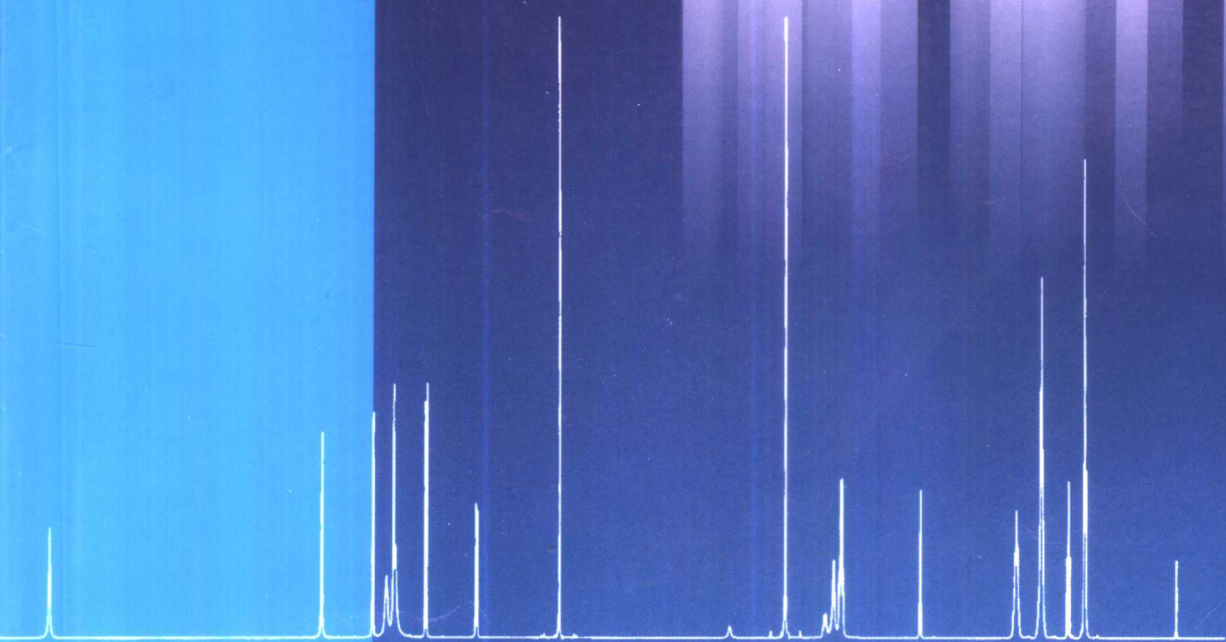


编著

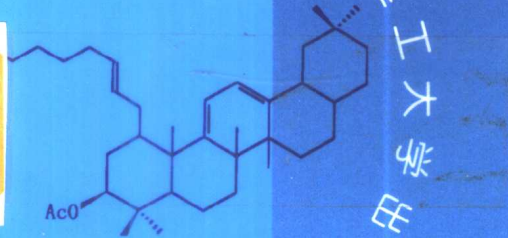
苏克曼
潘铁英
张玉兰

波谱

解析法



7.61
46



华东理工大学出版社

波谱解析法

苏克曼 潘铁英 张玉兰 编著

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

波谱解析法/苏克曼等编著. —上海:华东理工大学出版社,2002.8

ISBN 7-5628-1271-3

I. 波... II. 苏... III. 波谱分析 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 054051 号

波谱解析法

苏克曼 潘铁英 张玉兰 编著

出版	华东理工大学出版社出版发行	开本	890×1240 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	17.5
邮编	200237 电话 (021)64250306	字数	506 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2002 年 8 月第 1 次
经销	新华书店上海发行所	印次	2002 年 8 月第 1 次
印刷	常熟市华通印刷有限公司	印数	1—3050 册
ISBN 7-5628-1271-3/O·62		定价:25.00 元	

1023462

华东理工大学研究生
教育基金资助

谨将此书

**献给华东理工大学建校五十周年大庆
(1952 ~ 2002)**

前 言

近五十年来,质谱、核磁共振波谱、红外光谱和紫外光谱等波谱方法已被广泛用于有机化合物的结构鉴定,从这些方法得到的各种相互补充的结构信息为有机物结构鉴定提供了可靠的依据。与经典的分析方法相比,波谱法不仅具有快速、灵敏、准确和重复性好等优点,而且测试时只需要微量样品,因此被广泛应用于有机化学、石油化工、生物化学、药理学、毒理学、临床医学等各个领域。同时,在这五十年中,由于科学技术的进步,特别是计算机科学和电子技术的迅速发展,促进了波谱仪器和实验技术的发展,使波谱方法能够提供更多、更可靠的结构信息,成为目前有机化合物结构鉴定的最重要方法。因此,波谱方法是化学工作者必须掌握的一门知识。

质谱、核磁共振波谱、红外光谱和紫外光谱等波谱方法的理论基础涉及量子力学、电学、磁学、光学等广泛的领域,这是一般的化学工作者并不精通的领域。因此,本书的编写力求避免繁琐的数学和物理推导,着重于波谱方法在结构鉴定中的应用,各种波谱信息(波谱图)与分子结构的关系,以及结构解析的原理、规律和过程。对一些必要的背景知识,如波谱仪器、实验技术等作简要的介绍。本书还编入了波谱领域中比较成熟和通用的新技术,如电喷雾质谱,二维核磁共振谱等。本书精选了不少有代表性的波谱例题和习题,同时,也给出了大量的波谱数据,目的在于让读者尽可能多的实践和识别、解析谱图并进而推断结构信息。

本书的作者均有长期的波谱实验室工作经历,并从事大学本科和研究生波谱课程教学多年。其中张玉兰编写第三章,潘铁英编写第四章的核磁共振碳谱、二维谱和核磁共振谱图综合解析以及第五章的部分,苏克曼编写了本书的其余部分并审定全稿。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些相关教材、专著及图谱集,受到许多有益的启发。主要参考资料已列于书末。

本书主要用作化学类以及与化学类相关专业的本科高年级学生和研究生波谱分析课程教材,也可作为高等学校相关专业教师和各领域科技工作者的参考书。

本书编写和出版得到华东理工大学研究生教育基金资助,在此表示感谢。

编者
2002.5

目 录

第一章 质谱(Mass Spectrometry, MS)

1.1 概述	(1)
1.2 基本原理及仪器简介	(2)
1.2.1 样品的电离	(2)
1.2.2 离子的分离	(4)
1.2.3 仪器简介	(5)
1.3 离子的主要类型	(10)
1.3.1 分子离子	(10)
1.3.2 碎片离子	(10)
1.3.3 同位素离子	(11)
1.3.4 多电荷离子	(11)
1.3.5 负离子	(11)
1.3.6 离子-分子反应生成的离子	(12)
1.3.7 亚稳离子	(12)
1.4 分子离子峰的判别和分子量测定	(12)
1.4.1 分子离子峰的判别	(12)
1.4.2 测定分子量的特殊实验技术	(15)
1.5 分子式的确定	(16)
1.5.1 利用同位素离子丰度推导分子式	(16)
1.5.2 高分辨质谱测定离子精密质量	(20)
1.6 离子碎裂机理	(20)
1.6.1 基本概念和术语	(20)
1.6.2 质谱碎裂的一般规律和影响因素	(22)
1.6.3 正离子碎裂类型	(26)
1.6.4 亚稳离子在碎裂机理研究中的作用	(29)
1.7 常见有机化合物的质谱	(30)
1.7.1 碳氢化合物	(30)
1.7.2 醇、酚、醚	(32)
1.7.3 羰基化合物	(34)
1.7.4 含氮化合物	(37)
1.7.5 含卤素的化合物	(38)
1.7.6 含硫化合物	(39)
1.8 质谱图解析和分子结构推测	(40)
1.8.1 质谱图解析的一般步骤	(40)
1.8.2 质谱图解析实例	(46)
1.9 质谱特殊实验技术及应用	(49)
1.9.1 质谱软电离技术及应用	(49)
1.9.2 色谱—质谱联用技术及其在混合物分析中的应用	(53)

1.9.3 质谱—质谱联用技术·····	(54)
思考题与习题·····	(56)
第二章 紫外吸收光谱(Ultraviolet Absorption Spectroscopy, UV)	
2.1 波(光)谱分析的一般原理·····	(61)
2.1.1 电磁波的基本性质和分类·····	(61)
2.1.2 分子吸收光谱的产生·····	(62)
2.1.3 分子吸收光谱的获得和表示方法·····	(63)
2.2 紫外吸收光谱的基本原理·····	(65)
2.2.1 紫外吸收光谱与电子跃迁·····	(65)
2.2.2 紫外吸收光谱的特点和表示方法·····	(66)
2.3 有机化合物的紫外吸收光谱·····	(67)
2.3.1 饱和化合物·····	(67)
2.3.2 非共轭的不饱和化合物·····	(68)
2.3.3 含共轭体系的脂肪族化合物·····	(68)
2.3.4 芳香族化合物·····	(71)
2.4 紫外光谱的应用·····	(73)
2.4.1 紫外光谱在定性分析中的应用·····	(73)
2.4.2 紫外光谱在定量分析中的应用·····	(75)
思考题与习题·····	(78)
第三章 红外吸收光谱(Infrared Absorption Spectroscopy, IR)	
3.1 概述·····	(80)
3.2 红外吸收光谱的基本原理·····	(80)
3.2.1 红外光谱产生的基本条件·····	(80)
3.2.2 分子的振动光谱及方程式·····	(82)
3.2.3 分子的转动光谱及方程式·····	(85)
3.2.4 分子的振动与转动光谱及方程式·····	(87)
3.3 红外光谱与分子结构的关系·····	(88)
3.3.1 分子的振动形式·····	(88)
3.3.2 红外光谱的分区·····	(90)
3.3.3 影响基团频率位移的因素·····	(92)
3.3.4 影响谱带强度的因素·····	(94)
3.4 各类化合物的红外光谱特征·····	(94)
3.4.1 烃类化合物·····	(94)
3.4.2 醇、酚及醚·····	(98)
3.4.3 胺和铵盐·····	(99)
3.4.4 羰基化合物·····	(101)
3.4.5 有机卤化物·····	(106)
3.4.6 叁键和累积双键基团·····	(107)
3.4.7 其他化合物·····	(108)
3.5 红外光谱图的解析·····	(112)
3.5.1 谱图解析的一般步骤·····	(112)
3.5.2 红外光谱解析要点及注意事项·····	(112)

3.5.3 谱图解析的示例	(113)
3.6 红外光谱仪器及测定技术	(116)
3.6.1 红外光谱仪	(116)
3.6.2 红外光谱的测定技术	(121)
3.7 红外光谱的应用	(123)
3.7.1 定性分析	(123)
3.7.2 定量分析	(125)
3.7.3 萨特勒(Sadtler)谱图及其人工查阅法	(127)
思考题与习题	(132)
第四章 核磁共振波谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)	
4.1 核磁共振波谱的基本原理	(135)
4.1.1 核磁共振现象的产生	(135)
4.1.2 化学位移	(141)
4.1.3 自旋—自旋耦合	(144)
4.2 核磁共振谱仪简介	(146)
4.2.1 连续波核磁共振谱仪	(147)
4.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪	(148)
4.3 核磁共振氢谱	(149)
4.3.1 ^1H 的化学位移	(150)
4.3.2 耦合作用的一般规则和一级谱图	(158)
4.3.3 一级谱图的解析	(162)
4.3.4 高级谱图简介	(168)
4.3.5 核磁共振的特殊实验技术	(172)
4.4 核磁共振碳谱	(174)
4.4.1 概述	(174)
4.4.2 ^{13}C 的化学位移	(175)
4.4.3 耦合常数	(189)
4.4.4 碳谱中几种常见的谱图	(197)
4.4.5 核磁共振碳谱的解析	(198)
4.5 二维核磁共振波谱	(201)
4.5.1 概述	(201)
4.5.2 常用的二维核磁共振谱	(203)
4.6 核磁共振谱图综合解析	(213)
思考题与习题	(228)
第五章 四谱综合解析	
5.1 波谱综合解析的一般步骤	(236)
5.2 综合解析例题	(238)
习题	(254)
部分习题参考答案	(265)
主要参考资料	(267)

第一章 质谱

(Mass Spectrometry, MS)

质谱法是分离和记录离子化的原子或分子的方法,它的原理早在一百多年前就已被发现。质谱法按其研究对象可分为同位素质谱、无机质谱和有机质谱三个主要分支。在本书中,仅介绍有机质谱,凡使用“质谱”或“质谱法”之词均局限于有机质谱的范畴。

质谱法是有机化合物结构分析的最重要方法之一,它能准确地测定有机物的分子量、提供分子式和其他结构信息;它的测定灵敏度远高于其他结构分析方法,如红外吸收光谱、核磁共振谱等。因此,质谱法是有机化学、药理学、食品化学、燃料化学、地球化学、毒物学等许多研究领域不可缺少的工具。20世纪50年代实现的气相色谱与质谱的在线联用以及随之逐步发展起来的高效液相色谱-质谱联用技术使复杂有机混合物的快速分离和定性鉴定得以实现,质谱应用范围大大扩展,在天然产物的研究以及环境污染物分析方面起到了重要作用。近二十年来,质谱各种“软电离”技术的发展成功地实现了蛋白质、核酸、多糖、多肽等生物大分子准确分子量测定以及多肽和蛋白质中氨基酸序列的测定,使质谱在生命科学领域中的应用倍受瞩目。

1.1 概述

以某种方式使有机分子电离、碎裂,然后按离子的质荷比(m/z)大小把生成的各种离子分离,检测它们的强度,并将其排列成谱,这种研究物质的方法叫做质谱法(Mass Spectrometry, MS),简称为质谱。而离子按其质荷比大小排列而成的谱图则称作质谱图(Mass Spectrum),质谱图常常也简称为质谱。离子的质荷比(m/z)是离子的质量(m)与其所带的电荷(z)之比, m 以原子量质量单位(amu)计算, z 以电子电量为单位计算。如甲基离子 CH_3^+ 的质荷比(m/z)为15,因为甲基的质量为 $m=15$,甲基离子带一个电子电量的正电荷 $z=1$ 。

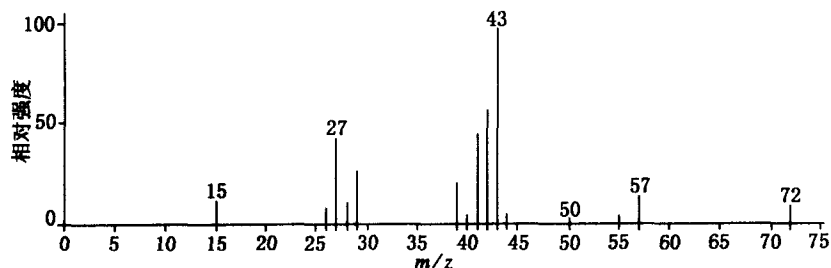


图 1-1 正戊烷的电子轰击电离质谱图

质谱法提供的信息一般用质谱图或质谱表格的形式表示。图 1-1 是正戊烷的质谱图。谱图的横坐标是离子的质荷比,纵坐标是离子的强度,通常采用相对强度(或称相对丰度)来表示,即以谱图中强度最大的离子为 100% 来计算其他离子的百分强度(也有用总离子流强度为 100% 来计算各离子百分强度的)。这种质谱图通常叫做“棒图”,图中的离子信号叫做“峰”,相对强度为 100% 的峰称为“基峰”。质谱数据也可以用表格形式表示(见表 1-1)。两种表示方法各有特点,质谱图简洁、明了,易于在几个谱图之间进行比较;而用质谱表格形式表示,则能获得离子峰相对强度的准

确值,有时为了简化,在文献中用特征离子峰或 8 个最强峰表示化合物的质谱信息。

表 1-1 正戊烷的电子轰击电离质谱(表格式)

离子质荷比(m/z)	相对强度(%)	离子质荷比(m/z)	相对强度(%)
15	3.2	41	50
26	2.8	42	68
27	35	43	100
28	4.3	44	3.5
29	30	57	15
30	1.7	58	1.1
39	12	72	9
40	1.3	73	0.5

用于检测有机化合物质谱的仪器叫做质谱计(Mass Spectrometer)。质谱计由离子源、质量分析器、离子检测系统三个主要部分和进样系统、真空系统两个辅助部分组成(见图 1-2)。样品分子由进样系统导入离子源,在离子源中以某种方式电离成为分子离子,同时也可能伴随着碎裂,生成各种碎片离子。这些离子经过加速电极加速,以一定速度进入质量分析器,按质荷比大小被分离后,依次达到离子检测器被检测,检测信号放大后送入计算机,经适当处理后以质谱图或表格形式输出。离子源、质量分析器和离子检测系统分别担负着从样品分子产生离子,离子按质荷比大小分离以及离子检测的任务,它们均在高真空条件下工作,真空系统维持仪器正常运转所必须的真空状态。现代质谱计都配有计算机。用于数据处理和仪器控制,大大方便了操作者。

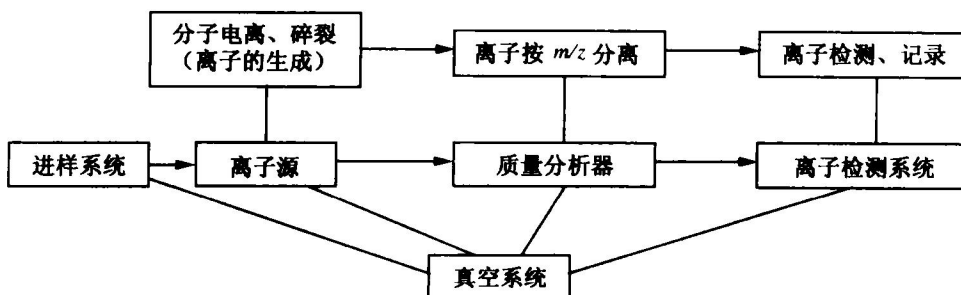


图 1-2 质谱计的构造和功能

1.2 基本原理及仪器简介

从概述中我们已经了解到质谱法是使样品电离、碎裂后,按质荷比大小分别检测各种离子的一种方法。对离子(带电粒子)的定量检测在物理学中是十分普通的技术,因此质谱法的关键是样品的电离和离子按质荷比分离。下面分别进行论述。

1.2.1 样品的电离

物质可以用多种方法电离,但对有机质谱来说,最经典、使用最广泛的是电子轰击法(Electron Impact, EI)或者叫做电子电离法(Electron Ionization, EI)。EI 是利用一定能量的电子与气相中的样品分子相互作用(“轰击”),使分子失去价电子,电离成分子离子,当分子离子具有的剩余能量大于其某些化学键的键能时,分子离子便发生碎裂,生成碎片离子。我们可以用一个通式来描述这一过程(见图 1-3):

在 EI 中,轰击电子能量在 15—100eV 范围,但最常用的是 70eV。这是因为大部分有机化合

物的电离电位为 $10 \pm 3\text{eV}$ ，例如，甲烷的电离电位为 13.1eV ，苯为 9.24eV 。若轰击电子的能量恰好等于分子的电离电位，必须使电子的能量全部转移给分子才能发生电离，实际上能获得全部电子能量的分子很少，因此电离效率很低，仪器的检测灵敏度也就很低。增加电子能量可以提高电离效率，提高仪器检测灵敏度。

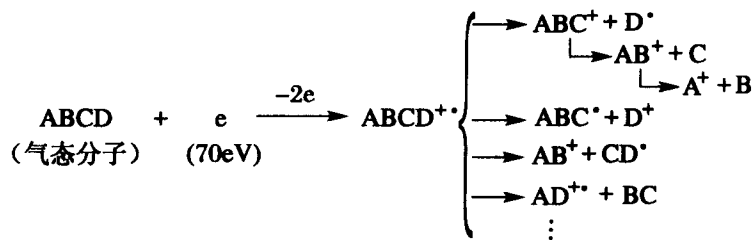


图 1-3 有机分子的电子轰击电离和碎裂过程

我们以吡啶的电离效率曲线(图 1-4)为例具体讨论。所谓电离效率曲线是以分子离子的相对强度对轰击电子能量所作的图。从图 1-4 可以看到，当轰击电子能量达到电子电离电位时，少量分子开始电离。随着电子能量增加，电离效率曲线急剧上升，在 $20-25\text{eV}$ 处达到最大值。在此阶段中，电子能量的微小变化会引起电离效率的急剧变化，从而影响实验的重复性。电子能量超过 30eV 后，电离效率曲线趋于水平。对绝大部分有机化合物来说，电子能量高于 40eV 时，曲线均呈水平状。常规电子轰击电离采用 70eV 能量的轰击电子。

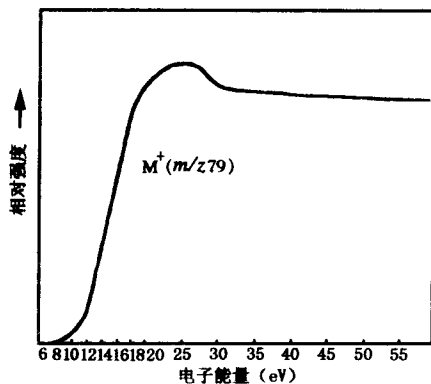


图 1-4 吡啶的电离效率曲线

由于 70eV 远远高于有机分子的电离电位，分子离子的剩余能量较大，当剩余能量大于分子中化学键断裂所需的能量时，分子离子就碎裂成碎片离子。如果碎片离子的能量仍然大于键能，则还可能发生二级、三级碎裂生成质荷比更小的离子。离子的碎裂也不仅仅限于一根化学键简单断裂，有时还会发生离子中原子连接次序的变化，即在断键的同时还有新的化学键生成，这种现象在质谱中叫重排，新生成的碎片离子叫重排离子，如图 1-3 中的 $\text{AD}^{+\bullet}$ 就是重排离子。众多的碎片离子(包括重排离子)提供了丰富的结构信息，但是对于那些分子中含有较多弱键的化合物来说，过高的剩余能量导致分子离子大部分甚至全部碎裂，质谱图上将不出现分子离子峰，这就给测定化合物的分子量带来困难。

轰击电子是由离子源中的钨丝或铱钨丝制成的阴极(亦称灯丝)在通电流加热到 2000°C 时产生的，轰击电子的能量可通过阴极和栅极间的电位差调节(有关离子源的结构请参阅第 1.2.3“仪器简介”)一节。降低轰击电子能量在一定程度上能提高分子离子峰的相对强度，当质谱图中分子离子峰的强度太小或根本不出现时，可以采用这种方法。但轰击电子能量降低会使总电离效率降低，进而导致检测灵敏度下降。

在 EI 电离法中还应注意的，电子是与气态的样品分子相互作用的。如果被测样品是液态或

固态,则首先要气化,然后再与轰击电子作用,发生电离和进一步碎裂。这一点大大限制了EI的应用,使它不能用于难气化和热不稳定的化合物的分析。

EI是质谱中常规的电离方法,它有以下特点:

- 方法成熟。EI是经典的有机物电离方法,无论是理论研究,仪器设备,还是资料积累都比较完善。至今出版的质谱标准谱图集基本上是70eV的电子轰击质谱图;

- 谱图中有较多的碎片离子,能提供丰富的结构信息;

- 灵敏度高,能检测纳克(ng)级样品;

- 重复性好。相对于其他电离技术,EI的重复性最好。但质谱的重复性总体上不如红外光谱、核磁共振波谱;

- 离子源的结构简单,操作方便,商品质谱计将电子轰击电离源作为基本配置。

但是正如上面所提到的,电子轰击电离法有两个缺点:第一,70eV的轰击电子能量较高,使某些化合物的分子离子检测不到,造成分子量测定的困难;第二,电子轰击法要求样品先气化然后才能电离,许多与生命科学有关的物质或者是受热易分解,或者是不能气化,因此都不适宜用电子轰击法电离。为了弥补电子轰击法的不足,几十年来质谱学家致力于开发研究新的电离方法,以扩展质谱的应用领域。现在已有多种新的电离方法得到成功的应用,它们是:化学电离法、场致电离法和场解吸电离法、快原子轰击法和二次离子质谱法、基质辅助激光解吸电离法、大气压电离法(包括大气压化学电离法和电喷雾电离)。

这些电离技术的原理各不相同,但各种技术都围绕着同一目的,即试图解决电子轰击电离法存在的问题,它们或是用温和的,低能量的方式使有机分子电离,以增加质谱图中分子离子峰的强度;或者是使固体或液体样品不经气化直接电离,扩展质谱的应用范围。这些电离技术通常被统称为“软电离”技术。有关各种“软电离”技术的原理和应用将在第1.9节介绍。

1.2.2 离子的分离

在离子源中生成各种不同的离子,必须用适当的方法将它们按 m/z 大小分开,然后依次送到检测器。离子按质荷比分离是在质量分析器中实现的。下面以磁偏转质量分析器为例,讨论离子的分离。

如果在离子源的出口处设置一个加速电极(见图1-5),它与离子源之间加有电位差 u ,因此离子源中的离子处在电场中,具有势能 zu ,当它被加速电位加速离开离子源后,所有的势能都转化为动能 $mv^2/2$,即

$$zu = mv^2/2 \quad (1-1)$$

式中, z :离子所带的电量(以一个电子所带的电量为单位), u :离子加速电位, m :离子质量, v :离子运动的线速度。

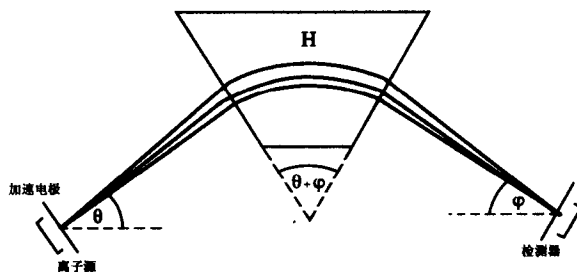


图1-5 单聚焦磁偏转质谱计示意图

从离子源到磁场之间是一个无场区,既无磁场,也无电场。离子在其间以速度 v 作匀速直线运

动,直到进入磁场。磁场的方向与正离子运动方向垂直(在图 1-5 中是垂直于纸面指向读者),磁场强度为 H 。离子进入磁场后,受到磁场力(洛伦兹力)的作用。磁场力的大小等于 $Hzev$,方向可用左手定则确定,即伸开左手,让磁力线穿过掌心,四指并拢沿着正电荷运动的方向,大拇指的指向就是洛伦兹力的方向。由于洛伦兹力的方向与正离子运动方向垂直,在其作用下,正离子作圆周运动,此时正离子受到的离心力与磁场力平衡,即

$$Hzev = mv^2/R \quad (1-2)$$

式中, H :磁场强度, R :正离子运动的曲率半径,其余同式(1-1)。

将(1-1)和(1-2)两式合并、整理后得到

$$m/z = H^2 R^2 / 2v \quad (1-3)$$

式(1-3)称为磁偏转质谱计的基本方程。从该方程可知:

● 当加速电位 v 固定时, $m/z \propto R^2$,即不同 m/z 的离子在固定磁场 H 中,因运动轨道的曲率半径不同而分离;

● 当加速电位 v 固定时, $m/z \propto H^2$,如果扫描磁场(依次改变磁场强度 H 的大小),可以使不同 m/z 的离子顺序通过曲率半径为 R 的固定轨道而达到分离;

● 固定 R 、 H ,扫描加速电位,同样能达到离子按 m/z 分离的目的。

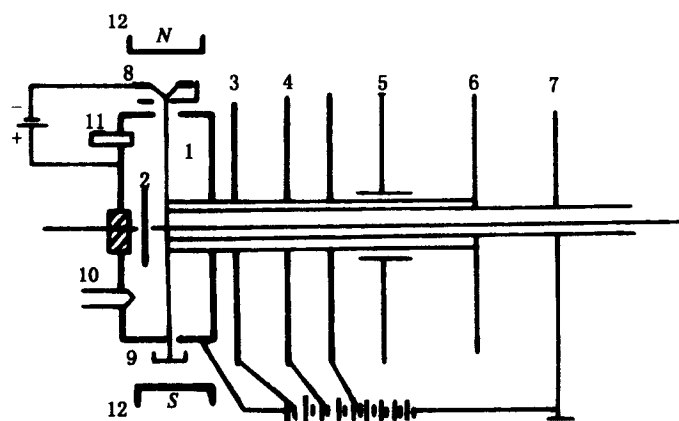
以上三种方式均能用于质谱检测,在有机质谱计中一般采用第二种方式,即扫描磁场来记录质谱图。

磁场不但能使 m/z 不同的离子分离,而且还能使离开离子源时方向有一定发散的离子重新会聚在检测器的狭缝处。这就是磁场的方向聚焦作用,单独用一个磁场作为质量分析器的质谱计叫做单聚焦(Single-Focusing)质谱计。

1.2.3 仪器简介

(1) 质谱仪器的基本部件

1) 离子源 离子源是质谱计的最重要部件之一。它的作用是使被分析物质电离成离子,并将离子会聚成有一定能量和几何形状的离子束。有各种不同的离子源以适应被分析物质及分析要求的差异。



1-电离盒;2-排斥极;3-引出极;4-聚焦极;5-Z向偏转极;6-总离子流检测器;
7-主狭缝;8-灯丝;9-电子收集极;10-电离盒加热器;11-热电偶;12-永久磁铁

图 1-6 电子轰击离子源的结构示意图

有机质谱计中最常用的是电子轰击离子源。它有一个电离室和一套离子光学系统组成。图 1-6 是电子轰击离子源的结构示意图。由钨丝或铯钨丝制成的阴极(也称作灯丝),在通电流加热时发射电子,电子经栅极聚焦后射入电离盒与气态分子作用,使分子电离。生成的离子立即被排斥

极和引出极拉出电离盒,并且被聚焦极和 z 向偏转极聚焦成束,最后经过狭缝射入质量分析器。该离子源在检测正离子时,电离盒上加正高压;作负离子检测时,电离盒加负高压。推斥极的电位在数值上稍高于电离盒,以便将正离子或负离子引出电离盒。狭缝接地,电离盒与狭缝之间的电位差即为离子加速电压 v 。电离盒与灯丝之间的电位差决定轰击电子的能量,常规条件为70eV。电离室除了电离盒、灯丝、推斥极之外,还有一些辅助装置,如电离盒加热器和热电偶,用于控制离子源温度等。有关电子轰击电离的原理已在第1.2.1节介绍。

除了电子轰击离子源之外,还有一些特殊的离子源,如化学电离源、快原子轰击离子源等,有关它们的原理和应用将在第1.9节讨论。

2) 质量分析器 这是质谱计另一个最重要的部件,其作用是将不同质荷比的离子分开。它的性能直接影响质谱仪器的分辨率、质量范围、扫描速度等技术指标。通常以质量分析器的类型对质谱计进行命名和分类,例如,双聚焦磁偏转质谱计、四极杆质谱计、飞行时间质谱计、离子回旋共振质谱计等。下面简要介绍有机质谱计最常用的几种质量分析器的工作原理及特点。

● 双聚焦磁偏转质量分析器。在1.2.2节中,已经讨论了磁场对不同质荷比离子的分离作用。但是仅用一个磁场来分离不同质荷比的离子,即单聚焦磁偏转质谱计的分辨率很低。这是由于在离子源中的离子所具有的能量有微小差别,被相同的加速电位加速后运动速度不完全相同。这种离子动能的发散影响质谱计的分辨率。为了解决这个问题,在离子源和磁场之间加一个静电场(见图1-7)。带电的离子进入静电场之后,受电场力的作用发生偏转,偏转产生的离心力和电场力平衡,即

$$zE = mv^2/R = (2/R) \cdot (mv^2/2) \quad (1-4)$$

式中, E :静电场强度, R :离子运动的曲率半径,其余同式(1-1)。

式(1-4)说明在静电场中,离子的运动轨道与其动能($mv^2/2$)有关。若在静电场之后设置一个狭缝,即固定了轨道的曲率半径 R ,那么通过狭缝进入磁场的离子几乎具有完全相同的动能,从而大大提高了仪器的分辨率。静电场的这种作用称为能量聚焦。相对单聚焦质谱计而言,将一个静电场和一个磁场结合在一起用作质量分析器的仪器叫做双聚焦(Double-Focusing)(电场的能量聚焦和磁场的方向聚集)质谱计。近代离子光学和电子技术的成就,使得双聚焦质谱计的分辨率达到几万,测定离子 m/z 的精度可达到amu的小数点之后第四位。双聚焦质谱计中,静电场和磁场有许多种不同的配置方式,图1-7是其中一种常见的配置方式。

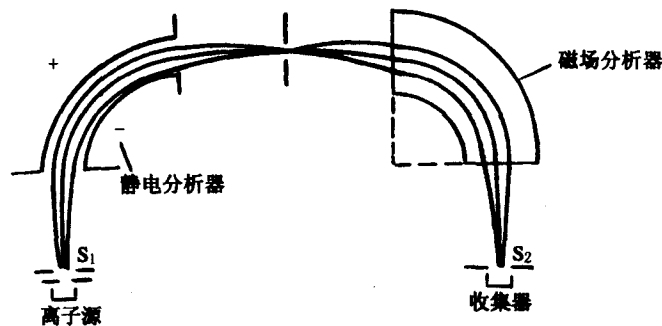


图1-7 双聚焦质谱计示意图

● 四极质量分析器(Quadrupole Mass Analyzer)。又称四极滤质器(Quadrupole Mass Filter)。它由四根平行的截面为双曲面或圆形的筒形电极组成,对角电极相连构成两组(见图1-8),在两组电极上施加直流电压 u 和射频交流电压 v 。当具有一定能量的离子进入筒形电极所包围的空间后,受到电极交、直流叠加电场的作用,以复杂的形式波动前进。在一定的直流电压和交流电压比(u/v)以及场半径 r 固定的条件下,对于某一种射频频率,只有一种质荷比的离子可以顺利通过电场区到达检测器,这些离子称为共振离子。其他离子在运动过程中撞击在圆筒电极上而被“过

滤”掉,这些离子称为非共振离子。

将交流电压的频率固定,而连续改变直流电压和交流电压的大小(保持 u/v 比值不变),称为电压扫描;保持电压不变而连续改变交流电压的频率,称为频率扫描。用这两种方法都可以使不同质荷比的离子依次到达检测器,记录质谱图。

用四极杆代替了笨重的电磁铁作为质量分析器,使这类质谱计具有体积小、重量轻、价格低的突出优点,成为最为广泛使用的质谱计。另外,四极质量分析器通过扫描电场(电压或频率)记录质谱,其扫描速度远快于磁偏转质量分析器中磁场的扫描速度,更适合于与色谱联用。

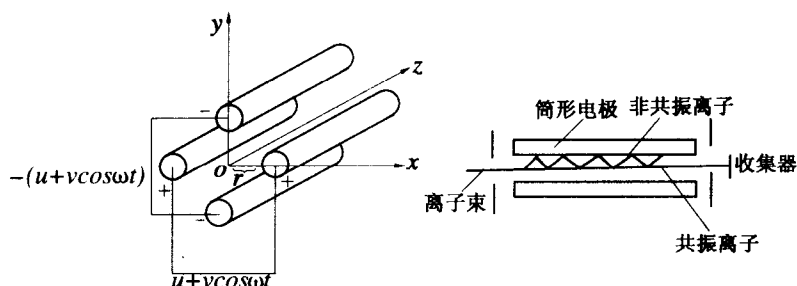


图 1-8 四极滤质器示意图

● 飞行时间质谱计(Time of Flight, TOF)。这种质量分析器工作原理是:获得相同能量的离子在无场的空间漂移,不同质量的离子速度不同,行经同一距离后到达检测器的时间不同,从而得到分离。仪器的构造见图 1-9。

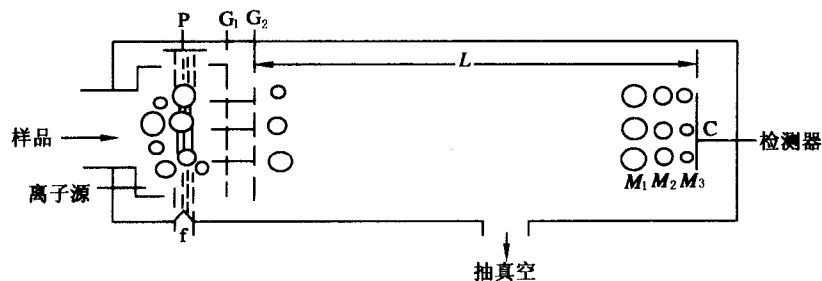


图 1-9 飞行时间质谱计的结构示意图

在栅极 G_1 上加一个不大的负脉冲电压(如 $-270V$),将离子源中生成的各种正离子同时引出离子源。然后在加速极 G_2 上施加直流负高压 v (如 $-3kV$),使离子加速而获得动能,以速度 v 飞过长为 L 的无场漂移空间(既无电场,又无磁场),最后到达离子检测器。离子从 G_2 获得的动能可由式(1-1)得到

$$mv^2/2 = zu$$

离子的飞行速度为

$$v = (2 zu / m)^{1/2} \quad (1-5)$$

离子飞经长度为 L 的漂移空间所需的时间为

$$t = L/v = L (m / 2 zu)^{1/2} = L (1/2 v)^{1/2} (m/z)^{1/2} \quad (1-6)$$

由式(1-6)可知,当 L 、 v 等参数不变时,离子从离子源到检测器的飞行时间 t 与离子质荷比 (m/z) 的平方根成正比。

飞行时间质谱计有不少突出的优点:

质量分析器既不需要磁场,又不需要电场,只需直线漂移的空间,因此仪器结构比较简单;

扫描速度快,扫描一张质谱约需 $10^{-5} \sim 10^{-6}s$,故适合用于与色谱联用;

可测定的质量范围取决于飞行时间,因此实际测定离子质荷比没有上限,特别适合生物大分子

的测定；

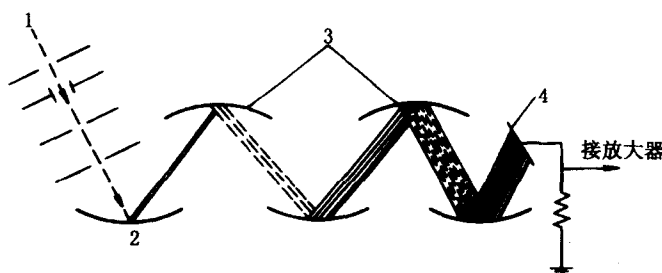
仪器中不存在聚焦狭缝，检测灵敏度很高。

但是早期的飞行时间质谱计分辨率较低，一直没有得到广泛使用。近年来，新的离子光学系统的研究解决了一些技术关键，使飞行时间质谱计有望成为质谱仪器发展的一个新的热点。

除了上述介绍的磁偏转、四极杆和飞行时间质量分析器之外，还有离子阱(Ion Trap)、傅里叶变换离子回旋共振(Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)等质量分析器用于商品质谱计。

3) 检测器 检测器用于检测各种质荷比离子的强度。质谱计所用的检测器应具有稳定性好、响应速度快、增益高、检测的离子流宽、无质量歧视效应(即对不同质荷比离子有相同的响应)等特点。有机质谱计中最常用的是二次电子倍增器。

电子倍增器的工作原理见图 1-10。当来自于质量分析器的正离子打击阴极表面时，阴极产生二次电子，然后用多级瓦片状的二次电极(也称作打拿极)使二次电子不断倍增。二次电极由铜-铍合金等特殊材料制成。这种材料的二次发射系数 σ 大于 1。所谓二次发射系数是指对于一个二次电极，发射的二次电子流强度 i_2 与入射的电子流强度 i_1 之比，即 $\sigma = i_2/i_1$ 。通俗地说，就是由这种材料制成的二次电极受到一个电子打击时能发射出一个以上的二次电子，因此具有倍增的效果。用于质谱计的电子倍增器一般有 10~20 个二次电极可获得 $10^6 \sim 10^8$ 增益。电子倍增器的检测灵敏度非常高，可检测到 $10^{-18} \sim 10^{-19}$ 安培的微弱电流(相当于几个离子)，这是质谱计具有高灵敏度的原因之一。



1-离子束;2-阴极;3-二次电极;4-阳极

图 1-10 电子倍增器的工作原理

4) 真空系统 质谱仪器必须在高真空条件下工作，一般要求在 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa。其中质量分析器对真空的要求最为严格。因为无论哪一种类型的质量分析器都是利用离子的运动状态将它们按质荷比分开，所以离子在从离子源到检测器的整个运动过程中应避免与其他粒子(气体分子)相互作用，以免引起离子运动轨道的偏离或能量、动量的变化而影响质荷比测量的准确性。离子与别的粒子相互作用前所飞过的平均距离称为“离子平均自由程”，它与体系中的气体压强成反比。仪器的尺寸愈大，要求离子平均自由程愈大，对真空的要求就愈高。

质谱计的一些其他工作条件对高真空也有要求。如，在电子轰击离子源中，灯丝通电流发射电子时温度高达 2000°C ，离子源中的氧气压到达 10^{-4} Pa 就会严重影响灯丝的寿命；离子源内高的气压可能引起具有高达数千伏加速电压的电离盒与狭缝及聚焦电极之间的高压放电，造成仪器高压供电系统损坏。另外，高的气压会产生高的本底信号，会导致离子-分子反应，从而改变质谱图形，干扰质谱解析。

5) 进样系统 质谱仪器在高真空条件下工作，而被分析样品则处于常压环境下，如何将样品无分馏、快速、方便送入离子源，同时又不破坏仪器的真空状态是进样系统的任务。有几种不同的进样装置适应不同性质的样品和特殊的分析要求。

气体和低沸点液体样品的进样比较简单，只须用注射针穿过密封垫圈将样品注入加热的真空储存器，液体样品进入后立即气化，并维持一定的样品气压。样品储存器与离子源由一个带有分子漏孔的管道相连。分子漏孔是一个极细的通道，只允许物质以分子流的形式通过，因此它既能限制

进入离子源的样品量,又能维持离子源的高真空。

固体和高沸点液体样品的进样采用直接进样系统。直接进样系统有直接进样探头,样品坩埚、预抽真空室和闸阀等组成。放有样品的坩埚置于直接进样探头的前端,进样探头可通过预抽真空室和闸阀直接将样品坩埚送到电离盒的进样口,在那里样品被加热气化进入电离盒。预抽真空室和闸阀用于保障进样探头将样品坩埚送入或退出离子源时不破坏离子源的真空状态。

混合物的质谱分析一般采用色谱进样。气相色谱-质谱(GC-MS)和液相色谱-质谱(LC-MS)联用技术实际上是将气相色谱和液相色谱当作质谱的特殊进样器。这种进样器具有成分分离功能。凡沸点较低,热稳定性较好的适合于气相色谱分离的样品均可用气相色谱-质谱联用;而难气化的,热不稳定的化合物,只要能被液相色谱分离的就可采用液相色谱-质谱联用。有关色谱-质谱联用的内容请参阅第1.9节。

还有一种称作间接进样或储气罐进样的进样系统。它是先将气态样品或液、固态样品的蒸汽储存在储气罐中,然后通过加热的管道和分子漏孔送入电离盒。间接进样系统对气、液、固态样品的分析均适用。由于储气罐的体积较大,允许样品在较长时间内以稳定的流量进入质谱离子源,所以这种进样系统特别适合定量和半定量分析。但是间接进样系统不适合用于热稳定性差的样品,因为液、固态样品从气化到进入电离盒需要较长的时间。另外这种进样系统的样品利用率很低,约为1%~2%。现代商品质谱仪器几乎没有将它作为基本配置的,但用质谱定量分析石油的族组成时,这种进样系统是必不可少的。为了避免高温下金属对样品的热解催化作用,制作间接进样器的材料一般是玻璃或内衬珐琅的金属。

(2) 质谱仪器的主要性能指标

● 质量范围(Mass Range) 质量范围是指质谱仪器所检测的离子质荷比范围。对于单电荷离子,离子的质量等于其质荷比值;对于多电荷离子,实际检测的离子质量范围扩大了离子所带电荷数的相应倍数。

● 分辨率(Resolution) 分辨率是质谱仪器分开相邻两个质谱峰的能力,它是对不同质量离子分离和对相同离子聚焦两种能力的综合表征。如果有两个相邻的强度近似相等的离子峰正好分开,则质谱仪的分辨率 R 可定义为:

$$R = M / \Delta M \quad (1-7)$$

式中, M 为两个离子的平均质量, ΔM 为两个离子质量之差。

所谓正好分开,国际上通常采用10%谷的定义:若两峰重叠后形成的谷高为峰高的10%,则认为两峰正好分开(参见图1-11)。在实际测量时,很难找到两个离子峰等高,并且重叠后的谷正好为峰高的10%,为此把式(1-7)转换为式(1-8)

$$R = (M / \Delta M) \cdot a / b \quad (1-8)$$

式中, a 是两峰的中心距离, b 为峰高5%处的峰宽,其余同式(1-7)

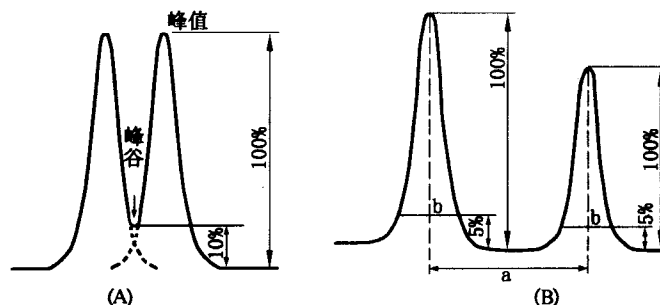


图 1-11 两峰分开的标准(10%谷)
(A) 10%的定义 (B) 实际常见情况

例如,有质量数为200和201的两峰,使之正好分开,即满足10%谷的要求,此时仪器的分辨