

〔美〕 F.W. 麦克拉弗蒂 著

质谱解析

第三版

化学工业出版社

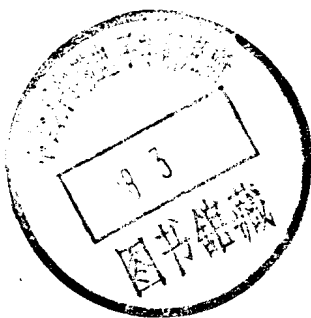
54.5158
246

质 谱 解 析

第 三 版

〔美〕 F. W. 麦克拉弗蒂 著

王光辉 姜龙飞 汪聪慧 译



化 学 工 业 出 版 社

8810124

内 容 提 要

本书由浅入深地介绍如何运用质谱分析数据来推断有机化合物的分子结构。为了使读者便于掌握质谱图的解析方法,作者应用自由基定域的概念。总结了离子内部电子转移的规律,把质谱中繁杂的有机化合物单分子反应归纳为若干反应类型,并用它去解释常见的有机化合物质谱图。

本书是质谱工作者的重要参考书,也可供从事分析化学、有机化学、生物化学、药物、临床医学、环保、食品、石油、化工、地质等工作的广大科技人员参考,或作为高等院校有关专业的教学参考书。

Dt04/2/16

F. W. McLafferty

INTERPRETATION OF MASS SPECTRA

Third Edition

University Science Books Mill Valley, California 1980

质 谱 解 析

第 三 版

王光辉 姜龙飞 汪聪慧 译

责任编辑:任惠敏

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京市华昌印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张11字数301千字印数1—(2,870

1987年10月北京第1版1987年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3932定价2.75元

4S10183

第三版前言

自第二版以来,关于有机质谱的文献已增长一倍以上,对于解析技巧的需要则更为迫切。目前世界范围的仪器销售量估计每年为一千台左右。这些仪器所产生的未知质谱数量,按1960年的水平是难以想象的。现在带计算机的色谱/质谱仪是各实验室在分析复杂混合物时首先采用的工具。它们每天要输出100~1000张谱图。液相色谱/质谱仪和质谱/质谱仪的出现,使得未知质谱数量的增长速度进一步大幅度地提高。依靠自动化的计算机检索和谱图解析方法,虽然大大缩短鉴定未知物所需的时间(第10章),但是这仍然是只能帮助而不能取代一个熟练的谱图解析者。我以本书为教材已授课50次,听课的学生和实验化学家2000人。他们的兴趣和热情,对于本书的编写是一个巨大的鼓舞,书中许多章节都是根据他们的建议以及该领域的迅速发展而修改的。

在第三版中,编排上的主要变动是把基础教材和高等教材分开。在最近的六年中,我所讲的课程主要分为这两种类型。在其它大学任教的几位同行也认为,把基础教材分出来,有助于初学者。本书的前六章是基础教材,约占全书的三分之一;其余部分可供初学者深入阅读或作为高等课程的教材,它们对于解析实际的未知质谱也是有用的参考材料。第八章离子碎裂的详细机理,是本书新增加的部分。在这一章中,扩充了原第四章讲的高等教材,以反映正在迅速发展的、有关碎裂反应的知识。在第八章中,作者把这种碎裂反应与已知的物理有机化学原理相互联系,并以更易于总结和运用的方式加以分类。关于未知质谱图的计算机鉴别一章,篇幅较少,只着重指出这种方法日益增长的重要性。不久的将来,这种数据分析方法将成为现代质谱仪计算机的一种实时功能。这种在质谱图解析方面的革命将要求对本书再作修改。

最后，我要强调，我仍然相信，学习解析未知质谱图的最重要的方法，实际上就是练习谱图解析。本版已将许多用处不大的未知物谱删掉，补充了一些新的未知物谱，但许多旧的、有用的未知物谱仍被保留下来了。按照我的看法，这些未知物谱仍然是本书最好的教材。学生应在每次听完30~60分钟讲课或自学后，试看一、两张未知物谱。在与第十一章中答案核对之前，必须认真地尝试解析未知物谱，在谱图上写下算出的元素组成，可能的结构以及证明为合理的碎裂机理，供以后与本书的推理方法相比较。解析未知物谱是饶有兴趣的工作。在执教十五年之后，一般学生对于谱图解析的热情仍使我感到惊讶。

在此，我要感谢Willi Richter博士提供的一条毛泽东语录，它说明了本书出版的必要性。

“我们应该组织群众。”

F. W. 麦克拉弗蒂
1980.9于纽约州伊萨卡

致 谢

本书得以问世承蒙许多人的协助。书中的材料是在教学过程中积累起来的。帮助拟订教材和教学的有：J. W. Amy博士，R. D. Board 博士，E. Bonelli 博士，A. L. Burlingame 博士，M. M. Bursey 博士，D. C. DeJongh 博士，R. B. Fairweather 博士，J. N. Gerber博士，M. L. Gross博士，I. Howe 博士，K. L. Rinehart博士，J. W. Serum博士，S. Stallberg-Stenhagen博士，E. Stenhagen 博士，G. E. Vanlear 博士和 W. E. Baitinger 先生。认真阅读手稿并提出问题的有以下的博士后人员和 学生：M. A. Baldwin, M. P. Barbalas, P. F. Bente, III, R. D. Board, E. M. Chait, L. B. Dus old, W. F. Had don, H. Hauer, K. S. Kwok, J. G. LawLess, S. P. Levine, K. Lev sen, E. R. Lory, D. J. Mc Adoo, D. C. Mc Gilve ry, I. K. Mun, G. M. Pesyna, R. M. Pristein, M. Senn, J. W. Serum, J. W. Shannon, P. J. Todd, R. Venkataraghaven, T. Wachs, C. G. Warner 和 P. C. Wszolck。G. M. Pesyna博士，S. L. McLafferty博士和 I. K. Mun 博士绘制了棒图。L. Mac Caskill 和 J. Scribe绘制了其他图。大部分手稿由 L. M. Lawrence 和 C. B. Cook 打字。H. M. Rosenstock 博士曾检查电离能和出峰能量值，N. Turro 教 授仔 细校过手稿。本书的大部分是作者在休假期于英国剑桥大学和法国爱科尔工学院编写的。作者深切地感谢 D. H. Willian 博士，R. D. Bowen博士，R. Raphael 博士，J. M. Thomas 博士，P. Knewstubb 博士，M. Fetizon博士，P. J. Arpino博士，P. Longevialle博士，H. E. Audier博士，A. Milliet 博士，G. Guiochon博士和他们同事的热情好客以及剑桥邱吉尔学院对外国同行的深情厚谊。

术语和缩写式

•	游离基阳离子, 奇电子离子 (例如 CH_3^+)。
$\searrow$ (全箭头)	电子对转移。
$\curvearrowright$ (鱼钩)	单个电子转移。
[]	括号中离子的相对丰度。
α 断裂	$\text{R}-\overset{\cdot+}{\text{C}}-\text{y}$; 与奇电子原子邻接原子的键断裂 (不是它们间的键断裂)。
A	出峰能量; 以前称出峰电位。
“ A ”元素	只有一种同位素的元素 (氢也归入“ A ”元素)。
“ $A+1$ ”元素	指一种元素, 它具有比最高丰度同位素高1amu的同位素, 但又不属于“ $A+2$ ”元素。
“ $A+2$ ”元素	指一种元素, 它具有比最高丰度同位素高2amu的同位素。
A 峰	指一个峰, 其元素组成只含有最高丰度的同位素。
($A+1$) 峰	比A峰高一个质量单位的峰。
基峰	谱图中表现为最高丰度离子的峰。
CA	碰撞活化。
CI	化学电离。
环化, rc	能生成环状产物 (离子或中性物) 的反应。
道尔顿	一个原子质量单位 ($^{12}\text{C}=12$ 道尔顿)
子离子	离子碎裂反应产生的离子。
置换, rd	指一种反应, 它经环化在一个碳 (或其他) 原子上形成一个新键, 同时失去与该碳原子相连的其他基团。
消除, re	指一种反应, 它经环化在离子的两部分之间形

$E_0(M^+ \rightarrow D^+)$	成一个新键同时失去连接这两部分的实际基团。
$E_s(M^+ \rightarrow D^+)$	发生反应 $M^+ \rightarrow D^{++}$ 的临界能, 亦称活化能, E_a 。半数的 M^+ 离子在离开离子源之前分解成 D^+ 所需要的离子内能。
EE ⁺ , 偶电子离子	外壳层电子全部成对的离子; 是一种“闭壳层”离子。
EI	电子电离。
eV	电子伏特 = $96.487 \text{ kJ/mol} = 23.06 \text{ kcal/mol}$ 。
FI	场电离。
GC/MS	气相色谱和质谱联用仪。
I	电离能; 以前称电离电位。
i	指反应是诱导引发的, 即电子被电荷中心吸引而发生反应。
同质异组成 (isobaric)	具有相同的整数质量但具有不同的元素组成。
同位素峰	指一个峰, 其元素组成中含有一个非最高天然丰度的同位素。
$k(E)$	描述一个离子分解反应中速率常数 (k) 随离子内能 (E) 改变的函数。
LC/MS	液相色谱与质谱联用仪。
m/z	以电荷数 (通常为 1) 除离子的质量; 也曾用 m/e 表示。
m^* , 亚稳峰	离子在质谱仪的无场漂移区中分解而构成的峰。
mmu, 毫质量单位	0.001 原子质量单位。
M^+ , 分子离子	被电离了的分子; “分子离子峰”是指只含最高天然丰度同位素的分子被电离后构成的峰。
MI谱	亚稳离子谱。
MS/MS	串联质量分析器, 用于分离和鉴定离子, 例以

n -电子	复杂混合物组分的离子。
非同位素峰	未成键电子。
OE' 奇电子离子	一个峰, 其元素组成只含最高天然丰度的同位素。
Pa	外壳层有未成对电子的离子, 即游离基离子。
母离子, 前体离子	帕斯卡 ($1\text{Pa}=0.0075\text{torr}$)
$P(E)$	在任一反应中发生分解的离子。
r , 重排	描述含有特定内能值离子的几率分布函数。
$r + db$	指一个反应, 其离子或中性产物中的原子排列与前体离子不同。
rc, rd, re, rH	环加双键数。
相对丰度	分别表示环化、置换、消除和氢转移的重排。
σ 电子电离反应	谱图中相对于基峰 (也可以标明相对于 Σ_{ions}) 的离子丰度 (峰高)。
Σ_{ions}	一个简单断裂反应, 可以认为是 σ 键先被电离后再断裂的反应。
Σ_{40}	谱图中所有离子丰度的总和。
简单断裂	谱图中质量数高于 40 (包括 40 在内) 的所有离子丰度的总和。
z	仅涉及一个键断裂的离子分解反应。
	一个离子的电荷数 (通常“ e ”也用来表示这个意义)。

目 录

第三版前言

致谢

术语和缩写式

第一章 导论	1
1-1 质谱图的外貌	1
1-2 质谱的获得	4
1-3 离子的质量分析	6
1-4 离子丰度的测量	8
1-5 进样系统	9
1-6 分子结构信息	10
1-7 标准的谱图解析步骤	11
第二章 元素组成	15
2-1 稳定同位素：根据天然丰度分类	15
2-2 “A + 2”元素：氧、硅、硫、氯和溴	17
2-3 “A + 1”元素：碳和氮	20
2-4 “A”元素：氢、氟、磷和碘	24
2-5 环加双键值	26
2-6 练习	27
2-7 对丰度贡献的干扰	30
2-8 元素组成的推导	33
第三章 分子离子	35
3-1 作为分子离子的必要条件	35
3-2 奇电子离子	36
3-3 氮规则	36
3-4 峰的相对重要性	37
3-5 合理的中性丢失	38
3-6 分子离子丰度与结构的关系	41

第四章 离子碎裂的基本机理	51
4-1 离子的单分子分解	51
4-2 影响离子丰度的基本因素	52
4-3 游离基或电荷中心引发的反应	53
4-4 反应的分类	54
4-5 σ 键的断裂	56
4-6 游离基中心引发的反应 (α 断裂)	57
4-7 电荷中心引发的反应 (诱导断裂, i)	64
4-8 环状结构的分解	68
4-9 游离基中心引发的重排	72
4-10 电荷中心引发的重排	80
4-11 反应机理类型的总结	83
第五章 分子结构的推测	85
5-1 谱图的概貌	85
5-2 低质量离子系列	89
5-3 小的中性丢失	96
5-4 特征离子	97
5-5 最可能结构的确定	99
第六章 辅助技术	102
6-1 可供选择的电离方法	102
6-2 低挥发性样品	104
6-3 准确质量测量 (高分辨)	106
6-4 碰撞活化和亚稳离子谱	107
6-5 混合物分析	111
6-6 位移技术	112
6-7 化学衍生	114
第七章 单分子离子分解反应理论	116
7-1 能量沉积和速率函数, $P(E)$ 和 $k(E)$	116
7-2 热力学效应与动力学效应	118
7-3 准平衡理论	119
7-4 $P(E)$ 函数的推导	121
7-5 $k(E)$ 函数的计算	124
7-6 热化学关系	127

7-7 实例	128
第八章 离子碎裂的详细机理	132
8-1 离子的单分子分解	132
8-2 影响离子丰度的基本因素	133
8-3 游离基或电荷中心引发的反应	143
8-4 反应分类	148
8-5 σ 键断裂	150
8-6 游离基中心引发的反应 (无重排的单键断裂)	152
8-7 电荷中心引发的反应 (无重排的单键断裂)	155
8-8 环状结构的分解 (两个和三个键断裂)	160
8-9 氢重排	170
8-10 其他重排	184
第九章 常见各类化合物的质谱	193
9-1 烃类	194
9-2 醇类	205
9-3 醛类和酮类	211
9-4 酯类	217
9-5 酸和酐类	223
9-6 醚类	226
9-7 硫醇和硫醚类	232
9-8 胺类	235
9-9 酰胺类	240
9-10 腈类	243
9-11 脂肪卤化物	244
9-12 其他类型的化合物	246
第十章 未知物质谱图的计算机鉴别	249
10-1 检索: 概率法匹配系统	249
10-2 解析: 自训练解析和检索系统	252
10-3 PBM和STIRS的应用	254
第十一章 未知物谱解答	255
文献	284
附录一	294
表 A-1 核质量和同位素丰度表	294

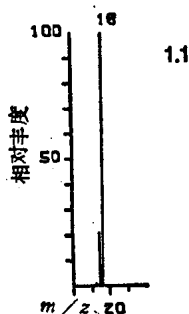
表 A-2	由氯、溴、硅、硫组合的天然丰度	295
表 A-3	电离能和质子亲合能	297
表 A-4	分子离子丰度与化合物类型的关系	299
表 A-5	常见中性碎片	301
表 A-6	常见碎片离子 (偶电子为主)	305
表 A-7	常见奇电子碎片离子	308
表 A-8	分子离子的常见元素组成	310
附录二		315
标准解析程序		315
反应机理的类型总结		315
索引		318

第一章 导 论

1-1 质谱图的外貌

与其他类型谱图比较,学习如何由质谱图识别一个简单分子要容易得多。质谱图直接给出分子及其碎片的质量,因此化学家不需要学习任何新的知识。这种方法与解数学难题相似。读者试看一张质谱图,自会明了。

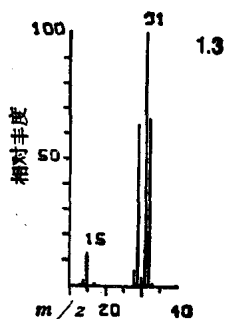
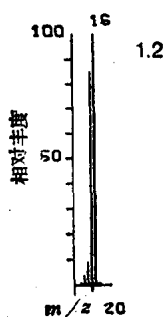
在一张质谱棒图(如未知物谱1.1)上,横坐标是质量(实际上是离子的质荷比 m/z),纵坐标是相对丰度。假若读者需要提示,则请记住氢和氧原子量分别为1和16。对照第十一章上的未知物谱解答,检验你的答案。



现在试看另一张简单质谱图(未知物谱1.2)。若你所确定的结构的分子量和碎片质量与图谱上的相符,则你的结构是正确的(在查对答案前应设法解释每一张未知物谱,因为这是本书所讲授内容的重要组成部分)。

未知物谱1.3含有碳、氢和氧原子。显然,在一个分子量为32的分子中这些原子的组合方式是有限的。把各种可能的分子结构与谱图中的主要峰进行比较。

未知物谱1.1、1.2和1.3列出的数据包含了弱峰,这些峰对于推导同位素组成尤为重要(第二章)。质谱计的动态范围远大于所给出的三个数量级,这意味着远小于0.1%的离子丰度的测定值也有较好的重复性。书中所列的未知物质谱数据,其相对误差取 $\pm 10\%$,绝对误差取 ± 0.2 (两者中取大者)。对于现代仪器,只要



未知物谱 1.1

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
1	<0.1	17	21
16	1.0	18	100

未知物谱 1.2

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
1	3.1	15	85
12	1.0	16	100
13	3.9	17	1.1
14	9.2		

未知物谱 1.3

m/z	相对丰度	m/z	相对丰度
12	0.3	28	6.3
13	0.7	29	64
14	2.4	30	3.8
15	13	31	100
15.5	0.2	32	66
16	0.2	33	1.0
17	1.0		

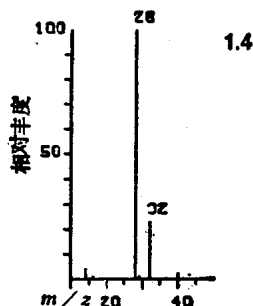
4210128

用相当少量的样品和很短的测量时间就能达到这样的重复性。

由这些化合物测得的谱图包含了由仪器本底产生的附加峰（未列出）。这是由仪器器壁解吸的物质或从不同来源漏入的物质所造成的。为避免混淆，在样品送入仪器前通常要扫描一张本底质谱图。未知物谱1.4就是这样一张本底谱。读者能鉴别其中任何物质吗？（目前先不考虑相对丰度仅为百分之几的异常峰，它们的重要意义将在以后讨论）

未知物谱 1.4

m/z	相对丰度
14	4.0
16	0.8
17	1.0
18	5.0
20	0.3
28	100
29	0.8
32	23
34	0.1
40	2.0
44	0.10



未知物谱1.5是其中一个纯组分的质谱，你能识别它吗？

未知物谱 1.5

m/z	相对丰度
12	8.7
16	9.6
22	1.9
28	9.8
29	0.1
44	100
45	1.2
46	0.4

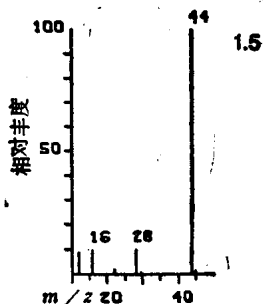


图1-A是火星大气层实测质谱图(已扣除了CO和CO₂的谱峰)。谱图来自美国国家航空和航宇局“海盗”任务。

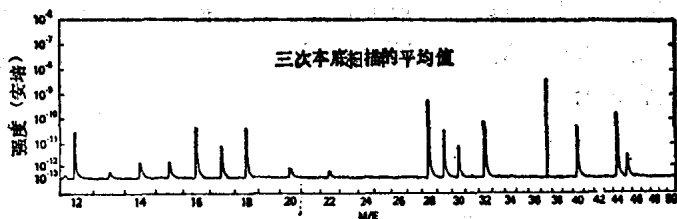


图 1-A 火星大气层气体质谱(对数强度标尺)

1-2 质谱的获得

本书对于质谱学的许多重要领域几乎未予叙述,这是不得已的。有关质谱学的方法、技术和仪器的详尽介绍可在许多专著中找到(参阅文献目录)。质谱学的参考文献汇编也能从化学文摘和联合王国化学情报中心获得。

正如用于化学分析的许多反应一样,质谱计的基本目的是把样品转化为代表原始分子的可测产物。形成的产物——气体正离子,也是颇不寻常的,它们的质量和相对丰度示于质谱图中(分子的负离子碎片,由于特征性差和灵敏度低,通常没有什么用处)。这些离子是在离子源中形成的。图1-B是离子源的示意图。离子源中的本底压力(无样品蒸汽压)约为 10^{-5} Pa (7.5×10^{-8} torr)或 10^{-10} atm。

电子电离(EI) 在这个方法中用以产生离子的“反应物”是能量约为70eV的电子束。它们由炽热灯丝发射,经过电离室飞向对面的阳极。被汽化的样品分子流在约 10^{-2} Pa压力下进入离子源,与电子束相互作用,形成包括正离子在内的各种产物。正离子由一个小的排斥(或拉出)电位推出离子源,而后被加速送入质量分析器。大部分样品分子和电子电离产物(约99.999%)被离子源的真