

用电场和磁场将运动的离子（带电荷的原子、分子或分子碎片）按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出了离子的准确质量，就可以确定离子的化合物组成。这是由于核素的准确质量是一多位小数，决不会有两个核素的质量是一样的，而且决不会有一种核素的质量恰好是另一核素质量的整数倍。

#### 简史

1898年 W.维恩用电场和磁场使正离子束发生偏转时发现,电荷相同时,质量小的离子偏转得多,质量大的离子偏转得少。1913年 J.J.汤姆孙和 F.W.阿斯顿用磁偏转仪证实氖有两种同位素 $^{20}\text{Ne}$ 和 $^{22}\text{Ne}$ 阿斯顿于1919年制成一台能分辨一百分之一质量单位的质谱计,用来测定同位素的相对丰度,鉴定了许多同位素。但到1940年以前质谱计还只用于气体分析和测定化学元素的稳定同位素。后来质谱法用来对石油馏分中的复杂烃类混合物进行分析,并证实了复杂分子能产生确定的能够重复的质谱之后,才将质谱法用于测定有机化合物的结构,开拓了有机质谱的新领域。

#### 原理

待测化合物分子吸收能量（在离子源的电离室中）后产生电离,生成分子离子,分子离子由于具有较高的能量,会进一步按化合物自身特有的碎裂规律分裂,生成一系列确定组成的碎片离子,将所有不同质量的离子和各离子的多少按质荷比记录下来,就得到一张质谱图。由于在相同实验条件下每种化合物都有其确定的质谱图,因此将所得谱图与已知谱图对照,就可确定待测化合物。

#### 仪器

利用运动离子在电场和磁场中偏转原理设计的仪器称为质谱计或质谱仪。前者指用电子学方法检测离子,而后者指离子被聚焦在照相底板上进行检测。质谱法的仪器种类较多,根据使用范围,可分为无机质谱仪和有机质谱计。常用的有机质谱计有单聚焦质谱计、双聚焦质谱计和四极矩质谱计。目前两种用得较多,而且多与气相色谱仪和电子计算机联用。

#### 高真空系统

质谱计必须在高真空下才能工作。用以取得所需真空度的阀泵系统,一般由前级泵（常用机械泵）和油扩散泵或分子涡轮泵等组成。扩散泵能使离子源保持在 $10^{-6}$ 毫米汞柱的真空度。有时在分析器中还有一只扩散泵,能维持 $10^{-6}$ 毫米汞柱的真空度。

#### 样品注入系统

可分直接注入、气相色谱、液相色谱、气体扩散四种方法。固体样品通过直接进样杆将样品注入,加热使固体样品转为气体分子。对不纯的样品可经气相或液相色谱预先分离后,通过接口引入。液相色谱—质谱接口有传动带接口、直接液体接口和热喷雾接口。热喷雾接口是最新提出的一种软电离方法,能适用于高极性反相溶剂和低挥发性的样品。样品由极性缓冲溶液以每分钟1~2毫升流速通过一毛细管。控制毛细管温度,使溶液接近出口处时,蒸发成细小的喷射流喷出。微小液滴还保留有残余的正负电荷,并与待测物形成带有电解质或溶剂特征的加合离子而进入质谱仪。

#### 离子源

使样品电离产生带电粒子（离子）束的装置。应用最广的电离方法是电子轰击法,其他还有化学电离、光致电离、场致电离、激光电离、火花电离、表面电离、X射线电离、场解吸电离和快原子轰击电离等。其中场解吸和快原子轰击特别适合测定挥发性小和对热不稳定的化合物。

#### 质量分析器

将离子束按质荷比进行分离的装置。它的结构有单聚焦、双聚焦、四极矩、飞行时间和摆线等。

#### 收集器

经过分析器分离的同质量离子可用照相底板、法拉第筒或电子倍增器收集检测。随着质谱仪的分辨率和灵敏度等性能的大大提高,只需要微克级甚至纳克级的样品,就能得到一张较满意的质谱图,因此对于微量不纯的化合物,可以利用气相色谱或液相色谱(对极性大的化合物)将化合物分离成单一组分,导入质谱计,录下质谱图,此时质谱计的作用如同一个检测器。

由于色谱仪—质谱计联用后给出的信息量大,该法与计算机联用,使质谱图的规格化、背景或柱流失峰的舍弃、元素组成的给出、数据的储存和计算、多次扫描数据的累加、未知化合物质谱图的库检索,以及打印数据和出图等工作均可由计算机执行,大大简化了操作手续。

#### 应用

质谱中出现的离子有分子离子、同位素离子、碎片离子、重排离子、多电荷离子、亚稳离子、负离子和离子—分子相互作用产生的离子。综合分析这些离子,可以获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律和由单分子分解形成的某些离子间存在的某种相互关系等信息。

质谱法特别是它与色谱仪及计算机联用的方法,已广泛应用在有机化学、生化、药物代谢、临床、毒物学、农药测定、环境保护、石油化学、地球化学、食品化学、植物化学、宇宙化学和国防化学等领域。近年的仪器都具有单离子和多离子检测的功能,提高了灵敏度及专一性,灵敏度可提高到 $10^{-10}$ 克水平。用质谱计作多离子检测,可用于定性分析,例如,在药理生物学研究中能以药物及其代谢产物在气相色谱图上的保留时间和相应质量碎片图为基础,确定药物和代谢产物的存在;也可用于定量分析,用被检化合物的稳定性同位素异构物作为内标,以取得更准确的结果。

在无机化学和核化学方面,许多挥发性低的物质可采用高频火花源质谱法测定。该电离方式需要一根纯样品电极。如果待测样品呈粉末状,可和镍粉混合压成电极。此法对合金、矿物、原子能和半导体等工艺中高纯物质的分析尤其有价值,有可能检测出含量为亿分之一的杂质。

利用存在寿命较长的放射性同位素的衰变来确定物体存在的时间,在考古学和地理学上极有意义。例如,某种放射性矿物中有放射性铀及其衰变产物铅的存在,铀<sup>238</sup>和铀<sup>235</sup>的衰变速率是已知的,则由质谱测出铀和由于衰变产生的铅的同位素相对丰度,就可估计该铀矿物生成的年代。