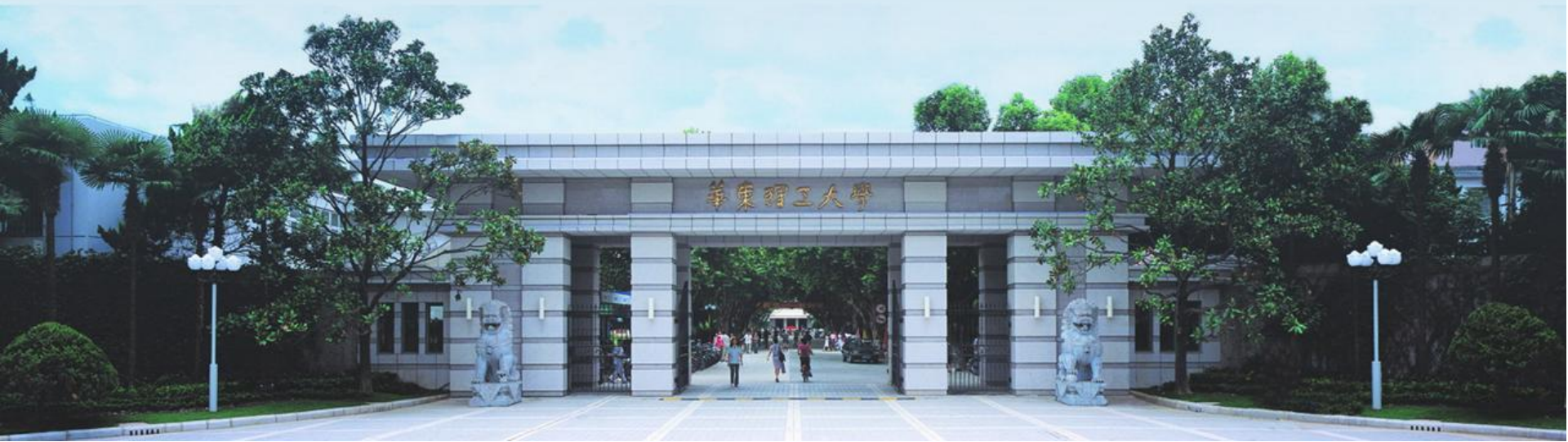


质谱分析 (MS)



1. 概述
2. 基本原理及表示方法
3. 质谱仪的结构及分类
4. 离子的类型
5. 质谱定性分析及图谱解析
6. 质谱分析在材料研究中的应用

概述

◆ 质谱分析(Mass Spectrum, MS)定义:

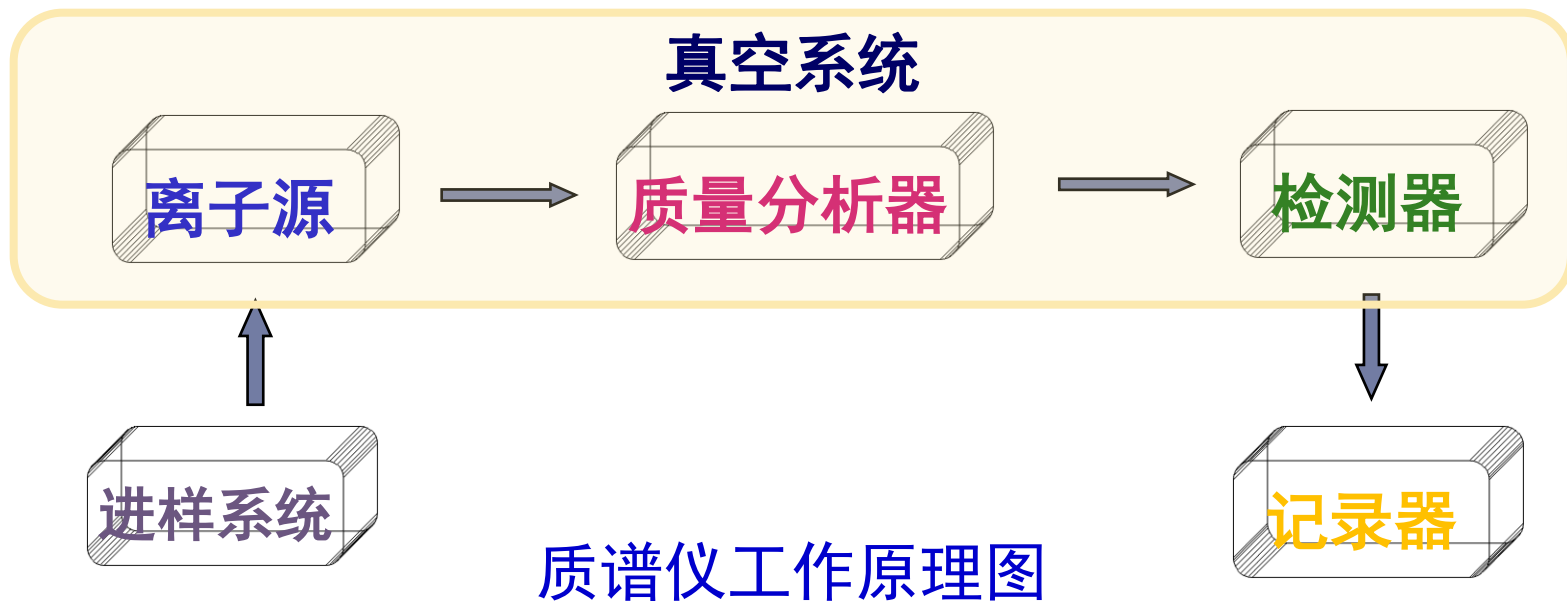
通过对被测样品离子**质荷比**的测定来进行成分和结构分析的一种方法。

被分析的样品首先要离子化，然后利用离子在电场或磁场的运动性质，把离子按质荷比 (m/z) 分开并按质荷比大小排列成谱图形式，根据质谱图和相关信息，可以确定样品的**成分**、**结构**和**分子量**等定性定量结果。

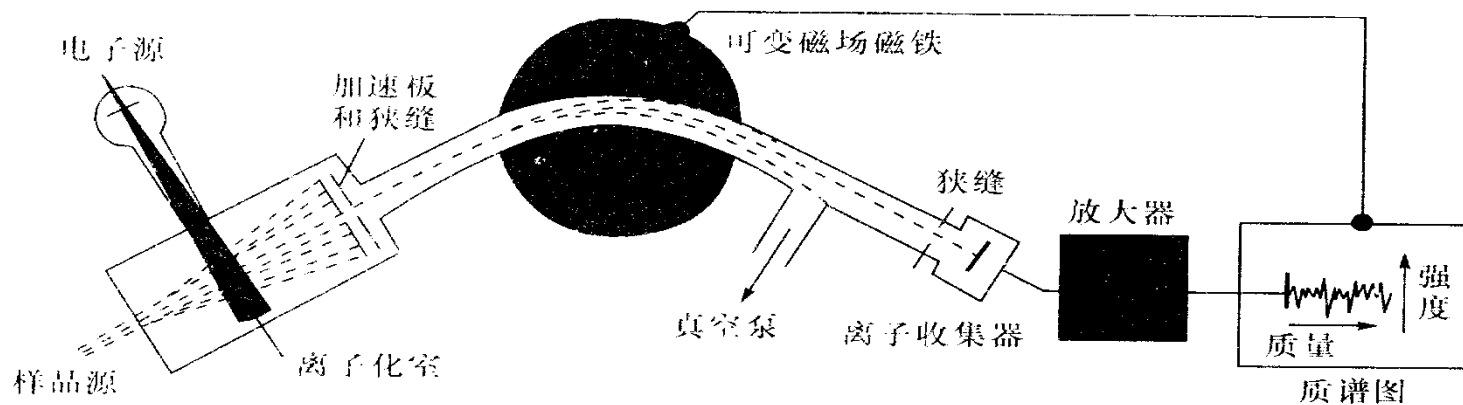
◆ 质谱分析的优点:

- ✓ 灵敏度高 (10^{-7} - 10^{-12} g) ;
- ✓ 唯一可以确定分子式的方法;
- ✓ 甚至可以判断元素的组成。

质谱仪的工作原理



质谱仪工作原理图



质谱仪的工作原理

原理过程：

气化（高真空）： $M(g, l, \text{或} s) \rightarrow M(g)$

电离（离子源轰击）： $M(g) \rightarrow M^{+\cdot}$
或 $M^{+\cdot} \rightarrow F_1^+, F_2^+, \dots$

加速（电场）： $zeU = mv^2/2$ (1)

式中： m 为离子质量， v 为离子运动速度， z 为离子电荷数， e 为电子电荷量， U 为加速电压。

磁质量分析器： $Hzev = mv^2/R$ (2)

$$m/z = H^2 R^2 e / 2U$$

式中： R 为离子回旋半径， H 为磁场强度

各离子依次按质荷比值大小顺序达到收集器（产生信号）→放大器放大→记录仪→质谱图

质谱仪的结构

✓ **真空系统：** 离子源 $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ，质量分析器 10^{-6}Pa

✓ **进样系统：**

进样方式：气体扩散、直接进样、气相色谱

✓ **离子源**

✓ **质量分析器**

✓ **离子检测器**

离子源

电子轰击源 (EI)： 电子能量50~80eV，应用最为广泛的离子源，适合大多数有机化合物分析，不易获得分子离子峰。

化学电离源 (CI)： 反应气体（甲烷、异丁烷、氨等）为离子化试剂，准分子离子峰强度高，适用于大多有机化合物。

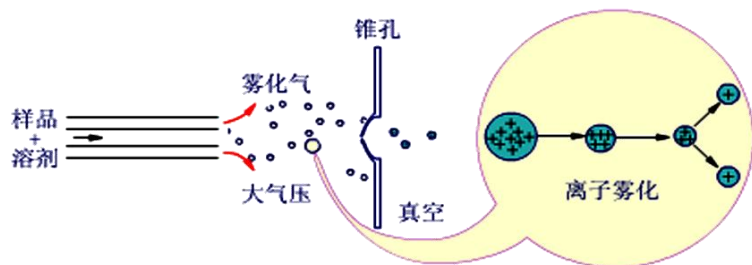
场解析 (FD)： 高电势电极为电离源，适用于难汽化和热稳定差的固体样品分析。

快原子轰击源 (FAB)： 轰击原子为氙、氪等重原子，基质为甘油、三乙醇胺等，主要用于极性强、分子量大的样品分析。

离子源

二次离子源 (SI) : 高能离子束为离子源, 适用非挥发性及热不稳定样品的分析。

电喷雾源 (ESI) : 属于软电离技术, 易形成多电荷离子, 很少有碎片, 只有准分子离子, 适合高分子和生物大分子样品分析。



电喷雾电离原理图

常压化学电离源 (APCI) : 主要用来分析中等极性的化合物, APCI 是ESI的补充。ESI和APCI用于液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS) 。

离子源

激光解吸源 (LD)：选用能有效吸收激光能量的物质为基质，
又称**基质辅助激光解吸电离 (MALDI)**：特别适合于飞行时间质谱仪 (TOF)，组成**MALDI-TOF-MS**，比较适合于分析生物大分子。

辉光放电源 (GD)：适用于金属的定量分析。

火花源 (SS)：适用于无机痕量杂质的定性定量分析。

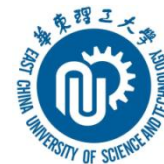
等离子体源 (ICP)：利用电感耦合高频放电方式使被测物质离子化，用于无机元素和同位素分析，比较适合于无机材料和金属材料。

质量分析器

作用：将离子源产生的离子按 m/z 顺序分离并送入检测器排列成谱。

- ✓ **磁式单聚焦和双聚焦分析器：**利用扇形电场和磁场分析器。分辨率高，但体积庞大，价格高。
- ✓ **四极分析器（QUAD）：**由四根棒状电极组成，两对电极中间施加交变射频场。体积小，价格便宜，但分辨率低。
- ✓ **离子阱分析器：**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离子。体积小，扫描快。
- ✓ **飞行时间分析器（TOF）：**将离子加速并通过空管无场区，利用不同质量离子具有不同的能量，通过无场区的飞行时间不同进行收集检测。
- ✓ **傅立叶变换离子回旋共振分析器（FT-ICR）：**由超导磁体形成的强磁场和三对互相垂直平行电极的离子盒组成，并结合傅里叶技术。

离子检测器



- ✓ 直接电测法（金属电极检测）：检测速度慢，但测量线性好。
- ✓ 二次效应电测法（电子或光子倍增管）：可快速检测，但检测信号为非线性，定量分析需校正。
- ✓ 照相记录法

质谱仪的分类

依照质量分析器分类：

- 磁质谱仪
- 四极质谱仪
- 离子阱质谱仪
- 飞行时间质谱仪
- 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪

质谱仪的分类

依照应用分类:

有机质谱仪-测定有机化合物的分子结构

气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)

液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS)

基质辅助激光解吸-飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF-MS)

傅立叶变换质谱仪 (FT-MS)

无机质谱仪 - 测定无机化合物

火花源双聚焦质谱仪 (SSMS)

感应耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)

辉光放电质谱 (GDMS)

二次离子质谱仪 (SIMS)

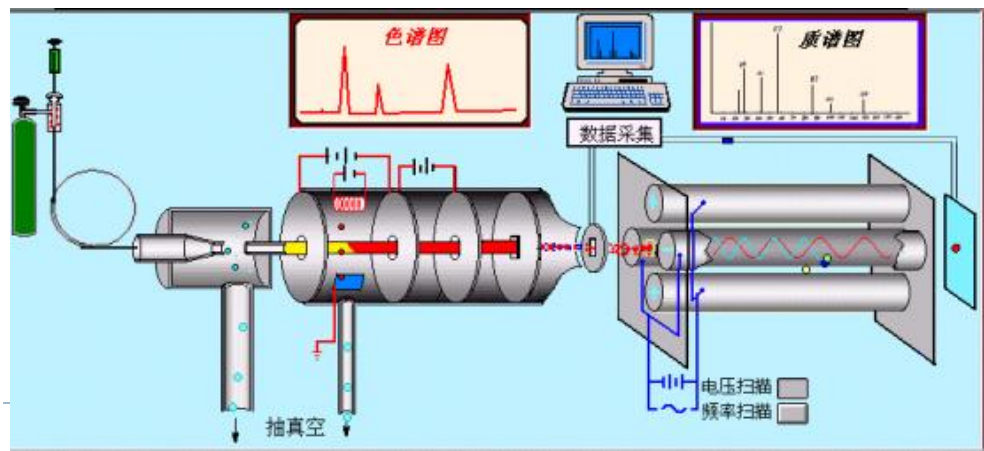
同位素质谱仪 - 测同位素丰度

气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS)

气相色谱仪是质谱法理想的**进样器**，试样经色谱分离后纯物质形式进入质谱仪。

质谱仪是气相色谱法的理想的**检测器**，质谱仪能检测出几乎全部化合物，灵敏度高。

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**。



质谱仪的主要指标

● 分辨率

分离相邻两质谱峰的能力，当峰谷不大于峰的10%时，定义为两峰可以区分。 $R=m/\Delta m$ (m : 质量平均值, Δm : 质量差)。30000以上为高分辨仪器，10000-30000为中分辨仪器，几百-几千为低分辨仪器。

● 灵敏度

仪器出峰（信号）强度与样品用量的关系。

● 质量范围

仪器能测量的最小到最大的相对分子质量数。

● 质量精度

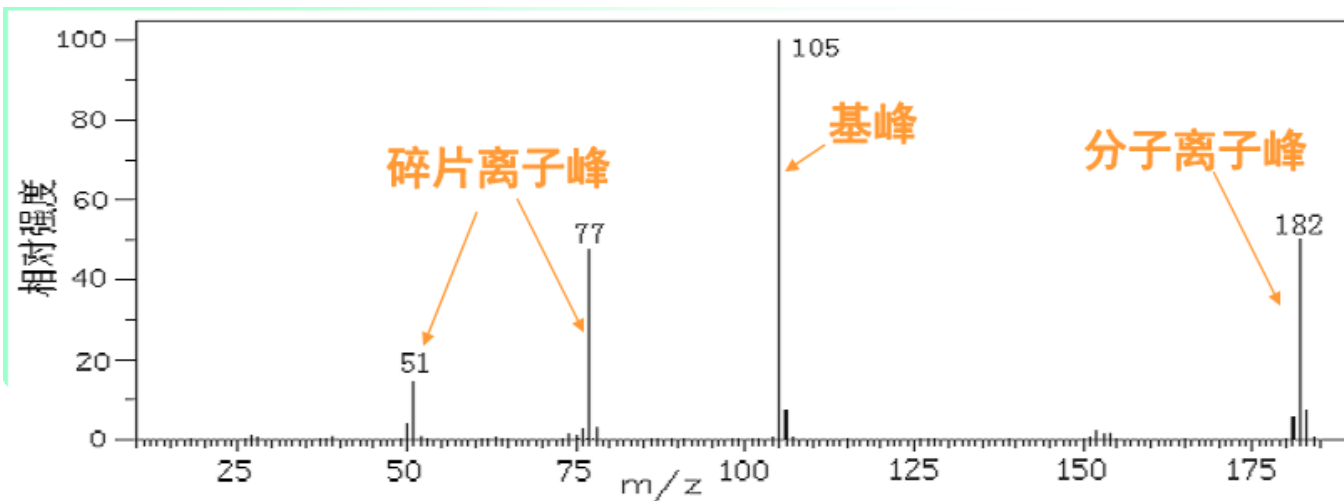
$m_1 - m_0 / m$ (ppm) 式中: m_1 为实测质量, m_0 为质量真值, m 为 m_0 的质量数
高分辨质谱仪相对精度1-10ppm, 低分辨质谱仪不低于0.4质量数。

质谱的表示方法

● 图谱形式

横坐标：质荷比 (m/z)

纵坐标：离子峰的相对强度（相对丰度），将强度最大的峰定为基峰，其强度定为**100**，其余离子峰的强度均为相对于基峰强度的百分比——**相对强度**。



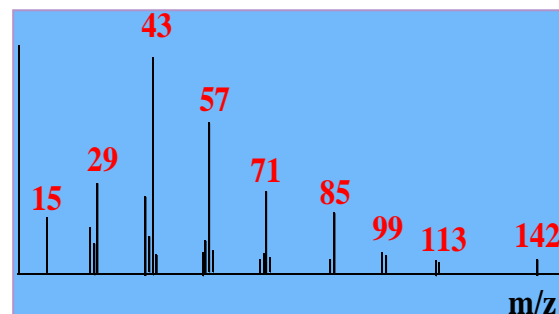
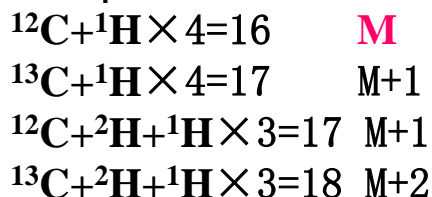
● 表格形式：质荷比和相对强度

m/z (质荷比)	RI (相对强度)
51	17
77	52

离子的主要类型

- **分子离子**：有机化合物分子失去一个电子所形成的正离子，它的质荷比值代表其相对分子质量。
- **准分子离子**：由样品分子M与离子化基质作用后形成，其组成一般较为复杂，简单的如 MH^+ 。
- **同位素离子**：含有同位素的离子称为同位素离子。具有同位素的元素的碎片离子在质谱图上不呈现单峰，而是一组峰。一般以最轻的元素组成的峰定义为分子离子峰。

例如： CH_4 $M=16$

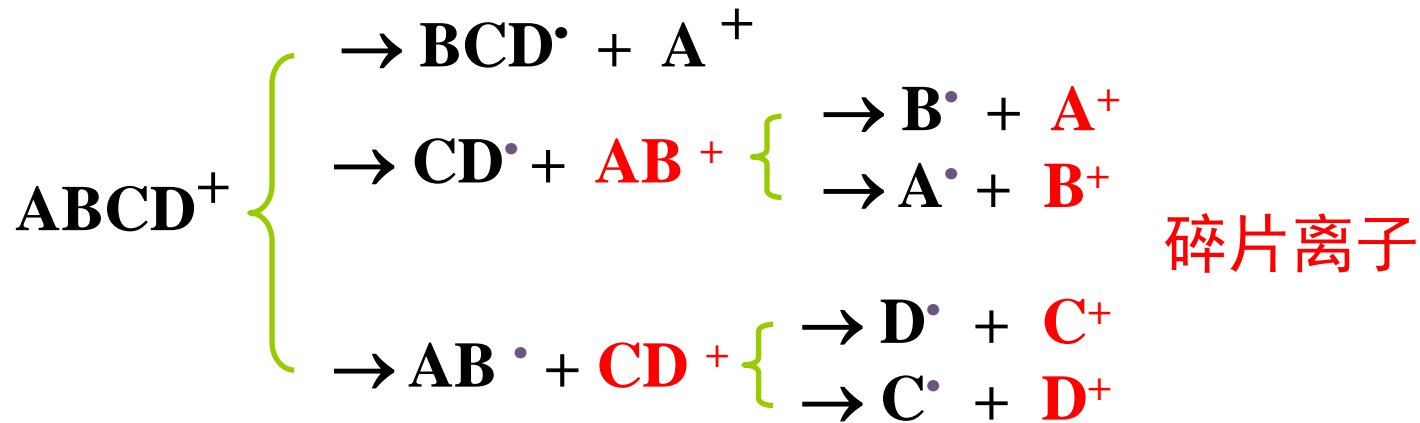


离子的主要类型

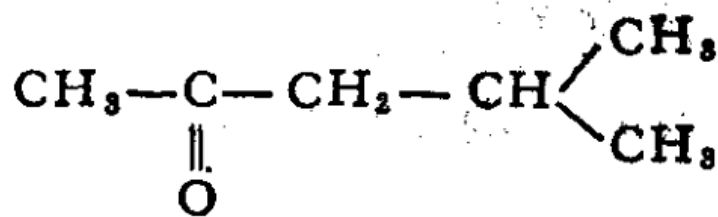
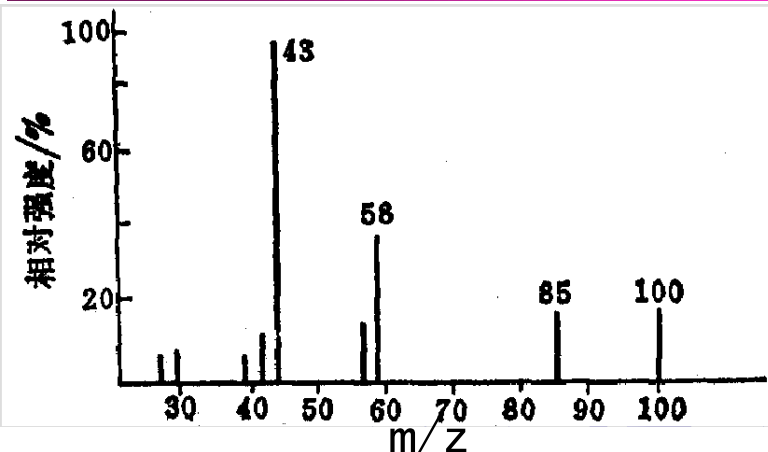
- **碎片离子**：含有较高能量的分子离子进一步裂分而生成的离子被称为碎片离子。每个化合物都有自己特定的碎片离子。
- **重排离子**：有些碎片离子不是仅仅通过键的断裂，而是通过分子内原子或基团的重排后裂分而形成。
- **亚稳离子**：离开离子源后到达收集器之前飞行过程中发生进一步裂解而形成的离子。在质谱图上记录下来的峰为亚稳峰 (m^*)。
- **多电荷离子**：带二个或更多正电荷的离子。

离子的类型

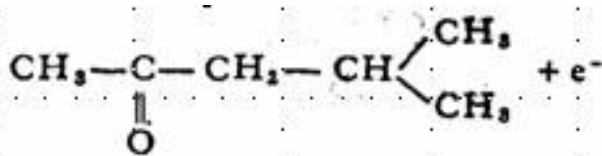
当有机化合物蒸气分子进入离子源受到电子轰击时，按下列方式形成各种类型离子（分子碎片）：



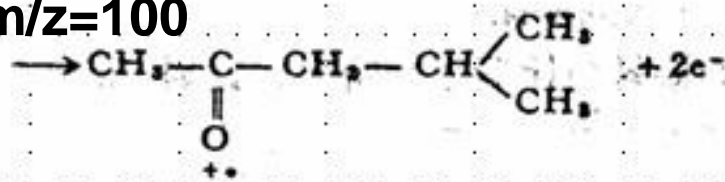
举例说明-甲基异丁基甲酮



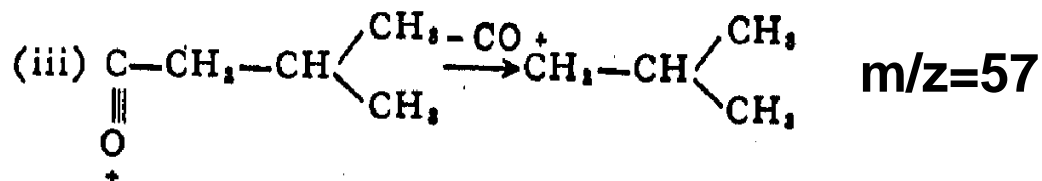
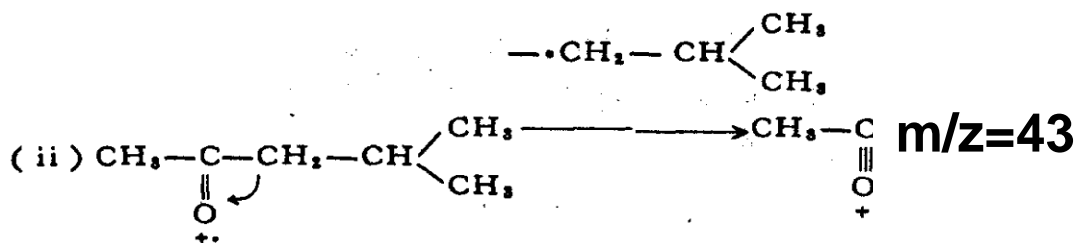
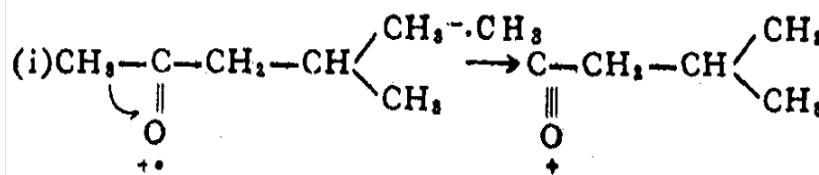
分子离子:



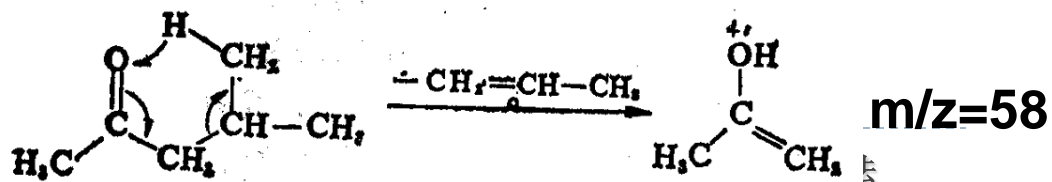
m/z=100



碎片离子:



重排离子:



质谱定性分析及图谱解析

- 分子离子峰和碎片离子峰的解析可提供有关**分子结构**的信息，因而定性能力强。
- 从**分子离子峰**可以准确地测定该物质的相对分子质量（即**分子量**）。

**质谱图上质荷比最大的峰一定为分子离子峰吗？
如何确定分子离子峰？**

质谱定性分析及图谱解析

一、相对分子质量（分子量）的测定

通过分子离子峰可准确确定有机化合物的分子量，这是质谱分析独特的特点。

分子离子峰的识别：

1. 分子离子峰应是最高质荷比的离子峰（同位素离子、准分子离子峰、个别重排离子除外）。

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 π 键的芳香族化合物和共轭烯烃分子，分子离子稳定。
- ✓ 分子离子的稳定性顺序：芳香化合物 > 共轭链烯 > 烯烃 > 脂环化合物 > 直链烷烃 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 酸 > 支链烷烃 > 醇。

质谱定性分析及图谱解析

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, M 一定是偶数。
- ✓ 由C, H, O, N组成的有机化合物, N 奇数, M 奇数。
- ✓ 由C, H, O, N组成的有机化合物, N 偶数, M 偶数。

3. 分子离子峰与相邻峰的质量差必须合理

分子离子峰 M 不可能出现 $M-3 \sim M-14$ 和 $M-21 \sim M-25$ 的碎片峰。

4. $M+1$ 峰: 醚、酯、胺、酰胺等化合物的分子离子不稳定, 会捕获一个H, $M+1$ 峰大。

5. $M-1$ 峰: 醛等化合物的分子离子不稳定, 会裂解一个H, $M-1$ 峰大。

6. 降低电子轰击源能量, 分子离子峰相对碎片峰相应增加, 观察质荷比最大的峰是否最后消失。

质谱定性分析及图谱解析

二、分子式的推导

确定分子式合理性原则：

- 该式的分子量为分子离子峰的质荷比；
- 同位素峰丰度比合理；
- 符合氮规则；
- 不饱和度合理。

质谱定性分析及图谱解析

查Beynon表法确定分子式

C H N O $\underline{m/z}$ M+1 M+2

举例：已知某化合物的质谱图中，M为166；M+1为10.15，M+2为1.1，请确定分子式。

按Beynon表可以查到分子量为166的分子式共**8**个：

	M+1	M+2		M+1	M+2
$C_8H_8NO_3$	9.27	0.98	$C_9H_{10}O_3$	10.00	1.05
$C_8H_{10}N_2O_2$	9.65	0.82	$C_9H_{12}NO_2$	10.38	0.89
$C_8H_{12}N_3O$	10.02	0.65	$C_9H_{14}N_2O$	10.75	0.72
$C_8H_{14}N_4$	10.40	0.49	$C_9H_2N_4$	11.28	0.58

由上述数据可以看出， **$C_9H_{10}O_3$** 最符合上述条件。

质谱定性分析及图谱解析

利用同位素相对丰度推导分子式

有机分子中常见元素可分为三类：

“A”型：只有一个天然稳定的同位素 F、P、I

“A+1”型：有一个比最丰富元素大一个质量单位的同位素C、N、H

“A+2”型：有比最丰富元素大两个质量单位的同位素Br、Cl

“A+1”和“A+2”型：S、Si、O

常见元素天然同位素的相对丰度 (RA)

同位素 \ 元素 RA	C	H	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A+1	1.1	0.016	0.37	0.04	—	5.1	—	0.8	—	—	—
A+2	—	—	—	0.2	—	3.4	—	4.4	32.5	98.0	—

质谱定性分析及图谱解析

举例：某化合物质谱分子离子区域的离子质荷比和强度如下：

m/z	132(M ⁺)	133(M+1)	134 (M+2)
相对强度	100	9.9	0.7

试推导分子式。

常见元素天然同位素的相对丰度(RA)

元素 同位素 RA	C	H	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A+1	1.1	0.016	0.37	0.04	—	5.1	—	0.8	—	—	—
A+2	—	—	—	0.2	—	3.4	—	4.4	32.5	98.0	—

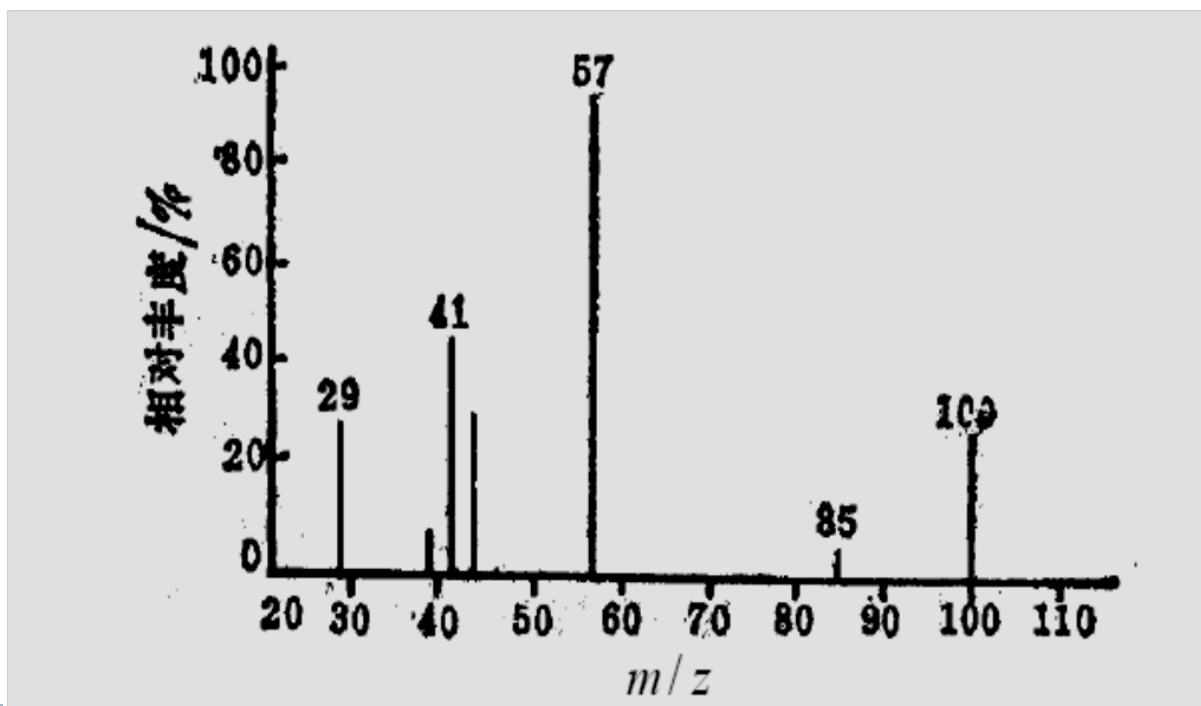
推导：

- 因[M+2]/[M]为0.7/100，知分子中不含Cl、Br、S、Si等A+2类元素。
- C原子数的最大值=[M+1]/[M]÷1.1%=9.9/100÷1.1%=9，若分子中含C₉，则其余元素的原子量总和为132-12×9=24。
- 由N、O、H原子量推导出可能的分子式1. C₉H₂₄，2. C₉H₁₀N，3. **C₉H₈O**
- 1.不符合价键理论，2.不符合氮规则，3.合理的分子式

质谱定性分析及图谱解析

三、鉴定有机化合物分子结构

举例：有一未知物，经初步鉴定是一种酮，它的质谱图如下，试确定结构式。



质谱定性分析及图谱解析

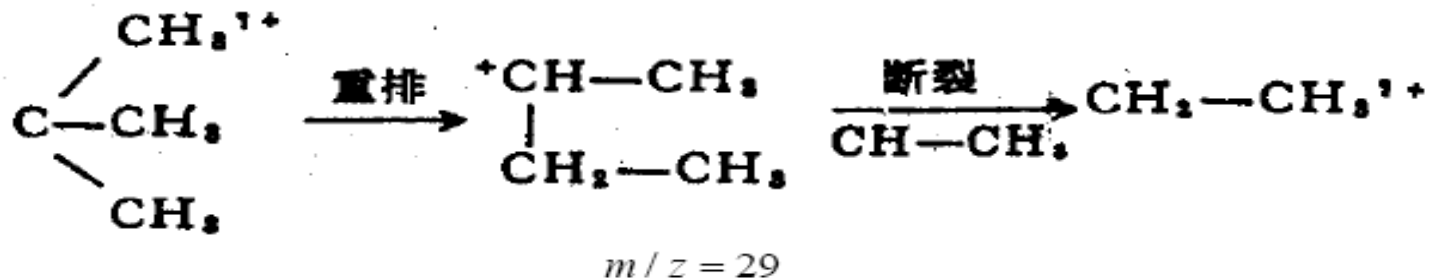
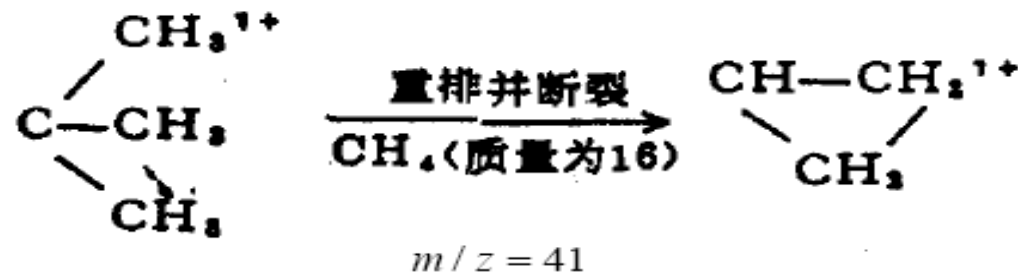
解析步骤:

- 化合物的相对分子质量为100。质荷比为85的碎片离子可认为是由分子断裂 $-\text{CH}_3$ （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，这个碎片离子很可能是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

初步确定: $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$

质谱定性分析及图谱解析

- 图中质荷比为41和29的两个质谱峰，则可认为由碎片离子进一步重排和断裂后所生成，重排和断裂过程可表示如下：



结合NMR、IR分析，最终确定： **$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$**

◆ 质谱在高分子材料中的应用

➤ 高分子材料中的添加剂分析

通常电子轰击质谱 (EI-MS)、化学电离质谱 (CI-MS) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术。

➤ 低聚物或易热解聚合物的结构鉴定

直接EI-MS是常见质谱方法, 采用70eV的EI谱与降低能量的13-18eV时的EI谱相结合, 对低聚物或易热解聚合物解析特别有利。

质谱在材料研究中的应用

➤ 难熔、难溶高分子的结构表征

对于热固性树脂、橡胶等交联聚合物以及难溶性聚合物，通常运用**热裂解-质谱** (PY-MS) 和**裂解-色谱-质谱** (PY-GC-MS) 联用技术，将试样裂解再进行分析。

➤ 有机高分子分子量及其分布的测定

采用**基质辅助激光解吸-飞行时间-质谱仪** (MALDI-TOF-MS) 可用来测试有机高分子、生物大分子的分子量及分布，具有准确、灵敏和快速等特点。

质谱在材料研究中的应用

MALDI-TOF-MS的基本原理

➤ 离子化过程:

(高分子+基质溶液) → 干燥 → 脉冲激光照射
→ 基质吸收能量、爆炸 → 高分子链被逐出并离子化

➤ 基质作用:

- (1) 从激光光源吸收能量以防高分子降解;
- (2) 使被测高分子分离成分子离子。

➤ 常用基质:

芥子酸、2, 5-二羟基苯甲酸、1, 8, 9-三萘酚、反式-3-吡啶丙烯酸等。

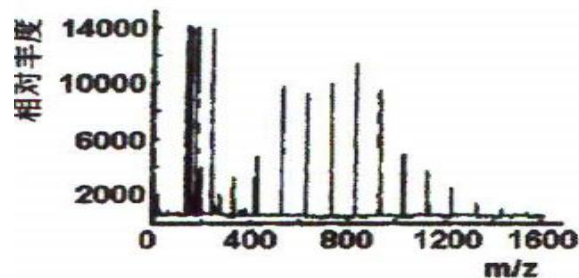
质谱在材料研究中的应用

MALDI-TOF-MS测定分子量的特点：

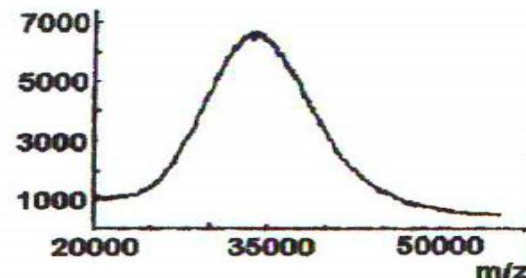
- ✓ 测试分子量时不依赖标准样品或Mark-Houwink常数
- ✓ 测得的为绝对分子量
- ✓ 可获得分子量分布
- ✓ 样品用量少，耗时短
- ✓ 只能用于测试窄分子量分布的高分子样品

质谱在材料研究中的应用

MALDI/TOF-MS测定高分子分子量及其分布



PMMA600的MALDL质谱图



PMMA35000的MALDL质谱图

MALDI-TOF-MS与GPC的结果比较

样品	方法	Mn	Mw	D
PMMA600	MALDI	756	844	1.12
	GPC	570	690	1.22
PMMA35000	MALDI	34K	35K	1.02
	GPC	35K	35K	1.04

质谱在材料研究中的应用

◆ 质谱在无机和金属材料分析中的应用

无机质谱仪与有机质谱仪工作原理不同的是物质离子化的方式不一样，无机质谱仪是以电感耦合高频放电（ICP）或其他方式使被测物质离子化

无机质谱仪主要用于：

- 无机和金属材料的表面微量成分分析
- 无机高纯固体材料中的微量杂质元素分析

质谱在材料研究中的应用

➤ 无机和金属材料的表面微量成分分析

电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 是一种新型的无机元素和同位素分析技术, 可快速同时检测周期表上几乎所有元素。

ICP-MS进样方式:

- 溶液进样 (溶液雾化法): 通常选用 HNO_3 、 HCl 、 HClO_4 、 HF 、王水、 H_2O_2 无机酸及试剂, 使固体试样中的待测成分转化为可溶性的化学形式。
- 激光溅射进样

质谱在材料研究中的应用

ICP-MS离子化过程

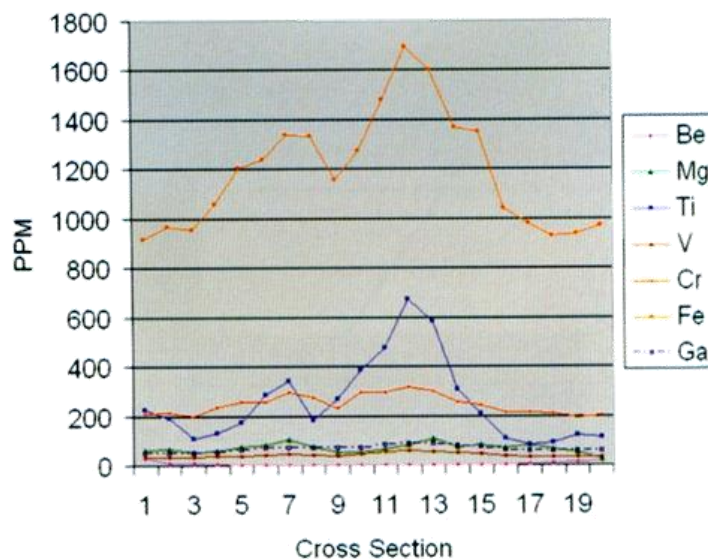
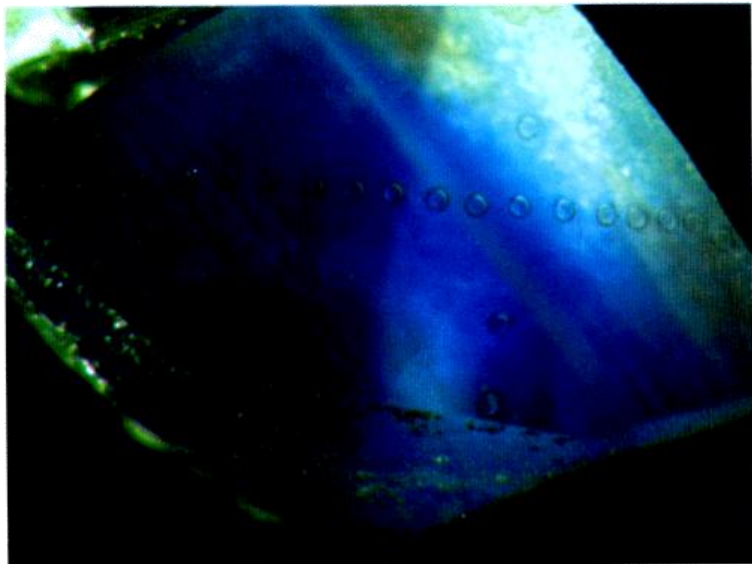
将不同形态（气、液、固）的样品直接或通过转化成为气态或气溶胶状态引入，利用高温等离子体将分析样品的原子或分子离子化。

ICP-MS的特点：

- ✓ 检测速度快
- ✓ 检出限低（pg/g级）
- ✓ 多元素同时测定
- ✓ 分析痕量与超痕量元素的重要方法。

质谱在材料研究中的应用

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS)



LA对样品剥蚀取样，
ICP将形成的样品气溶胶通过高温等离子体将其离子化，
MS作为质量过滤器检测离子

特点：固体直接进样，分析区域小

质谱在材料研究中的应用

二次离子质谱 (Secondary ion mass spectrometry, SI-MS)

用一次离子束轰击表面，将样品表面一定深度内的原子溅射出来成为带电的离子，然后用质量分析器接收分析二次离子的质/荷比，获得二次离子质谱，判断试样表面的元素组成和化学状态。

SI-MS的特点：

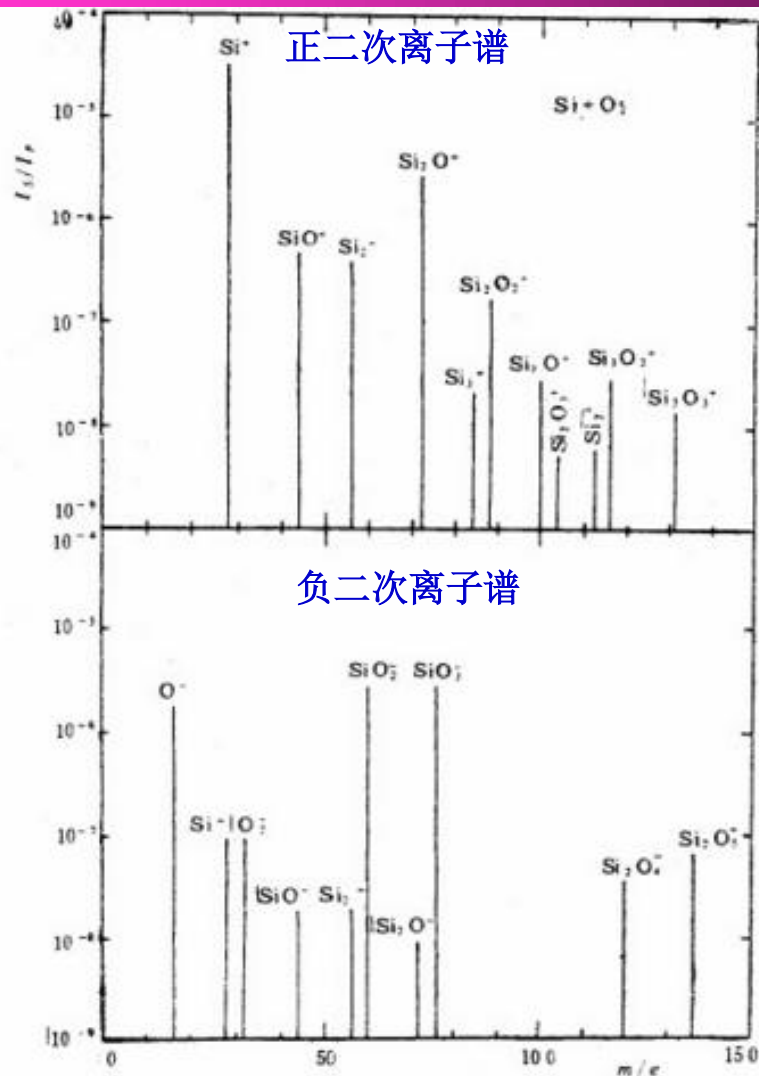
- ✓ 分析固体材料痕量元素的重要方法，用于固体材料表面分析与深度剖面分析。
- ✓ 可检测包括H在内的全部元素。不受元素化学形态的影响。
- ✓ 对很多元素和成分具有ppm级的高灵敏度
- ✓ 可直接固体进样

质谱在材料研究中的应用

二次离子质谱 (SI-MS)

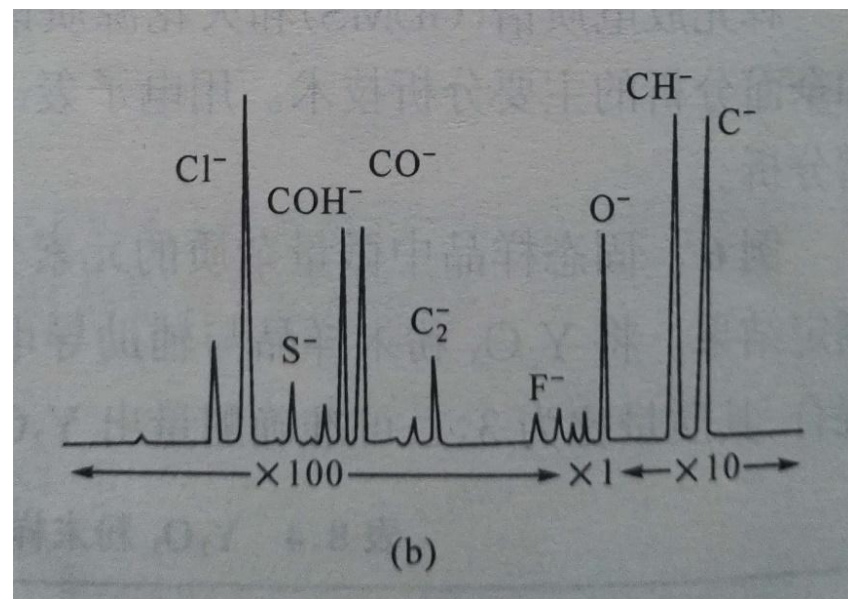
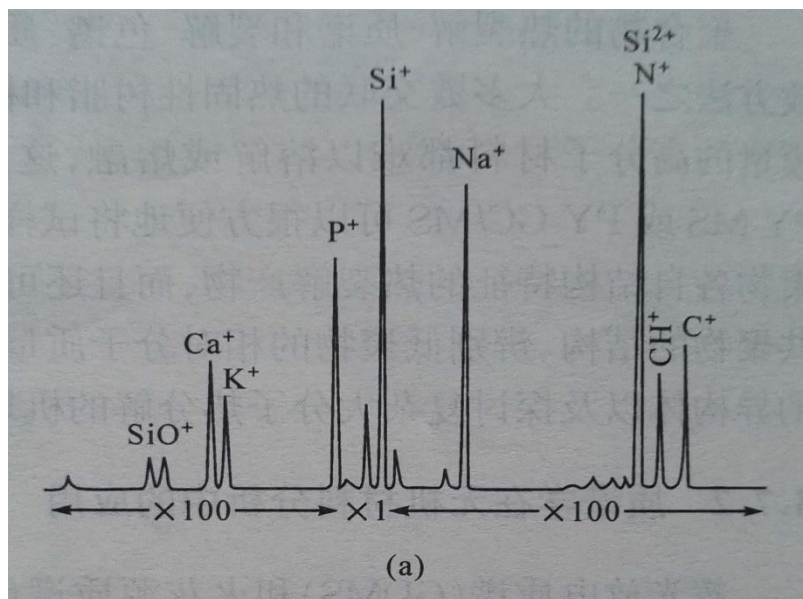
清洁的纯Si表面通入20L氧气后得到的正负离子谱，并忽略了同位素及多荷离子等成分。

除了有硅氧各自的谱峰外，还有 $\text{Si}m\text{O}n$ ($m, n=1, 2, 3, \dots$) 原子团离子发射。



质谱在材料研究中的应用

二次离子质谱 (SI-MS)



硅基片表面污染层的质谱

(a) 正二次离子； (b) 负二次离子

质谱在材料研究中的应用

- 无机高纯固体材料中的微量杂质元素分析
辉光放电质谱（GD-MS）和火花源质谱（SS-MS）

火花源质谱测得的 Y_2O_3 粉末中杂质含量结果

杂质	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sn_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
含量/ 10^{-6}	1.28	0.26	0.12	0.92	0.29	0.05	0.68
杂质	Tb_4O_7	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	
含量/ 10^{-6}	0.22	0.41	0.72	0.13	0.32	0.48	

质谱在材料研究中的应用

辉光放电质谱法（GD-MS）

作为一种**固体样品的直接分析方法**，已成为固体材料多元素分析尤其是高纯材料分析的强有力的工具，直接对固体进行分析避免了将固体转化成溶液时因在溶解、稀释等过程中造成的玷污和灵敏度降低，而且**该方法对样品的分析面积大，所得数据结果有好的代表性**。



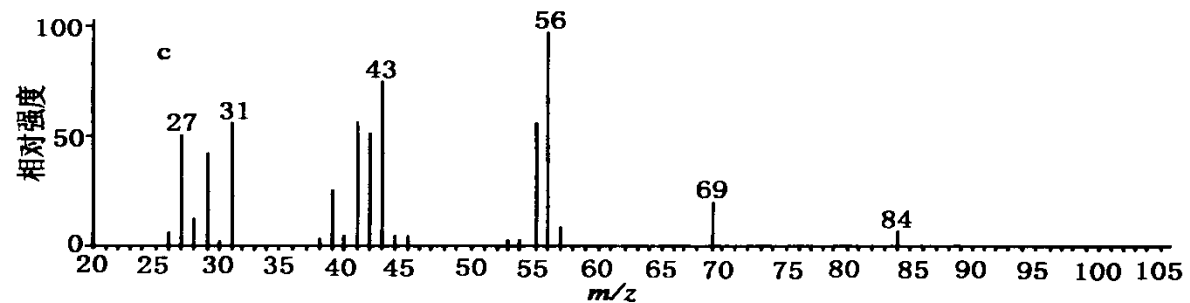
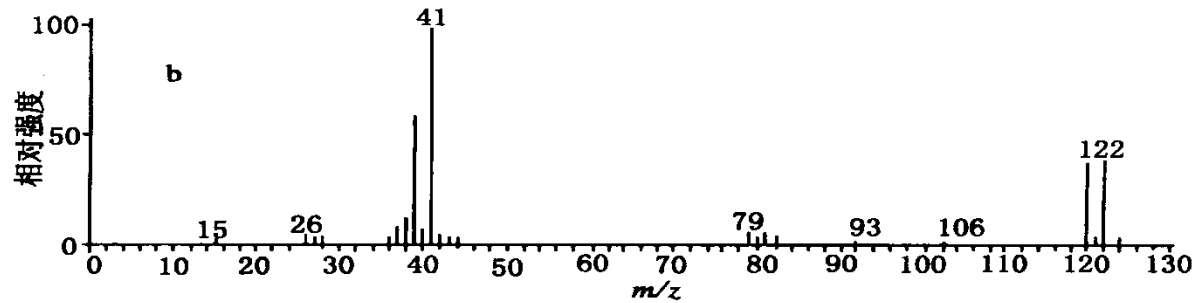
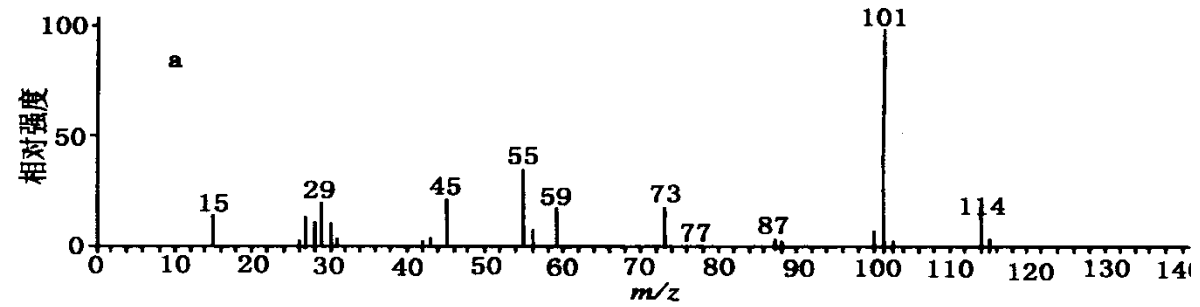
质谱在材料研究中的应用

GD-MS的特点:

- ✓ **辉光放电离子源**，高分辨双聚焦磁质谱和高灵敏度的探测系统。
- ✓ **可测元素**元素周期表中除氢（H）外的所有元素，包括常用分析方法难以测定的C，N，O，P，S等轻元素。
- ✓ **超低检测限**，大多数元素的检测限为 $0.1-0.001 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
- ✓ **分析速度快**，一次可给出多量、少量、痕量以及超痕量多元素分析结果。

课堂练习

判别质谱中的分子离子？
 分析右边3张图



分子离子峰的判别

1. 通常是质谱图中质量最高的离子；
2. 必须符合氮规则；
3. 应考虑到同位素峰的存在及其丰度比合理性；
4. 必须能通过丢失合理的中性离子，产生谱图中高质量区的重要离子。

解答

- 不含氮原子，三张谱图都符合氮规则。
 - a. 与最大离子相邻的离子差值为13，不合理。
 - b. 最大离子为122，相邻的120可以考虑为同位素峰，由于丰度近似，可能为Br，高质量离子与最大离子的差值合理，可能120为分子离子峰。
 - c. 最大离子84，最近离子69，也合理，但84不是分子离子峰，其实84为 $(M-H_2O)$ ，该谱图为己醇的谱图。

本章思考

1. 简述质谱分析的测试原理。
2. 有机质谱图上出现的主要离子类型。
3. 分子离子峰如何识别？
4. 质谱仪中离子源的作用及常用的离子源种类。
5. 简述解释质谱图的一般方法。
6. 质谱在材料研究中有哪些应用？