

部編大學用書

實用質譜分析

國立編譯館主編

林隆清編著

國立編譯館出版

正中書局印行

部 編 大 學 用 書

實 用 質 譜 分 析

Practical Mass Spectrometry

國 立 編 譯 館 主 編

林 隆 清 編 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

國 立 編 譯 館 出 版
正 中 書 局 印 行



版權所有

翻印必究

中華民國六十七年八月臺初版

部編
大學用書 實用質譜分析

全一冊 基本定價 三元

(外埠酌加運費滙費)

主編者	國立	編譯	館
編著者	林	隆	清
出版者	國立	編譯	館
發行人	發	元	譽
發行印刷	正	中	書局

新聞局出版事業登記證 局版臺業字第(一)九九號(7470)僑
分類號碼：340.35 (1000)

正 中 書 局

CHENG CHUNG BOOK COMPANY

地址：臺灣臺北市衡陽路二十號

Address: 20 Heng Yang Road Taipei, Taiwan, Republic of China

經理室電話：3821145 編輯部電話：3821147

業務部電話：3821153 門市部電話：3822214

郵政劃撥：九九一四號

海 外 總 經 銷

OVERSEAS AGENCIES

香港總經銷：集成圖書公司

總辦事處：香港九龍油蔴地北海街七號

電話：3—886172—4

日本總經銷：海風書店

地址：東京都千代田區神田神保町一丁目五六番地

電話：291—4345

東海書店

地址：京都市左京區田中門前町九八番地

電話：791—6592

泰國總經銷：集成圖書公司

地址：泰國曼谷耀華力路233號

美國總經銷：華強圖書公司

Address: 41 Division St., New York, N.Y. 10002 U.S.A.

歐洲總經銷：英華圖書公司

Address: 14 Gerrard Street London W.L. England

加拿大總經銷：嘉華圖書公司

Address: China Court, Suite 212, 208 Spadina Avenue, Toronto,

Ontario, CANADA M5T 2C2

序

自一八九八年證實陽離子射線，可經電場及磁場之作用而發生偏折後，於一九一二年英國物理學家湯姆森（J. J. Thomson）更利用簡單的磁偏轉儀而發現可分離出 ^{20}Ne 及 ^{22}Ne 的穩定同位素，自此乃建立質譜分析的觀念。此種簡單的物理分析法，在化學上的影響至為深遠，而近年來對於儀器技術上的神速進步，加之以電子技術的發達，使得離子質量的量度可準確至百萬分之一，因此促進了質譜分析在化學、生物化學、石油化學研究上的廣泛應用。

新型的質譜儀雖在構造上極其複雜，須要有相當專門的知識才能透徹了解，然則它的實用價值卻至為直接而明顯。質譜儀不僅可用於複雜有機化合物組成，構造及分子量的測定，在化學反應機構的研究上可用於穩定同位素的追蹤。而對於化學鍵的物性也可以作進一步的了解，甚至近年來，也以其作為原子束及分子束的偵測器。因此凡研習與化學有關之科學者，對於質譜的了解及分析應用的需要也日見迫切。

林隆清教授專攻有機化學，在台灣大學化學系執教二十餘年，教學經驗豐富，深受學生之愛戴。並主持質譜實驗室，平素刻意鑽研質譜，並講授質譜在有機化學上的應用。有鑑於質譜之重要乃成此書，並央渭川為序，渭川實與有榮焉。本書為林教授就其教學研究心得編著而成，初學者從第一章概要中即可對質譜有明確的體認，從第二、三章可獲得以質譜法決定有機化合物構造的基本原理，由第四、五章可增進對有機化合物質譜的解析能力，而第六章的實例則對應用化學者有特殊的貢獻。又因本書採解說與習題並進的方式，故可作為教學之用，而作為研究質譜者自行研修之參考亦善。深信本書的刊行將有助於國內學者對質譜的認識，並以臻我國化學研究至更深之境。

國立台灣大學理學院

院長 林渭川 謹識

前 言

近年來在化學分析方面，已有革命性的發展。就有機化學而言，各種光譜分析法（MS、NMR、IR）代替了試管、試藥、燒瓶、坩鍋等物，且僅需極微之量，便可於甚短時間內得出正確的分析結果。

MS、NMR和IR乃有機分析上不可缺之三大利器。質譜分析是利用電子撞擊的一種化學反應，有別於IR、NMR之分析；又可用於決定分子量、分子式、及整個分子的結構。尤於烷類的鑑別方面，MS較IR、NMR容易得多。

質譜儀一向用於精確原子量的測定和同位素的研究等，現在則可廣泛地應用於各方面，如：月球岩石，海水，空氣污染等的成分測定，油礦的探測，天然物和生物代謝物的微量分析，以及一般有機化合物的結構決定。

本書的底稿係根據本人在國外所得及在國內教授有機光譜之講稿，並綜合有關學術書刊所編輯成。本書着重於闡明質譜與結構間之關係，由淺而深圖解說明，並附有習題及題解。為便利讀者瞭解，本書儘量以結構上之特徵來分類討論。

蒙 行政院國家科學委員會贊助購置質譜儀，於本書內容上助益甚鉅，特此致謝。又本書蒙佐藤弘博士、王青柏碩士和劉哲一、王長怡、王銘玉、呂鐸銀、梅長鎬、劉台卿、林昌期諸位同學的熱心協助，謹致謝忱。本書疏誤之處，尚祈各方不吝賜正。

1977 年3月

林 隆 清
於台大化學研究中心

實用質譜分析

林 隆 清 撰 民 國 67 年 臺 北 市
正 中 書 局 印 行

〔 5 〕 215面 21公分

部編大學用書

I. 林隆清撰

342.5
8743

目 次

第一章 概要

1-1	質譜 (mass spectrum) 基峯 (base peak)	3
1-2	分子離子 (molecular ion) 斷裂 (fragmentation)	3
1-3	辨 析 (resolution)	5
1-4	靈敏度與解析力	7
1-5	質量分析之原理	9
1-6	底 峯 (background peaks)	11
1-7	質量/電荷比 (m/e) 值之算法	11
1-8	質譜原圖與其簡化圖表	13
1-9	試料之準備與處理	15
1-10	峯之種類及其記號	17
1-11	測定條件報告格式 (簡介)	17

第二章 有機質譜上常見數字之解析

2-1	常見之質量/電荷比 (m/e) 值	21
2-2	常失落之中性碎片值	23
2-3	低質量數值	25

第三章 有機化合物之結構決定

3-1	元素分析與同位素峯 (i-peak)	31
3-2	決定分子量的方法	35
3-3	分子式之決定	41
3-4	準穩定離子與 m^+ 峯	45
3-5	由準穩定離子峯 (m^+ 峯) 求 m_1 峯, m_2 峯的兩個方法	49

第四章 有機化合物斷裂之因素及方式

4-1	有機化合物斷裂方式概論	53
4-2	由於形成穩定碎片離子而引起之斷裂	55
4-2.1	α -斷裂	57
4-2.2	史蒂文生 (Stevenson's) 定律	57
4-2.3	C-異原子鍵之斷裂	59
4-3	由於經過穩定的環狀過渡狀態降低能量而引起之斷裂	61
4-3.1	McLafferty 重組 (六環過渡狀態)	61

4-3.2	四環過渡狀態.....	65
4-3.3	鄰一二取代基芳香族系 (o-disubstituted aromatic system))之重組.....	67
4-3.4	Retro-Diels-Alder process	67
4-3.5	雙重組 (double rearrangement)	69
4-4	由於脫離穩定的中性分子引起之斷裂.....	70

第五章 各結構單位之斷裂方式

5-1	一些簡單化合物之質譜概要.....	75
5-2	各類有機化合物之質譜.....	79
5-2.1	飽和碳氫化合物 (saturated hydrocarbons)	79
5-2.2	烯類 (olefins)	81
5-2.3	脂環族化合物 (alicyclic compounds)	83
5-2.4	芳香族碳氫化合物 (aromatic hydrocarbons)	85
5-2.5	醇類 (alcohols)	87
5-2.6	苯甲醇類 (benzyl alcohols)	89
5-2.7	酚類 (phenols)	91
5-2.8	醚類 (ethers)	91
	(一)脂肪族醚類 (aliphatic ethers)	91
	(二)芳香族醚類 (aromatic ethers)	91
5-2.9	酮類 (ketones)	93
	(一)脂肪族酮類 (aliphatic ketones)	93
	(二)環狀酮 (cyclic ketones)	95
	(三)不飽和酮 (unsaturated ketones)	97
	(四)芳香酮 (aromatic ketones)	97
5-2.10	醛類 (aldehydes)	99
	(一)脂肪族醛類 (aliphatic aldehydes)	99
	(二)芳香族醛類 (aromatic aldehydes)	101
5-2.11	羧酸 (carboxylic acids)	101
	(一)脂肪族酸類 (aliphatic acids)	101
	(二)芳香族酸類 (aromatic acids)	101
5-2.12	羧酸酯類 (carboxylic esters)	103
	(一)脂肪族酯類 (aliphatic esters)	103
	(二)苯甲酸及苯酸的酯類 (benzyl and phenyl esters)	105
	(三)芳香族酸的酯類 (esters of aromatic acids)	105
	(四)內酯 (lactones)	107
5-2.13	胺類 (amines)	107
	(一)脂肪族胺類 (aliphatic amines)	110
	(二)胺基酸酯類 (amino acid esters)	111

(三)環胺類 (cyclic amines)	111
四芳香族胺類 (aromatic amines)	113
5-2.14 烷基醯胺類 (aliphatic amides)	113
5-2.15 脂肪族腈類化合物 (aliphatic nitriles)	115
5-2.16 硝基化合物 (nitro compounds)	117
(一)脂肪族硝基化合物 (aliphatic nitro compounds)	117
(二)芳香族硝基化合物 (aromatic nitro compounds)	117
5-2.17 脂肪族亞硝酸鹽 (aliphatic nitrites)	119
5-2.18 脂肪族硝酸鹽 (aliphatic nitrates)	119
5-2.19 胺基酸之酯類 (amino acid esters)	119
5-2.20 含硫化合物 (sulfur compounds)	121
(一)脂肪族硫醇類 (aliphatic mercaptans)	121
(二)脂肪族硫化物 (aliphatic sulfides)	121
(三)脂肪族二硫化物 (aliphatic disulfides)	123
5-2.21 鹵化物 (halogen compounds)	123
(一)脂肪族氯化物 (aliphatic chlorides)	125
(二)脂肪族碘化物 (aliphatic iodides)	125
(三)脂肪族溴化物 (aliphatic bromides)	127
(四)脂肪族氟化物 (aliphatic fluorides)	127
(五)芳香族鹵化物 (aromatic halides)	127
5-2.22 雜環芳香族化合物 (heteroaromatic compounds)	127

第六章 實例與練習

6-1 經由質譜推定分子結構之要領	131
6-2 實例	132
6-3 練習	136
6-4 各種化合物質譜與主要斷裂方式	144

第七章 質譜學之展望

7-1 氣相色層分離—質譜儀 (GC/MS)	179
7-2 四極質譜儀 (Quadrupole Mass)・扇形磁場質譜儀 (Sector Type Mass)	181
7-3 氣相色層分離—質譜儀 (GC/MS) 之應用	183
7-4 化學離子化質譜學 (Chemical Ionization Mass Spectrometry)	187
7-5 氣相色層分離/化學離子化/電子衝擊式/質譜儀/電子計算機 (GC/C I / EI / MS / Computer)	193

附 錄

I. 元素組成	197
II. D.B.E. 之計算法	198

4 實用質譜分析

Ⅲ. 常見之 m/e 值及其所代表之碎片離子.....	199
Ⅳ. 常失落之中性碎片.....	205
V. P.F.K.之各碎片離子及其 m/e 值.....	206
Ⅵ. 常見之管柱液相流出背景	208

重要參考書

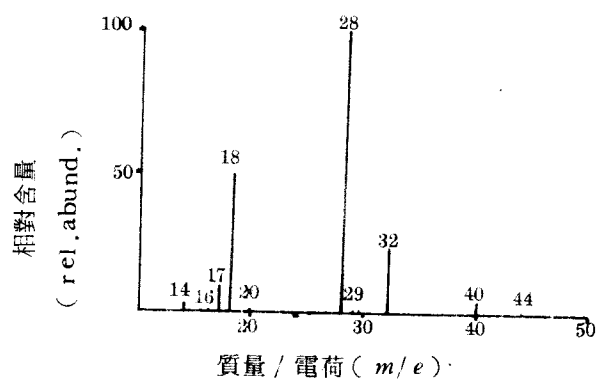
總索引

1. 科學名詞索引(scientific name index).....	214
2. 化合物名詞索引(compound name index).....	216

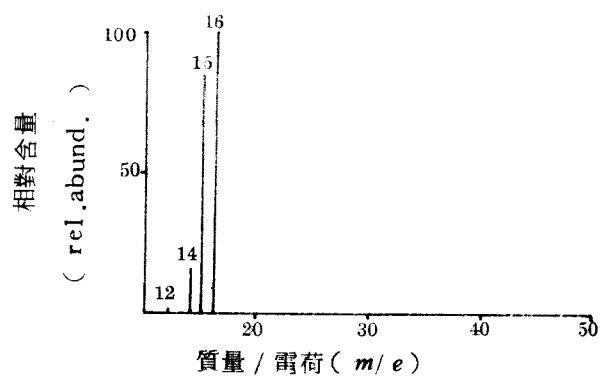
第一章 概 要

1—1.質譜 (mass spectrum) 基峯 (base peak)	3
1—2.分子離子 (molecular ion) 斷裂 (fragmentation)	3
1—3.辨 析 (resolution)	5
1—4.靈敏度與解析力	7
1—5.質量分析之原理	9
1—6.底峯 (background peaks)	11
1—7.質量／電荷比 (m/e) 值之算法	11
1—8.質譜原圖與其簡化圖表	13
1—9.試料之準備與處理	15
1—10.峯之種類及其記號	17
1—11.測定條件報告格式 (簡介)	17

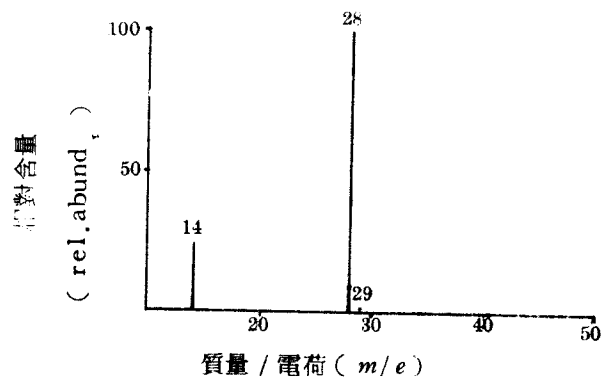
圖【1-1】



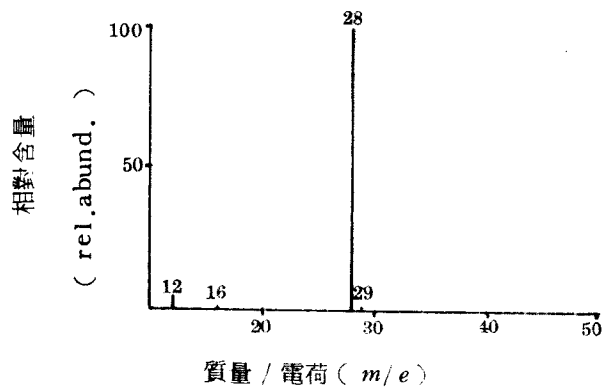
圖【1-2】



圖【1-3】



圖【1-4】



讀者在看下面說明以前，不妨先推定左頁各圖係何物之質譜。

1-1. 質譜 (mass spectrum) 基峯 (base peak)

質譜中，橫軸所指的是質量（嚴格說，應為 m/e 值，即質量與電荷的比值。每一離子具有特定的質量／電荷值，因大多數離子的電荷數 $e = 1$ ，故 m/e 即為離子質量）。縱軸所指的是相對含量 (relative abundance)，亦稱為相對強度 (relative intensity)。質譜圖中最高峯之高度常當做 100 計算，此峯稱為基峯 (base peak)。吾人可由各峯之 m/e 值及高度推定左頁各質譜係屬何物。

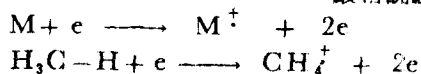
圖【1-1】：空氣

我們知道空氣中 N_2 (28) 含量最多，其與 O_2 (32) 含量之比約為 4 : 1。另外還有 H_2O (18)， Ar (40)， CO_2 (44)。那麼 14, 16, 17 代表什麼呢？這裏，我們先要瞭解下面的敘述。

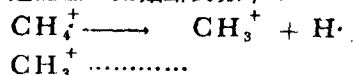
1-2. 分子離子 (molecular ion) 斷裂 (fragmentation)

圖【1-2】： CH_4

CH_4 乃有機化合物中最簡單者，其分子量為 16。質譜中所得之峯都是離子峯（如圖【1-2】中，16 實為 CH_4^+ ，圖【1-1】中，28 為 N_2^+ ，32 為 O_2^+ ……）；蓋分子受電子撞擊而失去一個電子，就變成分子離子 (molecular ion，嚴格說應為 molecular radical ion)。

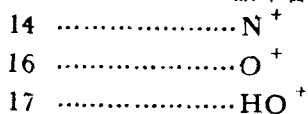


現在 CH_4^+ 已有過剩之能量，開始斷裂如下：



這些斷裂的過程，稱為 fragmentation。15, 14, 12 便是斷片離子峯 (fragment ion peak)。

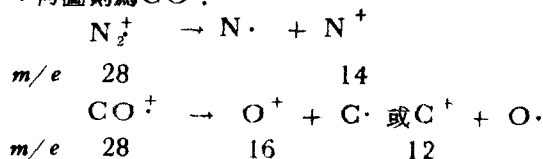
由此我們可知道圖【1-1】中，14, 16, 17 諸峯各代表什麼意義了。



圖【1-3】： N_2

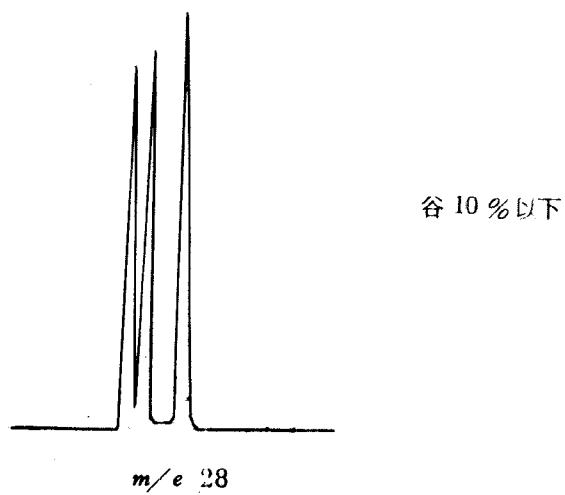
圖【1-4】： CO

設有二圖，其一為 N_2 ，另一為 CO ，吾人可由 N_2 ， CO 的斷裂 (fragmentation) 辨別出何圖係 N_2 ，何圖則為 CO ：



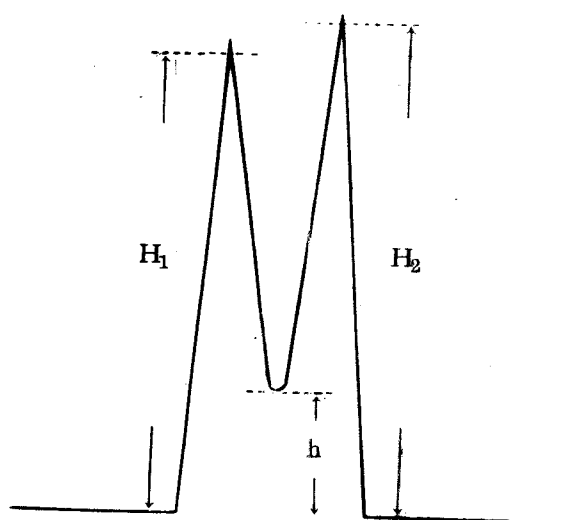
4 實用質譜分析

圖【1-5】



試料：CO，N₂，C₂H₄ 混合物

圖【1-6】



谷 (valley) 之定義 = $\frac{h}{\frac{H_1 + H_2}{2}} \times 100 (\%)$

1-3. 辨析 (resolution)

若吾人欲明瞭一質譜儀能否辨別一混合物內所含之具有分子量近似 (如整數部份同, 小數部份不同) 的不同化合物, 可由下面二項資料得知。

- (1) 按定義 $R = \frac{M}{\Delta M}$ 求出該質譜儀至少應具的辨析能力。

R 表示辨析能力 (resolving power)。

M 表示化合物之整數分子量。

ΔM 表示精確分子量之最少差, 一般以 0.01 代入。

- (2) 由儀器本身求出其所具有的辨析能力 $R \doteq \frac{r}{2S}$

r = 分析管 (analyzer tube) 之半徑 (cm)

S = 離子出口狹縫 (slit) 之最小寬度 (cm)。讓我們舉個例說明:

設有一含 CO 、 N_2 和 C_2H_4 之混合物, 而欲知一質譜儀能否予以辨別。

- (1) 我們已知 CO 、 N_2 、 C_2H_4 之整數分子量 (M) 皆為 28, 至於它們的精確分子量應為: (以 C 之原子量 12.000000 為準, 則 $^{16}\text{O} = 15.99491$, $^1\text{H} = 1.00782$, $^{14}\text{N} = 14.00307$)

$$\begin{cases} \text{CO} = 27.99491 \\ \text{N}_2 = 28.00614 \\ \text{C}_2\text{H}_4 = 28.03128 \end{cases}$$

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{28}{0.01} = 2800$$

所以此儀器之辨析能力至少應有 2800 才可分辨 CO 、 N_2 、 C_2H_4 三者。

- (2) 假設此質譜儀係 $\text{C E C} - 21 - 110$ 型二重收斂質譜儀 (double focusing mass spectrometer), 其 $r = 64.5 \text{ cm}$, $S = 0.015 \text{ mm}$ 。

$$R \doteq \frac{r}{2S} = \frac{64.5 \times 10}{2 \times 0.015} = 21,500$$

本質譜儀具 21,500 之辨析能力由(1)知, 可將 CO 、 N_2 、 C_2H_4 辨別。

所以通常辨析能力在 10000 以下 (約 1000 至 5000) 者, 稱為低辨析力質譜儀 (low resolution mass spectrometer), 以能區別 1 質量單位 (mass unit) 之差 (分子量 1000 時)。辨析能力在 10000 以上者, 可用以辨析較高分子量 (分子量 1000 以上) 至 0.01 ~ 0.001 之程度, 稱為高辨析力質譜儀 (high resolution mass spectrometer) 左圖 [1-5] 即為 $\text{RMS} - 4$ 型質譜儀將 CO 、 N_2 、 C_2H_4 三者辨析的情形。鑑別情形的好壞, 常可以下一式察之:

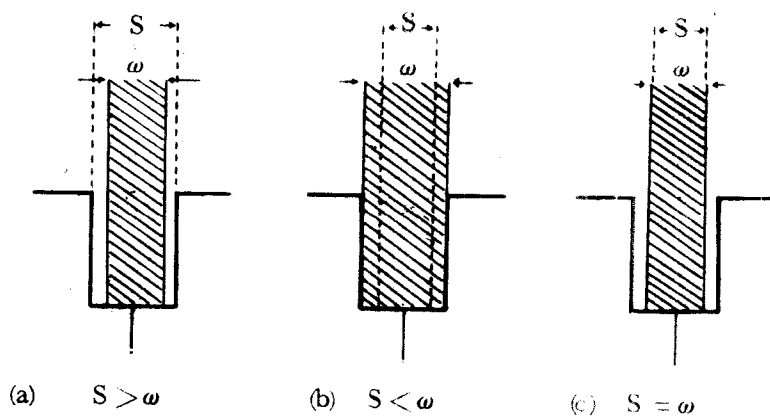
$$\frac{\text{一谷之高度 } h}{\text{該谷兩旁之峯高的平均值 } \frac{H_1 + H_2}{2}} \times 100\%$$

若在 10% 或以下, 才算佳。

【問題 1-1】 一具 2600 解析能力之質譜儀能否將下列各組混合物區別？

1. $\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots 42.015 \\ \text{C}_3\text{H}_6 & \dots\dots\dots 42.048 \end{cases}$ (精確分子量)
2. $\begin{cases} \text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+ & \dots\dots\dots 56.055 \\ \text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+ & \dots\dots\dots 56.033 \end{cases}$
3. $\begin{cases} \text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N} & \dots\dots\dots 249 \\ \text{C}_{18}\text{H}_{34} & \dots\dots\dots 250 \end{cases}$ (分子量之整數部分)
4. $\begin{cases} 2599 \\ 2600 \end{cases}$

【圖 1-7】



S = 狹縫寬度 (slit width)

ω = 離子束寬度 (ion beam width)

【解1-1】

1. $R = \frac{M}{\Delta M} \doteq \frac{42}{0.033} < 2600$ ，故可辨別此二者。
2. $R \doteq \frac{56}{0.022} < 2600$ ，亦可辨別。
3. 可以。一般而言，辨析能力達四位數字者，可區別具三位或三位以下有效數字之質量數。
4. 理論上以此質譜儀之最高辨析力 2600 來辨別似可，然實際上這時候的靈敏度 (sensitivity) 最差。因此需以更高辨析力之質譜儀為之。

1-4. 靈敏度與辨析力

一質譜儀之辨析力與其靈敏度 (sensitivity) 成反比。以狹縫寬度 (slit width) 和離子束寬度 (ion beam width) 大小之比較可說明其理：

左頁圖【1-7】：

圖(a) $S > \omega$ ，全部離子均能經過狹縫 (slit) 而被收集於極上，靈敏度大。但由 $R \doteq \frac{r}{2S}$ ，其中 r 為固定值，現 S 調整寬些， R 則變小，即辨析力差。

圖(b) $S < \omega$ ，和(a)之情形相反：狹縫 (slit) 寬度變小，僅有部分的離子可通過狹縫 (slit)，辨析力雖高些，靈敏度則較差。

圖(c) $S = \omega$ 為較理想之條件。