



有机质谱中同位素峰的丰度计算和理解

丛浦珠

(中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 北京)

〔摘要〕本文根据二项式以及图解和举例, 详细说明了有机质谱中同位素峰的丰度计算和同位素原子的分布, 提出了同位素峰丰度的简单的倒推算法和最少离子数概念。

在有机质谱中, 人们常对同位素峰的相对丰度很感兴趣但又难于理解, 为此作者对这方面的有关问题进行了详细论述。

有机质谱的正常离子有两种, 即分子离子和碎片离子。它们的质量数通常指的是组成有机离子的各元素, 例如碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴等中的最轻同位素, 即 ^{12}C 、 ^1H 、 ^{16}O 、 ^{14}N 、 ^{32}S 、 ^{35}Cl 、 ^{79}Br 等的原子量之和。因此, 这些离子是离子峰组中各同位素峰质量数最小的离子。假如在质谱中质荷比横坐标上向右为大, 这些质量最小的离子就出现在同位素峰组的左侧, 反之则出现在右侧。在上述各元素中, 尚含有天然存在的重同位素, 例如 ^{13}C 、 ^2H 、 ^{17}O 、 ^{18}O 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 等, 这些重同位素的天然丰度、除 ^{34}S 、 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 外, 都在1%以下, 因而由其产生的重同位素峰在离子质量数不太高的情况下, 相对丰度都不大。与此相反, 最轻同位素的天然丰度都很高, 最轻同位素峰丰度也就很强, 所以我们可以称其为峰组中的主峰, 或简称主峰。由此可见, 重同位素峰实质上是分子离子和碎片离子的特殊形式, 与主峰相比只有质量上的不同而无化学结构上的差异。氯和溴元素中的重同位素 ^{37}Cl 和 ^{81}Br 则有很高的天然丰度, ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的天然丰度比为75.77%:24.23%, 或近于3:1, ^{79}Br 和 ^{81}Br 的天然丰度比为50.69%:49.31%, 或近于1:1, 因而由 ^{37}Cl 或 ^{81}Br 产生的重同位素峰相对丰度也很高。当离子中含有四个以上的氯原子或两个以上的溴原子或一个氯原子一个溴原子时, 比主峰多2质量单位的重同位素峰强度就高于主峰的强度, 这些原子再多时, 主峰将逐渐减弱, 这在判别分子离子或碎片离子的质量数时, 要特别留意。

天然重同位素的存在使峰组峰形发生的变化, 符合二项式 $(a+b)^n$ 的展开式规定的分配规律^{〔1-3〕}。二项式中的a和b分别代表同一元素中两种不同质量同位素的天然丰度比, n代表离子中有重同位素的元素的原子数目, 展开式的各项代表两种同位素原子在峰组中不同峰中的排列组合或分配情形, 它既决定了各峰的质量数, 也决定了相对丰度。相对丰度与峰中的离子数目成正比, 因此, 我们总是可以找到一个最少离子数, 以便把不同同位素的原子按照

1987年4月30日收

表1 含一个氯原子的离子峰组同位素的分配和峰组图形

$(a+b)^1$	a	b	合计	峰组图形
代入丰度比的计算值	3	1	4	
峰组中的离子种类	M	M+2	2	
离子的结构和数目			4	
^{35}Cl 的原子数目	3	0	3	
^{37}Cl 的原子数目	0	1	1	

同位素的丰度比和二项式的规定,合理地分配在峰组中各峰内。这个最少离子数就是把天然丰度代入二项式后的计算值。本文将以氯、溴和碳三种元素为例,阐明同位素峰的质量数和相对丰度。

首先我们说明离子中含有氯原子时同位素的分配规律⁽¹⁻³⁾,可以选择各种氯代苯的分子离子为例。

当离子中含有一个氯原子时,此时 $n=1$, $a=3$, $b=1$ (用3和1分别代表 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的丰度比,会使各同位素峰的丰度造成误差,但这样计算可使问题简化),二项式 $(a+b)^1 = a+b=3+1=4$ 。这说明,最少离子数是4,每有四个一氯代苯的分子离子作为一组即能作到最好的分配。其中有三个含 ^{35}Cl 的分子离子,一个含 ^{37}Cl 的分子离子,两种分子离子M(主峰)与(M+2)的丰度比等于3:1(峰组中由于 ^{13}C 、 ^2H 、 ^{17}O 、 ^{18}O 及 ^{15}N 等产生的M+1、M+2、M+3……等峰均较弱,在此略去),见表1。

当离子中含有两个氯原子时, $n=2$,以二氯代苯的分子离子为例,则须在16个离子中分配,峰组中有三个隔一质量数的峰,即M、M+2和M+4,三者的相对丰度比为9:6:1, $9+6+1=16$,为二项式 $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ ($=3^2 + 2 \times 3 \times 1 + 1^2 = 16$)的值,亦即最少

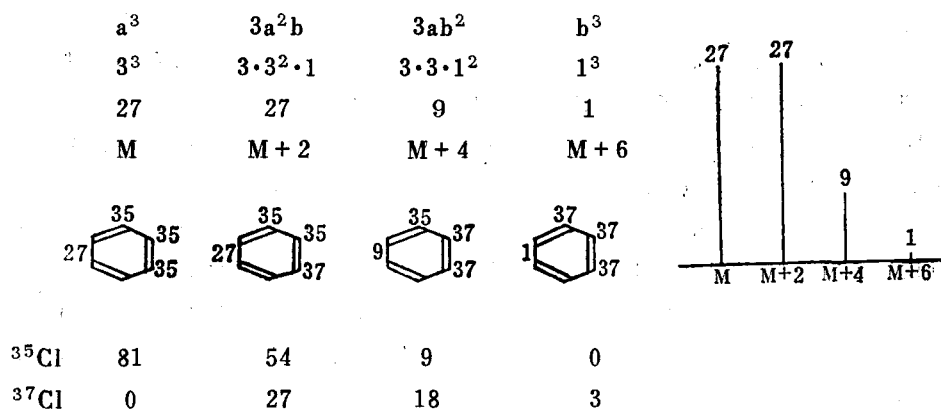


图1 含二个氯原子的离子峰组同位素分配和峰组图形

离子数。具体分配如表 2 所示。

当离子中含有三个氯原子时, 用 $(a+b)^3$ 计算, 可以在 64 个分子离子中分配两种同位素, ^{35}Cl 144 个, ^{37}Cl 48 个, 符合 $64 \times 3 = 192$ (个), 且 $144:48 = 3:1$ 。峰组中各峰的高度比为 27:27:9:1, 有四个峰, 四项之和等于 64, 即最少离子数。类似于表 1 和表 2, 简化图如图 1 所示* (*在结构式项内, 略去了氯原子元素符号 Cl, 下同)。

当离子中含有四个氯原子时, 用 $(a+b)^4$ 计算, 最少离子数为 256, 氯原子总数为 $256 \times 4 = 1024$ 个, 其中 ^{35}Cl 为 768, ^{37}Cl 为 256, 二者之比仍为 3:1, $M:M+2:M+4:M+6:M+8$ 为 81:108:54:12:1 (图 2)。

	a^4	$4a^3b$	$6a^2b^2$	$4ab^3$	b^4
	3^4	$4 \cdot 3^3 \cdot 1$	$6 \cdot 3^2 \cdot 1^2$	$4 \cdot 3 \cdot 1^3$	1^4
	81	108	54	12	1
	M	M+2	M+4	M+6	M+8
^{35}Cl	$4 \times 81 = 324$	$3 \times 108 = 324$	$2 \times 54 = 108$	$12 \times 1 = 12$	0
^{37}Cl	0	$1 \times 108 = 108$	$2 \times 54 = 108$	$3 \times 12 = 36$	$1 \times 4 = 4$

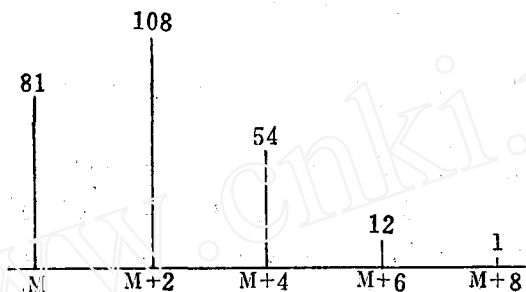


图 2 含四个氯原子离子峰组同位素分配和峰组图形

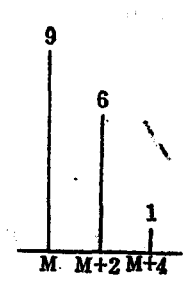
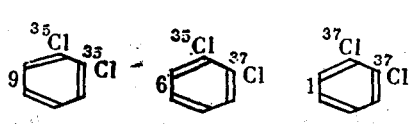
离子中含有五个氯原子时, 用 $(a+b)^5$ 计算, 最少离子数为 1024, 含六个氯原子时, 最少离子数为 4096。观察含有不同氯原子时的最少离子数 4, 16, 64, 256, 1024, 4096……等, 发现其为一等比级数, 后项总为邻近的前项的 4 倍, 因此, 最少离子数为 4^n (n = 离子中的氯原子数), 例如八氯化物的最少离子数为 $4^8 = 65536$ 。 4^n 中的 4 显然是 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的丰度比 3 和 1 之和。

含有不同数目氯原子的离子峰组中各同位素峰之间的丰度比, 有如下所述的关系。首先我们把含有 1~6 个氯原子的峰组图形画出来 (图 3)。

图中各峰下面的数字 0, 2, 4, 6……代表 $M, M+2, M+4, M+6$ ……, A, B, C, D……等为各峰的编号, 其他如前。根据峰顶数可以得到以下丰度比:

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
B:A = 1:3	B:A = 2:3	B:A = 3:3	B:A = 4:3	B:A = 5:3	B:A = 6:3
	C:B = 1:6	C:B = 2:6	C:B = 3:6	C:B = 4:6	C:B = 5:6
		D:C = 1:9	D:C = 2:9	D:C = 3:9	D:C = 4:9
			E:D = 1:12	E:D = 2:12	E:D = 3:12
				F:E = 1:15	F:E = 2:15
					G:F = 1:18

表2 含两个氯原子的离子峰组同位素分配和峰组图形

$(a+b)^2$	a^2	$2ab$	b^2	合计	峰组图形
代入丰度比	3^2	$2 \cdot 3 \cdot 1$	1^2	16	
各峰的相对丰度	9	6	1	16	
峰组中离子种类	M	M+2	M+4	3	
离子的结构和数目				16	
^{35}Cl 的原子数目	18	6	0	24	
^{37}Cl 的原子数目	0	6	2	8	

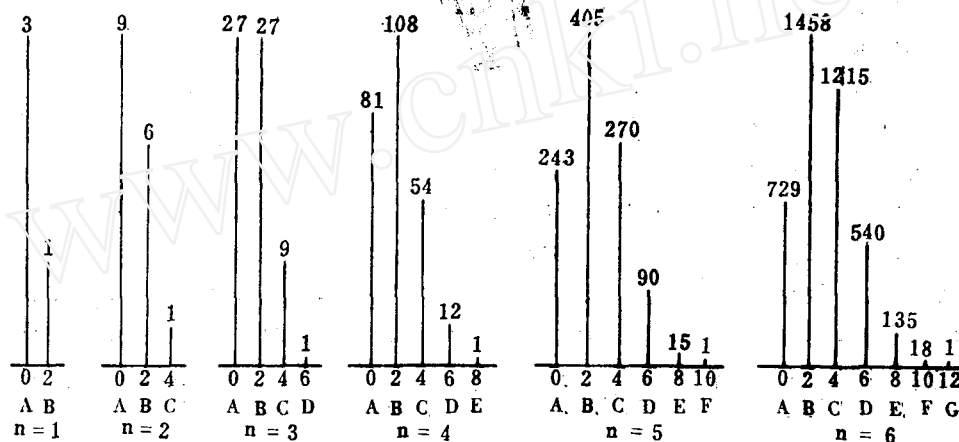


图3 含1~6个氯原子的峰组图形

由以上各丰度比可以看出氯原子数 n 不同时,存在着横向或纵向的规律性变化。例如,横向看去, $B:A$ 的前项为自然数,与 n 相等,后项则都是3,其他各比的前项也如此,但后项改变,其规律可由纵向观察得出,即由上到下依次为3,6,9,12,15,18,分别为3的倍数,而前项由下向上为自然数。另外,峰组中的峰数总是 $n+1$,而最后一个峰的丰度总是1。

如果我们把横向各丰度比归纳起来,并考虑到与氯原子数 n 的关系,则 $\frac{B}{A} = \frac{n}{3}$, $\frac{C}{B} = \frac{n-1}{6}$, $\frac{D}{C} = \frac{n-2}{9}$, $\frac{E}{D} = \frac{n-3}{12}$, $\frac{F}{E} = \frac{n-4}{15}$, $\frac{G}{F} = \frac{n-5}{18}$ 然后把这些比例式表示在峰组中,则更一目了然(图4)。

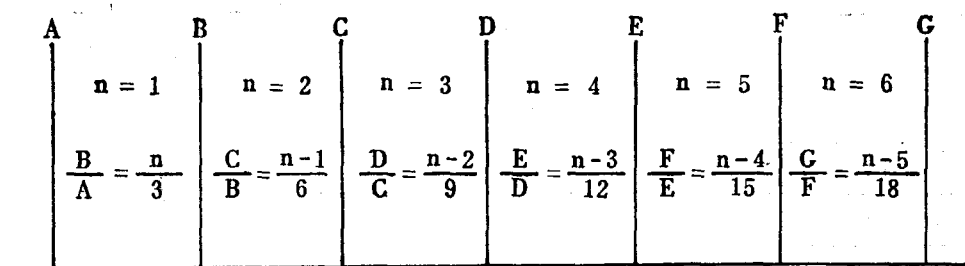


图4 含氯离子峰组中各峰丰度的比例关系

用以上关系式计算各峰丰度时,要从最后比例式开始,然后再向前推算。例如,某离子含有8个氯原子,此时 $n=8$,最少离子数为 $4^8=65536$ 已于前述。峰的数目应为 $n+1=9$,所以,按上图应再画出第八号峰H和第九号峰I,而依照上述比例规律 $H:G=(n-6):21$ 和 $I:H=(n-7):24$ 。既然最后一个峰的丰度为1,所以 $I=1$,而 $n=8$, $n-7=1$,两者一致。将数字代入 $I:H=(n-7):24$,得 $I:H=1:24$,这就是说,最后两峰的丰度为1和24。

把24代入 $H:G=(n-6):21$ 中,则得 $24:G=2:21$, $G=24 \times 21 \div 2=252$ 。以下依次向前计算分别如下:

$$\begin{aligned} G:F &= (n-5):18, & 252:F &= 3:18, & F &= 252 \times 18 \div 3 = 1512 \\ F:E &= (n-4):15, & 1512:E &= 4:15, & E &= 1512 \times 15 \div 4 = 5670 \\ E:D &= (n-3):12, & 5670:D &= 5:12, & D &= 5670 \times 12 \div 5 = 13608 \\ D:C &= (n-2):9, & 13608:C &= 6:9, & C &= 13608 \times 9 \div 6 = 20412 \\ C:B &= (n-1):6, & 20412:B &= 7:6, & B &= 20412 \times 6 \div 7 = 17496 \\ B:A &= n:3, & 17496:A &= 8:3, & A &= 17496 \times 3 \div 8 = 6561 \end{aligned}$$

如此,当离子中含有八个氯原子时, $M:(M+2):(M+4):(M+6):(M+8):(M+10):(M+12):(M+14):(M+16)=A:B:C:D:E:F:G:H:I=6561:17496:20412:13608:5670:1512:252:24:1$,这些数字之和等于65536,与用 4^8 计算所得结果一致,因此无误。峰组图形如图5所示。

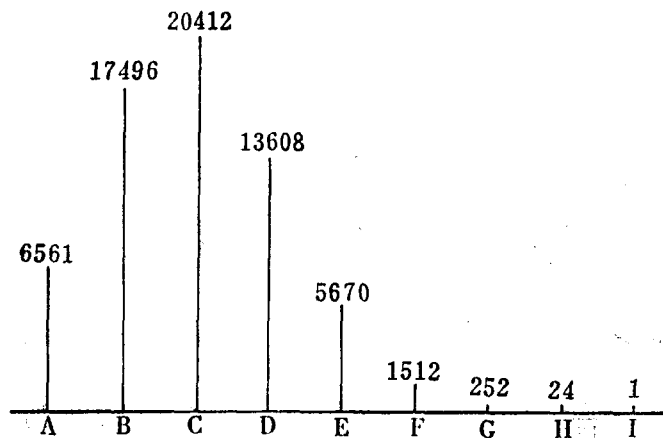


图5 离子中含八个氯原子时的峰组图形

用上述方法计算就不必记忆二项式各展开式的项系数了, 而只记忆分母是 3, 6, 9, 12, 15……, 对应的分子为 $n, n-1, n-2, n-3, n-4, \dots$, 最后一个峰的丰度为 1 即可。

其次, 我们讨论溴元素对离子峰组图形的影响^[1,3]。

由于溴元素中两种同位素⁷⁹Br和⁸¹Br的天然丰度很相近, 即大约为1:1, 所以, 当用二项式的展开式计算峰组中各同位素峰时比氯的情况简单得多, 例如, 当离子含有一个溴原子时, $a=1, b=1, (a+b)^1=1+1=2$, 即最少离子数为 2, $M:(M+2)=1:1$ 。以一溴代苯的分子离子为例, 如图 6。

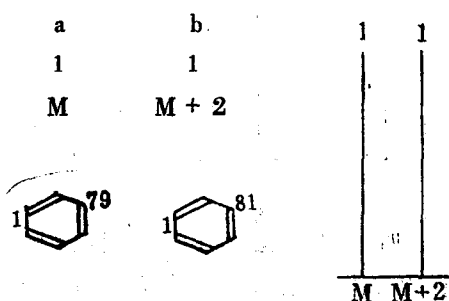


图 6 含一个溴原子的离子峰组同位素分配和峰组图形

当离子中含有两个溴原子时, 用 $(a+b)^2$ 计算, 最少离子数为 4, 溴原子总数为 $4+4=8$, 如图 7。

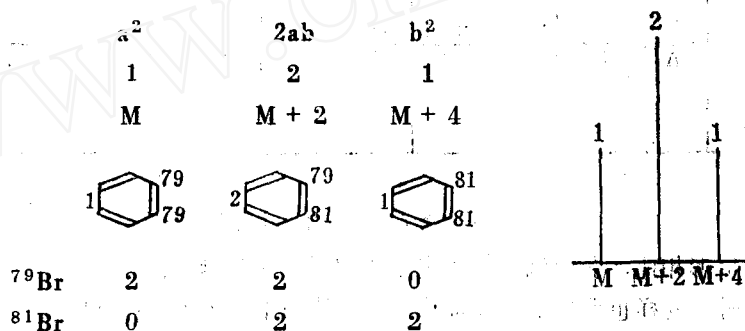


图 7 含两个溴原子的离子峰组同位素分配和峰组图形

当离子中含有三个溴原子时, $n=3$, 最少离子数为 8, 溴原子总数为 $3 \times 8 = 24$ (图 8)。

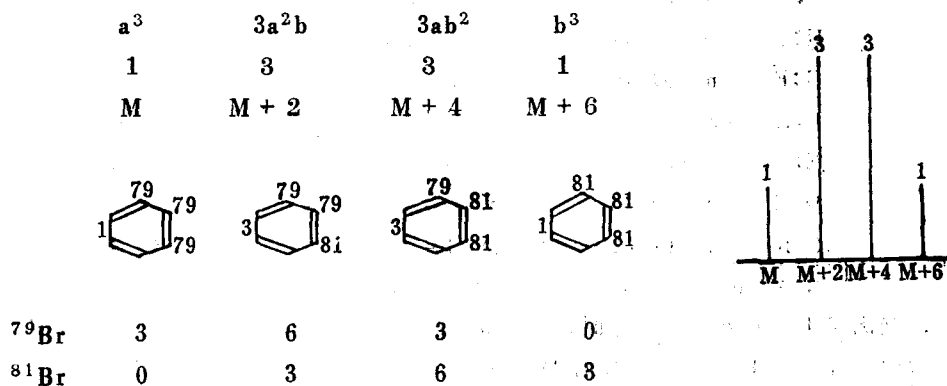


图 8 含三个溴原子的离子峰组同位素分配和峰组图形

由于 $a=b=1$, 所以 $(a+b)^n$ 展开式各项的值等于各项的系数, 亦即 $n=4$ 时, 各峰丰度比为 $M:(M+2):(M+4):(M+6):(M+8)=1:4:6:4:1$, $n=5$ 时为 $1:5:10:10:5:1$, $n=6$ 时为 $1:6:15:20:15:6:1$ 等, 最少离子数分别为16, 32, 64等, 加上前述的2, 4, 8, 也为一等比级数, 后项总是前项的2倍。因此, 最少离子数可用 2^n 计算, 也是二项式的值, 以下我们给出 $n=4, 5$ 和6的图形, 略去同位素的分配部分(图9)。

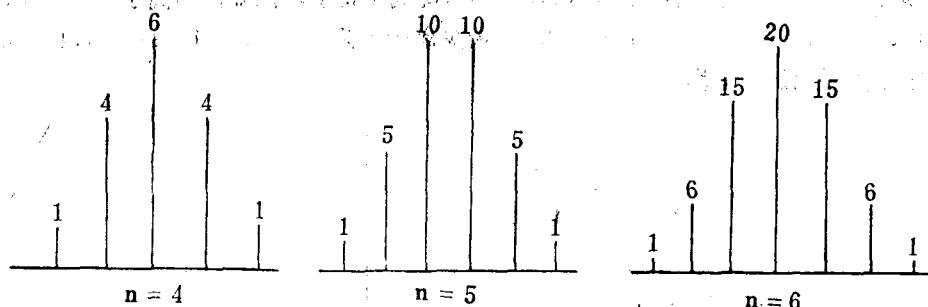


图9 含四、五和六个溴原子的离子峰组图形

用与计算含氯同位素峰同样的方法, 我们也可以得到如图10的关系式。

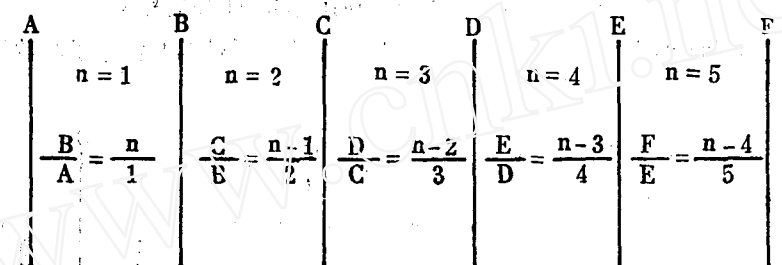


图10 含溴离子峰组中各峰丰度的比例关系

此处与氯的情形相比, 各比例中分子表示法相同, 而分母是自然数, 不是3的倍数。使用此关系式计算时, 同样也要由后向前推算。最后峰的丰度为1。现举例说明。例如一离子含八个溴原子, 即 $n=8$, 有 $n+1=9$ 个峰。上图为六个峰, 因此, 按规律还要补出G、H和I三个峰, 而 $G/F=n-5/6$, $H/G=n-6/7$ 及 $I/H=n-7/8$, 由此计算如下:

$I:H = (n-7):8$	$1:H = 1:8$	$H = 8$
$H:G = (n-6):7$	$8:G = 2:7$	$G = 28$
$G:F = (n-5):6$	$28:F = 3:6$	$F = 56$
$F:E = (n-4):5$	$56:E = 4:5$	$E = 70$
$E:D = (n-3):4$	$70:D = 5:4$	$D = 56$
$D:C = (n-2):3$	$56:C = 6:3$	$C = 28$
$C:B = (n-1):2$	$28:B = 7:2$	$B = 8$
$B:A = n:1$	$8:A = 8:1$	$A = 1$

如此, 当离子中含有八个溴原子时, $M:(M+2):(M+4):(M+6):(M+8):(M+10):(M+12):(M+14):(M+16) = A:B:C:D:E:F:G:H:I = 1:8:28:56:70:56:28:8:1$, 各数字之和为256, 这与最少离子数 2^n 计算结果一致, 所以计算无误。峰组图形如图11。

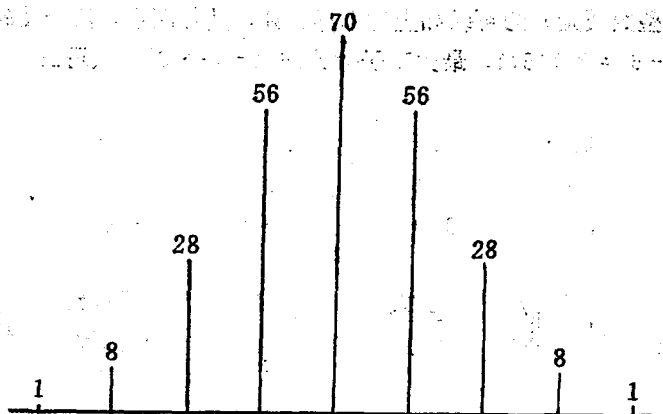


图11 含八个溴原子时的离子峰组图形

第三, 我们来讨论离子中既含氯又含溴的同位素峰组情形^(1,3)。在这种情形中, 实际上是两种元素的四种同位素的更复杂的排列组合, 因而是两个二项式相乘的结果, 即用 $(a+b)^m (c+d)^n$ 的展开式计算, 最少离子数用 $4^m \cdot 2^n$ 计算。此处, a, b, c 和 d 分别代表 ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br 和 ^{81}Br 的天然丰度。以下仍用苯的氯溴代物的分子离子来说明计算方法。

当离子中含有氯溴原子各一个时, 此时, $m = n = 1$, 如图12所示。

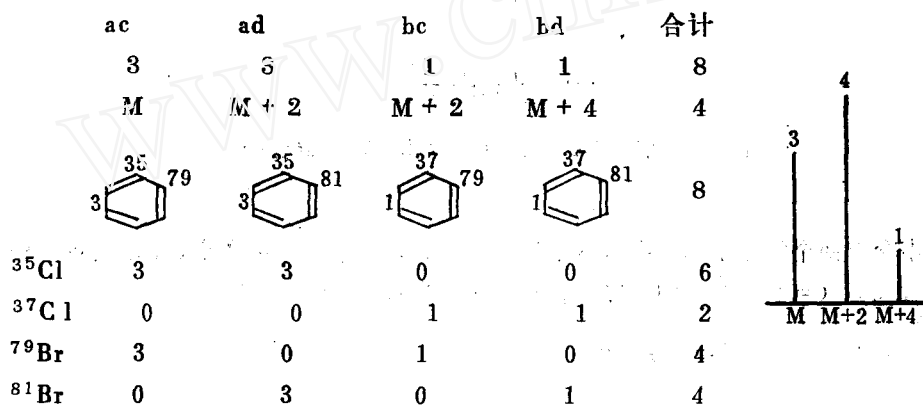


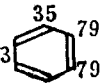
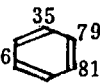
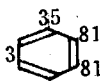
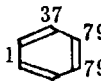
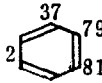
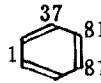
图12 一氯一溴离子峰组中同位素分配和峰组图形

由此图解可知最少离子数为 $8 (= 4^1 \times 2^1)$, 与各同位素的原子数均相符合, 即 $6:2=3:1$, $6+2=8$, $4:4=1:1$, $4+4=8$ 。值得注意的是上图中有两种 $M+2$ 离子, 即三个含 ^{35}Cl 和 ^{81}Br 及一个含 ^{37}Cl 和 ^{79}Br 的离子。既然元素的同位素不同, 其精确质量数必然不同, 即 ad 和 bc 两项间相差了 0.00092 原子质量单位, 这要用很高的分辨率才能分开, 而用常规的低分辨 (大约 1000) 和常用的高分辨 (大约 10000) 是分不开的, 因而两峰重叠, 按最少离子数 8 分配, 重叠峰 ($M+2$) 有四个离子, 占去了总数的一半, 峰组变为三个峰, 即 $M:(M+2):(M+4) = 3:4:1$ 。这里虽然是两种元素的两个原子, 却很象是一种元素的两个原子, 峰数仍为 $n+1$ 。

当离子中含有一个氯原子和两个溴原子时, $(a+b)(c+d)^2$ 的展开式有六项, 但是相

同名义质量(即整数质量)的可以如上述那样合并,共得四项,四个峰的丰度比为 $M:(M+2):(M+4):(M+6)=3:7:5:1$,最少离子数为 $16 (=4^1 \times 2^2)$ (图13)。

	ac^2	$2acd$	ad^2	bc^2	$2bcd$	bd^2
	3	6	3	1	2	1
	M	M+2	M+4	M+2	M+4	M+6

						
--	---	---	---	---	--	---

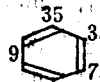
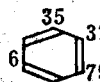
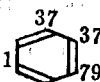
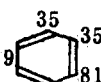
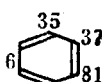
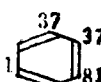
^{35}Cl	3	6	3	0	0	0
^{37}Cl	0	0	0	1	2	1
^{79}Br	6	6	0	2	2	0
^{81}Br	0	6	6	0	2	2



图13 一氯二溴离子峰组中同位素分配和峰组图形

离子中含有两个氯原子和一个溴原子时展开式仍为六项,合并同质量项后也剩四项,但最少离子数为 $32 (=4^2 \times 2^1)$,四个峰的相对丰度比为 $9:15:7:1$ (图14)。

	a^2c	$2abc$	b^2c	a^2d	$2abd$	b^2d
	9	6	1	9	6	1
	M	M+2	M+4	M+2	M+4	M+6

						
--	---	---	---	---	--	---

^{35}Cl	18	6	0	18	6	0
^{37}Cl	0	6	2	0	6	2
^{79}Br	9	6	1	0	0	0
^{81}Br	0	0	0	9	6	1

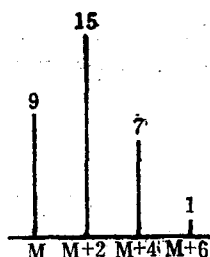


图14 二氯一溴离子峰组中同位素分配和峰组图形

a^2c^2	$2a^2cd$	a^2d^2	$2abc^2$	$4abcd$	$2abd^2$	b^2c^2	$2b^2cd$	b^2d^2	合计
9	18	9	6	12	6	1	2	1	64
M	M+2	M+4	M+2	M+4	M+6	M+4	M+6	M+8	

										64
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

^{35}Cl	18	36	18	6	12	6	0	0	0	96
^{37}Cl	0	0	0	6	12	6	2	4	2	32
^{79}Br	18	18	0	12	12	0	2	2	0	64
^{81}Br	0	18	18	0	12	12	0	2	2	64

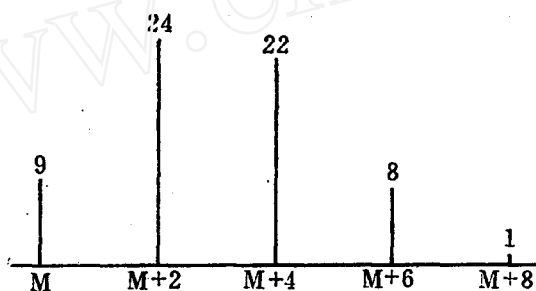


图15 二氯二溴离子峰组中同位素分配和峰组图形

当离子中含氯溴原子各两个时, $(a+b)^2(c+d)^2$ 的展开式共九项, 其中 $M+2$ 有两项, $M+4$ 有三项, $M+6$ 有两项, 各合并为一项再加上首末两项共五项, 即有五个峰, $M:(M+2):(M+4):(M+6):(M+8)=9:24:22:8:1$, 最少离子数为64 ($=4^2 \times 2^2$), 四种原子共256个(图15)。

这个例子比较复杂, 恰好可以用来进一步说明两个问题:

1. $M, M+2, M+4 \dots$ 是根据展开式每项中的外文字母多少即指数大小确定的, 例如第一项的 $a^2c^2 = aacc$, 所以离子中含有 ^{35}Cl 和 ^{79}Br 各两个原子, 其中没有重同位素, 应当是主峰 M 。第二项为 $2a^2cd = 2aacd$, 离子中应含 ^{35}Cl 两个 ^{79}Br 和 ^{81}Br 各一个, 因有 ^{81}Br 一个, 所以是 $M+2$ 。展开式第三、五和七项都应是 $M+4$, 因各含两个重同位素, 余类推。

2. 结构式前的系数等于展开式各项的值, 即每项的离子数目, 它与结构式中的各种同位素原子个数的乘积即得每项下的同位素原子数。最后要根据最少离子数、每种原子数及它们之间的比值核对结果是否正确。

总之,应注意:在写结构时,同位素原子数要根据指数;写同位素原子数时,要用展开式各项的值即结构式的系数,乘以结构中的同位素原子数,再根据最少离子数与丰度比进行验证。

最后,我们来观察碳元素的情形。

^{13}C 原子对于 $M+1$ 的贡献除用 $1.08n$ 的方法计算外^[4-6],同样可以用 $(a+b)^n$ 的展开式计算。 ^{12}C 和 ^{13}C 的天然丰度比为 $98.931\%:1.069\%=100:1.08$,为简化起见,可写成 $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}\approx 100:1$ 。但是由于两者的丰度相差悬殊,而大多数有机化合物又含有较多的碳原子,所以,最少离子数将是一个很大的数字。以下举例说明,由这些例子也可看到 ^{13}C 对 $M+2$, $M+3$ ……的贡献,不过这些贡献是太小了。

当离子中含有一个碳原子时,二项式的展开式仅有两项,即 $M:(M+1)=100:1$,最少离子数为101。

当离子中含有两个碳原子时, $n=2$,展开式及其计算如下:

	a^2	$2ab$	b^2
	100 ²	2·100·1	1 ²
	M	M+1	M+2
	100 ² $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	200 ¹² C^{13}C	1 ¹³ C^{13}C
^{12}C	20000	200	0
^{13}C	0	200	2

峰组有三个峰, $M:(M+1):(M+2)=100^2:200:1$,最少离子数为10201, ^{12}C 为20200个, ^{13}C 为202个,两者之比为 $100:1$,而 $M:(M+1)=100:2$ 。

当离子中含有三个碳原子时,计算如下:

	a^3	$3a^2b$	$3ab^2$	b^3
	100 ³	3·100 ² ·1	3·100·1 ²	1 ³
	100 ³ $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{12}\text{C}$	3·100 ² $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{C}$	300 ¹² $\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{C}$	1 ¹³ $\text{C}^{13}\text{C}^{13}\text{C}$
	M	M+1	M+2	M+3
^{12}C	3·100 ³	6·100 ²	300	0
^{13}C	0	3·100 ²	600	3

$M:(M+1):(M+2):(M+3)=100^3:3\cdot 100^2:300:1$,有四个峰,最少离子数为1030301, ^{12}C 原子为3060300个, ^{13}C 原子为30603,两者之比符合 $100:1$, $M:(M+1)=100^3:3\cdot 100^2=100:3$

离子中有四个碳原子时,最小离子数为104060401,有五个峰,而 $M:(M+1)=100:4$,均符合 $1.08n$ 的计算结果。但是最少离子数则成百倍增加,计算起来非常麻烦,这里不过是说明二项式可用于任意两个同位素的计算而已。从氯、溴和碳的情形看,最少离子数就是二项式的值,即两种同位素丰度比的和的 n 次幂,分别为 4^n , 2^n 和 101^n 。由 101^n 计算含10个碳原子的最少离子数将是 1.1×10^{20} ,含20个碳原子的最少离子数为 1.22×10^{40} ,含30个碳原子的最少离子数为 1.35×10^{60} ,这些数字实在太大了,如以最后一项计算,用亚佛加德罗数 6.02×10^{23} 除之,可知需 2.2×10^{36} 克离子的 C_{30} 离子才能按理论计算把一个很大数目的 ^{12}C 和 ^{13}C 分配得合理,即分配在 $n+1=31$ 个同位素峰中。实际上,由于 ^{13}C 的贡献很小, $M:(M+1)=100:30$ 以后的离子很快减弱,在质谱中只能观察到少数几个同位素峰,更何况质谱的进样量不过数微克而已。这里不仿具体计算一下,如以齐墩果酸为例,它

的分子量是456, 含30个碳原子, 那么一克离子的分子离子为 456 克, 2.2×10^{36} 克离子则为 $456 \times 2.2 \times 10^{36} \approx 1 \times 10^{39}$ 克 = 10^{33} 吨, 实在是一个天文数字, 而第31号峰 (即30个碳原子全是 ^{13}C) 才只有一个离子, 等于不存在, 更不必说分子离子还要裂解, 只占总离子流的很小部分了。

参 考 文 献

- [1] K. Biemann, 《Mass Spectrometry, Organic Chemical Application》, Mc Graw Hill, New York, London, P. 59 (1962)
- [2] 刘培楠等, 《仪器分析及其在生理科学中的应用》, 科学出版社, P. 254 (1965)
- [3] 丛浦珠, 《质谱学在天然有机化学中的应用》, 科学出版社, P. 23 (1987)
- [4] 同上, 2, P. 252 (1965)
- [5] 同上, 3, P. 42 (1987)
- [6] J. H. Beynon and A. E. Williams, 《Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry》, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963)

Abundance Calculation and Understanding of Isotopic Peak in Organic Mass Spectrometry

Cong Puzhu

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing)

Received 30, April 1987

Abstract

Abundance calculation of isotopic peaks and distribution of isotopic atoms in organic mass spectrometry have been demonstrated in detail according to the binomial with some diagrams and examples. An inverse calculation method of isotopic peak abundance and a concept of minimum ionic number have also been proposed in this paper.