

国外质谱仪器的近况与发展

刘 琦

(北京铀矿地质研究所)

〔摘要〕 本文简要介绍近年来国外一些质谱仪器厂商、仪器型号与性能以及发展动态。

近年来国际商品质谱仪器市场竞争激烈,一些老厂的产品已改产,新厂突起。最后集中在少数几家公司产销质谱仪器。为增强产品的竞争力,各厂家积极采用最新科研成果,仪器型号更换频繁,性能逐年改进。下面仅就近年来国外一些质谱仪器厂商、仪器型号与性能,以及发展动态等有关问题,作一简要介绍。

一、主要质谱仪器厂商

产销质谱仪器的厂家,先后不下于40多家,但是在近些年,有的停产质谱计,有的合并,剩下的厂家,也多数是综合仪器公司,只生产一些常规分析质谱计。只有少数几家专门从事质谱仪器的研制与产销。

1. 美国的Finnigan MAT质谱仪器公司^{〔1〕}:

该公司于1967年组建,1981年3月与西德的Varian MAT公司合并,成为国际上少有的专业质谱仪器公司。现有职员800多人,有三个分厂,总部设在美国的圣合色城(San Jose),主要产销色一质联用仪器;设在西德布莱梅市(Bremen)的分厂,主要生产磁质谱仪器(同位素质谱计和双聚焦质谱仪器);在英国的汗普斯特城(Hemel Hempstead)有一个装配车间;这三个工厂还从事部分研究开发项目。此外,在日、法、意和中国设有销售部和维修部。

该公司每年出口仪器总数占国际质谱仪器贸易总额半数左右,年产值保持在五千五百万美元。

2. 英国的VG仪器公司^{〔2〕}

这是一家综合仪器公司,于1962年组建,开始时主要生产真空阀门,1969年组建Micro-mass公司与VG合并。现在VG有11个分公司,900余人,其中有五个分公司产销质谱计。

(1) VG Analytical Ltd.,这是VG总公司中最大的一家分公司,具有最先进的设计能力和科研力量,在技术上处于领先地位,近年来不断推出最新技术产品和仪器,例如快原子轰击离子源(FAB),热喷雾液相色谱一质谱仪(LC/MS)等,代表性产品有ZAB和7070系列有机质谱仪器。

1986年5月24日收

(2) VG Isotopes Ltd., 主要产销同位素分析质谱仪器, 典型产品有VG354和MM1200系列仪器。

(3) VG Iso Gas Ltd., 专门产销小型稳定性同位素质谱仪器, 有SIRA系列产品。

(4) VG Gas Analysis Ltd., 以产销质谱探漏仪和四极分压强计为主要产品, 有Anavac系列产品和小型自控质谱计MM8-80型产品。

(5) VG Medical Systems Ltd., 是近年刚成立的分公司, 专门产销医用小质谱计, 目前有Petta和Spectralab-M两种型号。

3. 英国Kratos公司

这是一家综合仪器公司, 前身是著名的AEI仪器公司。现有职员2500人, 主要产销各类表面分析仪器, 航空仪器和GC/MS联用质谱计。

4. 美国HP (Hewlett-Packard) 公司

是一个大型跨国仪器公司, 有职员6万人, 分布世界各地33个产销部, 年产值42亿美元(1982年), 产销HP系列GC/MS联用质谱仪器。

5. 日本岛津制作所综合仪器公司

该公司成立于1917年, 以生产各类科学仪器为主, 是综合性跨国仪器公司, 资产110亿日元(1985年), 职员4100名。质谱仪器是本公司出口仪器之一, 以通用有机质谱和大型双聚焦仪器为主要产品^[3]。

6. 其它

目前, 生产质谱仪器的厂商, 还有法国的Nermag公司, 日本电子光学仪器公司, 日立公司, 以及美国的Nicolet和Cambridge等仪器公司。这些公司均生产各类GC/MS质谱仪器。此外, Nicolet公司试制了傅利叶变换质谱计(FT-MS1000型), Cambridge公司试制了激光质谱计(LIMA)。

二、各类商品质谱仪器型号与性能指标

1. 有机质谱仪器

从仪器结构上说, 主要有两大类, 一是高分辨率的双聚焦仪器, 其中有普通双聚焦和逆置双聚焦质谱仪器, 另一类是通用型中等分辨率的GC/MS联用质谱仪器。

近年来, 在有机质谱仪器方面, 获得三项重要成绩:

质谱/质谱(MS/MS)技术是七十年代后期研制成功的一项重要成果。这项技术主要用于生物医学中的高分子结构研究。

液相色谱/质谱(LC/MS)是有机质谱的又一重要成果, 现已生产出热喷雾进样装置的商品化LC/MS质谱仪器。

计算机检索和人工智能化的应用, 极大地推进了有机质谱技术的功能和效率, 使有机质谱技术获得飞速发展。现在, 在所有商品质谱仪器上, 配备有完整的图谱检索系统。

表1, 2和表3分别列出近年来英、美和日法等国产销的有机质谱仪器型号和主要性能。

苏联的质谱仪器在国际市场上缺乏竞争力, 近年研制了ЭМАЛ-2型号的激光质谱仪。

2. 同位素质谱仪器

目前, 同位素质谱计国际市场几乎被两个厂商占有: 英国的VG公司和美国的Finnigan

表 1 英国产销的有机质谱仪器列表⁽⁴⁾

N	型 号	类 别	质量范围	分辨率	离 子 源	厂 商
1	ZAB	逆置双聚焦	12,000	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
2	ZAB(SE)	逆置双聚焦	10,000	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
3	ZAB(HF)	逆置双聚焦	3,000	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
4	ZAB(HS)	逆置双聚焦	4,000	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
5	ZAB(E)	逆置双聚焦	17,500	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
6	7070E	双 聚 焦	15,600	25,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
7	7070H	双 聚 焦	2,800	25,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
8	7070HS	双 聚 焦	3,200	100,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
9	7070HF	双 聚 焦	2,600	25,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
10	70-250	双 聚 焦	2,000	25,000	CI/EI, FAB	VG-Analytical
11	12000系列	四 极	1,500	2.5M	CI/EI, FAB	VG-Analytical
12	12-12F	四 极	1,500	2.5M	CI/EI, FAB	VG-Analytical
13	12-250	四 极	2,000	2.5M	热 喷 雾	VG-Analytical
14	Plasma Quad	四 极			等 离 子 体	VG-Analytical
15	MS25	双 聚 焦	1,200	7,500	EI, FAB, FD	Kratos
16	MS50TC	双 聚 焦	24,000	150,000	EI, FAB, FD	Kratos
17	MS80	双 聚 焦	9,600	25,000	EI, CI, FAB	Kratos
18	MS80RF	双 聚 焦	9,600	25,000	EI, CI, FAB	Kratos

MAT公司。生产的仪器性能大体相同，VG公司注重仪器型号多样化，而Finnigan MAT公司更注意推广性能可靠的定型产品，同时也在研制新型号仪器。表4, 5列出Finnigan MAT公司和VG公司的主要同位素质谱计型号和性能。

这些同位素质谱计的共同特点是采用双向（轴向和径向）聚焦磁场，用较小尺寸的磁场，获得双倍曲率半径的聚焦效果，所以，它们具有很高的分析测量精度。

表 2 美国产销的有机质谱仪器列表⁽¹⁾

N	型 号	类 别	质量范围	分辨率	离 子 源	厂 商
1	1020B	四 极	800	1,600	CI, EI, FID	Finnigan MAT
2	OWA	四 极	800	1,600	EI	Finnigan MAT
3	4500	四 极	1,000	2,500	CI, EI	Finnigan MAT
4	4600	四 极	1,800	2,500	CI, EI	Finnigan MAT
5	TSQ-45	四 极	1,000		CI, DI	Finnigan MAT
6	TSQ-46	四 极	1,800		EI, DI	Finnigan MAT
7	TEAM	四 极				Finnigan MAT
8	5100	四 极	800	1,600	EI, CI	Finnigan MAT
9	8200	逆置双聚焦	2,100	50,000	EI, CI	Finnigan MAT
10	8230	逆置双聚焦	4,200	50,000	CI, EI, FAB.	Finnigan MAT
11	ITD	离子阱	650			Finnigan MAT
12	HP5985B	四 极	1,000	2,500	EI, CI	HP
13	HP5987A	四 极	1,000	2,500	EI, CI	HP
14	HP5995B	四 极	800	1,200	EI	HP
15	HP5995C	四 极	800	1,200	EI	HP
16	HP5970A	离子阱				HP
17	HP5970B	离子阱				HP
18	FT-MS1000	傅利叶	2,000	50,000		Nicolet

表 3 日本和法国产销的有机质谱仪器

N	仪 器 型 号	质量范围	分辨率	灵敏度	扫描速度	厂 商
1	GC/MS 9020-DF	3,600	20,000	100pg	全程2-512秒	岛津公司
2	GC/MS 6020	2,000	1,000	1ng	全程2-512秒	岛津公司
3	GC/MS-QP1000	10-1000	2000	1ng	全程2-512秒	岛津公司
4	GC/MS-7000A	1,800	600	10ng	2-2000秒	岛津公司
5	JMS-DX300	1-3,000	2,500	0.5ng	0.1秒	日本电子公司
6	JMS-DX303	1-4,500	2,500	0.5ng	0.1秒	日本电子公司
7	JMS-HX 100	1-22,500	100,000		0.1秒	日本电子公司
8	JMS-QH 100	10-800	1,600	1ng	全程250秒	日本电子公司
9	JMS-01M2/01BM3	1-500	10,000			日本电子公司
10	M-80B	400	25,000	0.5-10 ⁻¹⁰ g	4-1024秒	日本日立公司
11	R10-10	1,500	2,500	100ng	0.16	法

表4 Finnigan MAT 公司同位素质谱计主要产品⁽¹⁾

N	仪器型号	分析室		质量范围	分辨率	精度	分析对象	应用领域
		φ_m	r_m^*					
1	MAT261	90°	23	3-380	500	5×10^{-5}	Li, B, Rb Sr, U, Po等	核燃料分析地质年代学及其它
2	THQ	四极		1-300	300	10^{-3}	Li, B, Rb Sr, U, Po等	同位素稀释法; 食品科学、环境科学等
3	MAT251	90°	23	1-280	200	2×10^{-6}	C, H, O, N, S等	稳定同位素; 地学、生物医学核工业、环境学等
4	MAT271/45	90°	23	1-700	2500	5×10^{-5}	混合气体碳氢化物	石油化工、核工业等
5	MAT281	90°	23	1-700	500	2×10^{-4}	UF ₆	核工业
6	MAT251-H DT	90°	23	1-280	1500		H, D, T,	核燃料分析
7	delta	90°	9	1-68	100	8×10^{-5}	C, H, O, N, S等	稳定同位素分析

* 单位: 厘米

表5 VG公司同位素质谱计主要产品

N	仪器型号	分析室		质量范围	分辨率	精度
		φ_m	r_m^*			
1	MM1201	60°	12	1-200	2,500	3×10^{-4}
2	MM1202	60°	12	1-200	2,500	
3	MM1211	60°	12	1-200	2,500	5×10^{-4}
4	MM3001	90°	30	150	2,000	1×10^{-5}
5	GA ZAB	55°	30		100,000	5×10^{-4}
6	MM54M-UF ₆	90°	27	270	370	3×10^{-4}
7	ISOMASS54-38	90°	27	270		2×10^{-4}
8	VG354	90°	27	270	370	5×10^{-5}
9	MM903E	90°	9	24-80		2.5×10^{-5}
10	SIRA12	90°	6	10-80		5×10^{-6}
11	SIRA24	90°	12	1-463		5×10^{-6}
12	SIRA H/D	90°	6	1-3		

* 单位: 厘米。

三、商品质谱仪器市场概况^[5]

八十年代初期, 各类分析仪器销售额大幅度下降, 质谱仪器销售额下降的不多, 主要是各国开展环境保护工作, 有机分析仪器(主要是GC/MS)普及到各个领域。到1984年以后, 销售量回升。表6列出近年国际质谱仪器市场情况^[6]。

表6 国际质谱仪器市场销售情况, 单位: 百万美元

年份	1981	1982	1983	1984*	1985*
销售额	162	150	150	168	207

* 根据合同估计

在各种类型的质谱仪器中, 联用(GC/MS, LC/MS)仪器占有近60%的销售量, 其次是高分辨质谱仪器, 这类仪器多用于生物、医学及其它高分子结构分析, 此种仪器售价较高, 在总销售额中占有较大比例。同位素质谱计和低分辨质谱计销量不大, 许多老用户依靠改造旧有仪器, 提高仪器性能指标和工作效率, 基本上能满足使用要求。表7列出各类质谱仪器销售情况:

表7 1982年世界与美国质谱仪器销售额, 单位: 百万美元

质谱仪器类型	世界销售额	占百分比	美国销售额	占世界总额比例
联用仪器	88	60.3	52	59.1
高分辨仪器	36	24.7	19	52.8
同位素仪器	13	8.9	5	38.5
低分辨仪器	9	6.1	5	55.6
合计	145*	100	71	48.6

* 因资料来源不同与表6数字略有出入

从表中看到, 美国仍然是主要产销国, 约占世界总额的一半。

四、质谱仪器发展动态^[7]

由于电子学、新材料和新工艺的发展, 推动了质谱仪器的发展, 近年来不断研制出新型仪器和新的配件。

1. 傅利叶变换回旋质谱仪(FT-MS)

这是近年来发展起来的超小型结构质谱仪, 它利用傅利叶交换原理, 把不同质量数离子在回旋共振状态感生出来的象电流(image current)以电磁波的形式记录下来, 再通过计算机软件程序“翻译”成质量数信息与离子流强度的坐标图谱, 从而达到质量分析的目的。

这种仪器分析室的体积类似普通的回旋共振质谱仪, 大约为1立方英寸, 分析质荷比为1000个原子质量单位或更多, 分辨率可达到二十万以上(50%), 目前, 用它作MS/MS研究

工作。主要缺点是它需要液体氦以获得高达七万高斯以上的超导强磁场。

2. 粒子加速器与质谱仪联用仪器

把粒子加速器和质谱仪串联起来,通过检测带电粒子的能量差(而不是质量差)来测量同位素丰度,可获得高达 10^{-15} 的相对探测灵敏度,成功地测定了西伯利亚长毛象化石生物年代为27000年,采用 ^{14}C 的半衰期为5730年,在这种仪器上作考古年代学研究工作,具有速度快,准确度高的优点。它还用来寻找夸克粒子的存在,以及其它研究工作。现已有商品仪器出售。

3. 电感耦合等离子体质谱仪

把电感耦合等离子体(ICP)技术用于质谱分析,研制出了ICP质谱仪,它是用氩气作载体,把分析样品吹入ICP离子源,在射频电场里产生等离子体,经气泡分离掉载气,等离子体进入静电聚焦透镜系统,再经四极质谱测得不同质量数离子流强度。

这种仪器具有火花源检测多种元素和同位素质谱精度高的双重优点。而且有很高的检测灵敏度,测定元素含量达 1ng/ml 。

4. 其它

近年发展了液相色谱(LC/MS)进样技术,如热喷雾进样,传输带进样,高温热解离化等。在有机质谱方面还研制成功快原子轰击离子源和离子阱检测装置。此外,有机图谱检索、数据库和人工智能均有很大进展。

参 考 文 献

1. 刘琦,国外分析仪器,4,83,(1985)。
2. 刘琦,国外放射性地质,2,15(1986)。
3. Setsuo Yokochi, Shimadzu Today, 1985.
4. VG Analytical, A Comprehensive Guide to Organic Mass Spectrometers and Data System, 1984.
5. N. L. Alpert, 唐朝碧译《分析仪器市场》,北京分析仪器研究所,1984年。
6. S. C. Stinson. C&EN. 61(5), 16 (1983)
7. 刘琦,王成智,国外分析仪器动态,4,11(1984)

Recent Status and Progress in Abroad Mass Spectrometer

Liu Qi

(Beijing Uranium Geology Research Institute)

Received 24, May 1986

Abstract

The recent status in abroad mass spectrometer including the producers, instruments, performance and the progress are described in brief.