

# 现代仪器分析

马登龙 副教授

# 第十二章 分子质谱法

## (Molecule Mass Spectrometry, MMS)

### 12.1 分子质谱基本原理及仪器组成

#### 一、概述

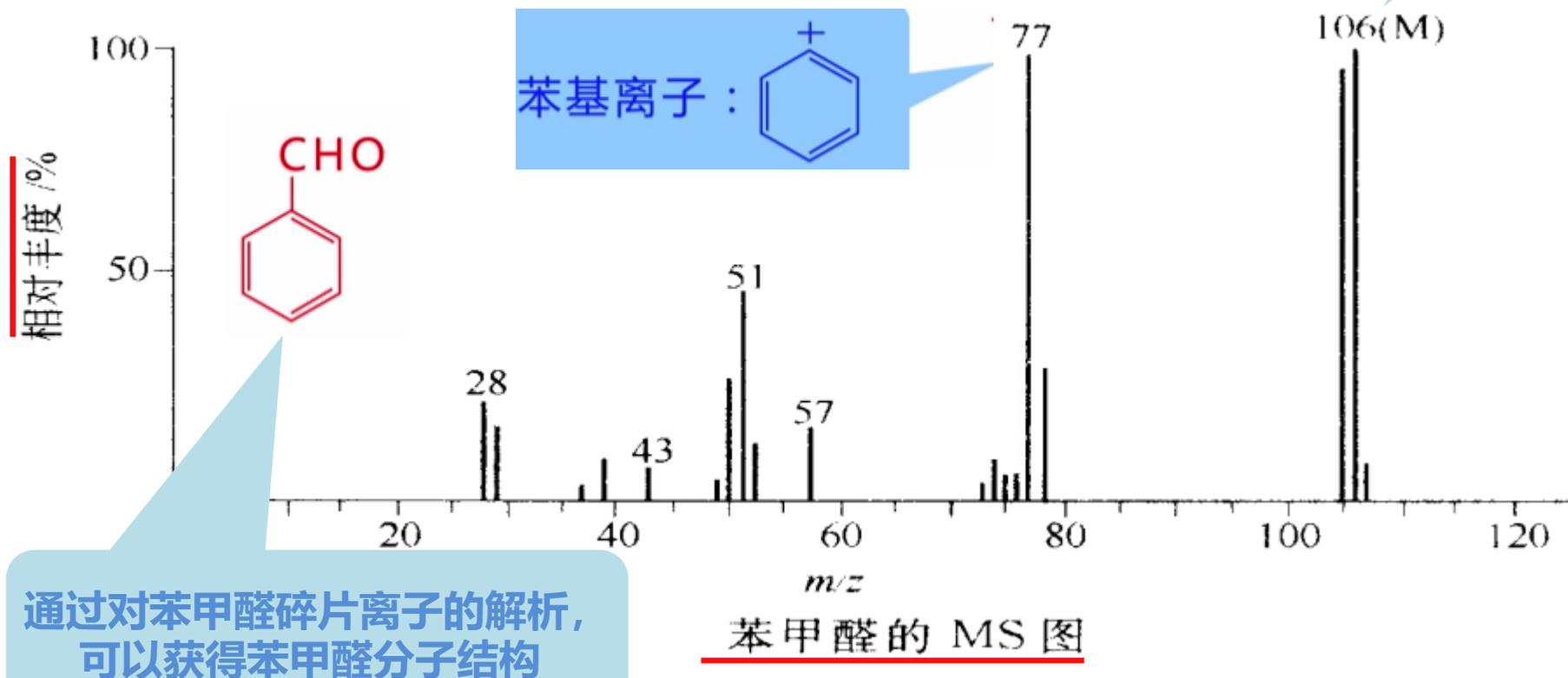
#### 1、分子质谱法

### 质谱法

通过将样品转化为运动的气态离子并按质荷比( $m/z$ )大小进行分离并记录其信息的分析方法。所得结果以质谱图表达。

# 分子质谱法功能

- ① 多种有机物及无机物的定性和定量分析复杂化合物的结构分析
- ② 样品中各种同位素比的测定
- ③ 固体表面的结构和组成分析等。



## 2、分子质谱与原子质谱比较

分子质谱和原子质谱的原理和仪器总体结构基本相同，但各部分结构、技术和应用与原子质谱有很大差别。

### 1. 获得的信息量大

**原子质谱**提供元素及其**同位素原子质量**；  
**分子质谱**可给出分子离子、碎片离子、亚稳态离子等**多种离子**

### 2. 进样方式多样化

**原子质谱**分析试样可**直接作为离子源**的电极，无独立进样器；  
**分子质谱**固、液、气态，**进样方式多样**，复杂

### 3. 多种离子化方式

**原子质谱**一般采用高温热电离、火花电离等；  
**分子质谱**—有机分子不耐高温、采用低能量的粒子流电离：**电子轰击、化学电离**等；

## 4. 相对质量范围不同

**原子质谱**在各元素同位素原子相对质量范围内;  
**分子质谱**相对质量范围较广: 10~数10万;

## 3. 分子质谱表示法

### (1) 质谱表:

以基峰(最强峰)的高度为标准(定为100%), 除其他各峰高度所得的分数即为各离子的相对强度(即相对丰度)。

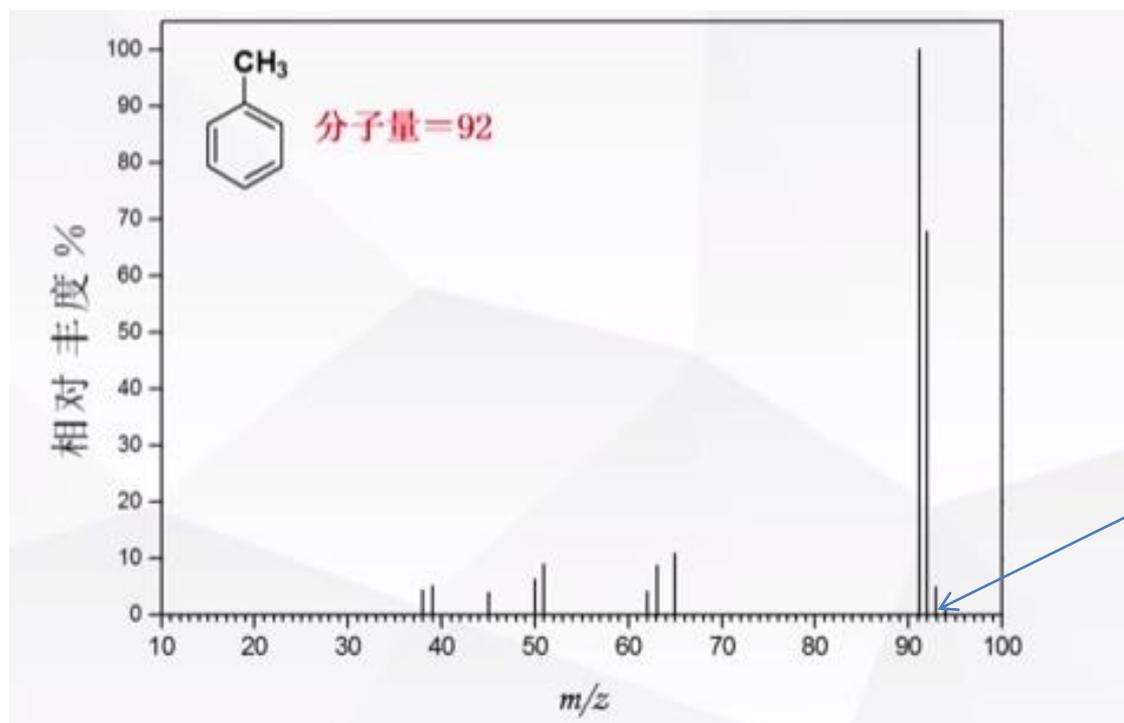
### (2) 质谱图:

$m/z$ ~相对强度作图

# 甲苯的质谱表和质谱图

分子离子峰

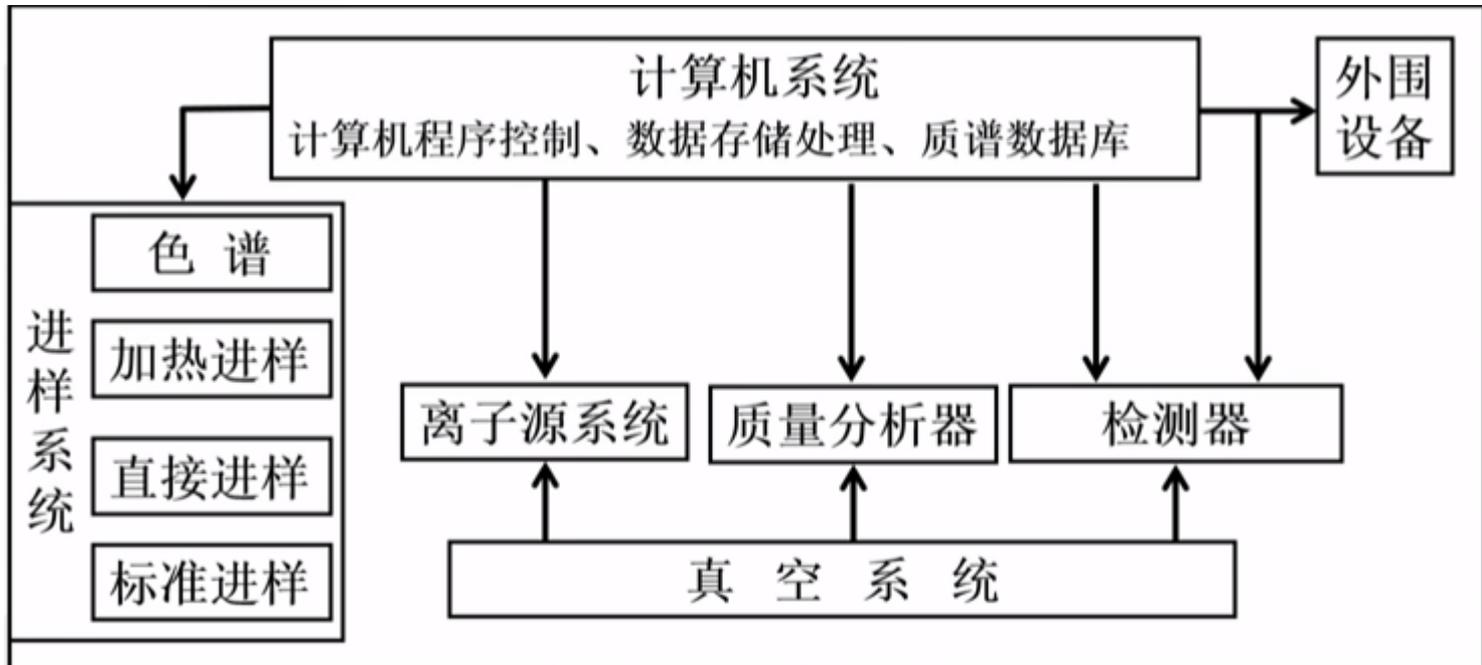
$m/z$ 值	38	39	45	50	51	62	63	65	91	92(M <sup>•+</sup> )	93	94
相对丰度%	4.4	5.3	3.9	6.3	9.1	4.1	8.6	11	100(基峰)	68	4.9	0.21



M+1, M+2 峰,  
为同位素离子,  
丰度较低

## 二、质谱仪器

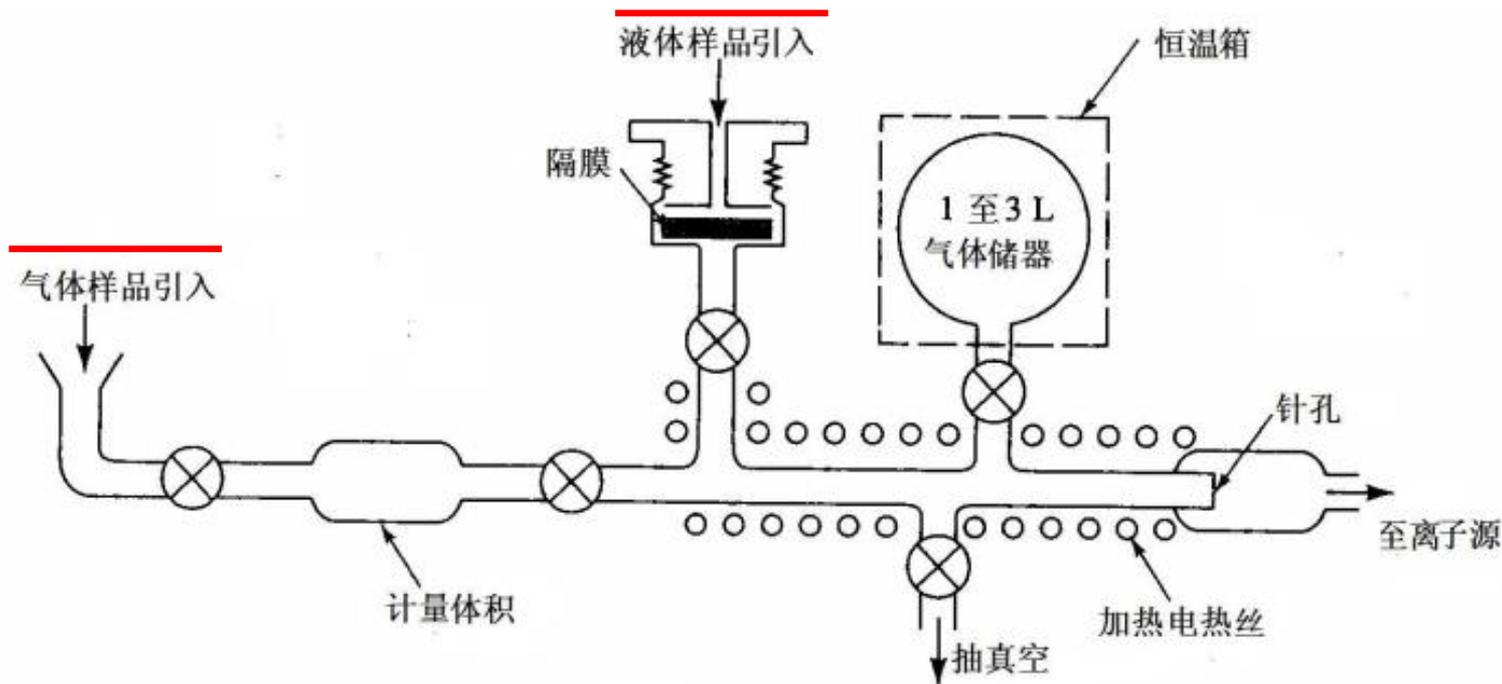
- 分子质谱仪器由**进样系统、离子源、质量分析器、检测器、真空系统及电子、计算机控制和数据处理系统**等组成。



# 进样系统

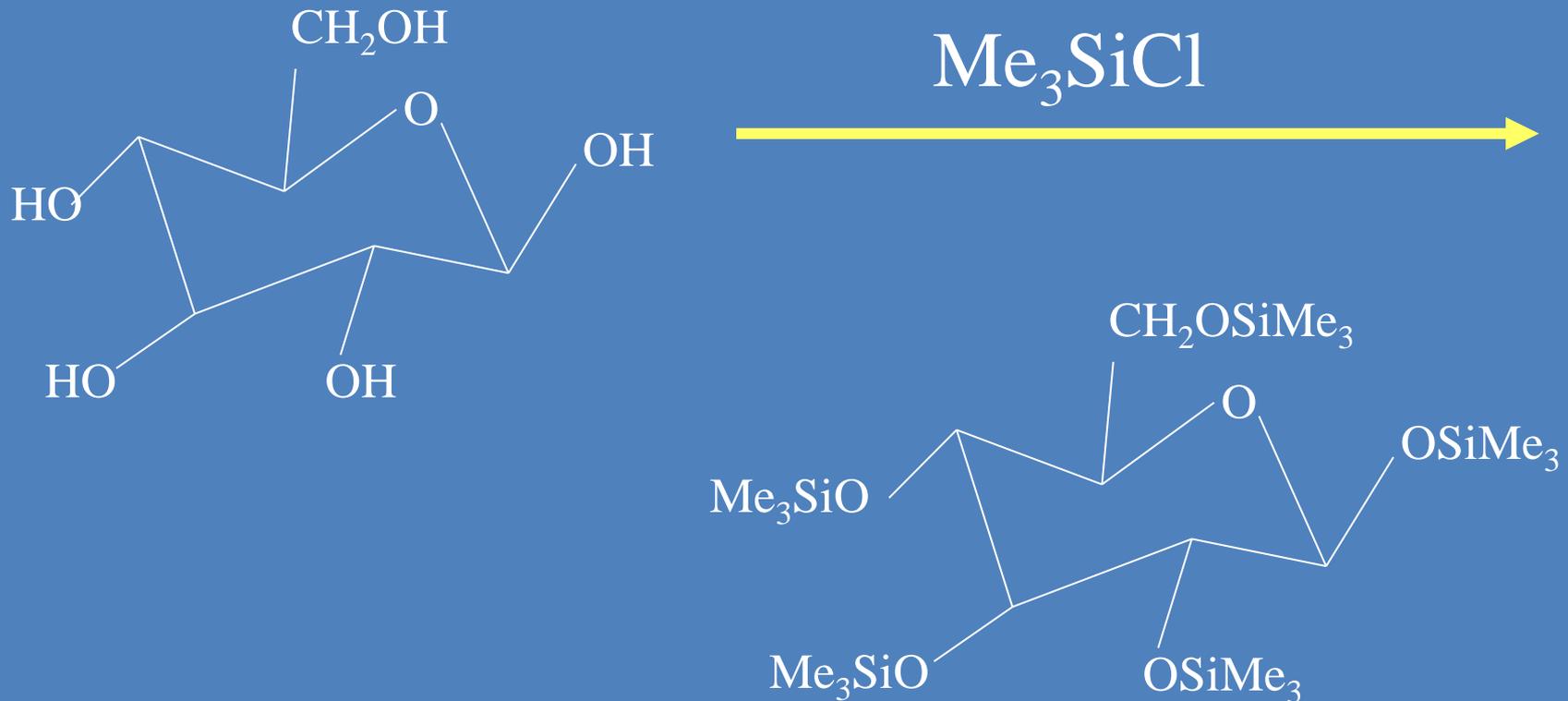
**目的：**在不破坏真空环境、具有可靠重复性的条件下，将样品引入离子源。

## (1) 加热进样

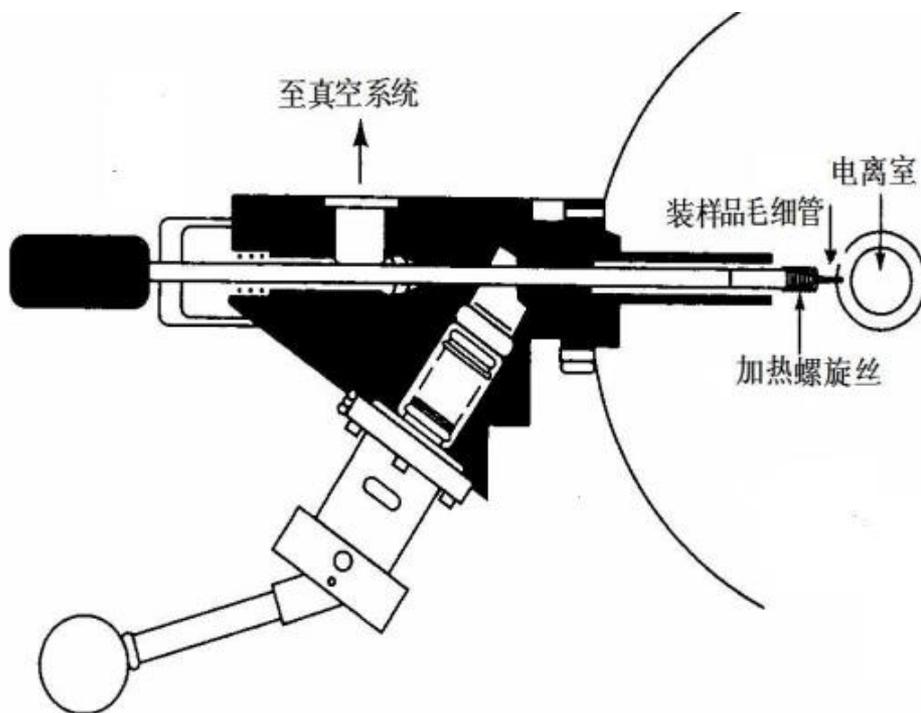


# ▪对于蒸汽压低的样品进行衍生化后进样

例如：葡萄糖变成三甲基硅醚的衍生物



## (2) 直接进样

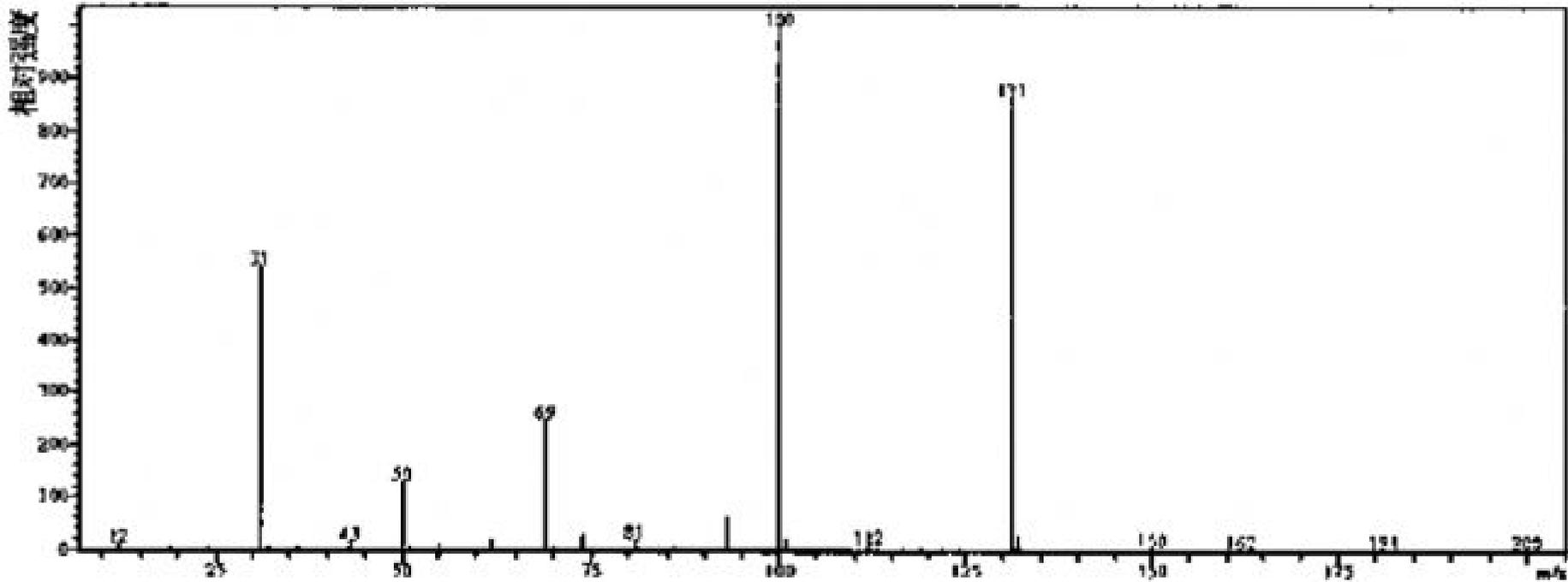


直接进样器切换阀

- ✓ 通过切换阀建立一个临时真空通道，试样杆将试样引入离子源；
- ✓ 进样杆通过一根硬质毛细管将试样置于进样杆顶部石英管或坩埚内。

### (3) 标准进样

- 有机质谱一般以**全氟煤**(Perfluorokerosene, **PFK**)作为**仪器质量标准样品**。PFK从**69**至**1200**分子相对质量以上,几乎每隔**12**个质量有一个特征峰,主要特征峰的精确质量均已测定。
- 由于全氟煤油记忆效应较强,如用加热进样或直接进样,容易造成污染,因而不少仪器装有专用的PFK标准进样系统。

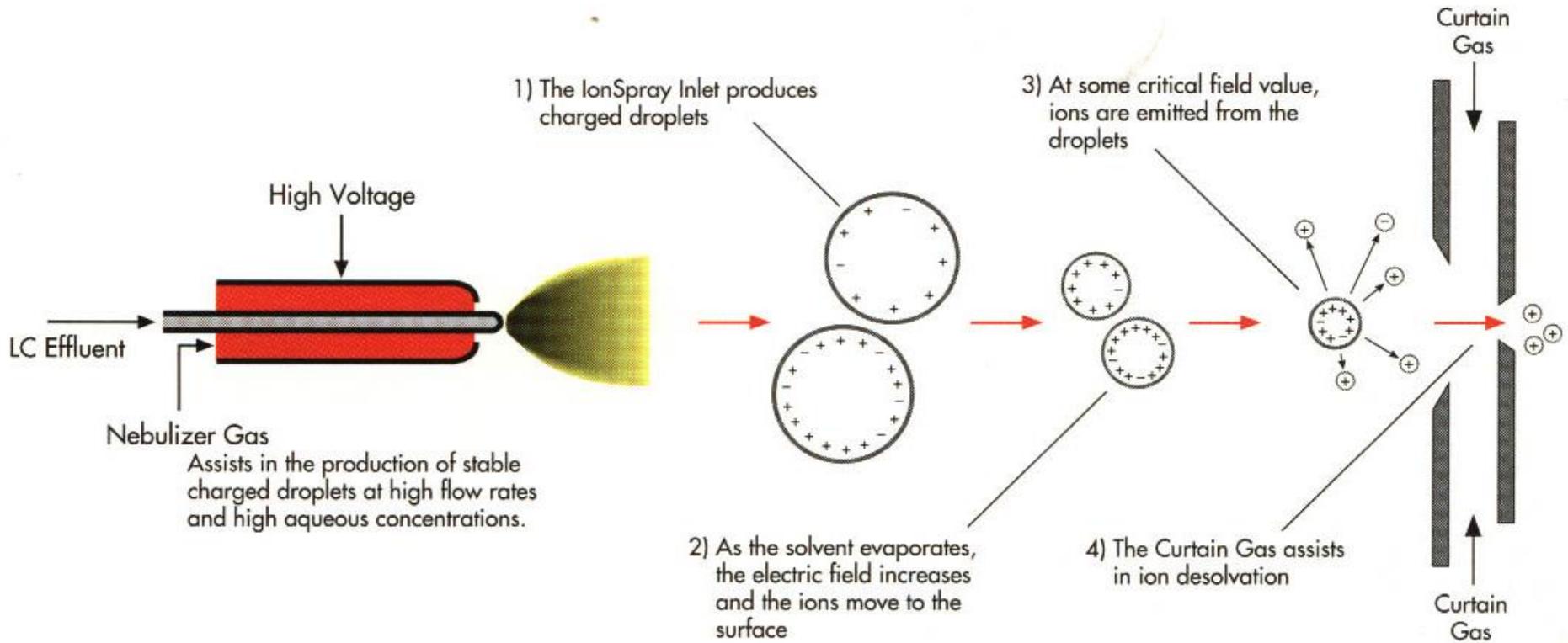


全氟环丁烷质谱图

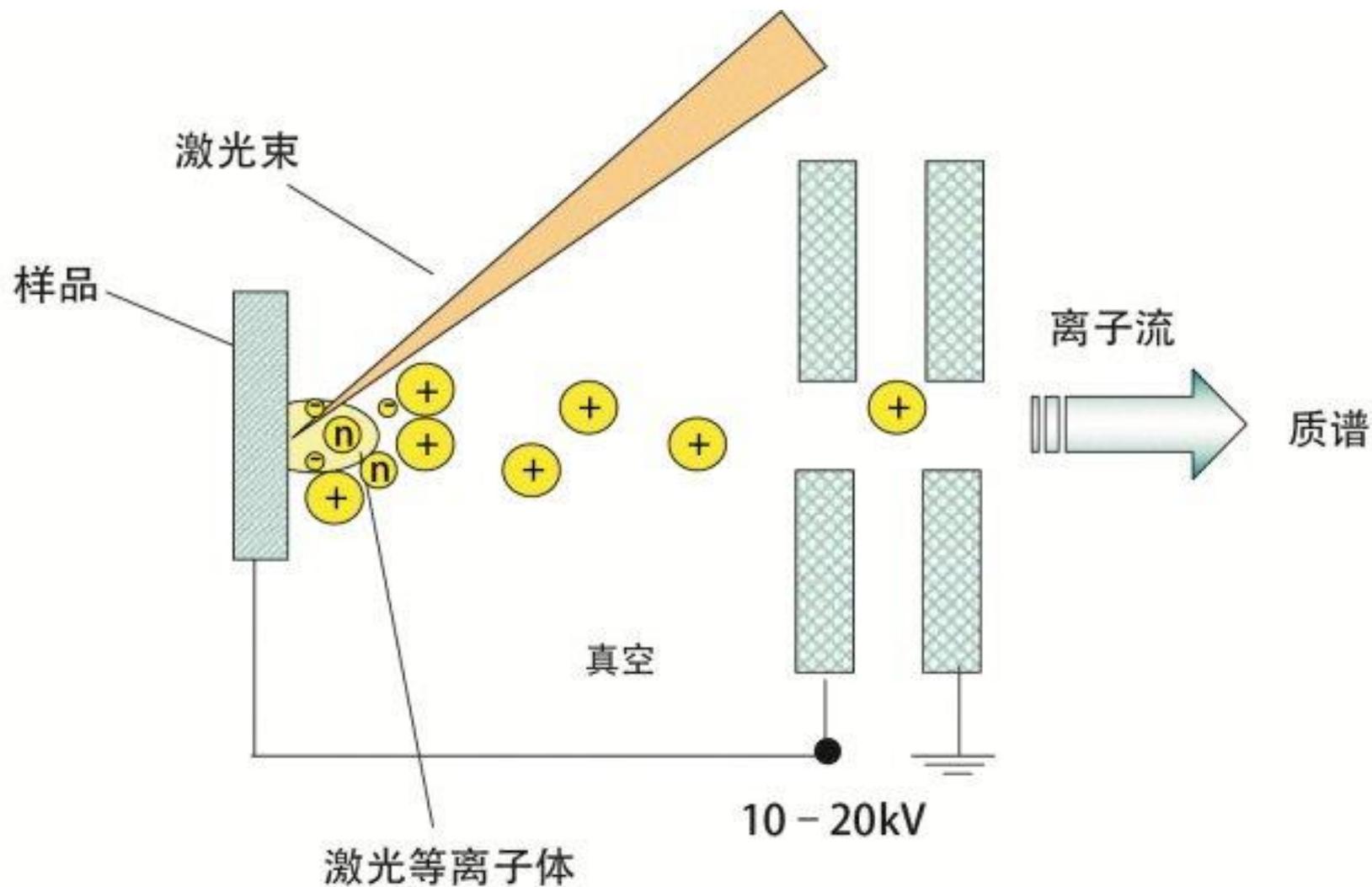
## (4) 色谱进样

- 质谱仪通常会与气相色谱、液相色谱等仪器联用，用于分离和检测复杂化合物的各种组分。
- 将色谱分离后的流出组分通过适当的接口引入质谱系统，称之为**色谱进样**。

# 液体样品-电喷雾离子化

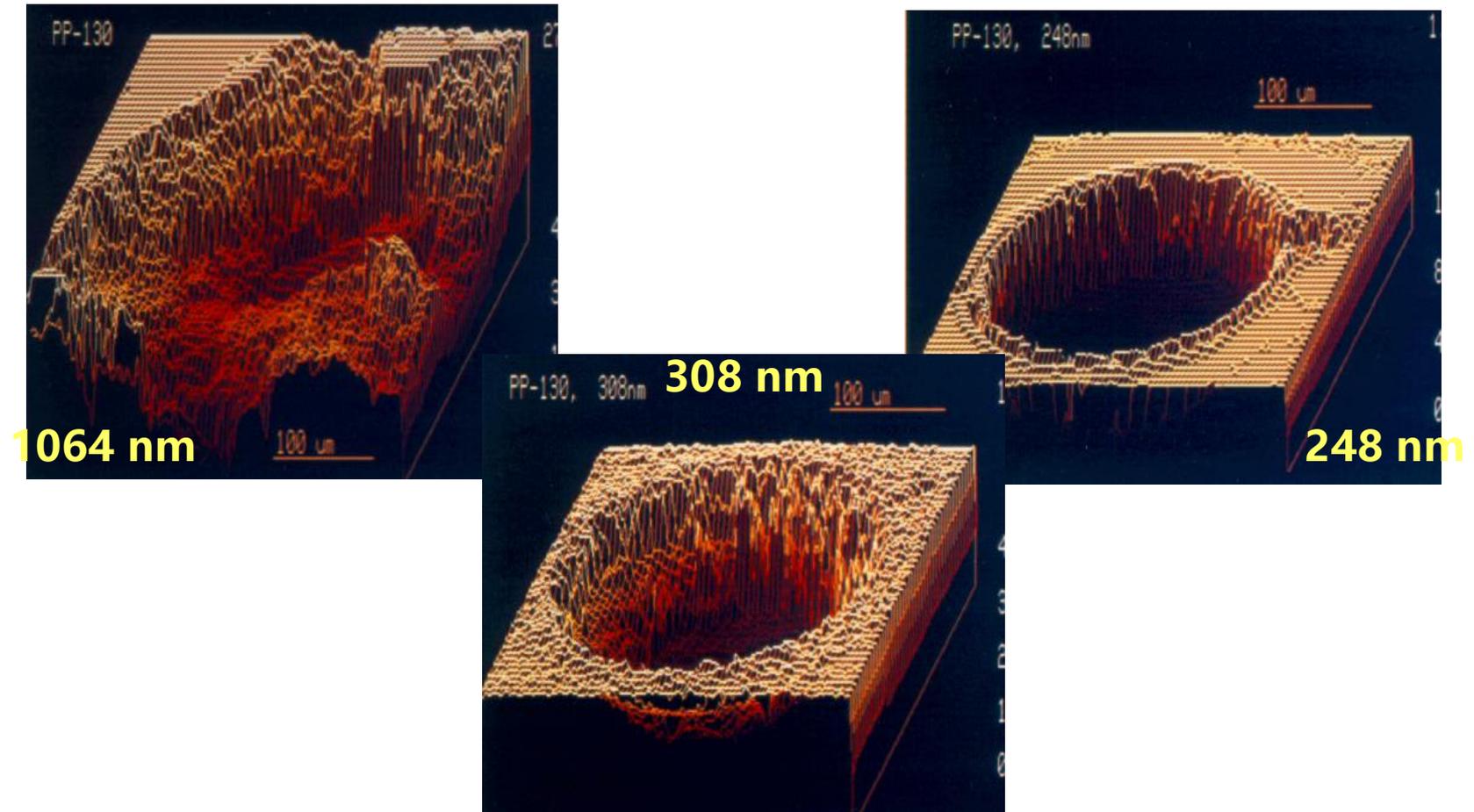


## (5) 其它进样方式：固体样品-激光解离



# Laser Ablation of Plastics Applying Different Wavelengths

## 激光消融技术



## 2、离子源

### 按照样品的离子化过程

气相离子源  
解析离子源

**气相离子源**：试样先蒸发成气态，然后受激离子化。包括电子轰击源、化学电离源、场电离源等；适用分子量小于 $10^3$

**解析离子源**：试样直接被电离。**高分子量**，非挥发性或热不稳定性试样；包括：场解析源、快原子轰击、激光解吸、电喷雾电离、大气压化学源等；

### 按照离子源能量的强弱

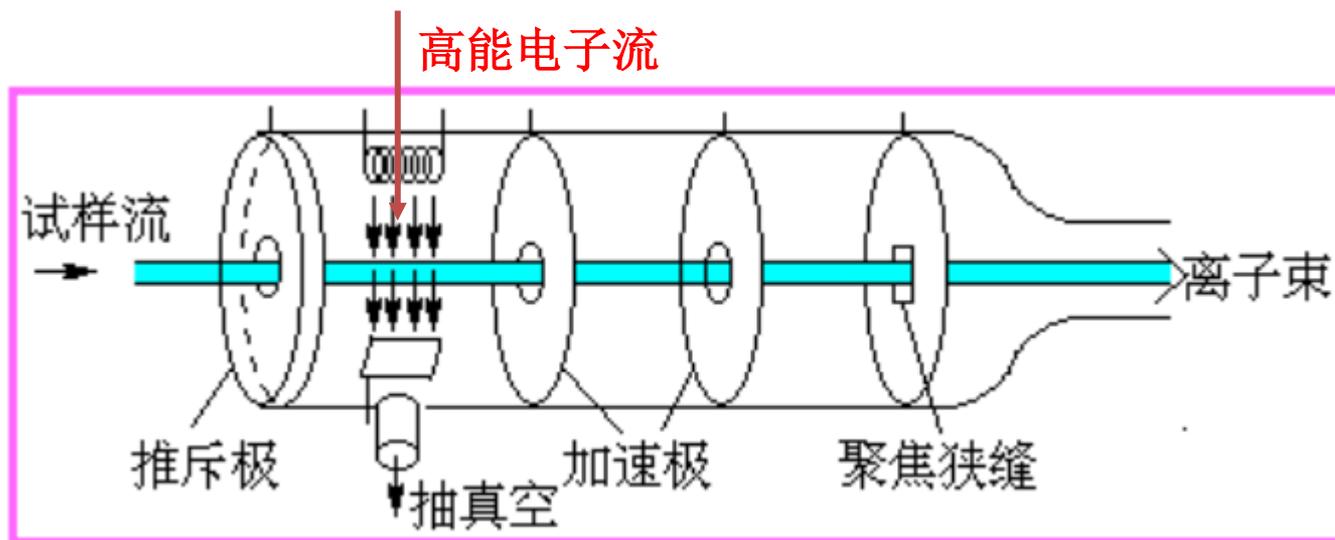
硬离子源  
软离子源

**硬离子源**：离子化**能量高**；产生质荷比小于分子离子的碎片；

**软离子源**：离子化**能量低**；主要以分子离子存在，通常仅包含分子离子峰或准分子峰和少量的小峰。

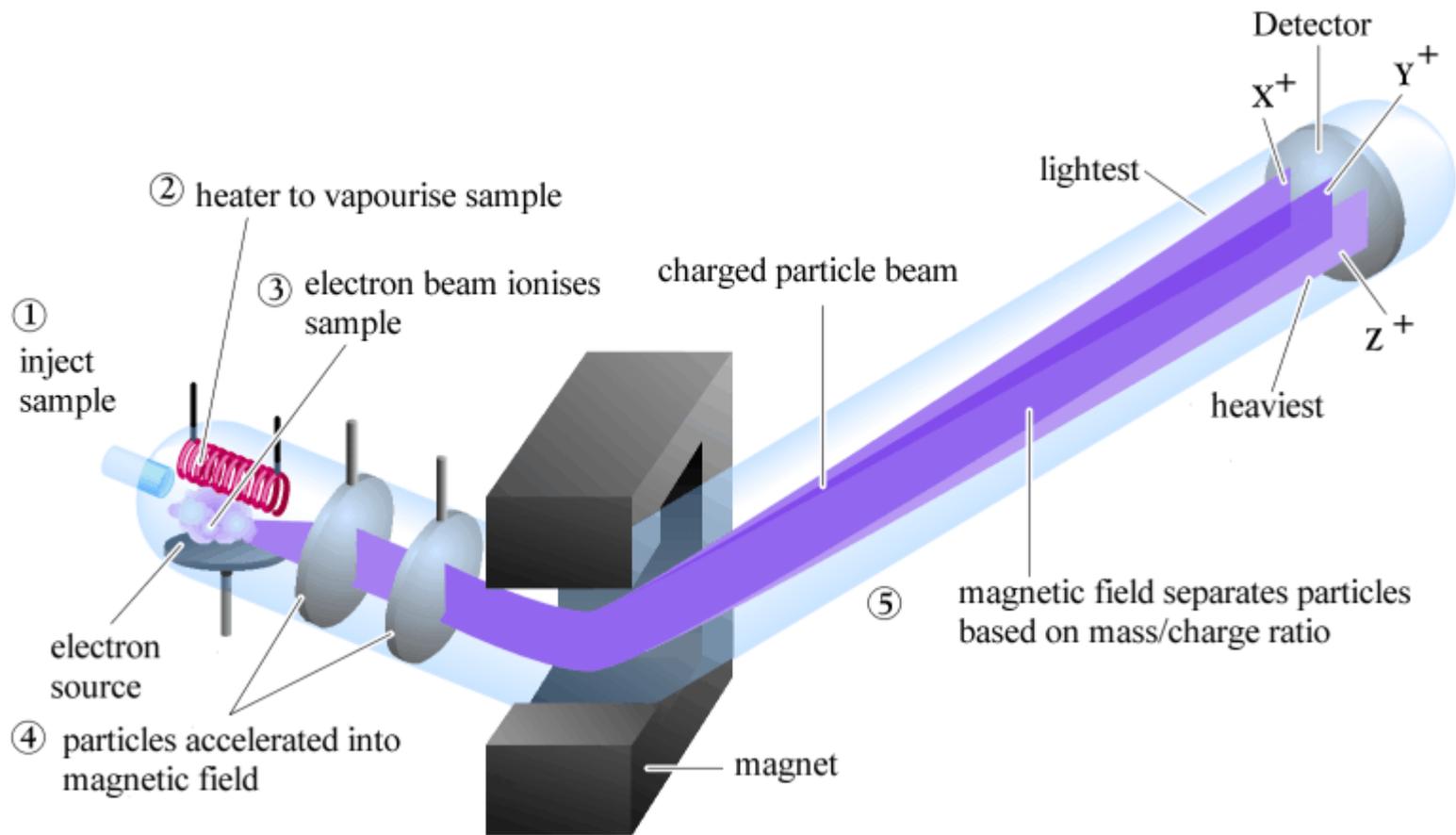
# (1) 电子轰击源 (Electron-Impact Sources , EI)

EI应用最为广泛，主要用于挥发性样品的电离。

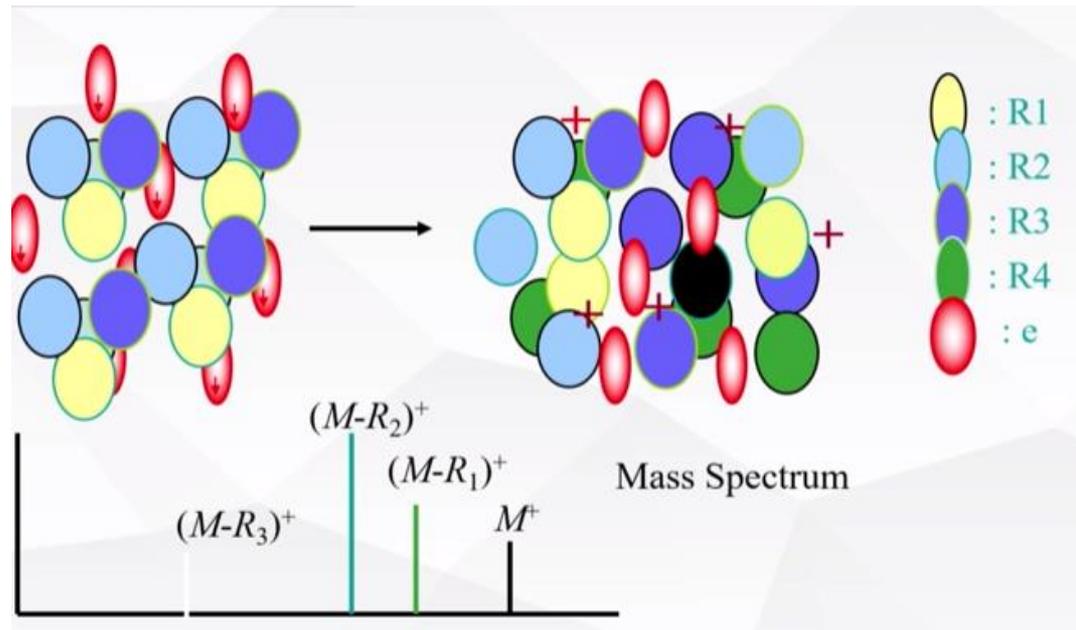


## ➤ 优点

- ✓ 电离效率高，灵敏度高；
- ✓ 应用最广，标准质谱图基本都是采用EI源得到的；
- ✓ 稳定，操作方便，电子流强度可精密控制；
- ✓ 结构简单，控温方便
- ✓ 有标准图谱库



**例：**有机分子在电子轰击源EI作用下，失去烷基后的离子，提供结构指纹图谱

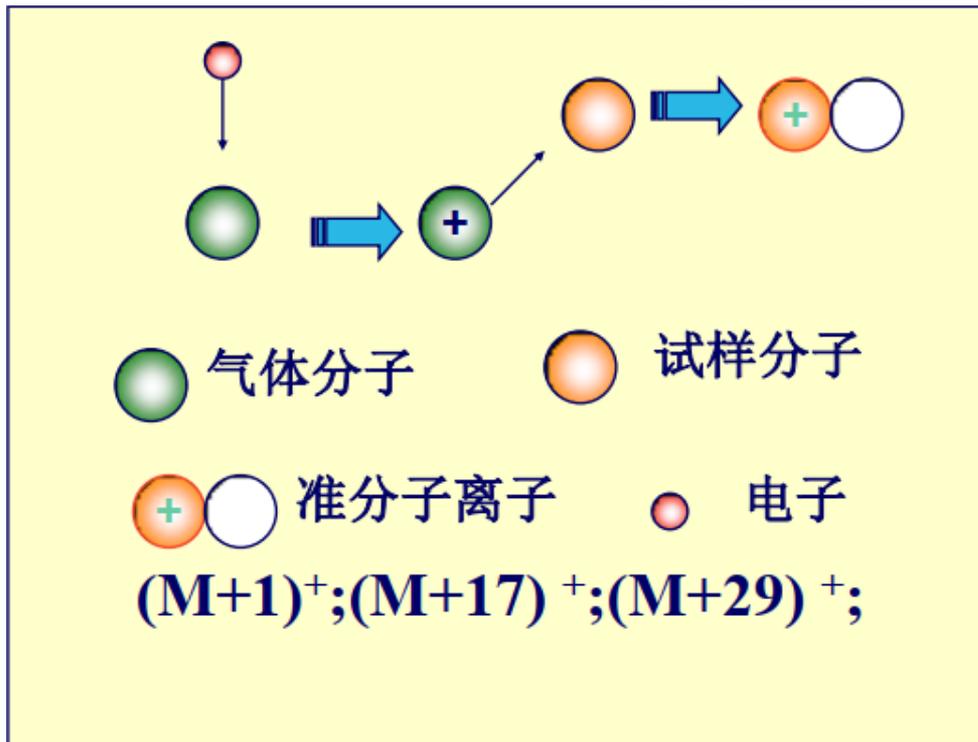


### ➤ EI源缺陷：

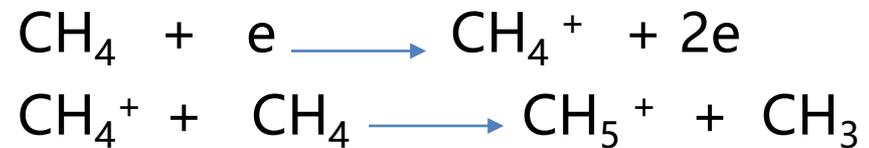
- ✓ 一般标准图谱在70eV下得到，但时该值已大大超过一般化学键裂解能量，**相对分子质量测定困难**；
- ✓ 要求先汽化，但有些分子还来不及气化已经裂解；**不能汽化的样品不能分析**；

## (2) 化学电离源 (Chemical Ionization Sources, CI)

- ✓ CI和EI在结构上相似，主体部件通用；
- ✓ CI和EI的主要差别在于，**CI源工作过程需要引入一种反应气体**（甲烷、丙烷、异丁烷、氨气等）；



① 灯丝发出电子首先将反应分子气体电离：



② 反应气离子与试样分子进行离子-分子反应，试样电离：

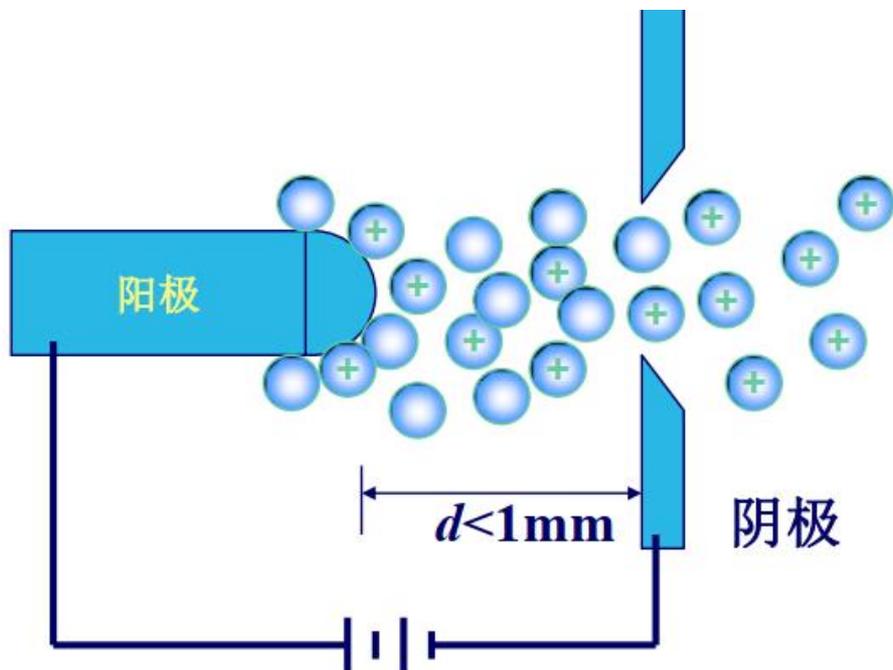


## ➤ CI特点

- ✓ 相比EI，软电离方法，电离能小，质谱峰少，**图谱简单**；
- ✓ 准分子离子峰 ( $M+1$ ) 峰大，可提供相对**分子质量信息**；
- ✓ 有些EI无法得到的分子离子的试样，改用CI可以得到准分子离子；
- ✓ 检测负离子峰的灵敏度远高于正离子灵敏度，不是标准质谱，难以库检索；
- ✓ 不适于难挥发成分的分析；

### (3) 场电离源 (Field ionization Sources, FI)

FI是应用**强电场诱导样品电离**的一种离子化方式。场电离源分子需气化后电离



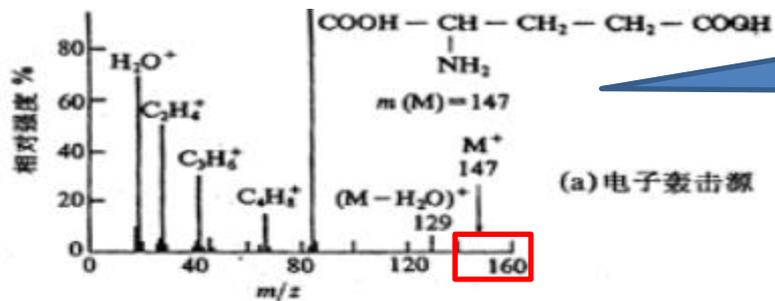
- ✓ 间距极小的电极间**具有与极强的电场** ( $10^7 \sim 10^8\text{V/cm}$ )
- ✓ 阳极附近高场区域, 量子隧穿效应, 生成分子离子;
- ✓ 电极为生长微针阵列的金属丝 (钨丝) (要求电场比较强)

## FI特点:

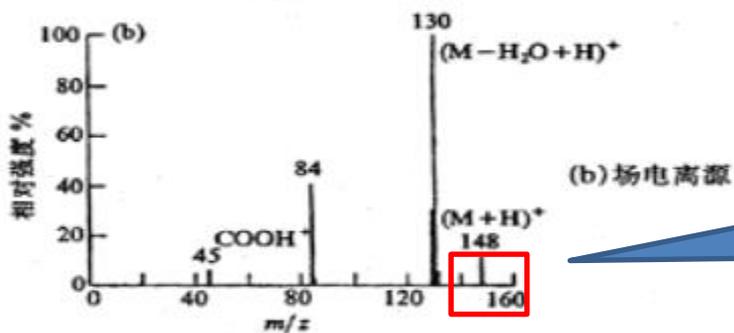
- 电离温和, 碎片少, 主要产生M<sup>+</sup>和M+1峰;
- 适用于相对分子质量测定和有机混合物直接定量分析;
- **灵敏度较低**; 相对于EI源至少低一个数量级;
- 需汽化后电离, 不适用于难挥发、热不稳定的有机化合物。

## (4) 场解吸电离源(Field desorption Ionization Sources, FD)

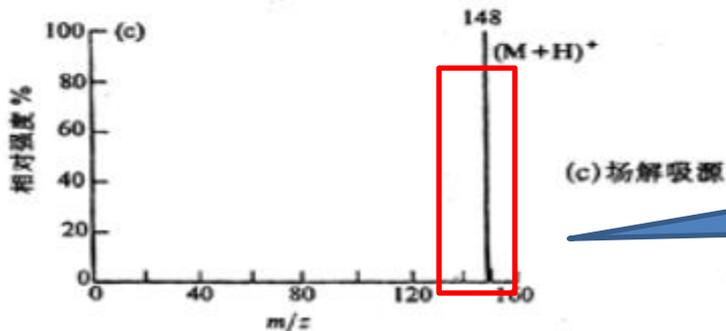
- ✓ 具有类似于FI的多针尖发射场，微针阵列阳极；
- ✓ 试样涂于阳极发射器，来回进入高电压试样腔，形成分子离子向阴极移动；
- ✓ 样品**无需气化再电离**，特别适于**非挥发性、热不稳定的**生物样品或相对分子质量高达**100,000**的高分子物质。
- ✓ 样品的电离行为较为简单，所获得的质谱信号也大大简化，常常只看到分子离子峰或是质子化的准分子离子峰；



碎片很多，但未显示分子离子峰



FI给出较弱的准分子离子峰



FD以准分子离子峰  $(M+1)^+$  为基峰，而无碎片离子峰

谷氨酸经EI、FI和FD离子化后的质谱图

# (5) 快原子轰击(fast atom bombardment, FAB)

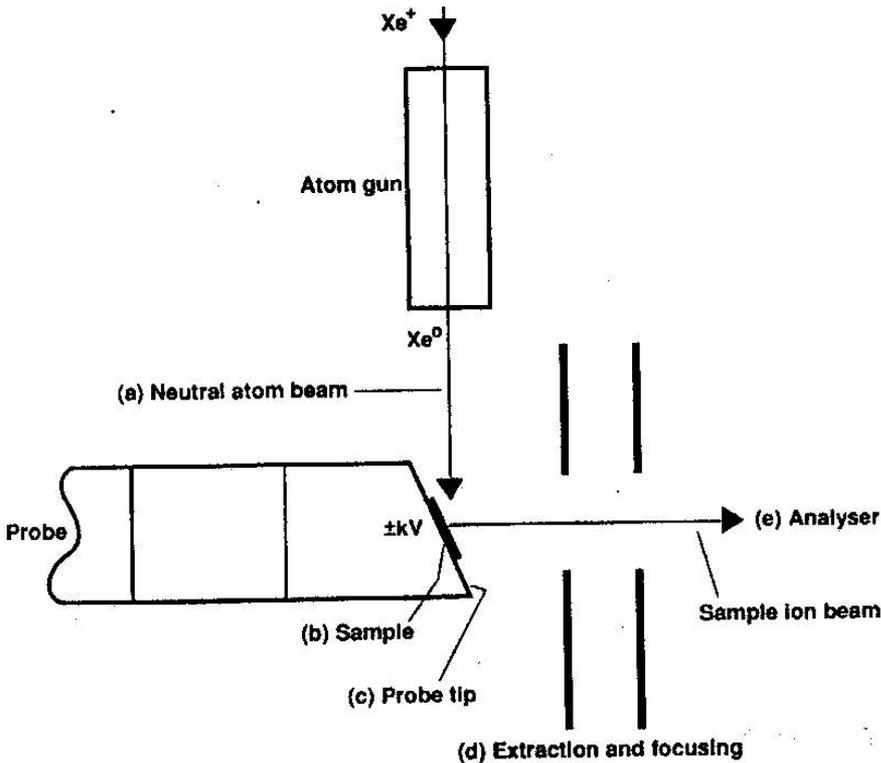
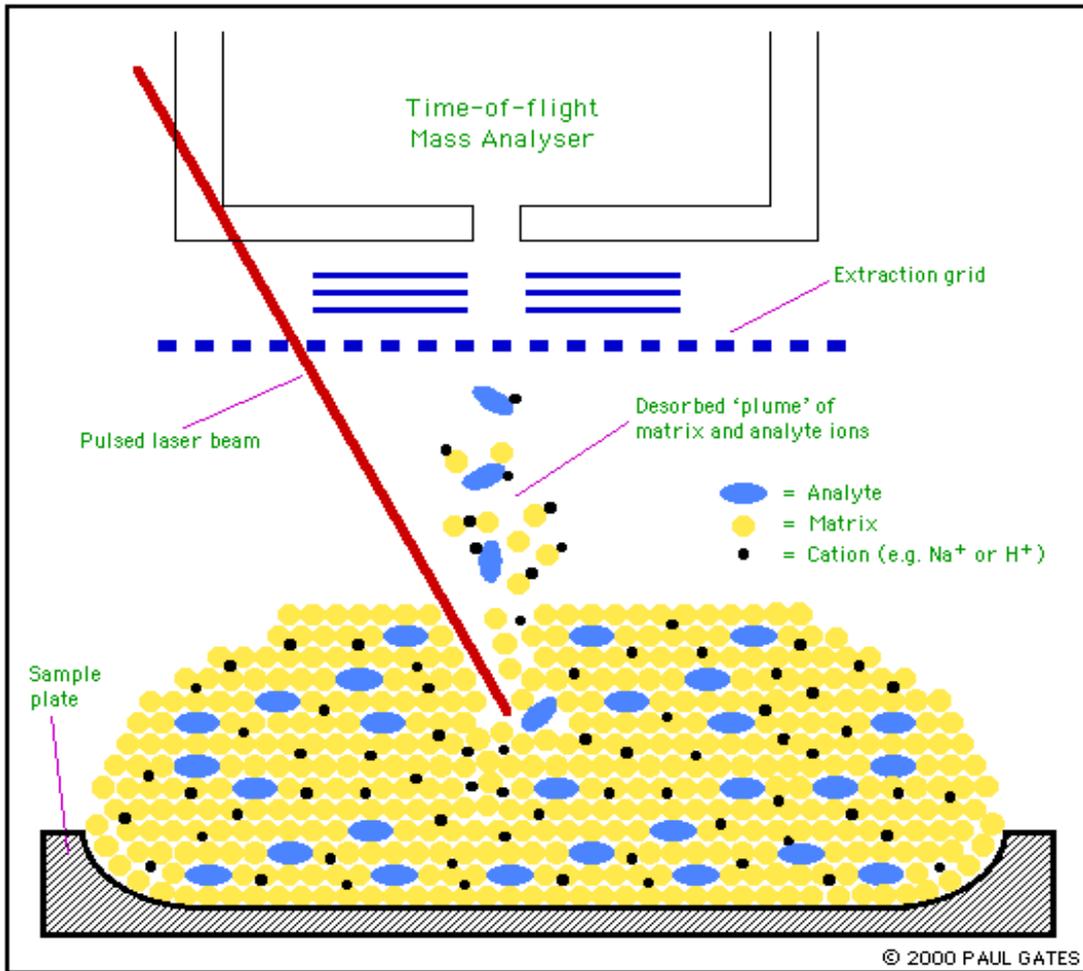


Fig. 5.4 Schematic diagram of fast ion bombardment ion source

- ✓ 高能量的惰性气体 (Ar/Xe) 原子轰击涂在靶上的样品, 溅射出离子流。
- ✓ 电离过程不需加热, 适合于高极性、大分子量、低蒸汽压、热稳定性差的样品。如肽类、低聚糖、天然抗生素等;
- ✓ **产生分子离子、准分子离子、复合离子峰;**
- ✓ FAB一般用作磁式质谱的离子源。

# (6) 基质辅助激光解吸离子源 (Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI)



- ✓ 脉冲激光先将基质电离，然后基质质子转移到试样分子，使试样电离（基质辅助）；
- ✓ 避免试样共振吸收激光辐射裂解；
- ✓ 基质选择对激光强吸收，并能较好地溶解试样并形成溶液；
- ✓ MALDI特别适合于飞行时间质量分析器 (TOF)，组成MALDI-TOF质谱仪。
- ✓ 生物大分子特别是蛋白质分子量的测定

### 3、 质量分析器

质量分析器(Mass analyzer)的作用是将离子源产生的离子按质荷比 ( $m/z$ ) 顺序分离。

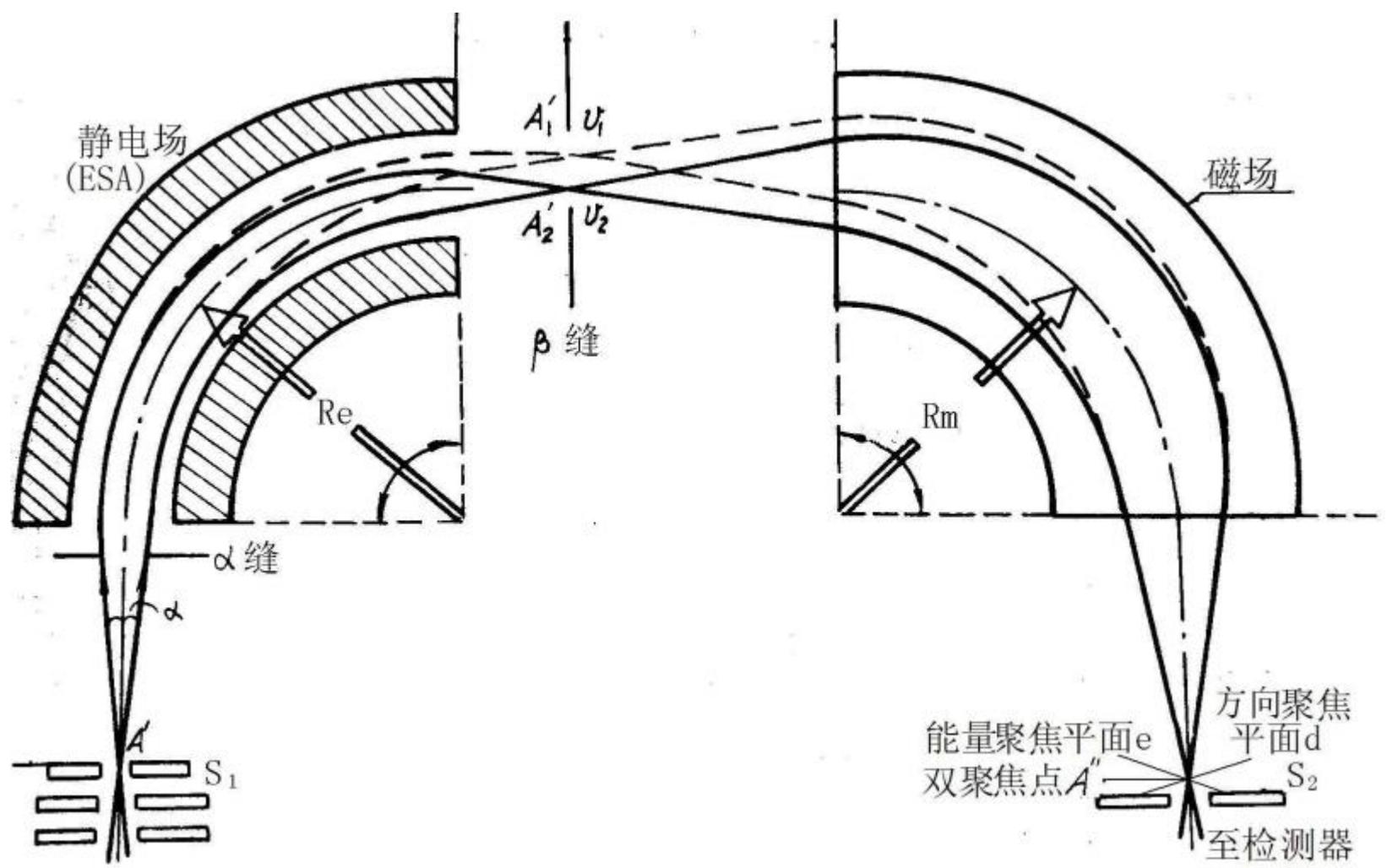
#### (1) 磁分析器

##### a. 扇形磁场和扇形电场的离子光学性质

扇形磁场的基本性质是：质量色散能力、能量色散能力、方向聚焦能力

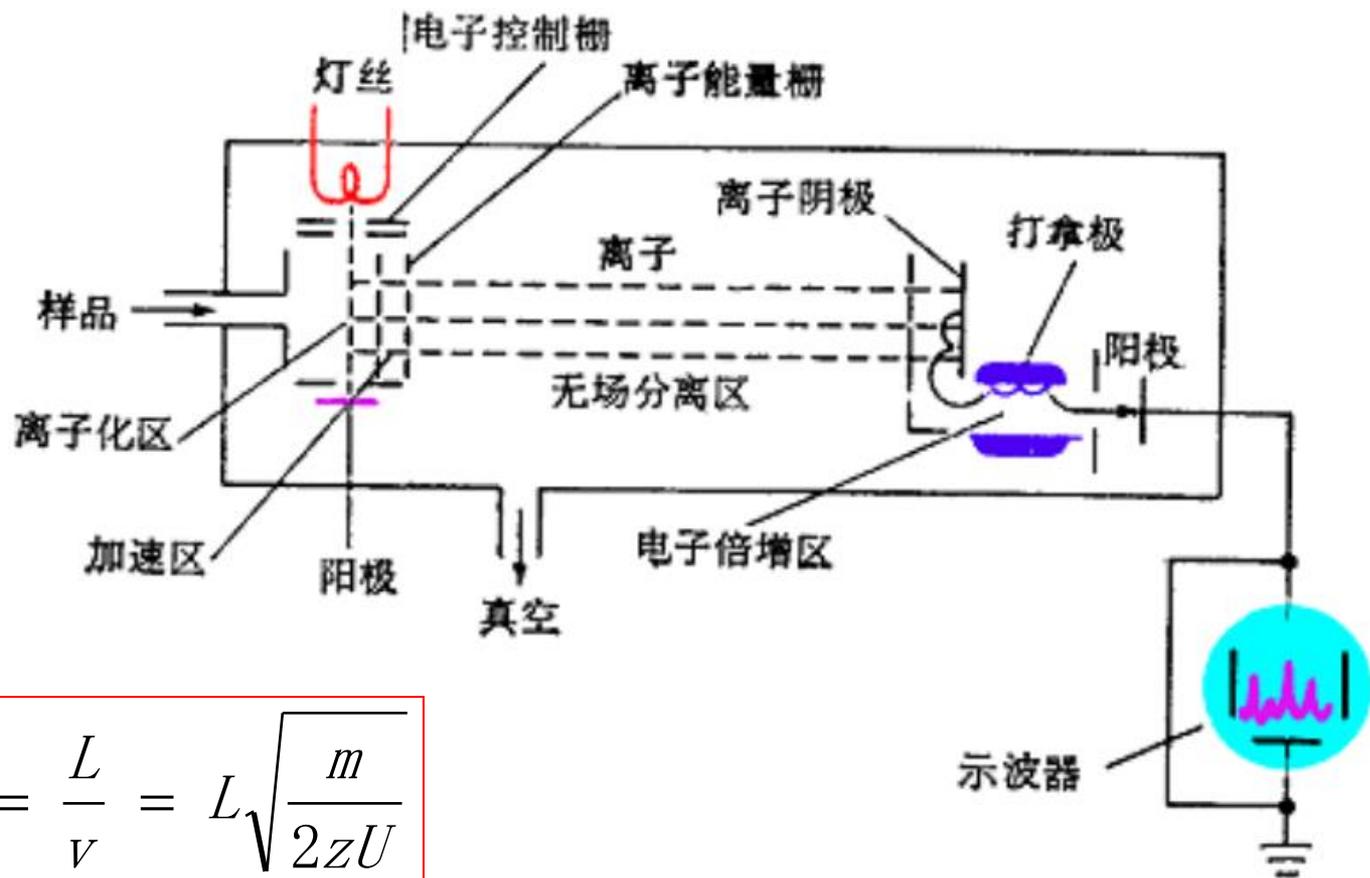
##### b. 扇形电场？

c. 单聚焦分析器(单一扇形磁场) 和双聚焦分析器 (由电场、磁场串联)



## (2) 飞行时间质量分析器

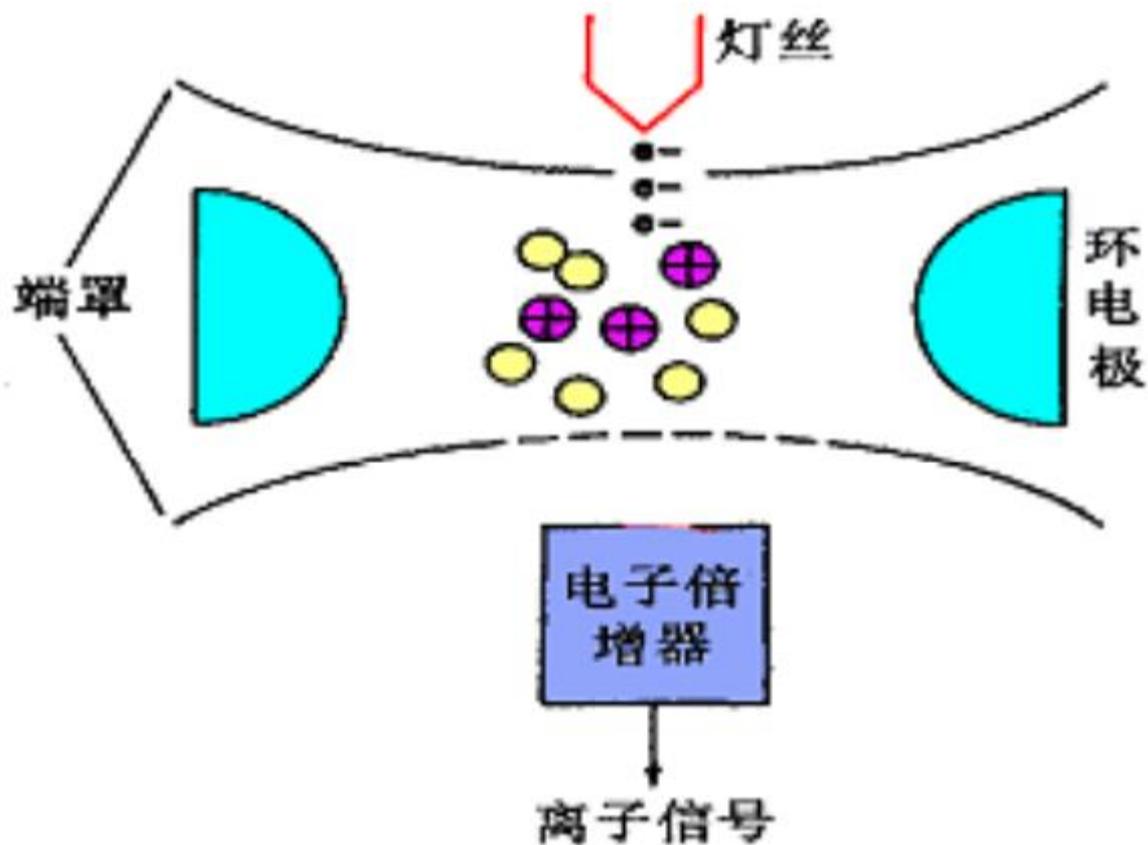
- 主要部分是一个长1m左右的无场离子漂移管



$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zU}}$$

### (3) 离子阱质量分析器

一种通过电场或磁场将气相离子控制并储存一段时间的装置



## 4、 检测器、 放大器和记录仪

- 与原子质谱类似，主要包括**Faraday**杯、电子倍增器，光电倍增管等，现代质谱仪器均采用紫外线示波感光记录器记录质谱峰，计算机采集、处理质谱数据给出归一化棒图和表。

## 5、 真空系统

## 6、 计算机系统

- 1.数据采集和简化
- 2.质量数转换和峰强度归一化
3. 谱图累加、平均
- 4.用总离子流对峰强度进行修正
5. 输出质量色谱
- 6.给出高分辨率质谱的元素组成。
- 7.谱图检索

## 12.2 分子质谱离子类型

- 1、分子离子峰
- 2、同位素离子峰
- 3、碎片离子峰
- 4、重排离子
- 5、亚稳离子

# 1、 分子离子

- 分子电离一个电子形成的离子所产生的峰。
- 分子离子的质量与化合物的分子量相等。
- 一般质谱图上质荷比最大的峰为分子离子峰；但有例外。



## 2、同位素离子

- 由于同位素的存在，可以看到比分子离子峰大一个质量单位的峰；有时还可以观察到  $M+2$ ,  $M+3$ ....;

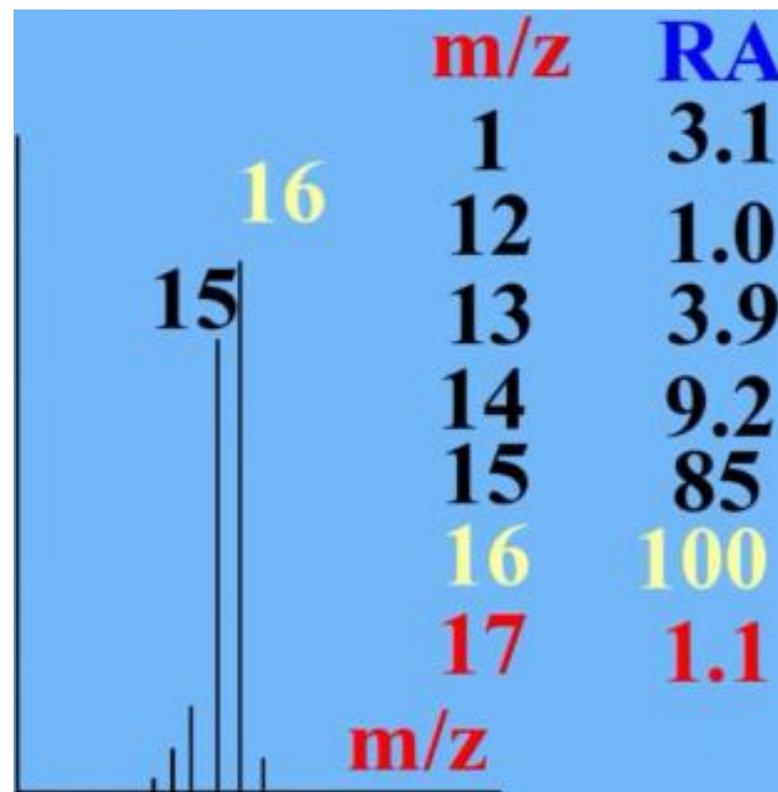
例如：  $\text{CH}_4$        $M=16$

$^{12}\text{C}+^1\text{H}\times 4=16$        $M$  分子离子峰

$^{13}\text{C}+^1\text{H}\times 4=17$        $M+1$  } 同位素峰

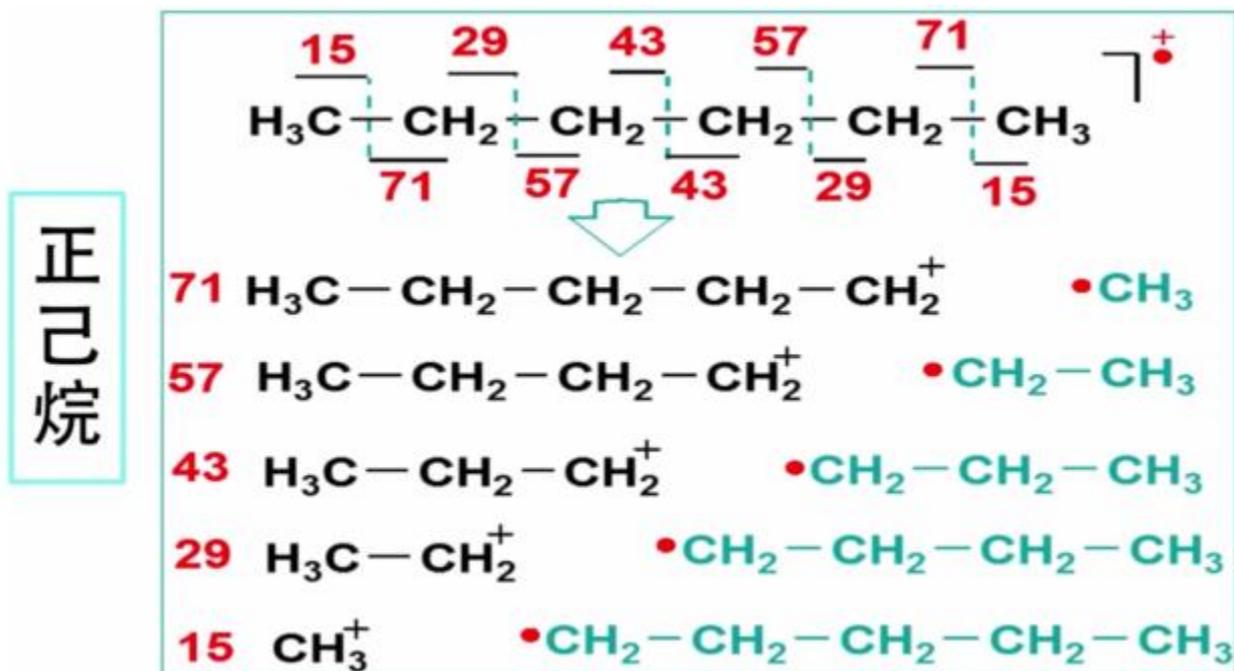
$^{12}\text{C}+^2\text{H}+^1\text{H}\times 3=17$   $M+1$  }

$^{13}\text{C}+^2\text{H}+^1\text{H}\times 3=18$   $M+2$  }



### 3、 碎片离子

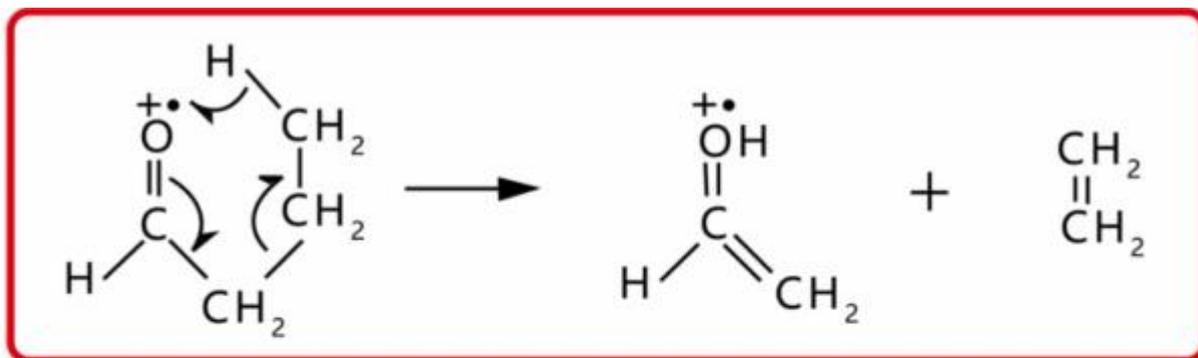
- 分子离子产生后，可能具有较高的能量，将会通过进一步裂解或重排而释放能量，裂解后产生的离子称为碎片离子(Fragment Ion)。



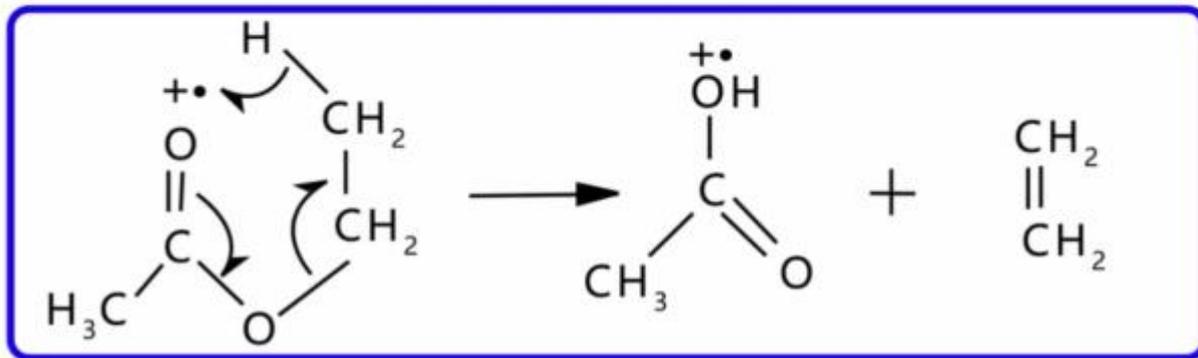
➤ 通过碎片离子有可能获得整个分子结构信息；

## 4、重排离子

- 在两个或两个以上键的断裂过程中，某些原子或基团从一个位置转移到另一个位置所生成的离子即重排离子 (Rearrangement Ion)



$\gamma$ 氢转移,  
 $\beta$ 键断裂



## 5、亚稳离子 ( $m^*$ )

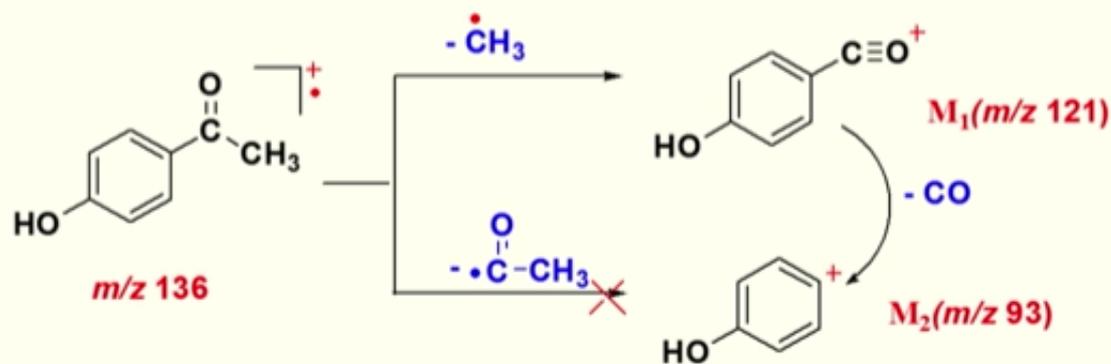
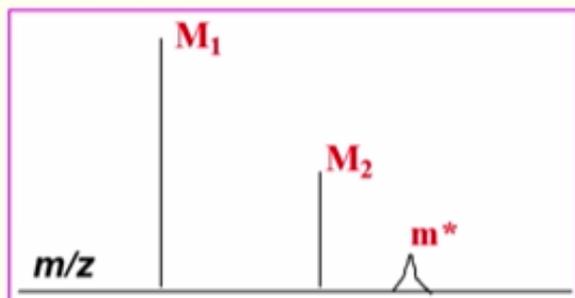
- ✓ 质量数为M1的多个带电离子，其中部分失去**中性碎片** $\Delta m$ 变成M2而形成亚稳离子峰 $m^*$ ，此时可将此峰看成M1和M2的“混合峰，在质谱中表现为**一个宽峰**，极易识别，可提供母离子和子离子之间的关系



- ✓ 由于部分能量被中性碎片带走，M2在磁场中产生更大偏转，观察到 $m/z$ 较小，这种峰称为**亚稳离子峰**。

- ✓ 亚稳离子的表观质量， $m^* = \frac{(M_2)^2}{M_1}$  通常不是整数。

# 母离子、子离子与亚稳离子的关系



$$m^* = 93^2/121 = 71.5$$

证明对羟基苯乙酮裂解过程先失去甲基，再失去乙酰基

## 二、分子质谱基本操作技术

- 1、磁扫描技术

由于应用目的不同，扫描方式可分为

指数扫描、  
线性扫描、  
单次扫描、  
单次和循环扫描

## 2、加速电压选择

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2U}$$

- ✓ 离子 $m/z$ 与加速电压 $U$ 呈反比， $U$ 越高，测定离子质量范围越小，而降低 $U$ 可扩大质量范围。

### 是不是 $U$ 越小越好呢？

- ✓ 实际操作中，并不以无限制降低加速电压，以获得更高质量范围，而是以尽可能选择高 $U$ ，以求获得尽可能高的分辨率和灵敏度。只有在分子量较大时，才适当降低 $U$ ，以稍扩大质量范围。

### 3、影响分辨率和灵敏度操作条件

- ✓ 1.分析器入口主缝(S1)和分析器出口接收缝(S2)的大小;
- ✓ 2.离子源推斥、引出、聚焦等电极电位及与静电场电压匹配性;
- ✓ 3.噪声信号;
- ✓ 4.分析系统真空度;
- ✓ 5.要尽量防止离子源、分析器污染;
- ✓ 6.扫描速度适当;
- ✓ 7.分辨率选择。

## 4、进样技术

- ✓ **较纯的样品**或熔点相差较大的多组分混合物，采用程序升温直接进样，不同熔点化合物会先后气化。不同时间扫描可获得不同组分质谱。
- ✓ **复杂混合物**根据沸点、热稳定性需气相或液相色谱进样。
- ✓ 不论采用何种进样，在获得预期分析目标前提下，尽量降低进样量。过量样品会导致灵敏度降低、有损电子倍增器寿命、甚至超出计算机数据系统峰强范围而无法归一化。

# 三、 分子质谱法的应用

## 1、 化合物的定性分析

### (1) 标准谱图检索定性

将在一定质谱分析条件下获得的质谱图与相同条件下标准谱图对照是对已知纯化合物最简便的定性方法。

### (2) 相对分子质量测定定性

✓ 获得分子离子、准分子离子，准确地确认分子离子峰、准分子离子峰

✓ 如何获得？

**(进样方式、衍生转化、离子源条件 (EI源电压、进样温度)、软电离源)**

## 需要注意：

a.原则上除同位素峰外，**分子离子峰是最高质量的峰**。但要注意“醚、胺、脂的 $(M+H)^+$ 峰”及“芳醛、醇等的 $(M-H)^+$ 峰”。

b.分子离子峰应符合“**氮律**”。  
在C、H、O组成的化合物中，分子离子峰的质量数一定是偶数；在含C、H、O、N化合物中，含0个或偶数个N的分子离子峰的质量数为偶数，含奇数个N的分子离子峰的质量数为奇数。

c.分子离子峰与邻近峰的质量差是否合理？  
有机分子失去碎片大小是有规律的：如失去H、CH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.....，因而质谱图中可看到M-1, M-15, M-18, M-29等峰，而不可能出现M-3, M-14, M-24等峰，如出现这样的峰，则该峰一定不是分子离子峰

## 2、新化合物的结构鉴定

### (1) 分子式确定

#### ➤ a. 由同位素相对丰度法推导分子式

部分常见元素的高质量天然同位素丰度表

同位素	<sup>13</sup> C	<sup>2</sup> H	<sup>17</sup> O	<sup>18</sup> O	<sup>15</sup> N	<sup>33</sup> S	<sup>34</sup> S	<sup>37</sup> Cl	<sup>81</sup> Br
丰度(%)	1.08	0.016	0.04	0.20	0.37	0.78	4.40	32.50	98.0

- ✓ 自然界各元素同位素比例是恒定的；
- ✓ 同位素离子峰离子峰相对强度与其元素天然丰度及存在原子个数成正比；

以C、H、O、N组成的分子 $C_wH_xN_yO_z$ ，同位素离子峰 $[M+1]^+$ 、 $[M+2]^+$ 与 $M^+$ 的强度比可近似为：

$$\frac{I_{M+1}}{I_M} = (1.08w + 0.02x + 0.37y + 0.04z) \%$$

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} = \left[ \frac{(1.08w + 0.02x)^2}{200} + 0.2z \right] \%$$

Beynon 表：同位素离子峰强度比值

<b>12</b>		H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	32.0375	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.0419	CH <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O	59.0246
C	12.0000	CH <sub>4</sub> O	32.0262	<b>47</b>		CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	59.0484
<b>13</b>		<b>33</b>		HNO <sub>2</sub>	47.0007	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	59.0133
CH	13.0078	HO <sub>2</sub>	32.9976	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	47.0133	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	59.0371
<b>14</b>		H <sub>3</sub> NO	33.0215	CH <sub>3</sub> NO	47.0371	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	59.0610
N	14.0031	<b>34</b>		<b>48</b>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	59.0497
CH <sub>2</sub>	14.0157	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.0054	O <sub>3</sub>	47.9847	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	59.0736
<b>15</b>		<b>38</b>		H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	48.0085	<b>60</b>	
HN	15.0109	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	38.0157	H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	48.0324	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	60.0085
CH <sub>3</sub>	15.0235	<b>39</b>		CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	48.0211	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60.0324
<b>16</b>		C <sub>2</sub> HN	39.0109	<b>49</b>		CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	60.0563
O	15.9949	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	39.0235	H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	49.0164	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.0211
H <sub>2</sub> N	16.0187	<b>40</b>		<b>52</b>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO	60.0450
CH <sub>4</sub>	16.0313	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N	40.0187	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	52.0313	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	60.0688
<b>17</b>		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40.0313	<b>53</b>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.0575
HO	17.0027	<b>41</b>		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	53.0266	C <sub>5</sub>	60.0000
H <sub>3</sub> N	17.0266	CHN <sub>2</sub>	41.0140	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	53.0391	<b>61</b>	
<b>18</b>		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	41.0266	<b>54</b>		CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61.0164
H <sub>2</sub> O	18.0106	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	41.0391	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	54.0218	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	61.0402
<b>24</b>		<b>42</b>		C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	54.0106	CH <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	61.0641
C <sub>2</sub>	24.0000	N <sub>3</sub>	42.0093	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	54.0344	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	61.0289
<b>26</b>		CNO	41.9980	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.0470	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	61.0528
CN	26.0031	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	42.0218	<b>55</b>		<b>62</b>	
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	26.0157	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	42.0106	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	55.0297	CH <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	62.0003
<b>27</b>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N	42.0344	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	55.0184	CH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	62.0242
CHN	27.0109	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.0470	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	55.0422	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	62.0480
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	27.0235	<b>43</b>		C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	55.0548	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62.0368
<b>28</b>		HN <sub>3</sub>	43.0170	<b>56</b>		<b>63</b>	
N <sub>2</sub>	28.0062	CHNO	43.0058	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55.9898	HNO <sub>3</sub>	62.9956
CO	27.9949	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	43.0297	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO	56.0136	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	63.0320
CH <sub>2</sub> N	28.0187	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	43.0184	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	56.0375	<b>64</b>	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.0313	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	43.0422	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	56.0262	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	64.0313
<b>29</b>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	43.0548	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N	56.0501	<b>65</b>	

Beynon表

**例 21.1** 某化合物质谱图确认分子离子峰  $M^+$  ( $m/z$ ) 为 150, 同位素峰  $M+1, M+2$  为 151, 152, 三者强度依次为 100%, 9.9%, 0.9%, 试求分子式。

**解:** 由  $I_{M+2}/I_M = 0.9\%$ , 说明分子中不含 S, Cl, Br 等元素; 在 Beynon 表中相对分子质量为 150 的可能分子式共 29 个, 其中  $I_{M+1}/I_M$  的百分比在 9%~11% 的分子有如下 7 个:

分子式	$M+1$ 峰强度	$M+2$ 峰强度
$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{11}N_2$	10.71	0.52

其中  $C_8H_8NO_2, C_8H_{12}N_3, C_9H_{12}NO$  含有奇数个 N 原子, 因此, 相对分子质量应为奇数。这个化合物相对分子质量是偶数, 这 3 个分子式可予排除。其余 4 个式子中,  $M+1$  与 9.9% 最接近的是  $C_9H_{10}O_2$ 。这个分子的  $M+2$  与 0.9% 最接近。因此, 该分子式应为  $C_9H_{10}O_2$ 。

## b. 用高分辨质谱仪器确定分子式

- ✓ 高分辨质谱仪器测定分子离子或碎片离子质荷比的误差可小于 $10^{-5}$ ，据此可求出**分子离子峰**的精密质量。因此，用高分辨质谱仪器测定精确相对分子质量后，与**Beynon**表的数据对照，配合其他信息即可确定合理的分子式。

### 3、化合物的定量分析

#### (1) 质谱直接定量分析

- **质谱直接定量分析有几个基本假设或条件:**
  - a. 组分特征峰及强度不受样品中其他组分或本底干扰。
  - b. 样品中任何组分的离子流强度与其在进样装置中的**分压呈正比**。
  - c. 样品中存在具有相同特征谱峰的组分，发生质谱峰叠加时，叠加峰的强度是各被叠加峰强度的线性累加。
- ◆ **单一组分定量:**
  - ✓ 在质谱图上先确定合适的 $m/z$ 值，再根据其强度与组分浓度呈正比的关系进行定量，这个技术称为**选择离子检测**。
  - ✓ 采用什么方法？

标准曲线法或外标法

## ◆ 混合多组分定量：

- ✓ 各组分特征峰无叠加，可以代表各个组分，具有特定  $m/z$  值的质谱特征峰强度作为定量依据。
- ✓ 若组分特征峰发生叠加，则需通过叠加特征峰强度的线性累加方程，计算各组分含量。

无论单一组分还是混合组分  
定量，均可采用**内标法**

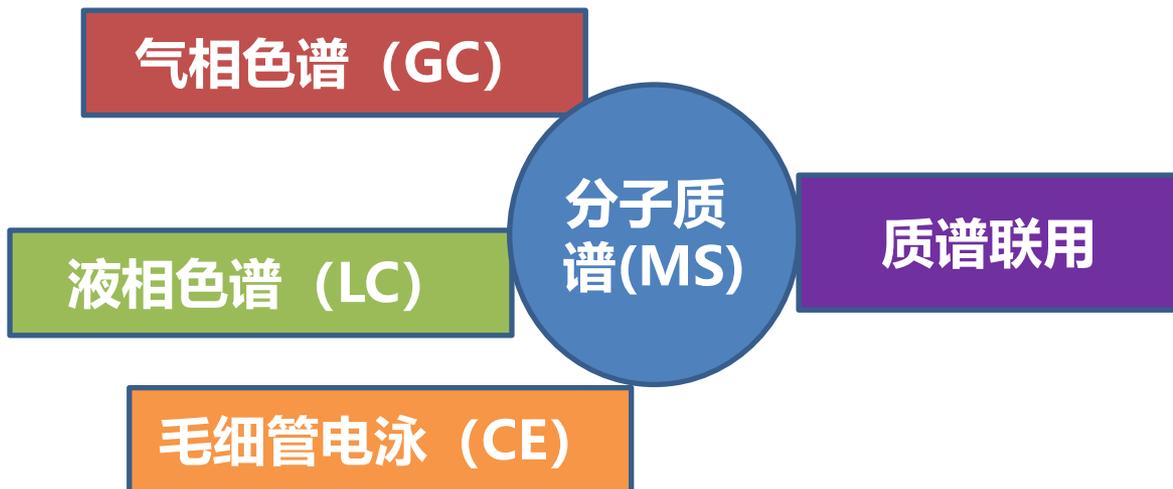
### 内标物可采用

- ✓ 同位素标记物
- ✓ 同系物标记

### 三、 分子质谱应用

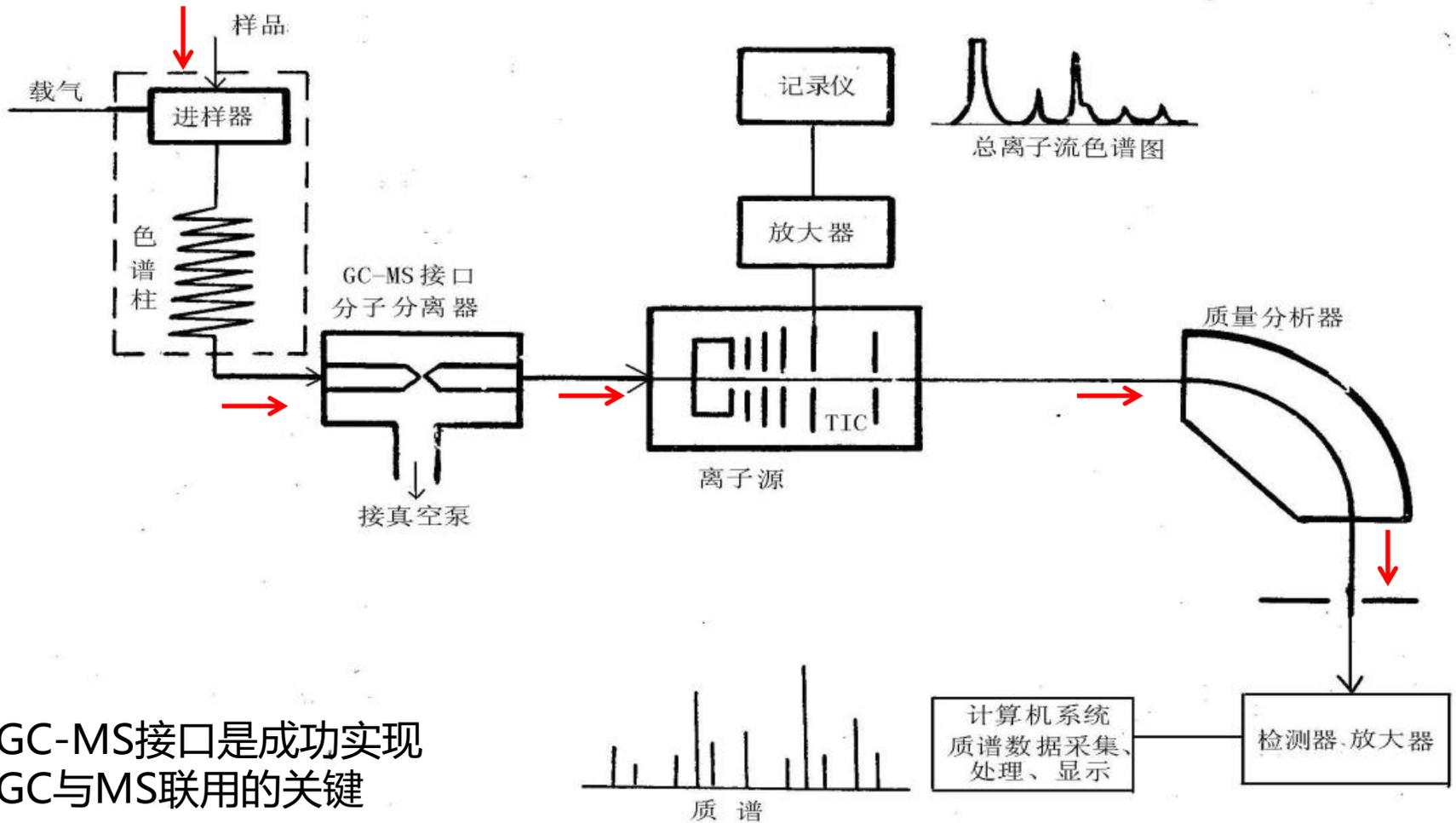
- ✓ 定性、定量和新化合物分子结构鉴定；
- ✓ 石油化工中各类混合物；
- ✓ 生命科学中生物大分子；
- ✓ 高相对分子质量聚合物材料分析表征；
- ✓ 与其它技术联用可以分析复杂混合物，如色谱-质谱联用。

## 12.3 分子质谱联用技术



# 一、GC-MS联用

## • 1、GC-MS联用仪器



✓ GC-MS接口是成功实现GC与MS联用的关键

## 2.GC-MS接口

理想的接口应当能够除去全部载气，然而却不损失待测样品组分。

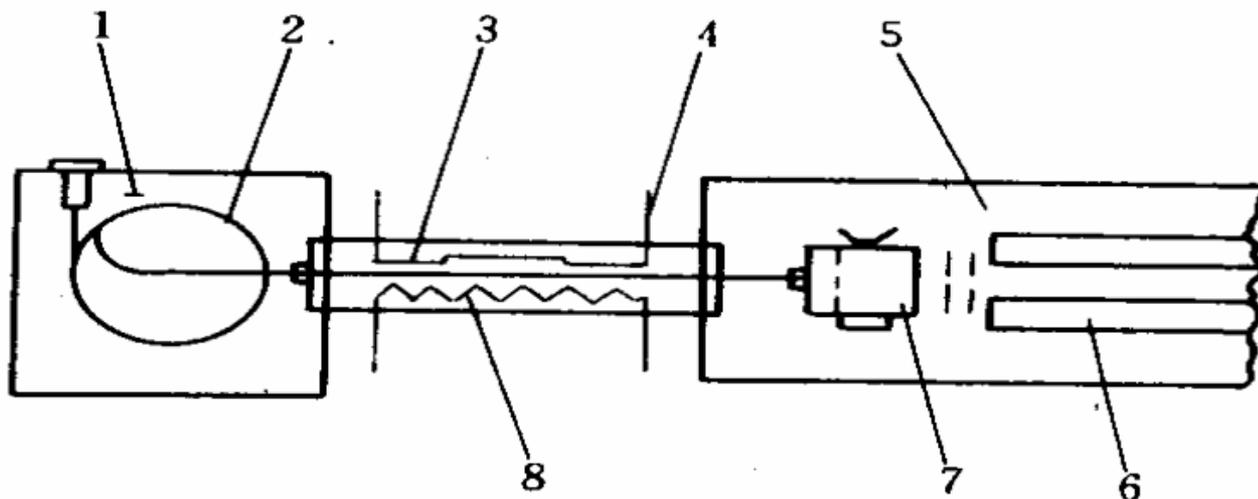
直接导入式接口

开口分流型接口

喷射式分子分离器接口

## 直接导入型接口

- 色谱柱流出物包括**载气**、**试样**等全部导入质谱离子源
- 仅适用于毛细管色谱



1—气相色谱仪；2—毛细管色谱柱；  
3—直接导入接口；4—温度传感器；  
5—质谱仪；6—四极滤质器；  
7—离子源；8—加热器

### 优点：

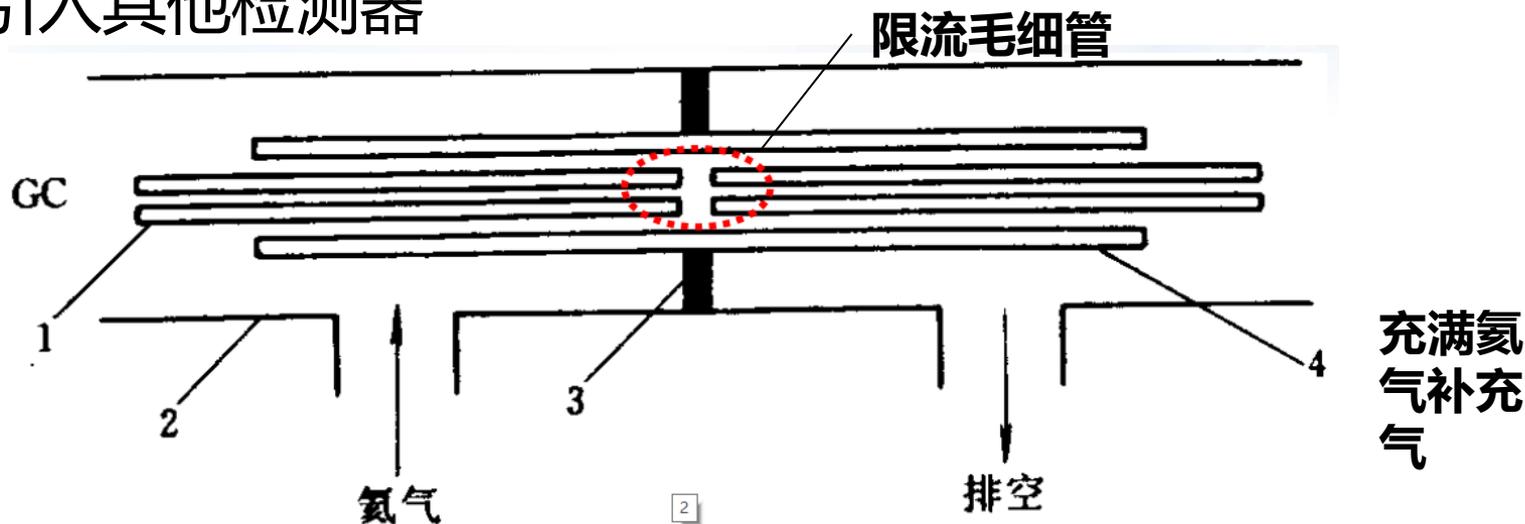
- ✓ 结构简单
- ✓ 收率高 (100%)

### 缺点：

- ✓ 无浓缩作用；
- ✓ 对色谱部分要求高；
- ✓ 一般仅适用毛细管柱色谱,载气仅限氦气或氢气

## 开口分流型接口

- 仅有部分色谱流出物被送入质谱仪器，其余部分直接排空或引入其他检测器



1.限流毛细管，2.外套管，3.中隔板，4.内套管

### 优点：

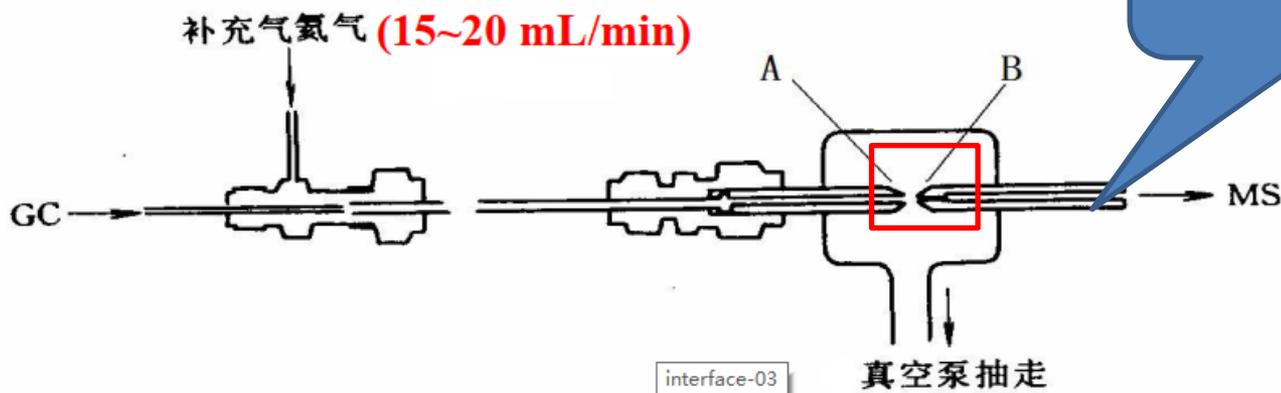
- ✓ 结构简单
- ✓ 操作方便
- ✓ 氮气补充气存在，可以不开关质谱更换色谱柱，

### 缺点：

- ✓ 当色谱流出量较大时，分流过多；
- ✓ 待测试样离子化效率低

## 喷射式分子分离器接口

- 气体喷射过程中，相同 $v$ ，不同 $m$ 的分子动量不同，动量大的保持直线运动，进入质谱系统，动量小的偏离喷射方向，被真空泵抽走。



单级喷射分子分离器结构示意图

## 4、GC-MS数据的采集

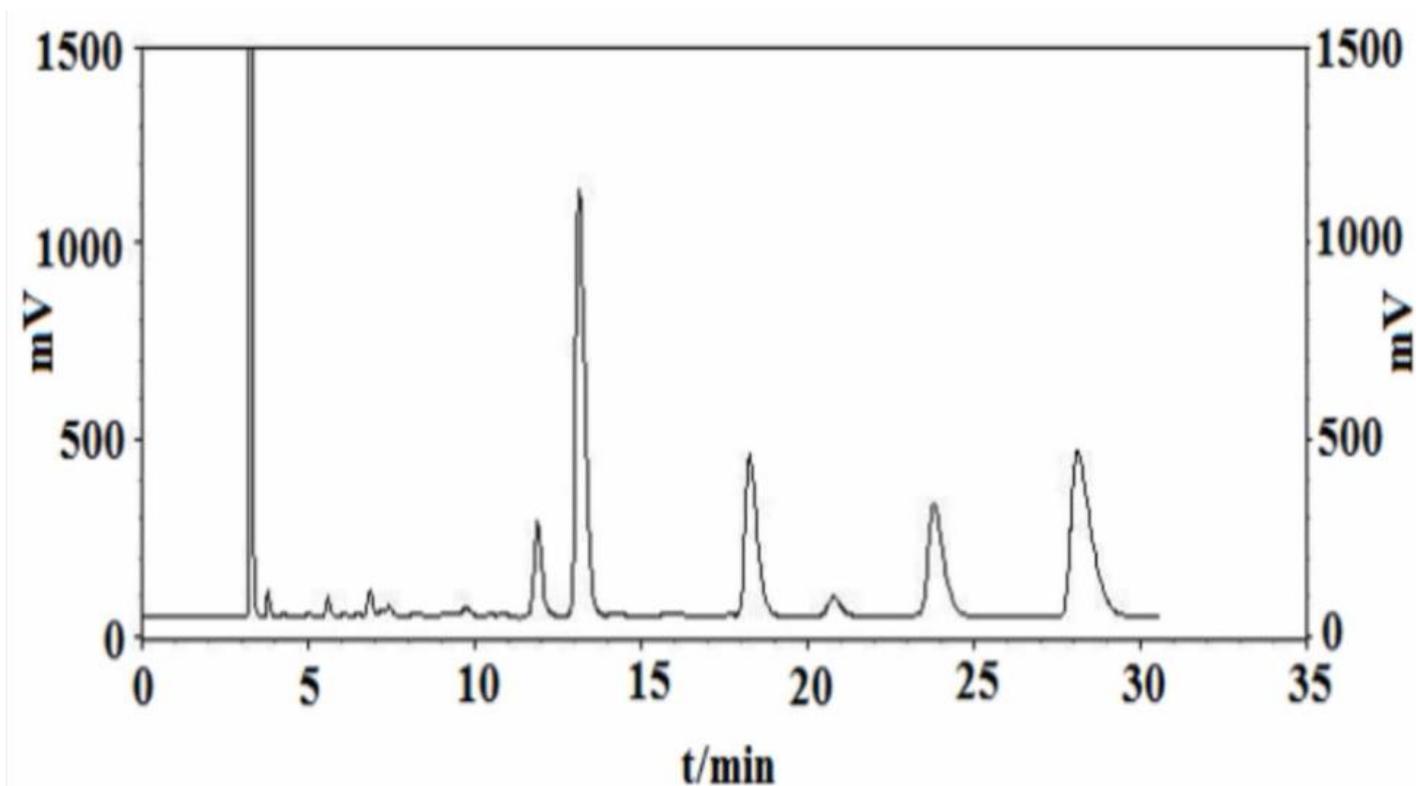
总离子流色谱图

质谱图

质量色谱图

## (1) 总离子流色谱图 (TIC)

✓ 单位时间内获得的质谱离子强度和



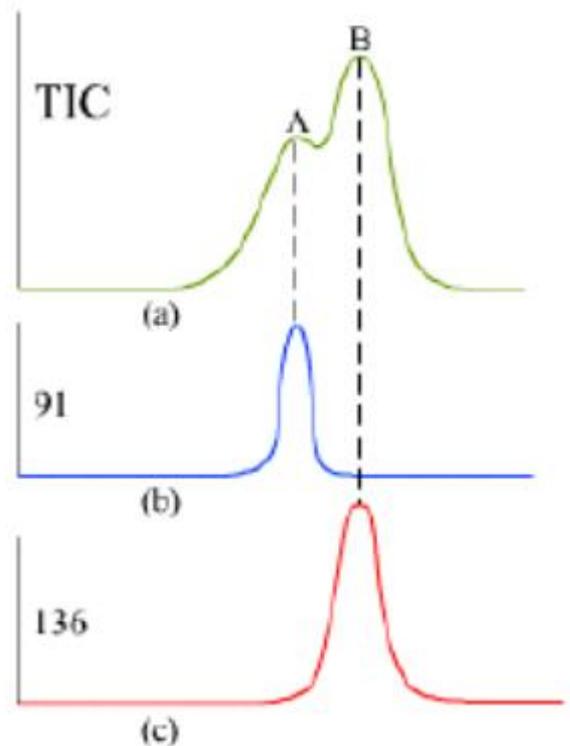
- ✓ 与色谱图类似，差别在于检测器
- ✓ 保留时间可定性；
- ✓ 峰面积可定量；

## (2) 质谱图

- 由总离子流色谱图可以得到任何一组分的质谱图，离子流进入质量分析器，只要设定好分析器扫描的**质量范围和扫描时间**，计算机就可以采集到每个组分洗出过程中连续的质谱信号。
- 如果色谱分离良好，根据扫描速度，每个色谱峰可采集到多组分全扫描质谱图，且同一组分不同色谱峰位置的质谱图应基本一致，但强度不同。

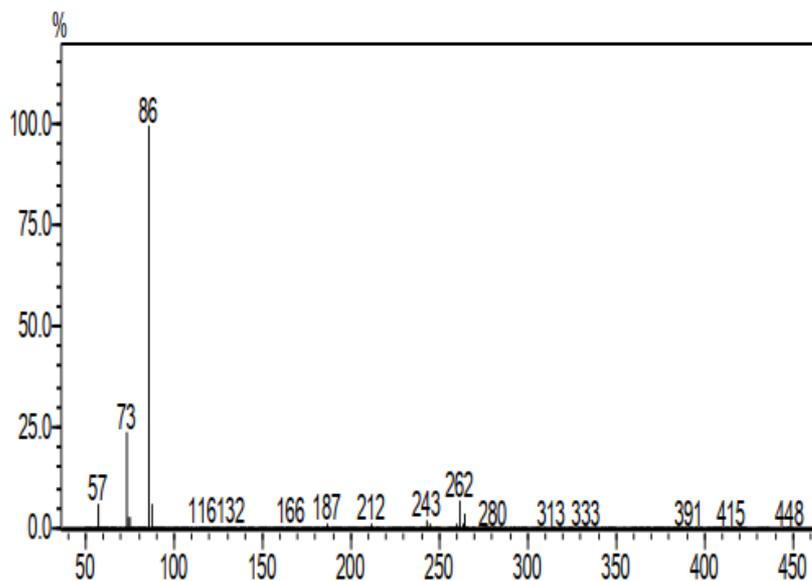
### (3) 质量色谱图

- 总离子流色谱图是将单位时间内所有离子加合得到的。也可以通过**选择不同质量的离子**做**质量色谱图**(MC), 使色谱不能分开的两个峰实现分离, 以便进行定性、定量分析.

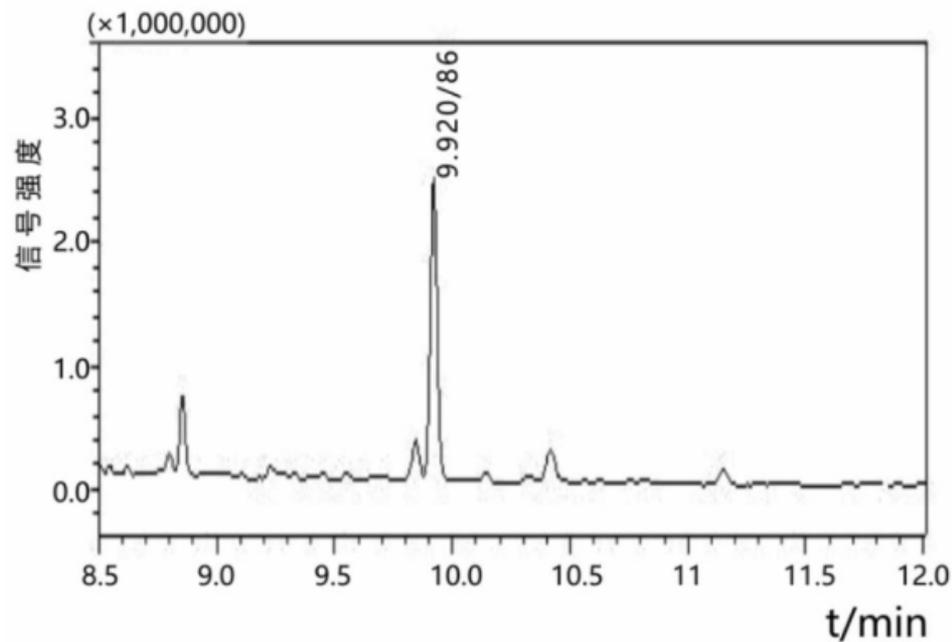


## 5、GC-MS的应用

### GC-MS检测猪肉中的克伦特罗



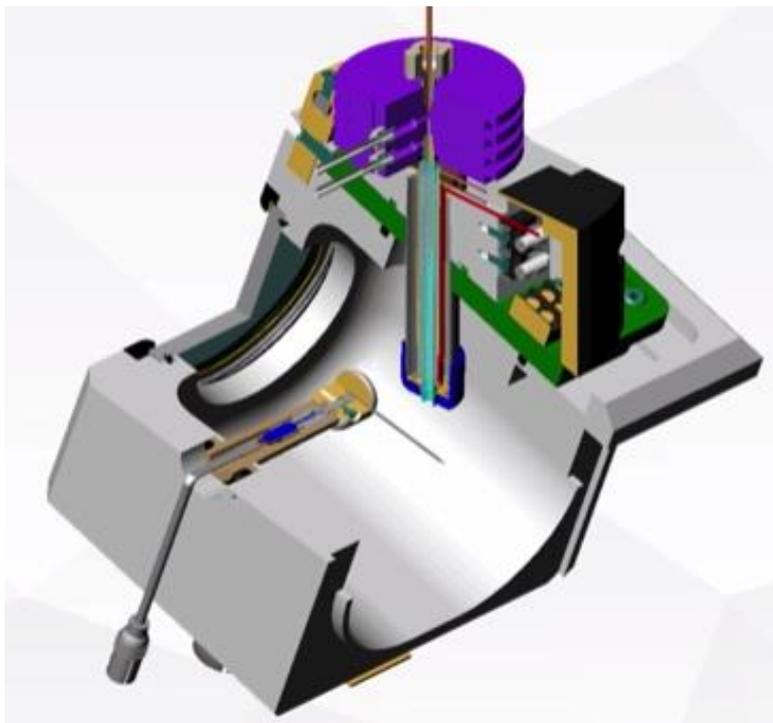
经BSTFA衍生的克伦特罗质谱图



添加20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 克伦特罗猪肉样品的选择离子( $m/z$ 86)色谱图

## 二、 LC-MS联用

- 与GC-MS相比， LC-MS连接更为复杂， 对接口的要求更为苛刻
- **LC-MS接口的功能： 去除溶剂并使样品离子化。**
- 目前， 几乎所有的LC-MS联用仪都使用**大气压电离源**作为接口装置和离子源。



➤大气压电离 (atmospheric pressure ionization, API) —利用**待测样品与溶剂电离能力**的不同，将分析物首先在大气压或略低于大气压条件下电离，尔后利用**电场导引**，将带电样品“萃取”进入质谱高真空

# 大气电离源

电喷雾喷嘴，主要用来分析极性化合物

大气压电喷雾电离 (AP-ESI)

大气压化学电离 (AP-CI)

针状放电电极，主要用来分析中等极性或非极性化合物

- ✓ 除接口外，LC-MS同样需要设定合适的色谱和质谱条件，以保证良好的分离和鉴定

# 三、MS-MS联用

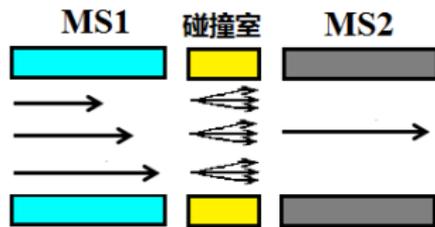
- ✓ 质谱-质谱联用或多级质谱 (MS-MS)是在1970s年代后期迅速发展起来的一种新型质谱技术，通常被称为**质谱 - 质谱法**(Mass Spectrometry-Mass Spectrometry)、**串联质谱法**(Tandem Mass Spectrometry)或**二维质谱法**(Two Dimensional Mass Spectrometry)。

## ◆ 联用原理

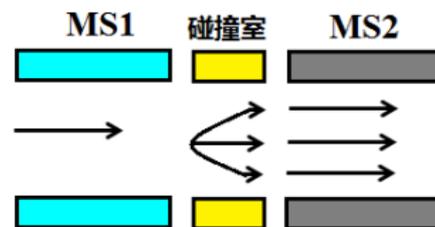
- ✓ 多级质谱的工作原理是充分利用了质谱的分离与分析功能：将多个质谱串联在一起，最简单的就是将两个质谱顺序连接获得的二级串联质谱；
- ✓ 其中第一级质谱(MS1)对离子进行预分离，将感兴趣的离子作为下一级质谱的样品源，经过适当方式获得碎片离子，送入第二级质谱，由第二级质谱(MS2)进一步分离分析。

## ◆ 2、MS-MS仪器结构

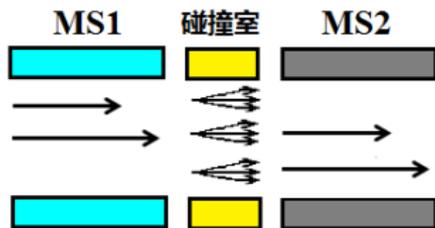
- ✓ 一个典型的二级串联质谱由3大部分构成，一级质谱、碰撞室、二级质谱。
- ✓ 一级质谱用于感兴趣离子的捕获，称之为母离子 (Parent ion)，将母离子送入碰撞室，与惰性气体分子相撞而裂解，即碰撞诱导解离过程 (CID) 或碰撞活化解离 (collisionally activated dissociation, CAD)，产生碎片离子，即子离子 (daughter ion)；
- ✓ 而后，子离子进入二级质谱分离、检测并记录，得到与母离子相关的结构信息。



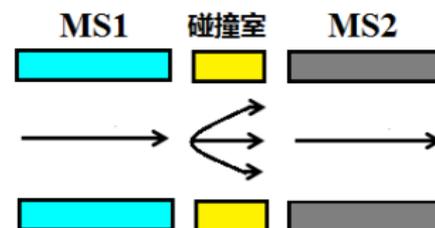
(a) 母离子扫描示意图



(b) 子离子扫描示意图



(c) 中性丢失扫描示意图



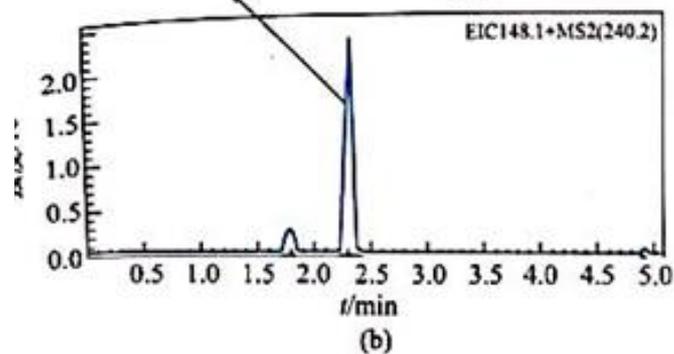
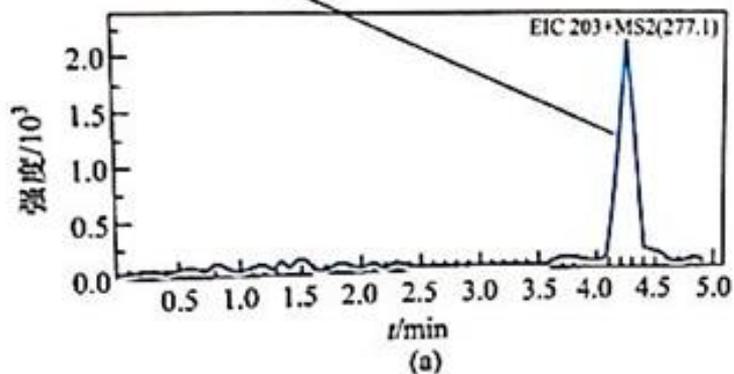
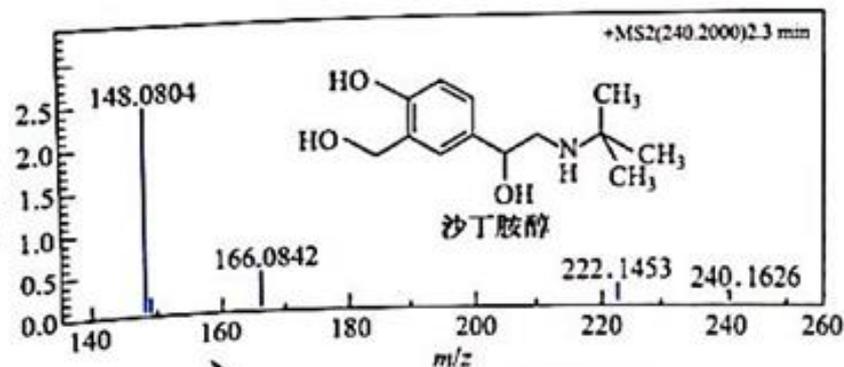
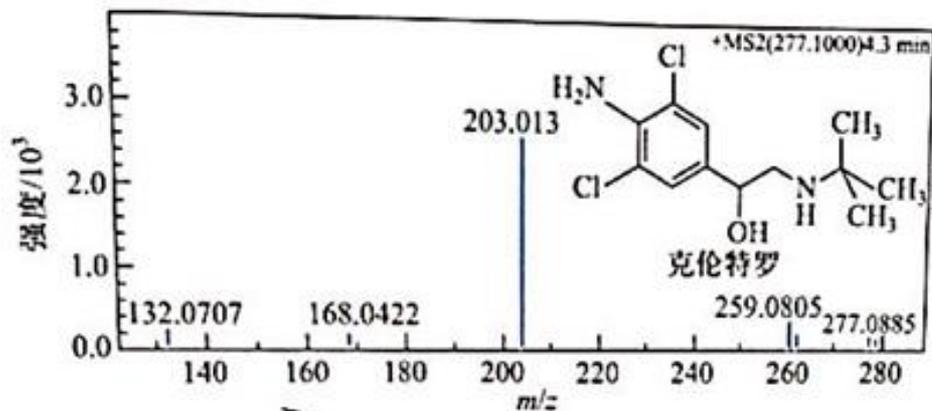
(d) 多反应监测

MS-MS工作方式

### 3、 串联质谱的特点

- ✓ (1) 适合于复杂混合物的分析，有利于获得结构信息。
- ✓ (2) 可以说明在多级质谱中母离子与子离子间的联系，根据各级质谱的扫描模式，可以查明不同质量数离子间的关系。
- ✓ (3) 可以同时定量分析多个化合物。

# 微萃取-液相-串联质谱 (SPME-LC-MS-MS) 测定猪肉中的兴奋剂残留质量色谱图和质谱图



# 本章要点

- 理解分子质谱的分析原理、技术特点及质谱图的表示；
- 掌握分子质谱仪器的基本组成、各部件的功能及特点。
- 掌握分子质谱中的**5**种离子类型；了解分子质谱的操作条件选择；
- 理解如何利用质谱图进行化合物的定性分析、定量分析和结构鉴定。
- 掌握分子质谱联用分析法的基本原理
- 联用接口设计及其应用。