



# 质谱的原理及其应用



汇报人：彭磊



# 目录

01

概述

03

结构及分析原理

04

不同质谱及介绍



01

# 概述



# 质谱概述



质谱法（mass spectrum, MS）是采用一定手段使被测样品分子产生各种离子，通过对离子质量和强度的测定来进行分析的一种方法。



# 质谱仪的发展简史



- 1912年: J. J. Thomson研制成世界第一台质谱装置
- 1922年: Aston用质谱仪发现同位素并将其应用到质量分析而获得诺贝尔奖
- 1940年代: 出现高分辨率质谱仪, 用于有机物结构分析
- 1960年代: 研究GC-MS联用技术
- 1980年代: 研究LC-MS联用技术
- 1990年代: 生物分析的需要, 新的离子化方法



# 质谱的优点及缺点



## 优点：

**唯一**准确确定分子量的方法，特别是生物大分子分子量（数十万）测定  
**极高灵敏度**，检测限达 $10^{-14}\text{g}$

同位素分析

多种形态分析

快速，多组分分析

## 缺点：

仪器昂贵，测试费用高

破坏样品



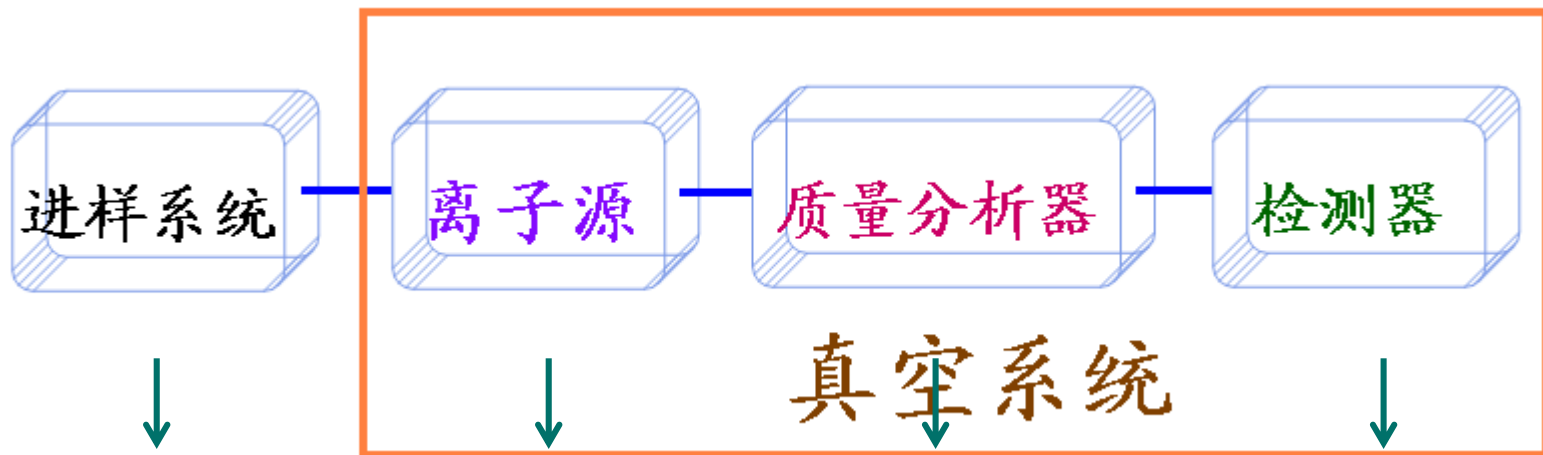


02

# 仪器结构及分析原理



# 仪器结构



- 1. 间歇式进样
- 2. 直接进样
- 3. 气相色谱

- 1. 电子轰击
- 2. 化学电离
- 3. 场致电离
- 4. 激光

- 1. 单聚焦
- 2. 双聚焦
- 3. 飞行时间
- 4. 四级杆

计算机控制及数据处理系统



## 内部需要真空环境

### 真空环境

质谱仪需要在高真空下工作：      离子源 ( $10^{-3} \sim 10^{-5}$  Pa)

质量分析器 ( $10^{-6}$  Pa)

- (1) 大量氧会烧坏离子源的灯丝；
- (2) 用作加速离子的几千伏高压会引起放电；
- (3) 引起额外的离子 - 分子反应，改变裂解模型，谱图复杂化。
- (4) 避免离子散射以及离子与残余气体分子碰撞引起的能量变化



# 质谱分类

## 按离子源分类

电子轰击EI

化学电离CI

快原子轰击FAB

大气压电离ESI、APCI

基质辅助激光解吸电离源MALDI

.....

单聚焦质谱SFMS

双聚焦质谱DFMS

离子阱质谱ITMS

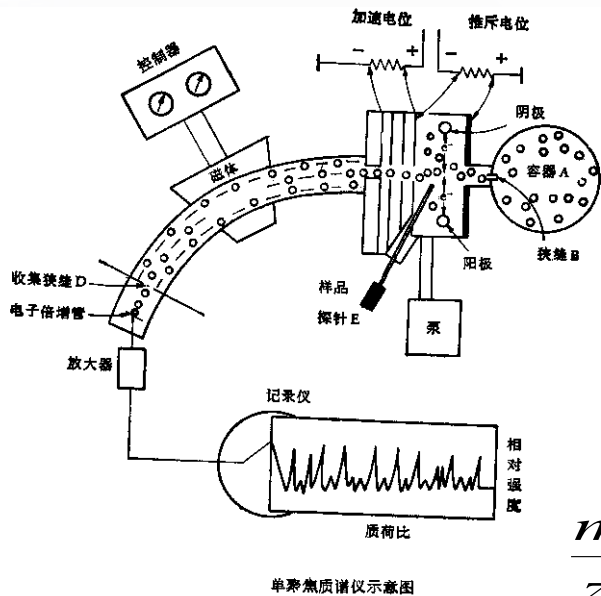
四级杆质谱Quadrupole

飞行时间质谱TOFMS

.....

## 按检测器分类

# 质谱分离的原理



离子源中



电场中

$$\frac{1}{2}mv^2 = zU$$

50~100 eV

磁场中

$$\frac{mv^2}{R} = Hzv$$

$m$ : 离子质量  
 $v$ : 离子速度  
 $z$ : 离子电荷  
 $U$ : 电场电压

$R$ : 离子运动半径  
 $H$ : 磁场强度

两式消去 $v$ :

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2}{2U} \quad \text{或} \quad R = \sqrt{\frac{2mU}{zH^2}}$$

$m/z \propto R^2$ ,  $H, U$ 一定时,  $m/z \uparrow, R \uparrow$  空间上分离

$m/z \propto H^2$ ,  $R, U$ 一定时 (磁场扫描),  $m/z \uparrow, H \uparrow$  时间上分离

$m/z \propto 1/U$ ,  $R, H$ 一定时 (电压扫描),  $m/z \uparrow, U \downarrow$  时间上分离

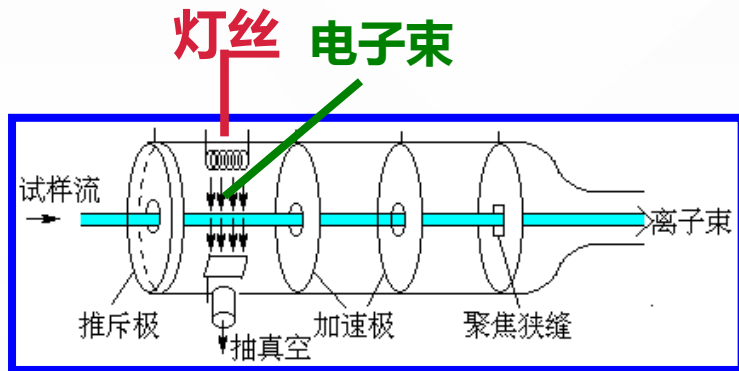


02

# 质谱简介

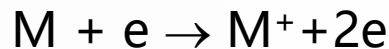
# 离子源及电子轰击源

将引入的样品转化为离子，并使之加速，聚焦为离子束的装置。由于离子化所需要的能量随分子不同差异很大，因此，对于不同的分子应选择不同的离解方法



## 电子轰击源(EI)

电子轰击法是通用的电离法，是使用高能电子束从试样分子中撞出一个电子而产生正离子，即



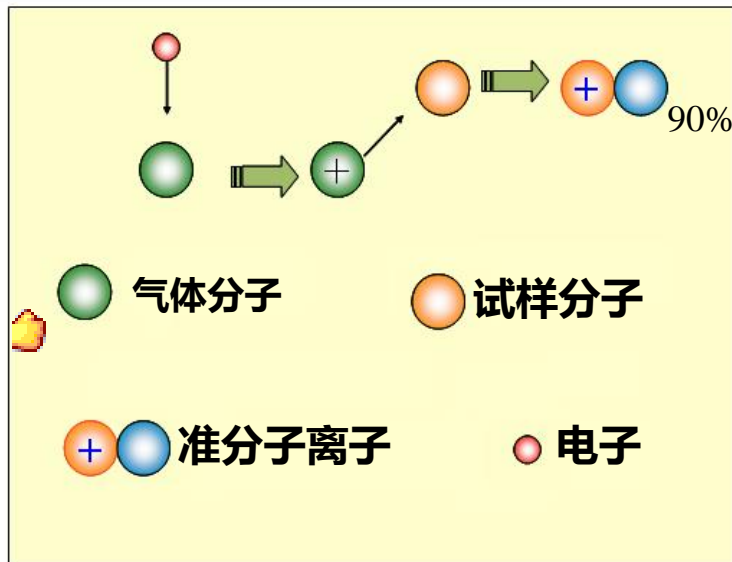
式中M为待测分子，M<sup>+</sup>为分子离子或母体离子

优点：重现性好，灵敏度高，有丰富的碎片离子信息和成熟的离子开裂理论。  
缺点：分子离子峰弱或得不到分子离子峰，试样需要加热气化后进行离子化。

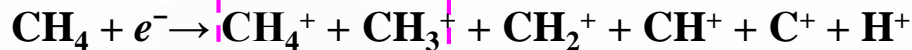


# 化学轰击源

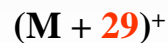
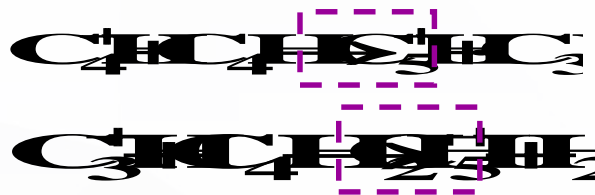
反应气体：甲烷、氨气、异丁烷等



甲烷电离:



甲烷离子与分子反应生成加合离子:

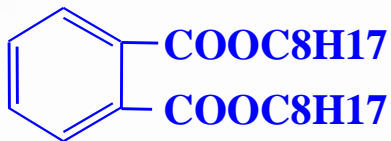


CI源特点:

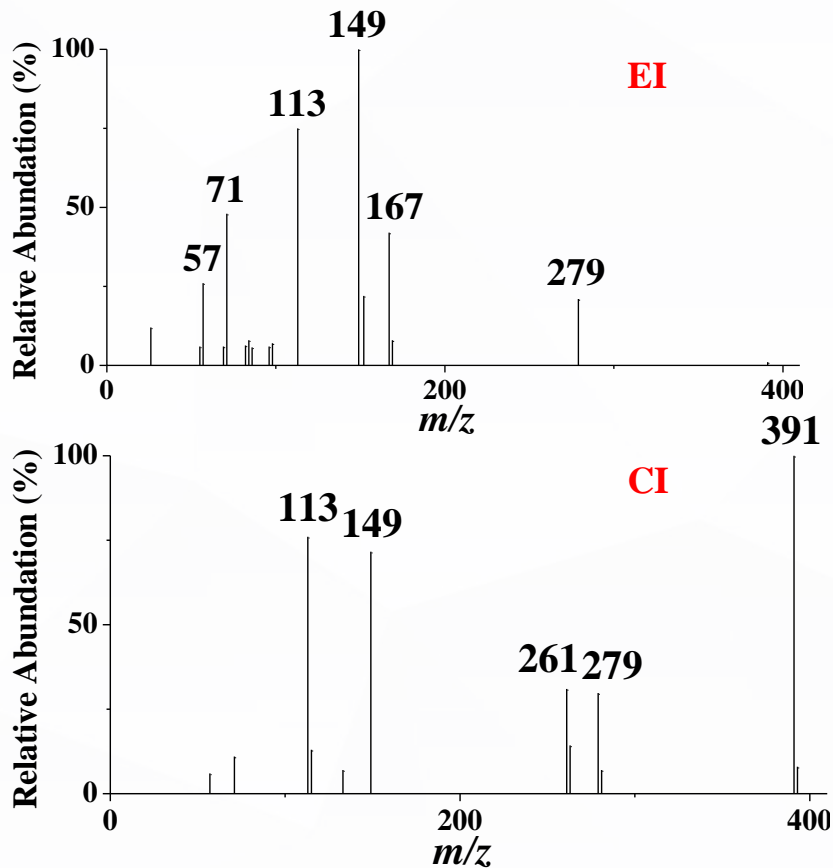
图谱简单, 易测得分子量。



# EI和CI质谱图比较



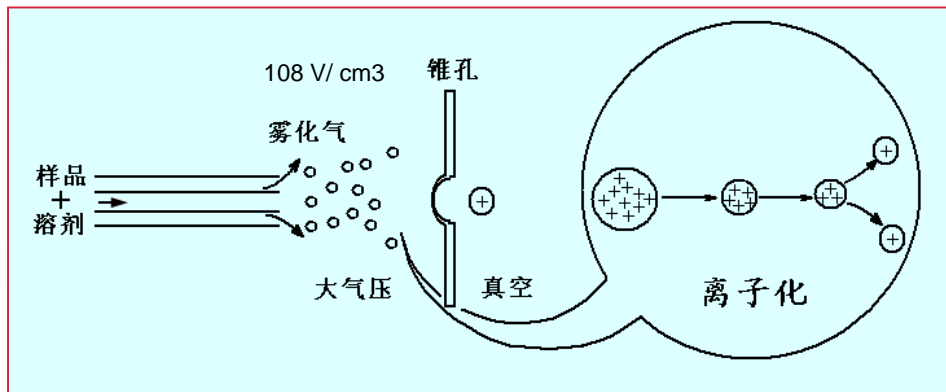
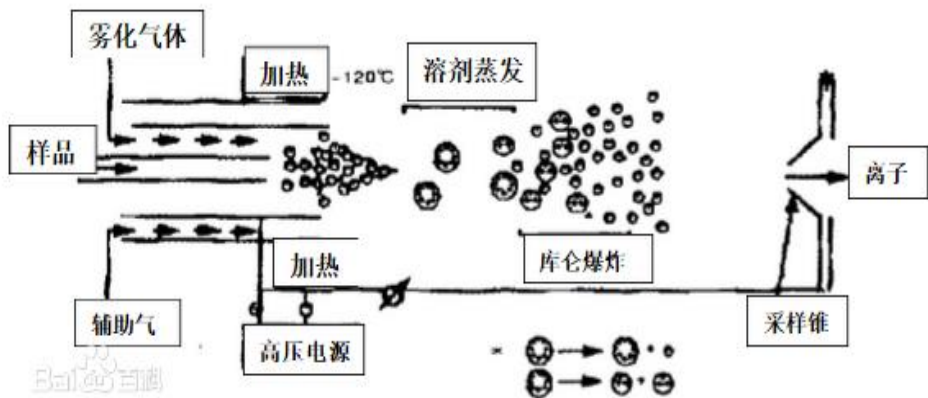
**M=390**



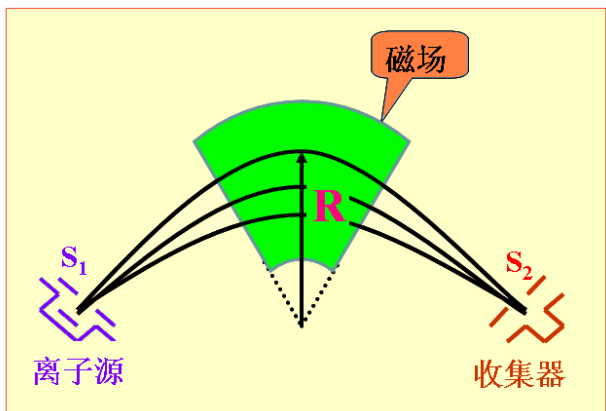
fai Lu

# 电喷雾离子源

ESI过程中大致可以分为  
液滴的形成  
去溶剂化  
气相离子的形成  
3个阶段



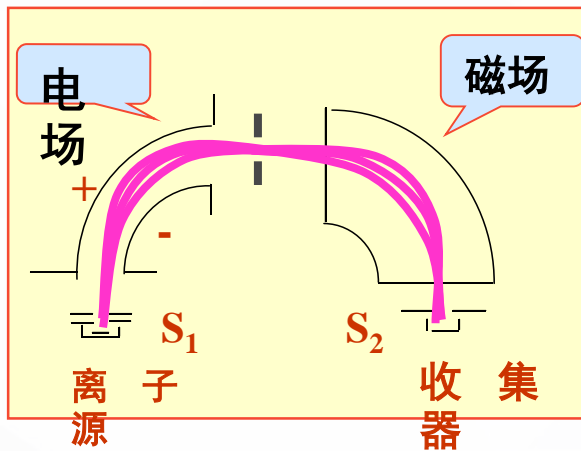
# 单聚焦与双聚焦质谱



单聚焦分离器

只有磁场：方向聚焦

$$R = \sqrt{\frac{2mU}{zH^2}}$$



方向聚焦：

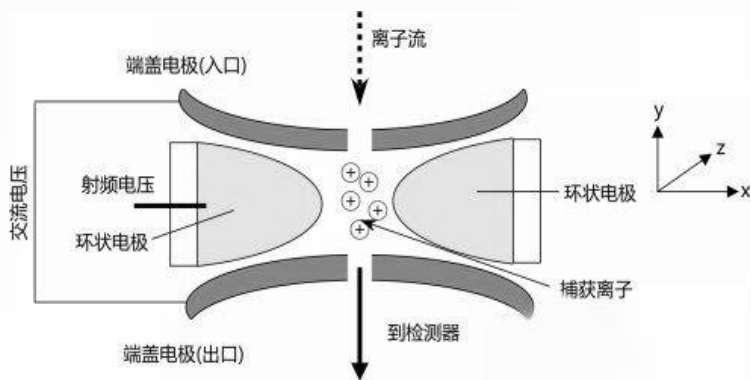
相同质荷比，入射方向不同的离子会聚。

能量聚焦：

相同质荷比，速度(能量)不同的离子会聚。



# 离子阱质谱



离子阱质谱示意图

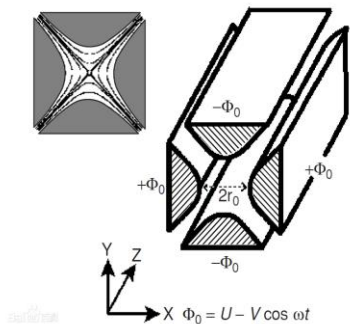
离子阱中的离子之间互相有库仑力，会发生相互碰撞，离子越多，碰撞概率越高，这叫做**空间电荷效应**。

结构简单，体积小，容易抽真空，所以便携式质谱会采用离子阱

离子阱比较容易实现**多级质谱**

很多化合物在阱里面不一定能被二次碎裂，即打不碎，而且离子阱碎片有三分之一效应，即质荷比是母离子1/3以下的碎片都观察不到

# 四极杆质谱



理想的四极杆



实际的四极杆

四级杆质量选择器的四根极杆被对应的分为两组，分别施加**反相射频高压**

离子会根据电场进行**震荡**

质量过小：失去电荷，被抽走

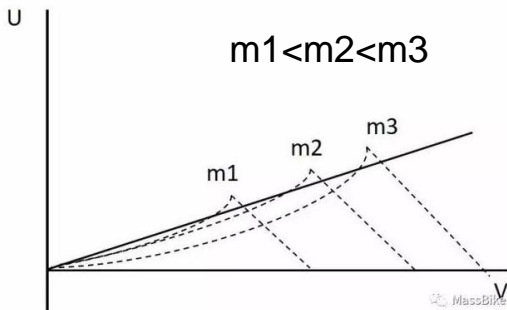
质量过大：没有足够的电场牵引，飞走

$$\Phi = + (U - V \cos \omega t)$$

$$-\Phi = - (U - V \cos \omega t)$$

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{8zeU}{m\omega^2 r_0^2}$$

$$q_u = q_x = -q_y = \frac{4zeU}{m\omega^2 r_0^2}$$



结构简单、成本低、维护简单

分辨率较弱



# Thank you for listening



REPORTER: PengLei