

质谱原理简介和 谱图解析实例分析

理化二室 李哲

质谱法MS

Mass Spectrometry

质谱是什么？

顾名思义:质量的谱

- 质谱-MS
- (Mass Spectrometry)
- 质谱学
- 是一门研究气相离子
- 结构性质以及反应行为的科学
- 质谱法
- 测量离子质量的特殊天平重要的
- 分析测试方法(技术)



分析测试技术

特殊的天平

精确测定：原子量、分子量

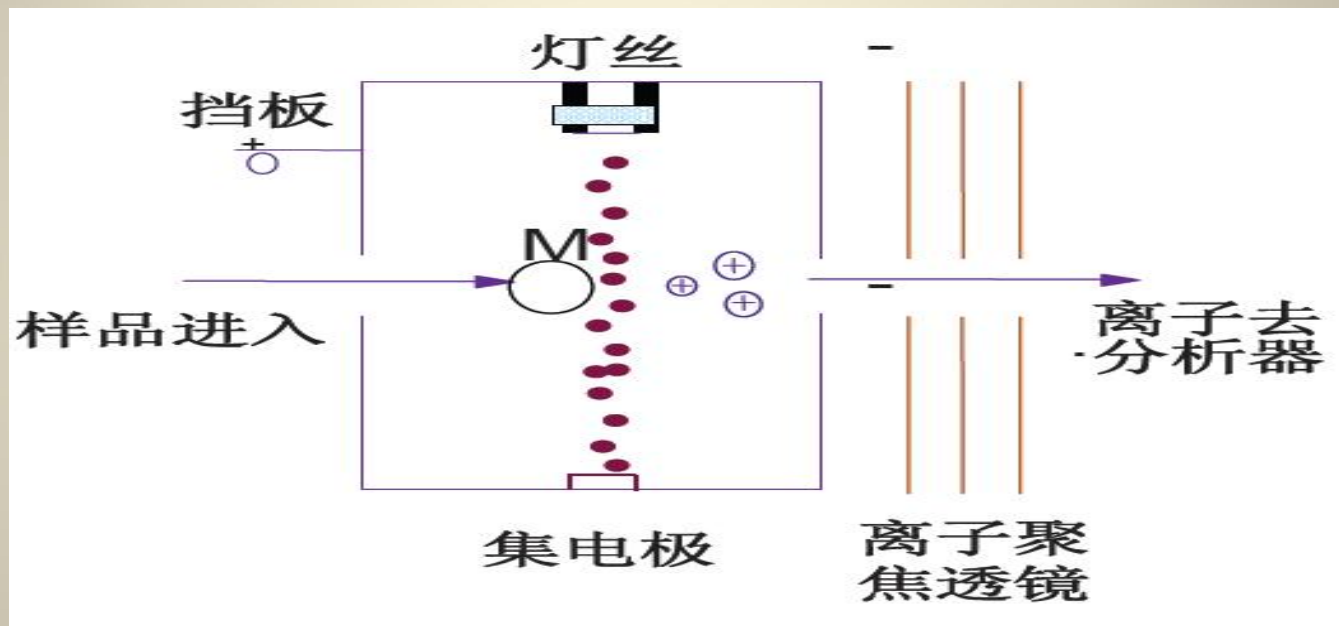
获得质量的谱 -给出分子结构信息是
分子水平的定性、定量分析技术。

以其无双的灵敏度和应用之广泛。

，在诸多分析技术中占有重要地位。

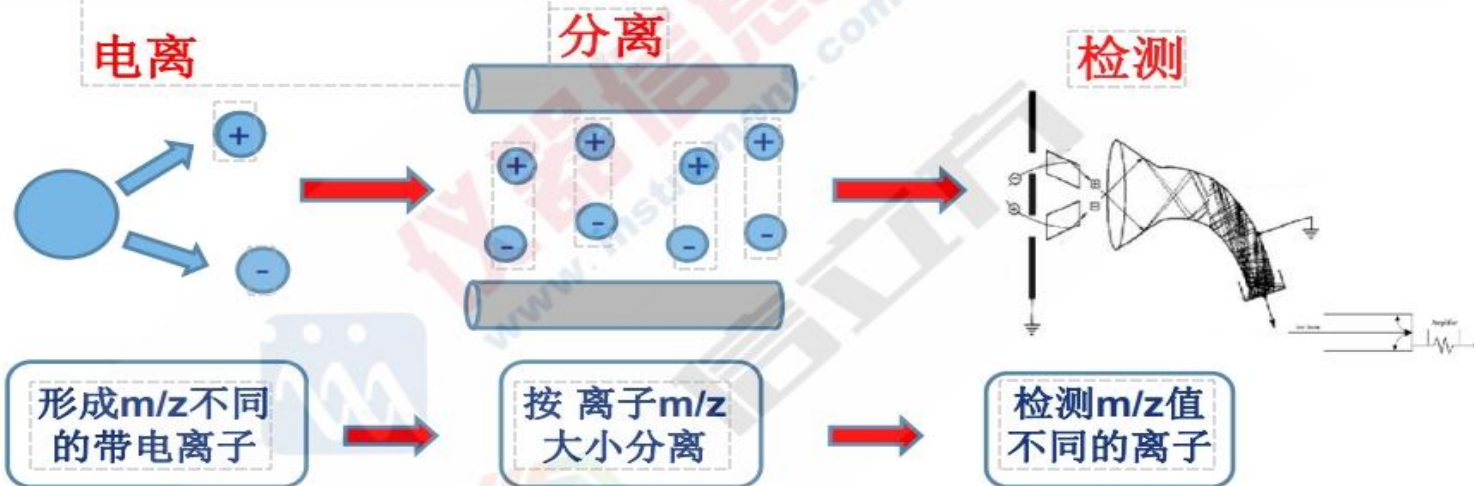


质谱电离原理



质谱如何检测质量?

原理：利用带电粒子在不同场作用下的运动轨迹, 实现对其**质荷比 (m/z)** 的分离, 再进行检测。



当离子所带电荷数 $Z=1$, 则 m/z 等同于 m , 即离子质量。

检测器

四极杆

离子源



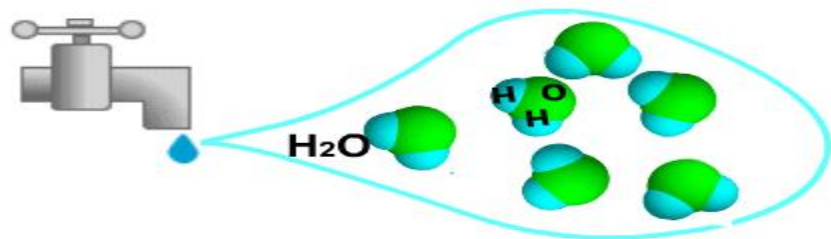
(五) 有机质谱基本原理

- 质谱顾名思义即质量的谱
- 实际上质谱法测定的是带电粒子的质量(m)和电荷(z)之比，简称质荷比，以 m/z 表示
- 质谱分析过程首先是使待测化合物的分子发生电离，形成带电荷的气相离子，再按离子的 m/z 大小进行分离和检测，得到各种离子按顺序排列的 m/z 及离子丰度分布的图谱，由 m/z 可获得离子的质量

(五) 有机质谱基本原理

物质的质量

物质是由分子组成，分子是最小的物质单位，但是决定了物质的化学特征。分子可以进一步分成原子或者叫元素，到目前为止，自然界中发现的元素大约有110种，比如，水分子 H_2O 是由两个氢原子（H）和一个氧原子（O）构成。原子的中心称为原子核，原子核是由质子和中子构成，同时围绕着原子核存在与质子数数目相等的电子。



质子和中子的质量近似相等，而电子的质量大约是质子质量的 $1/1840$ 。也就是说物质的质量近似等于质子和中子质量之和。

原子

原子核

质子

Mass $1.673 \times 10^{-24} \text{g}$

Charge $+1.6 \times 10^{-19} \text{C}$

中子

Mass $1.675 \times 10^{-24} \text{g}$

No electrical charge

质子和中子的质量近似相同

电子

Mass $0.911 \times 10^{-27} \text{g}$

Charge $-1.6 \times 10^{-19} \text{C}$

**电子的质量是质子质量的
 $1/1840$ 。**

质量数和精确质量

精确质量

我们有时用整数的质量数来表示原子质量或分子质量，就象氢 $H=1$ 、氧 $O=16$ 、水 $H_2O=18$ 等等。

但是如果我们用高分辨率的质谱仪（比如双聚焦磁质谱）来测量质量时，我们会发现这时的质量不是整数，这就是说准确测量的质量并不是整数。为了准确表示质量，使用了原子质量单位，这个单位定义为 ^{12}C 质量的 $1/12$ ，基准就是 $^{12}\text{C}=12.0000$ ，利用这个单位， ^1H 的精确质量数不是 1.0000 ，而是 1.0078 。

$$\text{C}_2\text{H}_4 \quad 12.0000 \times 2 + 1.0078 \times 4 = 28.0312$$

$$\text{CO} \quad 12.0000 \times 1 + 15.9949 \times 1 = 27.9949$$

$$\text{N}_2 \quad 14.0031 \times 2 = 28.0062$$

$$\text{C}=12.0000$$

$$\text{H}=1.0078$$

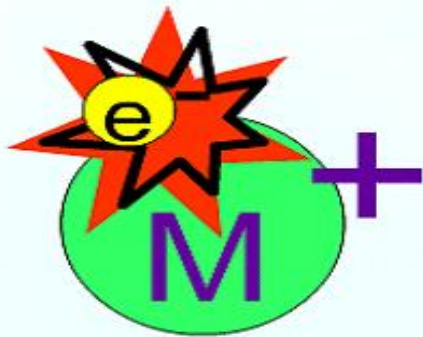
$$\text{O}=15.9949$$

$$\text{N}=14.0031$$

扇形磁聚焦质谱仪具有高的质量分辨率，能够分辨出 C_2H_4 、 CO 、 N_2 等化合物在精确质量上的微小差别。但是真正的高分辨率质谱在GC/MS分析中并不实用，因为准确的测量质量需要慢的扫描速度和高浓度的样品。

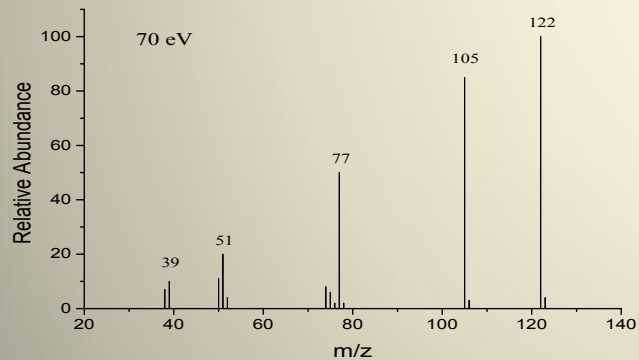
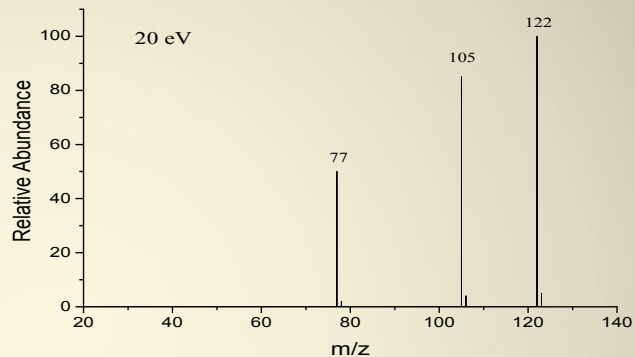
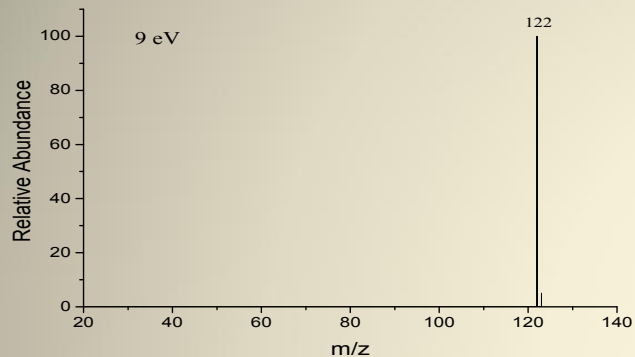
1、电子轰击电离源 (EI)

EI分子离子的产生



- EI模式下，灯丝发射的电子使得化合物离子化
- 在某些情况下，化合物只是直接丢掉一个电子而没有破碎，此时成为一个带一个正电荷的离子，这种离子称为“**分子离子**”
- 如果忽略电子的质量，“分子离子”在质量数上近似等于化合物的分子量，这对于确定化合物的分子量非常重要

电子能量对质谱图的影响



•不同能量下获得的苯甲酸的质谱图

•70eV时产生的谱图有稳定的指纹特征

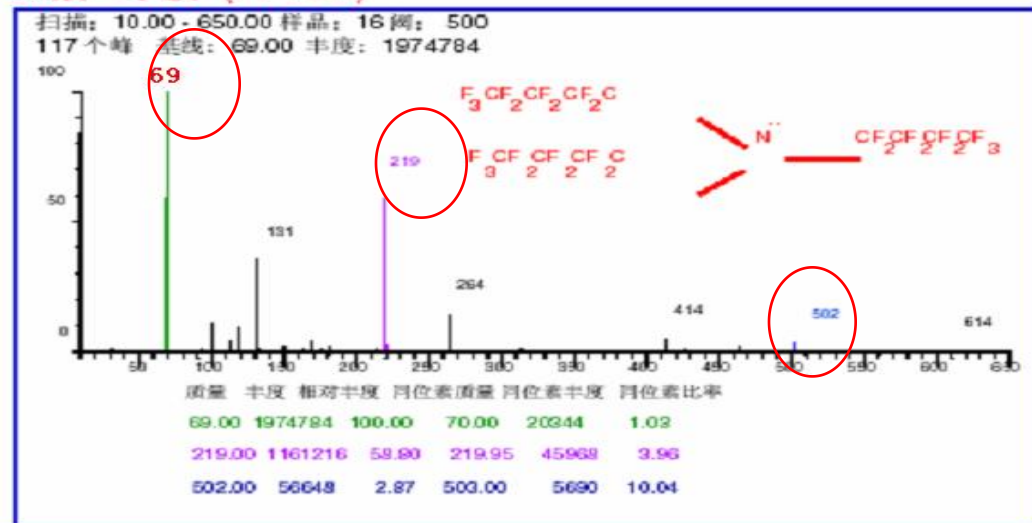
EI仪器调谐和质量坐标的校准

- 质谱仪在安装调试和使用过程中，需要对仪器的分辨率、灵敏度和质量(m/z)坐标等进行调整
- 在GC/MS中，常用全氟三丁胺(PFTBA)作校正物

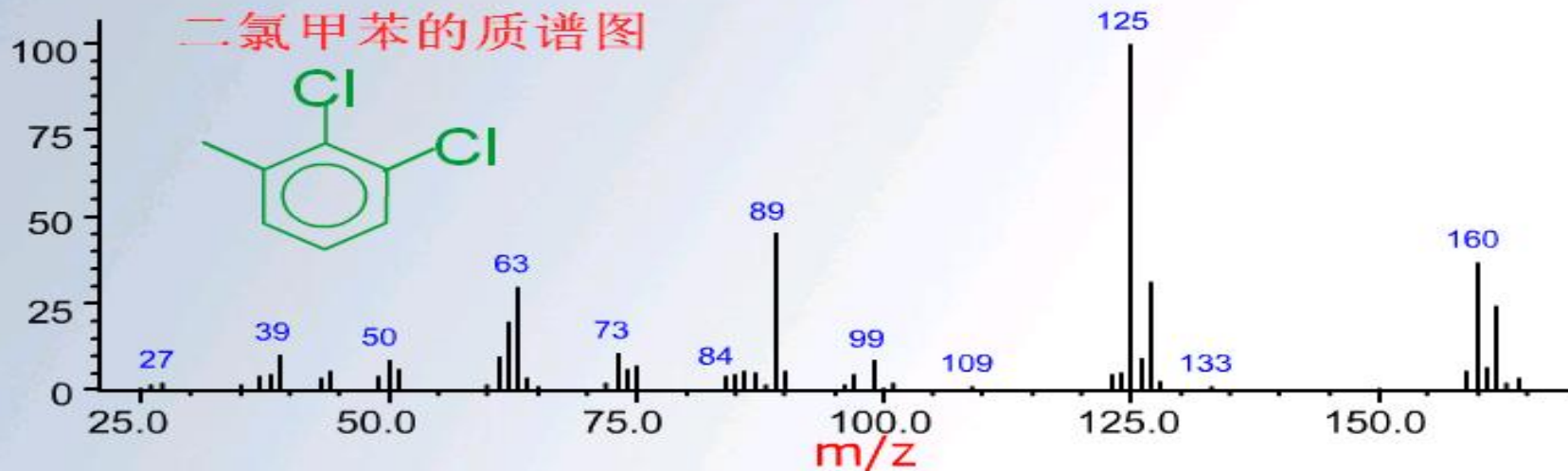
1、电子轰击电离源 (EI)

调谐标样

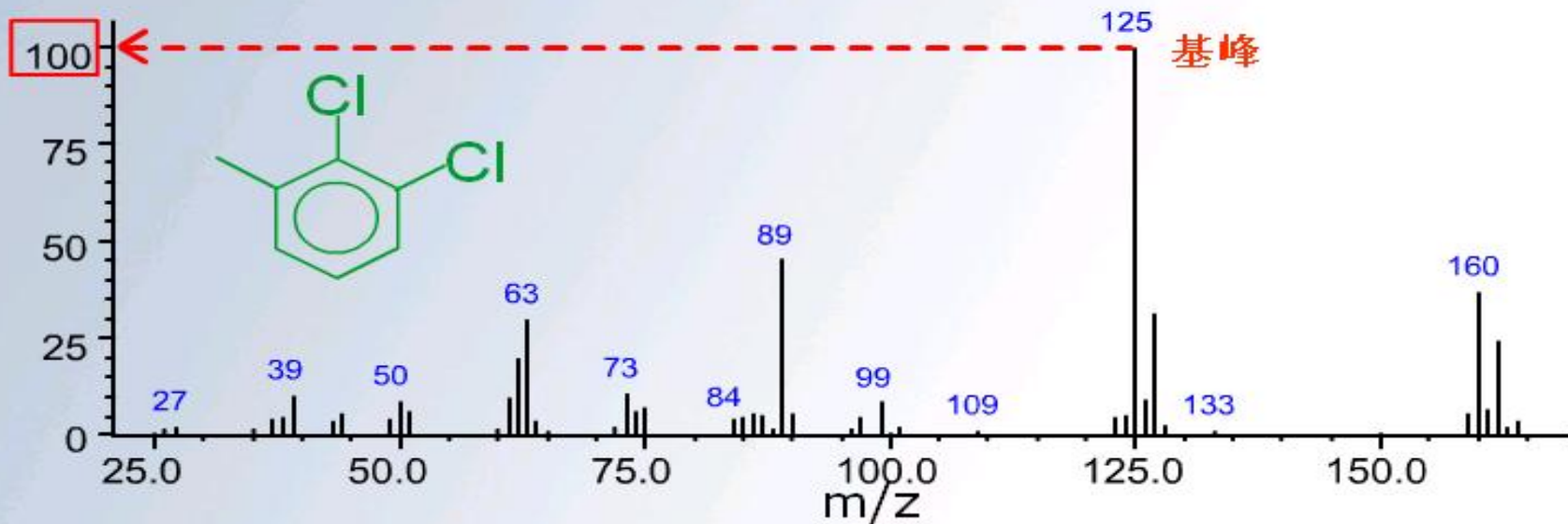
全氟三丁胺 (PFTBA)



- 稳定
- 可挥发
- 碎片质量范围宽
- 仅有 C-13 和 N-15 同位素
- 无质量亏损

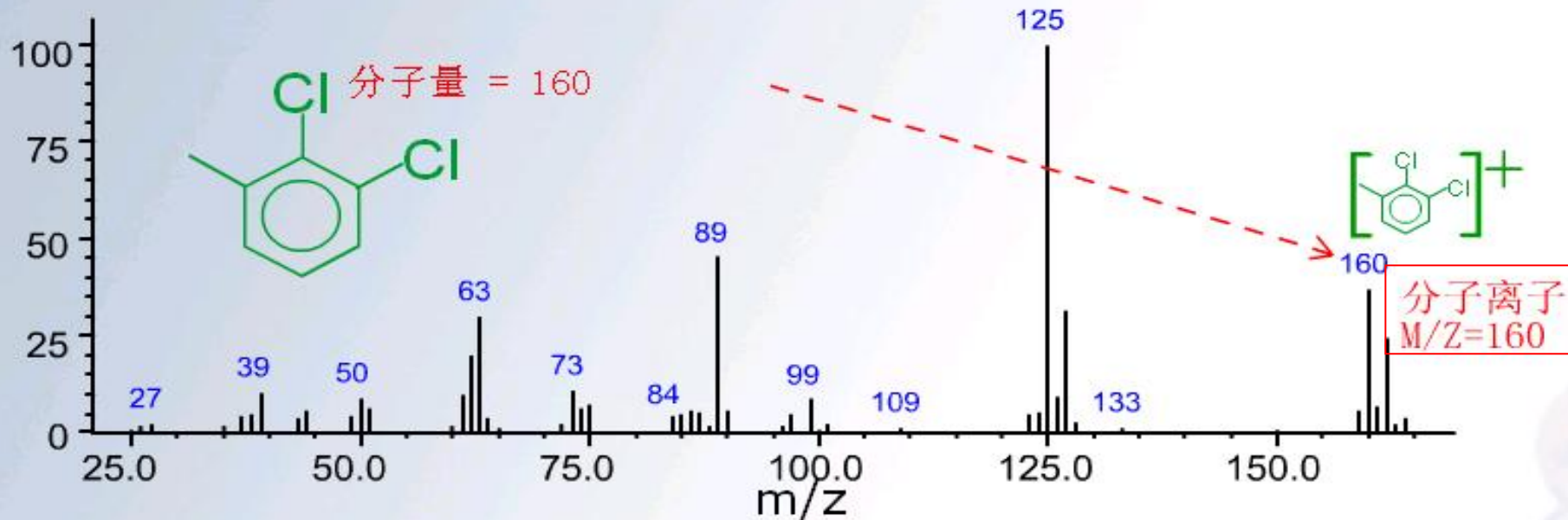


- 横坐标表示质荷比 m/z ， m 是以amu为单位的离子质量， z 是离子的电荷数
- 通常，在GC/MS分析中，离子化过程只产生单电荷的离子
- 因此 $z=1$ ，所以 m/z 能认为是离子的质量数

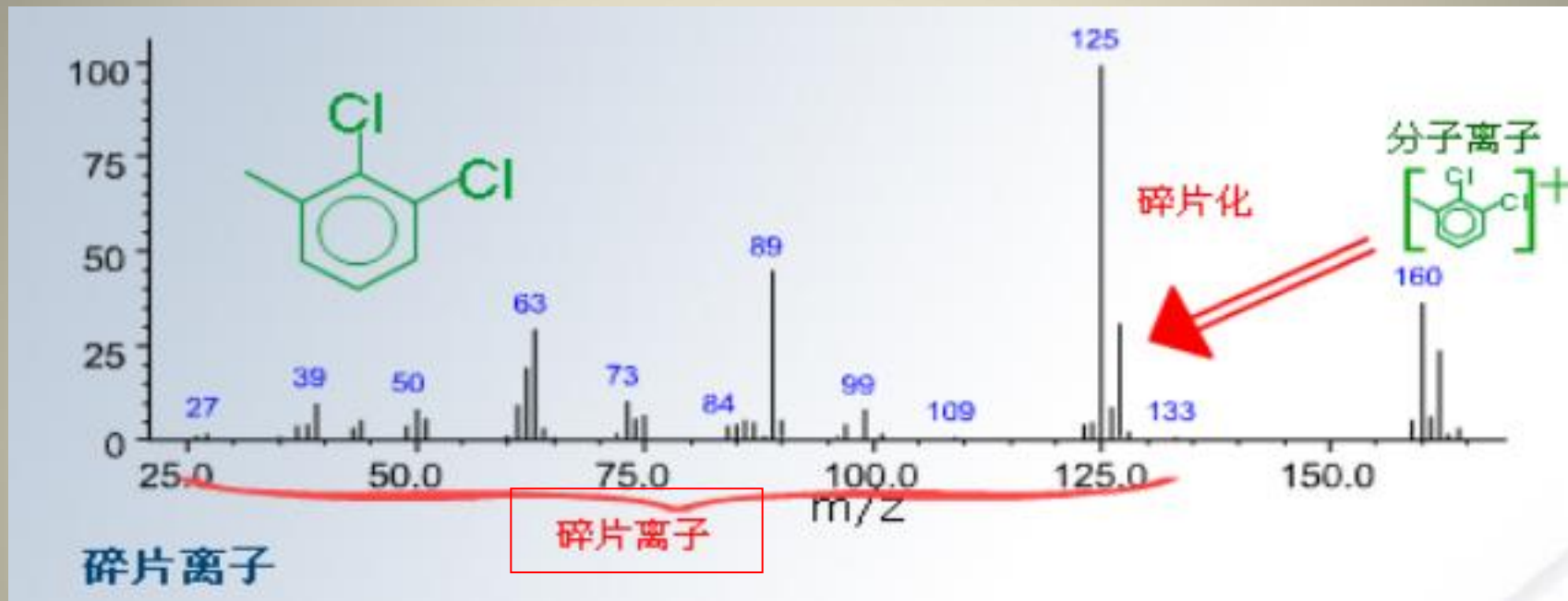


基峰

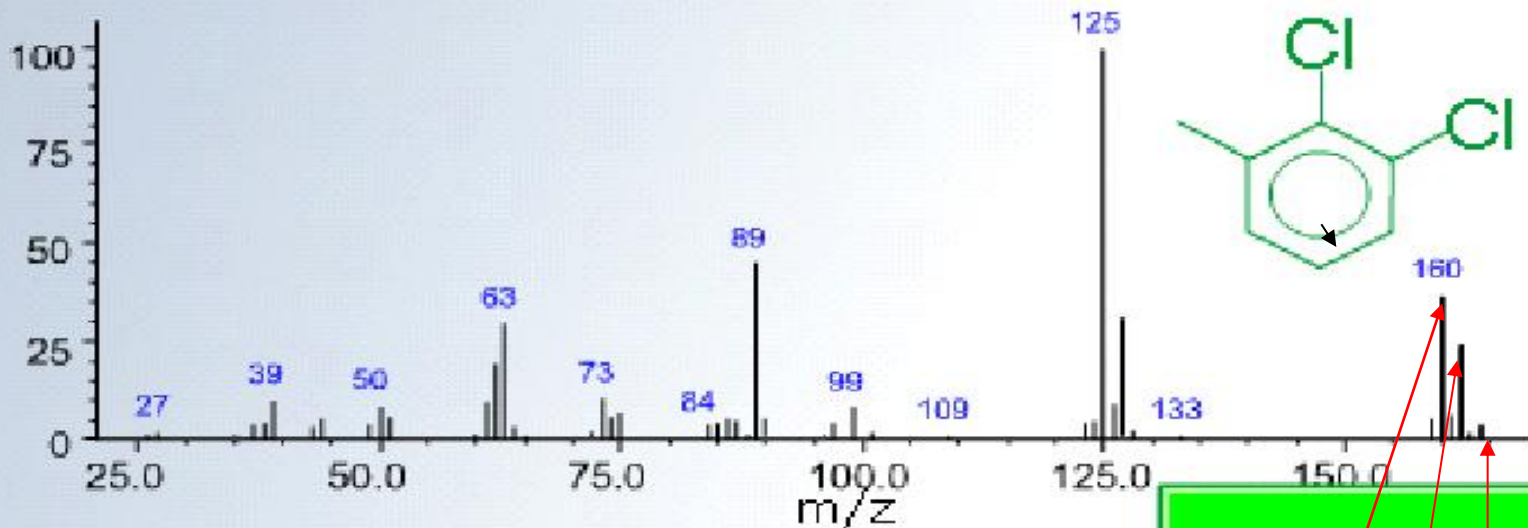
- 竖轴表示离子的相对丰度比例
- 质谱图中强度最高的峰称为“基峰”，“基峰”的强度被认为是100%
- 基峰离子是离子源中存在的最丰富的离子，也是最稳定的离子，这对不同化合物的定性很有帮助



- 电中性的化合物激发出一个电子而成为带一个正电荷的离子，这个离子就是分子离子
- 分子离子提供分子量信息，因为电子的质量与分子的质量相比非常小，可以忽略不计，分子离子的质量被认为是分子量



- **碎片离子**是分子离子在离子源中的分解（碎片化）产生的，依照不同的碎片化方式产生出许多种的碎片离子
- 碎片的分布反映出化合物的化学结构
- 碎片离子的质量小于分子离子的质量



同位素峰

- 许多元素具有天然同位素，如氯元素除了有 ^{36}Cl 外还有 ^{37}Cl 存在
- 由于同位素的存在，在谱图的分子离子峰和碎片峰边上会产生同位素的离子峰

谱图解析案例分析

腐霉利



假阳性、假阴性

甲拌磷



甲拌磷砒和甲拌磷亚砒的定性

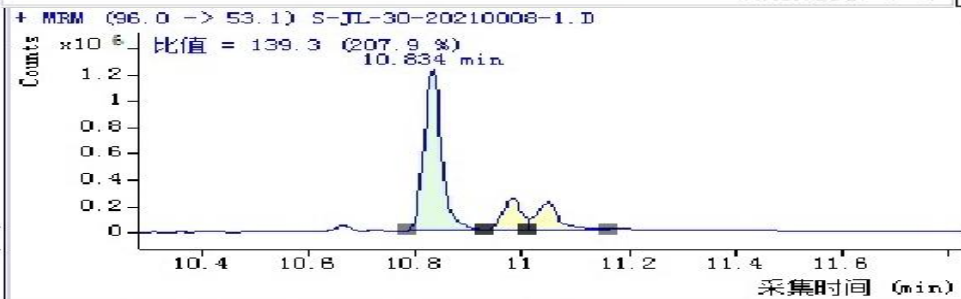
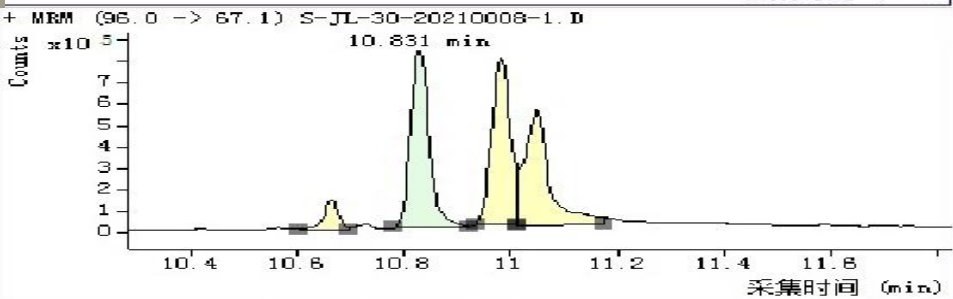
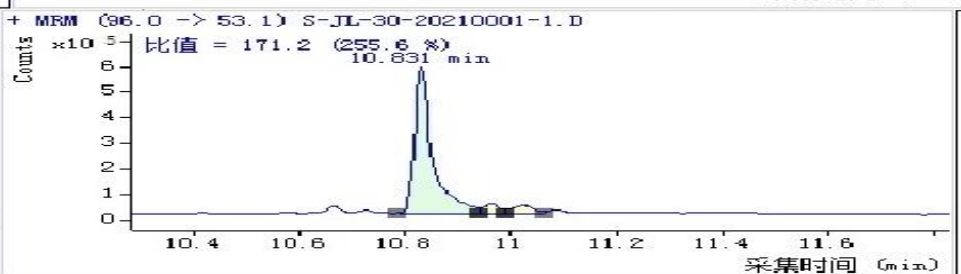
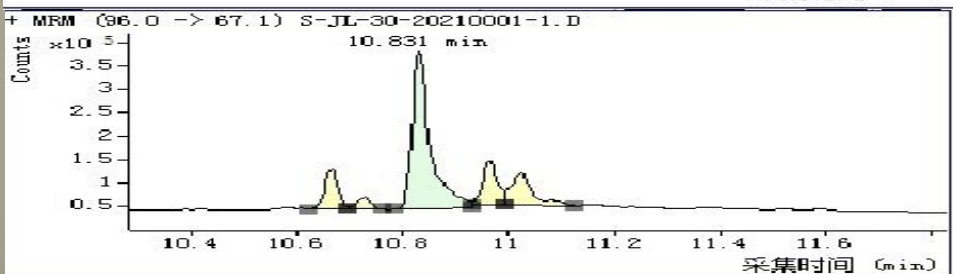
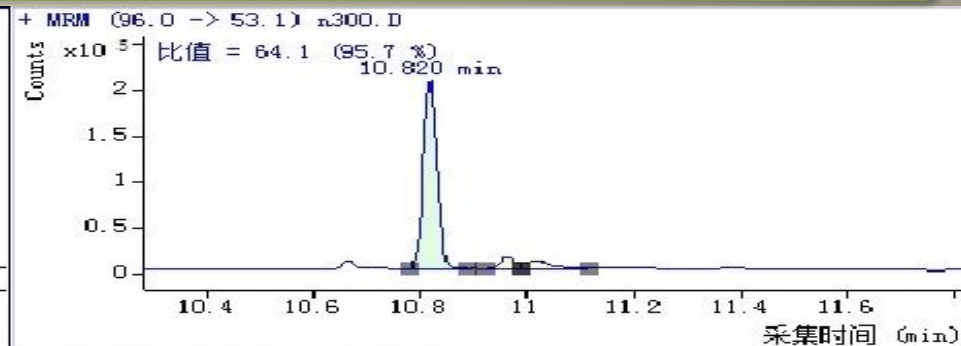
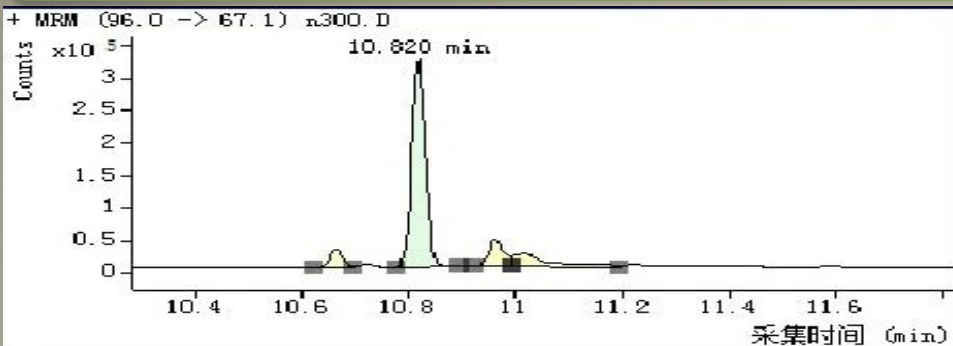
质谱定性三要素

1.保留时间

2.离子对

3.离子丰度比

腐霉利标准样品谱图与假阳性、假阴性样品谱图



GB/T 23200.113中的离子对

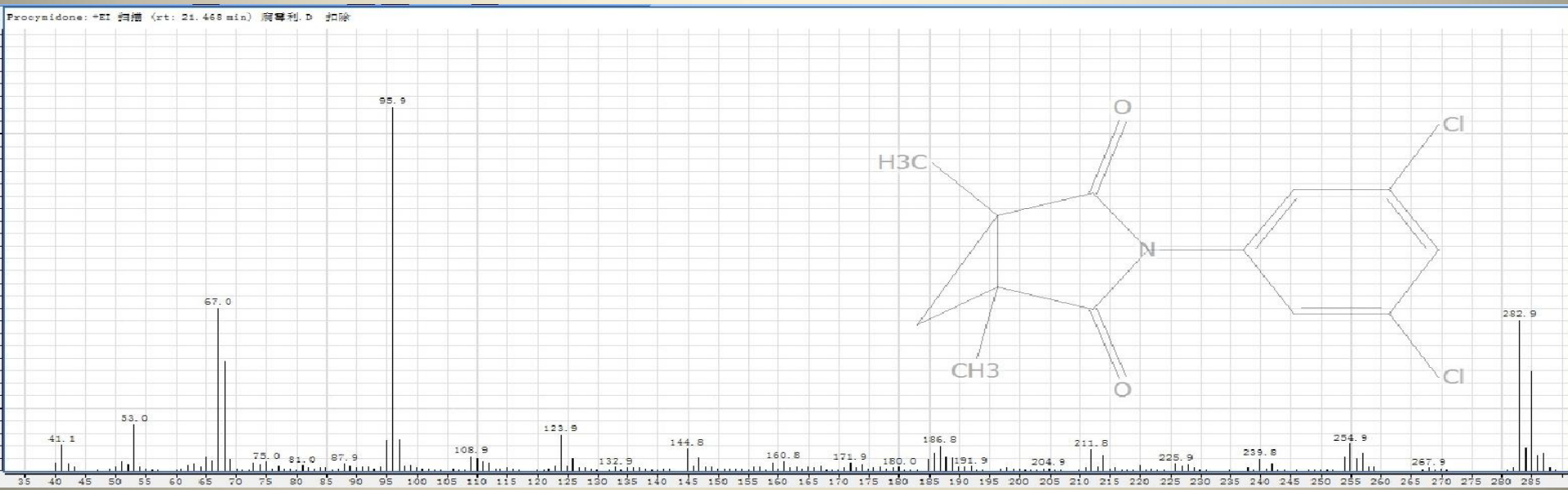
GB 23200.113—2018

表 B.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子对	碰撞电压 V	定性离子对	碰撞电压 V
B 组							
190	腐霉利	procymidone	26.36	96.0 - 67.1	10	96.0 - 53.1	15

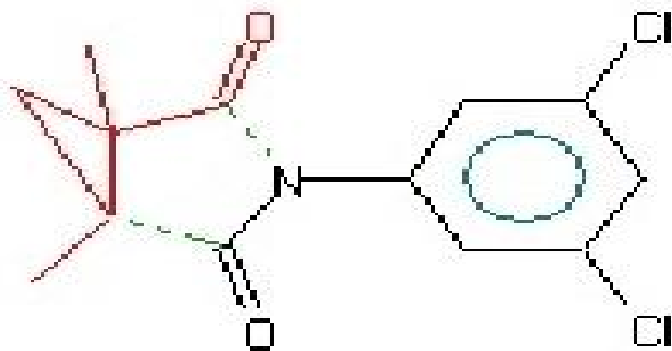
腐霉利全扫标准谱图

腐霉利分子量：284



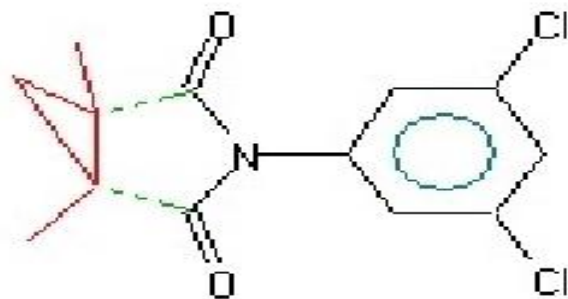
腐霉利-96

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
96 (1/2)	96.0575147	C ₆ H ₈ O	C ₇ H ₃ Cl ₂ NO	1,2-dissociation	0	999



腐霉利-67

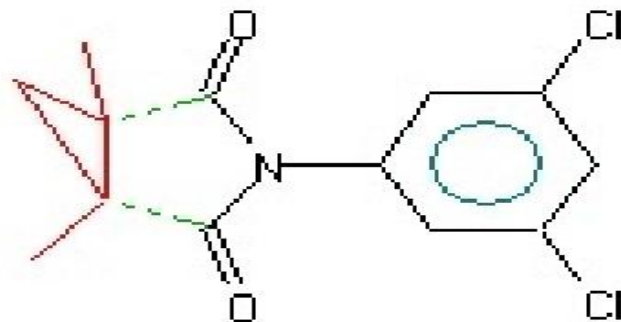
m/z	mass	formula	loss	type	H	rate	abund
67	67.054775	C ₅ H ₇	C ₈ H ₄ Cl ₂ NO ₂	H-transfer in ring	-1	-5	486



腐霉利-53

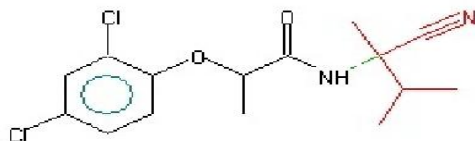
m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
53	53.0391252	C ₄ H ₅	C ₈ H ₃ Cl ₂ NO ₂ + CH ₃	1,2-dissociation	-5	144

- CH₃



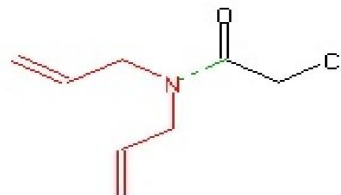
稻瘟酰胺

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
96 (1/2)	96.081324	C ₆ H ₁₀ N	C ₉ H ₈ Cl ₂ NO ₂	dissociation	-107	278



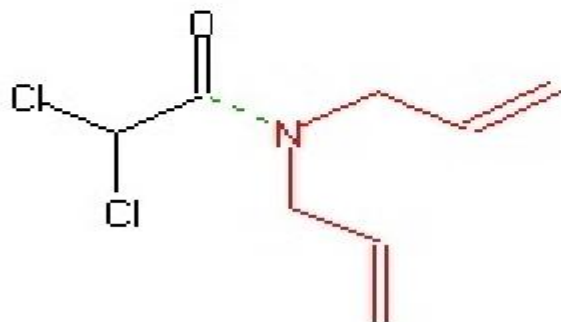
二丙烯草胺

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
96	96.081324	C ₆ H ₁₀ N	C ₂ H ₂ ClO	dissociation	-67	220



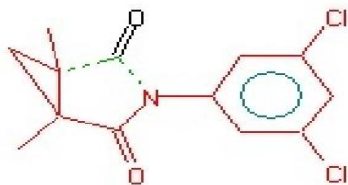
烯丙酰草胺

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
96	96.081324	C ₆ H ₁₀ N	C ₂ HCl ₂ O	dissociation	-67	195



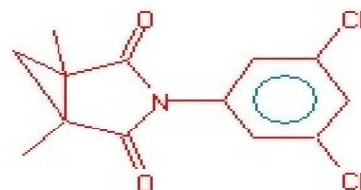
255

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
255 (1/2)	255.02177	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	CO	unspecified	N/A	128



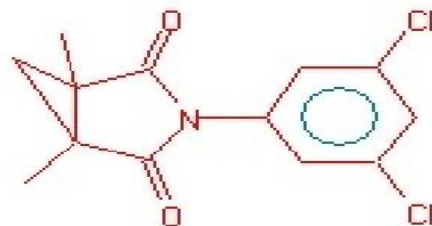
283

m/z	mass	formula	loss	type	rate	abund
283	283.016684	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	-	parent		708

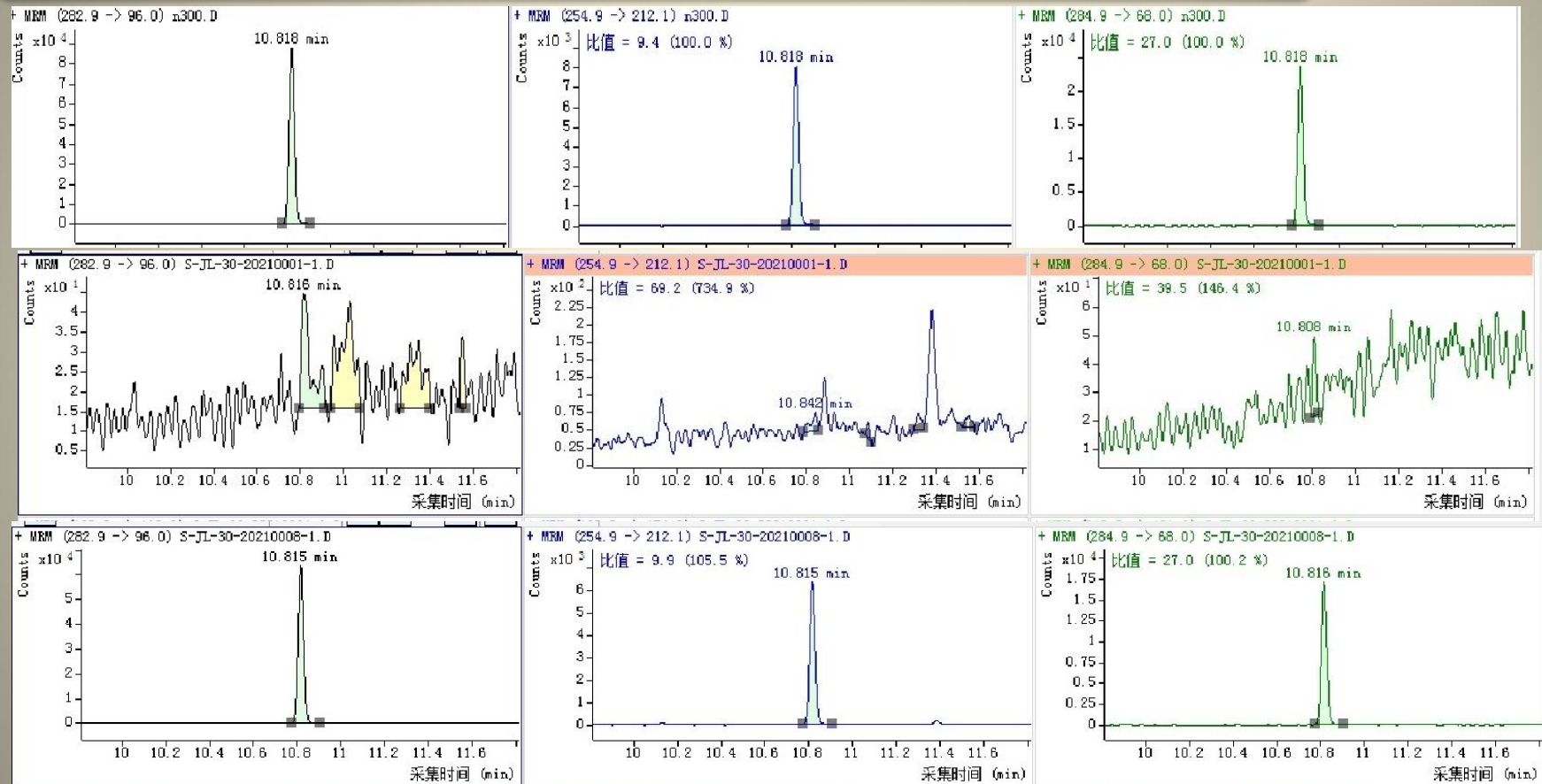


286

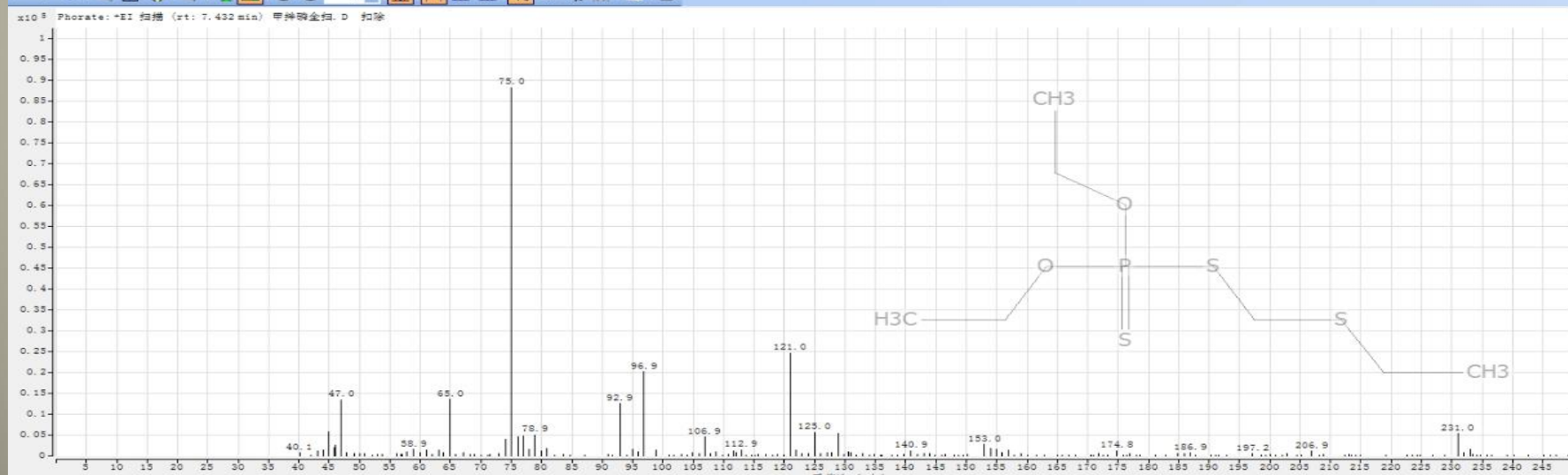
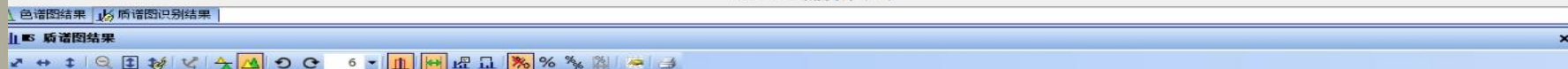
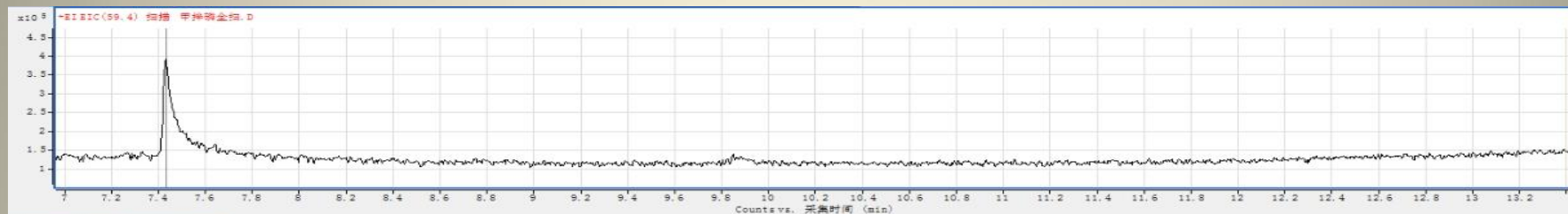
m/z	mass	formula	loss	type	rate	isotope	abund
286	286.0165	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	-	parent		+3 (9%)	72



多离子对、复杂结构离子对定性

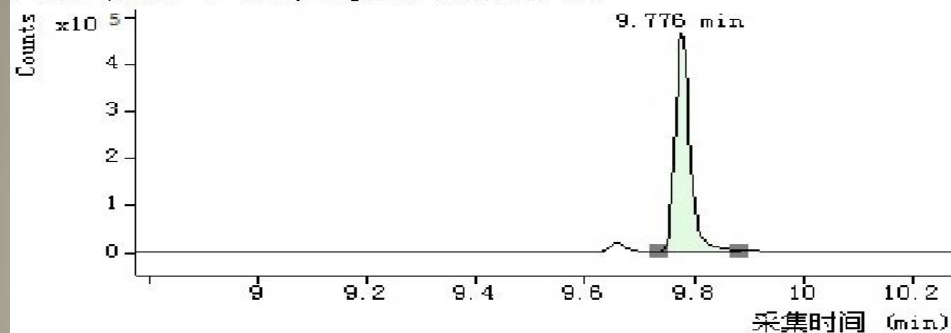


甲拌磷全扫标准质谱图

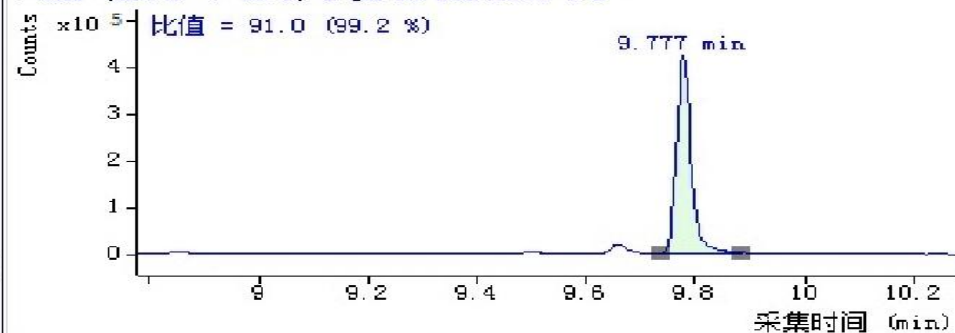


样品中甲拌磷砒与甲拌磷亚砒质谱图

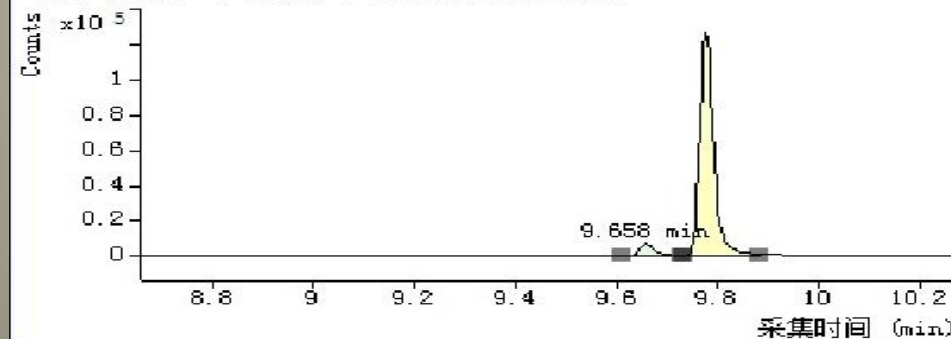
+ MRM (153.0 -> 97.0) S-JL-30-20240179-1.D



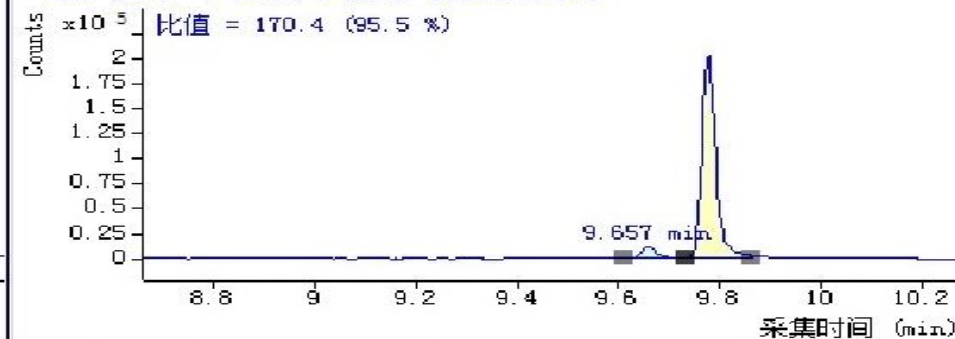
+ MRM (124.9 -> 96.9) S-JL-30-20240179-1.D



+ MRM (199.0 -> 142.9) S-JL-30-20240179-1.D



+ MRM (96.9 -> 64.9) S-JL-30-20240179-1.D



甲拌磷砷全扫标准质谱图



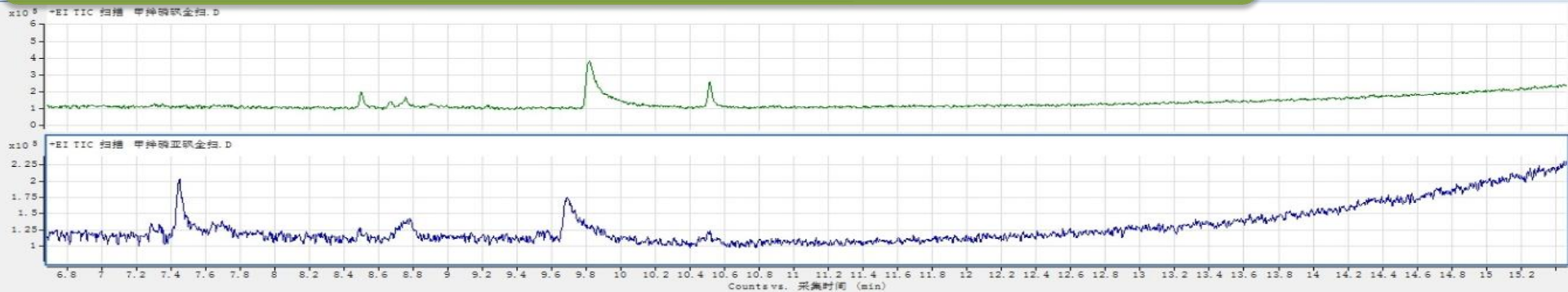
甲拌磷亚砷全扫标准质谱图



色谱图结果 | 质谱图识别结果 | 扫描 (rt: 9.690 min) | 扣除



甲拌磷砒与甲拌磷亚砒全扫标准质谱图对比



色谱图结果 质谱图识别结果: + 扫描 (rt: 9.816 min) 扣除

MS 质谱图结果



谢谢！