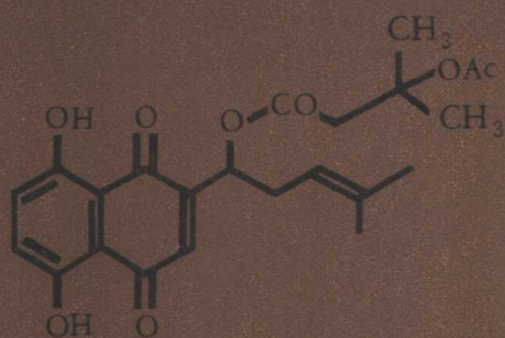


质谱学

在天然有机化学中的应用

丛浦珠 编著



科学出版社

质 谱 学

在天然有机化学中的应用

丛浦珠 编著

科 学 出 版 社

1987

内 容 简 介

本书主要描述各类天然有机化合物的质谱特征和裂解方式。全书共分四十章;前三章叙述有机质谱学的基本概念,有机质谱仪器的基本原理和解析质谱图的基本方法;从第四章开始,按照天然有机化合物的结构类型,分别描述其裂解方式和质谱特征,指出应用质谱研究这些化合物结构的关键。本书内容丰富,共讨论了约两千种天然有机化合物的质谱,附有典型化合物的质谱图三百余幅,在许多章节之后还给出了质谱离子、相对丰度表,以供读者查阅对照。

本书可供从事一般有机化学、植物及中草药化学、有机质谱学的科研、生产工作者和大专院校有关专业师生参考。

质 谱 学 在天然有机化学中的应用

丛 浦 珠 编 著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 8 月第 一 版	开本: 787×1092 1/16
1987 年 8 月第一次印刷	印张: 65
印数: 精 1—1,150	插页: 精 3 平 2
平 1—1,600	字数: 1,528,000

统一书号: 13031·3570

本社书号: 4221·13—4

定价: 布脊精装 16.70 元
平 装 15.20 元

FB 91/22

序 言

有机质谱学是近二十年才发展起来的一门新兴学科。运用质谱仪器,可以准确地测出有机分子的分子量并定出分子式;可以把分子分成若干碎片并定出这些碎片的元素组成;可以找出分子与碎片以及碎片与碎片之间的关系,从而提出有机分子的裂解方式;进而可以推断有机分子的部分结构,乃至全部结构。

质谱分析的突出特点是灵敏度高,样品用量少。若将质谱与气相或液相色谱联用,或质谱-质谱联用,并用计算机处理所得数据,便可分析复杂的混合物。目前,质谱仪已成为有机实验室不可缺少的仪器之一。

本书是一部描述天然有机化合物的质谱特征和裂解方式的书。全书共分四十章,前三章叙述有机质谱学的基本知识,目的是为阅读以后各章打下基础。从第四章开始,描述各类天然有机化合物的质谱特征和裂解方式,以及质谱学在化学结构研究中的应用。书中各章都给了质谱数据,可供读者查阅,所涉及到的化合物,有现成中文名称者,基本上依其取名,反之则暂按音译取名。由于作者水平所限,不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。书中所列植物的拉丁学名,均取自有关文献,其中有些项目不全,尚希读者鉴谅。

本书在编写过程中,得到梁晓天教授的热情关怀和指导,并对稿件进行审阅,谨在此表示衷心的感谢。

作者

于中国医学科学院药用植物资源开发研究所(北京)

主 要 符 号 表

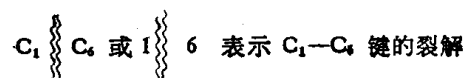
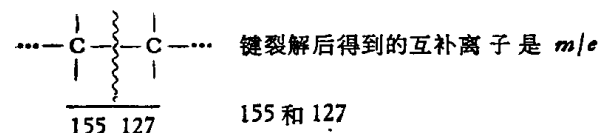
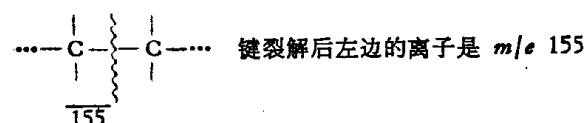
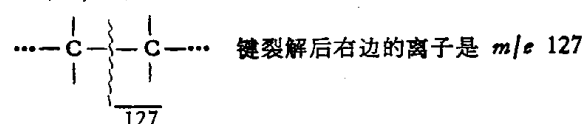
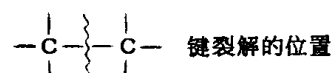
A, B, C... 环的编号

a, b, c... 离子的编号

amu 原子质量单位

1, 2, 3... 化合物的编号

C₁, C₂, C₃... 碳原子的编号



CI 化学电离

e 电子

e 电荷

eV 电子伏特

E 静电场电压

FAB 快速原子轰击

EI 电子碰撞电离

FI 场电离

FD 场解吸电离

GC-MS 气相色谱-质谱联用

H 磁场强度

m 离子的质量

m* 或 * 亚稳离子

M⁺ 分子离子

M + 1 分子离子的重同位素峰或分子离子加氢原子

M + 2, M + 3... 分子离子的重同位素峰

M - 1, M - 15, M - 18... 分子离子失去氢原子、甲基、水……后所得的离子

m/e 质荷比

MS 质谱

MS/MS 质谱-质谱

N_a, N_b 氮原子编号

R 离子在磁场中运动的轨道半径或仪器的分辨率

R· 自由基

γ⁺ 或 R⁺ 偶数电子碎片离子

γ[·] 或 R-R'[·] 奇数电子离子

S/N 信噪比

V 加速电压

v 离子的运动速度

x 杂原子

 表示均裂

 表示非均裂

 表示同一结构式的另一种均裂

 表示同一结构式的另一种非均裂

目 录

主要符号表	vii
第一章 概论	1
1-1 质谱简介(1) 1-2 仪器简史及其他(2) 1-3 仪器的构造(4)	
1-4 基本原理(9) 1-5 几项重要的性能指标(11) 1-6 质谱的表示法(14)	
第二章 质谱中的离子	18
2-1 分子离子(18) 2-2 碎片离子(25) 2-3 亚稳离子(40) 2-4 同位素峰(42)	
第三章 一般有机化合物的裂解方式	44
3-1 烃类(44) 3-2 醇类和酚类(49) 3-3 醚类(60) 3-4 醛类和酮类(61) 3-5 羧酸类(67) 3-6 酯类(70) 3-7 胺类(73) 3-8 酰胺类(76) 3-9 醌类(76) 3-10 杂环类(79)	
第四章 吲哚生物碱类	85
4-1 简单吲哚生物碱类(85) 4-2 白雀胺类(89) 4-3 老刺木碱类(95)	
4-4 依波加明类(99) 4-5 老刺木胺类(107) 4-6 咔唑生物碱类(109)	
4-7 麦角生物碱类(113) 4-8 其他吲哚生物碱类(118)	
第五章 二氢吲哚生物碱类(一)	122
5-1 白坚木碱类(122) 5-2 具有另外双键的白坚木碱类(138) 5-3 具有其他环系的白坚木碱类(148)	
第六章 二氢吲哚生物碱类(二)	158
6-1 阿枯米辛类(158) 6-2 马钱子碱类(167) 6-3 白坚替丁及其类似物(174)	
第七章 氧化吲哚生物碱类	180
7-1 C_2 -氧化吲哚类(180) 7-2 C_7 -氧化吲哚类(191) 7-3 其他氧化吲哚类(197)	
第八章 四氢吡咯吲哚生物碱类	200
8-1 毒扁豆碱类(200) 8-2 厄瑞宁类(207) 8-3 苈孢菌素类(209)	
第九章 β-咔啉生物碱类	213
9-1 简单 β -咔啉类(213) 9-2 铁屎米酮类(217)	
第十章 四氢β-咔啉生物碱类	220
10-1 简单四氢 β -咔啉类(220) 10-2 阿码碱及其类似物(222) 10-3 四环四氢 β -咔啉类(229) 10-4 阿枯米定类(235) 10-5 白雀定类(238)	
10-6 象牙烯宁类(241) 10-7 鸭脚木林类(248) 10-8 其他四氢 β -咔啉类(252)	

第十一章 四氢异喹啉生物碱类	255
11-1 简单四氢异喹啉生物碱类 (255)	
11-2 苄基四氢异喹啉生物碱类 (257)	
11-3 双苄基四氢异喹啉生物碱类 (261)	
11-4 阿朴啡类 (279)	
11-5 四氢原小檗碱类 (285)	
11-6 螺苄四氢异喹啉生物碱类 (292)	
11-7 原阿朴啡类 (296)	
11-8 异粟碱类 (301)	
11-9 文殊兰碱类 (302)	
11-10 山小星蒜碱类 (303)	
11-11 刺桐生物碱类 (304)	
11-12 吐根碱类 (307)	
11-13 原鸦片碱类 (309)	
11-14 娃儿藤碱类 (310)	
第十二章 喹啉、喹诺酮、呋喃喹啉、吡啶酮和喹唑酮生物碱类	315
12-1 辛可宁类 (315)	
12-2 喜树碱类 (316)	
12-3 喹诺酮类 (317)	
12-4 呋喃喹啉生物碱类 (321)	
12-5 吡啶酮生物碱类 (323)	
12-6 喹唑酮生物碱类 (327)	
第十三章 三尖杉碱类、丽春花定类和高刺桐生物碱类	331
13-1 三尖杉碱类 (331)	
13-2 三尖杉酯碱类 (337)	
13-3 丽春花定类 (341)	
13-4 高刺桐生物碱类 (344)	
第十四章 吗啡生物碱类	352
14-1 吗啡和可待因 (352)	
14-2 尼奥品和蒂巴因 (353)	
14-3 青藤碱类 (355)	
14-4 其他生物碱 (356)	
第十五章 莨菪烷生物碱类	359
15-1 简单的莨菪醇类 (359)	
15-2 莨菪醇酯生物碱类 (361)	
第十六章 吡咯烷生物碱类	371
16-1 双吡咯烷生物碱类 (371)	
16-2 石斛属生物碱 (382)	
16-3 一叶萩碱类 (387)	
16-4 小星蒜碱类 (390)	
16-5 日中花碱类 (394)	
16-6 尖防己碱类 (396)	
第十七章 氮杂环己烷生物碱类	398
17-1 石松碱类 (398)	
17-2 无叶豆碱类 (404)	
17-3 苦参碱类及其N-氧化物 (406)	
17-4 萍蓬草属植物的生物碱 (407)	
17-5 日本千屈菜碱类 (411)	
17-6 简单氮杂环己烷生物碱类 (415)	
第十八章 嘌呤生物碱类	423
第十九章 肽生物碱类	426
19-1 环中不含羟基脯氨酸的14元环生物碱 (426)	
19-2 环中含有羟基脯氨酸的14元环生物碱 (431)	
19-3 13元环肽生物碱类 (440)	
19-4 15元环肽生物碱类 (441)	
第二十章 其他生物碱	447
20-1 秋水仙碱类 (447)	
20-2 苯乙胺生物碱类 (449)	
20-3 二萜生物碱类 (450)	
20-4 甾族生物碱 (455)	
第二十一章 黄酮及其有关化合物	464
21-1 黄酮和简单的取代黄酮类 (464)	
21-2 异戊烯基取代的黄酮类 (471)	
21-3 黄酮醇类 (477)	
21-4 黄烷酮(二氢黄酮)类 (482)	
21-5 异黄酮类 (488)	
21-6 查耳酮类 (493)	
21-7 鱼藤酮类 (503)	
21-8 双黄酮类 (509)	

21-9 黄烷、异黄烷和双黄烷类 (516)	21-10 黄酮甙类 (527)	
第二十二章 香豆精类		544
22-1 简单取代的香豆精类 (544)	22-2 简单取代的呋喃香豆精类 (551)	
22-3 异戊烯醚和萜醚类香豆精 (557)	22-4 异戊烯基香豆精类 (561)	22-5
二氢呋喃香豆精及其有关化合物 (574)	22-6 偕二甲基色烯和偕二甲基色烷香豆精类 (580)	22-7
双香豆精类 (587)	22-8 二氢异香豆精类和异香豆精类 (588)	
第二十三章 单萜类		595
23-1 无环单萜类 (595)	23-2 单环单萜类 (599)	23-3 双环单萜类 (608)
第二十四章 倍半萜类		612
24-1 麝子油烷类 (612)	24-2 苦槛蓝酮及其有关化合物 (614)	24-3
没药烷类 (617)	24-4 环奈罗二醇和环奈罗三醇 (620)	24-5 血菟烷类 (621)
24-6 杜松烷类 (621)	24-7 檀香烷类 (624)	24-8 土青木香烷类 (626)
24-9 艾里莫芬烷类 (628)	24-10 桉烷类 (630)	24-11 吉马烷类和榄烷类 (635)
24-12 愈创木烷类 (641)	24-13 其他倍半萜类 (645)	
第二十五章 二萜类		650
25-1 简单二萜类 (650)	25-2 勒布烷类 (653)	25-3 右松脂烷类 (665)
25-4 考兰烷类 (671)	25-5 松香烷类 (674)	25-6 海绵中的萜类 (679)
第二十六章 三萜类		684
26-1 Δ^{12} -齐墩果烯类和 Δ^{12} -熊果烯类 (684)	26-2 其他齐墩果烷类和熊果烷类 (694)	26-3 木栓烷类 (697)
26-4 锯齿石松烷类 (701)	26-5 何帕烷类 (705)	26-6 $\Delta^{9(11)}$ -羊齿烯类和 $\Delta^{9(11)}$ -乔木萜烯类 (709)
26-7 羽扇豆烷类 (711)	26-8 达码烷类 (713)	26-9 羊毛脂甾烷类 (715)
26-10 甘遂烷类 (715)	26-11 葫芦苦素类 (716)	26-12 其他三萜类 (717)
第二十七章 胡萝卜素类		722
27-1 无环胡萝卜素类 (723)	27-2 单环胡萝卜素类 (727)	27-3 双环胡萝卜素类 (731)
27-4 阿朴胡萝卜素类 (735)		
第二十八章 甾甾烷类		738
28-1 甾甾烷类 (738)	28-2 Δ^5 -甾甾烯类 (742)	
第二十九章 甾醇类		752
29-1 胆甾烷醇类 (752)	29-2 甾核具有双键的甾醇类 (754)	29-3 侧链具有双键的甾醇类 (756)
29-4 Δ^4 -3-酮式甾醇类 (764)	29-5 其他甾醇类 (765)	
第三十章 昆虫变态激素类和睡眠茄内酯类		768
30-1 昆虫变态激素类 (768)	30-2 睡眠茄内酯类 (773)	
第三十一章 甾族皂甙元类		777
31-1 C_{23} 位无羟基取代的甾族皂甙元类 (777)	31-2 C_{23} 位有羟基取代的甾族皂甙元类 (788)	
第三十二章 强心甙类		795
32-1 五元环内酯强心甙元类 (795)	32-2 六元环内酯强心甙元类 (804)	

32-3 具有 C_{14} , C_{15} β -环氧的六元环内酯强心甙元类 (807)	32-4 强心甙类 (809)
第三十三章 木脂素类	812
33-1 2,3-二苄基丁烷类 (812)	33-2 4-苯基四氢萘类 (814)
33-3 2,3-二苄基丁内酯类 (818)	33-4 4-苯基四氢萘基丁内酯类 (820)
33-5 双苄- α -苯基四氢呋喃类 (824)	33-6 联二苄基丁烷类 (832)
第三十四章 醌类	841
34-1 苯醌类 (841)	34-2 萘醌类 (846)
34-3 蒽醌类 (849)	34-4 菲醌类 (854)
第三十五章 吡酮类	862
35-1 单取代的吡酮类 (862)	35-2 多取代的吡酮类 (865)
35-3 异戊烯基取代的吡酮类 (870)	
第三十六章 色烷、色烯和色酮类	874
36-1 色烷类 (874)	36-2 色烯类 (877)
36-3 色酮类 (878)	
第三十七章 酚类	884
37-1 缩酚酸类 (884)	37-2 间苯三酚类 (894)
37-3 其他酚类 (909)	
第三十八章 糖类	914
38-1 己醛吡喃糖五乙酸酯类 (914)	38-2 去氧糖类 (918)
38-3 β -D-果吡喃糖五乙酸酯 (918)	38-4 β -D-半乳呋喃糖五乙酸酯 (921)
38-5 单糖的其他衍生物 (922)	38-6 二糖全乙酸酯类 (923)
第三十九章 抗菌素和其他代谢物	926
39-1 大环内酯类 (926)	39-2 线式四环抗菌素 (938)
39-3 其他含氮抗菌素 (940)	39-4 赤霉素类 (952)
39-5 其他抗菌素和代谢物 (955)	
第四十章 其他类化合物	962
40-1 简单内酯类 (962)	40-2 苦味成分 (966)
40-3 苯基呋喃类 (968)	40-4 大枫子油酸和次大枫子油酸 (970)
40-5 腺嘌呤和腺甙 (971)	40-6 氨基酸类 (973)
化合物英汉名称索引	976
分子量索引	1002

第一章 概 论

在天然有机化合物的化学研究中,提取、分离、鉴定和结构测定,是几项主要工作。随着科学技术的不断发展,完成这些工作所需时间大大缩短。特别是近十余年来,由于薄层层析、气相色谱、高效液相色谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱等新技术新方法的采用,使天然有机化学得到了更快的发展。

要对一个有机化合物进行鉴定和结构研究,必须进行许多化学或物理实验,例如我们可以测其熔点和旋光度,令其与各种化学试剂进行化学反应,以及用各种光谱法测其吸收光谱等等,以便认识其性质和特点。质谱就是我们对化合物定性分析的重要手段之一。

1-1 质 谱 简 介

按照带电粒子——离子的质量 m 对所带电荷 e 之比值(简称质荷比,用 m/e 表示)大小,依次排列所成的图谱,叫做质谱 (mass spectrum),其所使用的仪器为质谱计 (mass spectrometer) 及质谱仪 (mass spectrograph),研究化合物质谱的科学称为质谱学 (mass spectrometry)。由质谱的上述定义可知,质谱不同于光谱;质谱不是光谱,而是物质粒子的质量谱。因而,在质谱中没有透光率和波长,但在仪器的原理上,有类似光学中的聚焦和色散等所谓离子光学 (ion optics) 等概念。

概括起来说,在有机化合物的质谱中,能给出有机分子的分子量;分子离子和碎片离子以及碎片离子和碎片离子的相互关系;各种离子的元素组成以及有机分子的裂解方式及其与分子结构的关系。

质谱给出的分子量非常准确,性能差一点的仪器,可以给出准确的整数分子量,性能好的仪器给出的分子量,可以准确到小数第三位,甚至第四位。分子量的小数部分很重要,因为可以由此得到分子中碳、氢、氧、氮等元素的化学组成,即定出分子式。例如,在我们的工作中,曾遇到这样一个例子:从海南粗榧树皮中得到了一系列高刺桐生物碱类、三尖杉碱及其酯类生物碱,这些生物碱的分子量都是奇数。但是也得到几个分子量为偶数的化合物,其中之一的分子量为 310。由其紫外光谱看,很似二氢吲哚类生物碱,但是用高分辨质谱计测定精确质量,分子量为 310.1212,查表 [J. H. Beynon and A. E. Williams, "Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963)] 或计算,分子式符合 $C_{19}H_{18}O_4$ (计算值为 310.1205),根本不含氮原子,微量元素分析也证明这个结果,这就完全排除了生物碱的可能性。由这个例子可以看出精确测定质量的重要意义。自从有了质谱以来,许多人曾对过去用其他方法测不准分子量、定不了分子式、因而确定不了结构的天然有机化合物,用质谱进行了研究,进而提出或修正了结构。现在,要鉴定一个天然有机化合物,或测定一个新化合物的结构,通常是几种仪器配合使用,发挥各自的特长,有时只由一、两种图谱就能作结论;较复杂的或未知的,则要进行一些化学反应,将化合物降解或制备衍生物,再测定其光谱和质谱,从而较快

地确定结构。

只得到分子量和化学组成,还没有充分发挥质谱的作用,因为质谱还能给出各离子的元素组成和亚稳离子,我们可以根据这些数据判断有机分子的裂解情况。以前,许多人曾对各种类型的有机化合物、特别是天然有机化合物的裂解方式(fragmentation pattern)进行了深入的研究,发现不同结构类型的有机分子有不同的裂解方式。总结分子结构和裂解方式的关系,就可用以推测新化合物的结构。因此,要使用质谱,更重要的是掌握有机分子的裂解方式。有机分子在质谱仪器中,除能裂解成较大的碎片外,也能裂解出小碎片,这些小碎片有一些就是分子的功能基,例如甲基、羟基、醛基和乙酰基等等;有一些则为中性小分子,如一氧化碳、乙烯、甲醇和水等等。这些中性小分子,也多与分子中的功能基有关。因此,由质谱还能得到功能基数据。

除了掌握有机分子的裂解方式外,如果我们再能收集和储存各类化合物的质谱数据和质谱图,那是很方便的。要解析一幅质谱图,首先根据裂解方式推测化合物可能的类型,然后查阅手中的数据或图谱,如果是已知的,常常由这样的程序就能得到初步的结果,其他光谱和物理常数也相符,就可以确定下来。如果是未知的,则要做较多的工作。

关于天然有机化合物的裂解方式,从五十年代后期至现在,人们一直在进行研究。1964年 Budzikiewicz, Djerassi 和 Williams 曾编写了《用质谱学阐明天然产物的结构》("Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry")一书,该书分上下两卷,有较大参考价值。另外,1971年 Porter 和 Baldas 编写了《杂环化合物的质谱学》("Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds")一书,书中也有较多篇幅描述了一些天然有机化合物的裂解方式,但是只限于含有氧、氮和硫杂环化合物的。本书的取材,部分地参阅了前一部书,并补充了1964年以后的文献资料,再加上作者自己的工作,力求使其对读者有一定的参考价值。

在质谱数据方面也出版了一些手册,其中较好的是1974年 Stenhagen, Abrahamsson 和 Mc Lafferty 编写的《质谱资料记录》("Registry of Mass Spectral Data")一书,该书共分四卷,载有18,806个化合物的质谱图,其中不少是天然有机化合物的,有查阅价值。

1-2 仪器简史及其他

1886年 Goldstein 及1898年 Wein 首先研究了阳极射线,1913年 Thomson 继续进行研究,发现在一个特制的阳极射线管内的阴极上开一小孔,则有直射束穿过这个小孔进入阴极后面的空间,并使管内气体微微发光(图1-1)。Thomson 指出,这种射线是管中气体产生的正离子流。他还用电场和磁场来使阳射线偏转,发现管中正离子的质量等于原子量,并且带有1—3个电荷。他用这个装置测定了一些原子的原子量。1918年 Dempster 和1919年 Aston 继续研究,他们制造了第一台较为完整的仪器,即原始的质谱仪,其原理如图1-2所示。一束很细的阳射线即正离子流通过电场时,射线向下偏转。阳射线中有质量和电荷不同的正离子。速度较小的离子在电场中偏转得大一些,速度较大的离子偏转得小一些。这样,阳射线从电场中射出后就分散了,速度大的离子靠边界1近些,速度小的离子靠边界2近些。这些分散了的正离子然后进入磁场,磁场的方向与图面垂直向内,离子则向上偏转。速度小的轨道弯曲得大些,速度大的轨道弯曲得小些,结

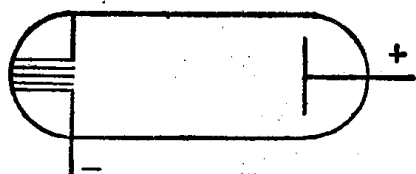


图 1-1 阳极射线管

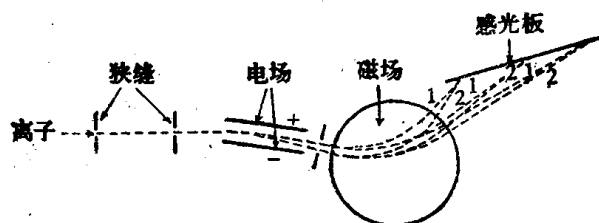


图 1-2 Aston 的质谱仪

果是带有相同质量和电荷的离子就集中于一点，而带有另外相同的质量和电荷的离子则聚集在别的点上，这样就在感光底片上得出一些谱线。在实验前，管中先置有少许氦、二氧化碳和氢的混合物，加进后二者的目的是作为内标指示质量数用的，结果出现 16, 18, 28 和 44 等几条谱线，分别与氧、水、一氧化碳和二氧化碳相对应。但是，与氦原子量 20.2 相对应的谱线却没有出现，而是出现了 20 和 22 两条谱线，因而推测氦是两种质量不同的原子的混合物，二者的原子量分别为 20 和 22，后者的含量较少，平均原子量为 20.2。同样也测定了氯和氩的原子量，发现前者是原子量为 35 和 37 的两种原子的混合物，后者是原子量为 36 和 40 的两种原子的混合物。最初的质谱仪主要用来测定元素或同位素的原子量，直到四十年代初期，在有机化学领域、特别是在石油工业方面才开始采用质谱技术，到五十年代后期才开始较广泛地用于各类有机化合物的测定，并逐渐探讨有机结构与裂解方式的关系，然后反过来，根据裂解方式推测新化合物的分子结构。

仪器本身也在不断改进、发展和提高，出现了各种类型的新仪器，特别是近十余年来，已经制造出分辨率和灵敏度很高的仪器，只用几微克、甚至 10^{-9} 克的样品就能得到一幅满意的质谱图，因而能与气相色谱仪联用（符号是 GC-MS）。气相色谱将微量的混合物分离成一个个单一的组分，并依次直接进入质谱计，质谱计则立即记录出一幅幅的质谱图。质谱计实际上是气相色谱的一个新型鉴定器，而色谱仪就是一个分离精制器。由于使用 GC-MS 联用仪器，许多用人工无法分离的微量有机混合物都得到了分析，且简便快速。近年来已有人研究高效液相色谱与质谱计联用，以期扩大应用范围。电子计算机也与 GC-MS 联用，其功能为储存、计算，给出元素组成，质谱图的标准化和再现，色谱本底的扣除，以及对分析物的检索等等，大大简化了繁重的人工操作，缩短了分析时间。现在这样的联用机已广泛应用于生化、代谢、临床、医药、农药、化工、石油、食品、香料、地质、环境保护、国防和宇宙等一切与有机化学有关的领域，成为不可缺少的仪器装备。为了提高仪器的灵敏度，近年来又制造出多离子检测器（MID）附件，用这样的装置可以检出 10^{-12} 克的物质，能够快速化验医院临床试样，进出口食品中的残留农药、杀虫剂及致癌物质（如黄曲毒素等），运动员比赛前非法服用的各种兴奋剂，环境污染及其他方面的痕量化学品。

质谱仪器种类较多，原理和设计参数也不完全相同。在使用范围方面主要分为有机质谱和无机质谱两大类。后一类的特点是用高能量将无机样品的分子或原子电离，例如高频火花电离，检出部分多采用感光板摄影记录，其他部分则基本上与有机质谱仪器的构造相同，谱线反映的是元素的原子量或简单分子的分子量，多用于矿物、冶金、半导体材料和原子能材料等有关科学研究部门。有机质谱仪器现在多采用质谱计，质谱仪已少用，两者的区别仅在于记录部分的不同，前者为将接收的离子信号，经过电学放大器放大，然后转化为光学信号，用感光纸感光记录出谱线，后者与无机质谱一样，采用感光板直接照

相记录,两者各有特点,但以前者较为方便。有机质谱的最大特点是产生离子的方法与无机质谱不同。有机化合物不及无机化合物稳定,经不起高温高能量处理,否则即行破坏,因此要用低能方法将有机分子电离或裂解。通常采用的方法是热电子撞击法 (electron ionization, 简称 EI), 这是最经典、最常用、效果也较好的方法。但是也有不足之处,许多极性大的有机化合物,蒸气压很低,不易蒸发成分子状态,就必须加高温,而高温又导致分解,在质谱中不易出现分子量,有时连分子的分解产物也记录不到,使图谱不完整或很不满意。这类化合物如糖类,甙类,季胺盐类,硫酸盐类,磺酸盐类以及羧酸金属盐类等等。为了弥补电子撞击法的不足,近年来又采用了化学电离 (chemical, ionization, 简称 CI)、场电离 (field ionization, 简称 FI)、场解吸电离 (field desorption, 简称 FD) 和快速原子轰击 (fast atom bombardment, 简称 FAB) 等方法。这些方法的最大特点是能使挥发性小、极性大的化合物在质谱中出现分子量,而分子裂解很少,因而比较适用于上述化合物的分析研究。但是后三种方法不一定都能给出分子量,而且分子裂解太少,因此只能是 EI 法的补充。实际上,对于大多数有机化合物来说, EI 法已能满足。

1-3 仪器的构造

我们这里只讲一下电子撞击型质谱计的构造。目前用于有机化合物分析的仪器大致有以下三种:单聚焦 (single focusing) 质谱;双聚焦 (double focusing) 质谱;四极矩 (quadrupole) 质谱。前两种类型的仪器目前应用最广泛,第三种构造简单,体积较小,价钱便宜,但用途有限。从性能优劣来看,又可分为高分辨、中分辨和低分辨质谱。低分辨质谱一般采用单聚焦和四极矩结构,分辨率 (resolution) 在 1,000 以下,给出的离子质量数精确到整数。中分辨质谱一般采用小型双聚焦结构,分辨率在 1,000—15,000 之间,常配有峰匹配 (peak match) 附件,进行个别离子的精确质量测定,能准确到小数第三位或第四位,但是操作麻烦,费时较多,效率不高。高分辨质谱的分辨率在 50,000 左右,目前最高能达到 100,000,可以对全部离子进行精确质量测定,且费时较短,但质量准确度不及用峰匹配测得的高。这种仪器均采用大型双聚焦结构,设备复杂,价钱很高,主要用于化合物的结构测定。现在所有仪器都配有计算机。

单聚焦和双聚焦仪器的主要不同是前者的分析管路只有一个磁场,后者除有磁场外,还增加了一个静电场 (electrostatic field)。大多数双聚焦质谱的静电场放在磁场的前面,也有少数仪器将静电场置于磁场之后,后一种设计有许多优点,这里不予描述。静电场的作用是使离子速度色散 (velocity dispersion) 和方向聚焦 (direction focusing), 磁场的作用是使离子重新速度聚焦和方向聚焦,同时还进行离子的质量色散 (mass dispersion)。关于双聚焦的原理下面还要讨论,这里着重说一下仪器的构造。

图 1-3 为常见的单聚焦质谱计示意图。图中 S 为将有机化合物汽化成分子状态并进行电离和裂解的地方,称为离子源 (ion source), V 为一强电场的电压,能使产生的离子从离子源加速发射出去,这个电压称为加速电压 (accelerating voltage)。加速后的离子穿过狭缝 S_1 (也称为出口狭缝) 进入磁场 H 进行方向聚焦和质量色散,然后射出磁场,穿过狭缝 S_2 (也称收集狭缝) 进入检出器 D 放大并记录。这是 Nier 1940 年设计的单聚焦质谱计,使用的磁场能使离子束偏转 60° , 离子进入和射出磁场的方向与磁场边缘垂直。

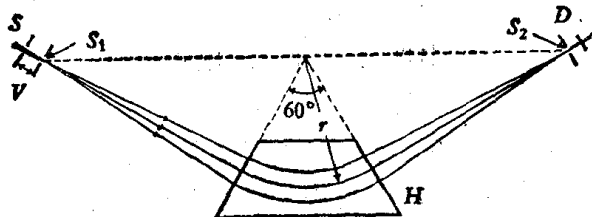


图 1-3 Nier 的扇形磁分析器

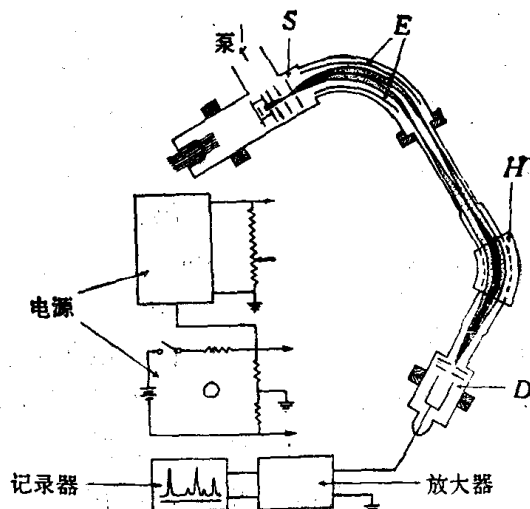


图 1-4 Nier 型双聚焦质谱计示意图

目前制造的单聚焦仪器，磁场偏转也有 90° 的，离子束与进出磁场的边缘也不一定垂直，离子在磁场中的轨道半径 r 也不尽一致。

图 1-4 为 Nier 1960 年设计的小型双聚焦质谱计构造示意图。S 为离子源，E 为静电场，H 为磁场，D 为检出器。静电场使离子束偏转 90° ，磁场使离子束偏转 60° ，静电场由两片筒状电极 E^+ 和 E^- 构成。Nier 双聚焦原理在很多仪器中都采用，但多有改进，例如英国 A. E. I. 科学仪器公司制造的 MS 9, MS 902 和 MS 50 型高分辨质谱计，将磁场加大，离子束在磁场中偏转 90° ，称为 Nier-Roberts 型。

Mattauch-Herzog 型双聚焦质谱仪的简单原理如图 1-5 所示。S, E 和 H 分别为离子源、静电场和磁场，P 为感光板，静电场使离子偏转 $31^\circ 50'$ ，磁场偏转为 90° ，这种仪器多用于无机质谱分析。近年来西德凡林公司根据这种原理设计制造了 MAT 731 和 711 型高分辨质谱仪，并增设了电学放大记录部分，用于有机化合物的结构研究。

由上所述，用于有机化合物分析的质谱仪器包括离子源，静电场，磁场，检出器、放大器和记录器。另外还有一些辅助部分，例如进样系统，真空系统和电源部分等，如果与气相色谱仪联用，还有分子分离器或载气分离器。下面简单介绍各部分的构造和原理。

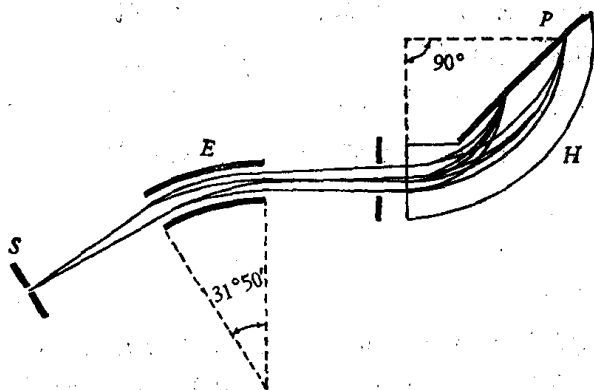


图 1-5 Mattauch-Herzog 型双聚焦质谱仪示意图

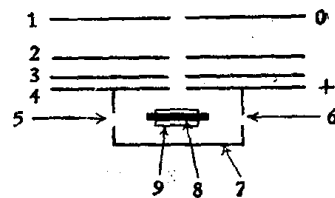


图 1-6 离子源示意图

离子源

这是将中性有机分子转变为正离子(也包含负离子,但多数仪器是进行正离子分析的,

本书只涉及正离子的质谱)的地方。图 1-6 是常用的电子撞击离子源示意图。固体有机化合物可在电离盒 (ionization chamber) 7 的旁边加热,其蒸汽由小孔 6 进入电离盒。由气相色谱流出的组分经过分子分离器 (图中未画出) 排除大部分载气后由小孔 5 进入电离盒,其他液体蒸汽及气体样品亦自小孔 5 进入电离盒。8 为通电加热灯丝,其表面上聚集的电子受到加在电离盒 7 和灯丝 8 之间电压 (称为电离电压) 的作用,不断离开灯丝射向电离盒 7,并穿过电离盒的扁孔 9 撞击盒内的样品分子。当热电子的能量较小 (即电离电压较低),例如 7-14 电子伏特 (用 eV 表示) 时,主要发生有机分子失去电子 (大多数是失去一个电子,少数是失去两个电子) 的反应,这样,电中性分子就显示出正电性 (大多数为带一个正电荷,少数是带两个正电荷),即变为正离子。这样的正离子叫做分子离子 (molecular ion),用 M^+ 表示 (带两个正电荷的分子离子、或称双电荷分子离子,用 M^{2+} 表示)。当加大热电子的能量,例如 50—100eV (通常用 70—80eV) 时,生成的分子离子部分地发生裂解,得到许多分子碎片,其中不少也可带正电荷 (大多数带一个正电荷,少数带两个正电荷),这种带正电荷的分子碎片称为碎片离子 (fragment ion)。以上就是电子撞击电离的大概过程。

在电离盒 7 上要另加一个很高的正电位,其对应的负极为图 1-6 中的接地极 1,两者之间的电压通常为 1,000—8,000 伏特,这个电压就是前面提到过的加速电压 (通常用 V 表示)。处于高电位的电离盒 7 中的离子一旦产生,即被拉进电场并迅速射向接地极 1,这就是离子的加速。在接地极上开一矩形小孔,一部分加速了的离子便穿过小孔,形成一个扁的离子束不断地直线射入静电场或磁场。为了使离子束更为集中,在加速电场中又附有聚焦极 2 和 3 各两片,每两片间留一个缝,并给以适当电位,形成一个类似凸透镜的电场,离子通过时就发生聚焦作用。另外,在接地极与静电场之间的离子源一侧还设有离子出口狭缝,该狭缝的宽度可以调节,目的是为了挡掉一部分偏离离子束中心较远的离子,使分辨率得到提高。

静电场

静电场是由两个轴向同心弯曲而平行的电极组成 (图 1-4 和图 1-5),这种电极称为筒状电极。静电场也有设计为球向同心的,称为球状电极。静电场的两极实际上构成了一个电容器。在正离子分析中,外层电极带正电 (E^+),内层电极带负电 (E^-),正离子通过静电场时,即受到一个外斥内吸的力。当静电场的电压适当、即与加速电压相匹配时,离子束便沿着静电场两极之间的中心轨道作弧形运动,在这一过程中受到速度色散和方向聚焦作用。

磁场

磁场一般由电磁铁来实现。两个磁极由铁心弯曲而成,磁极间隙尽量减小,磁极面呈扇形。离子束由离子源或静电场射出后进入磁场,因受到磁力线的作用也进行弧形运动,其轨道半径由设计的磁场决定。在质谱计中,要进行磁场扫描,所有离子只有依次通过固定的轨道才能接收到。离子轨道半径一般设计为 15 厘米左右,磁场强度最高为 14,000—18,000 高斯。磁场强度高和轨道半径大的仪器,可以允许用高加速电压,因而可以提高仪器的分辨率、灵敏度和质量范围。

离子源、静电场和磁场是仪器的主要部分,离子源的功用已经比较详细地讲过,这里再谈谈双聚焦的原理。

从离子源加速发射出来的离子束,在进入静电场之前先通过狭缝,目的是只允许在运动方向上发散不大,即角偏离较小的离子射入静电场,这是提高分辨率的一项重要措施,在这个基础上再进行静电场和磁场的聚焦,才能收到较好的效果。为了说明双聚焦的原理较为方便起见,我们把两个场的聚焦过程分解开来,这样也较容易理解。

如果让很窄的、具有相同质荷比、角偏差可以忽略不计,但是速度(或能量)不同的离子进入静电场 E ,则不同速度的离子将发生速度色散,在射出静电场后,就沿着离子的运动方向横向排列起来;速度大的轨道半径大,在外层;速度小的轨道半径小,在内层(图 1-7)。速度色散了的离子束经过狭缝 B 后,一部分速度差别太大的离子就被挡掉,剩下速度差别较小的大部分离子进入均匀磁场 H 。这些速度上仍有差异的离子受到磁场的作用,外层速度较大的离子受到的向心力大,内层速度较小的离子受到的向心力小;也就是说,速度不同的离子,在磁场中受到不同的偏转。如果磁场的设计适当时,质荷比相同和角偏离可以忽略的不同速度的离子,在射出磁场后,又会聚合在一点上,这一点叫做速度聚焦点。在这一过程中,我们可以看到静电场的速度色散作用和磁场的速度聚焦作用,后者补偿了前者的不足。如果离子束中有不同质荷比的离子,则受到磁场的质量色散作用(见 1-4 节),在射出磁场后就有不同的速度聚焦点 (G_1-G_3),这些速度聚焦点的轨迹,称为速度聚焦曲线,在图 1-7 中用虚线 g 表示。

另一方面,如果让速度和质荷比相同、而有小的角偏离、即运动方向稍有不同的窄离子束进入静电场,则受到静电场的方向聚焦作用,在射出静电场后,就聚焦到一点 A' 或 A'' (图 1-8)。经过方向焦点后,这些离子又开始发散,并进入均匀磁场,在磁场中仍然受到方向聚焦作用,射出磁场后,再一次聚焦在方向焦点 A_1 上。如果离子束内含有不同质荷比的离子,则受到磁场的色散作用,就有不同的方向焦点,这些焦点的轨迹称为方向聚焦曲线,在图 1-8 中用 r 表示。可以看出,静电场和磁场都有方向聚焦的性质。

最后,如果离子束中的离子具有相同的质荷比、但同时有小的角偏离和小而有限的速度(或能量)发散,这些离子通过静电场后,则在距静电场有同样距离的方向焦点 A' 到 A'' 之间横向排列起来(静电场的速度色散和方向聚焦)。然后,这些离子的速度色散在磁场中得到补偿,重新聚焦在速度聚焦点 M_1 上,而在磁场中进行方向聚焦后到达方向聚焦点 A_1 上,即不同速度和不同方向的相同质荷比的离子,经过双聚焦后,被分别聚焦在曲线 g 和 r 的两个不同点上。一般说来,这两条曲线是有区别的,但是,用适当的静电场使其尽量与磁场协调,就有可能使之相交,甚至重合一部分,因而使离子聚焦在曲线 g 和 r 的交点 A_1 上,这一过程就是离子的静电场和磁场的双聚焦。显然,在速度聚焦点上有方向扩散,例如 M_2 ,在方向聚焦点上有速度扩散,例如 A_2 ,两种情况均使分辨率降低,只有在 A_1 点上,两种扩散才被消除。因此,双聚焦的条件是离子通过静电场产生的速度色散,必须完全由磁场补偿,而两个场的方向聚焦条件必须同时得到保持[参看 McDowell, "Mass Spectrometry", 221—3 (1963)]。

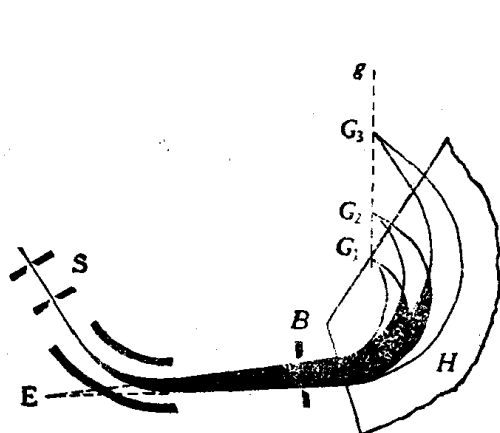


图 1-7 不同速度或能量的离子,在静电场中进行速度色散,在磁场中得到补偿

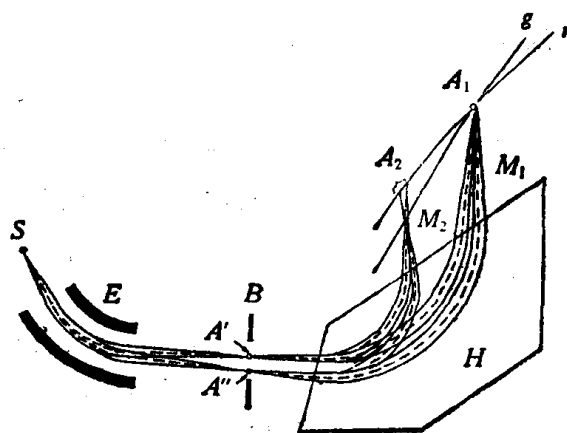


图 1-8 双聚焦示意图

检出器、放大器和记录器

在早期的质谱计中,检出器是由一个称为法拉第筒的小金属筒构成的,现代的质谱计则装有离子倍增器,既接收离子又进行电学放大。离子在射出磁场后,通过放在双聚焦点上的收集狭缝打在倍增器的第一极上,由此激发出的二次电子再打击倍增器的第二极,又激发出更多的电子,这样经过 14—16 个极片之后,就把微弱的离子信号变为放大了 10^4 — 10^6 倍的电子信号,最后再经过普通放大器放大转化为较强的电流而进入记录器。早期的

记录器为笔记录器,反应速度很慢,现代记录器都采用紫外线示波感光记录器,这种记录器中装有检流计,能将电流信号转变为光学信号,电流强(即离子多)时,光的偏转角就大,反之则小,因而在感光纸上记录出高低不等的谱线。在质谱仪中,离子直接打在插入磁场的感光板上,如前所述。

进样系统

有机化合物有气、液、固三态,气态样品本身就是分子状态,可以有控制地送进离子源,液态样品中易挥发的,可用进气态样品的方法送入离子源,不易挥发的,可以加热挥发成蒸气后送入离子源。气态和液态样品一般用间接进样系统进样。间接进样系统是一个可以调节压力和温度的容器,可用不锈钢或耐热玻璃制成。固态样品不易挥发,要直接送入离子源,即将装有少许样品的石英玻璃管(或普通硬质耐热玻璃管)用进样杆直接插入。进样杆上装有加热丝,通电后样品受热在真空条件下挥发,经过图 1-6 中所示的孔 6 进入电离盒。

真空系统

在质谱仪器中,凡有样品分子及离子存在和经过的地方,例如进样系统,离子源,分析管路,检出器和倍增器等部分,都要抽成高真空状态,这样才能保证样品在低压下汽化,没有空气分子的干扰,离子在运动时不受空气分子的碰撞,而加速电场和倍增器的高电压以及发射电子的灯丝,都只能在高真空条件下正常工作。因此,在仪器中设有很好的抽气系统,一般由旋转泵和扩散泵串联组成,真空度要求达到 10^{-6} — 10^{-7} 毫米汞柱。近来采用的分子泵有更多的优点,真空度可以更高。

电源部分

以上所述仪器的各部分,都由电器系统手动或自动开动或控制,许多电器部分,特别是加速电压、静电场电压和磁场激磁电流等部分,要求电源有很高的稳定度,其数值至少应与仪器的分辨率相一致,否则将不能得到好的效果。

分子分离器

在质谱与气相色谱联用时,必须装有分子分离器,或称载气分离器。分子分离器的作用是将色谱流出物中的载气尽量除去,而使样品组分尽量浓缩,同时减小压力使之进入离子源。分子分离器的基本原理是利用载气(通常为氦气)的分子量和分子体积小,因而有较高的扩散速度,易于穿过小孔被泵抽走,而样品组分的分子量一般较大,分子体积也大,扩散速度慢,不易穿过小孔而保留下来的特点。分子分离器有各种构造,大致分为两类,一类是用微孔玻璃或陶瓷制成的管状物,有内外两层,外层抽气,流出物通过内管时,载气穿过内管管壁被抽走。另一类是喷嘴式的,由两个金属管或玻璃管并列起来,管与管之间留有小的缝隙,并制成喷嘴状。当色谱流出物通过喷嘴时,载气即在喷嘴处扩散并被抽走,而样品组分则通过下一个管子进入离子源。现在多采用两道喷嘴,以期浓缩效率更高。两种分子分离器的示意图如图 1-9 所示。实际上,所有的分子分离器都不可能把载气抽得很干净,使样品组分很纯,而样品组分也有一小部分随着载气而流失,一般最好的