

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

第 13 章 质 谱

13.1 仪器设计	13.3
图 13.1 质谱仪的组成	13.3
13.1.1 样品引入系统	13.3
13.2 离子化方法	13.4
13.2.1 电子轰击电离	13.4
13.2.2 化学电离	13.4
13.2.3 其他离子化方法	13.4
13.3 质量分析器	13.5
13.3.1 磁折射质量分析器	13.5
13.3.2 扇形双聚焦质谱仪	13.5
13.3.3 四极杆质量分析器	13.6
图 13.2 四极杆滤质器	13.6
13.3.4 飞行时间质谱	13.6
13.3.5 离子阱质谱	13.7
13.3.6 其他质量分析器	13.7
13.3.7 分辨能力	13.7
13.4 检测器	13.7
13.4.1 电子倍增器	13.7
13.4.2 法拉第杯收集器	13.8
13.5 质谱与分子结构的关系	13.8
13.5.1 分子鉴定	13.8
13.5.2 天然同位素丰度	13.8
表 13.1 某些元素的同位素丰度及质量	13.9
13.5.3 精确质量差	13.9
13.5.4 环与双键数	13.10
13.5.5 一般规律	13.10
13.5.6 亚稳峰	13.10
13.6 质谱与结构	13.11
13.6.1 质谱解析的基本步骤	13.11
13.6.2 裂解的一般规律	13.11

13.6.3 低质量碎片离子的特征·····	13.11
13.6.4 由分子离子产生的低质量中性碎片的特征·····	13.12
表 13.2 压缩后的质谱表·····	13.12
13.7 二次离子质谱·····	13.25
13.8 同位素稀释质谱(IDMS)·····	13.25
13.9 混合物的定量分析·····	13.26
表 13.3 $C_1 \sim C_3$ 醇的质谱数据(相对强度)·····	13.27
13.10 GC-MS 及 LC-MS 联用技术·····	13.28
13.10.1 GC-MS·····	13.28
13.10.2 LC-MS·····	13.28
参考书目·····	13.29
参考文献·····	13.29

质谱是一种可以提供多种待分析材料结构信息的分析技术,它可以定性或定量地提供无机及有机材料的原子及分子构成信息,作为一种分析技术,它有以下几个优点:

1. 灵敏度很高,因为按质荷比分离之后,背景干扰很小;
2. 由碎片图谱特征可以鉴定未知物或确定怀疑的化合物是否存在,选择性好;
3. 提供分子量信息.

13.1 仪器设计

从功能上讲,质谱仪应由以下单元构成(图 13.1):(1)样品引入系统;(2)离子源;(3)离子加速系统;(4)质量(离子)分析器;(5)离子收集系统,一般为电子倍增器;(6)数据处理系统;(7)真空系统. 真空系统与(1)至(5)单元相连,保证离子生成后在传递过程中不发生碰撞,质谱仪中一般压力小于 10^{-6} torr¹⁾.

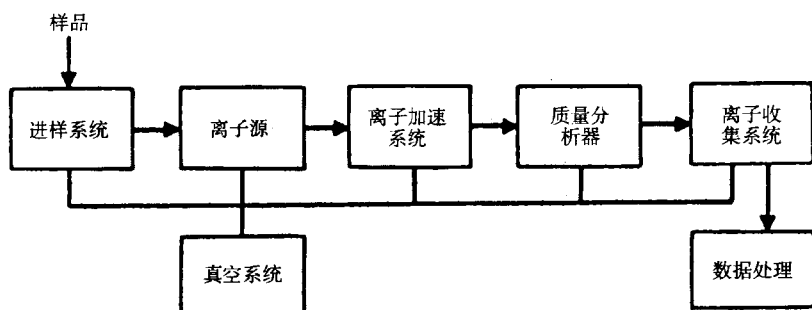


图 13.1 质谱仪的组成

13.1.1 样品引入系统

气体样品由一指定体积(3 mL)容器经管道测定压力后,转移进一贮存室(3~5 L)中,挥发性液体则可加在样品盘中,插入低压力状态的贮存室中逐渐蒸发,非挥发性样品可以转化成具有足够蒸汽压的衍生物再进行分析.

气相样品经一金箔上的针孔进入离子源中,在分析过程中,最好形成分子流(气体分子的主自由路径大于管道直径),但在同位素比研究中使用黏性流(自由路径小于管道直径),以避免不同成分之间因流速不同而造成误差.

1) 1 torr = $1.333\ 22 \times 10^2$ Pa,下同.

13.2 离子化方法

质谱中离子化方法分为气相离子化及由压缩相形成离子两类,所有离子化源都要求进行无歧视离子化并将离子加速至质量分析器中,常用离子源设计中都有离子选择及聚焦系统,形成的离子以静电场转移出离子化腔,在离子背后为排斥极,其电荷与待转移离子相同,在两个加速夹缝之间电压为 400~4000V,其电荷与离子相反,在这里将离子加速至其最后速度.

13.2.1 电子轰击电离

电子轰击电离是一种常用的离子化方法,由垂直于气体流的电子枪阴极产生的具能电子与样品分子碰撞产生分子离子,离子源常用工作电压为 70V,可产生足够能量使样品分子产生特征性碎片.

某些样品分子在电子轰击电离源中不能产生分子离子,这是这类源的缺点之一.通常在电子轰击电离模式校正质谱仪,常用氟烷作为校正试剂,因为它能产生特征性间隔为 CF_2 基团的峰.

13.2.2 化学电离^[1]

化学电离由离子-分子化学相互作用产生,利用少量的样品分子与大量过量的试剂气体分子之间的相互作用产生分子离子,这两种气体密封于内压力为 0.5~4.0Torr 的离子源中,而离子源外的压力由另一真空泵系统保持在比内压低 4 个数量级的水平.

采用化学电离的主要原因是测定某化合物的分子质量,在此情况下使用低能反应剂,如常用特丁基离子(C_4H_9^+ ,由异丁醇产生),第一步先用电子将试剂气体离子化,接下来的初始离子与其他试剂分子之间反应生成稳定的试剂气体等离子体,当试剂离子与样品分子(MH)碰撞时,形成几种产物:

MH_2^+ 质子转移;

M^+ 脱氢缩合;

MH^+ 电荷转移.

实际上所有质谱信息都围绕分子离子峰,也可能比分子离子峰大或小一个质量单位,只有少量碎片或无碎片产生,这种方法在分析有一定数目化合物组成的混合物中非常有用,但由于 C—C 反应在化学电离中较少,故此离子化方法不能提供更多的结构信息.

负离子化学电离^[2]可由氢氧化物或卤素离子来实现,此时排斥极与加速极的电压都是相反的.

13.2.3 其他离子化方法

本处只对不常用的离子化方法进行大致描述,有关细节请参阅所列文献.

场离子化^[3]及场解析^[4]可用于研究表面现象,如吸附样品和捕集样品,表面化学反应的结果,此方法亦可处理大的亲脂性极性分子.

快原子轰击(FAB)^[5]及等离子体(Cf-252)解吸^[6]技术主要适用于极性分子(一般为高分子质量)及盐测定,样品可以是固体、溶液、薄膜或单分子层。

在热离子方法中,样品是置于一丝状底物(金属带)上,再将其在质谱仪的离子化源中加热至蒸发(约 2000℃),加载样品的过程有可能是有选择性的,正负离子都可能产生,热离子常可形成长寿命稳定的离子束,热离子化特别适用于离子化电势在 3~6eV 的无机化合物的电离,但不太适用于有机化合物,因它们的离子化电势一般在 7~16eV。

激光解吸法^[7-9]可产生一个由中性碎片、初级碎片及碎片离子组成的微等离子体,适用的质谱计是飞行时间质谱及傅里叶变换质谱。

最近发展起来的离子喷雾^[10]等技术使质谱仪分析的质量范围可达几十万道尔顿,而且已商品化。

13.3 质量分析器

质量分析器(MA)的功能是将离子源产生的离子按其质荷比分离,质量分析器中用连续的真空泵保持至高真空状态,以保证离子在飞行通过这一区间时不会与其他气体分子碰撞,进入质量分析器的离子的能量和速度由离子源加速电压 V ,离子电荷以及质量 m 决定:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \cdots = zV \quad (13.1)$$

13.3.1 磁折射质量分析器

在单聚焦扇形磁场质量分析器中,离子源、收集狭缝及扇形磁场(通常为 60°)处于同一直线上,当进入磁场后离子将分类成不同 m/z 的离子信号:

$$m/z = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (13.2)$$

式中: H 为磁场强度; r 为离子通过的曲率半径,因为在一般的仪器中 H 及 r 是固定的,只有合适的 m/z 离子才不会与壁碰撞形成中性化合物并被真空泵抽去而通过磁场,聚焦可以通过改变静电场或磁场强度来实现,扫描模式时常使用电场扫描,这样不同 m/z 离子由轻到重依次以指定速率通过磁场达到检测器狭缝,检测器的电流经放大后记录在条形记录纸上,由于离子路径之间已经分离,故记录仪的信号先降至基线再达到每一个质谱信号的位置,峰高度与相应质-荷比的离子数目成正比。

当加速电压为 4kV 时,磁式质量分析器的分子量范围可达 2500Da¹⁾,质谱分辨率可达 25 000(10% 峰谷分离)结构中亚稳峰亦会被记录下来。

13.3.2 扇形双聚焦质谱仪

因为单聚焦质量分析器不能对指定质量的离子进行速度聚焦,故其分辨率非常有限,

1) 1Da = 1u = 1.660 54 × 10⁻²⁷ kg, 下同。

双聚焦质量分析器在离子源与磁分析器之间加入了一个静电折射电场,分辨率可达 100 000 量级,附加聚焦可在静电场之前或电场与磁场之间加入一个四极透镜来进行。

13.3.3 四极杆质量分析器

在四极杆质量分析仪器中,离子注入图 13.2 所示的四极杆阵列中,相对的电极对互相连接,一对加上 $+U_{dc}$ 电压,另一对加上 $-U_{dc}$ 电压,射频发生器将产生一个射频信号并加到对电极上,但加到第二电极上的信号相位偏移 180° 。

通过控制 U_{dc}/V_{rf} ,四极杆可以控制到只有一种 m/z 的离子才能通过四极杆阵列区,当同时改变直流及射频电压强度时,不同 m/z 的离子将依次通过检测狭缝而获得整个质谱图。

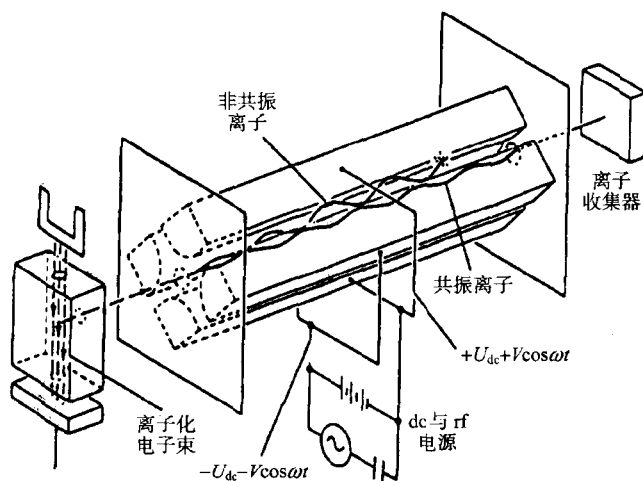


图 13.2 四极杆质量分析器

四极杆质量分析器亦可进行负离子分析,正如在化学电离法中提到的,只要装备两个电子倍增器即可,一个检测正离子,另一个检测负离子。

在不影响分辨率的情况下,四极杆质量分析器的扫描速率可达 780 Da/s,故四极杆质量分析器特别适合 GC 联用,使用质量上限达 4000 Da。

13.3.4 飞行时间质谱

在飞行时间质谱(TOF)中,离子源中产生的离子分批在脉冲加速电场作用下离开离子源,以不同速度[由式(15.1)算出]进入飞行管无场漂移区,此区长度在 30~100 cm,因为离子速度与质量的平方成反比,在这一漂移场中,不同离子其质荷比分成“片状”后进入检测器而产生不同质荷比离子的信号。

质谱可以每 10 s 中记录一次,这种特性使得 TOF 非常适合动力学研究及与气相色谱联用。

13.3.5 离子阱质谱

一四极离子阱由三个电极组成:两个接地的端电极,端电极之间为一加有射频电势的环电极,射频频率在兆赫量级,用来产生一个四极场,这些组件加起来只有掌心大小,离子阱中离子化一般由电子轰击离子化进行,要进行化学电离时则要分步操作,先产生试剂离子,再由试剂离子与样品离子作用,这两种电离方法均只限于气相样品。

解析电离可以使质谱法应用于易分解的非挥发性化合物,这些样品可由快离子轰击或二次离子质谱等外离子化源产生的离子离子化后,再注入到离子阱中.虽然可采用很多方法进行离子阱中捕获质谱分析,但用得最多的是所谓选择质量不稳定性扫描法.这种扫描方法工作程序是:改变操作电压以使捕获的一定 m/z 的离子进入不稳定轨道,通过扫描环电极上的 rf 电势,具有合适 m/z 的离子的不稳定轨道将增大,直至逸出离子阱并被外置的电子倍增管检测,质量分析的其他方法亦有文献介绍^[11]。

13.3.6 其他质量分析器

由于篇幅限制,这里不能对许多高级的质量分析器作进一步叙述.这些质量分析器包括傅里叶变换(离子回旋共振)质谱^[12,13],串联质谱^[14]、三级四极杆质谱^[15]及等离子体质谱^[16].三级四极杆串联仪器现在已应用于蛋白质结构测定、农药残留分析及药物代谢研究。

13.3.7 分辨能力

质量分析器的最重要的指标是其分辨能力,使用所谓 10% 峰谷定义,即若两高度相近相邻峰(质量差为 Δm)在峰高 10% 或更低处可以分开时,则称两峰可以分离,在此条件下, Δm 等于一个单峰在其峰高 5% 处左右的峰宽。

只要峰强度比不大于 10:1 时,分辨率为 800 时就可以简单地将 m/z 为 800 及 801 的峰分开,但若想将 2-萘苯并噻吩(260.0922)及 1,2-二甲基-4-苯甲萘(260.1201) 这两个分子的分子离子峰分开,则要求分辨率为

$$m/\Delta m = \frac{260}{260.1201 - 260.0922} = 9319 \quad (13.3)$$

13.4 检 测 器

经质量分析器分离的离子束依次到达某种检测器,常用的有单道或多道电子倍增器。

13.4.1 电子倍增器

在电子倍增器中,离子束击打转换用打拿极,在打拿极上产生出电子束,离散打拿极放大器中由 15 至 18 个独立的打拿极按百叶窗式排列,并在其表面覆盖上一层具有高次级电子发射效率的材料,利用一个磁场来使次级电子以旋转路径运动而达到下一级打拿极。

所谓微通道板是一种固态电子倍增器,在此种检测器中,数百万个独立、连续及单通道电子倍增器构成一个六角形密封的阵列,这些倍增器以一种非常紧密的平行阵列融熔在一起.其通道的密度为 10^6 个/ cm^2 ,是一种最高密度阵列的传感器,孔径为 $10\sim 25\mu\text{m}$,在每一孔或通道内部,以次级电子发射材料涂层,因此每一个通道都是一个独立的电子倍增器,通道内的离子反馈可通过将每个通道板弯曲来避免,当然这样就会出现一定量的空间散射.

13.4.2 法拉第杯收集器

法拉第杯由一个配有抑制二级离子发射的抑制电极及保护电极的杯组成,放置在质谱仪的焦面上.

13.5 质谱与分子结构的关系

13.5.1 分子鉴定

鉴定一个化合物,最重要的就是分子质量,质谱仪可以提供出可达小数点后 4 位的数据,可以假设在电子轰击离子化时不会产生比分子离子更重的离子,而化学电离质谱将在围绕标称分子质量峰周围产生一组离子峰.

有一些方法可以帮助推导母离子(包括分子碎片)的经验式,从经验式可以由 Beilstein 的分子式索引推导出来(Beilstein Handbook der Organischen Chemie 及 Chemical Abstracts).

13.5.2 天然同位素丰度

不同相对丰度的天然同位素将在比母离子[表 13.1(a)]大一个或几个质量单位处产生离子峰,对一个分子式为 $\text{C}_w\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 的化合物可由下式计算出一同位素的峰与原峰(P_M 与 P_{M+1})之比

$$100 \frac{P_{M+1}}{P_M} = 0.015x + 1.11w + 0.37y + 0.037z \quad (13.4)$$

由 C, H, N 及 O 组成的相对分子质量小于 500 的所有可能组成的丰度因子都已计算成表(Beynon 表)^[17].

含有氯、溴、硫或硅的化合物的质谱图上会出现比其母离子或碎片离子的经验质量大 2, 4 或 6 个质量单位的离子峰.

例如,当一个氯原子存在时, $P+2$ 的峰的高度约是主峰峰高的 $1/3$, 而有一个溴原子存在时, $P+2$ 峰峰高与主峰峰高大约一样. 相对同位素丰度可由二项式 $(a+b)^m$ 系数决定, 其中 a 为轻元素丰度, b 为重元素的相对丰度, m 为特定元素的数目. 在二个溴原子存在时, 二项式展开为

$$(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 \quad (13.5)$$

将 ^{79}Br 及 ^{81}Br 的丰度百分比代入展开式:

$$(0.505)^2 + 2(0.505)(0.495) + (0.495)^2$$

得 $0.255 + 0.500 + 0.250$

这个比对应于 $P:(P+2):(P+4)$, 三峰分布之比为 $1:2:1$.

当有两种重同位素的元素存在时, 二项式展开为

$$(a + b)^m (c + d)^n$$

^{34}S 的 $P+2$ 峰为 4.22% , ^{29}Si 的 $P+1$ 峰为 4.71% , $P+2$ 峰为 3.12% .

表 13.1 某些元素的同位素丰度及质量

(a) 一些多同位素元素的丰度/%					
元素	丰度	元素	丰度	元素	丰度
^1H	99.985	^{16}O	99.76	^{33}S	0.76
^2H	0.015	^{17}O	0.037	^{34}S	4.22
^{12}C	98.892	^{18}O	0.204	^{35}Cl	75.53
^{13}C	1.108	^{28}Si	92.18	^{37}Cl	24.47
^{14}N	99.63	^{29}Si	4.71	^{79}Br	50.52
^{15}N	0.37	^{30}Si	3.12	^{81}Br	49.48

(b) 一些同位素的质量			
元素	质量	元素	质量
^1H	1.0078	^{31}P	30.9738
^{12}C	12.0000	^{32}S	31.9721
^{14}N	14.0031	^{35}Cl	34.9689
^{16}O	15.9949	^{56}Fe	55.9349
^{19}F	18.9984	^{79}Br	78.9184
^{28}Si	27.9769	^{127}I	126.9047

资料来源: J. A. Dean, ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.

13.5.3 精确质量差

若用高分辨质谱仪可以测得母离子或碎片离子的精确质量, 再用下式计算出 C, H, N, O 数目[表 13.1(b)].

$$\frac{\text{质量数整数与精确质量之差} - 0.051z - 0.0031y}{0.0078} = \text{氢原子数} \quad (13.6)$$

逐步代入推测的整数及氧数 z , 氮数 y , 直至上式为整数结果并使获得误差小于 0.0002 质量单位.

例如, 当一个只有 C, H, O 及 N (注意奇数质量时表示只有奇数个氮原子) 的化合物精确质量为 177.0426 , 可以得出

$$\frac{0.0426 - 0.0051z - 0.0031y}{0.0078} = 7 \text{ 个氢原子}$$

式中, $z=3$; $y=1$

因

$$\frac{177 - 7(1) - 1(14) - 3(16)}{12} = 9 \text{ 个碳原子}$$

故经验式为 $C_9H_7NO_3$.

13.5.4 环与双键数

环与双键数可由经验式 $C_wH_xO_zN_y$ 计算出:

$$\frac{1}{2(2w - x + y + 2)}$$

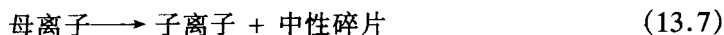
这里主要指共价键分子,注意苯的总数为 4,一个环+3 个双键,三键时此值为 2.

13.5.5 一般规律

1. 当一个只有 C,H,O,N 的化合物的经验分子质量为双数时,则所含氮原子数亦为双数;
2. 若分子质量数可以被 4 整除,则氢原子数也可被 4 整除;
3. 当一个只有 C,H,O,N 的化合物的经验分子质量为奇数时,则该分子氮原子数亦为奇数.

13.5.6 亚稳峰

通过监测某一选定母离子的特定碎片来获得离子特征的又一个方法是观察亚稳峰,这个方法是监测在双聚焦质谱(包括 60° 仪器)的第一无场区离子发生裂解产生的碎片峰,此无场区存在于离子源与质量分析器的进口狭缝之间,所监测到的峰信号与母离子及生成的子离子均相关,一般为一馒头形宽峰,且质量数 m 不一定为整数,亚稳峰一般为弱峰,一般形式的一步分解过程为



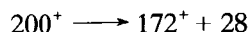
子、母离子的关系为

$$m^* = \frac{(m_{\text{子}})^2}{m_{\text{母}}} \quad (13.8)$$

例如当亚稳峰出现在 147.9 质量单位,且其他出现的峰质量数为 65, 91, 92, 107, 108, 155, 172 和 200 质量单位,经多次试算后,得出合适的值:

$$147.9 = 172^2/200$$

故可得出裂解过程为



由此可推定失去的中性碎片可能是 $CH_2=CH_2$ 或 CO .

13.6 质谱与结构

因为在电子轰击电离条件下,不可能有两种分子电离产生的碎片是一样的,也就是说质谱是每一个化合物的指纹,在报告质谱时,所有数据都以其最强峰(基峰)峰值为 100 来归一化处理,其他峰以基峰的百分数表示.

Silverstein 等^[18]编出了一组非常通用的质谱解析方法.

13.6.1 质谱解析的基本步骤

1. 列出主要离子峰,从最高的基峰开始解析;
2. 一般只会断裂一个键,在连续产生的碎片中,断裂一个键将产生一个新键;
3. 当形成碎片过程中伴随有旧键断裂、新键形成时,即为重排,只有 C,H,O 的化合物会出现偶数峰,移动的原子常是氢,其中通过形成六元环的中间过程占有重要地位;
4. 列出产生(a)基峰(b)中性碎片的所有可能官能团.

13.6.2 裂解的一般规律

1. 最易断裂的键是 C—C 键:三级 > 二级 > 一级,正电荷一般存在于支链碳上;
2. 双键易在碳的 β 位置断裂(见第 6 条规律);
3. 强的母离子峰存在,一般意味着有环存在;
4. 饱和环体系在 α 碳处失去支链;
5. 杂原子诱导在其 β 位置碳上键断裂;
6. 含有羰基的化合物则在羰基处断裂,正电荷保留在含有羰基的碎片上;
7. 线性烷烃,最初的碎片为失去一个乙基(不是甲基),以下依次为丙基、丁基等,基峰为 43,则表明碳链长度大于丁烷;
8. 当有 Cl,Br,S 及 Si 存在时,会出现这些元素的特定同位素丰度峰分布图,直到这些元素与中性碎片一起断裂时,通过同位素分布特征可以一直追踪化合物的变化,来确定相关结构的信息;
9. 当碎片离子之间的质量差异常时,则要怀疑 F(质量差 19),I(质量差 127)或 P(质量差 31)是否存在.

13.6.3 低质量碎片离子的特征

- | | |
|-----|-------------------|
| 质量数 | 30 = 伯胺; |
| 质量数 | 31, 45, 59 = 醇或醚; |
| 质量数 | 19, 31 = 醇; |
| 质量数 | 66 = 一元羧酸; |
| 质量数 | 77 及 91 = 苯环. |

13.6.4 由分子离子产生的低质量中性碎片的特征

质量数	18(水) = 由醇、醛及酮产生;
质量数	19(F)及 20(HF) = 氟化物;
质量数	27(HCN) = 芳香氰基化合物或含氮杂环;
质量数	29 = 指示有 CHO 或 C_2H_5 ;
质量数	30 = 指示有 CH_2O 或 NO;
质量数	33(HS)及 34(H_2S) = 巯基;
质量数	42 = 甲基酮或乙酰化芳香化合物或由 $NHCOCH_3$ 重排而来的 CH_2CO ;
质量数	43 = C_3H_7 或 CH_3CO ;
质量数	45 = $COOH$ 或 OC_2H_5 .

表 13.2 是经授权从美国石油研究所研究项目 44 的质谱数据表压缩而得,由此表及其他表都可以获得更多更高级的信息.

表 13.2 压缩后的质谱表

分子式	化合物名称	峰的质量数(强度)				
		母峰	基峰	三个次强峰		
B_2H_6	二硼烷	28(0.13)	26(54)	27(52)	24(48)	25(30)
$B_3H_6N_3$	三硼三氮	81(21)	80(58)	79(37)	53(29)	52(22)
B_5H_9	五硼烷	64(15)	59(30)	60(30)	62(24)	61(21)
$CBrClF_2$	二氟一溴一氯代甲烷	164(0.23)	85(86)	87(27)	129(17)	131(16)
CBr_2F_2	二氟二溴甲烷	208(1.7)	129(70)	131(68)	79(18)	31(18)
CCl_2F_2	二氟二氯甲烷	120(0.07)	85(33)	87(11)	50(3.9)	101(2.8)
CCl_3F	一氟三氯甲烷	136(0.04)	101(54)	103(35)	66(7.0)	35(5.8)
CCL_4	四氯化碳	152(0.0)	117(39)	119(37)	35(16)	47(16)
CF_3I	三氟碘代甲烷	196(51)	196(51)	127(49)	69(40)	177(16)
CF_4	四氟甲烷	88(0.0)	69(57)	50(6.8)	19(3.9)	31(2.8)
$CHBrClF$	一氟一溴一氯代甲烷	148(5.5)	67(120)	69(38)	31(13)	111(11)
$CHBrF_2$	二氟一溴甲烷	130(13)	51(83)	31(18)	132(13)	79(13)
$CHCl_3$	氯仿	118(1.3)	83(69)	85(44)	47(24)	35(13)
CHF_3	三氟甲烷	70(0.25)	69(20)	51(18)	31(9.9)	50(2.9)
CHN	氰化氢	27(92)	27(92)	26(15)	12(3.8)	28(1.6)
CH_2ClF	氟氯甲烷	68(48)	68(48)	33(25)	70(15)	49(11)
CH_2Cl_2	二氯甲烷	84(41)	49(71)	86(26)	51(21)	47(13)
CH_2F_2	二氟甲烷	52(2.7)	33(26)	51(25)	31(7.3)	32(2.9)
CH_2O	甲醛	30(19)	29(21)	28(6.6)	14(0.94)	13(0.92)
CH_2O_2	甲酸	46(72)	29(118)	45(56)	28(20)	17(20)
CH_3Cl	氯代甲烷	50(66)	50(66)	15(54)	52(21)	49(6.6)
CH_3F	氟代甲烷	34(29)	15(31)	33(28)	14(5.3)	31(3.2)
CH_3I	碘代甲烷	142(78)	142(78)	127(29)	141(11)	15(10)
CH_3NO_2	硝基甲烷	61(35)	30(65)	15(34)	46(23)	29(5.3)

续表

分子式	化合物名称	峰的质量数(强度)				
		母峰	基峰	三个次强峰		
CH ₄	甲烷	16(67)	16(67)	15(58)	14(11)	13(5.5)
CH ₄ O	甲醇	32(26)	31(38)	29(25)	28(2.4)	18(0.7)
CH ₄ S	甲基硫醇	48(49)	47(65)	45(40)	46(9.5)	15(8.9)
CH ₅ N	氨基甲烷(甲胺)	31(30)	30(53)	28(47)	29(8.7)	27(8.6)
CO	一氧化碳	28(78)	28(78)	12(3.7)	16(1.3)	29(0.9)
COS	硫化羰基	60(83)	60(83)	32(48)	28(6.9)	12(5.0)
CO ₂	二氧化碳	44(76)	44(76)	28(5.0)	16(4.7)	12(1.9)
CS ₂	二硫化碳	76(184)	76(184)	32(40)	44(33)	78(16)
C ₂ F ₄	四氟乙烯	100(20)	31(47)	81(34)	50(14)	12(3.6)
C ₂ F ₆	六氟乙烷	138(0.14)	69(95)	119(39)	31(17)	50(9.6)
C ₂ F ₆ Hg	六氟代二甲基汞	340(0.83)	69(111)	202(26)	271(22)	200(21)
C ₂ H ₂	乙炔	26(102)	26(102)	25(20)	24(5.7)	13(5.7)
C ₂ H ₂ ClN	氯代乙腈	75(51)	75(51)	48(46)	40(23)	77(16)
C ₂ H ₂ Cl ₂	顺式 1,2-二氯乙烷	96(53)	61(72)	98(34)	63(23)	26(22)
C ₂ H ₂ Cl ₂	反式 1,2-二氯乙烷	96(49)	61(73)	98(32)	26(25)	63(23)
C ₂ H ₂ Cl ₄	1,1,2,2-四氯乙烷	166(5.9)	83(95)	85(60)	95(11)	87(9.7)
C ₂ H ₂ F ₂	1,1-二氟乙烷	64(32)	64(32)	45(21)	31(16)	33(13)
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1-三氯乙烷	132(0.0)	97(37)	99(24)	61(19)	117(7.1)
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,2-三氯乙烷	132(3.9)	97(43)	83(41)	99(27)	85(26)
C ₂ H ₃ F ₃	1,1,1-三氟乙烷	84(0.94)	69(81)	65(31)	15(13)	45(10)
C ₂ H ₃ N	乙腈	41(89)	41(89)	40(46)	39(17)	38(10)
C ₂ H ₄	乙烯	28(66)	28(66)	27(43)	26(41)	25(7.8)
C ₂ H ₄ BrCl	1-氯-2-溴乙烷	142(7.9)	63(93)	27(82)	65(30)	26(24)
C ₂ H ₄ Br ₂	1,2-二溴乙烷	186(1.6)	27(93)	107(72)	109(67)	26(23)
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1-二氯乙烷	98(5.7)	63(89)	27(64)	65(28)	26(21)
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-二氯乙烷	98(1.7)	62(12)	27(11)	49(4.9)	64(3.9)
C ₂ H ₄ N ₂	偶氮乙烷	56(16)	28(27)	27(25)	26(21)	41(5.2)
C ₂ H ₄ O	乙醛	44(30)	29(66)	43(18)	42(6.1)	26(6.1)
C ₂ H ₄ O	氧化乙烯	44(30)	29(46)	15(30)	14(12)	43(7.1)
C ₂ H ₄ O ₂	乙酸	60(19)	43(37)	45(33)	15(21)	14(8.0)
C ₂ H ₄ O ₂	甲酸甲酯	60(27)	31(96)	29(60)	32(33)	28(6.8)
C ₂ H ₅ Br	溴乙烷	108(35)	29(54)	27(48)	110(33)	26(16)
C ₂ H ₅ Cl	氯乙烷	64(36)	64(36)	28(32)	29(30)	27(27)
C ₂ H ₅ F	氟乙烷	48(2.4)	47(24)	27(8.9)	33(8.2)	26(3.0)
C ₂ H ₅ N	氮杂环丙烷	43(31)	42(56)	28(44)	15(20)	41(11)
C ₂ H ₅ NO ₂	硝基乙烷	75(0.0)	29(85)	27(74)	30(19)	26(11)
C ₂ H ₅ NO ₃	硝酸乙酯	91(0.01)	46(95)	29(42)	30(29)	76(23)
C ₂ H ₆	乙烷	30(26)	28(99)	27(33)	26(23)	29(21)
C ₂ H ₆ O	乙醇	46(9.7)	31(63)	45(22)	29(14)	27(14)
C ₂ H ₆ O	二甲醚	46(32)	45(71)	29(56)	15(41)	14(8.9)
C ₂ H ₆ O ₂	二甲过氧醚	62(28)	29(47)	31(45)	15(16)	30(12)
C ₂ H ₆ S	2-硫代丙烷	62(56)	47(69)	45(42)	46(29)	35(24)

续表

分子式	化合物名称	峰的质量数(强度)				
		母峰	基峰	三个次强峰		
C ₂ H ₆ S	乙基硫醇	62(44)	62(44)	29(43)	47(36)	27(35)
C ₂ H ₆ S ₂	2,3-二硫代丁烷	94(95)	94(95)	45(59)	79(56)	46(34)
C ₂ H ₆ S ₃	2,3,4-三硫代戊烷	126(54)	126(54)	45(32)	79(27)	47(19)
C ₂ H ₇ N	氨基乙烷(乙胺)	45(18)	30(96)	28(28)	44(19)	27(13)
C ₂ H ₇ N	N-甲基氨基甲烷	45(36)	44(71)	28(48)	15(14)	42(13)
C ₂ H ₈ N ₂	1,2-二氨基乙烷	60(2.7)	30(111)	18(14)	42(6.9)	43(5.9)
C ₃ F ₆	六氟丙烯	150(16)	31(56)	69(44)	131(41)	100(20)
C ₃ F ₈	八氟丙烷	188(0.0)	69(171)	31(49)	169(42)	50(16)
C ₃ H ₃ N	丙烯腈	53(55)	26(55)	52(41)	51(18)	27(10)
C ₃ H ₄	环丙烷	40(72)	40(72)	39(69)	38(29)	37(23)
C ₃ H ₄	丙炔	40(79)	40(79)	39(73)	38(29)	37(22)
C ₃ H ₄ ClN	3-氯丙腈	89(12)	49(68)	54(54)	51(29)	26(20)
C ₃ H ₄ O	丙醛	56(16)	27(25)	26(15)	28(13)	55(11)
C ₃ H ₅ Cl	1-氯-1-丙烯	76(30)	41(70)	39(43)	40(10)	78(9.6)
C ₃ H ₅ ClO	2-氯-1,2-环氧丙烷	92(0.19)	57(55)	27(53)	29(40)	31(21)
C ₃ H ₅ ClO ₂	甲基氯乙酯	109(0.23)	59(56)	49(44)	15(43)	29(37)
C ₃ H ₅ Cl ₃	1,2,3-三氯丙烷	146(0.71)	75(61)	110(22)	77(19)	61(18)
C ₃ H ₅ N	丙腈	55(8.3)	28(83)	54(51)	26(17)	27(15)
C ₃ H ₆	环丙烷	42(64)	42(64)	41(58)	39(44)	27(23)
C ₃ H ₆	丙烯	42(39)	41(58)	39(41)	27(22)	40(17)
C ₃ H ₆ Cl ₂	1,1-二氯丙烷	112(0.0)	63(27)	41(25)	77(22)	62(19)
C ₃ H ₆ Cl ₂	1,2-二氯丙烷	112(2.6)	63(51)	62(36)	27(29)	41(25)
C ₃ H ₆ O	1-丙烯-3-醇	58(12)	57(43)	29(34)	31(26)	27(19)
C ₃ H ₆ O	丙醛	58(25)	29(66)	28(46)	27(38)	26(14)
C ₃ H ₆ O	丙酮	58(24)	43(85)	15(26)	27(5.9)	42(5.9)
C ₃ H ₆ O	1,2-环氧丙烷	58(19)	28(44)	29(30)	27(28)	26(18)
C ₃ H ₆ O ₂	1,3-二氧五环	74(3.1)	73(52)	43(36)	44(30)	29(30)
C ₃ H ₆ O ₂	丙酸	74(27)	28(34)	29(28)	27(21)	45(19)
C ₃ H ₆ O ₂	乙酸甲酯	74(5.8)	31(82)	28(60)	29(54)	27(36)
C ₃ H ₆ O ₂	甲酸乙酯	74(22)	43(148)	29(16)	42(15)	59(8.4)
C ₃ H ₆ O ₃	甲基碳酸酯	90(3.3)	15(93)	45(54)	29(43)	31(34)
C ₃ H ₇ Br	1-溴丙烷	122(14)	43(94)	27(55)	41(47)	39(22)
C ₃ H ₇ Br	2-溴丙烷	122(11)	43(100)	27(50)	41(47)	39(24)
C ₃ H ₇ Cl	1-氯丙烷	78(3.6)	42(60)	29(27)	27(22)	41(14)
C ₃ H ₇ Cl	2-氯丙烷	78(14)	43(58)	27(20)	63(15)	41(13)
C ₃ H ₇ F	3-氟丙烷	62(1.0)	47(84)	46(24)	61(12)	27(7.6)
C ₃ H ₇ N	2-甲基氮杂丙烷	57(22)	28(76)	56(34)	30(24)	29(19)
C ₃ H ₇ N	N-甲基氮杂丙烷	57(31)	42(94)	15(46)	28(25)	27(17)
C ₃ H ₇ NO	N,N-二甲基甲酰胺	73(54)	44(63)	42(29)	28(25)	15(24)
C ₃ H ₇ NO ₂	1-硝基丙烷	89(0.0)	43(68)	27(67)	41(58)	39(24)
C ₃ H ₇ NO ₂	2-硝基丙烷	89(0.0)	43(75)	41(55)	27(53)	39(23)
C ₃ H ₈	丙烷	44(25)	29(85)	28(50)	27(33)	43(19)

续表

分子式	化合物名称	峰的质量数(强度)				
		母峰	基峰	三个次强峰		
C ₃ H ₆ O	1-丙醇	60(7.2)	31(115)	27(18)	29(17)	59(10)
C ₃ H ₈ O	2-丙醇	60(0.45)	45(112)	43(19)	27(18)	29(11)
C ₃ H ₆ O	甲乙醚	60(24)	45(94)	29(46)	15(23)	27(19)
C ₃ H ₆ O ₂	二甲氧基甲烷	76(1.6)	45(117)	29(51)	75(51)	15(48)
C ₃ H ₆ O ₂	2-甲氧基-1-乙醇	76(7.3)	45(122)	29(44)	15(38)	31(32)
C ₃ H ₆ S	2-硫代丁烷	76(47)	61(73)	48(40)	47(30)	27(27)
C ₃ H ₆ S	1-丙基硫醇	76(30)	47(43)	43(34)	27(34)	41(32)
C ₃ H ₆ S	2-丙基硫醇	76(41)	43(65)	41(44)	27(41)	61(26)
C ₃ H ₆ N	1-氨基丙烷	59(1.5)	30(20)	28(2.5)	27(1.3)	41(1.0)
C ₃ H ₆ N	三甲胺	59(37)	58(95)	42(44)	15(32)	30(17)
C ₃ H ₁₂ B ₃ N ₃	β, β', β'' -三甲基硼嗪	123(30)	108(102)	107(77)	67(38)	66(34)
C ₄ F ₆	六氟环丁烯	162(21)	93(80)	31(51)	143(15)	74(6.9)
C ₄ F ₆	六氟-1,3-丁二烯	162(27)	93(90)	31(45)	74(10)	112(10)
C ₄ F ₆	六氟-2-丁炔	162(18)	93(47)	143(38)	31(25)	69(20)
C ₄ F ₈	八氟环丁烷	200(0.12)	100(97)	131(84)	31(53)	69(24)
C ₄ F ₈	八氟甲基丙烯	200(14)	69(74)	181(54)	31(44)	93(22)
C ₄ F ₈	八氟-1-丁烯	200(11)	131(122)	31(86)	69(44)	93(16)
C ₄ F ₁₀	十氟丁烷	238(0.0)	69(178)	119(33)	31(22)	100(15)
C ₄ HF ₇ O ₂	七氟丁酸	214(0.0)	45(26)	69(24)	119(17)	100(14)
C ₄ H ₂	1,3-丁二炔	50(133)	50(133)	49(57)	48(14)	25(12)
C ₄ H ₄	1-丁-3-炔	52(55)	52(55)	51(28)	50(23)	49(7.2)
C ₄ H ₄ O	呋喃	68(36)	39(58)	38(9.7)	29(9.3)	40(6.7)
C ₄ H ₄ S	噻吩	84(93)	84(93)	58(56)	45(49)	39(24)
C ₃ H ₄ S ₂	2-噻吩二硫醇	116(68)	116(68)	71(64)	45(31)	39(11)
C ₄ H ₅ N	3-丁烯腈	67(27)	41(80)	39(36)	27(30)	40(20)
C ₄ H ₅ N	吡咯	67(67)	67(67)	39(46)	41(42)	40(36)
C ₄ H ₆	1,2-丁二烯	54(65)	54(65)	27(35)	53(29)	39(28)
C ₄ H ₆	1,3-丁二烯	54(46)	39(53)	27(36)	53(31)	28(24)
C ₄ H ₆	1-丁炔	54(64)	54(64)	39(49)	53(27)	27(26)
C ₄ H ₆	2-丁炔	54(93)	54(93)	27(42)	53(41)	39(24)
C ₄ H ₆ Cl ₂ O ₂	二氯乙酸乙酯	156(0.12)	29(192)	27(58)	83(23)	28(19)
C ₄ H ₆ O ₂	2,3-丁二醇	86(13)	43(118)	15(40)	14(12)	42(8.6)
C ₄ H ₆ O ₂	甲基-2-丙烯酸酯	86(2.0)	55(98)	27(66)	15(27)	26(22)
C ₄ H ₇ BrO ₂	3-溴甲基乙酯	166(0.03)	43(158)	27(35)	106(31)	108(30)
C ₄ H ₇ Cl	2-氯-2-丁烯	90(27)	55(68)	27(21)	39(21)	29(18)
C ₄ H ₇ ClO ₂	2-氯甲基乙酯	122(0.0)	43(162)	73(43)	15(36)	27(29)
C ₄ H ₇ ClO ₂	乙基氯乙酯	122(0.96)	29(130)	27(41)	77(37)	49(29)
C ₄ H ₇ N	2-甲基丙腈	69(1.7)	42(79)	68(38)	28(26)	54(19)
C ₄ H ₇ N	正丁腈	69(0.15)	41(112)	29(70)	27(38)	28(11)
C ₄ H ₈	环丁烷	56(41)	28(65)	41(58)	27(27)	26(15)
C ₄ H ₈	3-甲基丙烷	56(36)	41(85)	39(37)	28(18)	27(17)
C ₄ H ₈	1-丁烯	56(32)	41(87)	39(30)	27(26)	28(26)

续表

分子式	化合物名称	峰的质量数(强度)				
		母峰	基峰	三个次强峰		
C ₄ H ₈	顺-2-丁烯	56(36)	41(76)	39(27)	27(25)	28(24)
C ₄ H ₈	反-2-丁烯	56(37)	41(80)	27(27)	39(26)	28(26)
C ₄ H ₈ Cl ₂	1,2-二氯丁烷	126(0.30)	41(39)	77(35)	27(20)	76(16)
C ₄ H ₈ Cl ₂	1,4-二氯丁烷	126(0.03)	55(87)	41(29)	27(24)	90(23)
C ₄ H ₈ Cl ₂	dl-2,3-二氯丁烷	126(0.95)	63(63)	62(58)	27(57)	55(29)
C ₄ H ₈ Cl ₂	内消旋-2,3-二氯丁烷	126(0.95)	63(64)	27(57)	62(54)	55(31)
C ₄ H ₈ N ₂	乙醛连氮	84(23)	42(92)	15(47)	28(46)	69(38)
C ₄ H ₈ O	丁醛	72(19)	27(41)	29(38)	44(34)	43(32)
C ₄ H ₈ O	2-丁酮	72(17)	43(97)	29(24)	27(15)	57(6.0)
C ₄ H ₈ O	乙烯乙基醚	72(27)	44(64)	43(56)	29(49)	27(43)
C ₄ H ₈ O	顺-2,3-环丁烷	72(3.6)	43(67)	44(39)	27(35)	29(33)
C ₄ H ₈ O	反-2,3-环丁烷	72(3.5)	43(69)	44(35)	29(32)	27(31)
C ₄ H ₈ O	四氢呋喃	72(22)	42(76)	41(39)	27(25)	71(20)
C ₄ H ₈ O ₂	2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷	88(0.33)	73(67)	43(48)	45(44)	29(34)
C ₄ H ₈ O ₂	1,4-二氧六环	88(42)	28(138)	29(51)	58(33)	31(24)
C ₄ H ₈ O ₂	2-甲基丙酸	88(8.1)	43(77)	41(33)	27(26)	73(19)
C ₄ H ₈ O ₂	正丁酸	88(1.0)	60(40)	73(12)	27(9.6)	41(9.1)
C ₄ H ₈ O ₂	甲酸正丙酯	88(0.41)	31(123)	42(89)	29(38)	27(36)
C ₄ H ₈ O ₂	乙酸乙酯	88(7.1)	43(181)	29(46)	45(24)	27(24)
C ₄ H ₈ O ₂	丙酸甲酯	88(23)	29(110)	57(83)	27(40)	59(27)
C ₄ H ₈ S	3-甲基硫代环丁烷	88(42)	46(101)	45(31)	39(24)	47(21)
C ₄ H ₈ S	硫代环戊烷	88(44)	60(82)	45(29)	46(29)	47(22)
C ₄ H ₉ Br	1-溴丁烷	136(7.0)	57(86)	41(63)	29(50)	27(46)
C ₄ H ₉ Br	2-溴丁烷	136(0.72)	57(108)	41(65)	29(61)	27(36)
C ₄ H ₉ N	吡啶	71(24)	43(102)	28(38)	70(33)	42(20)
C ₄ H ₉ NO ₂	硝基正丁烷	103(0.0)	27(55)	43(54)	41(50)	30(47)
C ₄ H ₁₀	2-甲基丙烷	58(3.2)	43(117)	41(45)	42(39)	27(33)
C ₄ H ₁₀	正丁烷	58(12)	43(100)	29(44)	27(37)	28(33)
C ₄ H ₁₀ Hg	二乙基汞	260(12)	29(188)	27(54)	28(21)	231(15)
C ₄ H ₁₀ O	2-甲基-1-丙醇	74(7.5)	43(84)	31(56)	42(48)	41(47)
C ₄ H ₁₀ O	2-甲基-2-丙醇	74(0.0)	59(92)	31(31)	41(19)	43(14)
C ₄ H ₁₀ O	正丁醇	74(0.37)	31(52)	56(44)	41(31)	43(30)
C ₄ H ₁₀ O	异丁醇	74(0.30)	45(116)	31(23)	59(22)	27(20)
C ₄ H ₁₀ O	二乙醚	74(22)	31(73)	59(34)	29(29)	45(28)
C ₄ H ₁₀ O	甲基异丙醚	74(8.3)	59(126)	29(42)	43(37)	15(32)
C ₄ H ₁₀ O ₂	1,1-二甲氧基乙烷	90(0.06)	59(93)	29(52)	15(37)	31(37)
C ₄ H ₁₀ O ₂	1,2-二甲氧基乙烷	90(12)	45(177)	29(53)	15(50)	60(16)
C ₄ H ₁₀ O ₂	3-乙氧基乙醇	90(0.49)	31(112)	29(57)	59(56)	27(31)
C ₄ H ₁₀ O ₂	二乙基过氧醚	90(20)	29(116)	15(42)	45(34)	62(30)
C ₄ H ₁₀ S	3-甲基-2-硫代丁烷	90(41)	41(49)	75(47)	43(41)	48(38)
C ₄ H ₁₀ S	2-硫代戊烷	90(58)	61(126)	48(50)	41(43)	27(43)
C ₄ H ₁₀ S	3-硫代戊烷	90(41)	75(59)	47(51)	27(39)	61(33)