



“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书  
普通高等教育化学类专业规划教材

# 波谱解析法

(第二版)

潘铁英 张玉兰 苏克曼 ©编著

# 波谱解析法 (第二版)

潘铁英 张玉兰 苏克曼 编著



 华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

波谱解析法/潘铁英,张玉兰,苏克曼编著. —2版.

上海:华东理工大学出版社,2009.7

ISBN 978-7-5628-2456-5

I. 波… II. ①潘…②张…③苏… III. 波谱解析法  
IV. 0657.62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 195085 号

## 波谱解析法(第二版)

---

编 著/ 潘铁英 张玉兰 苏克曼

责任编辑/ 刘 强

责任校对/ 张 波

封面设计/ 陆丽君

出版发行/ 华东理工大学出版社出版发行

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部)

传 真: (021)64252707

网 址: [www.hdlgpress.com.cn](http://www.hdlgpress.com.cn)

印 刷/ 丹阳市教育印刷厂

开 本/ 787 mm×1092 mm 1/16

印 张/ 22.25

字 数/ 549 千字

版 次/ 2002 年 8 月第 1 版

2009 年 7 月第 2 版

印 次/ 2009 年 7 月第 1 次

印 数/ 15 181—19 180 册

书 号/ ISBN 978-7-5628-2456-5/O·199

定 价/ 39.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

编委会成员名单

总 顾 问

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

杨锦宗(中国工程院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

主任委员(以拼音为序)

陈光巨(北京师范大学)

冯亚青(天津大学)

何 仁(大连理工大学)

黄元河(北京师范大学)

李祥高(天津大学)

聂 进(华中科技大学)

童叶翔(中山大学)

谢如刚(四川大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)

陈六平(中山大学)

高士祥(南京大学)

胡常伟(四川大学)

蓝闽波(华东理工大学)

林贤福(浙江大学)

宁桂玲(大连理工大学)

王海水(华南理工大学)

杨光富(华中师范大学)

杜一平(华东理工大学)

龚跃法(华中科技大学)

黄可龙(中南大学)

李浩然(浙江大学)

穆 劲(华东理工大学)

荣国斌(华东理工大学)

王利民(华东理工大学)

袁履冰(大连理工大学)

张文清(华东理工大学)

委 员(以拼音为序)

安永林(大连理工大学)

陈立功(天津大学)

冯文芳(华中科技大学)

胡 坪(华东理工大学)

李桂玲(华中科技大学)

李硕凡(华南理工大学)

刘建宇(华南理工大学)

鲁礼林(武汉科技大学)

吕玄文(华南理工大学)

钱 枫(华东理工大学)

宋慧宇(华南理工大学)

唐燕辉(华东理工大学)

陈东红(华中科技大学)

陈若愚(江苏工业学院)

郭璇华(华南理工大学)

康诗钊(华东理工大学)

李明慧(大连工业大学)

李向清(华东理工大学)

刘淑芹(大连理工大学)

罗 钊(华中科技大学)

马思渝(北京师范大学)

邵超英(东华大学)

唐明生(郑州大学)

陶晓春(华东理工大学)

陈国荣(华东理工大学)

方德彩(北京师范大学)

杭义萍(华南理工大学)

李方实(南京工业大学)

李 奇(北京师范大学)

刘海燕(华东理工大学)

卢 怡(华东理工大学)

罗曦芸(上海博物馆)

潘铁英(华东理工大学)

舒谋海(上海交通大学)

唐 乾(华中科技大学)

童晓峰(华东理工大学)

王芳辉(北京化工大学)	王 磊(华东理工大学)	王立世(华南理工大学)
王 敏(华南理工大学)	王 氢(华东理工大学)	王全瑞(复旦大学)
王世荣(天津大学)	王文锦(华南理工大学)	王亚光(华东理工大学)
王 燕(华东理工大学)	王朝霞(华东理工大学)	伍新燕(华东理工大学)
徐志珍(华东理工大学)	许 琳(华南理工大学)	许艳杰(天津大学)
杨铁金(齐齐哈尔大学)	杨 毅(大连工业大学)	于建国(北京师范大学)
俞开潮(华中科技大学)	袁红玲(华中科技大学)	袁天佑(广西大学)
张春梅(华东理工大学)	张大德(华东理工大学)	张 敏(华东理工大学)
张绍文(北京理工大学)	张小平(北京师范大学)	张玉兰(华东理工大学)
张玉良(华东理工大学)	张兆国(上海交通大学)	张正波(华中科技大学)
赵 平(华东理工大学)	郑炎松(华中科技大学)	仲剑初(大连理工大学)
周丽绘(华东理工大学)	周志彬(华中科技大学)	朱 红(北京交通大学)
朱龙观(浙江大学)	邹 刚(华东理工大学)	

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 [hxyyhx@163.com](mailto:hxyyhx@163.com)

## 第 2 版 前 言

本书自 2002 年 8 月正式出版后,当年即为我校本科生和研究生课程所用,并有配套的多媒体课件,收到了良好的教学效果。同时该教材也为其他兄弟院校选用,受到广大教师、学生以及相关专业的欢迎,至今已多次重印。但是我们在使用过程中感到它还存在着一些不足之处,需进行修改。另外,随着科学技术的不断发展,波谱分析仪器及实验技术的不断更新,应用领域也在不断拓展,这些新的内容也应该充实到我们的教材中。

本次修订保持了原书避免繁琐的数学推导、注重图谱解析、通俗易懂、实用性强的特色,适当增、删了一些内容:第 1 章质谱中将原 1.2.3 节“仪器简介”供读者自学;原 1.4 节“分子离子峰的判别和相对分子质量测定”和 1.5 节“分子式的确定”合并为“相对分子质量和分子式的确定”;1.8 节“质谱特殊实验技术及应用”中删去了一些目前已很少使用的实验技术,如场致电离和场解析电离、GC-MS 中的喷射式分子分离器接口等,而补充和强化了当前热门的电喷雾和大气压化学电离的有关介绍。第 2 章紫外吸收光谱中增加了可直接测定固体或气体样品的积分球技术的介绍。原第 3 章红外吸收光谱现改为红外吸收光谱和拉曼光谱,增加了 3.8 节“拉曼光谱”。第 4 章核磁共振波谱在 4.5.2 节“常用的二维核磁共振谱”中增加了全相关谱 TOCSY 的介绍和应用实例,在 4.6 节“核磁共振谱图综合解析”中新增了应用实例,另外还增加了 4.7 节“固体高分辨核磁共振波谱简介”以及二维谱的习题。

本次修订工作由潘铁英、张玉兰、苏克曼进行。其中张玉兰修订第 3 章红外吸收光谱和拉曼光谱的内容以及第 2 章中的积分球技术,苏克曼修订第 1 章、第 2 章、第 4 章的核磁共振氢谱和习题以及第 5 章的部分内容,潘铁英修订和编写了本书的其余部分。

荣国斌教授对本修订稿进行了审阅,并提出了宝贵的意见和建议,特此致以衷心的感谢。本书的修订得到了华东理工大学教务处“十一五”规划教材和华东理工大学优秀教材出版基金的资助,在此表示感谢。

编者

# 第1版前言

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地实践和识别、解析谱图并进而推断结构信息。

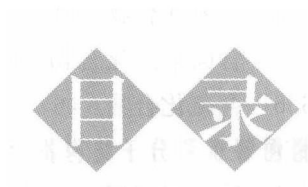
本书的作者均有长期的波谱实验室工作经历,并从事大学本科和研究生波谱课程教学多年。其中张玉兰编写第3章,潘铁英编写第4章的核磁共振碳谱、二维谱、核磁共振谱图综合解析以及第5章的部分内容,苏克曼编写了本书的其余部分并审定全稿。

本书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了华东理工大学研究生教育基金资助,在此表示感谢。

编者



---

## 目 录

---

- 1.1 概述 / 1
- 1.2 基本原理及仪器简介 / 3
  - 1.2.1 样品的电离 / 3
  - 1.2.2 离子的分离 / 5
  - 1.2.3 仪器简介(供自学) / 6
- 1.3 离子的主要类型 / 12
  - 1.3.1 分子离子 / 12
  - 1.3.2 碎片离子 / 12
  - 1.3.3 同位素离子 / 13
  - 1.3.4 多电荷离子 / 13
  - 1.3.5 负离子 / 14
  - 1.3.6 离子-分子反应生成的离子 / 14
  - 1.3.7 亚稳离子 / 14
- 1.4 相对分子质量和分子式的确定 / 15
  - 1.4.1 相对分子质量的确定 / 15
  - 1.4.2 分子式的确定 / 19
- 1.5 离子碎裂机理 / 24
  - 1.5.1 基本概念和术语 / 24
  - 1.5.2 质谱碎裂的一般规律和影响因素 / 26
  - 1.5.3 正离子碎裂类型 / 31
  - 1.5.4 亚稳离子在碎裂机理研究中的作用 / 34
- 1.6 常见有机化合物的质谱 / 36
  - 1.6.1 碳氢化合物 / 36
  - 1.6.2 醇、酚、醚 / 39



- 1.6.3 羰基化合物/ 41
- 1.6.4 含氮化合物/ 44
- 1.6.5 含卤素的化合物/ 46
- 1.6.6 含硫化合物/ 46
- 1.7 质谱图解析和分子结构推测/ 47
  - 1.7.1 质谱图解析的一般步骤/ 47
  - 1.7.2 质谱图解析实例/ 54
- 1.8 质谱特殊实验技术及应用/ 58
  - 1.8.1 质谱软电离技术及应用/ 58
  - 1.8.2 色谱-质谱联用技术及其在混合物分析中的应用/ 62
  - 1.8.3 质谱-质谱联用技术/ 63
- 思考题与习题/ 64

---

## 2 紫外吸收光谱

- 2.1 波(光)谱分析的一般原理/ 70
  - 2.1.1 电磁波的基本性质和分类/ 70
  - 2.1.2 分子吸收光谱的产生/ 71
  - 2.1.3 分子吸收光谱的获得和表示方法/ 73
- 2.2 紫外吸收光谱的基本原理/ 74
  - 2.2.1 紫外吸收光谱与电子跃迁/ 74
  - 2.2.2 紫外吸收光谱的特点和表示方法/ 77
- 2.3 有机化合物的紫外吸收光谱/ 77
  - 2.3.1 饱和化合物/ 77
  - 2.3.2 非共轭的不饱和化合物/ 78
  - 2.3.3 含共轭体系的脂肪族化合物/ 79
  - 2.3.4 芳香族化合物/ 83
- 2.4 紫外光谱的应用/ 85
  - 2.4.1 紫外光谱在定性分析中的应用/ 85
  - 2.4.2 紫外光谱在定量分析中的应用/ 87
  - 2.4.3 紫外光谱在固体样品中的应用/ 90
- 思考题与习题/ 92

---

## 3 红外吸收光谱和拉曼光谱

- 3.1 概述/ 94

- 3.2 红外吸收光谱的基本原理 / 95
    - 3.2.1 波长和波数 / 95
    - 3.2.2 红外光谱产生的基本条件 / 95
    - 3.2.3 分子的振动光谱及方程式 / 97
  - 3.3 红外光谱与分子结构的关系 / 101
    - 3.3.1 分子的振动形式 / 101
    - 3.3.2 红外光谱的分区 / 103
    - 3.3.3 影响基团频率位移的因素 / 105
    - 3.3.4 影响谱带强度的因素 / 107
  - 3.4 各类化合物的红外光谱特征 / 108
    - 3.4.1 烃类化合物 / 108
    - 3.4.2 醇、酚及醚 / 112
    - 3.4.3 胺和铵盐 / 113
    - 3.4.4 羰基化合物 / 115
    - 3.4.5 有机卤化物 / 120
    - 3.4.6 叁键和累积双键基团 / 122
    - 3.4.7 其他化合物 / 123
  - 3.5 红外光谱图的解析 / 127
    - 3.5.1 谱图解析的一般步骤 / 127
    - 3.5.2 红外光谱解析要点及注意事项 / 128
    - 3.5.3 谱图解析的示例 / 129
  - 3.6 红外光谱仪器及测定技术 / 133
    - 3.6.1 红外光谱仪 / 133
    - 3.6.2 红外光谱的测定技术 / 139
  - 3.7 红外光谱的应用 / 141
    - 3.7.1 定性分析 / 142
    - 3.7.2 定量分析 / 143
    - 3.7.3 萨特勒谱图及其人工查阅法 / 145
  - 3.8 拉曼光谱 / 151
    - 3.8.1 拉曼光谱的基本原理 / 151
    - 3.8.2 拉曼光谱的应用 / 154
- 思考题与习题 / 171

---

## 核磁共振波谱

- 4.1 核磁共振波谱的基本原理 / 175
  - 4.1.1 核磁共振现象的产生 / 175

- 4.1.2 化学位移/ 181
- 4.1.3 自旋-自旋耦合/ 185
- 4.2 核磁共振谱仪简介/ 188
  - 4.2.1 连续波核磁共振谱仪/ 188
  - 4.2.2 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪(PFT - NMR)/ 190
- 4.3 核磁共振氢谱/ 191
  - 4.3.1  $^1\text{H}$  的化学位移/ 192
  - 4.3.2 耦合作用的一般规则和一级谱图/ 202
  - 4.3.3 一级谱图的解析/ 207
  - 4.3.4 高级谱图简介/ 214
  - 4.3.5 核磁共振的特殊实验技术/ 219
- 4.4 核磁共振碳谱/ 221
  - 4.4.1 概述/ 221
  - 4.4.2  $^{13}\text{C}$  的化学位移/ 222
  - 4.4.3 耦合常数/ 239
  - 4.4.4 碳谱中几种常见的谱图/ 248
  - 4.4.5 核磁共振碳谱的解析/ 250
- 4.5 二维核磁共振波谱/ 253
  - 4.5.1 概述/ 253
  - 4.5.2 常用的二维核磁共振谱/ 255
- 4.6 核磁共振谱图综合解析/ 270
- 4.7 固体高分辨核磁共振波谱简介/ 290
  - 4.7.1 概述/ 290
  - 4.7.2 应用/ 293
- 思考题与习题/ 296

---

## 5 四谱综合解析

---

- 5.1 波谱综合解析的一般步骤/ 308
- 5.2 波谱综合解析实例/ 309
- 思考题与习题/ 326

部分思考题与习题参考答案/ 337

主要参考资料/ 339

# 1 质 谱

质谱法(Mass Spectrometry, MS)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。本书仅介绍有机质谱,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相对分子质量,提供分子式和其他结构信息;它的测定灵敏度远高于如红外吸收光谱、核磁共振谱等其他结构分析方法。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中不可缺少的工具。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相对分子质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更为广泛。

## 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,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, $m$ 以原子质量(amu)计算, $z$ 以电子电量为单位计算。如甲基离子 $\text{CH}_3^+$ 的质荷比( $m/z$ )为15,因为甲基的质量 $m=15$ ,甲基离子带一个电子电量的正电荷 $z=1$ 。

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(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 个最强峰表示某化合物的质谱信息。

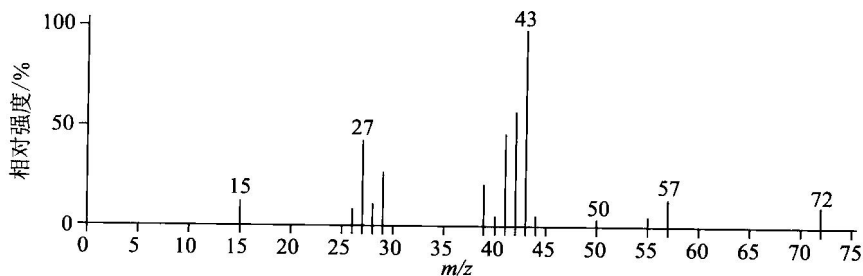


图 1.1 正戊烷的电子轰击电离质谱图

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(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,依次到达离子检测器被检测,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,它们均需在高真空条件下工作,真空系统维持仪器正常运转所必需的真空状态。现代质谱计都配有计算机。用于数据处理和仪器控制,

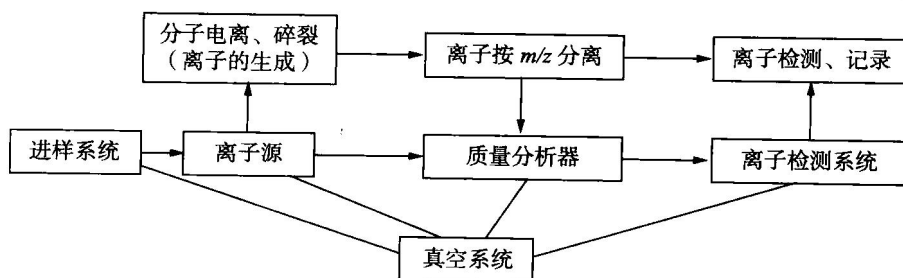


图 1.2 质谱计的构造和功能

大大方便了操作者。

## 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(图 1.3)

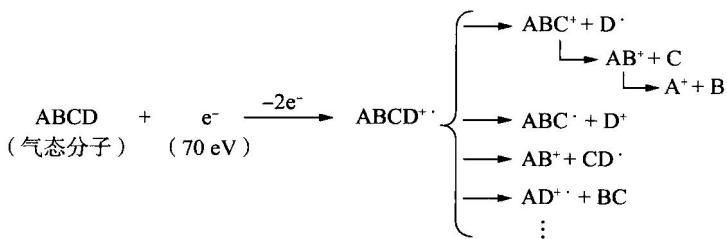


图 1.3 有机分子的电子轰击电离和碎裂过程

在 EI 中,轰击电子能量为 15~100 eV,最常用的是 70 eV。这是因为大部分有机化合物的电离电位为(10±3) eV,例如,甲烷的电离电位为 13.1 eV,苯为 9.24 eV。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。

我们以吡啶的电离效率曲线(图 1.4)为例进行具体讨论。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分子电离电位时,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 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 30 eV 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 40~50 eV 时,曲线均呈水平状。常规电子轰击电离采用 70 eV 能量的轰击电子。

由于 70 eV 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。如图 1.3 中前三条路径。离子的

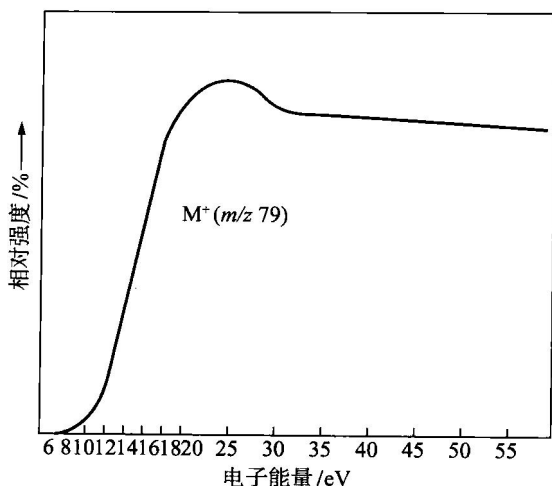


图 1.4 吡啶的电离效率曲线

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  $AD^+$  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相对分子质量带来困难。

轰击电子是由离子源中的钨丝或铯钨丝制成的阴极(亦称灯丝)在通电流加热到  $2\ 000\ ^\circ\text{C}$  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 1.2.3 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是,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,则首先要汽化,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,使它不能用于难汽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  $70\ \text{eV}$  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( $\text{ng}$ )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, $70\ \text{eV}$  的轰击电子能量较高,使某些化合物的分子离子检测不到,造成相对分子质量测定的困难;第二,电子轰击法要求样品汽化后才能电离,许多与生命科学有关的物质或者是受热易分解,或者是不能汽化,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法)。

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汽化直接电离,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 1.8 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(图 1.5),它与离子源之间加有电位差  $V$ ,因此离子源中的离子处在电场中,具有势能  $zV$ ,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

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

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

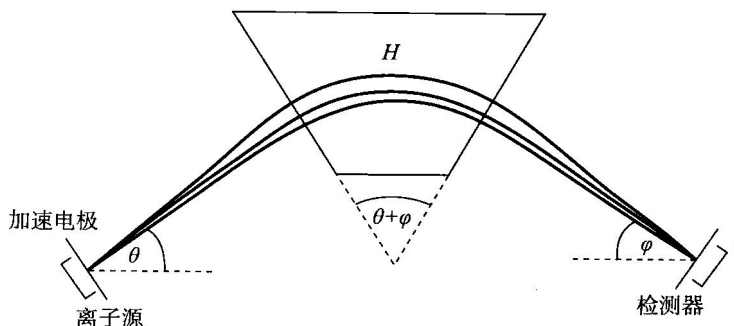


图 1.5 单聚焦磁偏转质谱计示意图

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  $v$  做匀速直线运动,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  $Hzv$ ,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,正离子做圆周运动,此时正离子受到的离心力与磁场力平衡,即

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

式中, $H$  为磁场强度; $R$  为正离子做圆周运动的半径;其余同式(1-1)。

将式(1-1)和式(1-2)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, 因圆周运动轨道的半径不同而分离。

- 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。

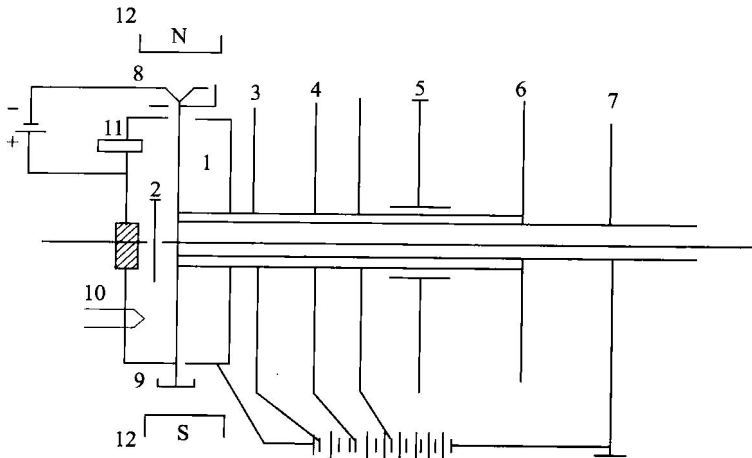
### 1.2.3 仪器简介 (供自学)

#### 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。

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。由钨丝或铼钨丝制成的阴极(也称作灯丝), 在通电加热时发射电子, 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。生成的离子立即被推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



1—电离盒; 2—推斥极; 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