



普通高等院校“十二五”规划教材
北京理工大学研究生重点骨干课程建设立项资助

有机波谱

YOUJI BOPU

王 鹏 冯金生 主编
金韶华 徐志斌 编著

- 弱化理论 强化应用
- 例题、习题丰富
- 侧重解析能力、技巧



国防工业出版社
National Defense Industry Press

北京理工大学研究生重点骨干课程建设立项资助

有机波谱

王 鹏 冯金生 主编
金韶华 徐志斌 编著



国防工业出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书介绍了质谱、紫外光谱、红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱和二维谱的基本原理,各类有机化合物的光谱特征,图谱解析及应用。全书共分6章,前5章介绍各谱学的基本原理、图谱信息和图谱分析的方法,最后一章介绍多谱综合解析和图谱检索。

本书从实用的角度出发,力求通俗易懂,浓缩了与解题关系不大的物理概念、数学公式推导的描述,加强了与解析图谱技巧有关的训练,编写了较多的例题和习题。书末给出习题参考答案。

本书主要作为理工院校化学、化工类研究生的教材,可供相关专业的本科高年级学生选用,也可供从事化学、医药、石油化工等领域的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机波谱 / 王鹏,冯金生主编. —北京:国防工业出版社, 2012. 1

ISBN 978-7-118-07770-4

I. ①有… II. ①王… ②冯… III. ①有机分析:波谱分析 IV. ①0657. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 237659 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 18 1/4 字数 430 千字
2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 37.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717

前 言

有机波谱分析技术是有机化学领域中,生产、科研、检验等方面的重要分析工具。有关波谱知识、解析图谱的技巧已经成为有机化学工作者所必须具备的能力之一,也是理工院校化学、化工专业研究生和大学生学习的重要课程之一。

本书是在多年为研究生、大学生讲授“有机波谱”课程及科研工作的基础上,结合近年来国内外出版的相关教材,为研究生(大学生也可选用)编写的教材。

本书从教与学的角度出发,力求通俗易懂、深入浅出、循序渐进、层次清晰、融会贯通,尽量减少物理概念、数学公式的描述和推导,增加与解析图谱技巧有关的训练,编写了较多的例题和习题。根据波谱技术的发展,本书力求反映波谱学领域的新技术和新趋势,例如,在第1章根据质谱的应用趋势加强了电喷雾质谱知识的叙述,在红外光谱一章增加了原位红外光谱的介绍,引入了化学键长与基团振动频率关系的概念等等。

主要包括:质谱学和质谱仪的基本原理,各类有机化合物的质谱特征,图谱解析与分子结构推测,并根据质谱的应用发展趋势,丰富了电喷雾电离(ESI)质谱原理和应用内容;紫外一可见吸收光谱的基本原理,有机化合物的紫外一可见吸收光谱解析和应用;红外光谱学和红外光谱仪的基本原理,各类有机化合物的红外光谱特征,图谱解析及应用,红外光谱技术的新进展及其应用,引入了化学键长与基团振动频率关系的概念,丰富了新近发展起来的ATR-FTIR光谱的内容;核磁共振及核磁共振仪的基本原理,影响化学位移的因素,各类质子的化学位移,各种自旋体系的 ^1H -NMR图形特点,图谱解析方法;核磁共振碳谱的测定技术,各类化合物的 ^{13}C 化学位移及经验计算,核磁共振碳谱的解析及应用,二维核磁共振波谱原理及应用;利用多种光谱所提供的数据解析出完整分子结构的方法、步骤及谱图和谱图数据的检索。

本书第1章由冯金生副教授编写,第2章由金韶华副教授编写,第5章由徐志斌博士编写,第3章、第4章、第5章部分部分内容及第6章由王鹏教授编写。王鹏教授和冯金生副教授审定全稿。

本书在编写过程中重点参考了国内的相关教材,受益匪浅。主要参考书已列于书末的参考文献中。

本书在编写过程中,杜大明教授和李加荣教授为本书提供了部分图谱,本书得到北京理工大学研究生重点骨干课程建设立项及北京理工大学“十二五”规划教材的资助和北京理工大学化工与环境学院化学分离与材料表征实验中心的技术支持,在此一并表示感谢。

由于水平有限,书中错误或不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编著者
2011年6月

目 录

绪论	5
第 1 章 质谱	6
1.1 质谱基本知识	7
1.1.1 离子源	7
1.1.2 质量分析器	11
1.1.3 质谱仪参数及质谱图	12
1.1.4 质谱中的离子类型	13
1.2 有机质谱中的裂解反应	16
1.2.1 单分子裂解反应	16
1.2.2 影响离子丰度的因素	16
1.2.3 质谱裂解反应机理	18
1.3 各类有机化合物的质谱特征	21
1.3.1 烃类化合物	21
1.3.2 醇、酚、醚	24
1.3.3 胺类化合物	27
1.3.4 卤代烃	28
1.3.5 醛、酮	29
1.3.6 羧酸及其衍生物类	30
1.3.7 硝基化合物和腈类化合物	33
1.4 质谱图解析与分子结构推测	34
1.4.1 相对分子质量和分子式的确定	34
1.4.2 质谱图解析的一般步骤	38
1.4.3 质谱图解析实例	42
1.5 电喷雾电离质谱	47
1.5.1 ESI 质谱的基本原理	48
1.5.2 影响 ESI 离子化的因素	48
1.5.3 ESI-MS 的应用	54
1.6 习题	58
第 2 章 紫外—可见吸收光谱	65
2.1 紫外—可见吸收光谱的基本原理	66
2.1.1 紫外—可见吸收光谱的产生	66
2.1.2 朗伯—比尔定律	67

2.1.3	紫外—可见光谱的表示方法	64
2.1.4	电子跃迁的类型	65
2.1.5	紫外—可见光谱常用术语	66
2.1.6	影响紫外—可见吸收波长的因素	68
2.2	紫外—可见光谱仪和实验方法	72
2.2.1	紫外—可见光谱仪的组成	72
2.2.2	紫外—可见光谱仪的工作原理	73
2.2.3	紫外—可见光谱仪的类型	73
2.2.4	实验方法	74
2.3	各类有机化合物紫外—可见吸收光谱	76
2.3.1	非共轭有机化合物的紫外—可见吸收光谱	76
2.3.2	共轭烯烃化合物的紫外—可见吸收光谱	78
2.3.3	α, β -不饱和羰基化合物的紫外—可见吸收光谱	81
2.3.4	芳香族化合物的紫外—可见吸收光谱	82
2.4	紫外—可见吸收光谱的应用	86
2.4.1	紫外—可见吸收光谱在定性分析中的应用	86
2.4.2	紫外—可见吸收光谱在定量分析中的应用	88
2.4.3	紫外—可见吸收光谱的其他应用	92
2.4.4	紫外—可见光谱应用的新进展	93
2.5	习题	93
第3章	红外光谱	95
3.1	红外光谱的基本原理	95
3.1.1	红外光谱的表示方法	95
3.1.2	红外吸收产生的基本条件	95
3.1.3	红外光谱的吸收强度	96
3.1.4	分子振动与跃迁选律	97
3.1.5	分子的振动形式和谱带	98
3.1.6	基团频率区的划分	99
3.2	红外光谱仪工作原理及实验技术	100
3.2.1	红外光谱仪工作原理	101
3.2.2	实验技术	102
3.3	影响红外光谱吸收频率的因素	103
3.3.1	化学键键长、力常数、原子折合质量与振动吸收频率的关系	103
3.3.2	诱导效应	104
3.3.3	共轭效应	104
3.3.4	空间效应	105
3.3.5	氢键	105
3.3.6	物理状态的影响	106
3.4	各类有机化合物的红外光谱特征	107

3.4.1 烃类化合物	107
3.4.2 醇、酚、醚	112
3.4.3 胺和铵盐	113
3.4.4 羰基化合物	115
3.4.5 硝基化合物	120
3.4.6 三键和累积双键化合物	123
3.4.7 有机卤代物	124
3.4.8 有机硫、硅、磷化合物	125
3.4.9 高分子化合物	128
3.4.10 无机化合物	128
3.5 红外光谱解析及应用	129
3.5.1 红外光谱解析的一般步骤及注意的问题	129
3.5.2 红外光谱解析实例	131
3.6 红外光谱技术的新进展及其应用	134
3.6.1 红外显微镜和漫反射 FTIR 光谱	134
3.6.2 ATR-FTIR 光谱	135
3.6.3 光声光谱	137
3.6.4 红外联用技术	137
3.7 习题	138
第 4 章 核磁共振氢谱	143
4.1 核磁共振基本原理	144
4.1.1 原子核的磁矩	144
4.1.2 自旋核在外磁场中的自旋取向	145
4.1.3 自旋核在磁场中的运动	146
4.1.4 核磁矩在外磁场中的能量及跃迁选律	146
4.1.5 产生核磁共振的条件	147
4.1.6 弛豫	147
4.2 核磁共振波谱仪工作原理及实验技术	148
4.2.1 连续波核磁共振波谱仪	149
4.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	150
4.2.3 实验技术	151
4.3 化学位移	152
4.3.1 电子屏蔽效应	152
4.3.2 化学位移的表示方法	152
4.3.3 核磁共振氢谱图	153
4.4 影响化学位移的因素	154
4.4.1 诱导效应	154
4.4.2 磁各向异性效应	154
4.4.3 空间效应	159

4.4.4	氢键、温度、溶剂对化学位移的影响	159
4.5	各类质子的化学位移	160
4.5.1	饱和碳上质子的化学位移	162
4.5.2	烯碳上质子的化学位移	163
4.5.3	芳环上质子的化学位移	164
4.5.4	活泼氢的化学位移	167
4.5.5	氘代溶剂残余质子及残余溶剂的化学位移	167
4.6	自旋—自旋耦合与耦合裂分	168
4.6.1	自旋—自旋耦合与自旋—自旋裂分	168
4.6.2	自旋—自旋耦合原理	169
4.6.3	$n+1$ 规律	169
4.6.4	耦合常数	171
4.7	自旋系统及各种自旋体系的 ^1H -NMR 图形特点	177
4.7.1	核的等价性	177
4.7.2	自旋系统的分类与命名	181
4.7.3	各种自旋体系的 ^1H -NMR 图形特点	182
4.8	核磁共振氢谱解析	189
4.8.1	图谱解析的一般步骤	189
4.8.2	图谱解析注意的问题	191
4.8.3	图谱分析的辅助实验方法	192
4.8.4	图谱解析实例	195
4.9	习题	198
第5章	核磁共振碳谱和二维谱	204
5.1	核磁共振碳谱的特点	204
5.1.1	分辨率高	204
5.1.2	耦合常数大	204
5.1.3	不能用积分高度计算碳的数目	205
5.1.4	给出不与氢相连的碳的吸收峰	205
5.1.5	弛豫时间长	205
5.1.6	共振方法多	206
5.2	核磁共振碳谱的测定技术	206
5.2.1	脉冲傅里叶变换核磁共振技术	206
5.2.2	核磁共振碳谱的去耦技术	206
5.2.3	氘锁	210
5.3	^{13}C 的化学位移及影响因素	210
5.3.1	^{13}C 的化学位移	210
5.3.2	影响化学位移的因素	211
5.4	各类化合物的 ^{13}C 化学位移及经验计算	214
5.4.1	烷烃和取代烷烃的 δ_{C} 计算	214

5.4.2	取代烯烃及取代炔烃的 δ_{C} 计算	217
5.4.3	取代苯的 δ_{C} 计算	218
5.4.4	羰基碳的 δ_{C} 值	221
5.5	^{13}C -NMR 的自旋耦合与耦合常数	222
5.5.1	^{13}C 与 ^1H 的自旋耦合	223
5.5.2	^{13}C 与 ^{19}F 、 ^{31}P 的自旋耦合	225
5.5.3	^{13}C 与 D 的自旋耦合	226
5.5.4	自旋耦合与耦合常数在结构解析中的应用	227
5.6	核磁共振碳谱的解析及应用	228
5.6.1	碳谱的解析步骤	228
5.6.2	^{13}C -NMR 谱解析实例	229
5.7	二维核磁共振谱	234
5.7.1	二维核磁共振谱基础知识	234
5.7.2	J 分解谱	236
5.7.3	^1H - ^1H 化学位移相关谱	236
5.7.4	异核化学位移相关谱	238
5.7.5	1D、2D-NMR 综合图谱的应用	240
5.8	习题	245
第 6 章	多谱综合解析和谱图检索	253
6.1	多谱综合解析的一般步骤	253
6.2	多谱综合解析实例	255
6.3	谱图和谱图数据检索	264
6.3.1	Sadtler 标准光谱集	264
6.3.2	质谱图和质谱数据的检索	266
6.3.3	紫外光谱和紫外光谱数据的检索	266
6.3.4	红外光谱的检索	267
6.3.5	核磁共振波谱和核磁共振波谱数据的检索	267
6.3.6	在线的免费波谱数据库	268
6.4	习题	268
附录	部分习题答案	285
参考文献		290

绪 论

有机化合物的结构鉴定原本是经典有机化学的重要内容之一。有机化学的发展离不开化合物结构的鉴定,有机化学的发展和化合物结构鉴定是相辅相成的,化合物结构鉴定方法的建立和进步有力地推动了有机化学的发展。有机分子结构鉴定方法可分为经典的化学分析方法和现代(仪器、波谱)分析方法。20 世纪中期以前有机分子结构鉴定主要采用化学分析的方法;20 世纪中期以后随着仪器(波谱)技术的发展,经典的化学分析方法逐渐被现代分析方法所代替。现代有机化合物的结构鉴定主要采用仪器(波谱)分析的方法,近 60 年来,质谱、核磁共振、红外和紫外光谱方法得到快速发展,从根本上改变了化学研究的方法,成为结构鉴定的主要手段。

经典的化学分析方法主要利用化合物的化学性质,通过被测化合物在一系列经典反应中的行为,来推断分子的结构。用经典方法已成功地测定了成千上万种有机化合物结构,其中包括一些分子结构极为复杂的化合物。这种经典的有机分子结构鉴定方法需要大量的原材料、纯样品,高度的技巧,工作量极大,花费时间极长。如吗啡的结构鉴定和合成,从 1805 年开始一直持续到 1952 年,经历了一个半世纪,花费了从事这项研究几代化学家的毕生精力,消耗的原材料也以吨计。类似的事例很多,展示了早期化学家的辛勤劳动、智慧和孜孜不倦的科学探索精神,至今仍激励着人们在探索真理的道路上不断进取。经典方法结构测定的步骤:①元素分析(定性、定量);②分子量测定,根据元素分析结果和分子量计算求出分子式;③官能团定性鉴定;④通过化学反应提出“部分结构”;⑤由“部分结构”拼凑出完整结构;⑥用标准样品对照,或进行化学合成,证实结构的正确性。合成化合物的物理、化学性质和生物活性与目标分子完全相同,才能证明分子结构是正确的。

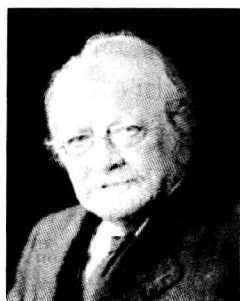
近代化学和物理学的发展,不仅为有机分子结构鉴定奠定了理论基础,也为各种分析仪器提供了设计思想。新的化学分析仪器不断问世并逐渐得到普及,极大地方便了化学研究工作。紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)和质谱(MS)为主的光谱分析方法已经形成一套完整的有机化合物分析方法,在有机分子结构鉴定中起到重要的作用。光谱方法与经典方法结构测定的思路相似:质谱能获得元素比例,相对分子质量(决定分子式)和结构片段信息;红外光谱能进行官能团鉴定(定性分析);紫外提供共轭体系的信息(结构片段);核磁共振能获得结构片段信息,并证实上述结论,确证结构。上述仪器(波谱)分析方法单独使用都有一定局限性,配合起来就成为结构鉴定的有力工具。

与经典方法相比,波谱法具有快速、灵敏、准确、重复性好的优点。现代有机波谱分析方法能够解决绝大多数有机化合物的分子结构问题,但还不能说能够解决有机化学中所有的结构问题。在某些情况下,还需要与经典的化学分析方法巧妙地结合。经典化学分析方法中的元素分析方法由于其方便、快捷、准确、灵敏,至今仍广泛使用。

现代有机波谱分析方法在有机结构鉴定研究中的重要作用是毋庸置疑的,因此波谱分析方法、图谱解析技巧已成为从事化学研究的工作者所必须具备的一种基本技能。

第1章 质 谱

质谱(Mass Spectrometry, MS)法是在高真空系统中测定样品分子的分子离子和碎片离子的质量,以确定分子质量和分子结构的方法。研究样品在质谱测定中的电离方式、裂解规律及质谱图特征的科学称为质谱学。质谱法测定的对象为同位素、无机化合物、有机化合物、生物大分子及聚合物。



J. J. Thomson



F. W. Aston

1912年,英国科学家 J. J. Thomson 和他的研究助手 F. W. Aston 首次应用质谱法发现了氖的同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne ,还观测到在放电管中 COCl_2 裂解所产生的 Cl^+ 、 CO^+ 、 O^+ 、 C^+ ,并检测得到了这些离子的质谱图,J. J. Thomson 被誉为现代质谱学之父^①。之后,F. W. Aston、A. J. Dempst 等先后开展了设计、组装、研制电子轰击源和质谱仪的工作,提高仪器的分辨率和准确度。F. W. Aston 用他改进的质谱仪准确测定和发现了 212 种天然存在的同位素,使质谱法测定同位素成为常规方法,因此荣获 1922 年诺贝尔化学奖^②。1942 年,世界上出现了第一台商品质谱仪。到 20 世纪 50 年代和 60 年代,H. Dehmelt 和 W. Paul 发展了离子阱技术,1989 年,两人共同荣获诺贝尔物理学奖。此后 J. B. Fenn 发展了电喷雾电离;Koichi Tanaka 发展了激光解析电离,这些电离方法可用于生物大分子、蛋白质的分析,2002 年,两人共同荣获诺贝尔化学奖。

近年来随着质谱技术的发展,应用领域越来越广。由于质谱分析具有样品用量少,分析速度快,分离和鉴定可同时进行等优点,广泛应用于化学、化工、环境、能源、医药、运动医学、刑侦科学、生命科学、材料科学等各个领域。随着电喷雾电离等电离方法的应用,使质谱在确定肽和糖的序列,甚至探讨蛋白质分子的折叠和非共价键的相互作用等方面都显示了它的优越性。质谱和气相色谱、液相色谱等联用技术的发展,为复杂有机混合物的分离、鉴定提供了快速、有效的分析手段。

① 约瑟夫·约翰·汤姆逊爵士(Joseph John Thomson, 1856—1940),英国著名物理学家。1883 年研究生毕业后,受聘为卡文迪许实验室物理学教授,1884 年,当选皇家学会会员,1915—1920 年任会长。1918 年,受聘剑桥大学物理学教授直至去世。他的遗体与牛顿、达尔文、开尔文等著名学者一起安放在伦敦市中心的威斯敏斯特教堂。1906 年,汤姆逊由于发现电子及在气体导电方面的理论和实验研究而荣获诺贝尔物理学奖。电子的发现是继 X 射线和放射性之后又一重大的发现,人们把这三件事称为世纪之交的三大发现。人才培养成果卓著,他的儿子及 7 个研究助手在他之后相继获得诺贝尔物理学奖和化学奖。

② 弗朗西斯·威廉·阿斯顿(Francis William Aston, 1877—1945),英国化学家、物理学家、英国皇家学会会员,俄罗斯科学院荣誉院士。用他改进的质谱仪发现了大量非放射性元素的同位素,规定氧的相对原子质量为 16,阐明了整数法则,被授予 1922 年诺贝尔化学奖。著有《质谱和同位素》一书,对质谱学发展做出了重要贡献。

在鉴定有机物的四大重要工具核磁共振、质谱、红外、紫外光谱中,质谱法是灵敏度最高,也是唯一可以确定精确相对分子质量和分子式的方法。

本章介绍质谱基本知识、有机质谱中的裂解反应、质谱图的解析,最后简单介绍电喷雾质谱及其应用。

1.1 质谱基本知识

质谱仪种类非常多,工作原理和应用范围也有很大的不同。不管是哪种类型的质谱仪,其基本组成是相同的。质谱仪主要由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、计算机控制系统和真空系统组成。其中,离子源是将样品分子电离生成离子的装置,是质谱仪最主要的组成部件之一。质量分析器是使离子按不同质荷比 m/z (离子质量 m 与其所带电荷数 z 之比) 大小进行分离的装置,是质谱仪的核心部件。各种不同类型的质谱仪最主要的区别在于离子源和质量分析器。

质谱分析是一种测量离子质荷比的分析方法,其基本原理是化合物分子在真空条件下受电子流的“轰击”或在常压下受到强电场等其他方法的作用,电离成离子,同时发生某些化学键有规律的断裂,生成具有不同质量和电荷的离子,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,离子受到库仑力和洛伦兹力的作用,不同质荷比的离子会有不同的加速度以及运动轨迹。这些离子按质荷比的大小被收集并记录得到的结果称为质谱。

1.1.1 离子源

在早期的质谱研究中,涉及的样品一般为无机物,主要用于测定相对原子量、同位素丰度、确定元素组成等,离子源主要包括电感耦合等离子体(ICP)、微波等离子体炬(MPT)和电弧、火花、辉光放电等。

用于有机物和生物活性物质的离子源可分电子轰击(EI)离子源、化学电离(CI)离子源、解吸电离(DI)离子源、电喷雾电离(ESI)离子源四类,如表 1-1 所列。

表 1-1 常见用于有机物分析的质谱离子源

离子源	离子化	适用样品
电子轰击(EI)	电子	气态样品
化学电离(CI)	气态离子	气态样品
解吸电离(DI)	光子、高能离子	固态样品
电喷雾电离(ESI)	高压电场	溶液样品

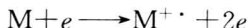
除 EI 只能得到正离子外,其他电离源都能够同时得到大量的正离子和负离子,而且分子离子的种类跟离子化过程中使用的介质(medium)或基质(matrix)有关。例如,CI 能够产生 $[M+H]^+$ 、 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Ag]^+$ 、 $[M+Cl]^-$ 等离子作为分子离子,也能够产生类似的碎片离子。

相对 EI 而言,CI、DI 和 ESI 都是软电离的离子源。借助激光和基质辅助,DI 能够对沉积在某个表面的难挥发、热不稳定的固体化合物进行瞬间离子化,得到比较完整的分子

离子;ESI 的出现解决了生物大分子的进样问题,给质谱法在生命科学领域的应用,尤其是大分子生命活性物质如蛋白质、DNA 等的测定提供了非常便捷有效的手段^①。

1. 电子轰击(Electron Impact, EI)

是最经典最常用的电离方法,常规使用 70eV 能量的电子束轰击已汽化的样品分子,使分子 M 中电离电位较低的价电子或非键电子(如 O, N 的非键电子对)电离,丢失一个电子生成带正电荷的分子离子(图 1-1),即

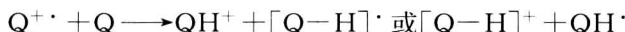
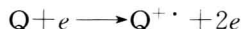


因大多数有机分子的电离电位为 7eV ~ 15eV,因而过剩的能量会使部分分子离子进一步裂解(某些化学键断裂),生成不同质荷比的带正电荷的碎片离子。某些化合物用 EI 电离时分子离子峰的强度较弱,甚至不出现,但有较多的碎片离子产生。

EI 离子化需要将样品加热气化,因此,该方法适用于热稳定、易气化的样品的测定。使用 EI 离子源的质谱通常简称为 EI-MS。

2. 化学电离(Chemical Ionization, CI)

用高能电子束轰击小分子反应气体(如甲烷、丙烷、氨等,用 Q 表示),使其电离生成活性离子,即



如甲烷电离生成 CH_4^+ 、 CH_5^+ 、 CH_3^+ 、 $C_2H_5^+$ 等,这些活性离子再与样品分子反应,得到 $[MH]^+$ 或 $[M-H]^+$ 的准分子离子,即



用 CI 产生的准分子离子峰的相对强度较大,而碎片离子峰的数目较少。CI 具有操作方便、灵敏度高,可进行正负离子检测等优点;但是电离时也需要将样品气化,适用样品与 EI 相同,即热稳定、易气化的样品。

3. 快原子轰击(Fast Atom Bombardment, FAB)

FAB 是 20 世纪 80 年代发展起来的新离子化方法。样品用液体基质负载并涂敷在靶上,常用的基质有甘油,间硝基苄醇,二乙醇胺等。用高能量的惰性原子(如氙、氩等)束轰击样品分子,使之离子化。FAB 灵敏度高,适用于对热不稳定、极性、难气化的样品的分析。用于生物大分子的分析也倍受关注,如多肽、蛋白质相对分子质量及氨基酸序列的测定等。

在 FAB 的质谱图中,样品分子通常以质子化的 $[M+H]^+$ 离子出现,同时还有可能出现加合的离子峰,如 $[M+G+H]^+$ (G 为基质分子)、 $[2M+H]^+$ 、 $[2M+H+H_2O]^+$ 、

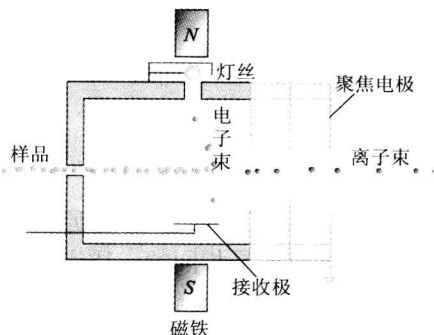


图 1-1 EI 离子源示意图

^① J. B. Fenn 和田中耕一因电喷雾电离(Electron Spray Ionization, ESI)质谱和基质辅助激光解吸电离(Matrix-assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)质谱技术,获 2002 年诺贝尔化学奖。

$[M+G+H-H_2O]^+$ 等。若基质中加入某些盐类,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 盐等,还会出现 $[M+金属离子+H]^+$ 离子。同时还会产生基质的离子峰,如用间硝基苄醇作为基质时,会出现 $m/z154([G+H]^+)$ 、 $136([G+H-H_2O]^+)$ 、 $289([G+G-H_2O]^+)$ 离子(图 1-2)。使用 FAB 离子源的质谱通常简称为 FAB-MS。

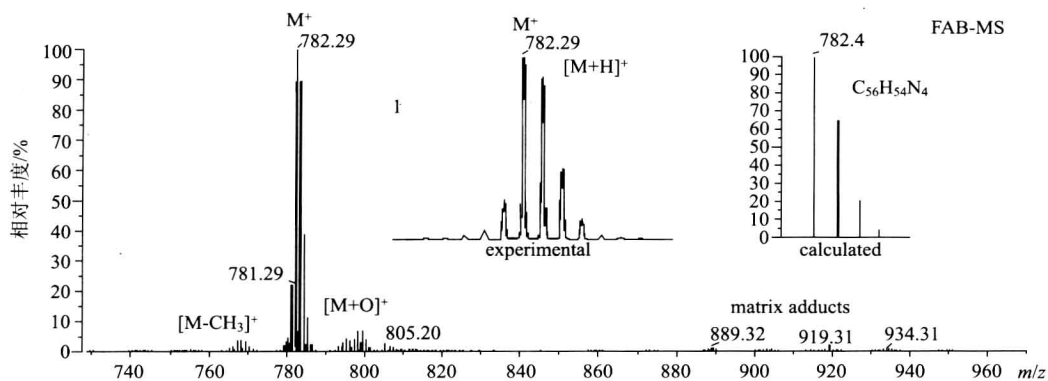


图 1-2 一种环糊精(cyclodextrin)包含物的 FAB 质谱

4. 电喷雾电离(Electrospray Ionization, ESI)

是一种使用强静电场的电离技术。经金属毛细管流出的样品溶液,在电场的作用下形成带高度电荷的雾状小液滴。在向质量分析器移动过程中,液滴因溶剂不断地挥发而缩小,导致其表面电荷的密度不断增大(图 1-3)。

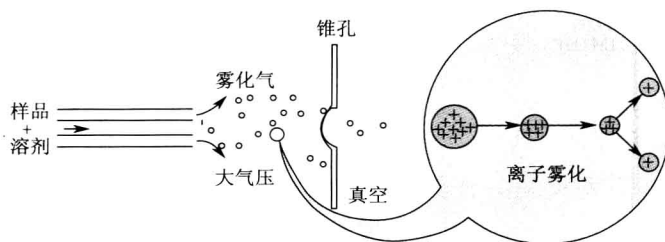


图 1-3 ESI 离子化示意图

当电荷之间的排斥力足以克服液滴的表面张力时,液滴发生库仑爆炸。溶剂的挥发和液滴的库仑爆炸如此反复进行,最后得到带单电荷或多电荷的离子。

施加到毛细管口上的电压可以是正,也可以是负,通过调节极性,可以得到正或负离子的质谱。

实际上,ESI 是在溶液中进行的,因而即便是相对分子质量大,稳定性差的化合物,也不会在电离过程中发生分解,它适合于分析极性强的有机大分子化合物,如蛋白质、肽、糖等。

最大特点是容易形成多电荷离子,这样,一个相对分子质量为 10000 的分子若带有 10 个电荷,则其质荷比只有 1000,进入了一般质谱仪可以分析的范围之内。采用 ESI,可以测量相对分子质量在 300000 以上的蛋白质。

ESI 还可用于液相色谱—质谱联用仪。使用 ESI 离子源的质谱通常简称为 ESI-MS。

5. 常压化学电离(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)

它的结构与电喷雾源大致相同,不同之处在于 APCI 喷嘴的下游放置一个电晕针,

通过电晕针高压放电,使空气中某些中性分子电离,产生 H_3O^+ 、 N_2^+ 、 O_2^+ 等活性离子(或负离子),这些活性离子与样品分子进行离子-分子反应,使分子离子化,这些反应过程包括由质子转移和电荷交换产生正离子,质子脱离和电子捕获产生负离子等(图 1-4)。

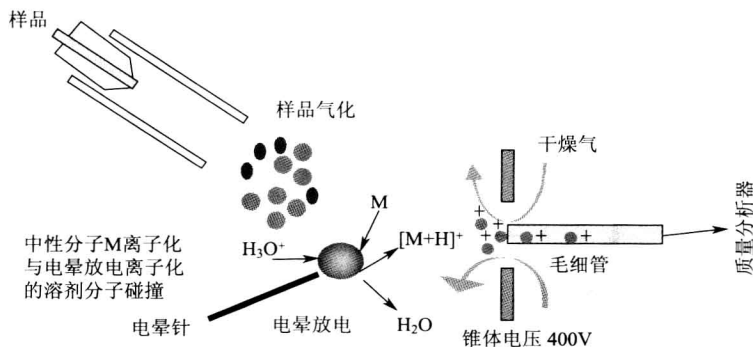


图 1-4 APCI 电离源示意图

有些样品由于结构和极性方面的原因,用 ESI 不能产生足够强的离子,此时可考虑使用常压化学电离的方法。在 APCI 质谱(APCI-MS)中除了出现 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子外,还常出现 $[n\text{M}+\text{X}]^+$ 离子。如镇定剂利血平(reserpine)的常压化学电离质谱图中,不仅出现 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 峰,还出现了 $[2\text{M}+\text{H}]^+$ 峰如图 1-5 所示。

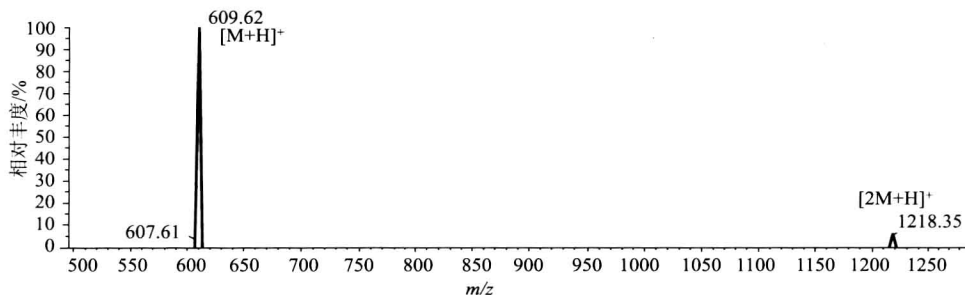


图 1-5 利血平的常压化学电离 MS

可以认为 APCI 是 ESI 的补充,APCI 主要产生的是单电荷离子,所以,分析的化合物相对分子质量一般小于 1000。用这种电离源得到的质谱很少有碎片离子,主要是准分子离子。

APCI 也可以用于液相色谱-质谱联用仪,分析中等极性的化合物。

6. 基质辅助激光解吸电离(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)

MALDI 使用激光束照射离子源内的待测样品,使其解吸电离,然后用飞行时间质谱仪(TOF-MS)或傅里叶(Fourier)变换质谱仪(FT-MS)进行质量分析和数据处理。MALDI 是继 CI、FAB 之后发展起来的软电离技术,它成功应用于多肽、多糖、核酸、有机金属化合物、类脂、类固醇等的相对分子质量测定,并在高分子化合物的研究,包括相对分子质量分布测定、单体组分的鉴别方面有独特的优点。

1.1.2 质量分析器

质量分析器是将离子在适当的电场或磁场作用下,在空间或时间上按照质荷比的大小进行分离的设备。目前,常用的质量分析器有扇形磁场质量分析器、飞行时间质量分析器、四极杆质量分析器、离子阱质量分析器等。

1. 扇形磁场质量分析器

扇形磁场质量分析器是历史上最早出现的质量分析器,除了在质谱学发展史上具有重要意义外,还具有很多优点,如重现性好、分辨率与质量大小无关、能够较快地进行扫描(每秒 10 个质荷比单位)。但在目前出现的小型化质量分析器中,已很少使用扇形磁场质量分析器,主要原因是目前质谱仪的体积越来越小,而如果把磁场体积降低将极大地影响场的强度,从而大大削弱其分析性能。但是,随着新材料和新技术的不断出现,这种局面可望在将来得到改观。

2. 飞行时间质量分析器

飞行时间质量分析器(TOF)具有结构简单、灵敏度高和质量范围宽等优点(图 1-6),尤其是与 MALDI 技术联用时更是如此。TOF 特别适合于大分子的测量,因为离子质量越大,飞行速度越慢,就越有利于测量。历史上对质荷比大于 10^4 的分子的质谱分析就是用 TOF 实现的,质量测量精度可达到 0.01%,比传统方法(如离心、电泳、排斥色谱等)的精度好得多。

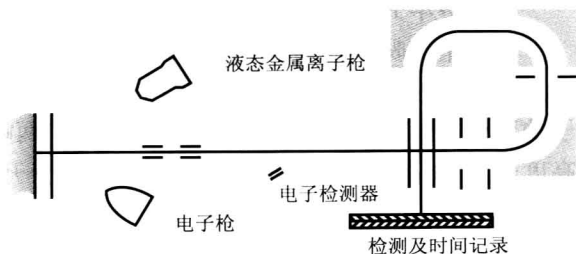


图 1-6 TOF 示意图

3. 四极杆质量分析器

四极杆质量分析器的结构就是在相互垂直的两个平面上平行放置四根金属圆柱如图 1-7(a)所示。如果把水平方向定义为 x 方向,垂直方向为 y 方向,与金属圆柱平行的方向为 z 方向,在 x 与 y 两支电极上分别施加 $\pm UV \cos \omega t$ 的高频电压(V 为电压幅值, U 为直流分量, ω 为圆频率, t 为时间),则在四个金属圆柱之间的空间形成一个马鞍形的交变电场。

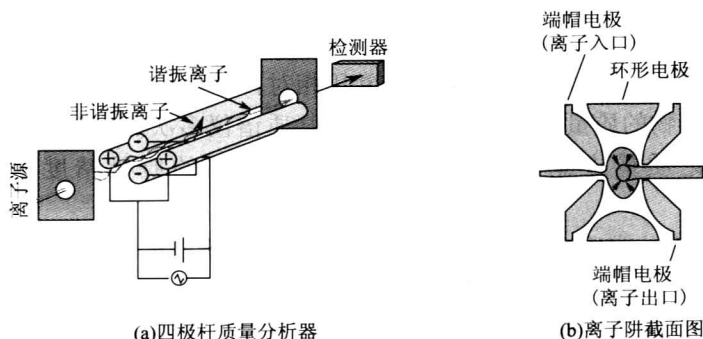


图 1-7 四极杆质量分析器和离子阱截面示意图

四极杆质量分析器能够通过电场的调节进行质量扫描或质量选择,质量分析器的尺寸能够做到很小,扫描速度快,无论是操作还是机械构造,均相对简单。但这种仪器的分辨率不高;杆体易被污染;维护和装调难度较大。

4. 离子阱质量分析器

离子阱和四极杆质量分析器有很多相似之处,如果将四极杆质量分析器的两端加上适当的电场将其封闭,则四极杆内的离子将受 x, y, z 三个方向电场力的共同作用,使得离子能够在这三个力的共同作用下比较长时间地呆在稳定区域内,就象一个电场势阱,因此这样的器件称为离子阱,离子阱截面图如图 1-7(b)所示。当逐渐增大射频电压的最高值,离子进入不稳定区,由端盖极上的小孔排出。因此,当射频电压的最高值逐渐增高时,质荷比从小到大的离子逐次排除并被记录而获得质谱图。离子阱质谱可以很方便地进行多级质谱分析,对于物质结构的鉴定非常有用。

1.1.3 质谱仪参数及质谱图

1. 质谱仪参数

1) 分辨率 R

分辨率反映仪器对质荷比相邻的两质谱峰的分辨能力。一般认为强度基本相等而质荷比相邻的两单电荷离子的质谱峰,其质量分别为 m 和 $m + \Delta m$,当两峰的峰谷的高度小于峰高的 10% 时,这两个峰就算分开,如图 1-8 所示。

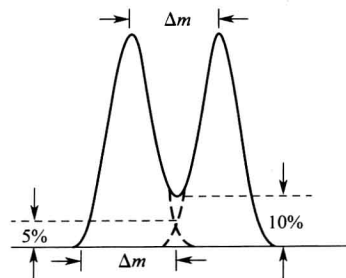


图 1-8 质谱峰的分辨

仪器的分辨率为

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

式中: $R \geq 10^4$ 时为高分辨质谱仪。

2) 质量稳定性

质量稳定性主要是指仪器在工作时质量稳定的情况,通常用一定时间内质量漂移的质量单位来表示。

例如,某仪器的质量稳定性为 $0.1 \text{ amu}/12 \text{ h}$,意思是该仪器在 12h 之内,质量漂移不超过 0.1 amu 。

3) 质量精度

质量精度是指质量测定的精确程度。常用相对百分比表示。

例如,某化合物的质量为 152.0473 amu ,用某质谱仪多次测定该化合物,测得的质量与该化合物理论质量之差小于 0.003 amu ,则该仪器的质量精度为百万分之二十 (20 ppm)。

质量精度是高分辨质谱仪的一项重要指标,对低分辨质谱仪没有太大意义。

4) 质量范围

质量范围是质谱仪所能测定的离子质荷比的范围。对于多数离子源,电离得到的离子为单电荷离子。这样,质量范围实际上就是可以测定的相对分子质量范围。

对于电喷雾离子源,由于形成的离子带有多电荷,尽管质量范围只有几千,但可以测定