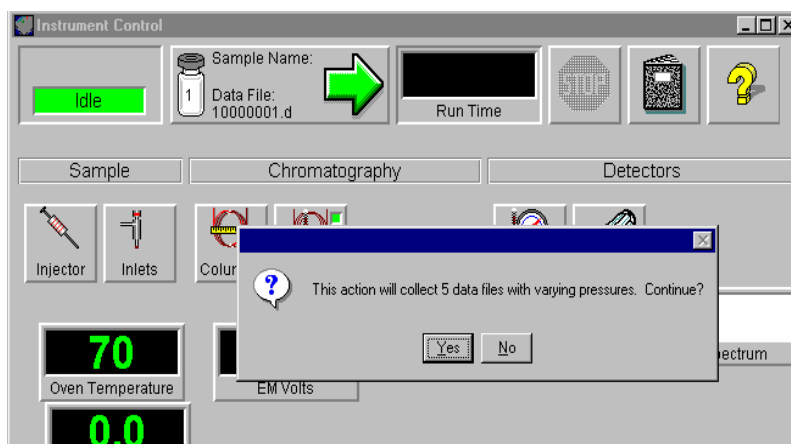
版本不同，执行保留时间锁定的位置不同。D.02.00版本软件在Method菜单下。



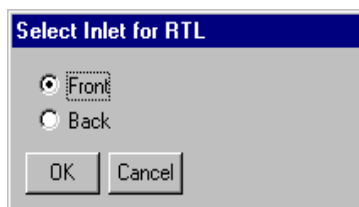
The screenshot displays the software interface for Chromatography and Detectors. A warning dialog box is overlaid on the interface, featuring a yellow warning triangle icon and the text "Sample MUST be in position 1". Below the text is an "OK" button. In the background, the interface includes sections for "Columns", "Oven", and "EM Volts" (showing a green "0").

如果用自动进样器，请将样品放在1号位置

 **Agilent Technologies** Restricted Slide 352

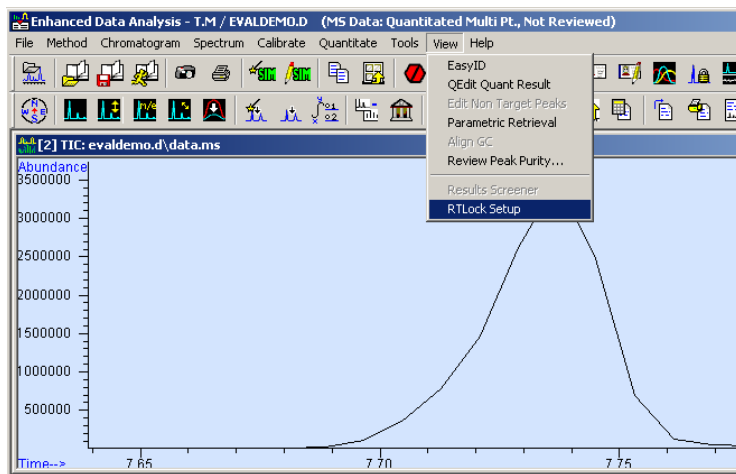


点击yes,开始不同压力下的5次进样

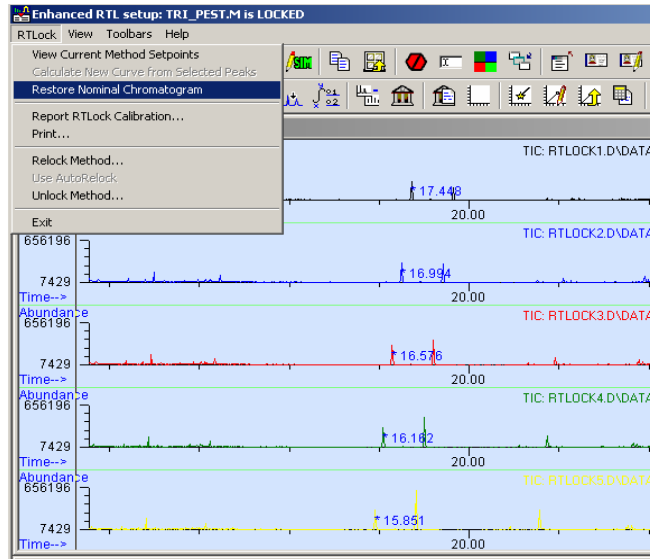


如果用手动进样，选择进样口，然后按工作站提示进样

五次进样完成后，进入数据分析窗口



- 工作站自动进入数据分析窗口，并显示第三次进样的结果。或在view栏目下选择RTLock setup进入该状态。
- 拖住鼠标右键选择所要锁定的化合物。
- 根据提示依次输入化合物的名字及期待的保留时间。

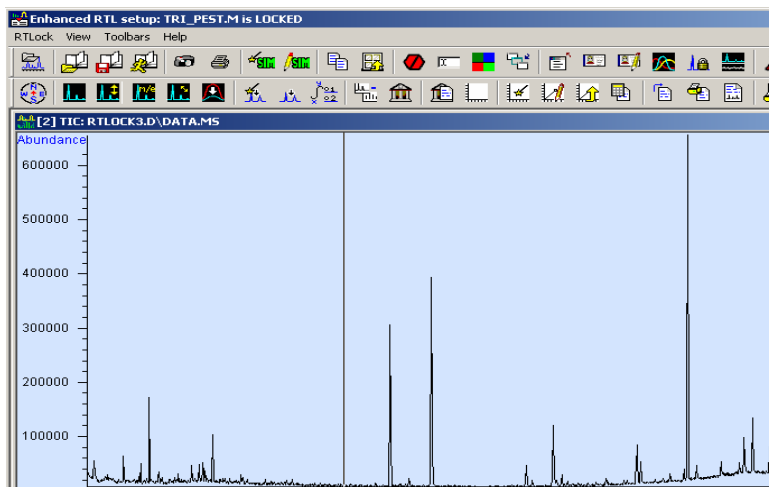


在RTLock下选择 Restore Nominal Chromatogram

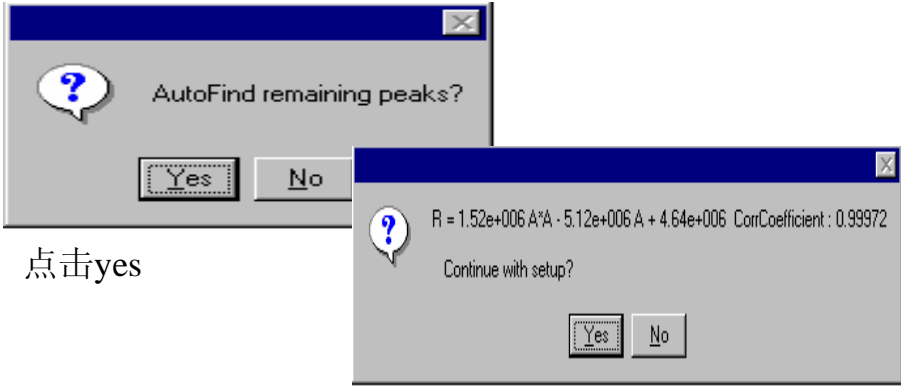


Restricted

Slide 356



显示第三次运行的总离子流图
拖鼠标右键选择欲锁定的峰



AutoFind remaining peaks?

Yes No


点击yes

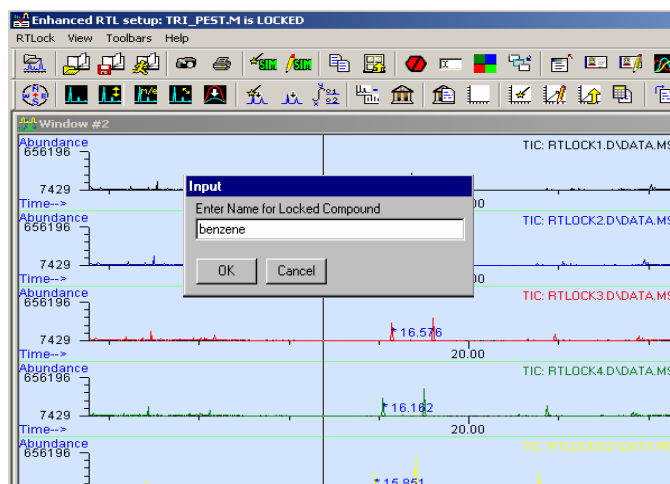
R = 1.52e+006 A² - 5.12e+006 A + 4.64e+006 CorrCoefficient: 0.99972

Continue with setup?

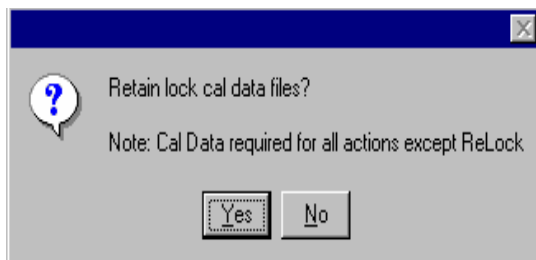
Yes No

显示保留时间/压力曲线的相关系数，如果正常，点击yes

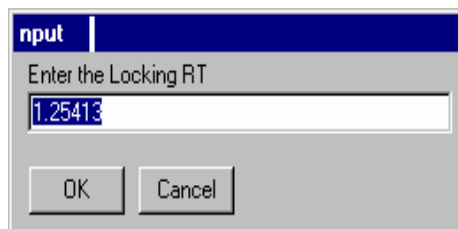
 **Agilent Technologies** Restricted Slide 358



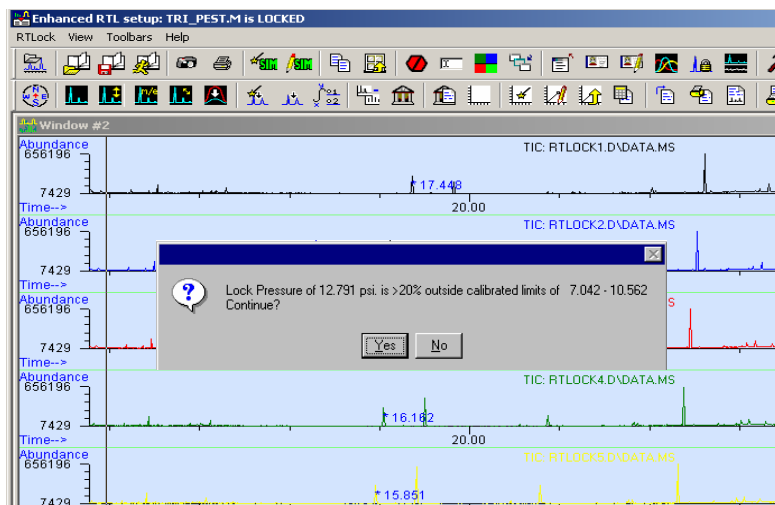
输入被锁定的化合物名称



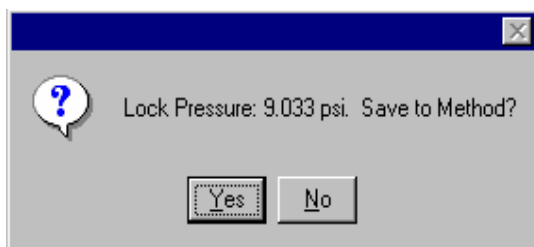
点击yes



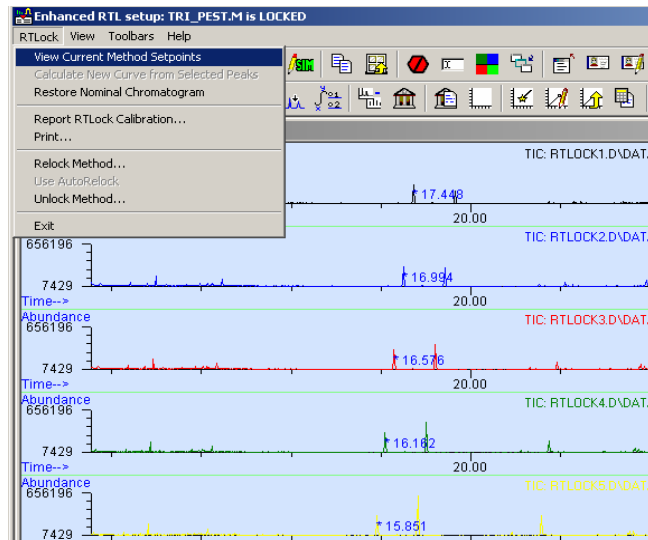
输入期待的保留时间



如果输入的期待时间超过20%，工作站会提示



显示为实现期待保留时间所需的压力。
点击yes

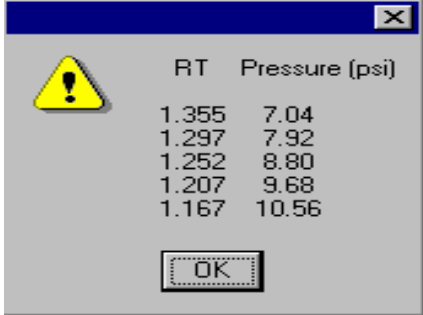


选择该相，会出现下列窗口



Restricted

Slide 364

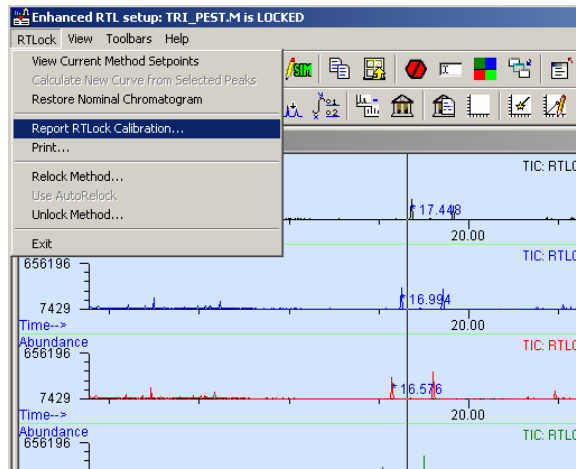


显示五次运行的结果

Agilent Technologies Restricted Slide 365

RT	Pressure (psi)
1.355	7.04
1.297	7.92
1.252	8.80
1.207	9.68
1.167	10.56

保存方法



选择该相会显示RTL报告。如下页所示



Agilent Technologies

Restricted

Slide 366

Retention Time Locking Data Report

Retention Locked Method: C:\MSDCHEM\1\METHODS\METHODS\MS1.M
Retention Locked Cal Date: 31 May 2001 10:35 am
Instrument: Instrumen
Operator:

Method Lock is currently On

Compound: 1

Retention Time Calibration:

File	psi Pressure	Time min.	Spec Xcor	Deviation Seconds
RTLOCK1.D	7.04	1.355	0.99999	6.189
RTLOCK2.D	7.92	1.297	0.99999	2.698
RTLOCK3.D	8.80	1.252	1.00000	0.000
RTLOCK4.D	9.68	1.207	0.99998	-2.688
RTLOCK5.D	10.56	1.167	0.99999	-5.117

Maximum Deviation: 6.189 seconds

RTL Curve: $R = 1.52e+006 A^2 - 5.12e+006 A + 4.64e+006$

Terms of Curve Fit:

Constant = 4.63653e+006

Linear = -5.11711e+006

Quadratic = 1.51536e+006

Coefficient = 0.99972 ** Good Fit **

Locked Retention Time information:

Retention Locked File: C:\MSDCHEM\1\METHODS\METHODS\MS1.M\rtlock\rtlock3.d
Acq Date: 31 May 2001 10:35 am
Instrument: Instrumen
Operator:

Measured Retention Time: 1.252 Pressure: 8.80 (psi)

Locked Retention Time: 1.240 Pressure: 9.03 (psi)

** Locked RT and Pressure Within Calibrated Limits **

Lock run spectrum XCor: 1.0000

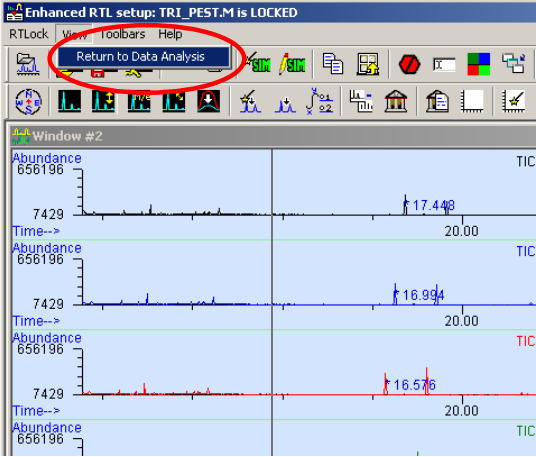


Agilent Technologies


Report created: Thu May 31 13:06:32 2001

Restricted

Slide 367



从View/Data analysis回到数据分析窗口

 **Agilent Technologies** Restricted Slide 368

从Enhanced control /method/run进样，即可按照锁定的压力运行.注意不要点击绿箭头进样。

注意：一旦锁定方法运行，如果你从GC面板或仪器控制改变压力，它会回到锁定值！

该方法及其五次运行的数据文件保存在msdchem/1/method中

重新锁定方法步骤

- 再运行“标样”
- 选定再锁定峰
- 确认 RTL 并保存方法

注意： 保留时间的变化超过 20% 限度不可以做再锁定！您应解开锁定的方法重复原始的 RTL



Agilent Technologies

Restricted

Slide 369

在以下情况下为了保持一个锁定的方法，该方法应重新锁定：

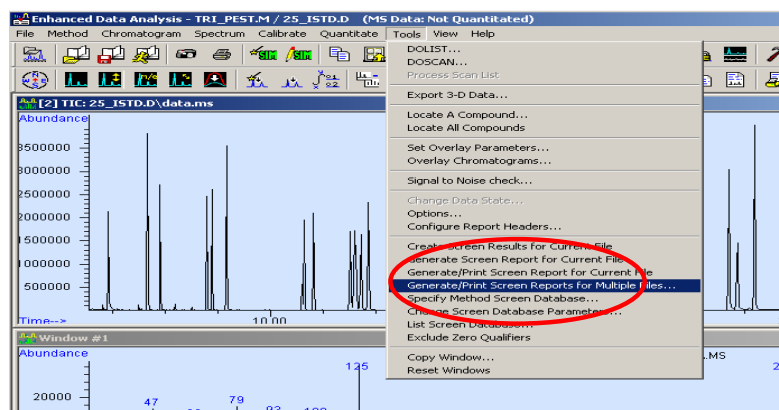
- 柱子变化或切过
- 该方法被安装到一个新的仪器上
- 使用不同出口压力的检测器
- 系统的性能被确认

排除色谱出现的故障

-) 重新分析包括“锁定”(“LOCK”)化合物的标样。
-) 从 Data Analysis 中选择 RTLock Setup。
-) 选择 RTLock / Relock Method。
-) 该Relock Method 菜单项将提示你选择一个数据文件和峰。系统会根据所选文件中的峰的保留时间计算出建议使用的压力，该压力和曲线一起被存入方法中。
-) 将会提示采用新的压力值修改方法。

注意： 如果收到一个警告信息如 所示，则表示计算的的压力变化大于 $\pm 20\%$ 。该信息暗示着下一步要更新方法，但它实际上将不会进行！必须解开方法锁定并重复RTL步骤。如 所示。

什么是“样品筛选”?



- 样品数据采集并“筛选”为出现、可能出现、或不出现的化合物
- 结果是定性的，不是定量的
- 针对“筛选”数据库（例如567种农药库）检查预期的保留时间和离子百分比

创建“筛选”方法的步骤:

创建一个保留时间锁定（RTL）方法

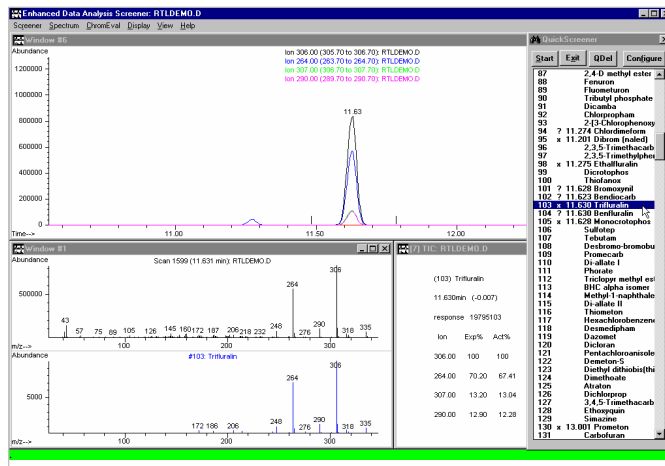
用 RTL 方法对要分析的化合物进行采集

创建一个用以进行“筛选”来确认化合物是否存在的化合物库。库必须包括名称、分子量和化合物的保留时间。

把库转换为“筛选”数据库

样品数据采集并“筛选”分类为出现、可能出现或不出现的化合物

结果筛选视图



Agilent Technologies

Restricted

Slide 371

左侧的筛选条目为567种农药。显示出样品中被筛选出的化合物。“？”标记的化合物需要用户确认。

下载VOC保留时间锁定数据库 PCB、脂肪酸甲酯及409种香料化合物保留时间锁定资料，可以访问下列网址：

<http://www.chem.agilent.com/cag/servsup/usersoft/main.html#RTL>

第十二章 维护与保养



Restricted

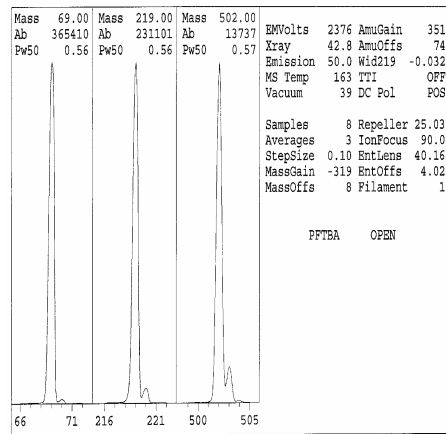
Slide 372

保养

这一章将学到:

- GC 和 MS预防性维护
- 诊断和故障排除

第 1 步：确定问题



Agilent Technologies

Restricted

Slide 374

通过调谐可以判断或排除质谱的故障。如果调谐正常，则问题很可能在于 GC，特别是进样口，也可能由于样品本身的问题。

日常维护 - GC

	维护周期	描述	备注
载气	<ul style="list-style-type: none"> 压力: 每天 净化器: 根据需要 	清洗铜管: 5180-4196 干燥器: 3150-0532 脱氧管: 3150-0414	<ul style="list-style-type: none"> 使用 99.999% (或更纯) 的载气 使用金属净化器
进样口	<ul style="list-style-type: none"> 根据进样体积 	隔垫: 5080-8896 (灰) 衬管: 19251-60540 橡胶O形环: 5180-4182 分流板: 18740-20885 密封圈: 5061-5869	<ul style="list-style-type: none"> 使用低流失隔垫. 使用适当的衬管. 清洗或更换分流板
色谱柱	<ul style="list-style-type: none"> 根据需要 	HP5MS: 19091S-433 柱接头螺帽 (进样口): 5181-8830 柱接头螺帽 (MSD): 05988-20066	使用低流失交联柱, 柱子接MS前老化
垫圈	<ul style="list-style-type: none"> 进样口: 根据需要 GC/MS接口: 更换柱子时 	进样口: 0.20mm: 5080-8853 0.25mm: 0.32mm: GC/MS接口: 0.20mm: 5062-3508 0.25mm: 5062-3508 0.32mm: 5062-3506	<ul style="list-style-type: none"> 不要在GC/MS接口使用石墨垫圈! 不要过度拧紧!



Agilent Technologies

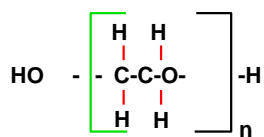
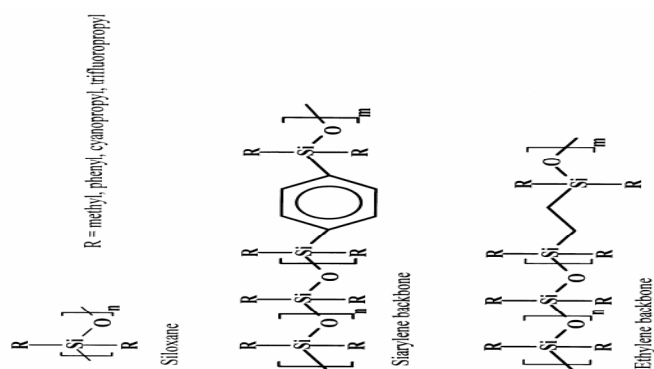
Restricted

Slide 375

什么是流失?

- 所有柱子中会出现不同程度的热力学平衡过程
- 聚甲基硅氧烷释放出小分子，环状碎片随着升温，暴露于氧气或污染造成

固定相



聚乙二醇主链

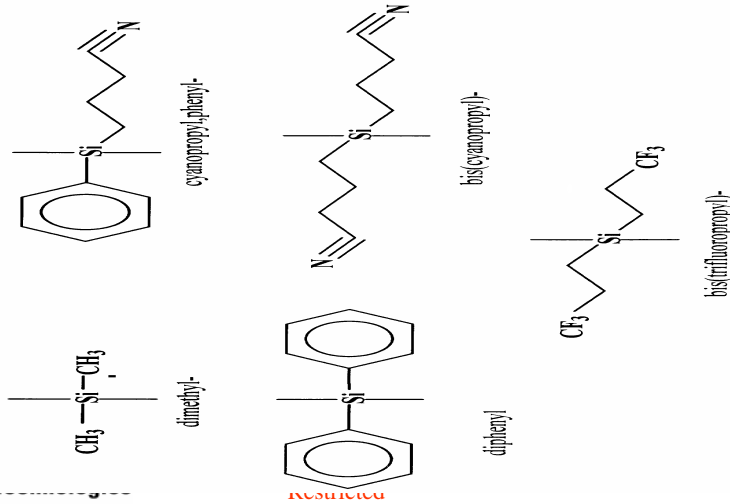


Agilent Technologies

Restricted

Slide 377

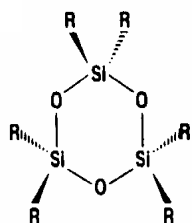
固定相基团



Slide 378

碎片的分子结构

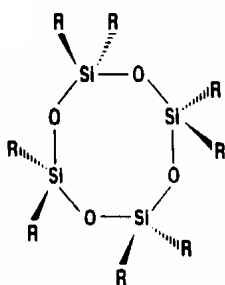
(a)



R = 甲基

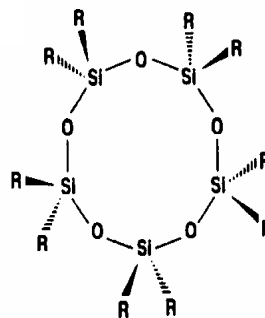
$m/e = 207$

(b)



$m/e = 281$

(c)



$m/e = 355$



Agilent Technologies

Restricted

Slide 379

柱子老化的目的

可提高1/3塔版数

除去涂固定液时残留的溶剂

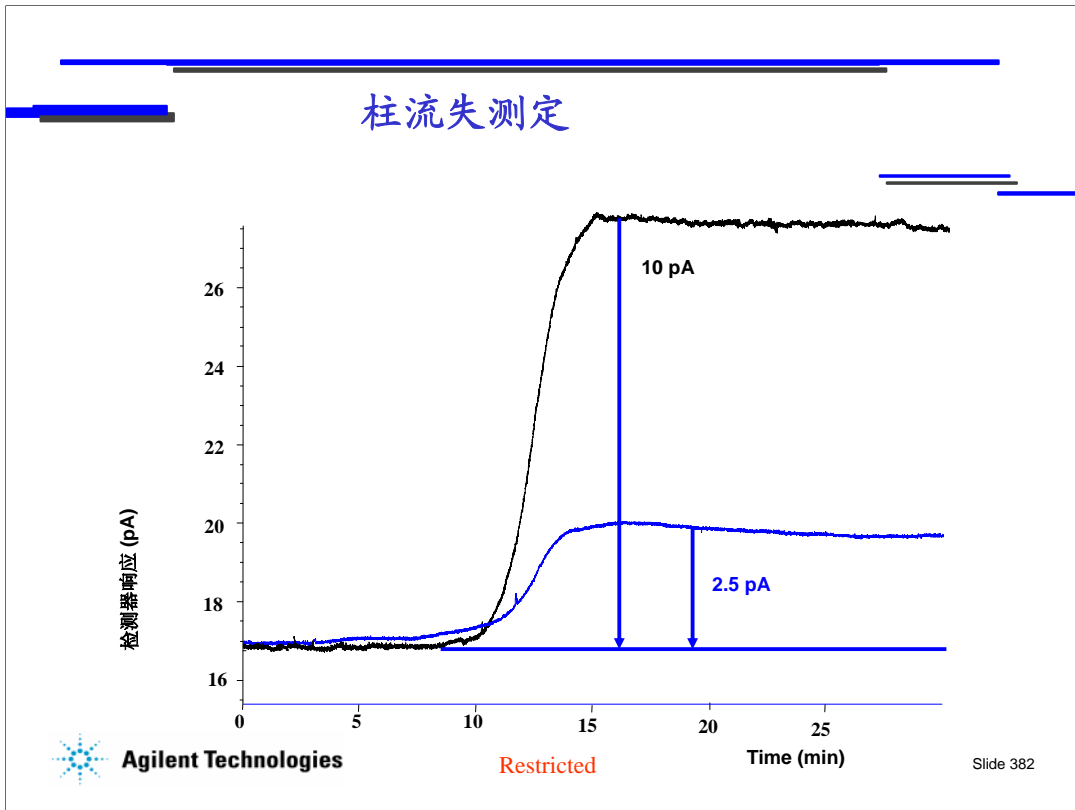
除去交联不全或聚合度低的小分子化合物

使固定液均匀铺展，掩盖某些活性点

对于旧柱子，除去残留物

老化柱子的方法

- 程序升温分段老化，按温度从低到高分段。这是最好的老化方法。如HP-5柱，5-6度/分钟至250度，保持1小时，反复一次；再升至280度，反复2-3次；接到MS上看基线情况。270度以后基线提高为正常。再老化到300度半小时，反复1次
- 无论何种方式，载气必须充足



低流失柱

特点	优点
对于痕量分析: 低峰/峰噪音: 增加灵敏度, 降低检测限. 平稳的基线- 易于测定. 较少的流失离子- 增加MS检测精度.	能够更精确测定并降低被测物的检测限量.
减少摸索条件时间	减少停工期
减少系统污染 (例如减少检测器中污染) 延长柱子寿命	减少停工期和维修费用

色谱柱保存

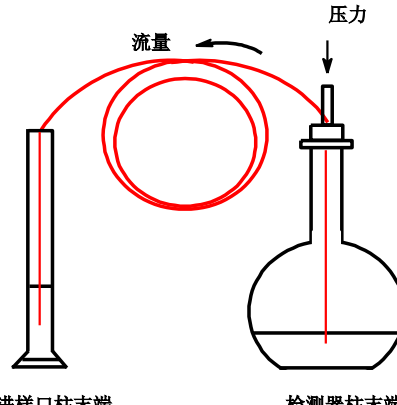
色谱柱在不使用时要安全保存起来。

安全保存中有两大要点：

1. 保存柱子切勿划伤。划伤后的柱子可能由于高温加热而足以使之从划痕处断裂。
2. 堵上柱子两端以保护柱子中的固定液不被氧气和其它污染物所污染。

当使用熔融硅柱时，记住这是一种玻璃材质，一定要注意保护眼睛。

淋洗




进样口柱末端 检测器柱末端

流量 压力

固定相（交联的硅氧相）允许我们使用溶剂淋洗柱来溶掉或移走柱上的沉积物，这样可以避免峰拖尾。

毛细管柱淋洗贮罐 HP 订货号 9301-0982

 **Agilent Technologies** **Restricted** Slide 385

常见柱流失离子碎片

柱型	裂分离子碎片
SE-54, HP-1, HP-5, OV-101	73、147、207、221、253、281、327、355
OV-17, HP-17,	73、147、197、221、253、281、327、355
OV-225, HP-225	73、135、156、197、253、269、313、327、403
FFAB, HP-INNOWax, HP-FFAP	57、69、97、123、173、191、207、219、240、264、289、305
聚乙二醇	131、133、147、161、163、191、195、205、207、281、355



Agilent Technologies

Restricted

Slide 386

日常维护 - MSD

	检查周期	部件号	备注
标准谱图调谐	每周		建立系统档案 检查性能
PFTBA	每月	05971-60571	必要时加, 不要 过满, 注意做校正阀排气
机械泵油	每周: 检查液面和外观 半年: 检查油和前级管道阱	Liter: 6040-0834 Gallon: 6040-0789 前级管道阱小球: 9301-1104	定期更换
扩散泵油	每年	6040-0809	需要时更换
离子源	根据需要		需要时清洗, 保持在真空下
电子倍增器	根据需要	05971-80103	使用尽可能低电压
HED (HP5973 only)	根据需要	G1099-80001	需要时更换
放气口密封 O-形环 (仅HP5973)	根据需要	0905-1217	需要时更换
灯丝	根据需要	HP5973: G1099-60053 HP5972: 05972-60053	应用溶剂延迟延长其寿命

早期维护反馈 (EMF)



Enter limits for EMF parameters	
Septum (Injections)	200
Liner (Injections)	100
Number of Injections (Total)	1000
Pump Oil (Days)	180
Tune Time (Hours)	72
EM Voltage	2700
OK Cancel Reset	

- 设定限量，同时记数
- 每次运行方法，都会检查是否符合限量
- 当EMF发现有超过限量时。警告对话框会出现
- 运行序列的时候，所有的警告都会记录在序列的logbook中



Agilent Technologies

Restricted

Slide 388

在联机状态下，Instrument control 界面下的Instrument菜单中选择 EMF选项

普通维护建议

- 了解待测样品的含量，尽量减少进样量。如果全部未知，最好先摸索色谱条件。
- 避免用大孔径柱
- 避免用厚液膜柱
- 用检测性能的标样检查系统性能
- 定期进行预防性保养，减少维修次数
- 保留仪器维护档案



Agilent Technologies

Restricted

Slide 389

典型的 GC/MS 症状

症状	可能的原因
灵敏度低	GC条件不适当 背景高 EM 真空不够 调谐不好
污染	样品 载气 GC MS
真空度低	空气泄漏 柱流量过大 泵有问题

 注意：使用MSD硬件手册中故障排除章节! 



Agilent Technologies

Restricted

Slide 390

故障排除

- 低灵敏度

GC: 隔垫, 垫圈, 分流板, 柱温程序, 分流/不分流 参数, 注射器或 P&T

MS: 检查调谐报告, 检查采集参数 (tune file, EM voltage), 真空

- 污染

进样口与柱子连接处 - 活性点

隔垫与柱子连接处

未纯化溶剂

指纹

→ 通过质谱图判断污染来源

→ 将GC和MS隔断判断污染部位



Agilent Technologies

Restricted

Slide 391

常见污染物的质谱峰

质量数	化合物类型	可能原因
18, 28, 32, 40, 44	空气	H ₂ O, N ₂ , O ₂ , Ar, CO ₂
18		水
31	Cleaning solvents	甲醇
77		苯或二甲苯
91, 92		甲苯
105, 106		二甲苯
43, 58		丙酮
85		氟利昂
73, 147, 207, 221, 281, 295, 355, 429	聚二甲基硅氧烷	隔垫或柱流失
41, 43, 55, 57, 71, 85, 99	烃	指纹或泵油
149	邻苯二甲酸酯	塑料瓶, 盖或溶剂中的增塑剂



Agilent Technologies

Restricted

Slide 392

真空故障排除

什么是真空？

- 用真空控制管监视真空。压力低于 10^{-5} torr

如何评价真空好坏？

- PFTBA 需多长时间泵出？

泄漏

- 检察调谐报告，28峰 $>10\%$ 69峰高
- 通过 Manual Tune/Repeat Profile 检查泄漏部位：

氦 - 质量数 40

二氧化碳 - 质量数 44



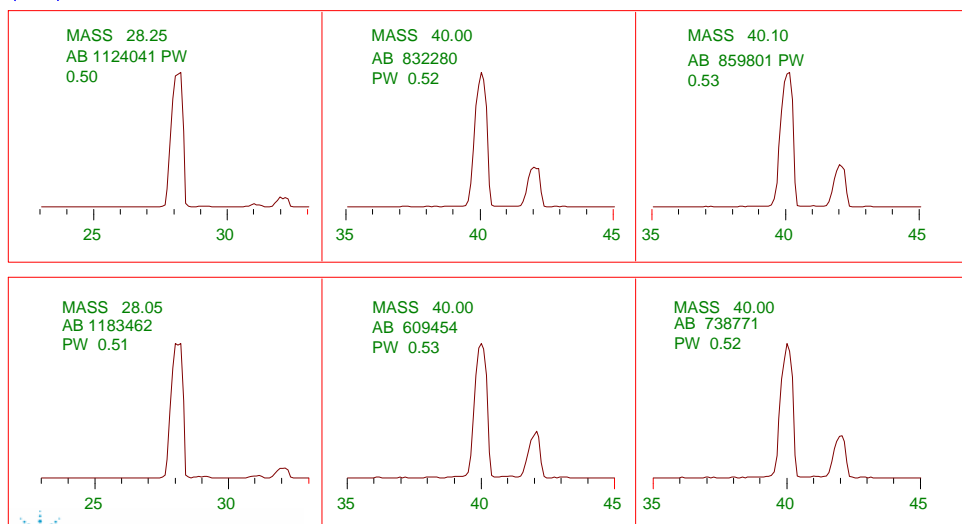
Agilent Technologies

Restricted

Slide 393

手动调谐诊断

检漏



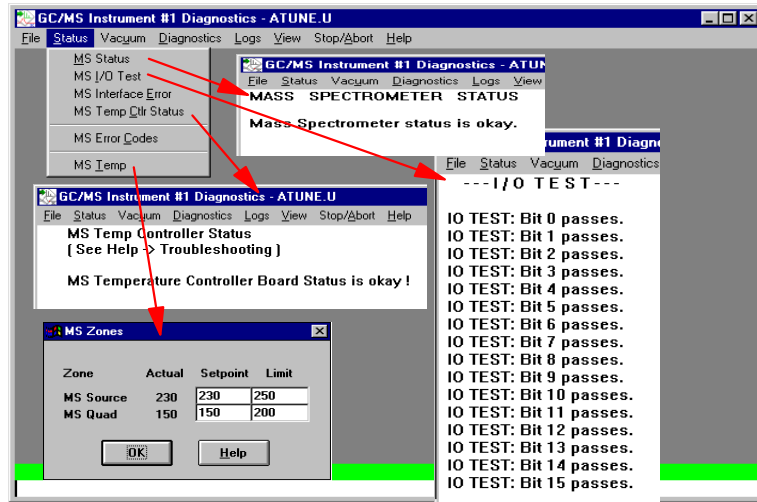
Agilent Technologies

Restricted

Slide 394

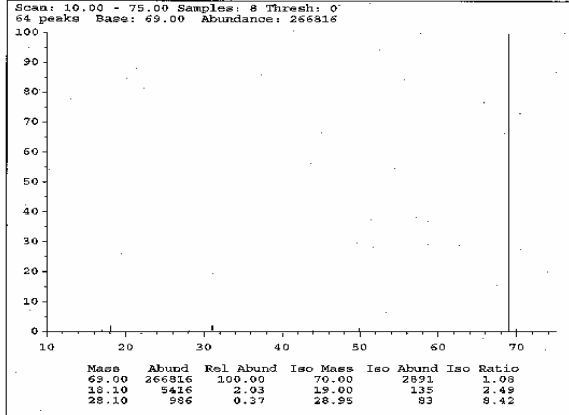
通常在实验室很少准备氩气，所以经常采用易挥发的溶剂检漏。在手动调谐菜单中将采集的质量数改为相应的溶剂的特征离子，做“prof”.用棉签蘸溶剂靠近怀疑漏气的位置，看该特征离子出现与否或强度明显增加与否即可判断该位置是否漏气。

状态检查



水和空气检测

HP5972 Air and Water Check



Current Parameters used:
Rep = 25.0 Entl = 5.27 Entr = 50 FOCUS = 90 EMV = 1.953

Relative abundances:
18/69 = 2.03 Water%
28/69 = 0.37 Nitrogen%
32/69 = 0.17 Oxygen%
44/69 = 0.33 Carbon Dioxide%
28/18 = 18.21 Nitrogen/Water%



Agilent Technologies

Restricted

Slide 396

源污染鉴别

- 重复性不好
- 标准调谐不通过
- 标准调谐中:
 - 高质量端 (502) 丰度低
 - 不适当的同位素比 (M + 1)
 - 高本底
 - 高EM电压
- 多长时间未清洗离子源?

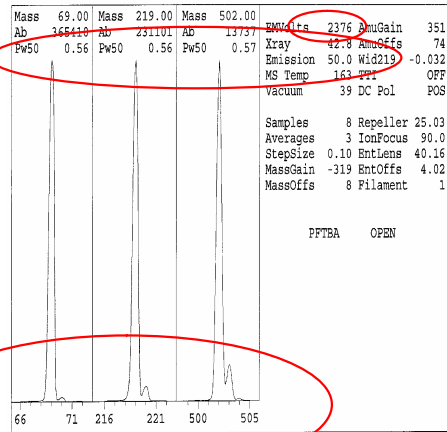


Agilent Technologies

Restricted

Slide 397

通过调谐报告判断



从 profile scans, 查找:

- EM电压与其使用时间相吻合
- 一致的峰宽
- 良好的峰形 (低质量端无“前导”峰)

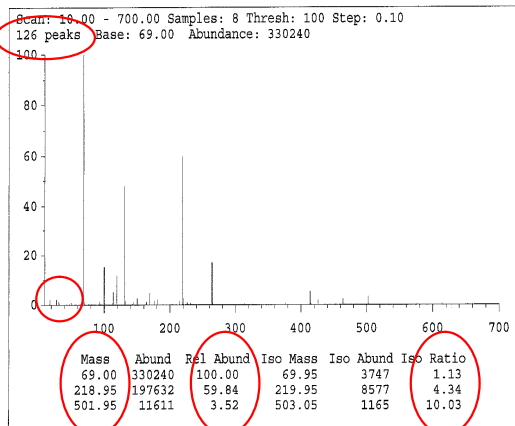


Agilent Technologies

Restricted

Slide 398

通过调谐报告判断（续）



从质谱图, 检查:

- 水峰和空气峰
- 背景
- 正确的质量分配
- 合适的相对丰度
- 正确的同位素的比例



Agilent Technologies

Restricted

Slide 399

HP5973 Standard Spectra Target Tune - v21.0

Instrument: GC/MS Instrument #1
 Tue Dec 03 11:43:17 1996 C:\MSDCHEM\1\5973\NVTUNE.U

Mass	69.05	Mass	219.05	Mass	502.05	Ion Pol	POS	MassGain	-173
Ab	24830	Ab	10046	Ab	7700	Emission	34.8	MassOffs	-7
Pw50	0.33	Pw50	0.33	Pw50	0.33	BeEnergy	69.9	AmuGain	1809
						Filament	1	Wid219	-0.029
								DC Pol	NEG
						Repeller	19.90		
						IonFocus	90.2	HED	ON
						EntLens	0.0	EntVolts	1412
						EntOffs	VAR		
						PFTBA	OPEN	Samples	8
								Averages	3
								Step Size	0.10
						Zones:			
						MS Source	230	Foreline	50
						MS Quad	150		

Scan: 1000-700.00 Samples: 8 Thresh: 100
 95 peaks Base: 69.05 Abundance: 216576

Mass	Abund	RelAbund	ho Mass	ho Abund	ho Ratio
69.05	216576	100.00	70.05	2485	1.15
219.05	100768	46.53	220.05	4300	4.30
502.05	6220	2.87	503.05	612	9.84

TARGET MASS:	30	69	131	219	414	502
DYNAMIC ENT OFFSET:	15.1	18.1	18.1	13.3	14.3	14.1
TARGET ABUND(%):	1.0	100.0	55.0	45.0	3.5	2.5
ACTUAL TUNE ABUND(%):	1.1	100.0	57.0	48.5	3.8	2.9

Agilent technologies Restricted

这份调谐报告，是否有问题呢？

Slide 400

维护与保养（续）

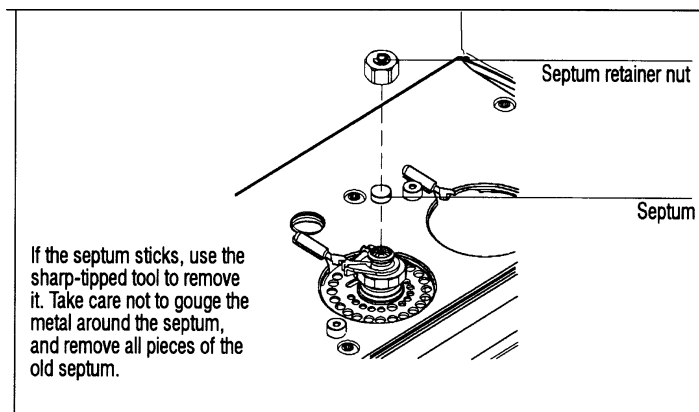


Agilent Technologies

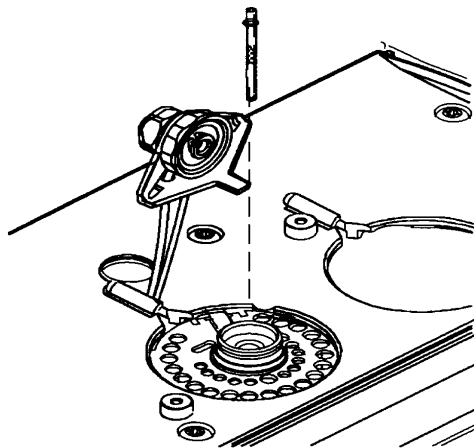
Restricted

Slide 401

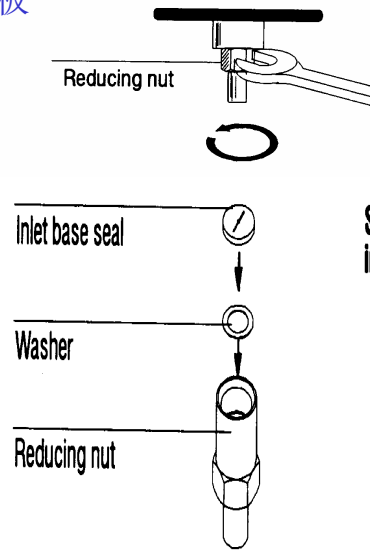
毛细管柱进样口



取出衬管



取出分流板

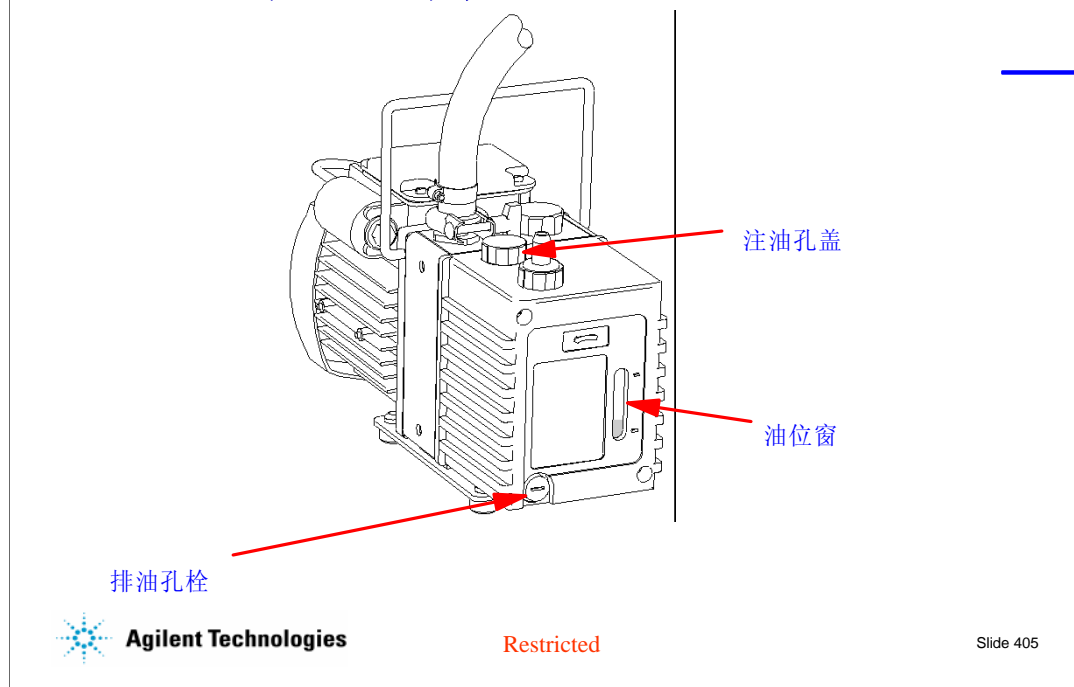


Side view of inlet base seal:

安装分流板时确认此面朝下

Make sure this raised portion faces down.

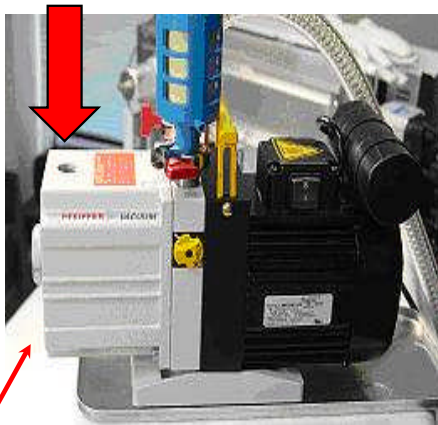
5973使用的Edward的前级泵



5975采用Pfeiffer的前级泵



注油口



上面是油位观察窗
下面是放油口

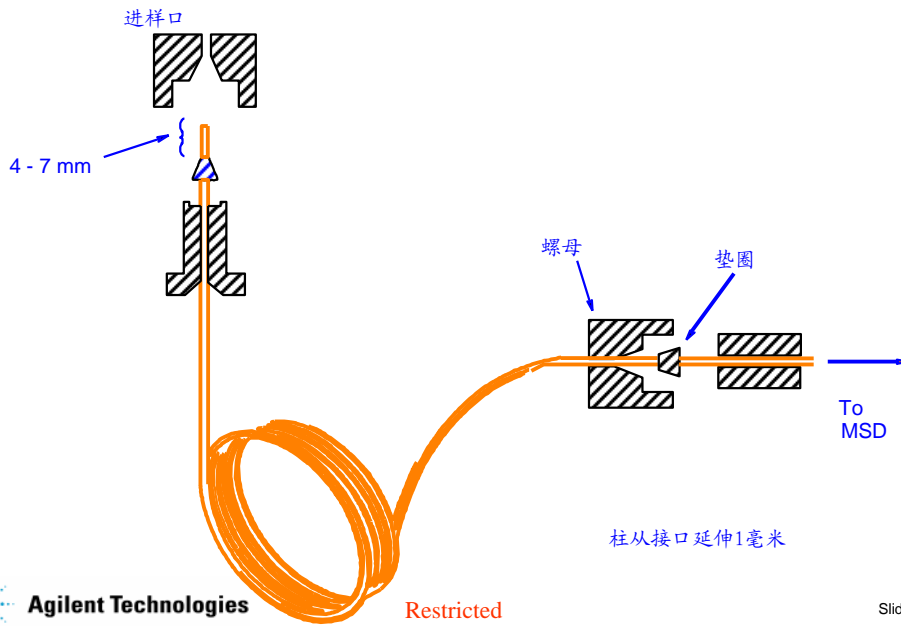


Restricted

Slide 406

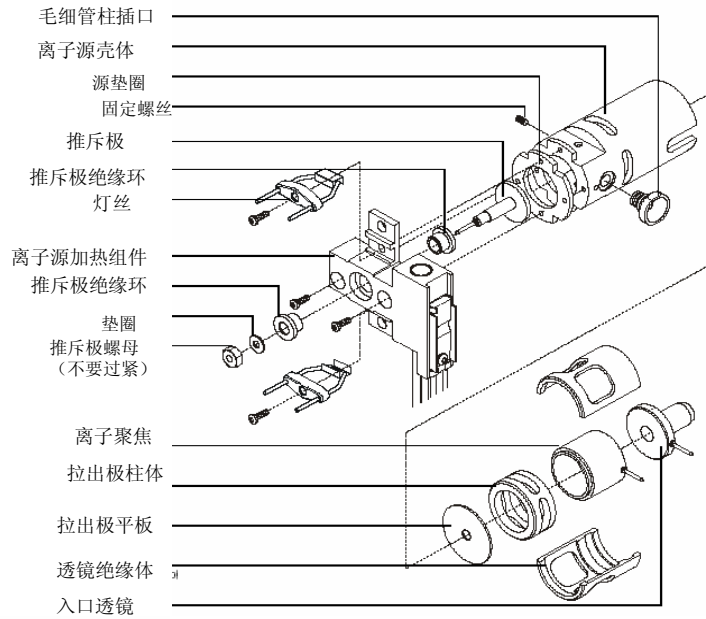
两种泵使用的泵油不同。不可以混用。
5975有一个泵保护罩。
但加油的观察窗都有油液面的最低和最高的指示。

毛细柱直接安装



Slide 407

离子源分解图和部件





5975与5973在离子源入口透镜部分有变化

清洗离子源程序

所有真空室内的操作须戴不掉毛的手套(要非常干净)

- 从工作站中tune and vacuum/vacuum/power-on temps将离子源和四极杆温度设为0，拆卸离子源
- 用专用绿色砂纸或三氧化二铝粉（用无水乙醇混成糊状）打磨除灯丝及螺丝外的金属零件表面，特别注意离子轨道内各部分。
- 用水仔细冲洗
- HPLC级甲醇清洗，再用二氯甲烷清洗，最后用丙酮或正己烷清洗
- 将所有离子源部件（包括未打磨的部件）放入洁净烧杯，分析纯无水乙醇超声波清洗4次，每次10分钟。注意：如果使用强溶解性溶剂如丙酮等，不要清洗透镜绝缘体和加热块导线。
- 放于洁净烧杯，置于GC柱温箱内，将炉温设为20° C（使风扇不停转动）约60分钟
- 组装，确认无短路，放回。插好各部件电线
- 抽真空（确认泵工作正常，此时离子源与四极杆不加热）。1小时后将温度升至正常状态
- 至少2小时后调谐



Agilent Technologies

Restricted

Slide 410