

液相色谱/质谱联用法的应用

乔志清

(北京市环境保护监测中心)

液/质联用发展至今不到十年时间,业已引起极大兴趣,不仅研制出十余种联结方式,并已出现几种商品接口装置。其原因在于现有仪器的局限性及各领域对有机分析需求的增长。如气/质联用是强有力的分析仪器,但也只能处理整个有机化合物的20%左右(若不衍生化),而液相色谱,由于检测器性能的欠缺(通用性、灵敏度及选择性)和定性困难,使用范围受限。因而,出现了液/质联用,它的目的是解决大量的难挥发、热不稳定和较大分子量的有机物质分离与鉴定,在生化、医药、临床、有机、高分子化学、石油化工、环境及食品等领域倍受重视。

液/质联用的发展及技术已有评述^[1-5],本文主要对联用法的应用进行讨论与评价。

为概略了解联用法目前状况,现将各种现有的液/质联用方式及性能列在表1:

McFadden^[2]列表比较三种接口(表2):

表2 液/质联用接口比较

接 口	溶 剂 流 量	溶 剂 类 型	缓 冲 溶 液	色 谱 完 整 性
直 接 导 入	约10微升/分	应与化学电离兼容	仅适于挥发性缓冲溶液	均 好
喷 射 导 入	0.5-1.0毫升/分	(同上)	优选挥发性,非挥发性慎用	半宽有5-20%的展宽
传 送 带 式	0.1-1.5毫升/分	任意,高挥发低极性较理想	任意,需净化	极性化合物不对称

电子轰击源	化学电离源	试 样 产 率	低 质 量 限	估价(1978年)
不 适 用	适用, LC 溶剂作反应试剂	0.3—1%	化学电离,二、三聚物的干扰低于150	1 万 美 元
适用,效率低	(同上)	电子轰击无数据 化学源约1%	电子轰击<40 化 学 源<90	无 商 品
适 用	适 用	30—40%	溶 剂 杂 质 限 到 90—120	1.8 万 美 元

尽管目前液/质联用技术存在一些严重障碍,如:1. 大量溶剂的处理;2. 试样(特别是不挥发、高极性)的汽化和电离;3. 两种仪器固有的明显差异(工作压力、温度、流量等)的兼容匹配,使联用发展速度较慢。但现有的液/质联用技术已在分析能力和应用范围上显示出其特殊的效能。

一、生化及天然产物

许多生物及天然产物是不挥发或热不稳定有机化合物,难于或无法用气相色谱或气/质联用离析和鉴定,混合物也不能通过直接进样作质谱分析。因而,必须求助于液/质联用了。

Blakley 等人^[18,30]使用液/质联用分析研究了几百种生物试样,特别是氨基酸、肽、核苷及核苷酸等。如许多种氨基酸和精氨酸很难分析,但用液/质联用获得了强的准分子离子峰($M+H^+$ 或 $M-H^-$),并观察到一些具有结构意义的碎片峰。鉴定出 20 余种典型氨基酸及某些二肽。所研究化合物中,核苷类的分析较困难,它们对仪器操作条件很敏感,特别是核苷酸最难于分析。图 1 为很难获得的 5'-磷酸腺苷的正,负化学电离质谱。

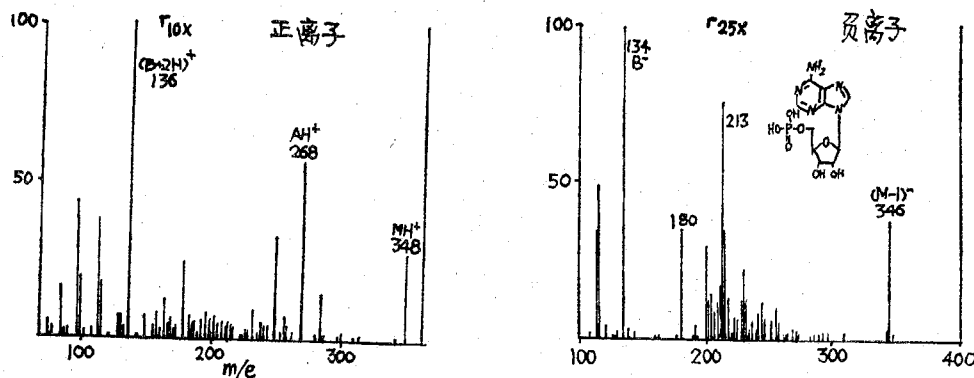


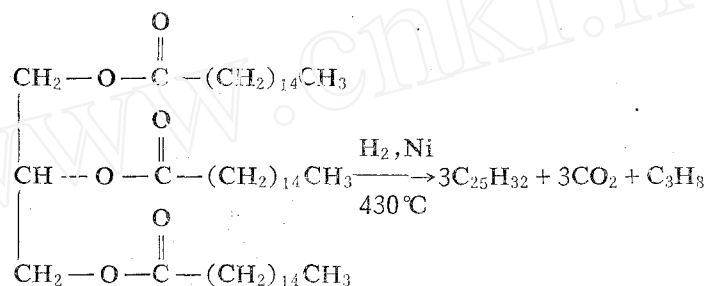
图 1 5'-磷酸腺苷化学电离质谱

Games 等^[18]通过传送带式液/质联用研究了多种天然物质,如核苷类,糖类及苷类等。从尿核苷,胞嘧啶和腺苷混合物获得甲烷化学电离的良好重建总离子流色谱及质谱鉴定。而在负离子方式时,用二氯甲烷可改善 MW 信息,得到丰富的 $[M+Cl]^-$ 离子。此外,对于糖类和苷类也取得良好的鉴定数据。然而始终未能从正化学电离(氨)和负化学电离(二氯甲烷)获得三糖类分子离子数据,认为这是目前传送带式液/质联用的一个缺陷。

低聚糖化合物由于不能呈现对紫外吸收的特性,必须使用折光率检测器,但这类检测器有两大缺点:不能采用梯度洗脱和灵敏度低。因此,Kenyon^[18]试用直接导入液/质联用分析了部分水解的多糖类化合物。也测定到麦角胺和红霉素的正,负离子化学电离质谱,可得到准分子离子峰,而且观察到有结构意义的谱图。如赖瑟酸(麦角胺谱)和失糖碎片(红霉素谱)。典型的生化液/质分析是对二苯基海因代谢物的研究^[6,11],在色谱中存在两个峰,由化学电离谱确定第一个峰为二苯基海因,第二个是羟基代谢物。Games^[16]研究了天然产物,如繖形科的天然香豆素等植物提取物的混合物、麦角类以及未衍生态、头孢抗菌素头孢力新

等。认为使用化学电离方式较电子轰击更有用,后者只给出极弱的分子离子峰。

石油噁啉转换成衍生物以适于气/质联用分析是很困难的,但用液/质联用法则可以很好地分离并鉴定它们。高分子蜡在皂化和衍生化后可以进行气/质联用分析,然而有关醇和酸分布的信息无法得到,通过液/质联用无需样品的化学处理就能获取这些数据^[62]。Dark等^[63]离析鉴定了极为复杂的煤液化产物中各组分及结构特征。饭田等^[21]测定了糖类、酞酸酯类和邻苯二酚胺类化合物。Erdahl^[43]采用反应器式接口,使不挥发性物质与氢反应转换成烃,再送入质谱鉴定,分析了类脂物混合物,其反应式如下:



山内等^[42]使微型液相色谱柱与磁式质谱计构成高灵敏度直接液/质联用仪,样品传输率达50%,检测限为0.1ng,应用于分析各种难挥发样品:甾醇类激素(雌二醇,雌三醇及雌酮)维生素B₃及分子量较高的脂溶性维生素A、E等。尚有不少启用液/质联用的分析实例:氨基酸类^[6,11,15,34,38,39,181]、核苷类^[16,22,23,25,64]、生物碱类^[16,23,28,64]、噁啉和叶绿素^[23]、及其他天然产物^[65-68]。

二、污染物及农药

环境中各种污染物质,特别是有机物越来越引起重视。对于它们的来源、归趋及危害性的确定,需要强有力的分析手段,而其中大都是复杂的难于分析的混合物。

McAdams等人^[16]研究测试了气相色谱和气/质联用难以对付的水中痕量有机污染物,包括酚类,胺类,多环芳烃类,有机酸类及某些除草剂。对进样到液相色谱柱1ng量获得了电子轰击和正、负化学电离质谱数据;并在反相条件下(甲醇/水),电子轰击谱与数据库相吻合,化学电离谱具有很强的准分子离子峰。其中多环芳烃混合物的检测谱见图2。

图中,(1)未知(2)0.9μg萘(3)一种未知酞酸酯(4)4.4μg 1-甲基萘和1.6μg 2-甲基萘(5)1.5μg蒽(6)2.2μg二甲萘(7)0.6μg菲(8)0.8μg蒽(9)萤蒽(10)0.6μg蒽(11)0.9μg蒽(12)0.9μg 1,2-苯并蒽

他们^[69]还鉴定了美国环保局规定的一系列重点污染物,如很难鉴定的联苯胺及其它胺类物质,多环芳烃,饮用水中多种含氯化合物及其衍生物,也定量测定了农药鱼藤酮类。有人^[18]从五个皮革厂工业废水中测出酚类,联苯胺,胆甾醇及胺类等20余种化合物,其中联苯胺是所有排放水中主要组分,它不适于气相色谱鉴定。由于文献及数据库中无其质谱,因而合成该化合物,并在液相色谱保留时间、紫外响应和质谱均与试样中组分相对应。DeRoos等^[16]分析了多环芳烃及氨基甲酸酯类农药。由电子轰击和化学电离方式获得多环芳

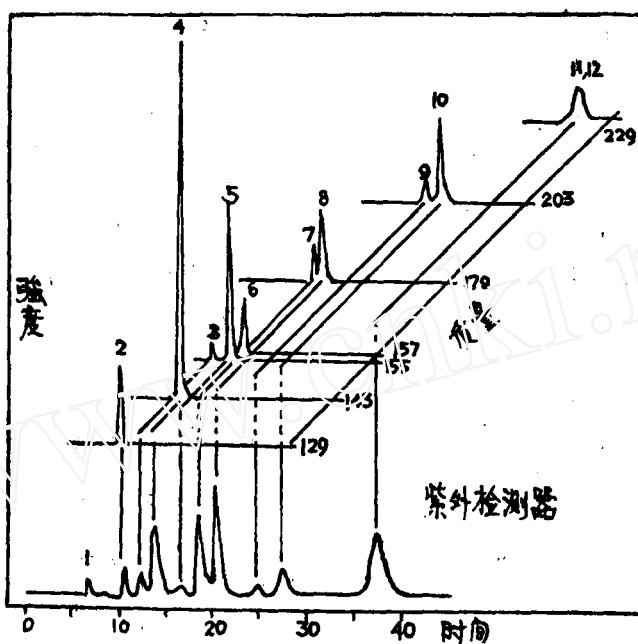


图 2 多环芳烃混合物的紫外和质谱图

烃良好的定性数据，所有的分析中基峰为分子离子或 MH^+ 离子，也观察到其它失去 O、NO 和 NO_2 的碎片峰。其它农药和二硝基苯肼衍生物测试结果也相当满意。这种方法的灵敏度较气/质联用约低 10—100 倍，传输效率为（与样品挥发性有关）10—50%。文献[64]报导了多环芳烃如芘、蒽、菲和芴等的液/质分析。通过重建选择离子色谱法鉴别出分离峰中上述几种化合物存在。还测定了农药皮蝇磷、谷硫磷等。

氨基甲酸酯类农药已广泛使用，由于它热不稳定，不宜用气相色谱或气/质联用分析，特别是极性代谢物更困难。他们^[16,69]研究了氯苯胺灵在生物中代谢物，获得良好的电子轰击和化学电离质谱，为分子量和结构测定提供了确切依据。他们也分析了葡萄糖醛化合物、胆汁酸及共轭物等样品。Karger 等^[17]用改进的传送带式液/质联用鉴定了三种氨基甲酸酯农药（西维因、虫螨威和苯胺灵）。对这类物质，其他人^[23]也作了类似工作。以及对残杀威、西维因、马拉硫磷和艾氏剂等也有研究^[13]。Stalling 等^[71]分离测定多氯联苯 (PCB) 及异构体。此技术可用作痕量环境有机毒物的快速分类法。除草剂光解产物的液/质鉴定也有报导^[71]。黄草消是一种不挥发应急除莠剂、近来用于粮食作物。在评价其环境影响时需测定光解和代谢降解产物。黄草消及光解产物若不预先衍生化，基本上不能用气相色谱分析；但未知降解产物的衍生化可能导致新的反应途径，从而容易对结果得出错误解释。液/质联用则是离析鉴定这些化合物强有力的工具。黄草消在土壤中生成的光解产物的测定已有报导。图 3 是黄草消 5- 和 6- 节环光解产物的负化学电离质谱。分别由 5- 节环失去乙基和 6- 节环失去甲基形成。这表明，负离子化学电离法是最灵敏的电离方式，给出了作为结构剖析的强的分子阴离子峰。联用法可以区别复杂混合物中特殊组分^[61]。如黄曲霉毒素 B_1 、 B_2 及 G_1 、 G_2 四种混合物，单独用液相色谱从 G_1 中分离出 B_2 是极困难的，但液/质联用以质谱为选择性检测器就很容易做到。紫外检测器和总离子流色谱仅有三个峰，分别响应于 B_1 、 B_2 和 G_1 ，用质量 313、315、329 和 331 则清晰地鉴别出混合物中的四个组份。

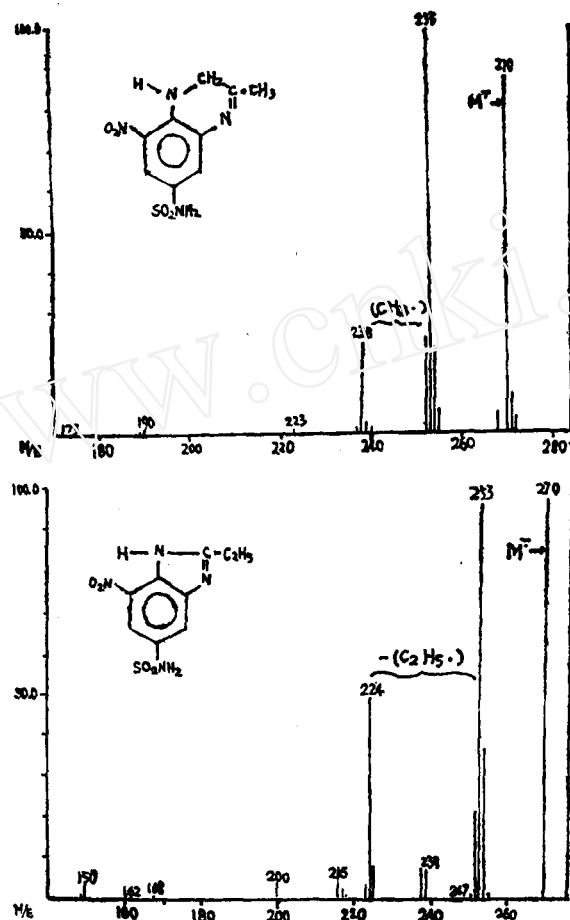


图 3 黄草消光解产物的负离子化学电离质谱

拓植等^[21]用真空雾化联用装置测定多环芳烃、有机氯农药、甾类化合物及医药品。

另外, 许多人研究了多环芳烃、芳族酚、胺、腈等^[2,6,16,17,19,22,23,26]农药及代谢物和霉毒物^[2,11,15,16,23]。

三、医、药类

不少药物具有高级性和热不稳定性, 很难用气相色谱及气/质联用分析, 通常必须衍生化, 但衍生试剂对质谱有干扰, 使结构解释发生困难。Henion^[40]通过简单接口液/质联用分离鉴定了一系列气/质联用难于分析的复杂药物, 未衍生的多功能利尿剂, 4-氯-N-糠基-5-氯磺酰邻氨基苯酸及其代谢物、对-异丁基氢化阿托酸、N-2, 3-二甲基邻氨基苯酸等, 特别是抗细菌的磺胺二甲氧基嘧啶, 由于极热不稳定, 即使衍生化也无法用气/质联用分析, 但液/质联用则能提供可鉴定的质谱图(见图4)。另外还对被毒死狗胃液中毒物马钱子碱(土的宁)进行鉴定, 获得相对强度超过10%的准分子离子峰(m/e 335)及一些有意义的碎片。

Wright 等^[16]研究了人尿中特征游离的未衍生酚类。这类物质也必须衍生才适于气/质

分析。他们用液/质法测试二、三、五氯苯酚及数种异构体。对五氯苯酚定量检测达 150ng (全扫描), 选择离子监测为 10—30ng(S/N≥3:1)。吸烟者与不吸烟者尿中尼古丁测定^[72], 本来不吸烟者尿中不应有尼古丁, 但由于与吸烟者同室, 通过烟的污染使不吸烟者也检出了尼古丁。这种痕量物质的检出表现出液/质联用诱人的潜力。液相色谱—大气压质

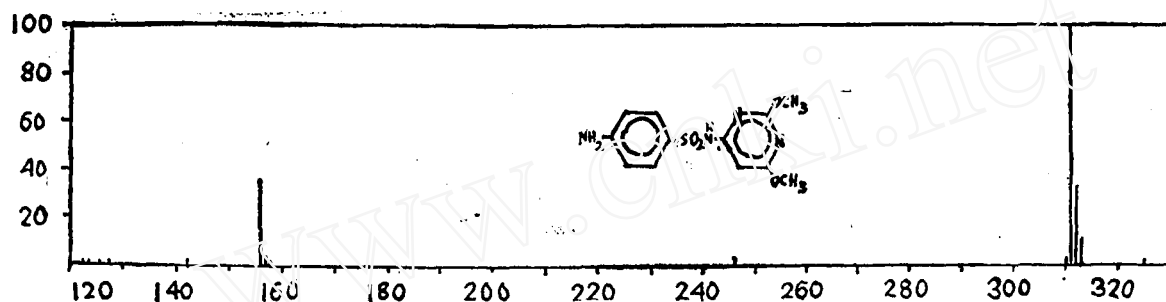


图 4 磺胺二甲氧基吡啶质谱

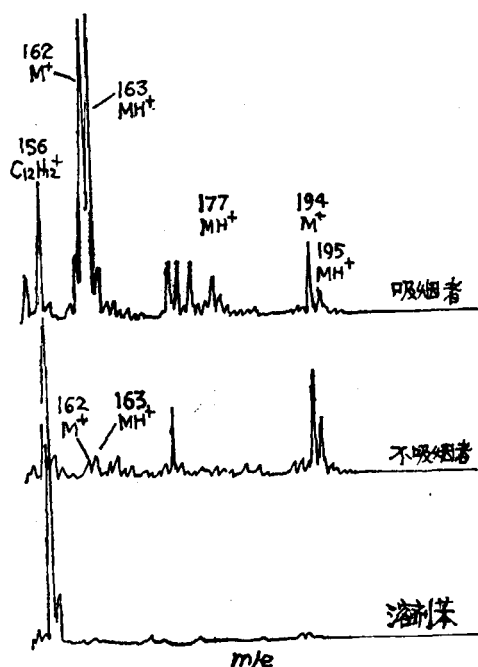


图 5 吸烟者与不吸烟者尿中尼古丁的检出

谱联用检出灵敏度可达 10fg (10^{-15} g)。文献^[18]研究了服用止痛药物后, 尿提取物中药物及代谢物的存在状况。多氯联苯(2-, 3-, 4-氯联苯)及其肝微粒体代谢物的测定^[12], 对 1 ng 的一氯联苯(m/e 188)和羟基氯联苯(m/e 204)获得线性定标。联用技术在法医中的应用如大麻叶的苯提取物鉴定^[73], 测定出大麻醇及异构体。这是一种无需衍化生的便利方法。

生物提取物中所含药物、如黄质生物碱、奎宁生物碱、吩噻嗪及氨甲喋呤等^[74]不挥发性药物, 氨苄青霉素和氯霉素的化学电离质谱检测^[18], 以及涉及药物及代谢物这类样品的分析也已有报导^[8,12,15,19,23,40,64]。

另外, Martin^[76]研究了液晶的液/质分析法。液晶已广泛用于光电装置、医药及分析化学中, 它们往往呈复杂的混合物, 用气相色谱很难分离。实验表明, 液/质联用是快速

鉴定液晶混合物各组分的理想方法。

四、脱机联用

严格来讲,脱机方式不应作为联用看待,但目前正值液/质联用的发展初期阶段,尚无一种令人满意的成熟类型出现,但因脱机(特别是场解吸源)具有能处理极性、不挥发物质的突出优点。因而,将它作为一种特定的方式加以讨论还是有益的。如对聚合物^[77,78]、天然嘌呤和叶绿素^[8]、生物碱^[79]、表面活性剂^[80]、天然辣椒辣素类化合物^[81]、染料^[82]、维生素、甾类化合物^[7]、药物在人体中的代谢物、环境中杀虫剂、有机氯农药、多环芳烃^[6]等的分析都已取得结果。

结 语

诚然,液/质联用仍存在不少局限性,如对极性、不挥发性化合物处理不力,样品利用率低 灵敏度不高;常规的仪器条件,象反相洗脱、缓冲液(特别是无机)及质谱的真空要求和样品汽化等尚不易满足。但就目前而言,它至少已较大地扩展了气/质联用的分析范围,解决了一些以往无法克服的难题,是许多应用领域渴望发展且颇有前途的方法。今后,要突破上述局限,需要从液相色谱、质谱、特别是接口等三个方面同时努力,大大提高仪器对样品的接受与处理能力。完全可以确信,较理想的液/质联用法一定会在不久的将来得以实现。

参 考 文 献

1. P.J.Arpinio and G.Guiochon, Anal. Chem., 51, 682A(1979)
2. W.H.McFadden, J.Chromatogr. Sci., 17,2(1979)18,97(1980)
3. 乔志清“色谱/质谱联用的新分支——液相色谱/质谱联用法”,环境科学丛刊 1981,10,(1981)
4. 波多野博行,化学, 33, 738 (1977)
5. 柘植新、平田幸夫,ブンセキ 751 (1980)
6. R.E.Lovins, et. al., Anal Chem., 45, 1553 (1973)
7. H.R.Schulten, H.D.Beckey, J.Chromatogr., 83, 315 (1973)
8. N.Evans, D.E.Games, ibid., 115, 325 (1975)
9. S.Elbert, et. al., Anal. Chem., 48, 1270 (1976)
10. R.E.Majors, et. al., Biochem. Soc. Trans., 867 (1975)
11. R.P.W.Scott, et. al., J.Chromatogr., 99, 395 (1974)
12. R.P.W.Scott, NBS Spec. Publ. (U.S.) 519, P637 (1979)
13. W.H.McFadden, et. al, J.Chromatogr., 122, 389 (1976)
14. W.A.Dark, et. al., J.Chromatogr. Sci., 15, 454 (1977)

15. W.H.McFadden, et. al., Am. Lab., October, 55 (1977).
16. D.A.Yorke, et. al., 27th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Seattle, Washington, June, 1979.
17. B.L.Karger, et. al., Anal. Chem., 51, 2324 (1979).
18. R.D.Smith, J.E.Burger, 28th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, New York, May, 1980,
19. T.Takenchi, et. al., Anal. Chem., 50, (1978).
20. Y.Hirata, et. al., Org. Mass Spectrom., 14, 126 (1979).
21. 柘植新, 他 “日本分析化学 28 年会”, 日本分析化学会, P571 (1979)
22. C.R.Blakely, et. al., J.Chromatogr., 153, 261 (1978)
23. H.R.Udseth, et. al., 26th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, St. Louis, Missouri, May, 1978.
24. C.R.Blakely, et. al., 25th. Annual. Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Washington, D.C, May, 1977.
25. M.L.Vestal, NBS Spec. Publ. (U.S.) 519, P647, (1979).
26. P.R.Jones, S.K.Yang, Anal. Chem., 47, (1975)
27. D.I.Carroll, et. al., J.Chromatogr. Sci., 12, 725 (1974)
28. D.I.Carroll, et. al., J.Chromatogr., 99, 13 (1974)
29. E.C.Horning, et. al., Clin. Chem., 23, 13 (1977)
30. E.C.Horning, et. al., Pure Appl. Chem., 50, 113 (1978)
31. F.W.Karasek, D.W.Demey, Anal. Lett., 6, 993 (1973)
32. V.L.Tal'roze, et. al., Russ. J.Phys. Chem., 42, 1658 (1968) 43, 198 (1969)
33. V.L.Tal'roze, et. al., in “Recent Developments in Mass Spectrometry” P1218 University Park Press, Baltimore, Md., 1972
34. M.A.Baldwin, F.W.McLafferty, Org. Mass Spectrom., 7, 1111, 1353, (1973)
35. P.Arpinio, et. al., Biomed. Mass Spectrom., 1, 80 (1974)
36. P.J.Arpinio, et. al., J.Chromatogr. Sci., 12, 574 (1974)
37. F.W.McLafferty, et. al., Anal. Chem., 47, 1503 (1975)
38. F.W.McLafferty, B.G.Dawkins, Biochem. Soc. Trans., 3, 855 (1975)
39. B.G.Dawkins, et. al., Biomed. Mass Spectrom., 5, 1 (1978)
40. J.D.Henion, Anal. Chem., 50, 1687 (1978)
41. J.D.Henion, in “Advances in Mass Spectrometry, V.7” N.Daly, Ed., London, 1978, P865
42. 山内悦雄, 他, 质量分析, 28, 227 (1980)
43. W.L.Erdahl, O.S.Privett, Lipids, 12, 797 (1977)
44. W.L.Erdahl, O.S.Privett, Paper No.94, AOCS Annual meeting, New York, May, 1977.
45. O.S.Privett, et. al., Chem. Phys. Lipids, 21, 361 (1978)
46. 土屋正彦、平良哲二, 质量分析, 26, 333 (1978)

47. M.Tsuchiya, T.Taira, *Int. J.Mass Spectrom. Ion Phys.*, 34, 351(1980)
48. H.R.Schulten, et. al., *Org. Mass Spectrom.*, 13, 361(1978)
49. D.F.Hunt, et. al., *Anal. Chem.*, 49, 1160(1977)
50. R.D.McFarlane, D.F.Torgerson, *Science*, 191, 920(1976)
51. R.J.Cotter, *Anal. Chem.*, 51, 317(1979)
52. D.S.Simon, et. al., *Int. J.Mass Spectrom. Ion Phys.*, 15, 291(1974)
53. B.P.Stimpson, C.A.Evans, Jr., *Biomed.Mass Spectrom.*, 5, 52(1978)
54. F.R.Krueger,
55. R.O.Mumma, F.J.Vastola, *Org. Mass Spectrom.*, 6, 1373(1972)
56. P.G.Kistemaker, et. al., 4th Int. Symp. on Mass Spectrom. in Biochemistry and Medicine, Abs. P23(1977)
57. A.Bennhoven, W.K.Sichtermann, *Anal. Chem.*, 50, 1180(1978)
58. R.J.Cotter, C.Fenselau, *Biomed. Mass Spectrom.*, 6, 287(1979)
59. D.I.Carrroll, et. al., et. al., *Anal. Chem.*, 51, 1859(1979)
60. G.Hansen, B.Munson, *ibid.*, 52, 245(1980)
61. Finnigan 公司样本。
62. W.H.McFadden, et. al., *J.Chromatogr. Sci.*, 17, 518(1979)
63. W.A.Dark, W.H.McFadden, *ibid.*, 15, 454(1977)16, 289(1978)
64. *Ind. Res./Develop.* 22, C₁ (1980)
65. R.Schuster, *Chromatographia*, 13, 379(1980)
66. D.E.Games, et. al., *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 15, 101(1978)
67. D.E.Games, *Chem. Phys. Lipids*, 21, 389(1978)
68. J.D.Henion "Advances in Mass Spectrometry" V.7, 865(1979)
69. M.J.McAdams, M.L.Vestel, *J.Chromatogr. Sci.*, 18, 110(1980)
70. D.E.Games, N.C.A.Weerasinghe, *J.Chromatogr. Sci.*, 18, 106(1980)
71. D.L.Stalling, et. al., *J.Chromatogr. Sci.*, 18, (1980)
72. E.C.Horning, et. al., *J.Chromatogr.*, 142, 481(1977)
73. P.J.Arpinio, P.Krien, *J.Chromatogr. Sci.*, 18, 104(1980)
74. R.F.Skinner, et. al., 29th Pittsburgh Conference, on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, No.87, (1978)
75. K.K.Midha, et. al., *Biomed. Mass Spectrom.*, 4, 172(1977)
76. T.I.Martin, *J.Chromatogr. Sci.*, 18, 104(1980)
77. R.P.Lattimeret, *Anal. Chem.*, 51, 1293(1979)
78. S.E.Lbert, et. al., *ibid.*, 48, 1270(1976)
79. J.F.J.Hugher, et. al., in "Advances in Mass Spectrom. in Biochemistry and Medicine V.I." Spectrum Publication. New York, P357, 1976
80. A.Otsuki, H.Shiraishi, *Anal. Chem.*, 51, 2329(1979)
81. F.Hertsch, J.Jurenitsch, *Chromatographia*, 12, 647(1979)
82. C.N.McEven, et. al., *Anal. Chem.*, 49, 922(1977)

表 1

各种液/质联用方式比较

类 型	基 本 原 理	主 要 性 能	文 献	
脱 机	空 心 探 头	毛细管送样到金 丝 网 探 头 后, 进入质谱离子源	分析了某些多环芳烃及农药。操作复杂, 每个过程要 3—5 分钟, 无法连续运行, 对高效、快速色谱流出物无法分析; 交叉污染与记忆效应严重; 样品有一定损失	6
	场 解 吸 源	收集液相色谱流出物, 除去溶剂, 送入场解吸质谱仪	可分析极不挥发, 大分子及热不稳定化合物。无法连续操作	7—10 其它电离法见 64—81
机 械 传 送	传 送 丝	0.1mm 不锈钢丝转送色谱流出物, 电流加热去除溶剂, 试样送入离子源	较为有效的通用接口技术, 适于电子轰击和化学电离两种质谱, 亦可用作取样器。效率太低 (1%), 无法分析不挥发性物质, 装置较复杂	11, 12
	传 送 带	不锈钢 (或聚酰亚胺) 带传送, 红外加热及抽真空除去溶剂并使压力匹配	不抑制液相色谱性能, 产率较高 (30—40%) 允许流量大, 两种电离方式均适用。对极性、不挥发化合物无效, 热不稳定化合物在带运行中易再混合和沾染, 记忆效应较严重	13—18
联 射 式	单 级 喷 嘴	与气相色谱/质谱接口相同	样品利用率高 (~80%)。难挥发物无法导入质谱, 浓缩率低, 不适于电子轰击源	19
	真 空 雾 化	氮气流使样品气真空雾化	可分析大分子量、极不挥发化合物, 对溶剂无特殊要求, 产率高 (80% 左右)	19—21
	激 光 (超 声 波) 汽 化	气化后用分子束技术输送和离解样品	样品气化、电离和质谱分析时均与仪器内表面接触最小, 电子轰击、化学电离及正、负离子均可测定, 能与反相液相色谱联用。结构复杂、变化因素多, 有时不稳定, 灵敏度低, 某些物质可能分解	16,18,22-25
硅 膜	硅橡胶薄膜分离溶剂与试样	结构简单、廉价, 有一定的样品利用率和富集率, 可接受较大流量。不适于极性物质, 加热温度不能超过 250℃, 谱峰不佳, 使用溶剂需选择, 某些物质与薄膜起反应, 接口使用价值不大	26	
直 接 导 入 机	大 气 压 电 离 源	大气压电离源质谱仪, ⁶³ Ni 或电晕放电方式	工作流量大 (高达数百毫升/分, 气态) 源压力高, 灵敏度高, 能获得中间溶剂电离过程信息。极性不挥发物质不适用, 限制低质子及电子亲和的溶剂使用, 溶剂杂质有干扰, 结构信息少, 溶剂离子易掩盖低分子量样品, 有时取样孔易堵塞	26—31
	电 子 轰 击 源	低渗透气阀导入到电子轰击源质谱	最早期的尝试。导入量太低 (10 ⁻⁶ 升/分), 且样品利用率甚小 (0.1%), 要求样品必须是挥发性的, 目前已不适用	32, 33
	化 学 电 离 源	探头或毛细管直接导入化学电离源质谱	结构简单、省去溶剂分离步骤、可分析极性物质, 亦能与反相液相色谱联用, 易于取得分子量数据, 灵敏度较高。样品利用率低, 不挥发化合物不能分析, 分子量和极性太大时使用受限制, 所用溶剂必须是适于作为化学源反应试剂的, 接口与离子源温度梯度影响分析结果, 气化室内壁易附着试样组分, 有记忆效应	16,18,21, 34—42
反 应 式	反应室内样品在氢气中反应生成烃, 再由毛细管导入质谱	能分析大分子量、不挥发性天然类脂物, 结构较简单、耐用, 检测限为 1 ng 难于定量测定, 阐明所生成烃的结构很困难, 对其它类有机物不一定适用	42—45	

注: 1. 文献中包括对原始装置的改进报导, 表中未列改进型的性能。

2. 某些可能的联结方式^[16, 47—60] 由于迄今未实际构成联用装置, 故不予列入表中。