

中药鉴别：质谱分析(一) PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/275/2021_2022__E4_B8_AD_E8_8D_AF_E9_89_B4_E5_c67_275634.htm 【全文】质谱分析本是一种物理方法，其基本原理是使试样中各组分在离子源中发生电离，生成不同荷质比的带正电荷的离子，经加速电场的作用，形成离子束，进入质量分析器。在质量分析器中，再利用电场和磁场使发生相反的速度色散，将它们分别聚焦而得到质谱图，从而确定其质量。第一台质谱仪是英国科学家阿斯顿（F.W.Aston，1877-1945）于1919年制成的。出手不凡，阿斯顿用这台装置发现了多种元素同位素，研究了53个非放射性元素，发现了天然存在的287种核素中的212种，第一次证明原子质量亏损。他为此荣获1922年诺贝尔化学奖。质谱仪开始主要是作为一种研究仪器使用的，这样用了20年后才被真正当作一种分析工具。它最初作为高度灵敏的仪器用于实验中，供设计者找寻十分可靠的结果。早期的研究者们忙着测定精确的原子量和同位素分布，不能积极地去探索这种仪器的新用途。由于同位素示踪物研究的出现，质谱仪对分析工作的用处就越发变得明显了。氮在植物中发生代谢作用的生物化学研究要求用 ^{15}N 作为一种示踪物。但它是一种稳定的同位素，不能通过密度测量来精确测定，所以质谱仪就成了必要的分析仪器。这种仪器在使用稳定的 ^{13}C 示踪物的研究中以及在基于稳定同位素鉴定的工作中也是很有用的。标准型的质谱仪到现在已经使用了大约45年。40年代期间，石油工业在烃混合物的分析中开始采用质谱仪。尽管这种质谱图在定量解释时存在着难以克服的计算麻烦，但在有

了高速计算机后，这种仪器就能在工业方面获得重大的成功。

(1)近20年来质谱技术随着新颖电离技术，质量分析技术，与各种分离手段的联用技术以及二维分析方法的发展，质谱已发展成为最广泛应用的分析手段之一。其最突出的技术进步有以下几个方面：新的解吸电离技术不断涌现，日趋成熟，可测分子量范围越来越高，并逐步适用于难挥发、热敏感物质的分析，例如海洋天然产物、微生物代谢产物，动植物二次代谢产物以及生物大分子的结构研究。最有发展前景的电离方法有：

等离子解吸采用 ^{252}Cf 的裂介碎片作为离子源，使多肽和蛋白质等生物大分子不必衍生化而直接电离进行质量分析。它与飞行时间质谱相配合，已成功地用于许多合成多肽的质谱分析，并已在一些实验室中作为常规分析方法来鉴定多肽和蛋白质。目前它的可分析的质量极限大约是50000D。

快原子轰击，把样品分子放入低挥发性液体中，用高速中性原子来进行轰击，可使低挥发性的，热敏感分子电离，得到质子化或碱金属离子化的分子离子。由于很容易在磁质谱或四极杆质谱上安装使用，因此得到广泛应用，分子量很容易达到30004000。如果与带有后加速的多次反射阵列检测器的高性能磁质谱配合使用，可测分子量可达到10000amu以上，最高记录可达25000amu。

激光解吸，利用 CO_2 激光（ $10.6\ \mu\text{m}$ ），Nd/YAG激光（ $1.06\ \mu\text{m}$ ）的快速加热作用使难挥发的分子解吸电离，与飞行时间质谱或离子回旋共振质谱相配合成功地分析了一系列蛋白质和酶的复合物，并创造了蛋白质分子质量分析的最高记录（Jack Bean Urease Mr ~ 27万）。

电喷雾（electro spray，electrostatic spray，ion spray）把分析样品通过常压电离源，使分子多重质

子化而电离。由于生成多重质子化的分子离子可缩小质荷比，因此一个分子量为数万的生物大分子，如果带上几十个，上百个质子，质荷比可降低到2000以下，可以用普通的四极杆质谱仪分析，其次由于得到一组质荷比连续变化的分子离子峰，通过对这些多电荷分子离子峰的质量计算可以得到高度准确的平均分子量。第三是这种多重质子化的分子离子峰可进一步诱导碰撞活化，进行串联质谱分析。第四是这种电离技术的样品制备要求极低，溶于生物体液的样品分子或HPLC，CZE的流出液都可直接引入常压电离源进行联机检测。100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com