

## 8 质谱

### 8.1 概述

质谱分析是现代物理、化学以及材料领域内使用的一个极为重要的工具。从第一台质谱仪的出现至今已有 80 年历史。早期的质谱仪器主要用于测定原子质量、同位素的相对丰度，以及研究电子碰撞过程等物理领域。第二次世界大战时期，为了适应原子能工业和石油化学工业的需要，质谱法在化学分析中的应用受到了重视。以后由于出现了高性能的双聚焦质谱仪，这种仪器对复杂有机分子所得的谱图，分辨率高，重现性好，因而成为测定有机化合物结构的一种重要手段。60 年代末，色谱-质谱联用技术因分子分离器的出现而日趋完善，使气相色谱法的高效能分离混合物的特点，与质谱法的高分辨事鉴定化会场的特点相结合，加上电子计算机的应用，这样就大大地提高了质谱仪器的效能，扩展了质谱法的工作领域。近年来各种类型的质谱仪器相继问世，而质谱仪器的核心——离子源，也是多种多样的，因此质谱法已日益广泛地应用于原子能、石油化工、电子、医药、食品、材料等工业生产部门，农业科学研究部门，以及核物理、电子与离子物理、同位素地质学、有机化学、生物化学、地球化学、无机化学、临床化学、考古、环境监测、空间探索等科学技术领域。

质谱法具有独特的电离过程及分离方式，从中所获得的信息直接与样品的结构相关，不仅能得到样品中各种同位素的比值，而且还能给出样品的结构和组成。因此，质谱学已成为有机、无机、高分子材料结构分析的有力工具。以高分子材料为例，由于高分子材料的分子量较大，而且不易挥发，所以无法直接用质谱进行鉴定。但通过软电离方法却可有效地测定各种塑料、橡胶、纤维的主体结构单元以及高分子材料中所使用的各种添加剂的化学结构。应用热裂解—质谱或热裂解—气相色谱—质谱，可分别获得不同高分子结构特征的热裂解产物，从而进一步揭示聚合物的链节以及序列分布。这在研究高分子的结构与性质关系方面可发挥很大的作用。

辉光放电质谱 (GDMS) 和火花源质谱 (SSMS) 是进行高纯固体材料全面分析的两种主要分析技术。而二次离子质谱 (SIMS) 适合于痕量杂质的定性和定量分析。表 8-1 列出质谱研究中的几种离子源及应用对象。

质谱分析方法是通过测定样品离子的质量和强度的测定来进行成分和结构分析的一种方法，它的基本原理是很简单的：被分析的样品首先离子化，然后利用离子在电场或磁场中的运动性质，将离子按质荷比 ( $m/e$ ) 分开并按质荷比大小排列成谱图形式，根据质谱图可确定样品成分、结构和相对分子质量。

质谱仪器一般具备下述几个部分：进样系统、离子源、质量分析器、检测器。除此以外，质谱仪需要在高真空 ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$  Pa) 下进行工作，因此还有真空系统。

表 8-1 质谱研究中的几种离子源

名称	简称	类型	离子化试剂	对象
电子轰击离子源	EI	气相	高能电子	适合大多数有机化合物分析，不易获得分子离子峰
化学电离	CI	气相	试剂离子	适合大多数有机化合物分析
场电离	FI	气相	高电势电极	混合物的定性定量
场解析	FD	解吸	高电势电极	适合于难汽化和热稳定性差的固体样品分析
二次离子质谱	SI	解吸	高能电子	非挥发性及热不稳定性样品表面分析
激光解析	LD	解吸	激光束	无机材料分析 (粉尘中钙分布及高分子表面研究)
离子喷雾	EH	解吸	高场	高分子、生物大分子样品的分析
辉光放电质谱	GD	解吸	高能电子	冶金工业中贵金属分析以及金属定量分析
火花源质谱	SS	解吸	高能电子	无机痕量杂质定性定量以及杂质元素分析
同位素质谱	IT			同位素的组成和微量杂质的分析

图 8-1 为聚甲基丙烯酸乙酯的热裂解质谱图。

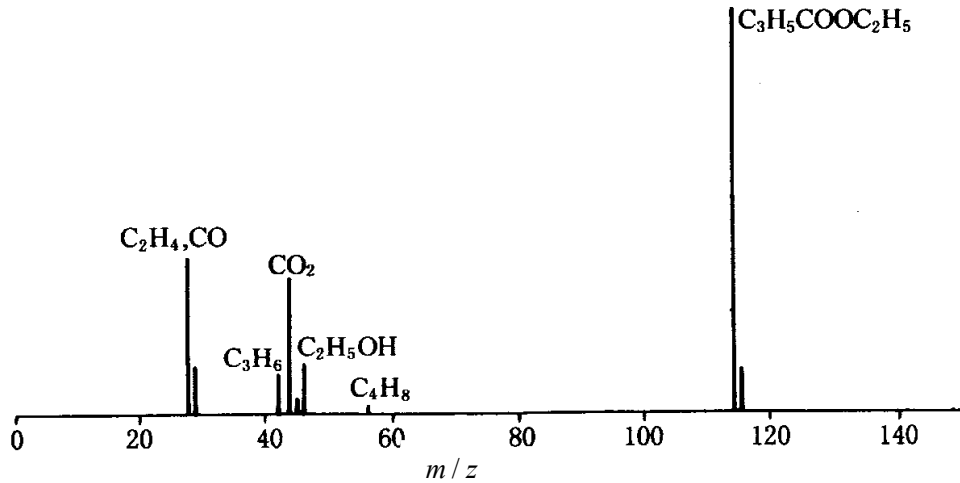


图 8-1 聚甲基丙烯酸乙酯的热裂质谱图

## 8.2 质谱技术基本原理

### 8.2.1 质谱仪的基本工作原理

质谱仪的基本工作原理如图 8-2 所示。现以扇形磁场单聚焦质谱仪为例，将质谱仪器各主要部分的作用原理讨论如下。图 8-3 为单聚焦质谱仪的示意图。

#### 1. 真空系统

质谱仪的离子源、质量分析器及检测器必须处于高真空状态（离子源的真空度应达  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ Pa，质量分析器应达  $10^{-6}$ Pa），若真空度低，则

- (1) 大量氧会烧坏离子源的灯丝；
- (2) 会使本底增高，干扰质谱图；
- (3) 引起额外的离子-分子反应，改变裂解模型，使质谱解释复杂化；
- (4) 干扰离子源中电子束的正常调节；
- (5) 用作加速离子的几千伏高压会引起放电，等等。

通常用机械泵预抽真空，然后用扩散泵高效率并连续地抽气。

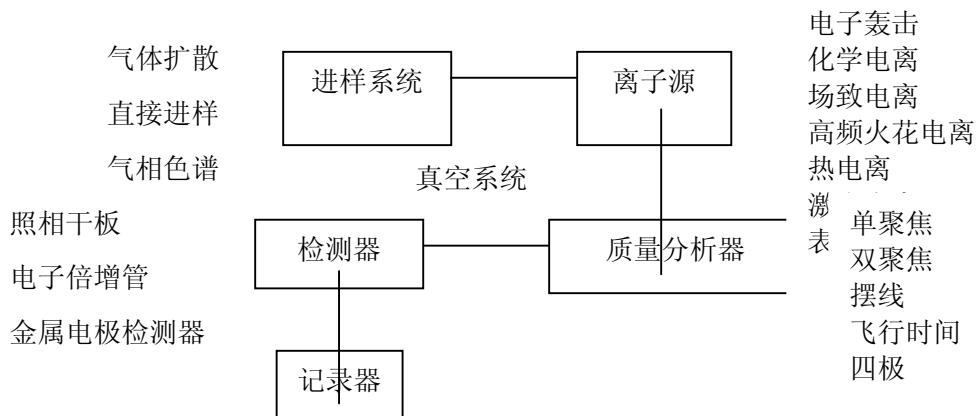


图 8-2 质谱仪工作原理图

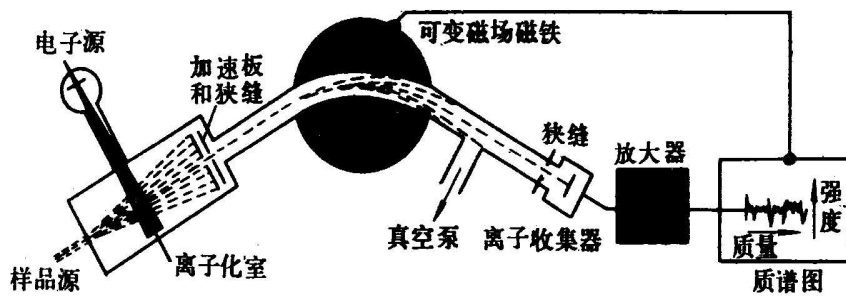


图 8-3 单聚焦质谱仪

## 2. 进样系统

图 8-4 是一种进样系统的示意图。对于气体及沸点不高、易于挥发的液体，可以用图中上方的进样装置。贮样器的容量为 0.5L(玻璃或上釉不锈钢制)，抽低真空(1Pa)，并加热至 150℃，样品以微量注射器注入，在贮备器内立即气化为蒸气分子，然后由于压力陡度，通过漏孔以分子流形式渗透入高真空的离子源中。对于高沸点的液体、固体，可以用探针杆直接进样(图 8-4 下方)。它是一直径为 6mm，长 25cm 的不锈钢杆，在其末端有一盛放试样的小黄金坩埚。调节加热温度，使试样气化为蒸气。此方法可将微量量级甚至更少试样送入电离室。探针杆中试样的温度可冷却至约-100℃，或在数秒钟内加热到较高温度(如 300℃左右)。

对于有机化合物的分析，目前较多采用色谱-质谱联用，此时试样经色谱往分离后，经分子分离器进入质谱仪的离子源。

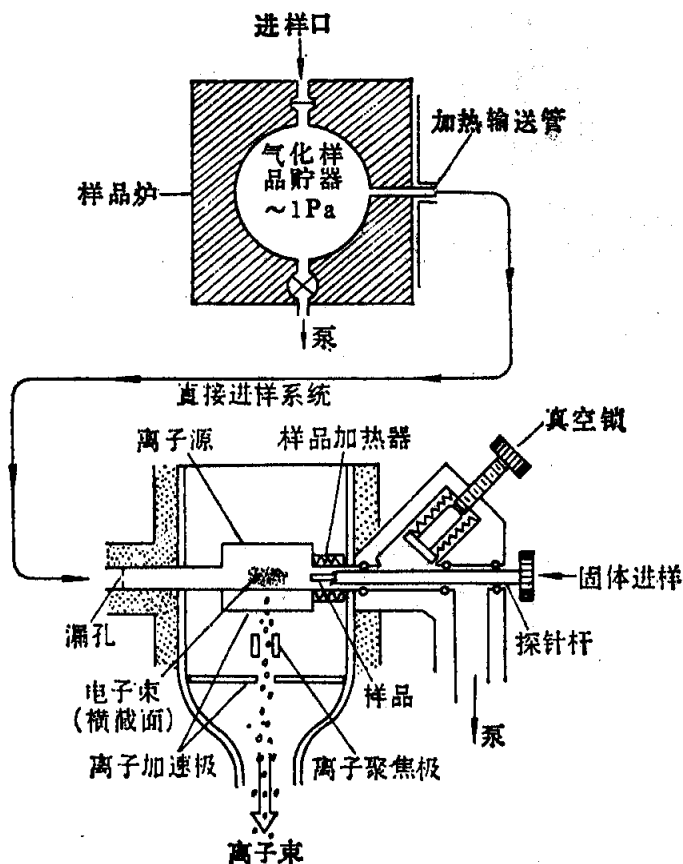


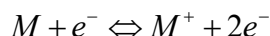
图 8-4 两种进样系统

上图：用加热的贮样器及漏孔

下图右方：用插入真空锁的试样探针杆

### 3. 离子源

被分析的气体或蒸气首先进入仪器的离子源，转化为离子。使分子电离的手段很多，常用的一种离子源是电子轰击离子源，其构造原理如图 8-5 所示。电子由直热式阴极(多用铁丝制成)  $f$  发射，在电离室  $a$ (正极)和阴极(负极)之间施加直流电压(5~80V)，使电子得到加速而进入电离室中。当这些电子轰击电离室中的气体(或蒸气)中的原子或分子时，该原子或分子就失去电子成为正离子(分子离子)：



分子离子继续受到电子的轰击，使一些化学键断裂，或引起重排以瞬间速度裂解成多种碎片离子(正离子)。

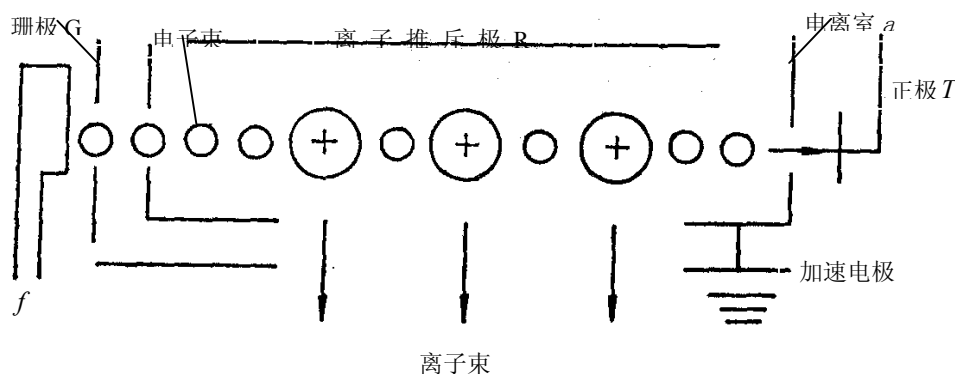


图 8-5 电子轰击离子源示意

$T$  为电子捕集极，在  $T$  (正极)和电离室(负极)之间施加适当电位(例如 45V)，使多余的电子被  $T$  收集。 $G$  为栅极，可用来控制进入电离室的电子流，也可在脉冲工作状态下切断和导通电子束。

在电离室(正极)和加速电极(负极)之间施加一个加速电压(800~8000V)，使电离室中的正离子得到加速而进入质量分析器。

$R$  为离子排斥极，在排斥极上施加正电压，于是正离子受到它的排斥作用而向前运动。

离子源的作用是将试样分子转化为正离子，并使正离子加速、聚焦为离子束，此离子束通过狭缝而进入质量分析器。

除上述电子轰击源外，还有场致电离源、化学电离源、激光电离源等等。

### 4. 质量分析

质量分析内主要为一电磁铁，自离子源发生的离子束在加速电极电场(800~8000V)的作用下，使质量  $m$  的正离子获得  $v$  的速度，以直线方向 ( $n$ ) 运动(图 8-6)，其动能为：

$$zU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (8-1)$$

式中  $z$  为离子电荷数， $U$  加速电压。显然，在一定的加速电压下，离子的运动速度与质量  $m$  有关。

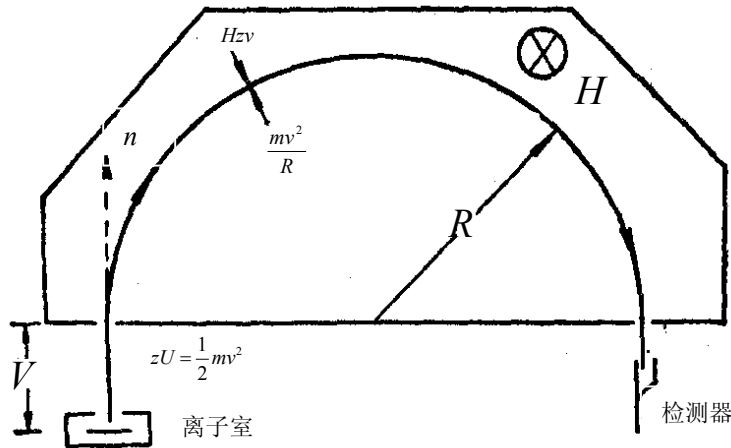


图 8-6 正离子在正交磁场中的运动

当具有一定动能的正离子进入垂直于离子速度方向的均匀磁场(质量分析器)时,正离子在磁场力(洛仑兹力)的作用下,将改变运动方向(磁场不能改变离子的运动速度)作圆周运动。设离子作圆周运动的轨道半径(近似为磁场曲率半径)为  $R$ , 则运动离心力  $\frac{mv^2}{R}$  必然和磁场力  $Hzev$  相等, 故

$$Hzev = \frac{mv^2}{R} \quad (8-2)$$

式中  $H$  为磁场强度。合并式(8-1)及(8-2), 可得

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (8-3)$$

式(8-3)称为质谱方程式, 是设计质谱仪器的主要依据。由此式可见, 离子在磁场内运动半径  $R$  与  $m/z$ 、 $H$ 、 $V$  有关。因此只有在一定的  $V$  及  $H$  的条件下, 某些具有一定质荷比的正离子才能以运动半径为  $R$  的轨道到达检测器。

若  $H$ 、 $R$  固定,  $m/z \propto 1/V$ , 只要连续改变加速电压(电压扫描); 或  $V$ 、 $R$  固定,  $m/z \propto H^2$ , 连续改变  $H$  (磁场扫描), 就可使具有不同  $m/z$  的离子依次到达检测器发生信号而得到质谱图(如图 8-1 所示)。

## 5. 离子检测器

质谱仪器中所用的检测器有下述三种检测方法:

(1) 直接电测法: 离子流直接为金属电极所接收(筒状或平板状金属电极检测器), 配合直流放大器或动态电容式静电放大器, 可检测约  $10^{-9} \sim 10^{-15} A$  电流, 时间常数为 1s 左右。由于时间常数较大, 它不适用于快速分析, 但测量的线性较好, 结构简单。

(2) 二次效应电测法: 使离子引起二次效应, 产生二次电子或光子, 然后用相应的倍增管和电学方法记录离子流。静电式电子倍增器是应用最广的倍增器, 其时间常数远小于 1s, 因而适用于快速分析。多数电子倍增器是非线性的, 因此在定量分析时要作相应的校正。

(3) 照相记录法: 多数应用于高频火花源质谱仪中, 以检测微量固体组分。控制曝光时间, 有利于提高灵敏度。

### 8.2.2 质谱仪的种类和技术指标

#### 8.2.2.1 质谱仪的种类

由质谱方程式(8-3)可知, 质谱分析从理论上可分为电压扫描和磁场扫描两大类, 从实际工作原理角度有可将质谱仪上分成磁质谱、四极质谱、离子阱质谱、飞行时间质谱、离子回旋傅里叶质谱等类型。先将上述各类质谱仪的性能特点介绍如下。

### 1. 磁质谱仪

磁质谱仪是利用扇形电场(E)和磁场(B)分析器, 将不同质谱的离子相互分离, 给出质谱图。上节介绍的单聚焦质谱仪就属于磁质谱仪。另外还有双聚焦质谱仪。磁质谱仪的主要特点是可实现很高的分辨率, 商品的双聚焦质谱仪分辨率可到5~10万, 是目前高分辨质谱分析的主要仪器, 对许多中小分子的化合物(分子量3000以下), 可以给出准确的分子质量, 离子质量及其元素组成与分子式、离子式等重要的结构信息。这类仪器体积庞大, 结构复杂, 价格贵, 使用及维护亦较困难, 因此主要供有机化学研究使用。

### 2. 四级质谱仪(quadropole mass spectrometer, QUAD-MS)

四级质谱仪的质量分析器是由四根棒状电极组成, 两对电极中间施加交变射频场, 在一定射频电压与射频频率下, 只允许一定质量的离子通过四级分析器而到达接收器, 这种分析器又称四级滤质器。四级质谱仪的突出优点是仪器结构简单, 体积小, 价格较便宜, 操作与维护容易, 因无磁铁作分析器, 所以无磁滞效应, 扫描响应速度快, 特别适合于与气相色谱GC的联用分析, 是GC/MS分析应用最多的仪器, 适合工厂质量控制等分析应用。缺点是分辨率比较低, 所检测的质量一般只在1000以内。

### 3. 离子阱质谱仪(quadropole ion storage, 又称 quistor)

离子阱质谱仪是在四极质谱后发展起来的, 样品的离子引入并储存在圆形电极和一组射频电极组成的离子盒中, 改变射频逐个拉出所有的离子。离子阱质谱仪可作成GC和LC的检测器, 并装配成体积小、价格低、高扫速的新一代台式GC/MC、LC/MS仪。

### 4. 飞行时间质谱(time-of flight MS, TOF-MS)

飞行时间质谱仪的原理与仪器结构非常简单, 只是把引入离子室的样品分子电离后, 将离子加速并通过一个空管无场区, 不同质量的离子具有不同的能量, 通过无场区的飞行时间长短不同, 可依次被收集检测出来。原先, 这种结构简单的质谱仪, 由于受飞行距离的限制, 分辨率很低, 只能用于低分子量气体的分析, 所以未得到推广和应用。近年来采用一些延长离子飞行距离的新离子光学系统, 如各种离子反射透镜, 可以随意改变飞行距离, 以及离子延迟引出技术等, 质量分辨率达到几千到一万, 使这种方法重新获得应用。新型飞行时间质谱仪的突出优点, 一是不存在聚焦狭缝, 因此灵敏度很高; 二是扫描速度快, 可达10 000张谱/s; 三是测定的质量范围仅取决于飞行时间, 可达到几十万质量数, 为近年来生命科学中生化大分子的研究, 提供了有效分析手段。

### 5. 离子回旋共振傅里叶质谱仪(ion cyclotron resonance forier transform spectrometer, ICR-FTMS)

由于傅里叶技术的发展, 新型的ICR-FTMS出现, 与此同期发展的FT-IR和超导FT-NMR, 开辟了现代有机结构傅里叶谱学分析的新时代。ICR-FTMS是一种具有超高分辨率和能测定大分子量的质谱仪器。仪器的核心部分是由超导磁体组成的强磁场, 和置于磁场中的离子盒组成。离子盒有三对互相垂直的平板电极, 第一对电极为发射一定射频的激发极, 使各种离子以特定的频率在离子盒内作共振回旋; 第二对电极为储存极, 它与磁场方向垂直, 电极板上加上一定的正电压, 可延长离子在室内的回旋滞留时间; 第三对是收集电极, 用于接受离子作检测电极。所以在FTMS仪器中, 离子的产生、储存、分析与检测都集中在一个离子盒中进行。

FTMS仪器因有超导磁体存在, 必须在液氮和液氦的温度下工作, 离子盒须在 $10^{-8}$ Pa的高真空系统下维持其正常工作, 对工作环境要求较高, 仪器的价格很高。

上述各种质谱仪都有自己的特点, 并适用于一定的应用范围, 不同的分析要求可选用不同类型的仪器。

## 8.2.2.2 质谱仪的主要技术指标

### 1. 分辨率

分辨率是指仪器对相邻两质谱峰的区分能力。相邻等高的两个峰, 其峰谷不大于峰的10%时,

就定义为可以区分（如图 8-7）。当两个峰的峰谷等于峰高的 10% 时，分辨本领只等于两峰质量的平均值与质量差的比值，即  $R = m / \Delta m$ 。分辨本领在 30 000 以上的称高分辨仪器，10 000 到 30 000 的称中分辨仪器。低分辨仪器的分辨本领几百到几千。

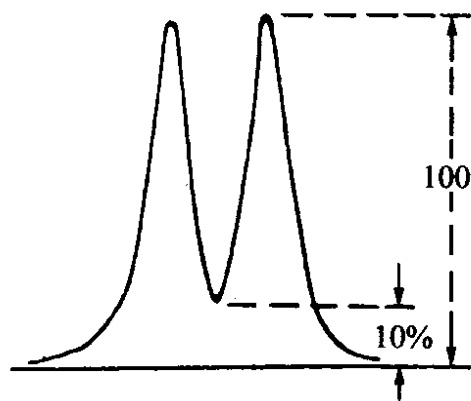


图 8-7 两峰部分重叠

## 2. 灵敏度与信噪比

灵敏度是表示仪器出峰(或信号)的强度与样品用量的关系。如果用的样品量少而出的峰强度大就说明灵敏度高。测定灵敏度的方法多种多样的，一般用的直接进样灵敏度的测定方法是：在固定分辨本领的情况下，直接进入微克量级的某种样品，看其分子离子峰的强度与噪声的比值，就是信/噪比值，用  $S/N$  表示。噪声指基线的强度。质谱仪的最高灵敏度可达  $fg$  级。

## 3 质量范围

质量范围是指仪器可以测定的最小到最大质量数。目前高分辨仪器可达到的质量数是 2 千至 1 万

多。但这些高值都是在降低加速电压的情况下得到的，所以一般应注意在仪器加速电压最高档时的质量范围。对磁式质谱仪，加速电压降低，质量范围可增大，但能量分散也增大，分辨本领会降低，灵敏度也下降。

## 4. 质量精度

利用质谱仪定性分析时，质量精度是一个很重要的性能指标。在低分辨质谱仪中，仪器的质量指示标尺精度不应低于  $\pm 0.4$  质量数。高分辨率质谱仪给出离子的精确质量，相对精度一般在  $1 \sim 10ppm$ 。计算方式如下：

$$\frac{m_1 - m_0}{m} (ppm)$$

式中， $m_1$  是实测质量； $m_0$  是质量真值； $m$  是  $m_0$  的质量数。

### 8.2.3 质谱图的表示和解释方法

在质谱图中每个质谱峰表示一种质荷比的离子，质谱峰的强度表示该种离子峰的多少，因此根据质谱峰出现的位置可以进行定性分析，根据质谱峰的强度可以进行定量分析。对于有机化合物质谱，根据质谱峰的质荷比和相对强度可以进行结构分析。图 8-8 一张空气的质谱图。

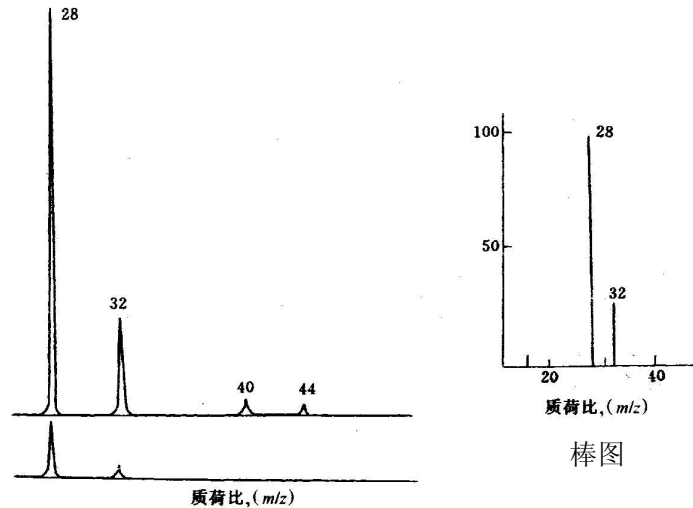


图 8-8 空气的质谱图

横坐标表示  $m/z$  (实际上就是磁场强度), 由于分子离子或碎片离子在大多数情况下只带一个正电荷, 所以通常  $m/z$  称为质量数, 例如  $-\text{CH}_3$  离子的质量数 ( $m/z$ ) 是 15, 对于低分辨率的仪器, 离子的质荷比在数值上就等于它的质量数。

质谱图的纵坐标表示离子强度, 在质谱中可以看到几个高低不同的峰, 纵坐标峰高代表了各种不同质荷比  $m/z$  的离子丰度-离子流强度。

离子流强度有两种不同的表示方法。

(1) 绝对强度

绝对强度是将所有离子峰的离子流强度相加作为总离子流, 用各离子峰的离子强度除以总离子流, 得出各离子流占总离子流的百分数(总离子流是 100%)。有两种表示绝对强度的方法:

20% $\Sigma$ : 表示离子流强度占总离子强度的 20%。

20% $\Sigma_{40}$ : 表示此离子流强度占总离子流的 20%, 而总离子流是从  $m/z=40$  以上算起,  $m/z=40$  以下的各离子流强度未计入总离子流内。

用绝对强度表示各种离子流强度的百分数之和应该等于 100%。

(2) 相对强度

是以质谱峰中最强峰作为 100%, 称为基峰 (该离子的丰度最大、最稳定), 然后用各种峰的离子流强度除以基峰的离子流强度, 所得的百分数就是相对强度。

表示方法: (以图 3 为例)

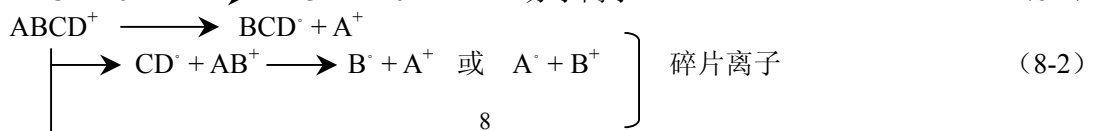
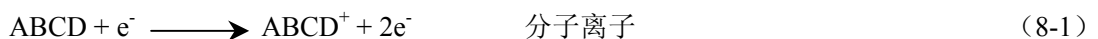
$m/z$	14	(4.0)	$m/z$	28	(100)	$m/z$	33	(0.02)
	16	(0.8)		29	(0.76)		34	(0.99)
	20	(0.8)		32	(23)		40	(2.0)
							44	(0.10)

括弧中的数字即峰的相对强度, 表示 100% 者是基峰,  $m/z=28$  是基峰  $\text{N}_2$  在空气中含量最高而且最稳定。  $m/z=32$  (23) 是  $\text{O}_2$ , 在空气中占 1/5,  $\text{N}_2$  占 4/5,  $\text{N}_2$  的峰高为 100%,  $\text{O}_2$  就占  $\text{N}_2$  的 23%。

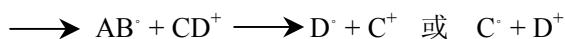
现在一般的质谱图都以相对强度表示, 并以棒图的形式画出来。

### 8.3 离子的类型

当气体或蒸气分子(原子)进入离子源(例如电子轰击离子源)时, 受到电子轰击而形成各种类型的离子。以 A、B、C、D 四种原子组成的有机化合物分子为例, 它在离子源中可能发生下列过程:



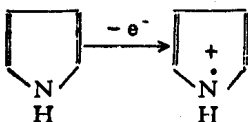
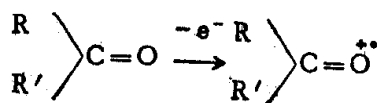




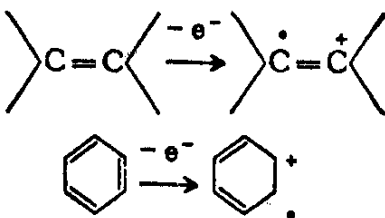
因而在所得的质谱图中可出现下述一些质谱峰。

(1) 分子离子峰：反应式(8-1)形成的离子 $ABCD^+$ 称为分子离子或母离子。因为多数分子易于失去一个电子而带一个正电荷，所以分子离子的质荷比值就是它的相对分子质量。

对于有机化合物，杂原子上未共用电子( $n$ 电子)最易失去，其次是 $\pi$ 电子，再其次是 $\sigma$ 电子。所以对于含有氧、氮、硫等杂原子的分子，首先是杂原子失去一个电子而形成分子离子，此时正电荷的位置处在杂原子上，例如



上式中氧或氮原子上的“+·”表示一对未共用电子对失去一个电子而形成的分子离子。对于含双键无杂原子的分子离子，正电荷位于双键的一个碳原子上：



(2) 同位素离子峰：分子离子峰并不是质荷比最大的峰，在它的右边常常还有 $M+1$ 和 $M+2$ 等小峰，这些峰是由于许多元素具有同位素的缘故，称为同位素峰。例如氢有 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ ，碳有 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ ，氧有 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 。由于各种元素的同位素在自然界中的丰度是一定的，它们的天然丰度如表8-2所示。因此同位素与分子离子峰的比值是一个常数。从表8-2可见，S、Cl、Br等元素的同位素丰度高，因此含S、Cl、Br的化合物的分子离子或碎片离子，其 $M+2$ 强度较大，所以根据 $M$ 和 $M+2$ 两个峰的强度比就可以判断化合物中是否含有这些元素。

通过查看分子离子峰的同位素峰组，由 $M+1$ 和 $M+2$ 的丰度，通过查表，确定未知化合物的组成式。例如， $\text{CH}_4$ 的 $M+1/M$ 为1.1%， $\text{C}_2\text{H}_6$ 的 $M+1/M$ 为2.2%。既然不同分子式的的比值 $M+1/M$ 为一常数，反过来，我们就可以从质谱的同位素峰知道该化合物的分子式。例如，甲苯的分子离子峰位于 $m/z=92$ 处，这是由 $^{12}\text{C}_7\text{H}_8$ 离子产生的 $M$ 峰，但在 $m/z=93$ 处也出现一个 $M+1$ 峰，它是由 $^{12}\text{C}_6\text{H}_8^{13}\text{C}$ 产生的峰，由于自然界中 $^{12}\text{C}$ 的百分含量为98.9%， $^{13}\text{C}$ 为1.1%，所以 $M+1$ 峰的强度是 $M$ 峰的 $7 \times 1.1\% = 7.7\%$ 。根据分子离子峰与同位素峰的相对丰度，可以测得精确的分子量，以及判断未知物的分子式。此外，各类有机物的分子离子进一步裂解成大小不同的离子碎片是有一定的规律，根据这些规律，我们还可以推测出有机物的结构。

(3) 碎片离子峰：产生分子离子只要十几电子伏特的能量，而电子轰击源常选用电子能量为50~80eV，因而除产生分子离子外，尚有足够能量致使化学键断裂，形成带正、负电荷和中性的碎片，所以在质谱图上可以出现许多碎片离子峰。碎片离子的形成和化学键的断裂与分子结构有关，利用碎片峰可协助阐明分子的结构。

(4) 重排离子峰：分子离子裂解为碎片离子时，有些碎片离子不是仅仅通过简单的键的断裂，

而是还通过分子内原子或基团的重排后裂分而形成的，这种特殊的碎片离子称为重排离子[式(8-3)]。

(5) 两价离子峰：分子受到电子袭击，可能失去两个电子而形成两价离子  $M^{2+}$ 。在有机化合物的质谱中， $M^{2+}$ 是杂环、芳环和高度不饱和化合物的特征，可供结构分析参考。

(6) 离子分子反应：在离子源压强较高的条件下，正离子可能与中性碎片进行碰撞而发生离子分子反应[式(8-4)]，形成大于原来分子的离子。但若离子源处于高真空时，此反应可忽略。

表 8-2 一些同位素的天然丰度和丰度比

同位素	天然丰度	丰度比 / %
$^1\text{H}$	99.985	$^2\text{H}/^1\text{H}$ 0.015
$^2\text{H}$	0.015	
$^{12}\text{C}$	98.893	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 1.11
$^{13}\text{C}$	1.107	
$^{14}\text{N}$	99.634	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 0.37
$^{15}\text{N}$	0.366	
$^{16}\text{O}$	99.759	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 0.04 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 0.20
$^{17}\text{O}$	0.037	
$^{18}\text{O}$	0.204	
$^{32}\text{S}$	95.0	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 0.8 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 4.4
$^{33}\text{S}$	0.76	
$^{34}\text{S}$	4.22	
$^{85}\text{Cl}$	75.77	$^{87}\text{Cl}/^{85}\text{Cl}$ 32.5
$^{87}\text{Cl}$	24.23	
$^{79}\text{Br}$	50.537	$^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ 97.9
$^{81}\text{Br}$	49.463	

(7) 亚稳离子峰：以上各种离子都是指稳定的离子。实际上，在电离、裂解或重排过程中所产生的离子，都有一部分处于亚稳态，这些亚稳离子同样被引出离子室。例如在离子源中生成质量为  $m_1$  的离子，当被引出离子源后，在离子源和质量分析器入口之间的无场区飞行漂移时，由于碰撞等原因很容易进一步分裂失去中性碎片而形成质量为  $m_2$  的离子，由于它的一部分动能被中性碎片夺走，这种  $m_2$  离子的动能要比在离子源直接产生的  $m_1$  小得多，所以前者在磁场中的偏转要比后者大得多，此时记录到的质荷比要比后者小，这种峰称亚稳离子峰。例如在十六烷的质谱图中可以发现好几个亚稳离子峰，其质荷比分别为 32.9, 29.5, 28.8, 25.7 和 21.7。

亚稳离子钝而小，一般要跨 2~5 个质量单位，其质荷比通常不是整数，故可利用这些特征加以区别。

以甲基异丁基甲酮为例说明形成上述各种离子的过程，甲基异丁基甲酮的质谱图如图 8-9 示。

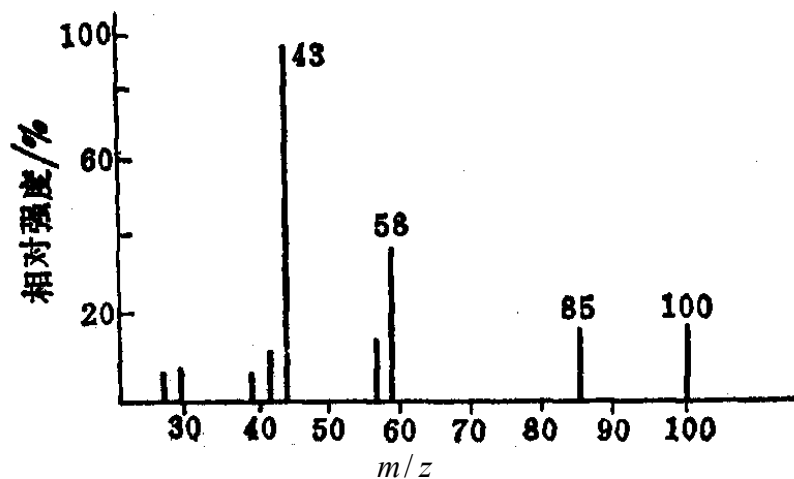
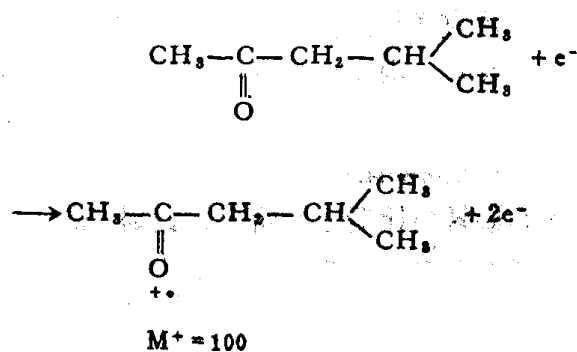
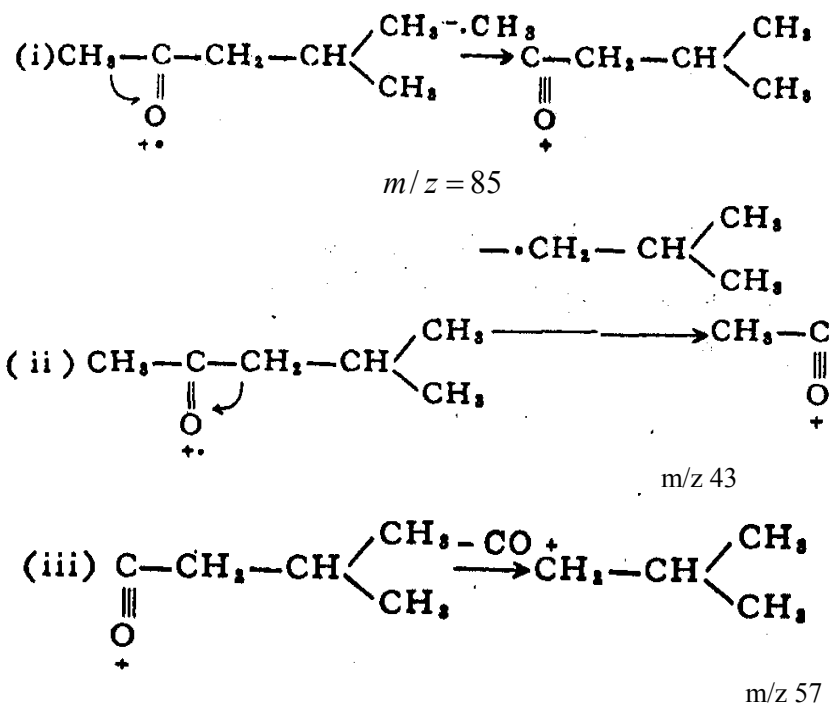


图 8-9 甲基异丁基甲酮的质谱图

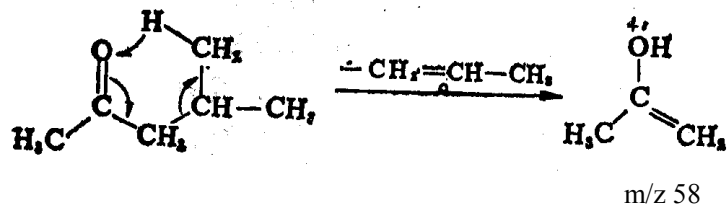
(1) 分子离子



(2) 碎片离子:



(3) 重排后裂解:



上述重排过程称为麦氏(McLafferty)重排,是重排反应的一种常见而重要的方式。产生麦氏重排的条件是,与化合物中C=X(如C=O)基团相连的键上需要有三个以上的碳原子,而且在 $\gamma$ 碳上要有H,即 $\gamma$ 氢。此 $\gamma$ 位的氢向缺电子的原子转移,然后引起一系列的一个电子的转移,并脱离一个中性分子。在酮、醛、链烯、酰胺、腈、酯、芳香族化合物、磷酸酯和亚硫酸酯等的质谱图上,都可找到由这种重排产生的离子峰。有时环氧化合物也会产生这种重排。

## 8.4 质谱定性分析及图谱解析

通过质谱图中分子离子峰和碎片离子峰的解析可提供许多有关分子结构的信息,因而定性能力强是质谱分析的重要特点。

### 8.4.1 相对分子质量的测定

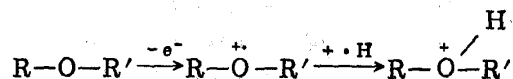
从分子离子峰可以准确地测定该物质的相对分子质量,这是质谱分析的独特优点,它比经典的相对分子质量测定方法(如冰点下降法,沸点上升法,渗透压力测定等)快而准确,且所需试样量少(一般0.1mg)。关键是分子离子峰的判断,因为在质谱中最高质荷比的离子峰不一定是分子离子峰,这是由于存在同位素和分子力反应[如式(8-4)所示]等原因,可能出现M+1或M+2峰;另一方面,若分子离子不稳定,有时甚至不出现分子离子峰。因此,在判断分子离子峰时可参考以下几个方面的规律和经验方法:

(1) 分子离子稳定性的一般规律:分子离子的稳定性与分子结构有关。碳数较多、碳链较长(也有例外)和有支链的分子,分裂几率较高,其分子离子的稳定性低;而具有 $\pi$ 键的芳香族化合物和共轭烯烃分子,分子离子稳定,分子离子峰大。分子离子稳定性的顺序为:芳香环>共轭烯烃>脂环化合物>直链的烷烃类>硫醇>酮>胺>酯>醚>分支较多的烷烃类>醇。

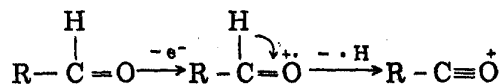
(2) 分子离子峰质量数的规律(氮规则):由C、H、O组成的有机化合物,分子离子峰的质量一定是偶数。而由C、H、O、N组成的化合物,含奇数个N,分子离子峰的质量是奇数,含偶数个N,分子离子峰的质量则是偶数。这一规律称为氮规则。凡不符合氮规则者,就不是分子离子峰。

(3) 分子离子峰与邻近峰的质量差是否合理。如有不合理的碎片峰,就不是分子离子峰。例如分子离子不可能裂解出两个以上的氢原子和小于一个甲基的基团,故分子离子峰的左面,不可能出现比分子离子的质量小3~14个质量单位的峰;若出现质量差15或18,这是由于裂解出 $-\text{CH}_3$ 或一分子水,因此这些质量差都是合理的。

(4) M+1峰:某些化合物(如醚、酯、胺、酰胺等)形成的分子离子不稳定,分子离子峰很小,甚至不出现;但M+1峰却相当大。这是由于分子离子在离子源中捕获一个H而形成的,例如,



(5) M-1峰:有些化合物没有分子离子峰,但M-1峰却较大,醛就是一个典型的例子,这是由于发生如下的裂解而形成的,



因此在判断分子离子峰时，应注意形成  $M + 1$  或  $M - 1$  峰的可能性。

(6) 降低电子轰击源的能量，观察质谱峰的变化：在不能确定分子离子峰时，可以逐渐降低电子流的能量；使分子离子的裂解减少。这时所有碎片离子峰的强度都会减小，但分子离子峰的相对强度会增加。仔细观察质荷比最大的峰是否在所有的峰中最后消失。最后消失的峰即为分子离子峰。

如前所述，有机化合物的质谱分析，最常应用电子轰击源作离子源，但在应用这种离子源时，有的化合物仅出现很弱的，有时甚至不出现分子离子峰，这样就使质谱失去一个很重要的作用。为了得到分子离子峰，可以改用其它一些离子源，如场致电离源、化学电离源等。

场致电离源如图 8-10 所示。在相距很近 ( $d < 1\text{mm}$ ) 的阳极和阴极之间，施加  $7000 \sim 10000\text{V}$  的稳定直流电压，在阳极的尖端 (曲率半径  $r = 2.5\mu\text{m}$ ) 附近产生  $10^7 \sim 10^8\text{Vde}$  的强电场，依靠这个电场把尖端附近纳米处的分子中的电子拉出来，使之形成正离子，然后通过一系列静电透镜聚集成一束，并加速到质量分析器中去。图 8-11 是 3, 3-二甲基戊烷的质谱图。在场致电离的质谱图上，分子离子峰很清楚，碎片峰则较弱，这对相对分子质量测定是很有利的，但缺乏分子结构信息。为了弥补这个缺点，可以使用复合离子源，例如电子轰击-场致电离复合源，电子轰击-化学电离复合源等。

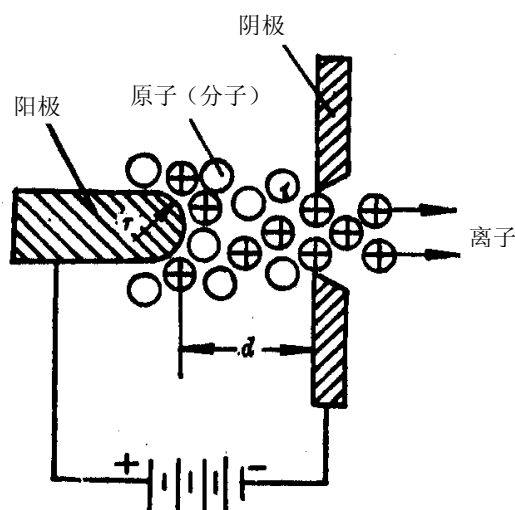


图 8-10 场致电离示意图

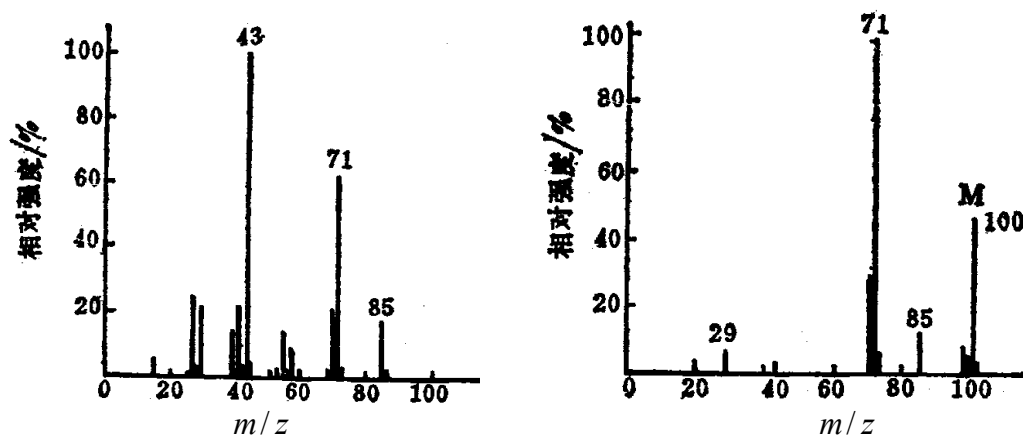


图 8-11 3, 3-二甲基戊烷的质谱图

## 8.4.2 分子式的确定

各元素具有一定的同位素天然丰度，因此不同的分子式，其  $(M+1)/M$  和  $(M+2)/M$  的百分比都将不同。若以质谱法测定分子离子峰及其分子离子的同位素峰 ( $M+1$ ,  $M+2$ ) 的相对强度，就能根据  $(M+1)/M$  和  $(M+2)/M$  的百分比确定分子式。为此，J. H. Beynon 等计算了含碳、氢、氧的各种组合的质量和同位素丰度比。

例如，某化合物，根据其质谱图，已知其相对分子质量为 150，由质谱测定， $m/z$  150、151 和 152 的强度比为  $M(150)=100\%$ ， $M+1(151)=9.9\%$ ， $M+2(152)=0.9\%$ ，试确定此化合物的分子式。

从  $(M+2)/M=0.9\%$  可见，该化合物不含 S, Br 或 Cl。在 Beynon 的表中相对分子质量为 150 的分子式共 29 个，其中  $(M+2)/M$  的百分比为 9~11 的分子式有如下 7 个：

分子式	M+1	M+2
(1) $C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
(2) $C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
(3) $C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
(4) $C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
(5) $C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
(6) $C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
(7) $C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

此化合物的相对分子质量是偶数，根据前述氮规则，可以排除上列第 2、4、6 三个式子，剩下四个分子式中， $M+1$  与 9.9% 最接近的是第 5 式 ( $C_9H_{10}O_2$ )，这个式子的  $M+2$  也与 0.9 很接近，因此分子式应为  $C_9H_{10}O_2$ 。

## 8.4.3 根据裂解模型检定化合物和确定结构

各种化合物在一定能量的离子源中是按照一定的规律进行裂解而形成各种碎片离子的，因而所得到的质谱图也呈现一定的规律。所以根据裂解后形成各种离子峰就可以检定物质的组成及结构。同时应注意，同一种化合物在不同的质谱仪中就可能得到不同的质谱图。

例如有一未知物，经初步鉴定是一种酮，它的质谱图如图 8-12 所示，图中分子离子质荷比为 100。因而这个化合物的相对分子质量  $M$  为 100。质荷比为 85 的碎片离子可认为是由分子断裂  $-CH_3$  (质量 15) 碎片后形成的。质荷比为 57 的碎片离子则可以认为是再断裂 CO (质量 28) 碎片后形成的。质荷比为 57 的碎片离子峰丰度很高，是标准峰，表示这个碎片离子很稳定，也表示这个碎片和分子的其余部分是比较容易断裂的。这个碎片离子很可能是  $C(CH_3)_3$ 。

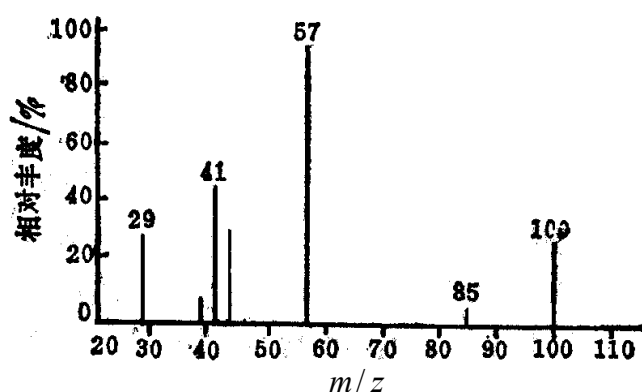


图 8-12 一未知物的质谱图

于是这个断裂过程可以表示如下：



而且实用上也没有这个必要。对于石油化工生产，只要提供烷烃、芳烃等各个族的定量数据就足够了。然而这样做也不是简单的。为了解决这个问题，质谱分析是最成熟和可靠的方法。

例如，轻柴油（馏分 160~360°C）十一个族组就可利用质谱分析来测定。测定时先用气相色谱法将烷烃和芳烃分离，然后以质谱法进行分析（气相色谱-质谱联用）。对于烷烃部分，需要解七元一次联立方程组，对于芳烃部分，需解十元一次联立方程组。

## 8.6 气相色谱-质谱联用技术

质谱法具有灵敏度高、定性能力强等特点，但进样要纯，才能发挥其特长，另一方面，进行定量分析又较复杂；气相色谱法则具有分离效率高、定量分析简便的特点，但定性能力却较差。因此这两种方法若能联用，可以相互取长补短，其优点是：

- (1) 气相色谱仪是质谱法的理想的“进样器”，试样经色谱分离后以纯物质形式进入质谱仪，就可充分发挥质谱法的特长。
- (2) 质谱仪是气相色谱法的理想的“检测器”，色谱法所用的检测器如氢焰电离检测器、热导池检测器、电子捕获检测器等都有局限性，而质谱仪能检出几乎全部化合物，灵敏度又很高。

所以，色谱-质谱联用技术既发挥了色谱法的分离能力，又发挥了质谱法的高鉴别能力。这种技术适用于作多组分混合物中未知组分的定性鉴定；可以判断化合物的分子结构；可以准确地测定未知组分的相对分子质量；可以修正色谱分析的错误判断；可以鉴定出部分分离或未分离开的色谱峰等等，因此日益受到重视，现今的质谱仪器几乎都配有进行联用的气相色谱仪。

图 8-13 是一种色谱-质谱联用仪器的示意图。由色谱柱分离后的组分经分子分离器进入电离室，并在此被电子轰击而产生相应的正离子，其中部分被引入离子检测器，所得讯号称为质谱总离子流。总离子流随时间的变化曲线就是相应的色谱流出曲线。另一部分正离子则引入质量分析器中进行质量分离并得到与色谱图相对应的各个流出部分的质谱图。

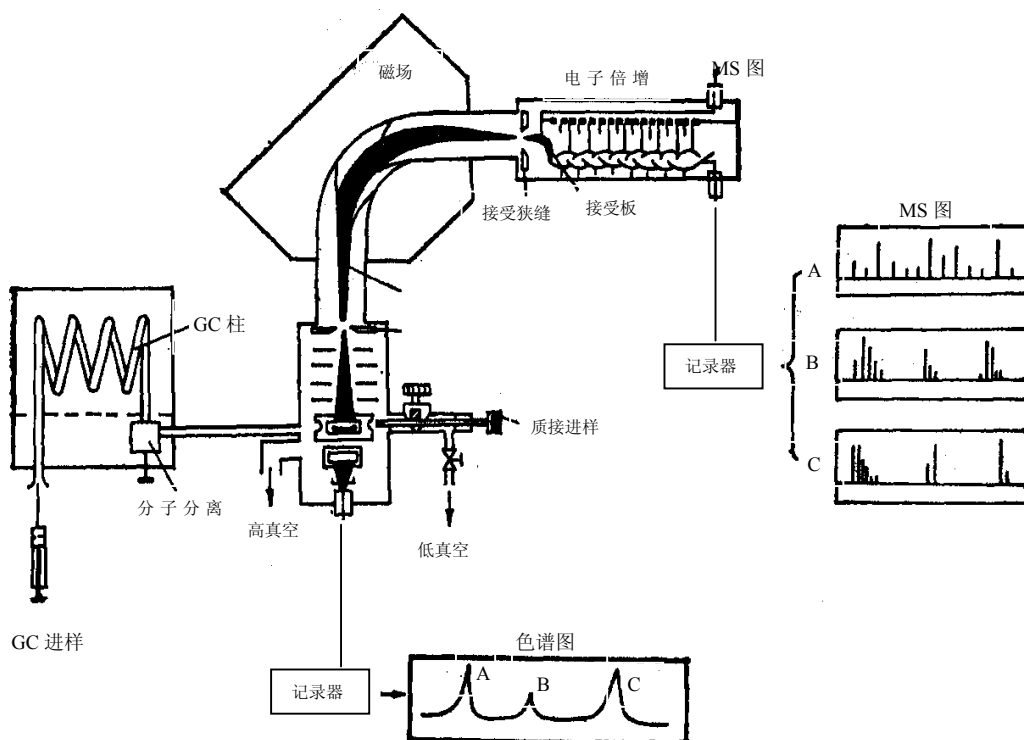


图 8-13 气相色谱-质谱联用示意图

## 8.7 质谱分析材料研究中的应用



质谱分析的主要应用之一是未知物的结构鉴定，它能提供未知物的相对分子质量、元素组成及其他有关结构信息。在测定一个未知物结构之前，首先必须检验该物质的纯度否含有其他杂质。这可根据样品为固体或液体，然后测熔点或沸点，折光率和旋光度来判别。如不纯，则需通过重结晶、分馏、薄层层析、纸层析、柱层析或制备型的气相与液相色谱等方法加以分离，提纯。然后才能用质谱等方法（GC/MS 除外）测定相对分子质量，确定分子式，根据质谱的碎裂机制和其他波谱如红外光谱、核磁共振谱、紫外可见光谱等提供结构信息来推断分子结构。

前述章节我们已经讨论过如何采用质谱方法测定相对分子质量。在以下的内容中我们通过举例来阐述质谱分析在材料研究中的应用。

## 8.7.1 质谱分析在材料反应单体和助剂分析中的应用

### 8.7.1.1 合成材料的单体、中间体以及添加剂的分析

利用材料中未反应的单体、中间体以及添加助剂在高真空和加温的质谱电离室中会有部分程度的挥发的性质，可将它们从材料分离出来，并直接得到不同低分子量化合物的质谱图。

**例 1** 为确定某一未知物的结构，只得到如下一张质谱图，试确定该化合物的结构。

解析过程如下：

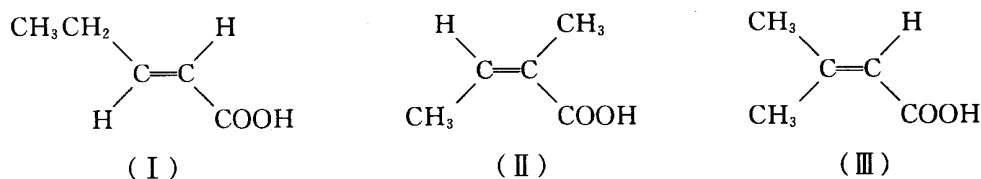
- 1) 未知物分子的分子离子峰应为  $m/z$  100，从分子离子断下来的最小碎片离子的质量数为 15。
- 2) 由于  $M+2$  峰很弱，所以化合物中没有 Cl、Br、S 等元素存在。
- 3)  $M$ 、 $M+1$  和  $M+2$  峰的相对强度无法精确测量，因此，除了估计未知物的分子不含氮或含偶数个氮原子以外，无法按通常的方法确定分子式。
- 4) 由于质谱图中大部分离子的质量数为奇数，联系相对分子质量为偶数这一事实，估计该未知物分子不含氮原子。如果确是这样，则  $m/z$  82 和 54 的 2 个碎片离子是奇电子碎片离子，并且后者只能是  $[C_3H_2O]$  或  $[C_4H_6]$ 。
- 5) 前 5 个从分子离子断下的较大碎片，它们的质量分别是 15、17、18、45 和 46，如果未知物分子不含氮，则前 3 个碎片为  $CH_3$ 、 $HO$  和  $H_2O$ 。质量 45 的碎片为 17 和 28 组成，几乎可以肯定是  $HO+CO$ ，即未知物含有羧基。

6) 低质量的碎片离子有  $m/z$  29、39、41、54 和 55，因为未知物不含氮，故  $m/z$  39 的碎片离子必定是  $C_3H_3^+$ ，并且  $m/z$  41 的碎片离子很可能是  $C_3H_5^+$ 。

综上所述，未知物分子含有 1 个羧基和 1 个甲基，而分子的其余部分（质量数为  $100-45-15=40$ ）只能是  $C_2O$  或  $C_3H_4$ 。显然，后者可能性更大。这样，未知物的分子式可推测为  $C_5H_8O_2$ 。

7) 该未知物的不饱和度为  $\frac{2 \times 5 + 2 - 8}{2} = 2$ ，除了一个羧基外，还应有一个双键。

结合其他的化学知识推测，未知物很可能是  $\alpha, \beta$ -不饱和酸，它的可能结构为：



因为质谱中没有  $[M-29]^+$  峰，因而可以否定 (I) 式，而认为未知物的结构可能是 (II) 式或 (III) 式。实际上只需再做一个核磁共振谱就可确定其具体结构。

**例 2** 图 8-14 为某进口阻燃原料的 EI-MS 的程序升温的总离子流图，从中可获悉有四种不同组分。由谱库检索和质谱碎裂机理分析鉴定它们分别是：抗氧化剂（2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚），润滑剂（软、硬脂肪酸）以及阻燃剂（十溴联苯醚）。图 8-15 为十溴联苯醚的分子离子簇峰，其同位素丰度恰好证明其含有 10 个溴原子的存在。

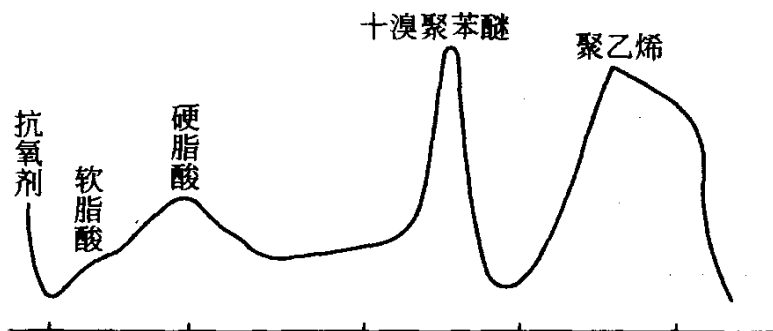


图 8-14 程序升温控制坩埚温度总离子流

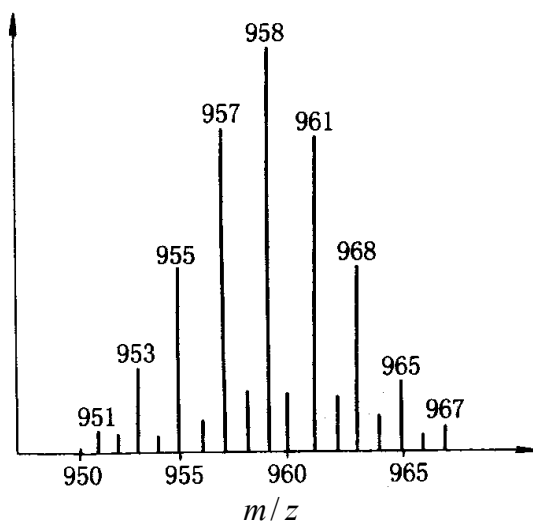


图 8-15 十溴联苯醚分子离子的同位素分布

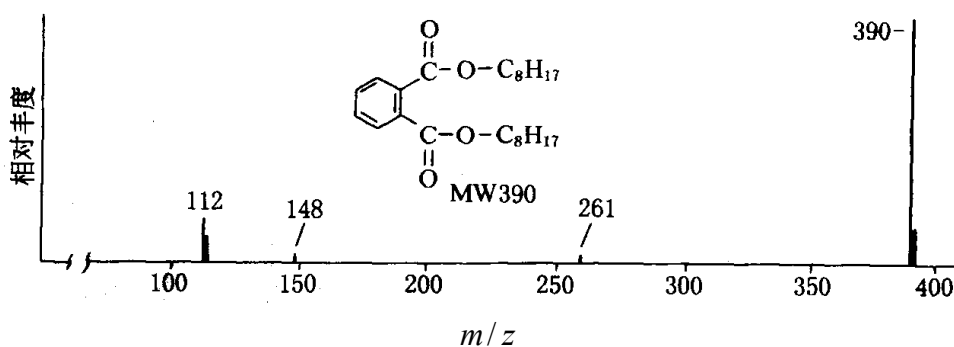
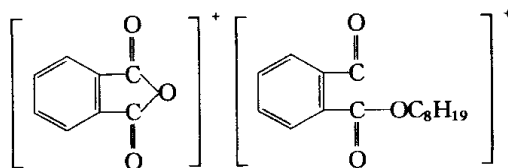


图 8-16 邻苯二甲酸二辛酯的 FD-MS 谱图

图 8-16 为高分子材料中邻苯二甲酸二辛酯增塑剂的 FD-MS 质谱图。图中  $m/z$  390 为第一强峰，而  $m/z$  261 与其 148 碎片峰可归结为以下两种离子：



谱图中  $m/z$  112 可能是  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  的碎片峰。通过 FD-MS 谱不仅显示出添加剂主体的峰，而且又显

示出材料中的杂质。

### 8.7.1.2 聚合物结构的表征

近年来, 质谱技术应用于高分子材料的分析引起人们广泛的重视。直接 EI 质谱法不仅能鉴定聚合物的结构、人工合成聚合物中微量单体的组成以及低分子量的齐聚物, 而且也可以作为聚合物初级热解机理研究的有力工具。此外, 对于一些难熔、难溶的高分子的结构表征, 裂解质谱 (DYMS) 提供其结构信息惟一而有效的方法。随着质谱技术的发展, 各种解吸技术也用于获得高分子的质谱。例如: 场解吸质谱 (FD-MS)、场吸附化学电离质谱 (DCIMS) 以及激光解析质谱 (LD-MS)。这些技术可获得高质量数的分子离子或准分子离子碎片, 并且谱图简单, 特别适用于聚合物和生物大分子的结构分析。而静态二次离子质谱 (SSIMS) 和 20 世纪 80 年代发展起来的快原子质谱 (FABMS) 对高分子的表面分析特别有用。

#### 1. 低聚物的分析

高分子材料中常含有少量低聚物, 低聚物的分子量较低, 通常采用 FD-MS 或 EI-MS 方法来分析, 同时还可以推测其合成路线。

图 8-17 (a) 和 (b) 分别为商品 PET (聚对苯二甲酸乙二酯) 中低聚物的 EI-MS 和 FD-MS。通过比较发现在 FD-MS 谱图上, 出现  $m/z$  576 的峰, 而在 EI-MS 谱图上却仅显示  $m/z$  532、445 以及 219 等峰。 $m/z$  576 与  $m/z$  532 相差 44, 相应为  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  基团。说明 FD-MS 谱图上主要的低聚物为聚对苯二甲酸乙二酯的三聚体。

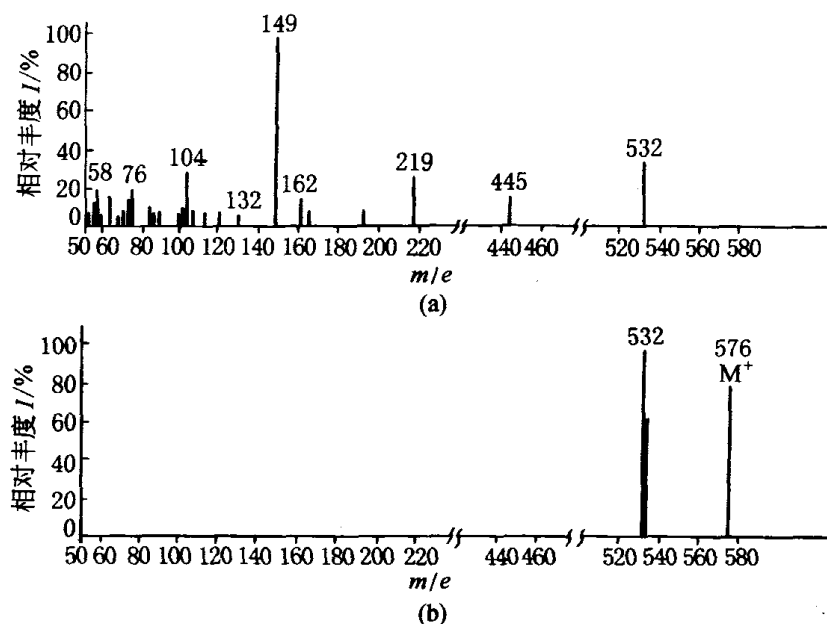


图 8-17 聚对苯二甲酸乙二酯中低聚体的 MS 图  
(a) EI-MS 图 (70eV, 100°C); (b) FD-MS 图 (12mA)

#### 2. 聚合物结构的鉴定

直接 EI-MS 是实验中常见的质谱方法。在聚合物的最终热解产物 EI-MS 图中, 热解形成的分子离子峰往往与碎片离子峰混在一起, 不易解释, 但若采用 70eV 的 EI 谱与降低能量的 13~18eV 时的 EI 谱结合起来, 对于聚合物的结构分析特别有利。

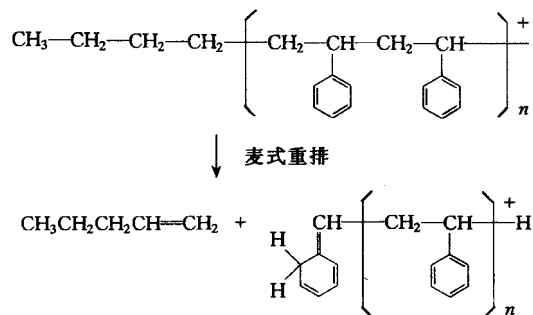
例 1 表 8-3 是聚苯乙烯 600 的 EI-MS 谱中的主要离子峰的数据

表 8-3 聚苯乙烯 600 的 EI-MS 谱中的主要离子峰的  $m/z$

系列	$m/z$
系列 A	162, 266, 370, 474, 578, 682, 786, 890, 994
系列 B	92, 796, 300, 404, 508, 612

从表 8-3 的两个主要系列数据中可以看出系列 A 和系列 B 相邻二离子质量相差 104，即为苯乙烯的结构式。重复单元的质量数为 104，而 A 系列与 B 系列每对相关峰之间相差 70 质量单位，表明一个戊烯基的丢失。

系列 A 的各峰可以认为是一个含有  $n$  个苯乙烯与一个丁烷的加成系列，即  $(n \times 104) + 58$ 。而 B 系列的峰的形成是麦式重排的结果。见下图所示：



B 系列峰形成机理示意图

**例 2** 某种聚氨酯的热解 EI 质谱如图 8-18 所示。从图中可知：该质谱为亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MID) 和 1, 4-丁二醇的质谱之和。基峰  $m/z$  250 为 MID 的分子离子峰，而  $m/z$  221 及 206 则是它的碎片峰。丁二醇的分子离子峰未出现，但有典型的碎片峰  $m/z$  42, 71。由此可推断，解聚是该聚合物唯一的热解反应。反应结果生成了丁二醇和二异氰酸酯，如下式所示：

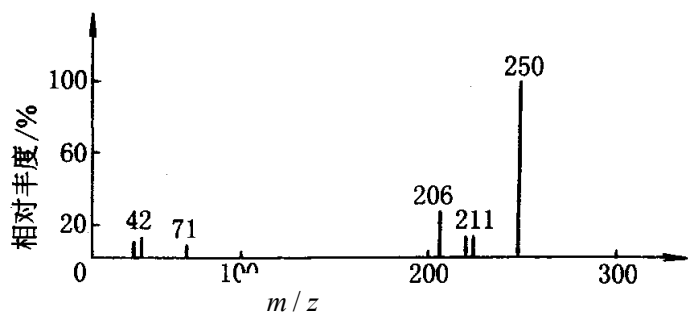
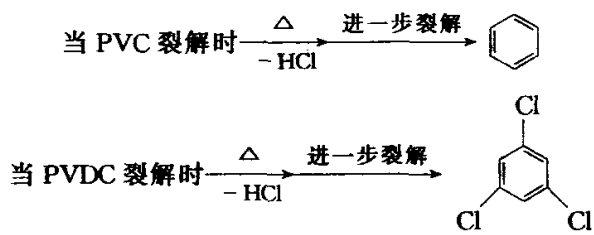


图 8-18 某种聚氨酯的热解 EI 质谱

例 2 说明，直接热解质谱可应用于聚合物的初级热解机理的研究，例如可以对许多聚合物，如聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚氨酯、聚醚等进行直接热解质谱的研究。它一般能准确无误的给出聚合物初级热解产物的信息，从而得到聚合物初级热解反应的机理。研究结果表明：热分解并不是随机进行的，而是有选择性的特征反应。

例 3 一般认为，氯乙烯 (PVC) 和偏氯乙烯 (PVDC) 的均聚物的裂解有如下规律：



如用 A 表示 PVC 一个单体单元, 用 B 表示的 PVDC 一个单体单元, 则 VC-VDC 共聚物的裂解产物如下:

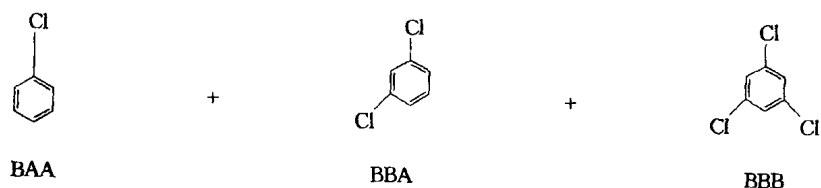


图 8-19 为氯乙烯 (PVC) 与偏氯乙烯 (PVDC) 共聚物的 PY-GC-MS 谱图。由图 8-18 可直接观察到 BAA, BBA 以及 BBB 共聚离子的碎片峰。

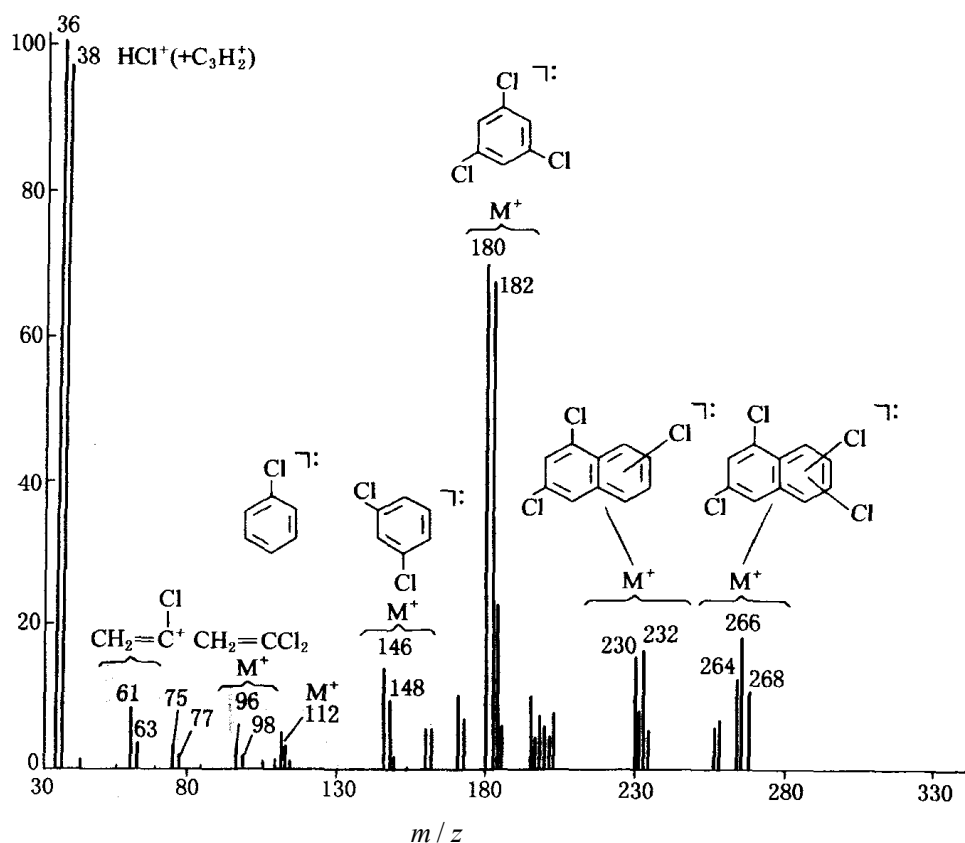


图 8-19 氯乙烯与偏氯乙烯共聚物的 EI-MS 谱图  
(用质谱仪的电子冲击源, 试样加热到 245°C, 进入热裂解)

聚合物的热裂解-质谱和裂解-色谱-质谱是研究聚合物结构和性能关系的有效方法之一。大多数交联的热固性树脂和橡胶以及一些耐高温又具有高强度和高模量的高分子材料都难以溶解或熔融, 这给结构鉴定带来一定的困难。但运用 PY-MS 或 PY-GC/MS 可以很方便地将试样裂解再进行分析。它不仅给出不同高聚物各自结构特征的热裂解产物, 而且还可以揭示不同单体链节的序列排布、确认共聚物的结构、辨别低聚物的分子量和分子量分布情况, 区分高分子的异构体、以及探讨复杂大分子热分解的机理。

### 8.7.3 质谱学在无机材料分析中的应用

辉光放电质谱 (GDMS) 和火花源质谱 (SSMS) 是进行无机高纯固体材料直接和全面分析的主要分析技术。用电子轰击法使样品表面产生二次离子进行表面质谱分析,

**例 1** 固态样品中微量杂质的元素分析。表 8-4 为  $Y_2O_3$  粉末样品中杂质的测定结果。将  $Y_2O_3$  粉末样品与辅助导电石墨粉经过 30~40min 研磨, 充分均匀混合, 其质量比为 3:1。可准确测量出  $Y_2O_3$  粉末中各种稀有元素的质量分布。

表 8-4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末样品中杂质的测定结果

杂质	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量 /10 <sup>-6</sup>	1.28	0.62	0.12	0.92	0.29	0.05	0.68
杂质	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
含量 /10 <sup>-6</sup>	0.22	0.41	0.72	0.13	0.32	0.48	

上述数据是从火花源质谱 (SSMS) 测得的。

**例 2** 用电子轰击法使样品表面产生二次离子进行质谱分析, 例如: 用 SIMS 分析铝蒸发膜中杂质的分布, 如图 8-19 所示。

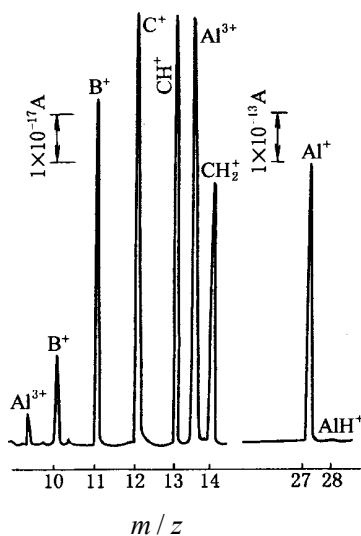


图 8-20 铝蒸发膜的质谱

图 8-21 为硅基表面污染层的 SIMS 的质谱。此外, 硅片上氧化铝中铝和硅的纵深分析, 砷化镓单晶中扩散铜的纵深分布都可用 SIMS 方法来进行离子图像的立体分析。石英玻璃中元素的深度分布和花岗岩的微区定量分析也可参照此法。

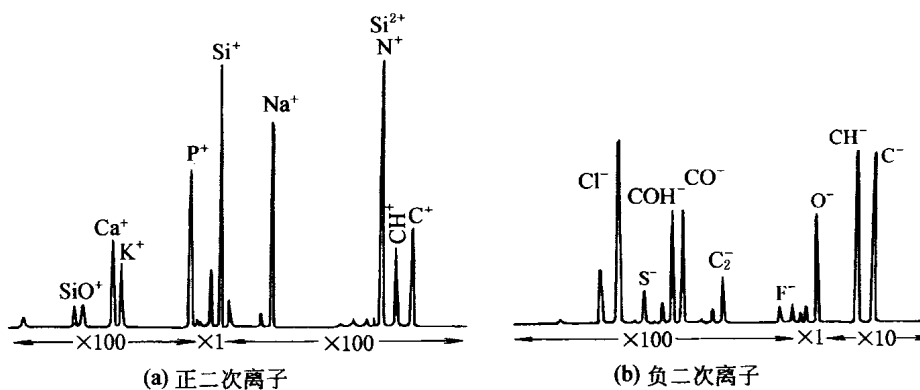


图 8-21 硅基片表面污染层的质谱 (真空度:  $2.66 \times 10^{-9}$  Pa)

#### 8.7.4 质谱分析新进展

质谱分析是一种灵敏度很高的分析技术, 它可以确定化合物的相对分子质量, 分子式甚至结构式, 因而得到广泛应用。但在过去的绝大部分工作只限于小分子, 对生物大分子和油机聚合物则缺乏必要的电离手段和检测仪器。近年来, 随着一些质谱新技术的发展, 如电喷雾电离 (electrospray ionization, 简称 ESI) 和基质辅助激光解吸电离 (matrix assisted laser desorption ionization, 简称 MALDI), 它们解决了极性大、热不稳定的蛋白质、多肽、核酸和多糖等生物大分子化合物的离子

化和相对分子质量测定问题，成为质谱技术中发展最快和最活跃的一个领域。

电喷雾/质谱是质谱过去 25 年发展中最大突破之一，目前已受到国际化学界及生物化学界普遍关注。电喷雾是一项产生大量多电荷离子的电离技术，它主要是通过少量样品与几个质子形成加合物而产生多电荷离子，这些多电荷离子的质/荷比落在普通仪器的质量范围之内，使得一台价格平廉的四极质谱即可测定相对分子质量近 10 万的蛋白质相对分子质量，其测量精度之高，以至误差往往在一原子量单位范围之内。可以用任何一对离子计算电荷状态和相对分子质量，其他的离子均可确证电荷状态，并单独计算出相对分子质量。例如有一对离子  $m_1 = \frac{M + n_1 H}{n_1}$ ， $m_2 = \frac{M + n_2 H}{n_2}$ ，

$$n_2 = n_1 + 1, \text{ 那么, } n_2 = \frac{m_1 - 1}{m_1 - m_2}, M = n_2(m_2 - 1)。$$

若将公式中的符号作相应的改变，同样的方法也可以应用于负离子质谱，因为此时离子通常是失去质子而产生的。

由于多电荷离子的大量形成，电喷雾提供了一种比普通分析器质量范围宽得多的相对于质量测定方法。这一技术可在样品流速较宽的范围内产生稳定的离子流，因此可用于各联机分离技术。

飞行时间质谱 (TOF) 不是一种新技术，早在 1955 年，Wiley 和 McLaren 已设计了一台飞行时间质谱仪。但过去的绝大部分工作都是分析研究小分子。直到 1988 年，Hillenkamp 教授他的同事用固体作基质引入基质辅助激光解吸电离 (MALDI) 技术以后，基质辅助激光解吸离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 在分析生物大分子和有机聚合物方面才取得了重大进展。MALDI-TOF-MS 具有准确、灵敏、快速和简便等特点，而且其测量的质量范围从理论讲是无限的，所以近几年得到蓬勃发展，成为质谱分析技术中最热门的一个领域。

大气压电离质谱 (API-MS) 是一种快速而灵敏的技术。样品在常压下电离，不需要真空，减少了许多设备，方便使用。它可以在常压下操作、易于与液相色谱和毛细管电泳联用，因而近年来获得了迅速发展。大气压电离又可分为电喷雾电离 (ESI) 和常压化学电离 (APCI) 两种。电喷雾电离有利于分析生物大分子及其他分子量大的化合物，而常压式电离更适用于分析极性小的化合物。

ESI-MS 是一种“软”电离技术，通常很少或没有碎片，谱图只有准分子离子，易于解释，适用于高分子、生物分子的结构研究。

串联质谱 (MS-MS) 是由多个磁或静电分析器或三组四极滤质器构成，因此可以将两台质谱仪串联起来代替 GC-MS 或 LC-MS。第一台质谱仪类似于 GC 或 LC 的作用，用于分离复杂样品中各组分的分子离子，而第二台 MS 主要产生这些分子离子的碎片质谱。所以 MS-MS 又称为母离子串联质谱。第一台质谱仪用于扫描，而第二台质谱仪设立在指定的子离子处进行监测。一般来说，MS-MS、GC-MS 和 LC-MS 主要应用于生物大分子的结构测定、复杂有机混合物的分析以及对环境污染和农药监测。