



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药学、药学与检验各专业使用

波谱解析

苏明武 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材
供中药学、药学与检验各专业使用

波 谱 解 析

主 编 苏明武

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十三五”规划教材之一,分析化学课程全套共有五本,本书为其中的《波谱解析》教材,全书内容共五章,第1章质谱法,第2章一维核磁共振氢谱,第3章一维 ^{13}C 核磁共振波谱法,第4章二维核磁共振波谱法,第5章波谱综合解析。本书对内容的深度和广度进行了调整与整合,并以全新的理念、全新的认知对教材内容重新进行了准确的定义与描述,概念准确、理论充分、文字精炼、重点突出、层次清晰。

本书可供高等院校中药学类、药学类、检验、生物工程类、食品科学与工程等相关专业本科生使用,也可作为成人教育、自学考试相关专业教师 and 学生的教学和参考用书,并可供广大医药、食品科研单位或质量检验部门的科研、技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

波谱解析 / 苏明武主编. —北京: 科学出版社, 2017.8

普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-053984-7

I. ①波… II. ①苏… III. ①波谱解析—医学院校—教材 IV. ①O657.61

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第170897号

责任编辑: 郭海燕 王 鑫 / 责任校对: 李 影

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市书文印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017年8月第一次印刷 印张: 12

字数: 270 000

定价: 39.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《波谱解析》编委会

主 编 苏明武

副主编 张 祎 李 斌 黄荣增 姚雪莲

编 委 (以姓氏笔画为序)

王玲玲 辽宁中医药大学
邓海山 南京中医药大学
田 婧 北京城市学院
白 雪 浙江中医药大学
苏 超 湖北中医药大学
苏明武 湖北中医药大学
李 苑 湖北中医药大学
李 斌 湖南中医药大学
杨 敏 湖北中医药大学
杨 琴 湖北中医药大学
宋成武 湖北中医药大学
张 丽 南京中医药大学
张 祎 天津中医药大学
陈晓霞 辽宁中医药大学
苗建伟 湖北中医药大学
周江煜 广西中医药大学
单鸣秋 南京中医药大学
姚卫峰 南京中医药大学
姚雪莲 江西中医药大学
夏林波 辽宁中医药大学
唐尹萍 湖北中医药大学
黄文瑜 湖北中医药大学
黄荣增 湖北中医药大学
曹雨诞 南京中医药大学
康 安 南京中医药大学
彭晓霞 甘肃中医药大学
韩疏影 南京中医药大学
程芳芳 南京中医药大学
薛 璇 安徽中医药大学

前 言

波谱解析是一门应用多种光谱（如 IR、MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、2D-NMR 等）研究有机化合物结构的学科，是中药类与药学类专业非常重要的必修课程之一。波谱解析主要是以光学理论为基础，以化合物与光的相互作用为条件，建立分子结构与电磁波之间的相互关系，从而进行化合物结构分析和鉴定的方法。其主要任务是通过测定和解析化合物的各种光谱，确定化合物的平面或立体结构。要求学生通过本门课程的学习，掌握各类分析方法的基本原理和各种图谱的解析方法，具备一定的解析图谱推测结构的本领，为后续各门课程的学习和今后的工作奠定好基础。

本教材是科学出版社“十三五”规划教材，供高等医药院校中药学类和药学类与检验各专业使用。在编写过程中，力求教材具有科学性、准确性、合理性与创新性。在此前提下，我们对内容的深度和广度进行了调整与整合，并以全新的理念、全新的认知对教材内容重新进行了准确的定义与描述，概念准确、理论充分、文字精炼、重点突出、层次清晰，完全避免了编教材时的相互抄袭的弊端。本教材还适当地介绍了化学或结构办公软件在波谱解析中的应用与各种光谱数据库。

本教材与其他波谱解析的教材相比，在编排的体例上有较大幅度的变化，剔除了 UV 与 IR，以便集中学时讲解学生难于理解、难度大的课程。建议授课学时不少于 40 学时。尤其适合高校本科二、三年级还未学习《中药化学》与《天然化学》的学生使用。

本教材共五章，第 1 章质谱法，第 2 章一维核磁共振氢谱，第 3 章一维 ^{13}C 核磁共振波谱法，第 4 章二维核磁共振波谱法，第 5 章波谱综合解析。均由具有波谱解析丰富教学与实践经验的参编教师编写。参编教师：苏明武（第 1 章），黄荣增（第 2 章），李斌（第 3 章），张祎（第 4 章），苏明武、姚雪莲（第 5 章），宋成武担任本教材的编写秘书。本教材的配套教材有《分析化学、仪器分析与波谱解析习题集》和《分析化学、仪器分析与波谱解析实验》。

本教材及其配套教材的编写与出版受到了参编教师所在高校的大力支持，科学出版社的编辑们为本书的出版做了大量细致的编辑工作，在此一并表示感谢！

由于时间仓促，编者水平有限，教材中不足之处在所难免，恳请广大师生和同行们提出宝贵意见，以便下次修订。

编 者

2017 年 6 月

目 录

前言

第1章 质谱法	1
第1节 质谱仪与工作原理	1
第2节 质谱中主要离子类型	13
第3节 分子的裂解	17
第4节 质谱解析	40
习题	46
第2章 一维核磁共振氢谱	49
第1节 核磁共振波谱仪	50
第2节 核磁共振波谱法的基本原理	51
第3节 化学位移	56
第4节 自旋耦合与自旋系统	63
第5节 一级耦合图谱与高级耦合图谱	70
第6节 图谱解析与实例	76
习题	80
第3章 一维 ^{13}C 核磁共振波谱法	82
第1节 ^{13}C 核磁共振的特点	82
第2节 碳谱的类型	88
第3节 化学位移值与结构的相关性	93
第4节 影响化学位移的因素	103
第5节 ^{13}C 核磁共振图谱解析与实例	107
习题	114
第4章 二维核磁共振波谱法	118
第1节 二维核磁共振波谱法原理与分类	118
第2节 二维 J 分解谱	121
第3节 同核二维化学位移相关谱	126
第4节 ^{13}C - ^1H 异核化学位移相关谱	130
第5节 二维 NOE 谱	137
第6节 二维谱解析步骤与实例	140
习题	150
习题答案	154

第5章 波谱综合解析	156
第1节 综合解析程序	156
第2节 综合解析示例	160
习题	173
参考文献	178
附录1 一些常见的碎片离子(未标出正电荷)	179
附录2 常见丢失的中性碎片与可能的结构或结构片断	181

第1章 | 质谱法

质谱法(mass spectroscopy, MS)是利用电磁学原理将被测物质电离与碎裂,然后按质荷比(m/z)的大小进行分离、检测与记录,根据得到的质谱图进行定性、定量与结构分析的方法。通过分析质谱图可确定相对分子质量、分子式及推断未知物的分子结构。离子的信号强度与离子的数目成正比,可用于定量。

1911年,英国学者 J. Thompson 记录了第一张低相对分子质量质谱图,此后陆续发表了各类有机化合物的质谱;1922年, F.W.Aston 因用质谱法发现同位素及定量分析而获得诺贝尔奖。特别是在20世纪50年代 Beyon Bienann 和 McLafferty 相继提出“官能团对分子中化学键的断裂有引导作用”的理论以来,质谱得到了迅速发展和广泛应用,已成为有机化合物结构鉴定的重要工具与方法。在随后的几十年中,各种新仪器、新方法与新技术不断涌现,使质谱法在化学工业、石油工业、环境科学、医药卫生、生命科学、食品科学、地质科学等领域中发挥越来越重要的作用。

质谱分析法的特点:①分析速度快,几分钟即可完成一个样品的测试;②灵敏度高,检出限可达 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{g}$,样品用量少;③信息量丰富,能同时提供相对分子质量、分子式及结构信息;④可与多种色谱仪器在线联用(如 GC-MS、HPLC-MS 和 HPCE-MS 等),用于复杂试样的分离分析,进一步扩大其应用范围。

质谱仪种类繁多,工作原理和应用范围也有很大的不同,按其研究对象的不同可分为同位素质谱仪、无机质谱仪和有机质谱仪;按质量分析器的不同,有磁场式单聚焦质谱仪、四极杆质谱仪、飞行时间质谱仪等。

第1节 质谱仪与工作原理

一、质谱仪主要组成部分

质谱仪主要由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、真空系统、计算机控制和数据处理系统等部分构成,如图 1-1 和图 1-2 所示。

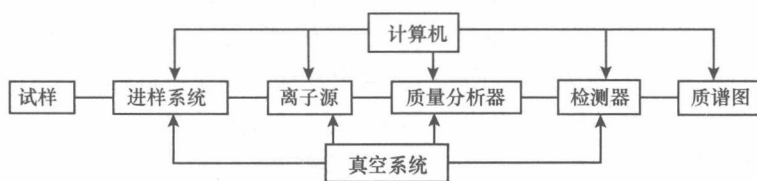


图 1-1 质谱仪主要组成示意图

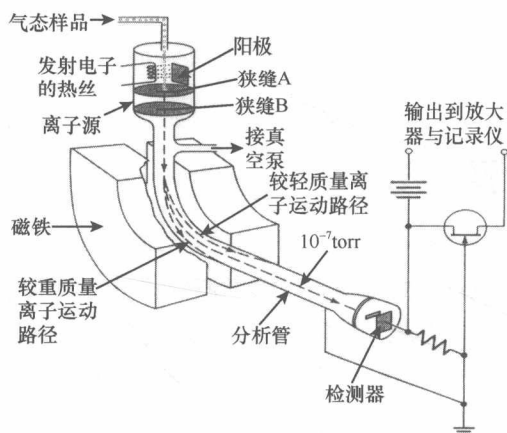


图 1-2 单聚焦质谱仪结构示意图

$$1 \text{ torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$$

质谱仪的工作原理是由进样系统导入样品(高纯度的单一物质,下同)并使其瞬间气化,气态分子在离子源中被电离为分子离子,分子离子继而瞬间碎裂产生各种碎片离子,这些不同质量带有正电荷的离子在高压电场中被加速与聚焦后,进入质量分析器按质荷比(m/z)的大小进行分离,并依次到达检测器而被检测,记录各种质荷比的离子与其信号强度,得到质谱图。

(一) 进样系统

进样系统的作用是将被测样品导入离子源。不同状态和性质的试样需采用不同的进样方式,同时还应满足电离方式的要求。通常有以下三种进样系统。

1. 间歇式进样系统 又称加热进样系统,该系统可用于气体、液体和中等蒸气压的固体样品进样。典型的设计如图 1-3 所示。

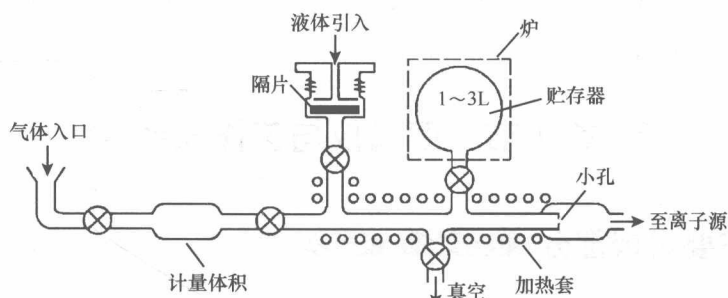


图 1-3 间歇式进样系统示意图

通过可拆卸式的试样管将少量($10 \sim 100 \mu\text{g}$)固体或液体试样引入试样贮存器中,由进样系统的低压强及贮存器的加热装置,使试样保持气态,要求试样在操作温度下具有 $1.3 \sim 0.13 \text{ Pa}$ 的蒸气压。由于进样系统的压强比离子源的压强大,样品离子可以通过分子漏隙(通常是带有一个小针孔的玻璃或金属膜)以分子流的形式渗入高真空的离子源中。

2. 直接探针进样系统 该系统适用于固态或高沸点液态样品的进样。进样时将样品直接装在探针上,通过真空隔离阀将探针插入到高真空的离子源附近,然后对探针施加强电流加热,使探针的温度急剧上升至数百度(一般不超过 400°C),样品分子受热后立即挥发在离子源中。如图 1-4 所示。

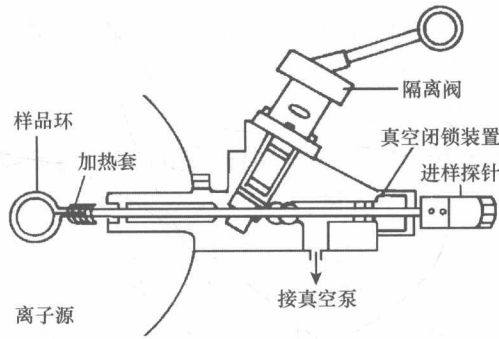


图 1-4 直接探针进样系统示意图

3. 色谱进样系统 适用于多组分复杂混合物试样的进样。它是利用气相或液相色谱的分离能力，将多组分样品先经色谱分离成单一成分，分离后的各成分依次通过色谱仪与质谱仪之间的“接口”进入质谱仪。

(二) 离子源

离子源(ion source)的作用是将被分析的样品电离成离子并被加速和聚焦。如对样品施加较高的电离能量，除使分子电离为分子离子外，多余的能量还可使分子离子发生碎裂，产生各种不同质量的碎片离子，这种电离方法称为硬电离。而给样品施加较低能量的电离方法称为软电离，其主要用于稳定性差的样品电离。离子源种类很多，其原理与适用范围各不相同，下面介绍几种常用的离子源。

1. 电子轰击离子源(electron impaction ion source, EI) 主要用于受热稳定、易挥发样品的分析。其原理为：气化后的样品分子进入离子源中，受到炽热灯丝发射的高能(10~240eV)电子束的轰击，生成包括正离子在内的各种碎片，其中正离子在排斥电极的作用下离开离子源，进入加速区被加速和聚集成离子束。而阴离子、中性碎片被真空系统抽走，不进入加速区。如图 1-5 所示。

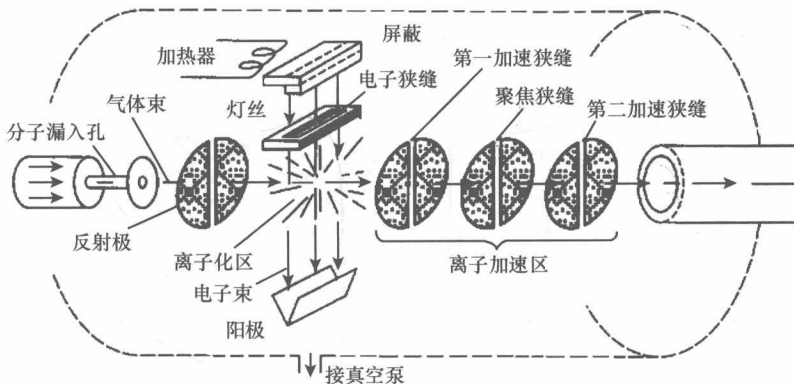


图 1-5 电子轰击离子源示意图

电离过程可表示为



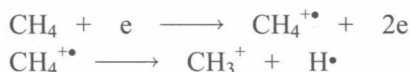
式中，M 表示分子， M^+ 表示分子离子。分子丢失一个外层电子而形成的带正电荷的离子称为分子离子。

EI 源的优点：①离子化效率高；②电子轰击能量大(硬电离)，产生的碎片离子多，提供的结构信息丰富，图谱的指纹性强，有利于结构分析；③产生的离子束比较稳定，质谱图重现性好，因此有庞大的 EI 标准质谱图库可供检索。

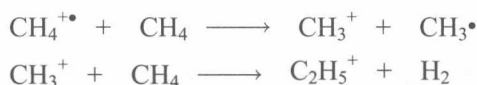
缺点：①不适用于难挥发和热不稳定的样品；②由于电子轰击能量大，分子离子峰的强度低，甚至消失，不利于测定相对分子质量。

2. 化学电离离子源(chemical ion source, CI) 该离子源是先在离子源中送入反应气体(如 CH_4)，由于反应气体浓度远大于样品的浓度，反应气体先被电子轰击电离成离子，生成的反应气体离子再和样品分子碰撞，发生离子-分子反应而产生样品离子。由于其过程的本质是化学过程，因此称化学电离。化学电离源常用的反应气体有 CH_4 、 N_2 、 He 、 NH_3 等。离子化过程如下：

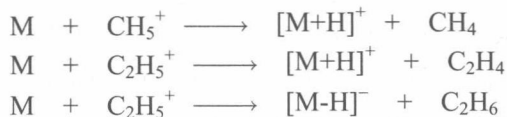
(1) 反应气体受到电子轰击生成初级离子：



(2) 初级离子与 CH_4 分子反应生成次级离子：



(3) 次级离子与试样分子(M)发生离子分子反应：



生成的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 或 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 称为准分子离子(quasi-molecular ion)，由此可得相对分子质量。

CI 源的优点：①属于软电离方式，图谱中最强峰是准分子离子峰，可借此推断相对分子质量；②图谱简单。缺点：①不适用于难挥发和热不稳定的样品；②碎片离子较少，提供的结构信息不多，不利于结构分析；③谱图重现性差，无 CI 的标准质谱图库；④反应气容易造成较高的背景。EI 谱与 CI 谱区别如图 1-6 所示。

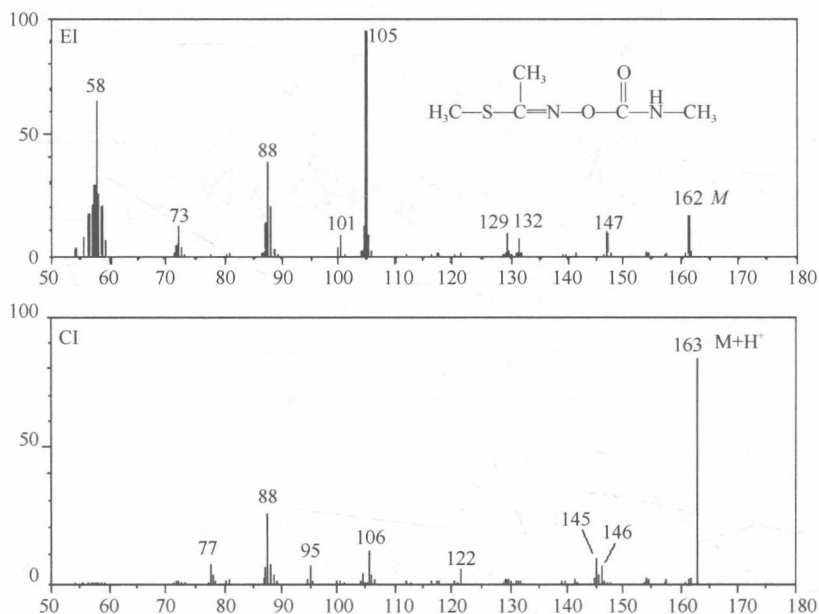


图 1-6 EI-MS 谱与 CI-MS 谱比较

3. **快原子轰击离子源(fast atom bombardment ion source, FAB)** FAB 的原理是将试样溶解在黏稠的基质(常用的基质有甘油、硫代甘油、3-硝基苄醇和三乙醇胺等高沸点极性溶剂)中,目的是减少轰击时对样品的破坏,再将试样溶液涂布在铜金属靶上。用经加速获得较大动能的惰性气体(Ar 或 Xe)对准靶轰击,使样品分子蒸发和电离,产生的离子在电场作用下进入质量分析器。如图 1-7 所示。

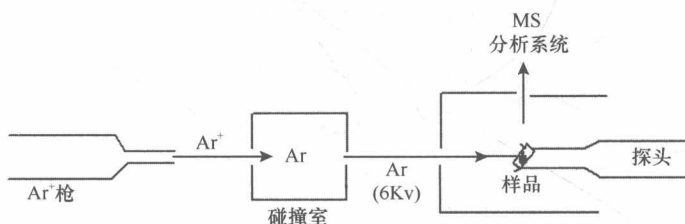


图 1-7 快原子轰击离子源示意图

样品分子在电离过程中不必加热气化,因此适合分析相对分子质量大、难气化、热稳定性差的样品。如肽类、低聚糖、天然抗生素、有机金属络合物等。FAB 为软电离方式,常得到 $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+G+H]^+$ (G=基质)等准分子离子峰。

4. **基质辅助激光解吸离子源(matrix-assisted laser desorption ion source, MALDI)** 是利用一定波长的激光,脉冲式的照射样品使样品电离的一种软电离方式。被分析的样品置于涂有基质的样品靶上,基质分子吸收激光能量,瞬间由固态转变为气态,并形成基质离子。气化的样品与基质离子在碰撞过程中,发生离子分子反应使其离子化,从而产生单电荷或多电荷准分子离子,如图 1-8 所示。

常用的基质有 2, 5-二羟基苯甲酸、芥子酸、烟酸、 α -氰基-4-羟基肉桂酸等。MALDI 属于软电离方式,常与液-质联用仪中飞行时间质量分析器(TOF)联用组成 MALDI-TOF,用来分析生物大分子,如肽、蛋白质、核酸等。

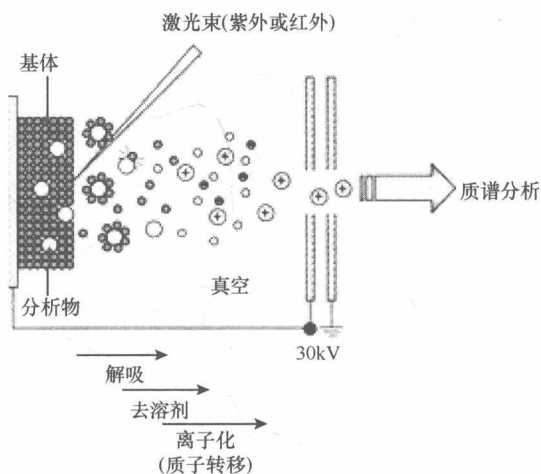


图 1-8 基质辅助激光解吸离子源示意图

5. **电喷雾离子源(electron spray ion source, ESI)** ESI 是近年来发展起来的一种软电离方式。其原理是样品溶液经很细的进样管进入电喷雾室,在雾化气(N_2)、强电场(2~5kV)和近于

大气压的干燥气体(N₂)作用下,带电喷雾,形成带电雾滴。随着雾滴中溶剂迅速蒸发,雾滴不断缩小,表面电荷密度不断增大,液滴表面形成非常强的电场,当库仑斥力和液滴表面张力极限值相等时,液滴“爆裂”,从液态雾滴中溅射出正离子进入气相,通过采样锥进入质量分析器。该离子源常用于液-质联用仪中,如图 1-9 所示。

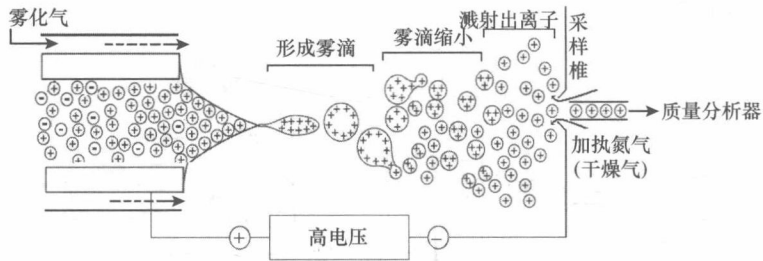


图 1-9 电喷雾离子源示意图

该离子源特别适合极性、热稳定性差的有机大分子的电离,通常只产生准分子离子,小分子的化合物产生单电荷的准分子离子 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+K]^+$ 、 $[2M+Na]^+$ 、 $[2M+K]^+$ 等,生物大分子则产生多种多电荷的准分子离子 $[M+nH]^m+$ 、 $[M-nH]^m-$ 、 $[M+nNa]^m+$ 、 $[M+nK]^m+$ 等,并且所带电荷数随相对分子质量的增大而增加。因此,可测定相对分子质量 300000 以上的蛋白质。

6. 大气压化学电离(atmosphere pressure chemical ionization, APCI) APCI 也是一种软电离方式,色谱柱柱后流出物由具有雾化气套管的毛细管端流出,被氮气流雾化,通过加热管时被气化,气化的溶剂分子在放电针高压电的作用下被电离,离子化溶剂分子和样品分子发生离子-分子反应,使样品分子电离。该离子源常用于液-质联用仪中,如图 1-10 所示。

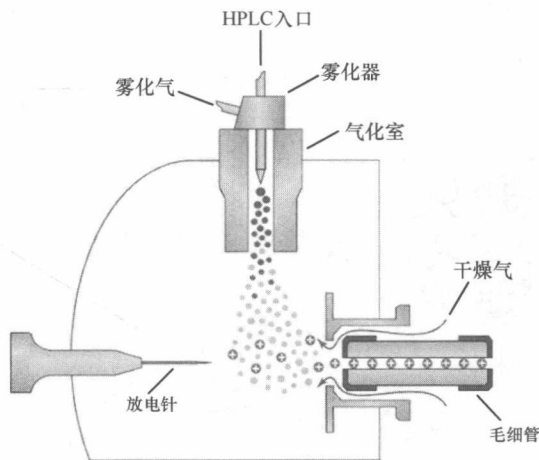


图 1-10 大气压化学电离离子源示意图

APCI 主要用于弱极性、中等极性有机小分子的电离,相对分子质量小于 1500。通常只产生单电荷的准分子离子 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+K]^+$ 、 $[2M+Na]^+$ 、 $[2M+K]^+$ 等。

(三) 质量分析器

质量分析器的作用是将离子源中产生的离子按质荷比(m/z)大小进行分离, 类似于光谱仪器中的单色器。质量分析器种类较多, 下面介绍几种常用的质量分析器。

1. 磁场式质量分析器(magnetic mass analyzer) 分为磁场式单聚焦与电磁场式双聚焦两种不同的质量分析器。

(1) 磁场式单聚焦质量分析器: 样品分子在离子源中被电离成离子, 一个质量为 m 、电荷数为 z 的离子经加速电场(电压为 V)加速后, 获得的动能等于电势能的增量 zV 。

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV \quad (1-1)$$

加速后的离子垂直于磁场方向进入分析器, 受到磁场力(即洛伦兹力 $f=Hzev$)的作用, 做匀速圆周运动, 圆周运动的向心力等于磁场力。

$$m \frac{v^2}{R} = Hzv \quad (H \text{ 为磁场强度, } R \text{ 为离子偏转半径}) \quad (1-2)$$

式(1-1)与式(1-2)联立求解, 得

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (1-3)$$

式(1-3)为磁场式质量分析器质谱基本方程。从式(1-3)中可看出, 当 H 、 V 一定时, 不同 m/z 的离子运动半径不同, 经过分析器后可实现质量分离, 即磁场对不同质量的离子具有“质量色散”作用, 如图 1-11 所示。如固定 R , 连续改变 V 或 H 可以使不同 m/z 的离子顺序进入检测器, 得到样品的质谱图, 前者称为电场扫描, 后者称为磁场扫描。

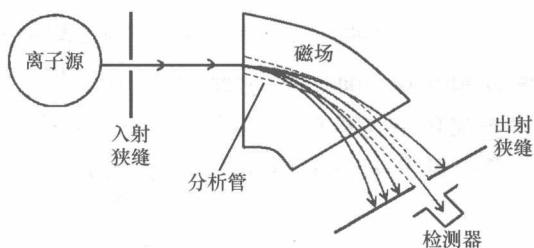


图 1-11 磁场式单聚焦质量分析器质量色散示意图

具有相同质荷比的离子流, 以同一速度不同角度进入磁场偏转后, 这些离子可重新会聚于一点, 即磁场同时具有方向聚焦作用。质谱学中, 把只有质量色散作用和方向聚焦作用进行质量分离的分析器称为单聚焦(方向聚焦)质量分析器, 如图 1-12 所示。

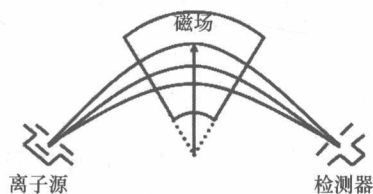


图 1-12 磁场式单聚焦质量分析器示意图

单聚焦质量分析器的优点: 结构简单、体积小。缺点: 分辨率低, 只能测定出各离子的整

数质量,不能满足有机物分析要求,目前只用于同位素质谱仪和气体质谱仪。单聚集质谱仪分辨率低的主要原因是它不能克服离子初始能量分散对分辨率造成的影响。在离子源产生的离子中,质量相同的离子应该聚在一起,但由于离子初始能量不同,经过磁场后其偏转半径也不同,而是以能量大小顺序分开,即磁场也具有能量色散作用。这样使相邻两种质量的离子很难分离,从而降低了分辨率。

(2) 电磁场式双聚焦质量分析器:为了消除离子能量分散对分辨率的影响,通常再加上一个具有固定曲率半径的扇形电场(又称静电分析器),扇形电场是一个能量分析器,不具有质量分离作用。质量相同而能量不同的离子经过静电电场后会彼此分开,即静电场具有能量色散作用。如果设法使静电场的能量色散作用和磁场的能量色散作用大小相等方向相反,就可以消除能量分散对分辨率的影响。只要是质量相同(能量不同或相同)的离子,经过电场和磁场后可以会聚在一起。这种由电场和磁场共同实现质量分离的分析器,由于同时具有方向聚焦和能量聚焦作用,所以被称为双聚焦质量分析器。如图 1-13 所示。

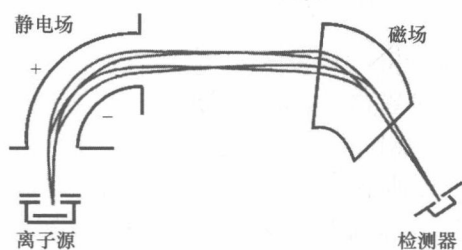


图 1-13 电磁场式双聚焦质量分析器示意图

双聚焦分析器的优点:分辨率高,能测得各离子的精密质量。缺点:扫描速度慢,操作、调整比较困难,而且仪器造价昂贵,主要用于无机材料和有机结构分析。

2. 四极杆质量分析器(quadrapole mass analyser, Q) 由四根平行的圆柱形金属杆组成,在相对方向的金属杆上分别施加直流电压 U 和射频电压 $V\cos\omega t$,构成一个射频振荡电场,其正电极电压为 $U+V\cos\omega t$,负电极为 $-(U+V\cos\omega t)$ 。如图 1-14 所示。

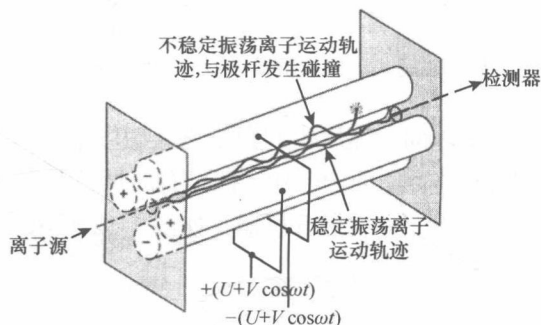


图 1-14 四极杆质量分析器示意图

当加速后的一束混合质量的离子流进入该射频振荡电场时,在保持 U/V 比值及射频频率不变的情况下,同时增加或降低 U 与 V (射频电压的幅值),对应一定数值的 U 与 V 。该分析器只允许一种质荷比的离子做“稳定振荡”,通过四极杆到达检测器被检测,其余离子则因振幅不断增大,终因碰撞(非弹性碰撞)四极杆,损失能量后被真空系统抽走。线性变化 U 与 V ,并

以 V 作为扫描参数, 就可以使不同质荷比的离子依次通过四极杆到达检测器被检测。

优点: ①结构简单、容易操作、价格便宜; ②仅有电场而无磁场, 所以无磁滞现象, 扫描速度快, 适用于色谱-质谱联用仪器中。缺点: ①分辨率不高; ②质量范围较窄, 一般为 $10 \sim 1000 \text{amu}$, 但近年来已有很大提高与改进。

3. 离子阱质量分析器(ion trap mass analyzer, IT) 离子阱质量分析器和四极杆的工作原理类似, 它是由一个双曲面的圆环电极和两个呈双曲面形的端盖电极组成, 结构如图 1-15 所示。上下两个端盖电极施加交流电压, 在环形电极上施加射频电压。在一定的射频电压 V_{RF} 下, 只有合适的 m/z 离子将在环阱中指定的轨道上稳定旋转, 轨道振幅保持一定大小, 可以长时间留在阱内(富集离子), 此时其他质量的离子将偏出轨道并与环电极发生碰撞, 损失能量后被真空系统抽走。当射频电压从小到大扫描时, 不同质量的离子按质荷比由小到大的顺序从离子阱中引出, 进入检测器, 检测记录而获得质谱图。

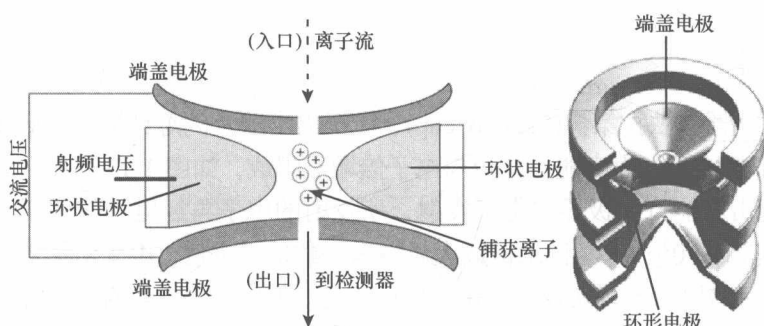


图 1-15 离子阱结构示意图

离子阱的特点是: 结构小巧、灵敏度高、可检测质量范围宽($10 \sim 7000 \text{amu}$ ^①), 还可得到多级质谱图(MS^n)对未知物进行结构分析。常用于色谱-质谱联用仪中。

4. 飞行时间质量分析器(time of flight mass analyzer, TOF) 它是一个无场离子漂移管。其分离原理是: 获得相同能量的离子在无场的空间漂移, 不同质量的离子, 其速度不同, 行经同一距离后到达检测器的时间不同, 从而可以得到分离。如图 1-16 所示。

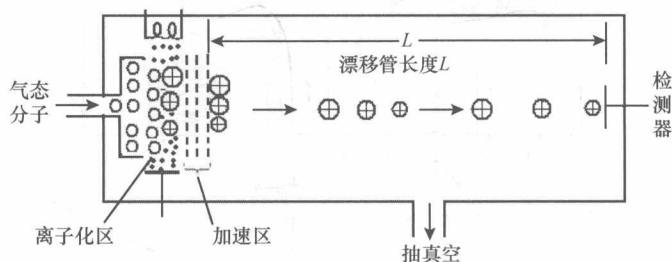


图 1-16 飞行时间质量分析器示意图

前已述及离子经电压 V 加速后获得动能, 式(1-1)经变换可得

$$v = \sqrt{\frac{2zV}{m}} \quad (1-4)$$

①amu, 原子质量单位, $1 \text{amu} = 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$ 。

离子在长度为 L 的漂移管内飞行到达检测器的时间为

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zV}} \quad (1-5)$$

由式(1-5)可知,不同质荷比(m/z)的离子到达检测器的时间不同,从而得到分离。

TOF 的优点:①检测离子的质荷比范围非常宽;②特别适合与基质辅助激光解吸附电离离子源联用(MALDI-TOF);③扫描速度快,扫描一张质谱图需 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ s,适合研究极快过程;④灵敏度高,仪器简单,该仪器的分辨率 R 可达 20000 以上。

单用一种(或一个)质量分析器难以进行复杂混合物的分析,目前串联质量分析器在色谱联用仪中已被广泛使用,如 Q-Q-Q、Q-TOF、Q-IT、Q-IT-TOF 等,其优点是:复杂混合物试样只需要简单的预处理;经色谱分离后的各相邻色谱峰不需要完全分离,即可对目标化合物高灵敏度、高选择性与高准确度地进行定性和定量;还可以通过所得到的多级质谱图对未知物进行结构分析。

(四) 检测器

质谱仪的检测器有法拉第杯(Faraday cup)、电子倍增器及闪烁计数器、照相底片等。最常用的是离子-电子倍增器,由高能打拿极与电子倍增器组成,如图 1-17 所示。其工作原理是一定能量的离子轰击高能打拿极导致电子发射,所发射的电子再经电子倍增器呈几何级数地放大,放大倍数一般在 $10^5 \sim 10^8$,记录被放大后各离子的信号强度。电子倍增器中电子通过的时间很短,利用电子倍增器可以实现高灵敏、快速测定。但电子倍增器存在质量歧视效应,且随使用时间增加,增益会逐步减小。近代质谱仪中常采用隧道电子倍增器,其工作原理与电子倍增器相似,因为体积小,多个隧道电子倍增器可以串联起来,同时用于检测多个 m/z 不同的离子,从而大大提高分析效率。

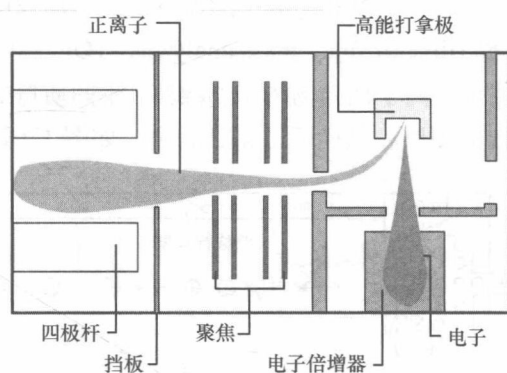


图 1-17 离子-电子倍增器示意图

(五) 真空系统

质谱仪中的进样系统、离子源、质量分析器与检测器都必须处于高真空状态(离子源真空度应达 $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ Pa,质量分析器应达 1.3×10^{-6} Pa)。若真空度过低,则会造成离子源灯丝损坏、副反应过多、本底增高、图谱复杂化等一系列问题。一般质谱仪都采用机械泵预抽真空后,再用高效率扩散泵连续地运行,以保持高真空状态。现代质谱仪采用涡轮分子泵,它可获得更高的真空度。