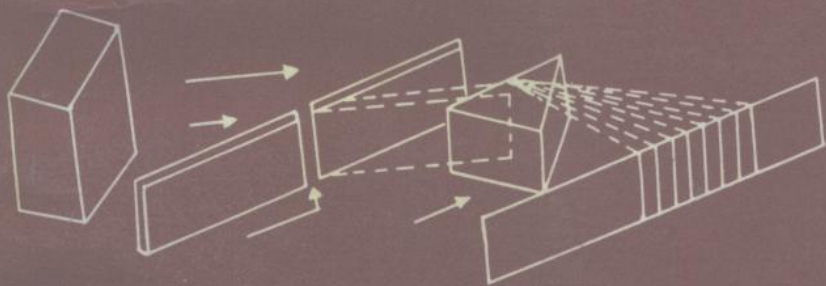


有机质谱 解析

● 练振琼
● 王正富
编著



● 四川大学出版社

0657.6

L41

352104

有机质谱解析

练振琼
王正富 编著

四川大学出版社

DV47/25



有机质谱解析

练振琼 王正富 编著

责任编辑：陈昭麟 封面设计：冯先洁

四川大学出版社出版发行（成都四川大学内）

四川省新华书店经销 四川郫县犀浦印刷厂印刷

1990年12月第1版

开本：787×1092 1/32

1990年12月第1次印刷

印张：4.75

印数：1—1500册

字数：94千

ISBN 7-5614-0363-1/O·51

定价：1.17元

前 言

质谱及核磁共振、红外及紫外分析是有机物结构分析的四大技术。由于质谱分析在确定被分析物的分子量、分子式、分子结构及其含量等方面有其特殊的作用，所以，“质谱分析”不仅是现代化学分析的一个重要组成部分，而且是从事分析专业工作者必须掌握的技术之一。

鉴于国内尚无系统介绍有机质谱解析内容的教材，作者根据教学需要及教学实践，参照 F·W·McLafferty 编著的《Interpretation of mass spectra》一书的有关部分编写了本书。全书共六章，除第一、二章简单介绍质谱的形成及质谱仪的结构和原理外，在第三、四、五章中还系统地讨论了有机质谱离子的类型、离子分裂机理，并介绍了各类普通有机化合物的质谱，第六章着重介绍质谱分析的应用。为了便于读者掌握本书内容，书末除列出附录及参考文献外，还选编了必要的习题。

从1982年起本书所编内容虽作为教学讲义多次使用，但作者水平有限，错误和不妥之处在所难免，欢迎使用者批评指正。

本书可作为有关专业课或选修课教材，亦可供分析专业工作者参考。

作 者

1989年10月

目 录

绪论	(1)
第一章 质谱的形成及质谱仪器的类型	(5)
§ 1-1 质谱的形成	(5)
§ 1-2 质谱术语	(9)
§ 1-3 质谱仪器的分类和性能指标	(12)
§ 1-4 有机质谱的基本原理	(20)
第二章 质谱仪器的构造	(24)
§ 2-1 离子源	(25)
§ 2-2 质量分析器	(30)
§ 2-3 离子检测器	(39)
§ 2-4 进样系统	(40)
§ 2-5 真空系统	(43)
第三章 有机质谱离子的类型	(46)
§ 3-1 分子离子	(46)
§ 3-2 同位素离子	(50)
§ 3-3 碎片离子	(56)
§ 3-4 亚稳离子	(57)
第四章 离子分裂机理	(60)
§ 4-1 电荷-自由基定位理论	(60)
§ 4-2 反应在自由基或电荷位置上引发	(61)
§ 4-3 重排反应	(68)
第五章 各类普通有机化合物的质谱	(78)
§ 5-1 烃类	(78)

§ 5-2	醇类	(84)
§ 5-3	醛和酮类	(88)
§ 5-4	酯类	(91)
§ 5-5	酸类	(93)
§ 5-6	醚类	(95)
§ 5-7	硫醇和硫醚	(97)
§ 5-8	胺类	(100)
§ 5-9	酰胺	(102)
§ 5-10	腈类	(102)
§ 5-11	卤化物	(103)
第六章	质谱的应用	(106)
§ 6-1	测定分子量	(106)
§ 6-2	决定分子式	(106)
§ 6-3	推测有机化合物的结构	(110)
习题		(115)
参考资料		(126)
附录:		
附表 1	常见的中性碎片	(128)
附表 2	各类化合物相对于基峰的 M^+ 丰度	(131)
附表 3	氯、溴、硅和硫元素组合的天然丰度	(133)
附表 4	普通碎片离子系列 (主要是 EE^+)	(135)
附表 5	普通奇电子碎片离子	(138)
附表 6	亚稳离子计算图表	(140)
附表 7	部分化合物的标准电离电位值	(143)
附表 8	常见碎片离子的质荷比及其可对应的离子	(144)

绪 论

一、质谱技术的产生及发展

十九世纪末，由于在电磁学实验和理论方面取得了很大的进展，因此，为开创质谱技术打下了良好的基础。1898年维恩（W. Wien）发现带正电荷的离子束在磁场中会发生偏转。1910年汤姆逊（J. J. Thompson）使用没有聚焦作用的电场和磁场组合装置，获得了抛物线族的质谱，用实验证明了氖的两个同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 的存在，由此逐步发展起了质谱分析的方法。1918年，丹姆斯德（A. J. Dempster）制成了半圆形磁场的第一台单聚焦质谱计。1919年阿斯顿（F. W. Aston）制成了第一台速度聚焦质谱仪。这个时期，质谱仪主要应用于同位素探索及原子质量测定等物理学领域。

1934年赫左格（H. Herzog）发表了系统的静态质谱仪器的离子光学理论，于是开始出现了各种高分辨质谱仪器。

到四十年代初，用质谱计成功地分离了微量的铀—235。接着，实现了铀—235这种主要燃料的大规模电磁法制备，为发展原子能工业提供了物质条件。在石油化工方面，1942年出现质谱计商品之后，立即用于汽油分析和石油精炼过程控制，并应用到橡胶工业分析。

近二十年来，质谱技术的发展更为迅速。从五十年代后期开始出现高性能双聚焦质谱仪后，动态质谱计大量涌现，

尤其是实现了气相色谱—质谱—电子计算机联用、液相色谱—质谱—电子计算机联用以来，更进一步提高了质谱仪器的效能，扩大了质谱技术的运用领域，现已成为原子能、石油、化工、电子、冶金、有机化学、同位素、地质学、药理学、地震、肿瘤防治、环境污染测定、宇宙空间探索等等科学技术领域中不可缺少的分离、分析、研究和生产的手段。

二、质谱技术的应用

质谱技术主要应用于以下几个方面：

1. 化学分析：用作物质的成份分析和化合物的结构分析；
2. 同位素的测定；
3. 微量固体分析和表面分析；
4. 真空中残余气体分析；
5. 其它应用领域：如在真空技术、电子工业、原子能工业中，广泛采用质谱检漏；在医学上，用来测定人体呼吸气等。

其中，同位素测定一直是质谱擅长的一个应用领域。在化学分析方面，质谱技术发展最快，最早用于化学物质成份的定性和结构分析。其中有机化合物的分子式、分子量的测定及结构分析占有相当重要的地位。在成份定性上，由于与色谱联用而得到更广泛的应用，成为近十年来质谱仪器发展最快的一个方面。在固体分析方面，近十年出现了一种新的分析仪器——二次离子质量分析仪（离子探针质谱计）。残余气体分析质谱计中也出现了一种新的动态质谱计——四级滤质器。这种仪器不仅取代了别的动态质谱计占据的残余

气体分析仪器的商品市场，而且也进入了化学分析、固体表面分析等质谱计的应用领域，成为近十年发展最快的一种类型的质谱仪器。

三、质谱在化学分析中的特点

在化学分析中，质谱与核磁共振、红外、紫外现已被认为是有机结构分析的四大工具。其中，有机质谱具有特别重要的地位，是近代分析中的重要技术之一。与其它分析技术相比，它有以下几个特点：

1. 灵敏度高、进样量少：通常只需要微克级甚至更少的样品量便可得到一张很好的可供结构分析用的质谱图，其所用的样品量比红外及核磁要低几个数量级。

2. 分析速度快：几秒甚至不到一秒的时间就可完成一次分析。

3. 能测定同位素：一种化学元素可能有几个化学性质相同的同位素，一般化学分析方法不能区分这些同位素，利用质谱仪不但能很方便地区分这些同位素，还能精确地测定其相对含量（丰度）。

4. 可以测定微小的质量和质量差：质谱仪测定质量范围的下限为一个原子质量单位，即大约 10^{-24} 克的气体质量；高分辨质谱仪能区分相差几十万分之一两种质量。

5. 能直接探讨物质的性质：在质谱技术中，因为电离过程是在原子或分子的电子层发生的，通过对电离过程的探讨，可以阐明物质的特性。

6. 分析范围广：改变质谱仪的电、磁参数，可以在短时间内分析多种成份，做到一机多用。

7. 综合技术：质谱仪是一种大型、复杂而精确的仪器，它涉及到精密机械加工、真空科学技术、电子技术等，以及物理、化学和数学知识；而且仪器制造复杂，造价昂贵；另外，仪器的操作、维护要求有熟练的人员，这些是质谱仪的不足之处。但随着生产水平的提高，真空技术的发展及电子计算机的广泛应用，质谱仪器的这些缺点正逐渐被克服。

由于质谱技术本身具有的特点，在今天，它与核磁共振、红外、紫外一样已成为有机结构分析中必不可少的测试工具。

最后，需要说明的是，在质谱部分，我们讨论的问题仅限于有机质谱，即研究在质谱仪中纯物质的分子，在具有一定能量电子束的作用下，所形成的正离子和被记录下来的质量谱与分子结构之间的关系，以及对复杂有机混合物的定性分析。

第一章 质谱的形成及质谱仪器的类型

§ 1-1 质谱的形成

一、质谱和质谱学的定义

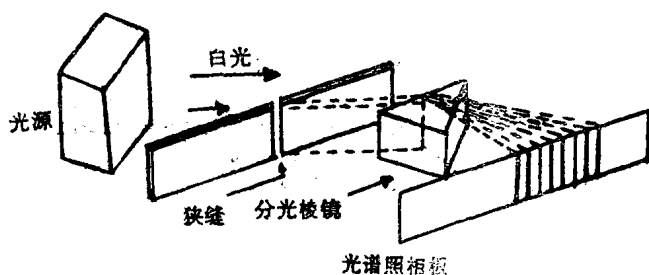
什么是质谱？质谱（Mass spectrum）从字意表明，就是按照质量大小顺序排列所成的谱。

质谱学（Mass spectroscopy）就是研究质谱的仪器及其应用的科学。

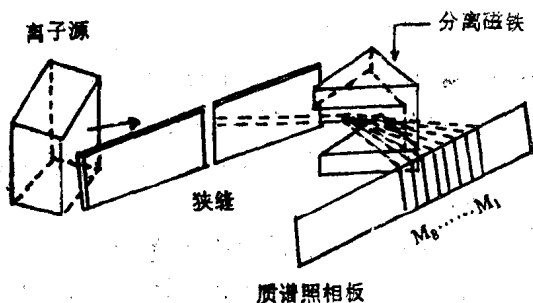
质谱不属于光谱，没有透光和波长的概念，但在质谱学的原理中有类似于光学中的聚焦、色散等所谓的几何离子光学概念。

二、质谱的形成

质谱形成的过程从表观上来看，与光谱类似。我们熟知，从光源发出的一束白光，通过棱镜即按波长的长短分成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫带色光束。如图1-1(a)，如果在光线“聚焦平面上”放上“照相底板”就能得到按照波长大小顺序排列的“光谱图”。与此情况相类似的图1-1(b)，则是物质的原子或分子在质谱仪器的离子源中电离后，产生各种带正电荷的离子，在加速电场的作用下，形成离子束射入



(a)



(b)

图 1-1 质谱仪和光谱仪简图

质量分析器。在质量分析器中，由于受磁场的作用，入射的离子束便改变运动的方向。当离子的速度和磁感应强度不变时，离子作等速圆周运动，其轨迹与质荷比（即质量对电荷的比值 m/z ）的大小有关。于是，各种离子会按其质荷比的大小分离开。然后，采用照相方式或电学方式记录下来即可得到按质量由小到大的顺序排列的质谱图。由于质谱图中谱线的位置是严格地按照与 $\sqrt{m/z}$ 的数值成正比的规律排列的，所以，根据谱线的位置及相应离子的电荷数，就可知道

其质量数，也就能进行定性分析；根据谱线的黑度或相应的离子流的相对丰度，就可以进行定量分析。

质谱形成过程的示意图见图 1-2。

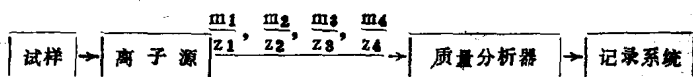


图 1-2 质谱形成过程示意图

三、质谱数据的表示方式

1. 峰形图 (peak-graph form)：由质谱仪器记录下来的质谱图如图 1-3 所示，这是五种灵敏度扫描记录下来的图，称峰形图。一般为了作为资料报导，需将此峰形图改作成棒形图。

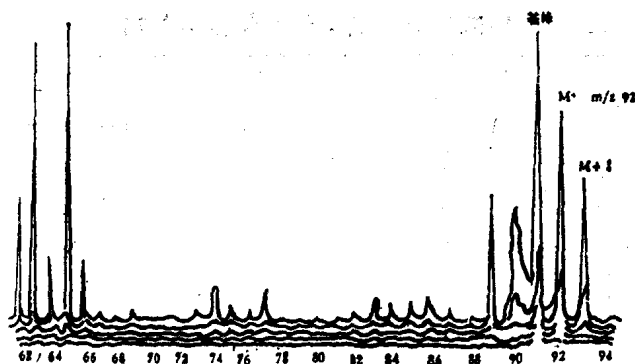


图 1-3 甲苯峰形质谱图的一部分(五种灵敏度扫描)

2. 棒图 (bar graph)：这是最一般的图谱表示方式，亦称低分辨质谱图。如图 1-4，横座标代表质荷比

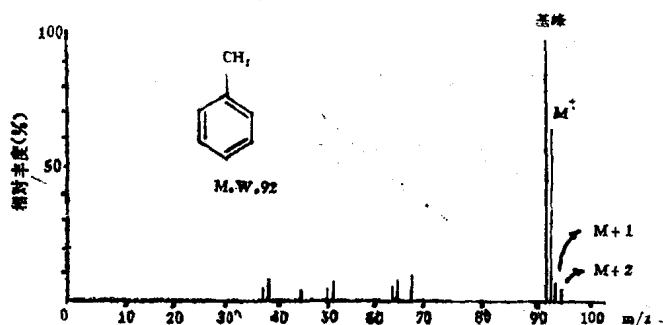


图 1-4 甲苯的质谱图 (棒形)

(m/z), 纵坐标代表离子的相对丰度 (又称相对强度)。

3. 图表: 除上两种图形外, 还可用质谱数据来表示, 即列成表格形式。

表 1-1 甲苯的质谱数据表 (低分辨数据)

m/z	相对丰度	同 位 素 丰 度	
		m/z	相对于 M^+ 的 %
38	4.4		
39	5.3		
45	3.9		
50	6.3		
51	9.1		
62	4.1		
63	8.6		
65	11		
91	100 (基峰)		
92	68 (M^+)	92 (M)	100
93	4.9 ($M+1$)	93 ($M+1$)	7.23
94	0.21 ($M+2$)	94 ($M+2$)	0.29

表1-2 川穹酮的高分辨数据

计算质量	偏差	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	H	O	N	测量质量	采样点	相对强度
207.0975	0.7	11/1	14	3	0	207.0982	23	2.6
206.0942	0.2	12/0	14	3	0	206.0944	40	20.2
189.0870	-0.5	11/1	12	2	0	189.0865	19	1.0
188.0837	0.2	12/0	12	2	0	188.0838	30	8.7
177.0551	0.5	10/0	9	3	0	177.0556	16	3
163.0394	0.2	9/0	7	3	0	163.0396	18	0.9
150.0272	0.6	7/1	5	3	0	150.0278	39	22.0
149.0238	0.4	8/0	5	3	0	149.0243	66	100.0
121.0289	0.4	7/0	5	2	0	121.0292	25	21.6
93.0340	0.0	6/0	5	1	0	93.0340	12	6.3

§1-2 质谱术语

下面介绍有关质谱术语的物理意义。

一、质量数

国际上议定以碳的稳定同位素中丰度最大的 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 作为统一的原子质量单位, 记为 u ($1u = 1.6605655(86) \times 10^{-24}$ 克)。

凡是用原子质量单位 u 来表示的分子或离子的质量, 统称为质量数, 现将部分元素及其天然同位素的质量和丰度列于表1-3。

在非精确测量离子质量的场合, 或对于低分辨质谱, 某原子的质量数为该原子的核中所含质子和中子的总数, 其数值等于它的原子量的整数。

凡是用一个电子电荷 e 为单位来表示的离子的电荷, 统

表1-3 部分元素及其天然同位素的质量和丰度

元素	质量数 (原子质量单位)	天然丰度	元素	质量数 (原子质量单位)	天然丰度
¹ H	1.0078246	99.99	³³ S	32.9714635	0.75
² H	2.014122	0.01	³⁴ S	33.9678628	4.32
⁴ He	4.002601	100	³⁵ Cl	34.9688531	75.53
¹⁰ B	10.012940	19.6	³⁷ Cl	36.9659034	24.47
¹¹ B	11.009307	80.4	⁷⁹ Br	78.91839	50.52
¹² C	12.000000	98.89	⁸¹ Br	80.91642	49.48
¹³ C	13.0033554	1.11	¹²⁷ I	126.90466	100
¹⁴ N	14.0030738	99.64	⁵⁴ Fe	53.9396	5.84
¹⁵ N	15.0001088	0.36	⁵⁶ Fe	55.93494	91.68
¹⁶ O	15.9949141	99.76	⁵⁷ Fe	56.9354	2.11
¹⁷ O	16.9991322	0.04	⁵⁸ Fe	57.9333	0.31
¹⁸ O	17.9991616	0.20	¹⁹⁶ Hg	195.965825	0.146
¹⁹ F	18.9984022	100	¹⁹⁸ Hg	197.966745	10.02
²⁸ Si	27.976929	92.18	¹⁹⁹ Hg	198.968222	16.84
²⁹ Si	28.976492	4.71	²⁰⁰ Hg	199.968328	23.16
³⁰ Si	29.973788	3.12	²⁰¹ Hg	200.970290	13.12
³¹ P	30.973764	100	²⁰² Hg	201.970625	21.80
³² S	31.9720727	95.02	²⁰⁴ Hg	203.973471	24.92

称为电荷数。

二、质荷比 (m/z)

m 是一个离子的质量数； z 是一个离子的电荷数。一个离子的质量数对所带的电荷数的比值，称为质荷比，以 m/z 表示。

三、基峰

谱图中最强的峰称为基峰。如乙醇的质谱图，横座标表

示离子的质荷比 m/z ，纵座标为离子的相对丰度。相对丰度是以基峰峰高作为100%，图1-5中 m/z 31的离子即为基峰。

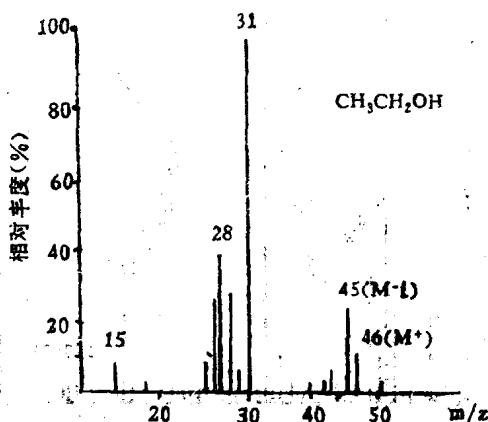


图1-5 乙醇质谱图

四、相对丰度（又称相对强度）

相对丰度的表示方法有二种：

1. 相对于基峰的丰度：最常用的是以谱图中最强的峰即基峰作为100%，其它峰按基峰来归一化。即质谱图中，某一峰的离子流强度与基峰离子流强度之比，取基峰离子流强度为100。

2. $\% \Sigma_{40}$ ，以 $\% \Sigma_{40}$ 来表示，如 $\% \Sigma_{40}$ 是指从 m/z 40 开始到分子离子峰之间所有离子的离子流强度总和作为100%，其它峰以此来归一化，如图1-6所示。