

有机结构分析

● 薛 松 编著

YOUJI JIEGOU FENXI



中国科学技术大学出版社

有机结构分析

薛 松 编著

中国科学技术大学出版社

2005·合肥

内 容 提 要

本书共 7 章。前 6 章分别论述了质谱、核磁共振氢谱、碳谱、二维核磁共振谱、红外光谱以及紫外光谱的基本原理, 讨论了这几种波谱学在分子结构分析中的应用。注重介绍这几种波谱与有机化合物结构的关系, 以及各种波谱的特点和解析方法。第 7 章总结了波谱在有机结构分析中的各自优点, 并讨论了各种波谱在结构解析中的综合应用。本书以波谱学的实用性为出发点, 紧跟学科前沿, 配以相当数量的例题剖析, 帮助读者提高用波谱学方法解决实际问题的能力。

本书可作为化学有关专业的本科生及研究生的教学用书, 也可供从事有机合成或波谱分析的科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机结构分析 / 薛松编著. —合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.9
ISBN 7-312-01811-4

I. 有… II. 薛… III. 有机结构化学—结构分析 IV. O621.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 084174 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 邮编: 230026)

电话: (0551) 3602905 传真: (0551) 3602897 (发行科)

合肥现代印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本: 787 mm×1092 mm/16 印张: 25 字数: 640 千

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—4 000 册

ISBN 7-312-01811-4/O·313 定价: 34.50 元

序

化学的主要任务是研究分子的组成、结构、性质和变化规律，并以这些规律为指导，合成大量新的化学物质，以满足人类衣食住行、医疗保健、生产建设的需求。化学家研究的对象是分子，而要研究分子，首先要观测分子，就像天文学家观测行星一样。当代波谱学的理论和技术为化学家，尤其是有机化学家提供了强有力的观测（分析）工具。应用这些工具，化学家可以“看到”分子的全貌：组成、构造、构型、构象等；换言之，应用这些工具，化学家可以确定原子在分子中的连接顺序、连接方式、相对位置、空间指向等。分子的组成和结构决定分子的性质，利用分子的性质才能实现分子的转化，因此，确定分子的组成和结构是化学研究的基础，同时又贯穿于化学研究的全过程。

质谱、核磁共振、紫外光谱、红外和拉曼光谱已成为有机结构分析的必需工具，波谱分析的知识是每一位化学工作者必须具备的知识，掌握这些知识无疑增添了一双识别分子的慧眼。同时，由于波谱分析的技术发展很快，新知识不断涌现，因此，知识更新的需求也十分迫切。为适应这一领域的发展，系统地介绍波谱分析的理论、方法及其应用，并反映最新相关成果，薛松博士编写了这本教材。

薛松博士在中国科学技术大学一直开展有机化学的教学和科研工作，成绩不菲。本书是他在教学和科研工作的基础上编著而成的，并作为研究生教材，在使用过程中不断修改、充实和完善。全书结构合理，兼顾理论基础和实际应用，叙述深入浅出，例证充分，“综合解析”更具“实战”意义。作为一名有机化学工作者，我很高兴把这本书推荐给广大同行，以及化学及相关专业的研究生和大学生，愿诸君从中受益。

郭永祥

2005年春于合肥

前 言

20 世纪 30 年代发展的紫外光谱、40 年代发展的红外光谱以及 50 年代发展的质谱和核磁共振谱被称为“四大波谱”。其中紫外和红外光谱提供分子官能团信息，质谱提供分子式信息，核磁和质谱共同确定分子骨架信息，它们相互补充的结构信息为鉴定化合物结构提供了有力的依据。波谱分析测定有机化合物结构具有微量、快速、灵敏、准确等特点，已经被广泛应用于有机化学、石油化工、生物化学和药理学等相关领域，熟悉并掌握基本的波谱解析方法，实为化学工作者必须掌握的一门知识。

全书对四大波谱的相关理论只作浅显的论述，着重于波谱方法在结构鉴定中的应用，论述谱线的形状、位置以及强度与分子结构的关系，根据各波谱学的特点，讨论影响谱线的因素，以及每种波谱方法在结构解析中的规律和过程。作为一名有机化学工作者，编者深知核磁共振技术在日常科研中的重要地位，遂将其分成三章，分别介绍氢谱、碳谱和二维核磁共振谱的基本原理和解析方法，力争反映核磁共振谱学的最新进展。傅立叶变换方法 (FT) 引入到核磁共振实验，使碳谱变成了常规测试方法。多脉冲实验的应用对碳原子级数的确定，大大增加了碳谱在有机结构解析中的威力，尤其是以多脉冲实验为基础的二维核磁共振谱，它通过氢与氢之间的关联、氢与碳之间的关联，已经成为研究复杂分子骨架连接方式以及分子结构确定的最有效方法。

本书在编写过程中参考了国内外出版的一些相关教材和专著，主要内容和谱图来源于：《Introduction to Spectroscopy》(D. L. Pavia)，《有机分子结构光谱鉴定》(赵瑶兴、孙祥玉编著)，《High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry》(T. D. W. Claridge)，《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》(宁永成编著)，《二维核磁共振简明原理及图谱解析》(杨立编著)，对上述作者的辛勤劳动表示衷心感谢。

本书在编写中获得校研究生院的资助和化学系有机组老师的鼓励和支持。博士研究生李敏杰、王佳瑞和董婷参与了部分章节的编写和书稿的打印工作。郭庆祥教授在百忙之中为本书作序，在此致以诚挚的感谢。

由于编者水平有限，书中错误之处在所难免，敬请读者予以指正。

编 者
2004 年 10 月

目 录

序	I
前 言	III
第 1 章 有机质谱	1
1.1 有机质谱的基本知识	1
1.2 离子源	3
1.3 质量分析器	8
1.4 分子量的确定	14
1.5 分子式的确定	15
1.6 有机质谱中的裂解反应	19
1.7 有机化合物的质谱	36
1.8 亚稳离子	65
1.9 色质联用和串联质谱	70
1.10 质谱在有机化学中的应用	73
例题一	75
习题一	81
第 2 章 核磁共振氢谱	84
2.1 核磁共振的基本原理	84
2.2 脉冲傅立叶变换核磁共振仪	90
2.3 化学位移	92
2.4 偶合常数	117
2.5 常见官能团的一些复杂图谱	147
2.6 辅助谱图解析方法	156
2.7 核磁共振与反应动力学现象	165
2.8 核磁共振氢谱解析	173
例题二	174
习题二	178
第 3 章 核磁共振碳谱	186
3.1 碳谱的特点	186
3.2 ^{13}C NMR 的实验方法	187
3.3 ^{13}C NMR 去偶技术	189
3.4 ^{13}C 化学位移的影响因素	192

3.5 各类碳核的化学位移	198
3.6 碳谱中的耦合常数	210
3.7 碳原子级数的确定	215
3.8 弛豫	219
3.9 ^{13}C NMR 谱图解析	223
例题三	224
习题三	229
第 4 章 二维核磁共振谱	233
4.1 概述	233
4.2 二维 J 分解谱	236
4.3 二维相关谱	241
4.4 二维接力相关谱	259
4.5 总相关谱	262
4.6 二维 INADEQUATE 谱	263
4.7 二维 NOE 谱	267
4.8 脉冲梯度场	269
4.9 二维核磁共振谱的解析	270
例题四	271
习题四	273
第 5 章 红外光谱和拉曼光谱	279
5.1 红外光谱的基本原理	279
5.2 红外光谱仪	283
5.3 试样的制备	285
5.4 红外谱图的峰数、峰位与峰强	287
5.5 有机化合物基团的红外特征吸收	289
5.6 影响基团吸收位置的因素	304
5.7 红外光谱在结构分析中的应用	309
5.8 拉曼光谱	310
例题五	317
习题五	319
第 6 章 紫外光谱	322
6.1 紫外光谱的基本原理	322
6.2 紫外光谱仪	329
6.3 紫外光谱的影响因素	330
6.4 非共轭有机化合物的紫外光谱	334

6.5 共轭有机化合物的紫外光谱	337
6.6 芳香族化合物的紫外光谱	341
6.7 紫外光谱的应用	346
例题六	348
习题六	350
第7章 谱图综合解析	351
7.1 综合解析概述	351
7.2 综合解析方法	352
例题七	355
习题七	366
附录	377
习题参考答案	383
主要参考文献	387

第 1 章

有机质谱

质谱法 (Mass Spectrometry) 常简称为质谱 (MS)。20 世纪 50 年代以来, 质谱就被广泛地应用于有机化学中分子结构的确定。质谱与核磁、红外、紫外被公认为是有机结构鉴定的四大工具。与其他谱相比, 质谱有两个突出的优点:

第一, 质谱的灵敏度高, 通常只需几微克 (μg) 甚至更少的样品量便可得出一张满意的质谱图。

第二, 质谱是惟一一种可以确定分子式的方法, 这对推测结构至关重要。

目前质谱法已广泛用于有机合成、石油化工、生物化学、天然产物、环境检测等领域中, 特别是气相色谱和液相色谱与质谱的联用, 大大拓宽了质谱的应用范围, 为有机混合物的分离、鉴定提供了快速有效的分析手段。

1.1 有机质谱的基本知识

1.1.1 质谱仪器的组成

质谱仪器按记录方式不同可分为质谱仪 (Mass Spectrograph) 和质谱计 (Mass Spectrometer), 前者是在焦平面上同时记录所有的离子, 后者为顺次记录各种质荷比 (m/z) 离子的强度集合。有机质谱的记录方式均为质谱计, 它主要由真空系统、进样系统、离子源、分析器、检测器以及数据处理系统组成。

真空系统 质谱计必须在高真空条件下工作, 若真空度不够高, 大量的氧气会烧坏离子源的灯丝, 还会引起额外的离子-分子反应, 改变裂解方式, 使谱图复杂化。不同的质量分析器及离子源对真空度的要求是不一样的。离子源的压力通常在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$, 质量分析器的压力在 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{Pa}$ 。

进样系统 在真空条件下, 一般由进样推杆将少量样品直接送入离子源, 低沸点的样品在贮气器中汽化后进入离子源, 气体样品可经贮气器直接进入离子源。当质谱计与色谱仪联机时, 进样系统则由它们的界面所代替。

离子源 分析样品被电离且形成各种离子的场所。根据电离方式的不同, 质谱图也很不一样。为使生成的离子穿越质量分析器, 在离子源的出口, 有一个加速电压。

质量分析器 质量分析器把不同质荷比的离子分开, 是质谱计的核心部分。在离子源中生成的并经加速电压加速后的各种离子在质量分析器中按其质荷比的大小进行分离并加以聚焦。

检测器和数据处理系统 经过质量分析器分离后的离子, 先后通过出口狭缝, 到达收集极, 经过数据处理系统获得各种结果。

1.1.2 质谱仪器的主要指标

1. 质量范围

质量范围指质谱仪器所检测的离子的质荷比范围，对单电荷离子而言，也就是离子的质量范围。

2. 分辨率 (resolution)

分辨率 (R) 是质谱性能的一个重要指标，它表示仪器对质荷比相邻的两质谱峰的分辨能力，仪器的分辨率通常表示为：

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (1.1)$$

式中： M 为可分辨的两个峰的平均质量， ΔM 为可分辨的两个峰的质量差。

国际上规定，分辨率 (R) 为强度基本相等的两个相邻峰，当它们峰谷的高度为峰高的 10% 时的测定值。如图 1-1a 所示，在实际测定时，难以找到正好是两峰重叠 10% 且峰高基本相等的峰。可用相距一定距离的两个相邻峰来测定分辨率，其表达式改为：

$$R = \frac{M}{\Delta M} \cdot \frac{b}{a} \quad (1.2)$$

式中： a 为 5% 峰高处的峰宽， b 为相邻两峰中心线之间的距离，如图 1-1b 所示。当 $R \geq 10^4$ 时为高分辨质谱，可测量离子的精确质量。一般商品仪器在出厂时，给出静态分辨率，即在扫描速度极慢、不考虑灵敏度条件下测得的分辨率。在一定的扫描速度和一定的灵敏度条件下测得的分辨率，称为动态分辨率。

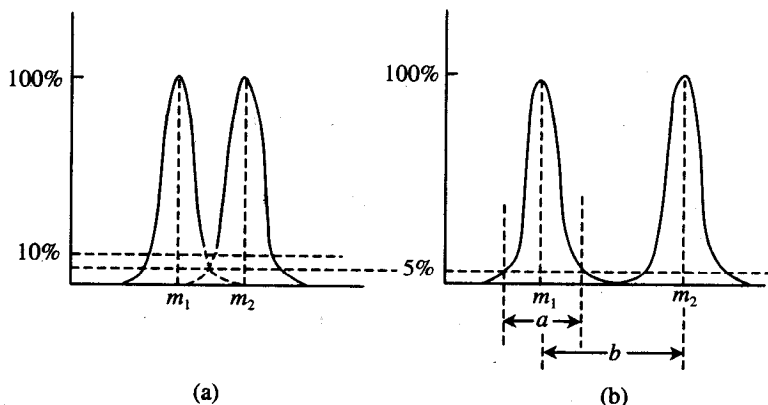


图 1-1 分辨率测定法

3. 灵敏度 (sensitivity)

灵敏度表示仪器出峰的强度与所用样品量之间的关系,即在一定的分辨率情况下,产生一定信噪比所需的样品量。如 $3\mu\text{g}$ 样品所得到的信噪比 $S/N > 50:1$ 。

1.1.3 质谱图

不同质荷比的离子经质量分析器分离后被检测,记录下的谱图称为质谱图。质谱图一般可提供样品的分子量和一些碎片结构的质量。质谱图的横坐标表示质荷比,通常用 m/z 表示,从左到右为质荷比增大的方向。一般情况下多电荷离子不常见,对于单电荷离子,质谱图的横坐标即为离子质量,纵坐标则为各离子的相对强度(又称相对丰度)。因不同离子的峰强度有很大差别,故记谱时要同时使用几种不同灵敏度的检流计。相对强度的计算是以强度最大的一个峰(称为标准峰或基峰)的高度作为 100%,其余的峰按峰高比例计算出其相对百分强度。由质谱计直接记录下来的图是一个个尖锐的峰,在文献记载中一般都采用条图。图 1-2 所示为苯乙酮的质谱图。

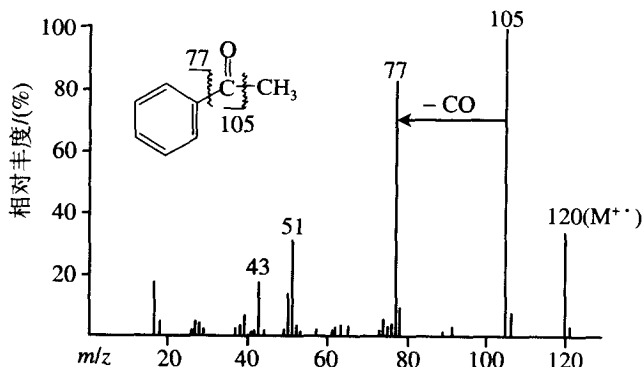


图 1-2 苯乙酮的质谱图

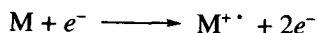
1.2 离子源

离子源是质谱计的核心部分之一,根据电离方式的不同,将获得不同结果的质谱图。用于有机质谱计的离子化方法有电子轰击电离(EI)、化学电离(CI)、场电离(FI)和场解吸(FD)、快原子轰击(FAB)、基质辅助激光解吸电离(MALDI)、电喷雾电离(ESI)以及大气压化学电离(APCI)等。

1.2.1 电子轰击电离

电子轰击电离(Electron Impact Ionization, EI)是应用最普遍、发展最成熟的电离方式。

一般采用 70eV 能量的电子束轰击汽化的样品分子(M),使样品分子中电离电位较低的价电子或非键电子(如 O, N 的孤对电子)丢失一个电子,电离成带正电荷的分子离子:



有机化合物的分子电离电位一般为 7~15eV, 70eV 的电子束常常使分子在离子化的同时还留给分子离子一定的内能, 成为分子离子进一步碎裂为不同碎片离子的动力, 产生不同质荷比的碎片离子。

电子束轰击分子使其电离成分子离子。电子在碰撞分子产生分子离子时, 转移给分子离子的内能总是不一样的。当电子从分子的侧边飞过, 仅发生软碰撞, 传递给分子的内能较少, 成为稳定的分子离子而不再碎裂。当电子与分子发生较强的硬碰撞时, 传递给分子的内能较多, 不仅使分子电离成离子, 还留下较多的能量使分子离子进一步碎裂, 产生碎片离子。一束电子轰击样品分子时, 部分样品分子与电子发生软碰撞, 部分可能发生硬碰撞, 产生内能不同的分子离子。含内能高的分子离子碎裂程度也高, 碎片离子丰富; 含内能低的分子离子碎裂程度也较低; 还有一些分子离子的内能很低, 不再碎裂。因此, 总的结果是, 在质谱图中既有分子离子峰又有一些碎片离子峰, 如图 1-3 所示。

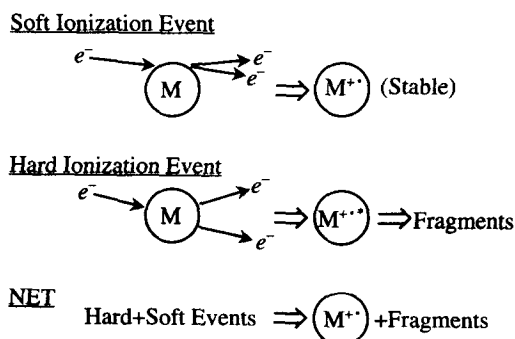


图 1-3 电子轰击分子示意图

分子离子化产生正离子的同时, 也可能产生部分负离子。分子离子在进一步裂解成碎片正离子时, 会产生自由基碎片或中性小分子。只有正离子才可以被排斥极推出电离盒, 并由加速电压加速后推出离子源, 向前飞行进入分析器; 而负离子、自由基及中性小分子则被真空系统抽出。

EI 源有如下的优点:

- (1) EI 源的最大好处是比较稳定, 质谱图再现性好, 便于计算机检索及相互对比。
- (2) 含有丰富的碎片离子信息, 这对于推测未知物结构非常重要。

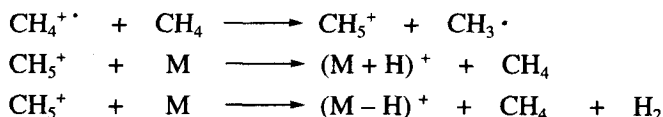
当样品分子稳定性不高时, EI 源产生的分子离子峰的强度低, 甚至没有分子离子峰。样品分子不易汽化或为热敏性的化合物时, 则更没有分子离子峰, 这样确定分子量就很困难, 对未知化合物的元素组成与结构分析都带来不便, 因此需采用软电离法来弥补 EI 源的不足。

1.2.2 化学电离

化学电离 (Chemical Ionization, CI) 是利用离子与分子的化学反应使样品分子电离的。将反应气体 (通常是甲烷、丙烷、氨气等小分子) 引入离子源, 反应气的浓度要比样品浓度大得多 (约 $10^3 \sim 10^4$ 倍), 高能电子束轰击反应气, 使其电离生成初级离子, 这些初级离子再与样品分子碰撞发生分子-离子反应, 生成质子化分子 ($\text{M} + \text{H}$)⁺, 或者消去氢负离子形成

$(M-H)^+$ 的准分子离子。

现以 CH_4 为例说明化学电离的方式, CH_4 经电子轰击后形成初级离子 $CH_4^{+\cdot}$, CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , H^+ 等, 进一步的反应如下:



由化学电离产生准分子离子过剩的能量较小, 此外, 准分子离子又是偶电子离子, 较 EI 产生的 $M^{+\cdot}$ (奇电子离子) 稳定, 两方面因素使 CI 谱的准分子离子峰的强度高, 便于推算样品的分子量。在 EI 条件下, 观测不到分子离子峰时, 若用 CI 源常常能得到准分子离子的信息。邻苯二甲酸二辛酯的 EI 质谱中没有分子离子峰, 但有丰富的碎片离子信息; 而在甲烷和异丁烷的 CI 质谱中可观测到很强的 m/z 391 的准分子离子峰 $(M+H)^+$, 其中, 异丁烷的 CI 质谱中碎片离子则更少 (图 1-4)。EI 谱和 CI 谱互补, 可得到更充分的信息, 对化合物结构的分析非常有利。现代仪器一般都同时配有 EI 源和 CI 源, 便于进行切换。然而, EI 源和 CI 源都是热源, 只适用于易挥发、受热不分解的样品。

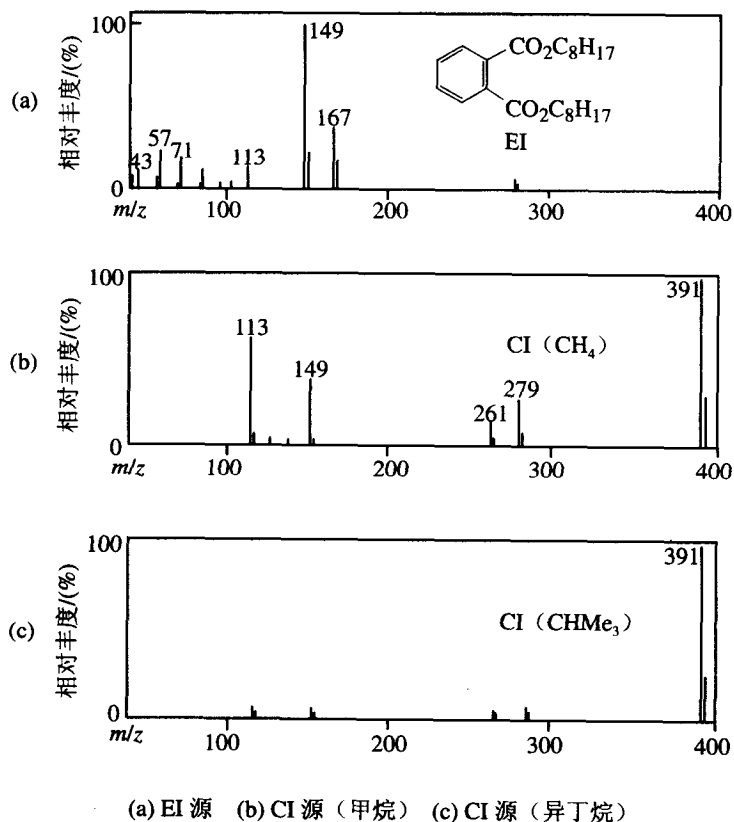


图 1-4 邻苯二甲酸二辛酯的质谱图

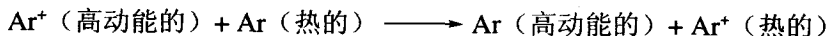
1.2.3 场电离和场解吸

场电离 (Field Ionization, FI) 和场解吸 (Field Desorption, FD) 得到的质谱图, 准分子离子峰强, 碎片离子峰很少。场电离是气态分子在强电场作用下使样品分子电离, 它要求液态或固态样品需汽化成气态, 但其灵敏度低, 因而应用逐渐减少。场解吸的样品不需要汽化, 将样品涂在金属细丝上送入离子源, 然后通以微弱电流, 使样品分子获得解吸的能量, 从细丝上解吸下来并扩散到高场强区被电离。场解吸适合于难汽化的、热不稳定的样品, 如肽类化合物、糖、高聚物等, 在二十世纪七八十年代受到普遍重视。但是场解吸电离存在灵敏度较低、离子流信号持续时间短以及样品涂抹困难等缺陷, 当其他一些适合于难汽化和热不稳定化合物的电离方法 (如 FAB) 出现后, FD 的重要性大大降低。

1.2.4 快原子轰击

快原子轰击 (Fast Atom Bombardment, FAB) 是 1981 年英国学者 M. Barber 发明的, 并很快发展成为广为应用的一种软电离技术。

惰性气体 Ar (或 He) 首先被电离成 Ar^+ , 然后被电位加速, 使之具有较大的动能, 进入一个充满中性氩气的碰撞室, 二者发生碰撞, 进行电荷交换反应:



低能量的 Ar^+ 被电场引出快原子流, 获得高动能的中性氩原子流, 轰击样品分子使之离子化, 如图 1-5 所示。

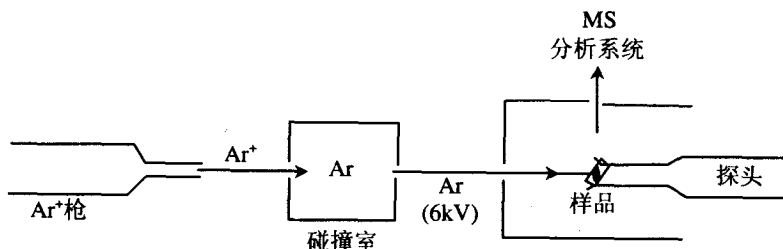


图 1-5 FAB 离子源原理示意图

FAB 实验的样品一般调在基质之中, 当快原子束轰击到样品时, 快原子的动能以各种方式消散, 其中的一些能量导致样品蒸发和离解, 基质还具有为样品质子化提供氢质子和把样品固定在金属靶上的作用。常用的基质有甘油、硫代甘油等具有低蒸汽压、化学惰性和一定流动性的物质。

FAB 离子源特别适用于分析极性大的化合物, 广泛用于生物大分子、酸性染料、络合物以及热不稳定的难挥发的有机化合物的分析。当测试样品时, 仍没有质子化的分子离子峰, 可使用另一种溶剂, 或者加入少许醋酸或三氟醋酸, 使样品更易质子化。在用 FAB 分析糖类样品时, 常加入 NaCl 水溶液以便获得 $(\text{M} + \text{Na})^+$ 离子, 从而推断分子量。

1.2.5 基质辅助激光解吸电离

早在 20 世纪 60 年代,就已经用激光解析电离分子,但在直接用激光照射样品时,容易碎裂,不易得到分子离子峰。直到 1985 年, M. Karas 等人提出基质辅助的方法之后,激光电离方法才有所突破。相对于 CI、FD 和 FAB 等软电离技术,基质辅助激光解吸电离 (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI) 的发展虽晚,但是它与飞行时间质谱计的巧妙组合,成为质谱发展的一个重要方向。

将样品溶液 ($\mu\text{mol/l}$) 和基质溶液充分混合,蒸发溶剂后,使其成为半晶体或晶体状态。当用一定波长的脉冲式激光进行照射时,基质有效地吸收激光的能量,并形成基质离子,这时样品分子与基质离子发生碰撞反应,使样品分子电离。基质的作用是吸收激光能量使被测样品分离成单分子状态,同时为样品质子化提供质子。常用的基质有 2,5-二羟基苯甲酸、芥子酸、烟酸等。

MALDI 法的优点:

(1) 使一些难于电离的样品电离,如热敏感或不易挥发的化合物。无明显的碎裂,碎片离子少,主要是分子离子或准分子离子峰。可直接分析蛋白质经酶分解后产生的多肽混合物。因此,在多肽、核酸等生物大分子的定性检测中取得很大成功。

(2) 由于应用脉冲式激光,所以特别适合与飞行时间质谱计相配,如常见到 MALDI-TOFMS 这个术语。

1.2.6 电喷雾电离

电喷雾电离 (Electrospray Ionization, ESI) 主要是应用于高效液相色谱 (HPLC) 和质谱联机时的一种电离方法,由 J. B. Fenn 等人于 1989 年首次将其应用在有机质谱中,它的工作原理如图 1-6 所示。

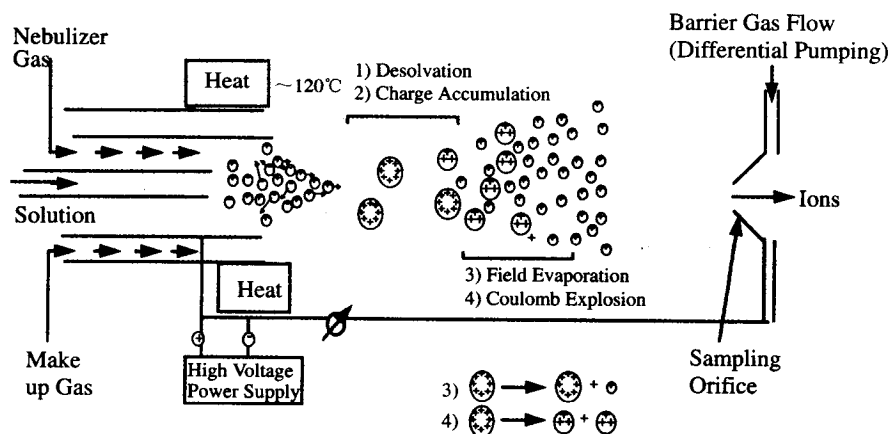


图 1-6 ESI 源示意图

样品溶液从毛细管端流出的瞬间受到几千伏的高电压和从雾化器套管吹出的雾化气带

(常用氮气)的作用, 喷成无数带电荷的细微液滴, 液滴沿一直管运动, 因管壁有适当的温度, 液滴不会在管壁凝聚。在一定的真空条件下, 运动中的液滴, 其溶剂快速蒸发, 被抽走, 使液滴迅速变小。由于液滴是带电荷的, 表面电荷密度不断增大, 当电荷密度增大到某极限时, 液滴会分解成数个更小的带电液滴, 这些液滴中的溶剂再蒸发, 此过程不断重复, 这样最终可得到离子化的样品分子。

ESI 源产生的离子可能带有单电荷或多电荷。通常小分子得到单电荷的准分子离子峰; 生物大分子则往往得到多种多电荷离子, 在质谱图上表现为多电荷离子的峰簇。由于多电荷离子的存在, 使质量分析器检测的质量范围可提高几十倍。

电喷雾电离是很软的电离方法, 它通常没有碎片离子峰, 只有样品分子或准分子离子峰, 适合多肽、蛋白质、核酸、络合物以及多聚物的分析。

1.2.7 大气压化学电离

大气压化学电离 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) 是由 ESI 源派生出来的, 它是在常压下电晕放电产生反应离子, 这些离子再与样品分子发生离子-分子反应, 产生分子离子, 它的工作原理如图 1-7 所示。

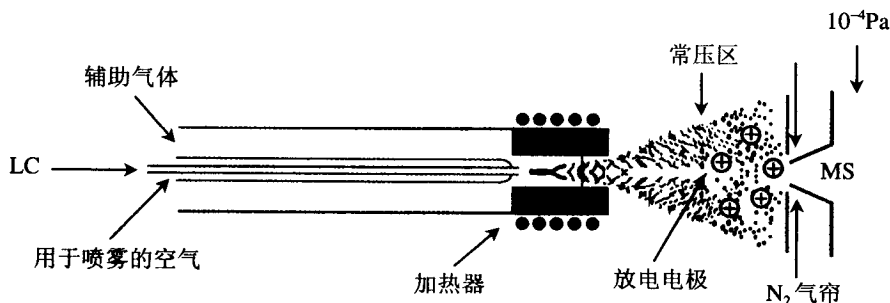


图 1-7 APCI 工作原理示意图

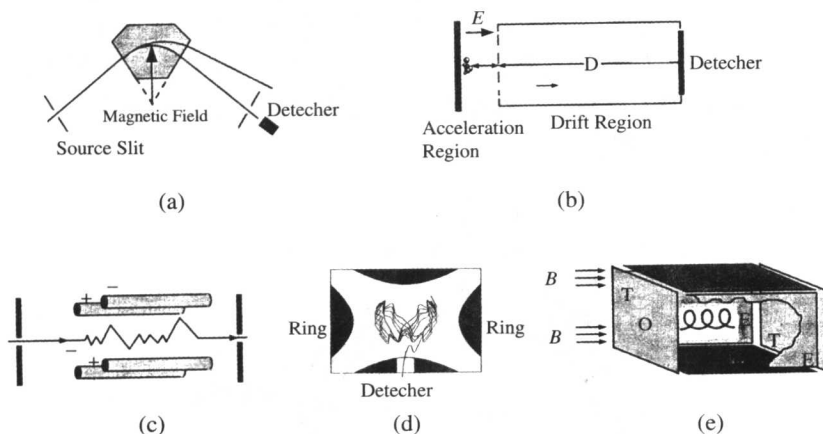
含有样品的溶液在液相色谱 (LC) 流出, 经中心毛细管被氮气流雾化, 喷射进入加热的常压环境中 ($100\sim120^{\circ}\text{C}$), 经加热器汽化, 从喷嘴口射出。在喷嘴附近, 放置一针状电晕放电电极, 通过其高压放电, 使大量的溶剂分子和一些中性小分子电离, 这些离子与样品分子进行气态离子-分子反应, 形成准分子离子。因此, 在 APCI 中, 样品分子的电离实际上主要是通过化学电离的途径实现的, 产生的大多是单电荷离子, 所分析的化合物的相对分子质量通常小于 1000。APCI 电离源常应用于食品中残留农药的定性和定量分析, 药物在生物体内代谢过程的动力学研究等领域。

1.3 质量分析器

电离源的任务是使样品分子离子化, 并使分子离子断裂成各种碎片离子。由分子所产生的各种碎片离子的质量和丰度, 向我们揭示出分子内部结构的奥秘。为了得到各种离子的质量和丰度, 还需要对混合的离子进行质量分离和丰度检测。质量分析器的作用就是使电离源

所产生的离子按 m/z 分开。

质量分析器是质谱的核心，由不同的质量分析器构成的质谱仪器种类也不同。一些质量分析器是完成离子空间上的物理分离，而另一些质量分析器则是通过检测离子运动的频率使离子分离。在这些不同的质量分析器里，将分别讨论以下五种：磁质量分析器、飞行时间质量分析器、四极质量分析器、离子阱质量分析器和傅立叶变换离子回旋共振质量分析器（如图 1-8 所示）。



(a) 磁质量分析器 (b) 飞行时间质量分析器
(c) 四极质量分析器 (d) 离子阱 (e) 离子回旋共振

图 1-8 五种质量分析器的工作原理示意图

1.3.1 磁质量分析器

磁质量分析器根据分辨率的高低可分为两类：单聚焦（single-focusing）和双聚焦（double-focusing）质量分析器。单聚焦质量分析器由一个扇形磁场组成，如图 1-8a 所示；双聚焦质量分析器由一个扇形电场和一个扇形磁场组成，如图 1-9 所示。

在电离室生成的质量为 m 、电荷为 z 的正电荷离子经加速电压 V 的加速后，离子的速度为 v ，其动能为：

$$zV = \frac{mv^2}{2} \quad (1.3)$$

加速后的离子进入扇形磁场，受到垂直于其飞行方向的均匀磁场的作用，作圆周运动：

$$Bzv = \frac{mv^2}{r} \quad (1.4)$$

式中： B 为磁场强度， r 为离子在磁场运动的曲率半径。

联立 (1.3) 和 (1.4) 式，消去速度 v ，可得：

$$m/z = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (1.5)$$