

第十三章 质谱分析法

Mass Spectrometry





♥ 参考资料:

♥ <https://aims.chem.utoronto.ca/>

♥ <https://www.chemcalc.org/>

♥ <https://massbank.eu/MassBank/>

第一部分：概述



质谱是什么？



特殊的天平：称量离子的质量。

原理：有机化合物经过离子源（**EI**, **ESI**, **APCI**等）的作用而成为带电荷的离子，这些离子在电场和磁场综合作用下，按照离子质量的大小依次排列成谱并被记录下来。

质谱学：是一门研究**气相离子**结构、性质及反应行为的科学。

质谱能做什么？

定性：化合物的结构。

定量：混合物的各组成含量。

领域：化学、生物学、医学、药学、环境、物理、材料、能源等。



质谱分析法的特点

- (1) 应用范围广。测定样品可以是无机物，也可以是有有机物。被分析的样品可以是气体和液体，也可以是固体。
- (2) 灵敏度高，样品用量少。目前有机质谱仪的绝对灵敏度可达50pg (pg为 10^{-12} g)，无机质谱仪绝对灵敏度可达 10^{-14} g。用微克级样品即可得到满意的分析结果。
- (3) 分析速度快，并可实现多组分同时测定。
- (4) 与其它仪器相比，仪器结构复杂，价格昂贵，使用及维修比较困难。对样品有破坏性。

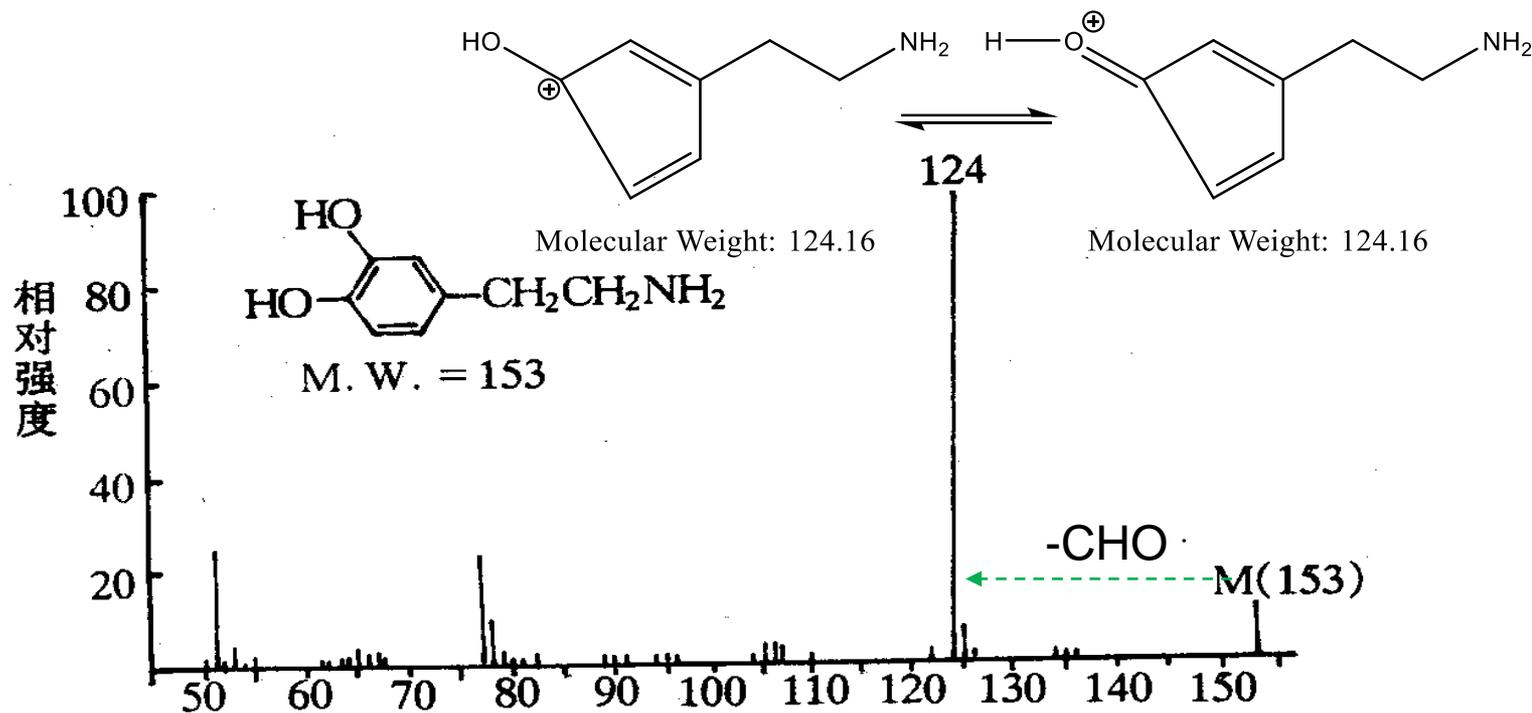
目前质谱技术已发展成为三个分支，即同位素质谱、无机质谱和**有机质谱**。



质谱图：

棒图 (bar/centroid graph)：竖线为质谱峰；横坐标为质荷比；纵坐标为离子的相对强度。多用于低分辨质谱。

轮廓图 (profile graph)，多用于高分辨质谱。



第二部分：基本原理——狭义

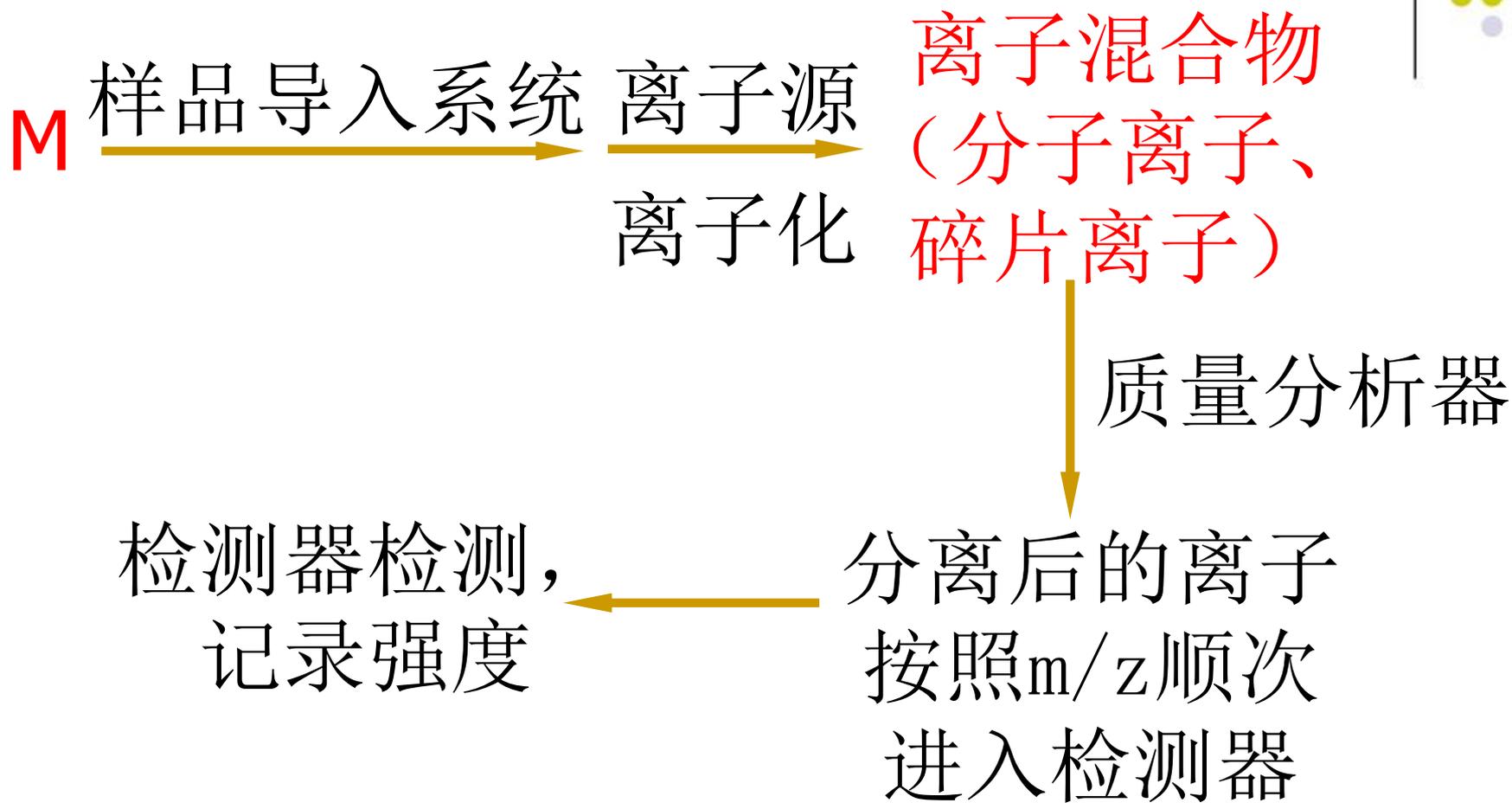


带电粒子 ($q=ze$) 无初速度进入匀强电场 U ，获得电势能 zeU ，转化为动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 获得速度 v 。——被**加速**过程。

在其速度方向施加一垂直电磁场 ($U' & B$)，带电粒子将受到洛伦兹力 $F=ze[U'+(v \times B)]$ 作用，运动轨迹发生**偏转**。

为使问题简化，假设只有磁场而无电场 ($U'=0$)， $F=zevB$ 。洛伦兹力约束带电粒子做向心运动， $zevB=mv^2/r$ ，推导出 $v=Bzer/m$ 。将 v 带入 $zeU=\frac{1}{2}mv^2$ ，得 $m/z=(B^2r^2e)/(2U)$ 。即，不同 m/z 的带电粒子有不同的弯曲半径 r ，而被**分离**！

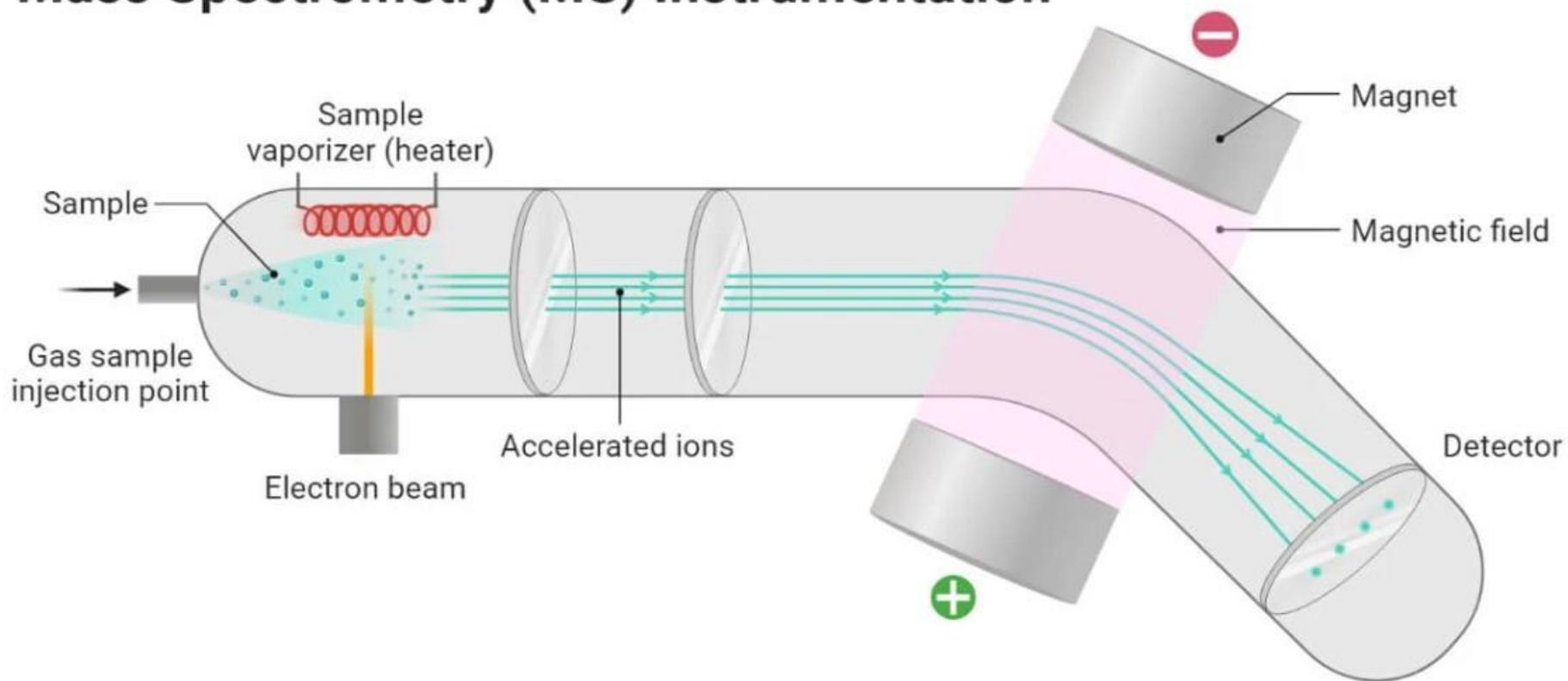
不同仪器有不同的分离模式，如 TOF-MS 因漂移时间不同而被分离。



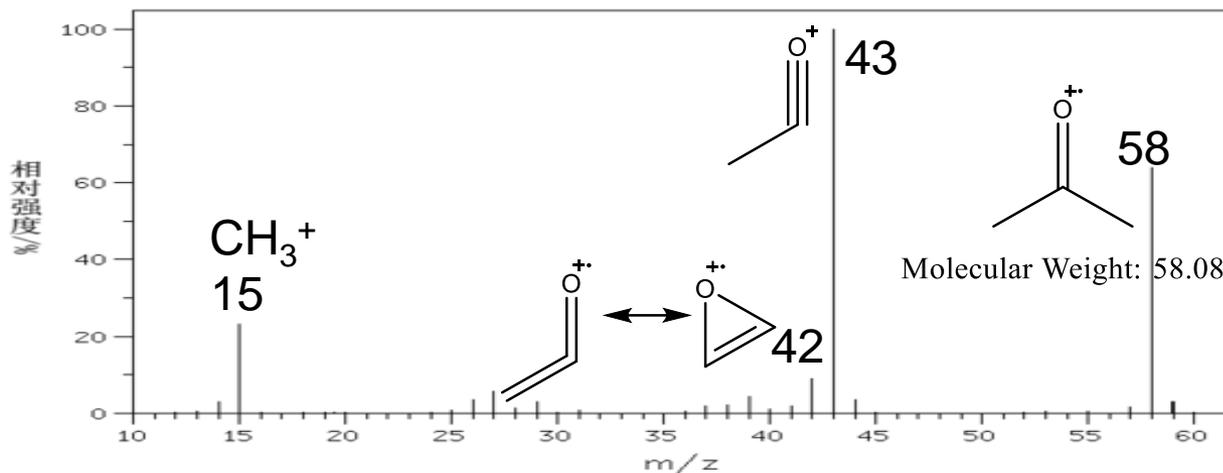
色谱的分离能力 VS 质谱的分离能力



Mass Spectrometry (MS) Instrumentation



第三部分：离子类型



图中最高的峰称为**基峰 (base peak)**。

质谱数据也可以用列表的方法表示。

14.0	2.9
15.0	23.1
26.0	3.5
27.0	5.7
28.0	1.2
29.0	3.1
37.0	1.8
38.0	2.2
39.0	4.2
40.0	1.0
41.0	2.0
42.0	9.1
43.0	100.0
44.0	3.4
57.0	1.7
58.0	63.8
59.0	3.1



质谱图主要离子峰类型

1) 分子离子峰

2) 同位素离子峰

3) 碎片离子峰

4) 亚稳离子峰

5) 重排离子峰

质谱图主要离子峰类型



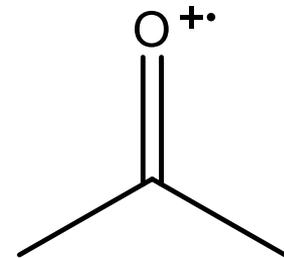
1) 分子离子峰

特点：分子离子含有奇数个电子，一般有最大 m/z 。是确定分子量及分子式的重要依据（分子离子的质量与化合物的分子量相等）。 $M + e = M^{+\cdot} + 2e$

电离电位最低的电子优先失去（失电子顺序： $n > \pi > \sigma$ ），生成的正电荷和游离基就固定在失电子的位置上。

分子离子峰相对强度取决于 $M^{+\cdot}$ 的稳定性。

有机化合物分子离子峰的稳定性顺序：芳香化合物 > 共轭烯烃 > 孤立烯烃 > 脂环化合物 > 直链烷烃 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 酸 > 支链烷烃 > 醇。





如何鉴别分子离子峰?

1) 原则上除同位素峰外，分子离子峰是最高质量的峰。

2) N律

- 由 C、H、O、X (卤素) 组成的有机化合物，M 一定是偶数。
- 由 C、H、O、N 组成的有机化合物，N 奇数，M 奇数。
- 由 C、H、O、N 组成的有机化合物，N 偶数，M 偶数。

3) 与邻近的峰相差是否合理

分子离子不可能裂解出三个以上的氢原子和小于一个甲基的基团，故分子离子峰的左面不可能出现小于 3~14 个质量单位的峰。

4) EI 源中，当电子轰击电压(70 eV)降低，强度不增加的峰不是分子离子峰。



2) 同位素离子峰

由同位素形成的离子峰称为同位素离子峰，其 m/z 为 **M+1**，**M+2**等。

➤ 例如：**CH₄**

➤ **$^{12}\text{C} + ^1\text{H} \times 4 = 16$** **M 16** 分子离子峰

➤ **$^{13}\text{C} + ^1\text{H} \times 4 = 17$** **M+1 17**

➤ **$^{12}\text{C} + ^2\text{H} + ^1\text{H} \times 3 = 17$** **M+1 17**

➤ **$^{13}\text{C} + ^2\text{H} + ^1\text{H} \times 3 = 18$** **M+2 18**

➤ **$^{12}\text{C} + ^2\text{H} \times 2 + ^1\text{H} \times 2 = 18$** **M+2 18**

➤ ...

同位素离子峰

Isotope	Mass	Relative Abundance	Isotope	Mass	Relative Abundance
^1H	1.00782	100	^2H	2.01410	0.016
^{12}C	12.000	100	^{13}C	13.0033	1.12
^{14}N	14.0031	100	^{15}N	15.0001	0.36
^{16}O	15.9949	100	^{18}O	17.9992	0.2
^{32}S	31.9721	100	^{33}S	32.9715	0.78
			^{34}S	33.9679	4.39
^{35}Cl	34.9689	100	^{37}Cl	36.9659	32.7
^{79}Br	78.9183	100	^{81}Br	80.9163	97.5



同位素M+1峰及M+2峰贡献的计算

a. 分子中只含C、H、O原子

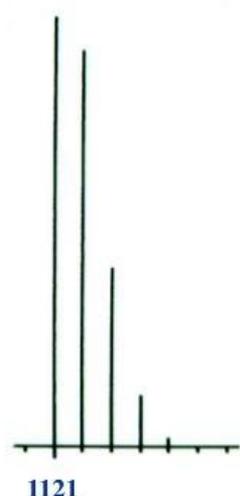
$$(M+1)\% = \text{Int}_{M+1}/\text{Int}_M \times 100\% = 1.12n_c\%$$

$$(M+2)\% = \text{Int}_{M+2}/\text{Int}_M \times 100\% = (0.006n_c^2 + 0.20n_o)\%$$

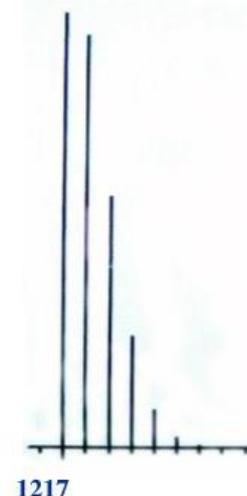
b. 分子中只含C、H、O、N、S、F、I、P，而不含Cl、Br、Si原子

$$(M+1)\% = (1.1n_c + 0.36n_N + 0.80n_S)\%$$

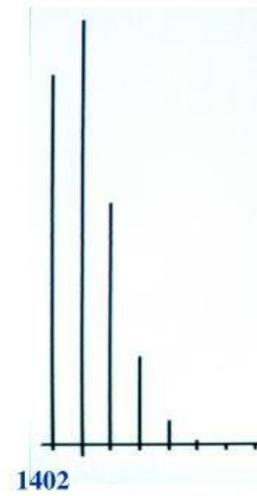
$$(M+2)\% = (0.006n_c^2 + 0.20n_O + 4.44n_S)\%$$



1121 C80H160



1217 C80H160S3



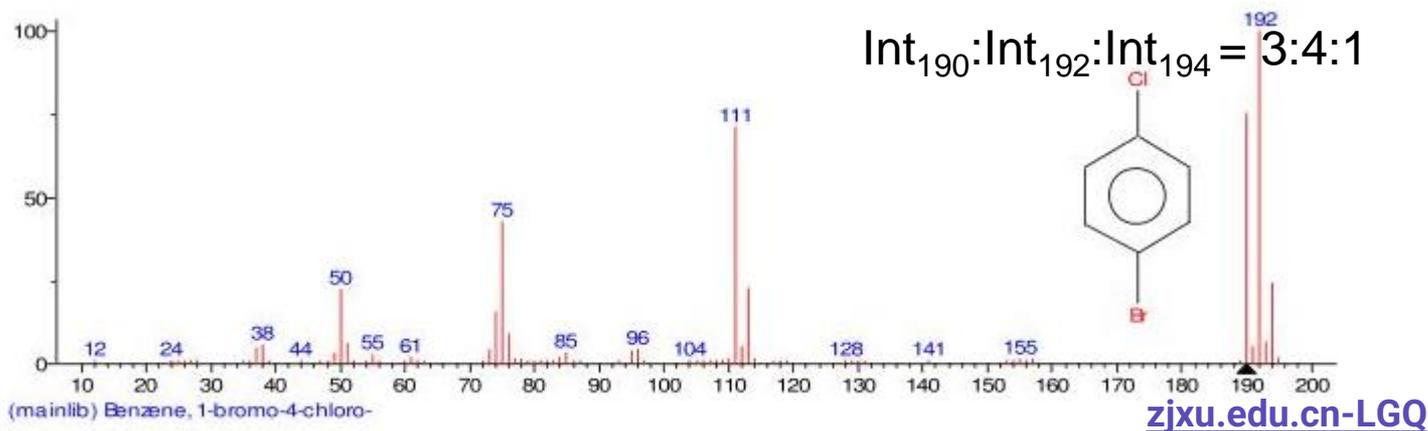
1402 C100H200



c. 分子中含Cl、Br原子

$$(M+2)\% = (31.98n_{Cl} + 97.28n_{Br}) \%$$

$$(M+4)\% = ?$$

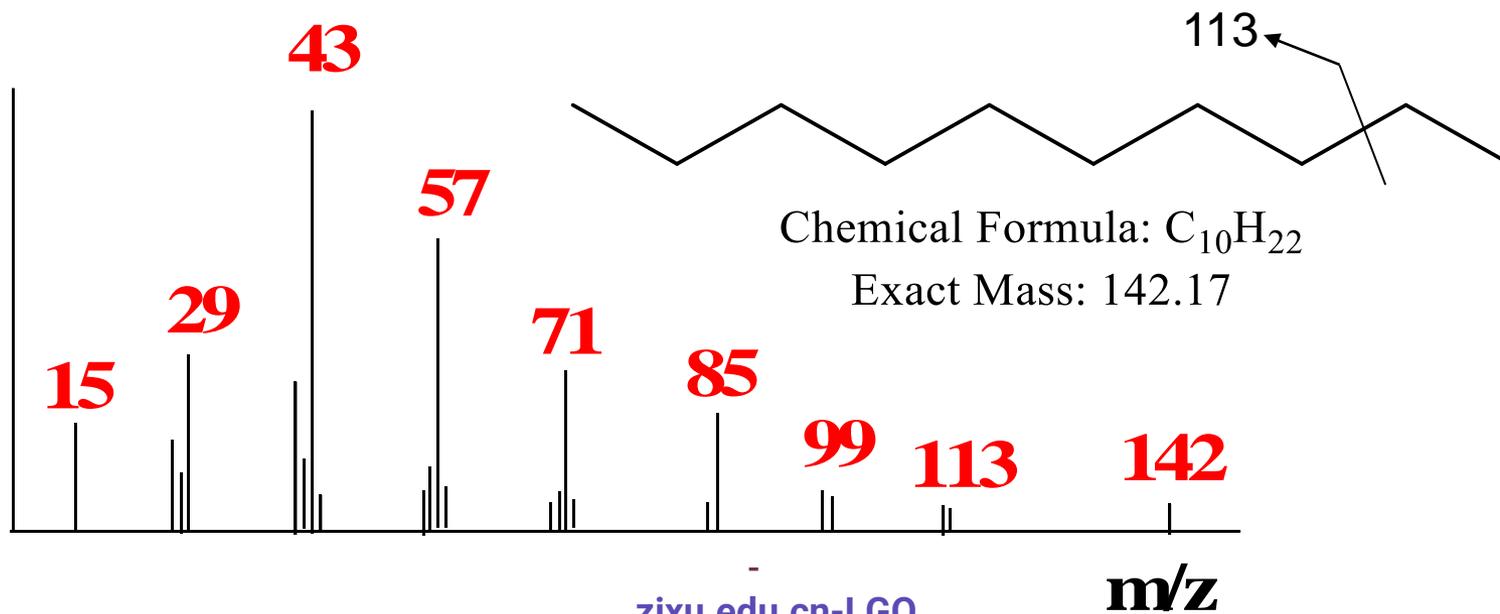


3) 碎片离子峰



分子离子产生后可能具有较高的能量，将会通过**进一步碎裂**或**重排**而释放能量，碎裂后产生的离子形成的峰称为**碎片离子峰**。一般强度最大的质谱峰相应于最稳定的碎片离子。

烷烃化合物断裂多在C-C (σ 键)之间发生，且易发生在支链上。





4) 亚稳离子峰

离子 m_1 在**进入质量分析器之前发生裂解**，失去中性碎片，形成子离子 m_2 ，即 $m_1 \rightarrow m_2 + \Delta m$ ；**此时的 m_2 离子比在离子源中形成的 m_2 离子能量小**，故将在磁场中产生更大的偏转，观察到的 m/z 较小，这种峰称为**亚稳离子峰**，用 m^* 表示。它的表观质量 m^* 与 m_1 、 m_2 的关系是：

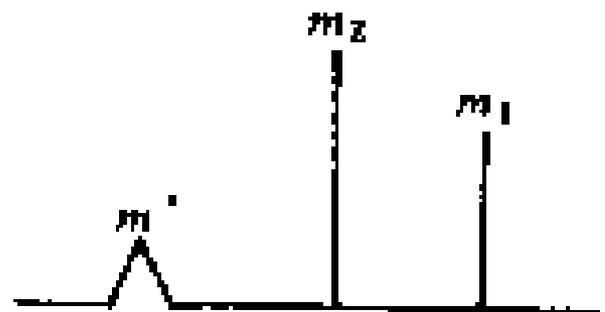
$$m^* = (m_2)^2 / m_1$$

亚稳峰的特点：

峰弱，强度仅为 m_1 峰的**1%~3%**；

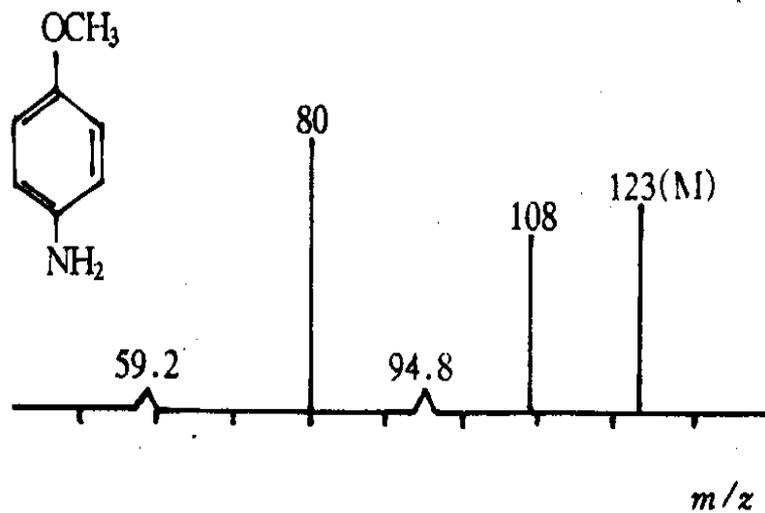
峰宽，一般可**跨2~5个质量单位**；

m/z 一般不是整数；





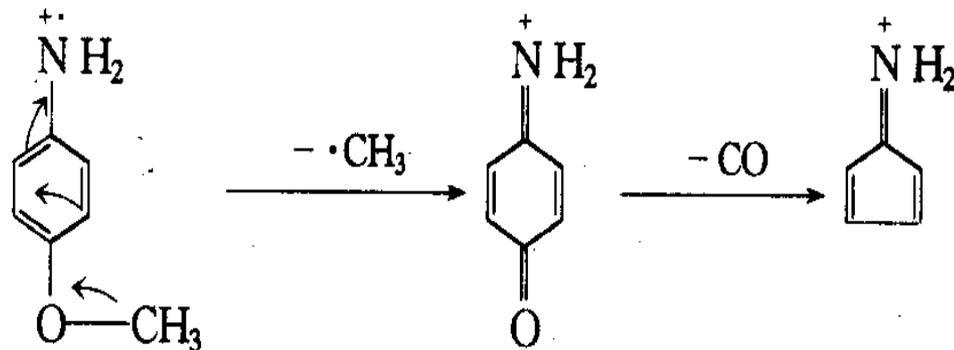
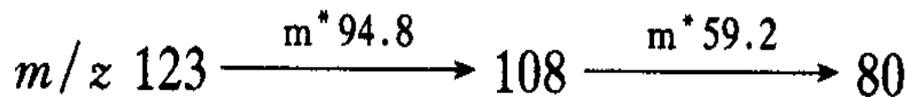
▶通过亚稳离子峰有利于分子裂解机理的研究。



对氨基茴香醚的质谱 (部分)

计算:

$$\frac{108^2}{123} = 94.8; \quad \frac{80^2}{108} = 59.2$$



两个亚稳峰的存在，证明了 m/z 80 离子是由分子离子经两步裂解生成，而不是一步裂解。

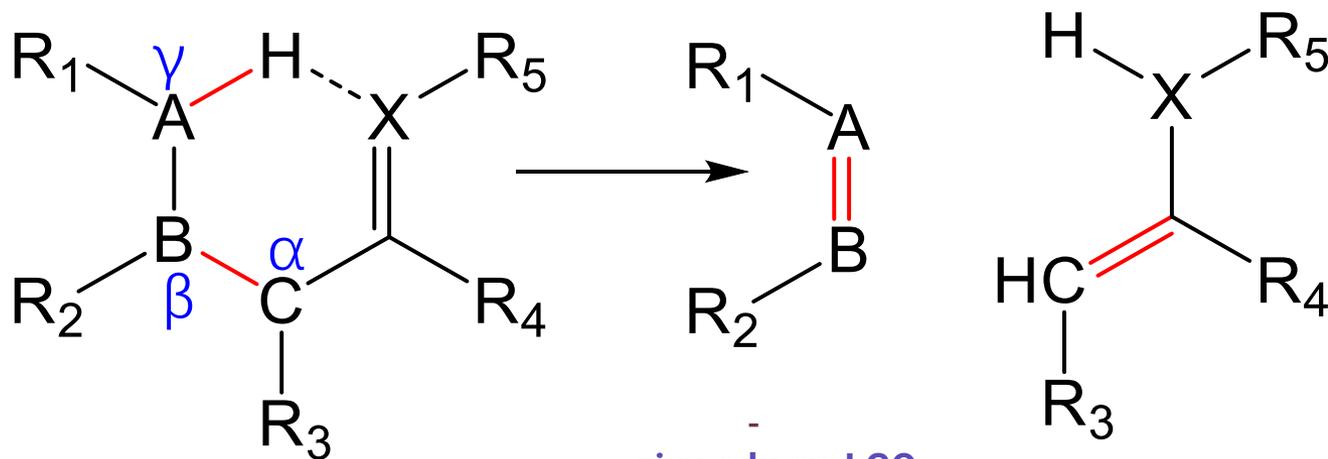


5) 重排离子峰

➤重排离子：离子是通过断裂两个或两个以上的键，结构重新排列形成。经重排形成的离子峰称为重排离子峰。

➤最重要的重排方式为**麦氏重排**。

➤当化合物中**含有不饱和中心C=X**（X为O，N，S，C）基团，而且与这个基团相连的键上具有**γH**时，**γH**可以转移到**X**原子上；同时，**β键**发生断裂，脱掉一个中性分子。



第四部分：阳离子的裂解类型



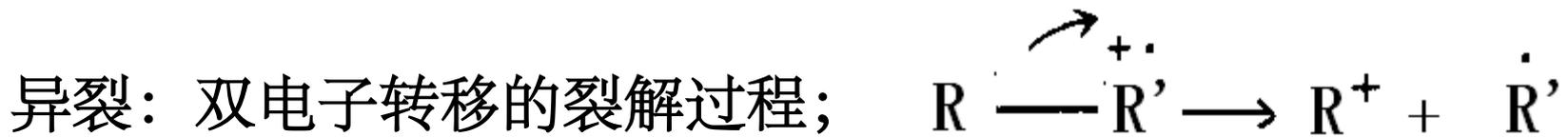
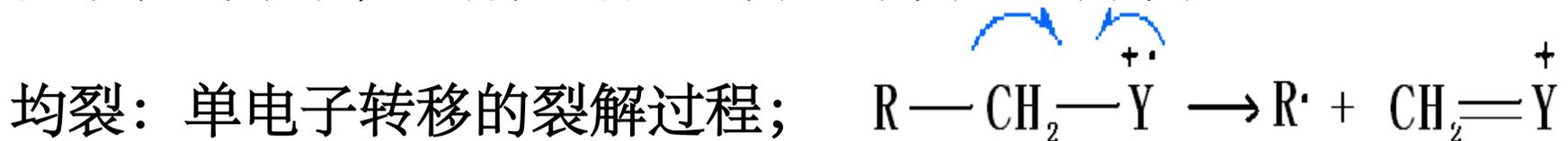
基本概念

McLafferty:“电荷自由基定位理论”

- 自由基有强烈的电子配对倾向；
- 正电荷有吸引或极化相邻成键电子进而引起裂解的倾向。

单纯开裂：仅一个化学键发生断裂。

化学键的断裂方式有三种：均裂、异裂、半异裂。





- 表示裂解过程和结果的符号有：

鱼钩 “ \frown ” 表示单个电子的转移； $R-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+\cdot}{\text{Y}} \longrightarrow R\cdot + \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2=\overset{\cdot}{\text{Y}}$

箭头 “ \rightarrow ” 表示两个电子的转移； $R-\overset{\cdot}{\text{R}} \longrightarrow R^+ + \overset{\cdot}{\text{R}}'$

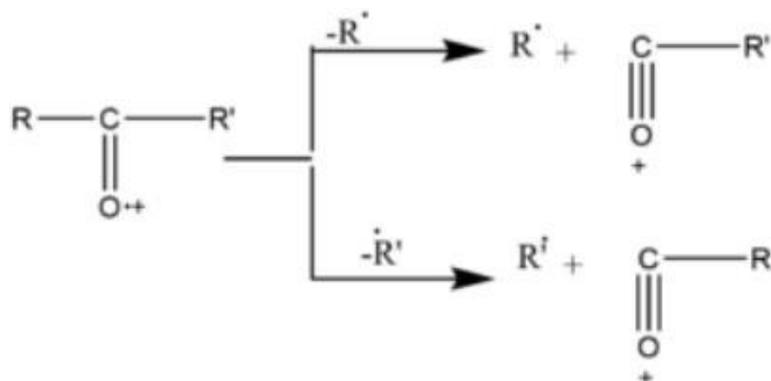
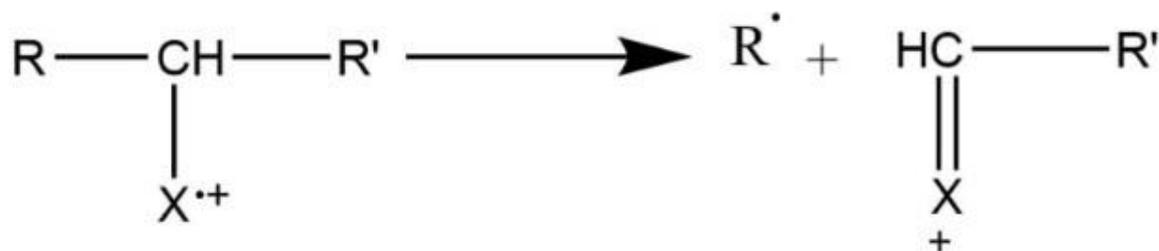
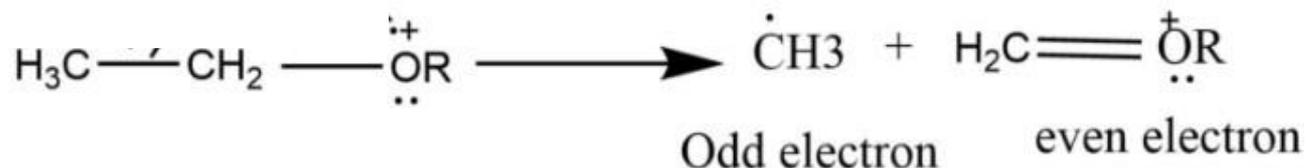
含奇数个电子的离子（**odd electron; OE**）用 “**+•**”表示；

含偶数个电子的离子（**even electron; EE**）用 “**+**”表示；

电荷位置不清楚时，用 “ $\uparrow +\cdot$ ”及 “ $\uparrow +$ ”表示。

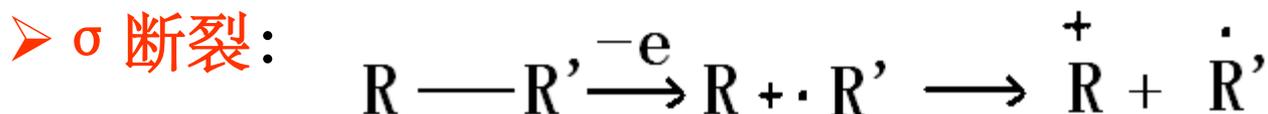


请判断下列裂解中化学键的断裂方式。





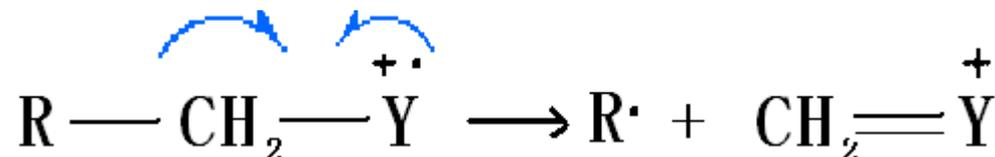
常见的几种断裂方式



当化合物不含O、N等杂原子，也没有 π 键时，只能发生 σ (键)断裂；

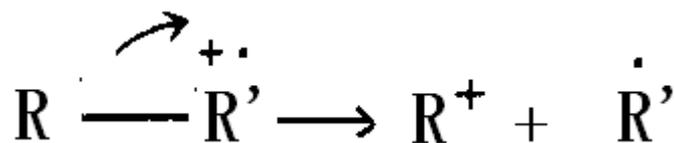
➤ 自由基引发的 α 断裂:

➤ 均裂，丢失自由基，生成不饱和键



➤ 电荷引发的 i 断裂:

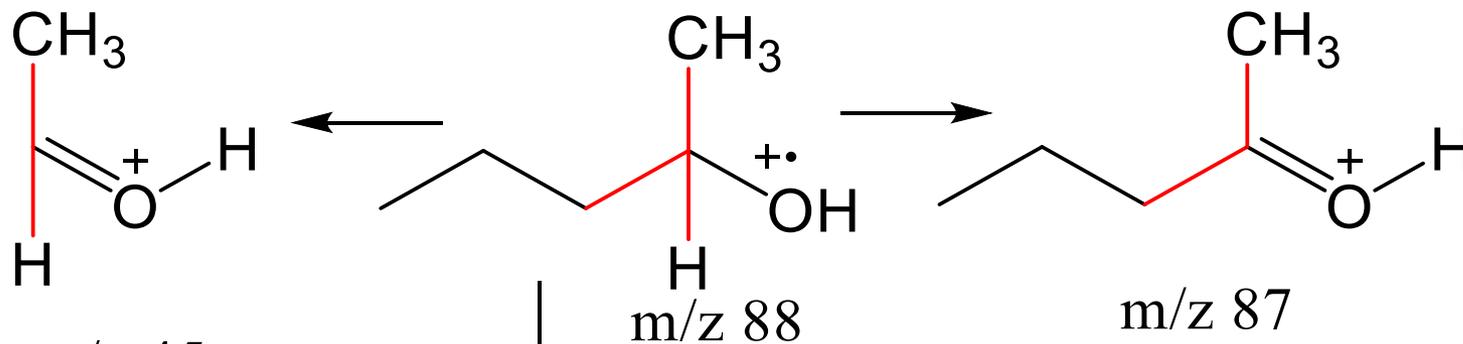
➤ 异裂，丢失自由基，电荷转移



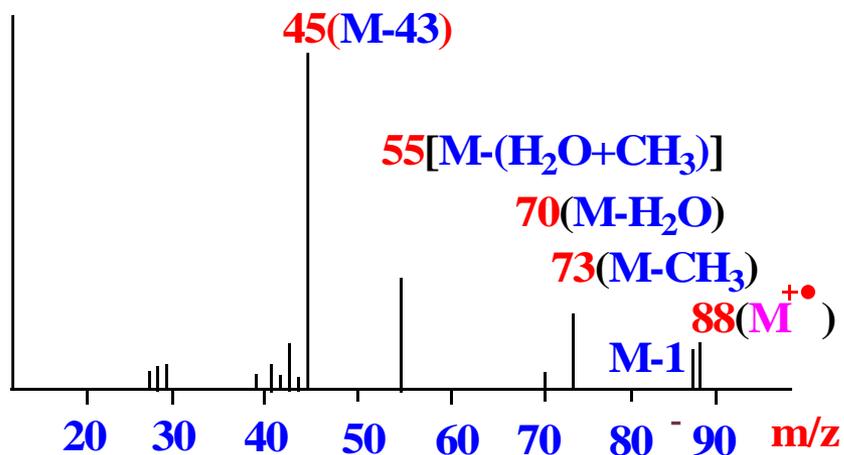
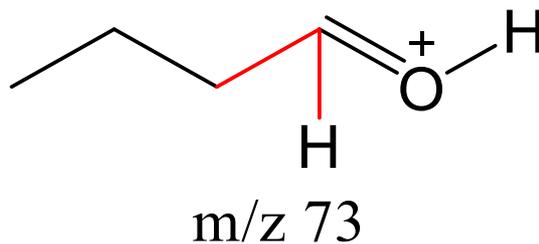
➤ 重排反应 (γ H重排、麦氏重排、RDA裂解)

➤ 丢失中性分子

α -断裂、 α -Cleavage



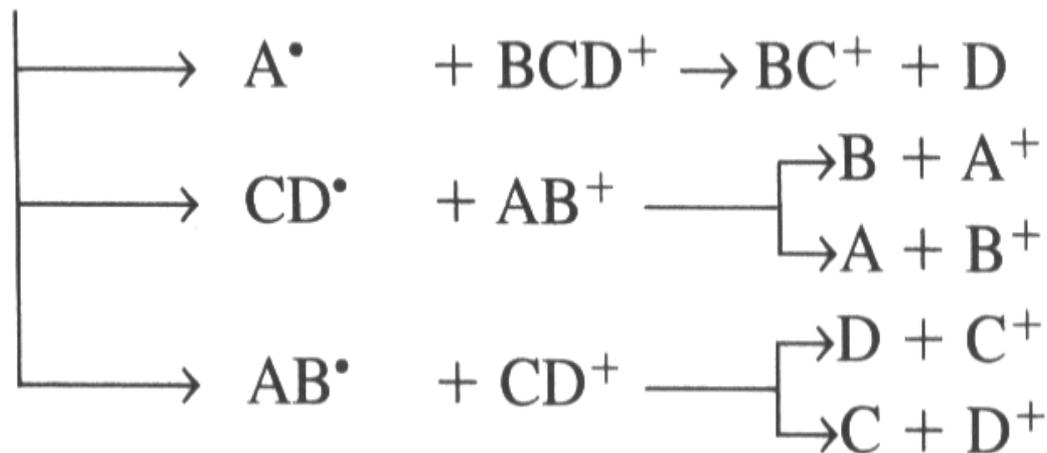
α 断裂之丢失最大烷基原则



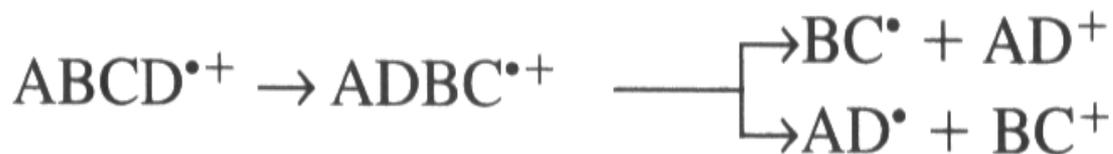
设有机化合物由**A**，**B**，**C**和**D**组成，当样品分子进入离子源，受到电子轰击可能发生下列过程而形成各种类型的离子。



分子离子



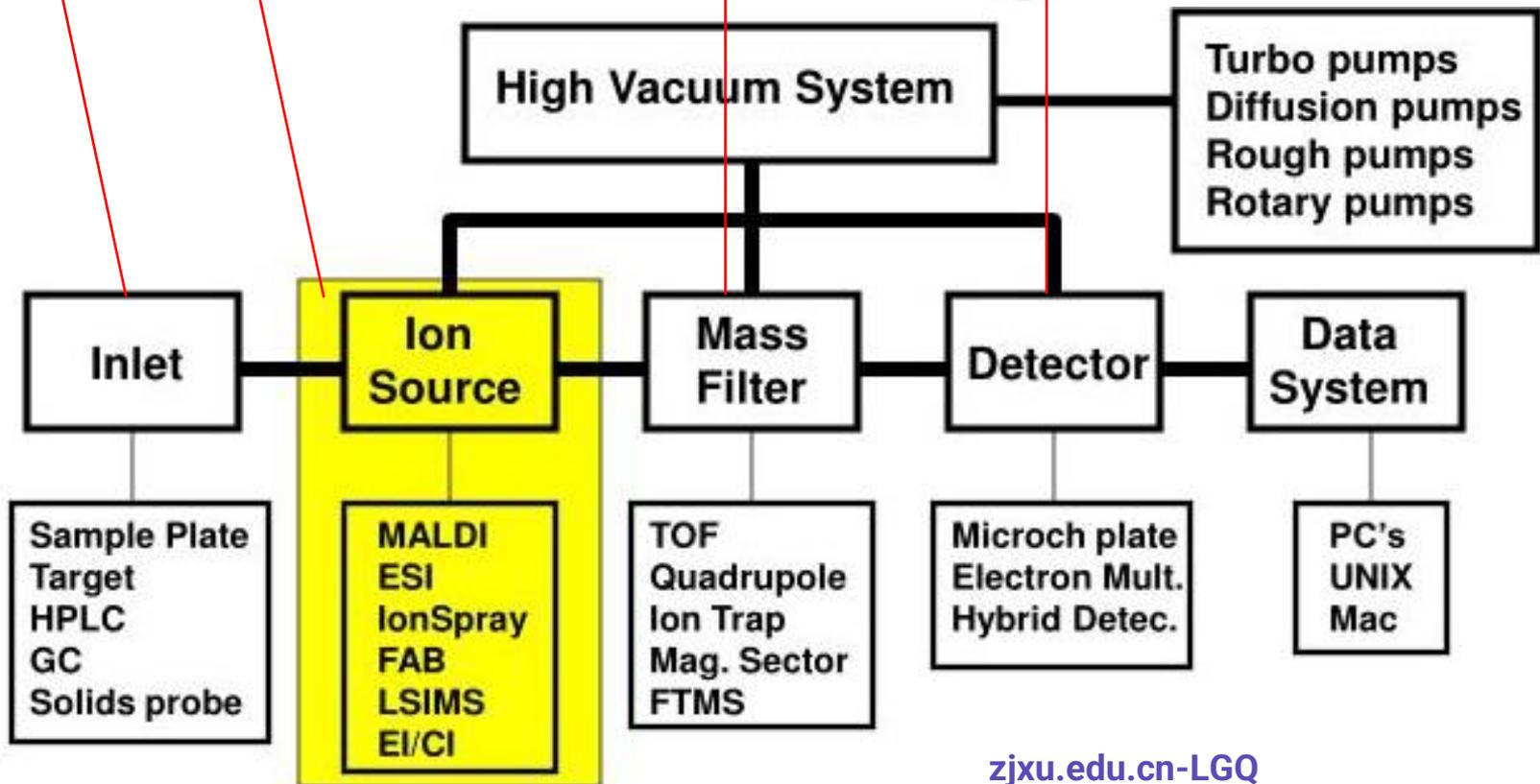
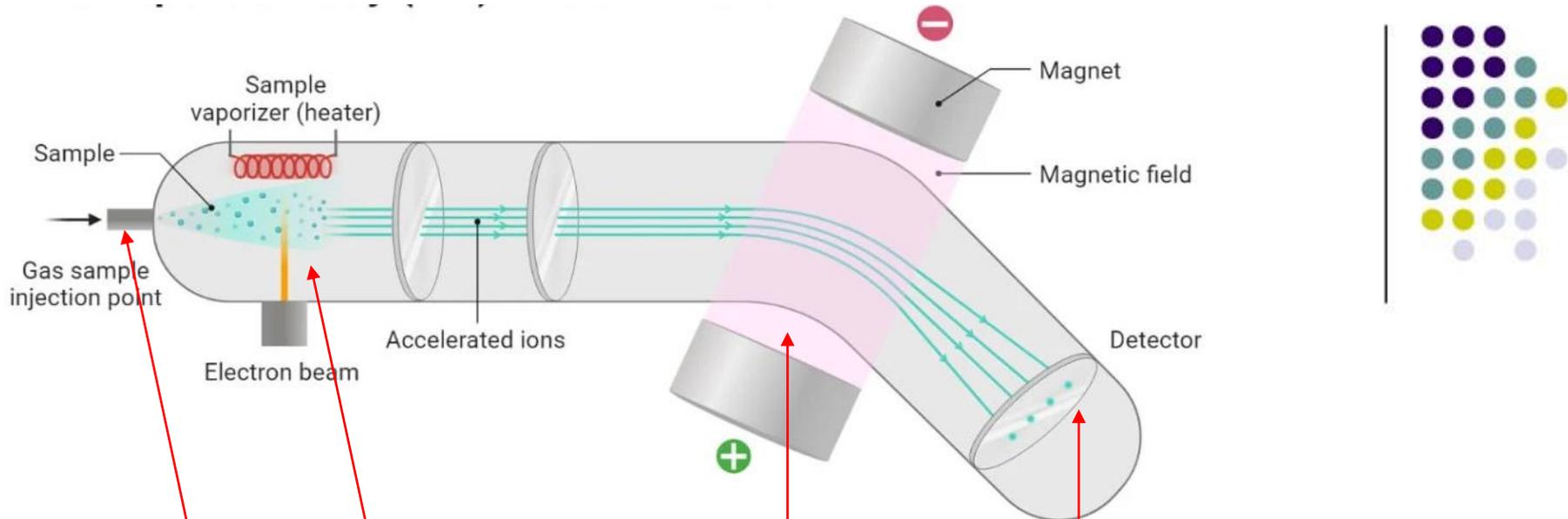
碎片离子



重排裂解



碰撞裂解





暂时跳转至P52 仪器性能

第五部分：质谱仪



一、质谱仪各部分工作原理

1、进样系统

作用

常用的进样方式有：

直接进样。缺点：不能分析复杂的化合物体系。

间接进样：经**GC**（气相色谱法）或**HPLC**（高效液相色谱法）分离后进到质谱的离子源内。

如 **GC-MS**，**HPLC-MS**。



2、电离源/离子源ion source

作用：将气态样品分子离子化，对离子进行加速使其具有一定能量。

分类：能给样品较大能量的电离方法为**硬电离方法（EI）**，而给样品较小能量的电离方法为**软电离方法（FAB、ESI、APCI、MALDI）**。

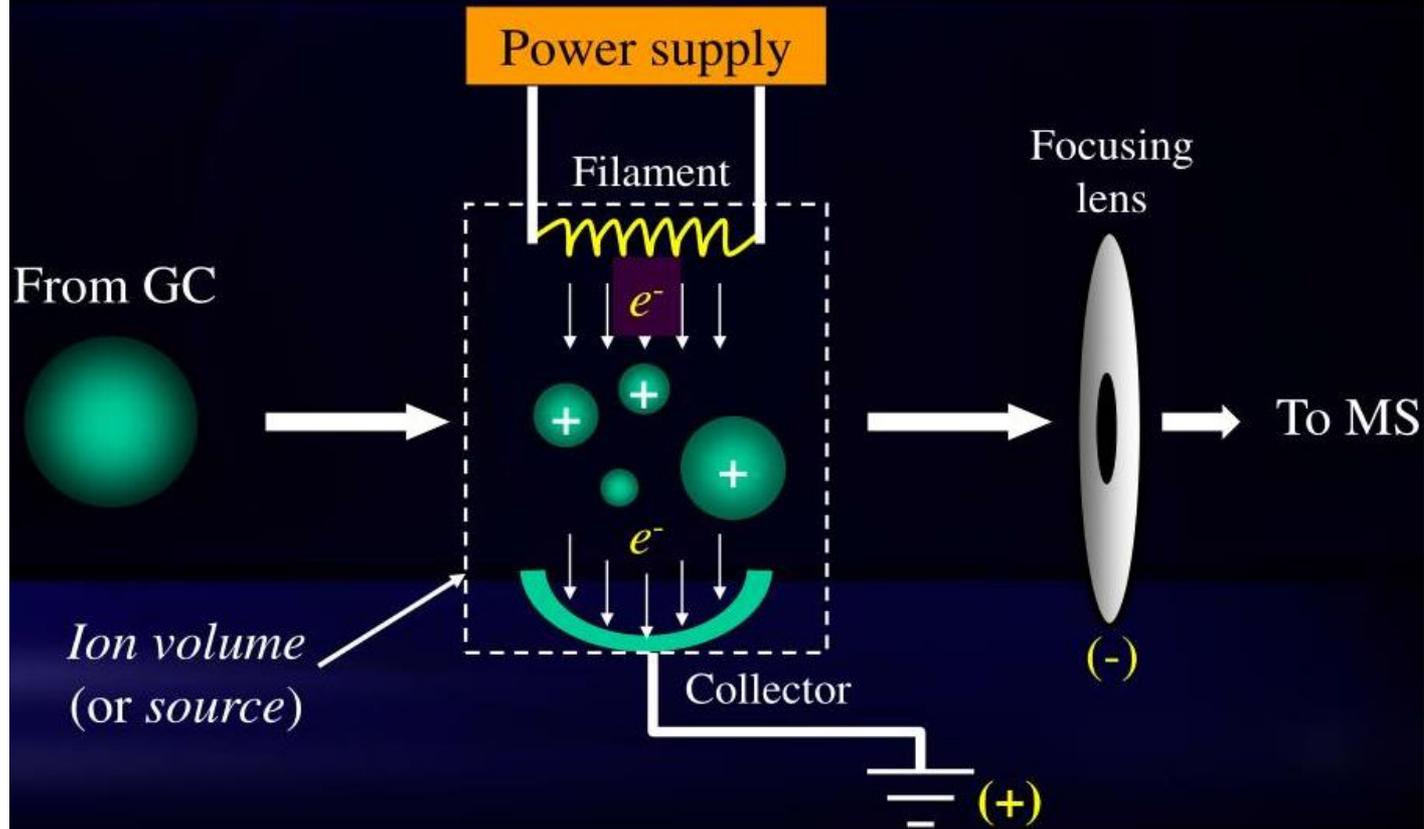


1) 电子轰击源 (电子电离源) electron impact, EI

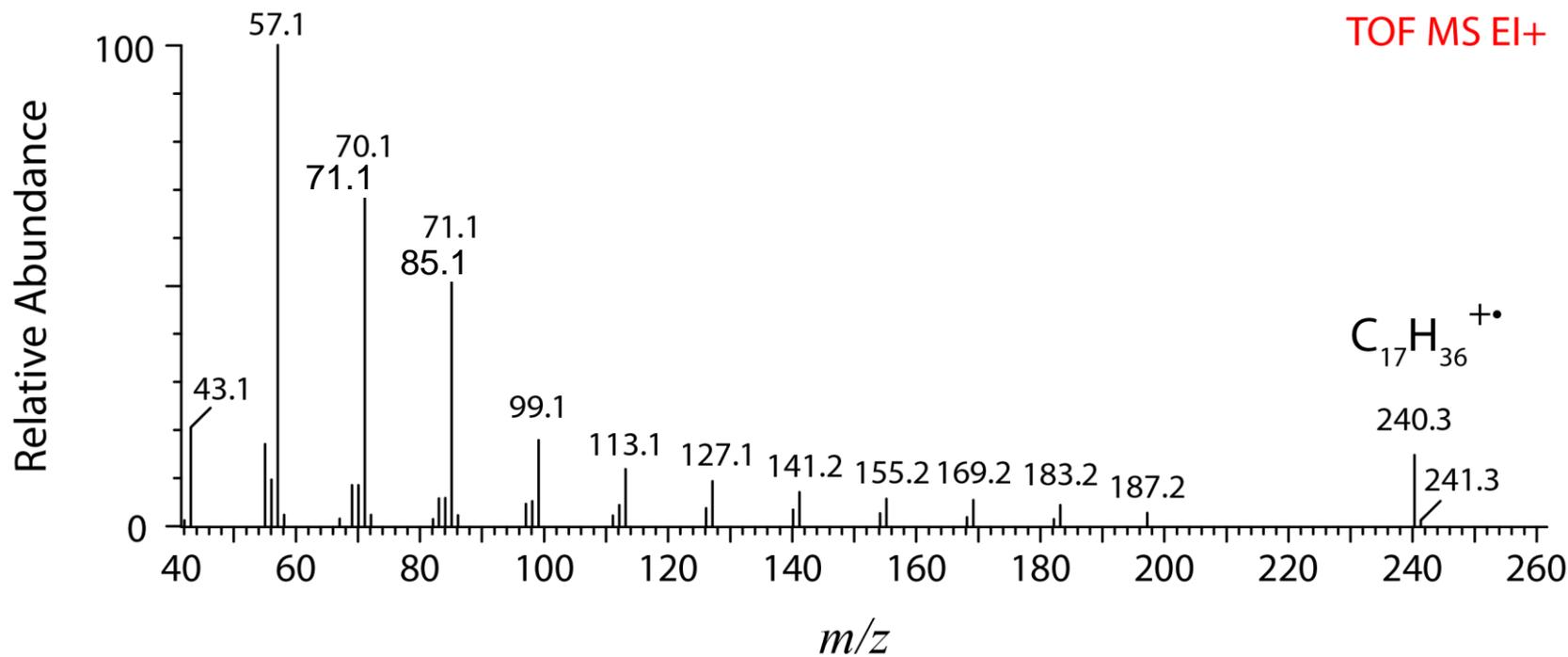
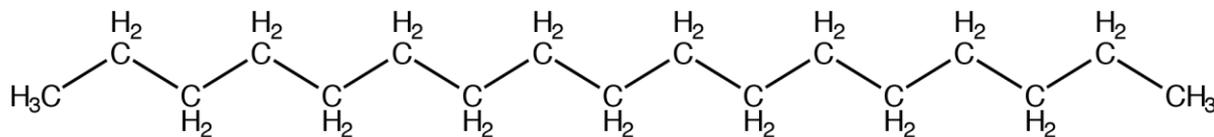
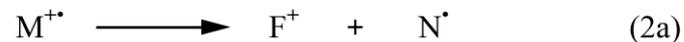
电子轰击法是硬电离方法，它是用高能电子束（**10-70 eV**）使试样分子**M**失去一个电子形成带单电子的正离子**M^{+·}**，即分子离子。



Electron impact ionization



在离子源内，用电加热铯或钨的灯丝到 2000°C ，产生**高速电子束**，其能量为 $10\sim 70\text{eV}$ 。当气态试样由分子漏入孔进入电离室时，高速电子与分子发生碰撞，若**电子的能量大于试样分子的电离电位**，将导致试样分子的电离。



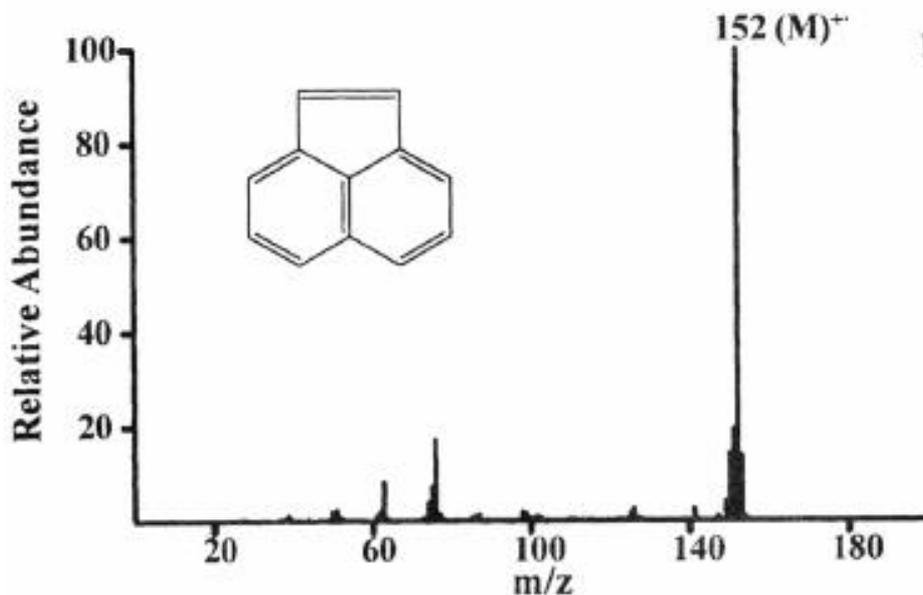


优点:

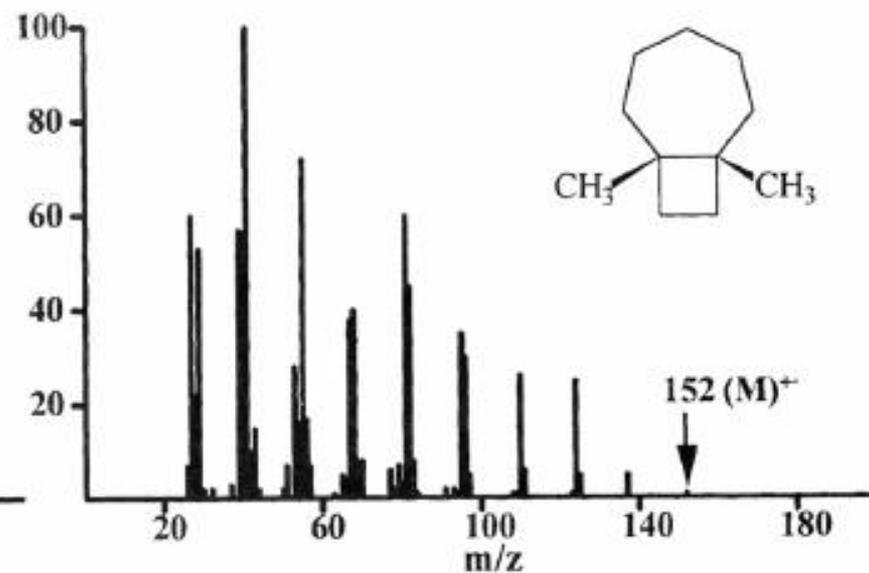
- 1) 稳定, 质谱图再现性好, 便于计算机检索及比较;
- 2) **离子碎片多**, 可提供较多的分子结构信息。

缺点:

- 1) 样品必须易于气化;
- 2) 当样品分子稳定性不高时, **分子离子峰的强度低**, 甚至不存在分子离子峰。



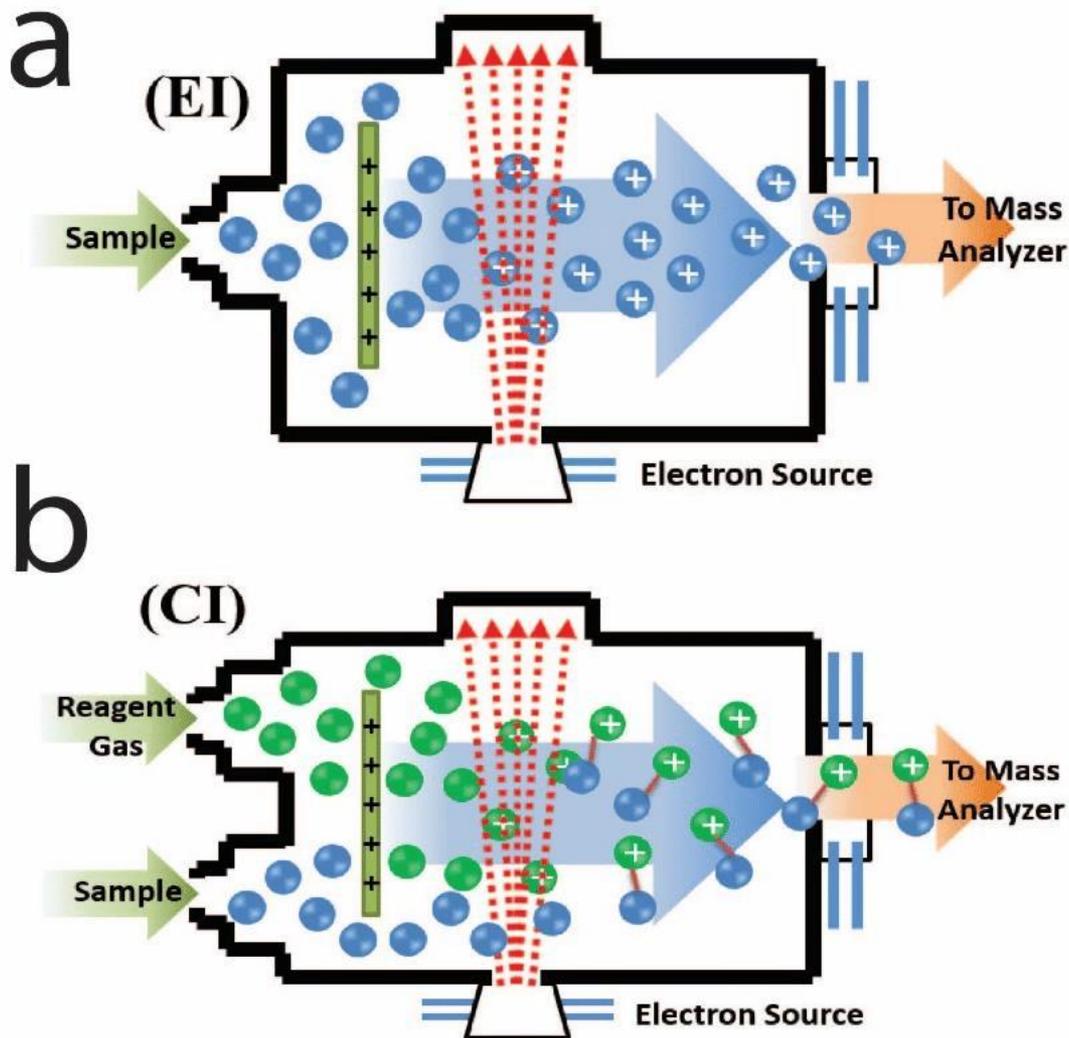
*Little fragmentation,
parent strong*



*Lots of fragmentation,
parent nearly invisible*

2) 化学电离源 chemical ionization, CI

化学电离源是软电离方法，通过反应气体离子与待测物质分子之间的反应来进行。反应气体常用的有 CH_4 、 NH_3 、 H_2 等。

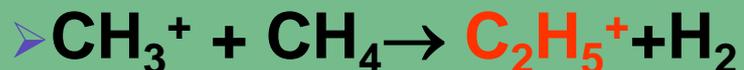
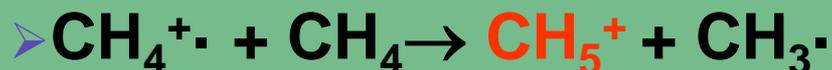




① 反应气的电离——以CH₄为例



初级离子



二级离子

② 产生准分子离子峰（反应气离子与样品分子发生反应）



CI质谱中，一般有较强的准分子离子峰 $[\text{M} \pm \text{H}]^+$ ，还可能出现 $[\text{M} + 17]^+$ ， $[\text{M} + 29]^+$ 等离子，而碎片离子较少。可以推断相对分子质量。



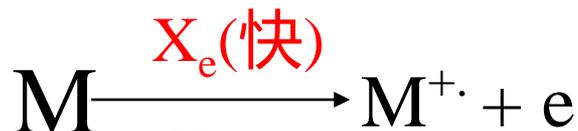
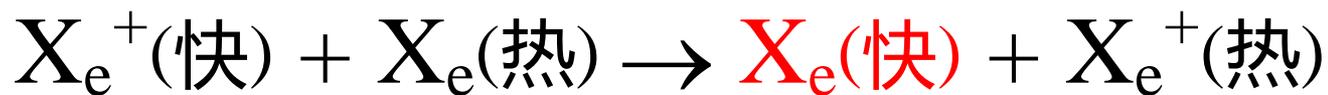
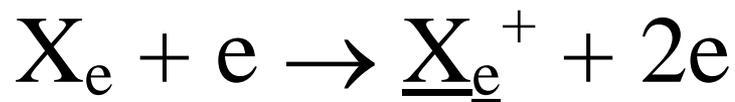
CI常用的反应气： CH_4 , 丙/异丁烷, NH_3 , H_2O , H_2 , He等。

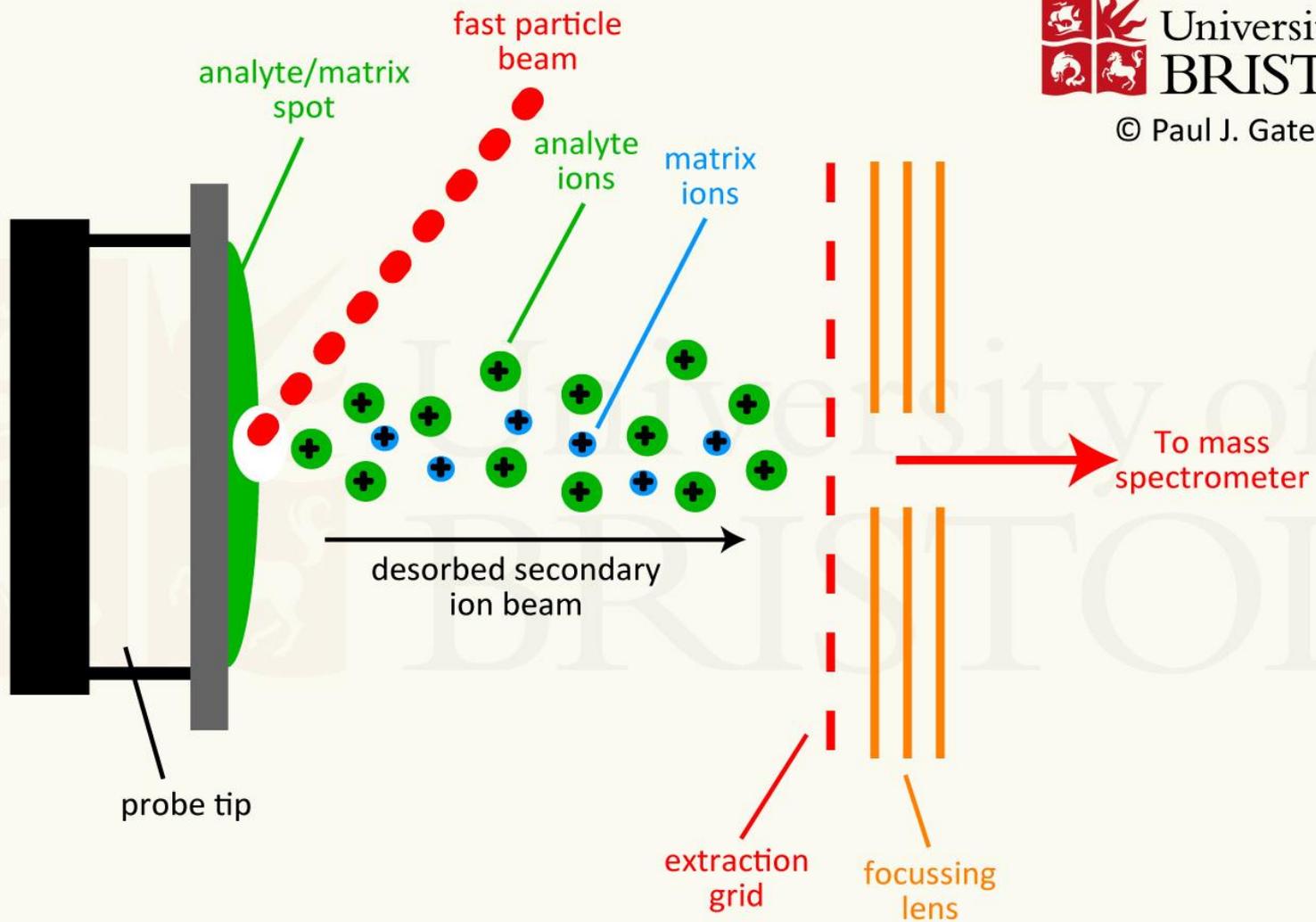
CI特点：软电离方式，准分子离子峰 $[\text{M} \pm \text{H}]^+$ 强度大，易获得有关化合物官能团的信息。

CI缺点：重现性较差；不适用于难挥发、热不稳定样品的分析。

3) 快原子轰击离子源 Fast atom bombardment ionization, FAB

高速电子轰击Ar(或Xe)使之电离,经电场加速后,Ar⁺(或Xe⁺)进入充有Ar(或Xe)的电荷交换室,发生共振电子转移反应,Ar⁺(或Xe⁺)经电荷交换后形成高能中性Ar(或Xe)原子流/束,轰击涂在金属板表面的基质-样品浓缩液,将能量转移给样品分子,使样品在常温下飞溅(sputtering)电离,在电场作用下进入质量分析器。







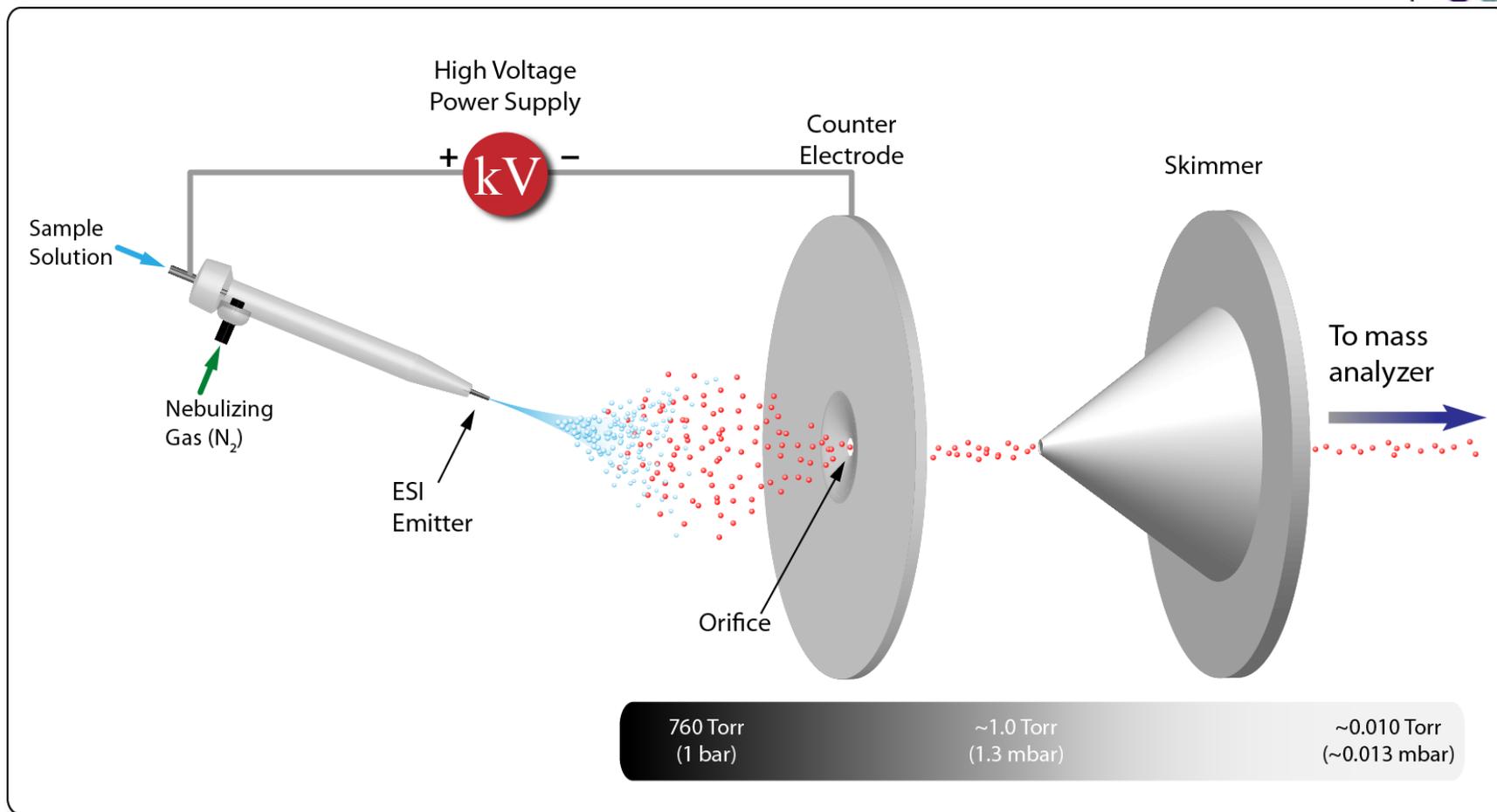
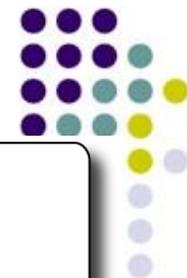
FAB的特点:

- 适用于强极性、高分子量、非挥发性和热不稳定化合物分析
- 给出强度较高的准分子离子峰 $M\pm X$ ($X=H, Na, K$)

FAB的缺点:

- 重现性差
- 检测灵敏度低于EI

4) 电喷雾电离源 (electrospray ionization, ESI)



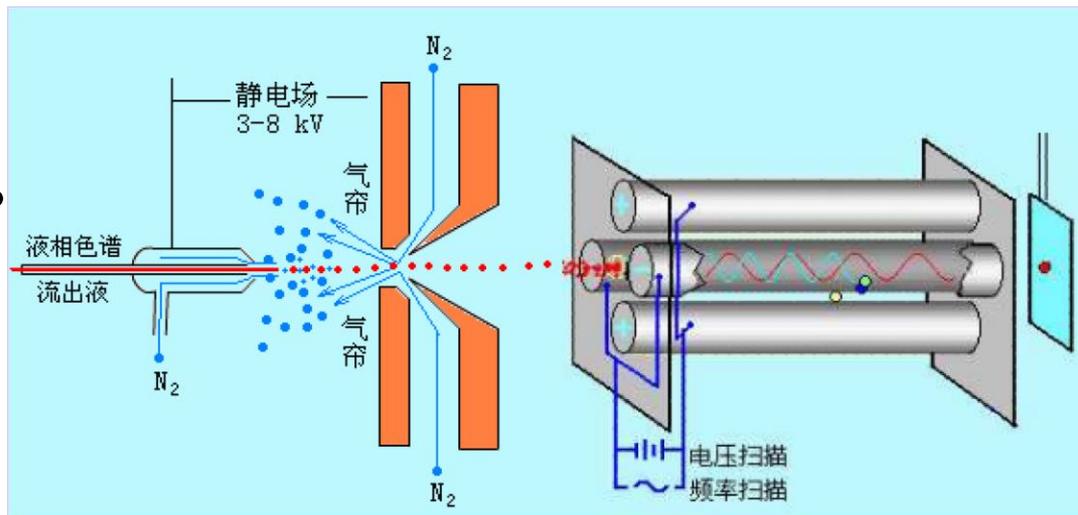
带电残渣机理：ESI-MS检测到的离子是小液滴中的全部溶剂蒸发后留有带电的残渣；**离子蒸发理论：**当小液滴的半径小于**10 nm**时，溶液中溶解的离子可以直接从小液滴中直接发射出来。

ESI特点

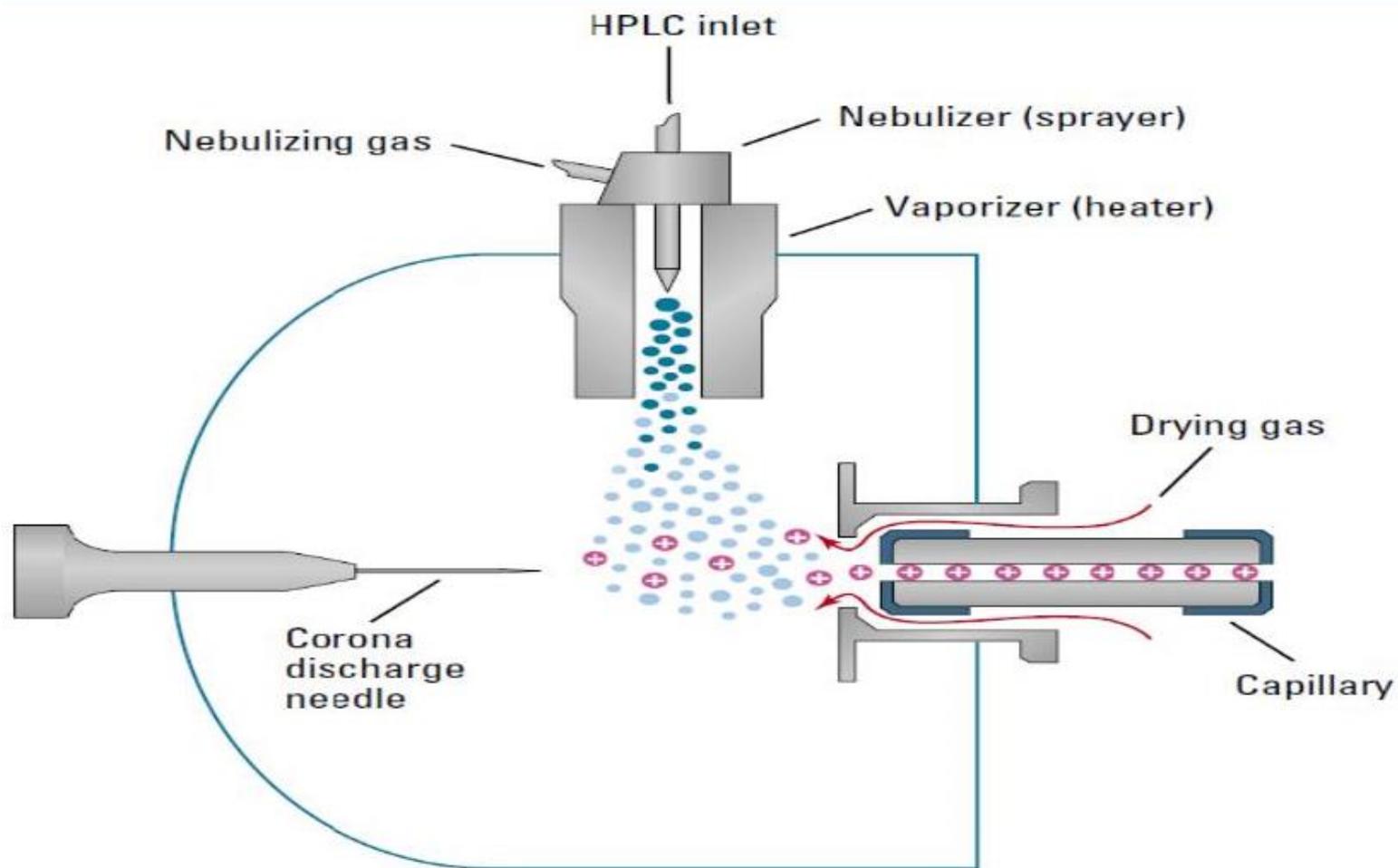
- 1、电喷雾电离源是软电离方法，主要产生较强的**准分子离子峰** $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+K]^+$ 、 $[M-H]^-$ 等，便于推断待测物相对分子质量。但不能进行库检索。
- 2、ESI可以产生**多电荷离子**，弥补了四极杆质量分析器等质量范围窄的缺点。

ESI电离技术解决了两大问题：

- 一：分析生物大分子化合物。ESI质谱可以产生**大分子化合物的多电荷离子**从而使得现有质谱仪**不需扩大质荷比范围**就可测量大分子化合物。
- 二：为液相色谱和质谱-联用提供有效接口。

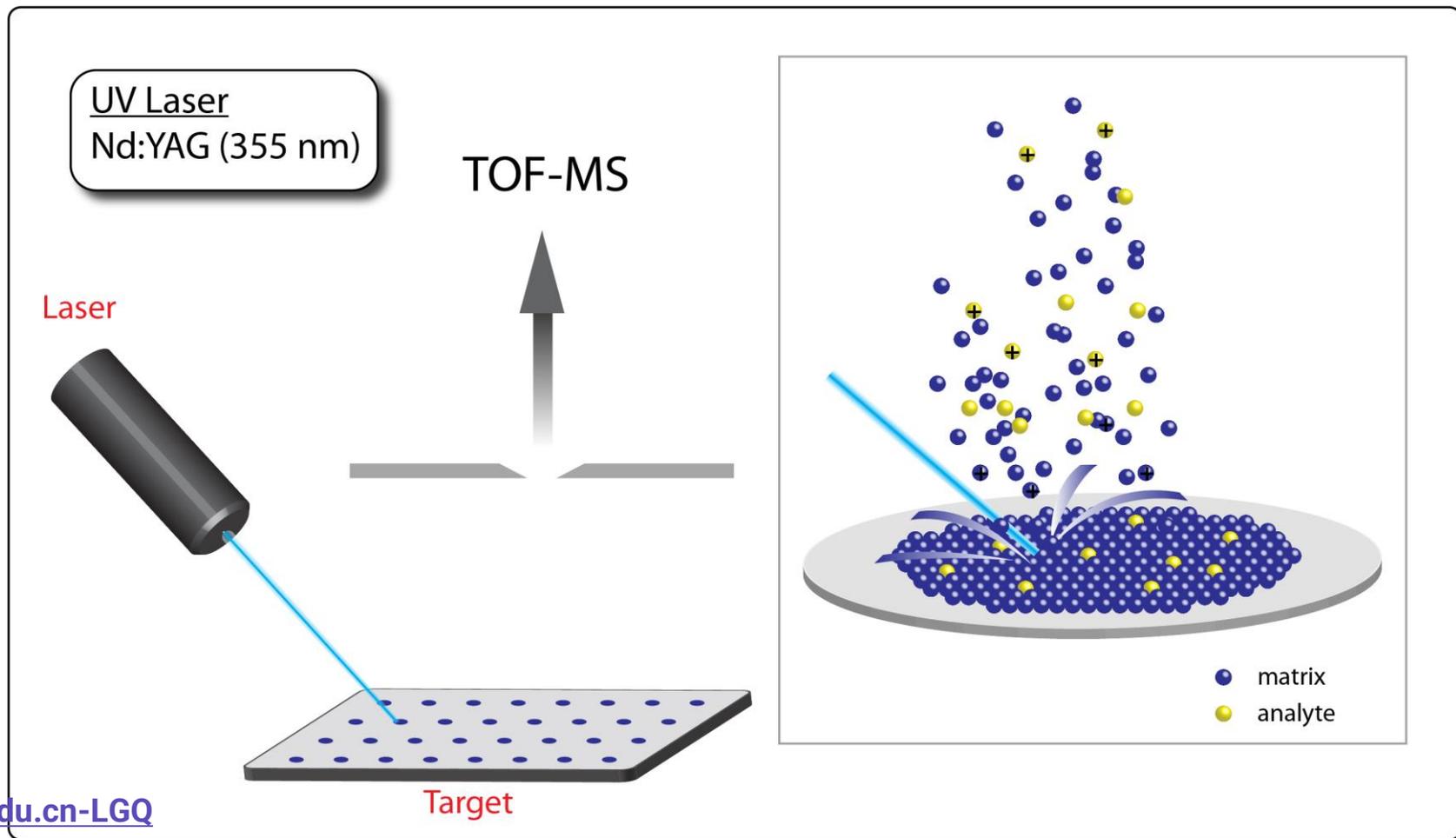


5) 大气压化学电离源 (略)



6) 基质辅助激光解吸离子源 (MALDI)

原理：是用**激光**照射**样品与基质**形成的共结晶薄膜，基质从激光中吸收能量传递给样品，从而使**样品解吸和电离**的过程。它是一种软电离技术，适用于**混合物及生物大分子**的测定。





3、质量分析器

质谱仪的质量分析器位于离子源和检测器之间。

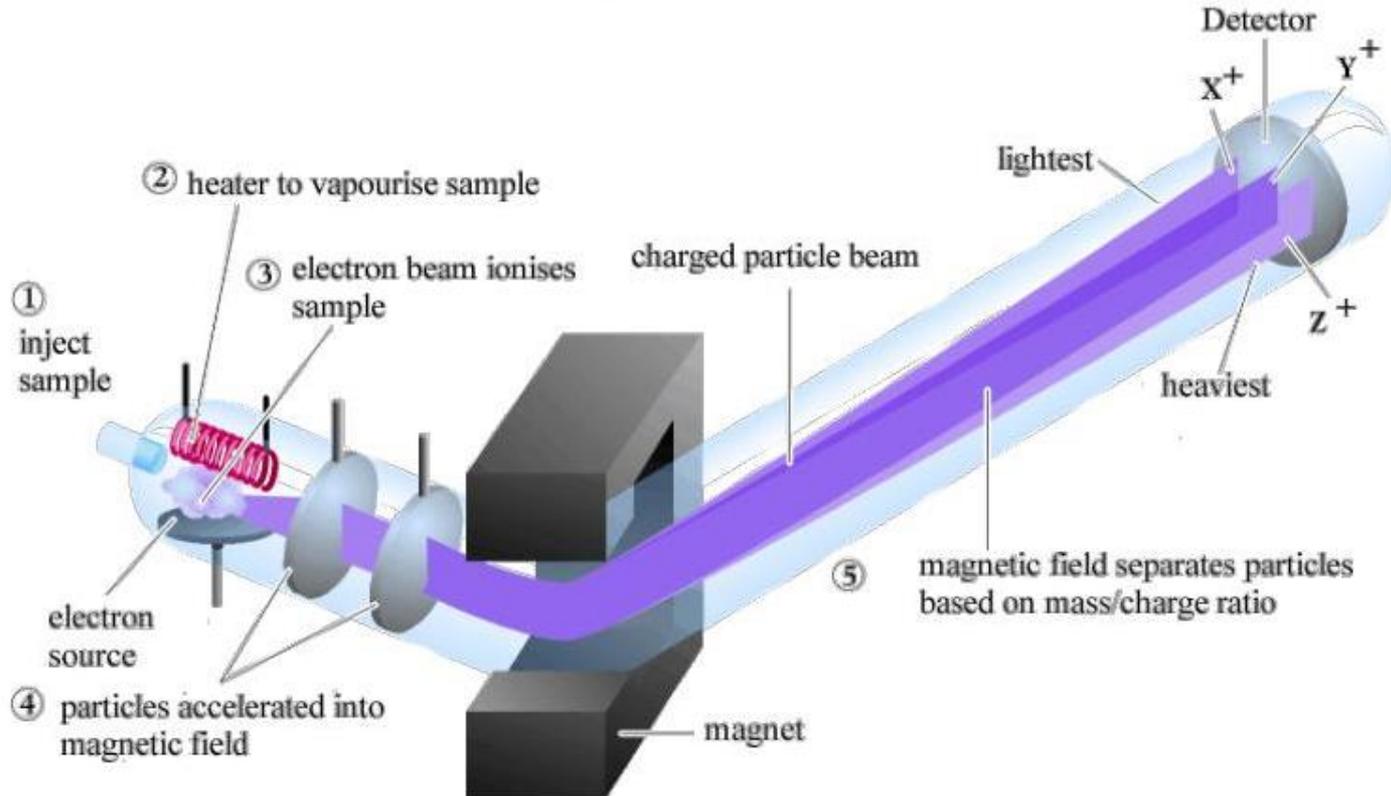
作用：过滤、分离。

质量分析器的主要类型有：磁分析器、飞行时间质量分析器、离子阱质量分析器和四级杆质量分析器等。

1) 磁质量分析器

$$Bzev = \frac{mv^2}{r}$$

B 磁感应强度，
ze 电荷，
v 运动速度，
m 质量，
r 曲率半径。



离子束经加速后飞入磁极间的弯曲区，离子受到**磁场施加的洛伦兹力 $Bzev$** 作用，并且离子的**向心力 mv^2/r** 也同时存在，当两力平衡时，离子才能飞出弯曲区。



$$\left. \begin{array}{l} Bzev = mv^2/r \\ zeV = 1/2 mv^2 \end{array} \right\} m/z = 1/2 B^2 r^2 e / V$$

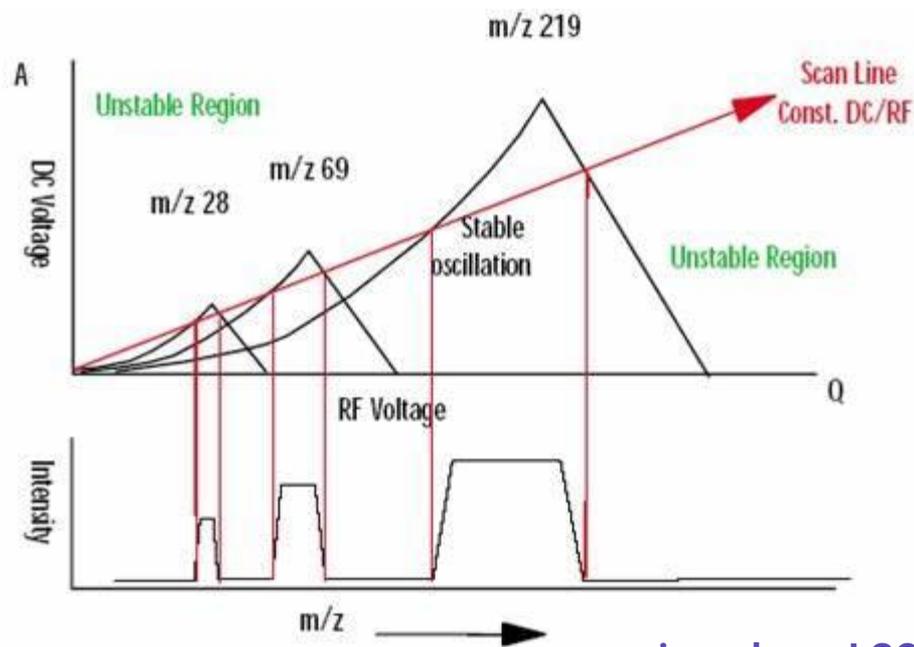
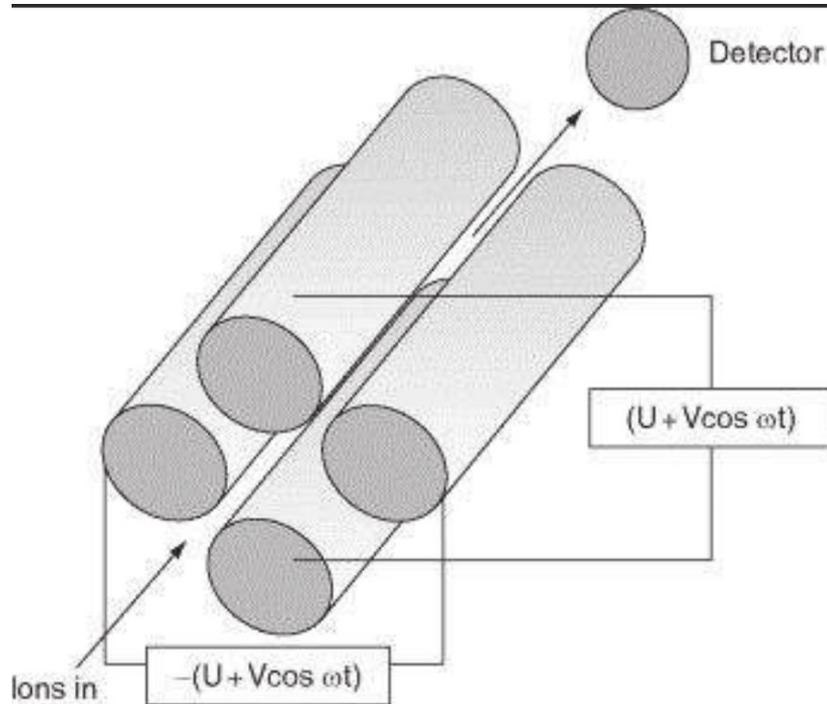
通过改变 B 、 r 、 V 这三个参数中的任一个并保持其余两个不变即可将不同质荷比的离子分开。

现代质谱仪一般是保持 V 、 r 不变，通过电磁铁扫描磁场而获得质谱图。

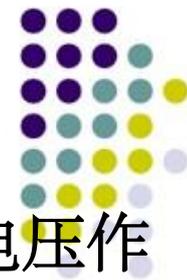
2) 四级杆质量分析器 (TSQ)

原理：由电离源产生的离子到达四级杆质量分析器的中心，只有**满足一定条件**的共振离子才能沿两对电极的中心轴飞行，从而被检测。只要改变直流电压**U**和射频电压**V**并保持**U/V**恒定，就能将离子按照**m/z**区分开。

特点：结构简单，扫描速率快，对真空度要求较低，适合与液相色谱联用，用于定量分析。



3) 飞行时间质量分析器 (TOF)



原理：利用离子源飞出的离子**动能基本一致**，但在加速电压作用下，不同 **m/z** 的离子**飞行速率**不一样， **m/z** 大的离子比小的飞行速率慢，通过**不同 **m/z** 的离子到达检测器的时间不同**而被检出。

特点：质量范围宽，扫描速率快。

应用：常与**MALDI**联用，分析**生物大分子**。

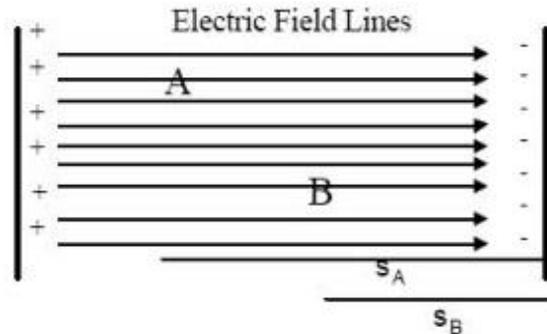


Force: $F = qE$
 q 电荷量
 E 电场强度

Effective Voltage: $V = Es$

Potential: $U = Vq$
 U 电势能

Potential: $U = (Es)q$



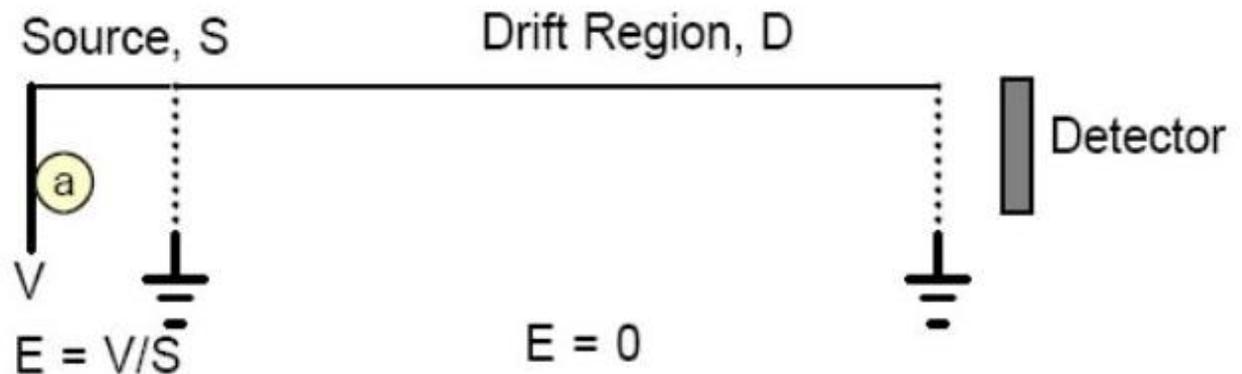
- Ions accelerated by strong field, E , within short source region, S .
- Drift times recorded across long, field-free drift region, D
- v_D depends on starting position of ion – ideally all ions start from same plane.

$$U = qV_a = qEs_a$$

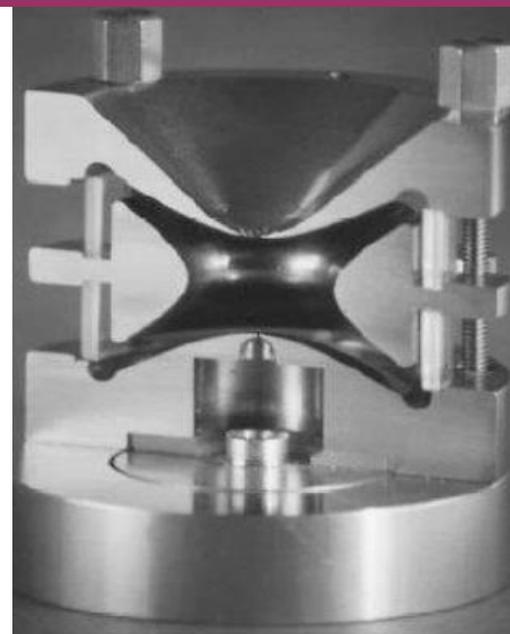
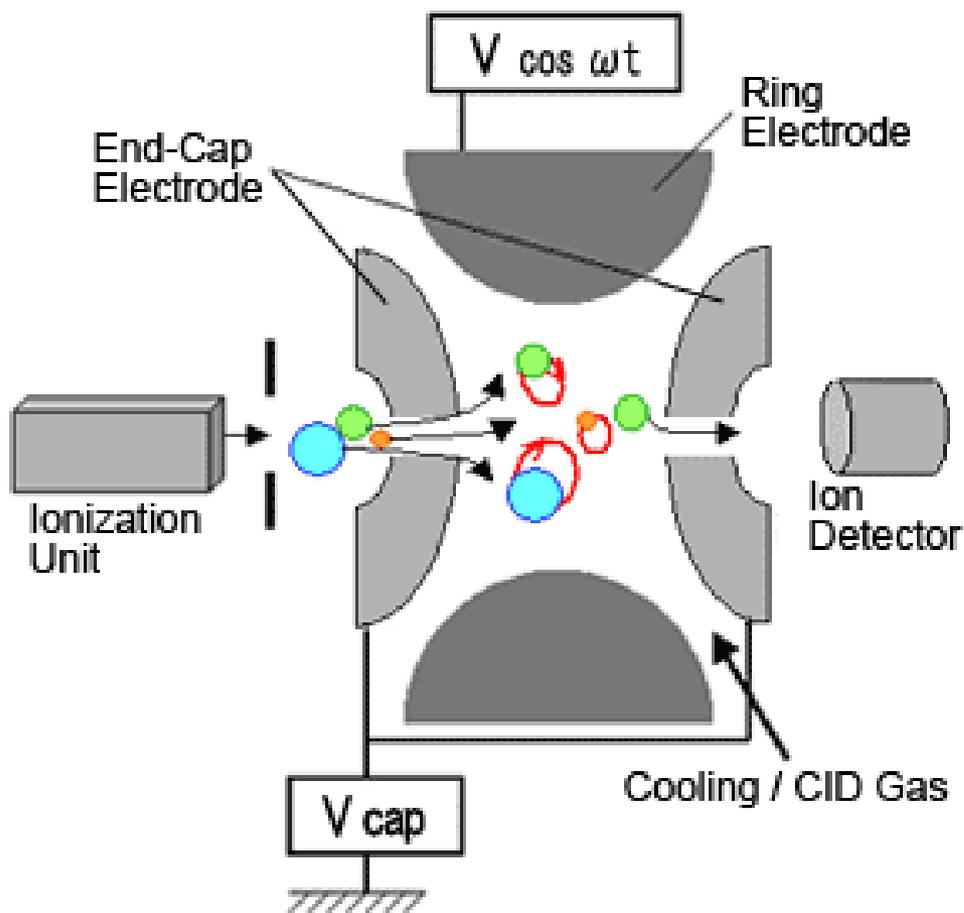
$$qEs_a = \frac{1}{2}mv_D^2$$

$$v_D = \sqrt{\frac{2qEs_a}{m}}$$

$$t_D = \frac{D}{v_D} = \frac{D}{\sqrt{2qEs_a/m}}$$



4) 离子阱质量分析器 (IT)



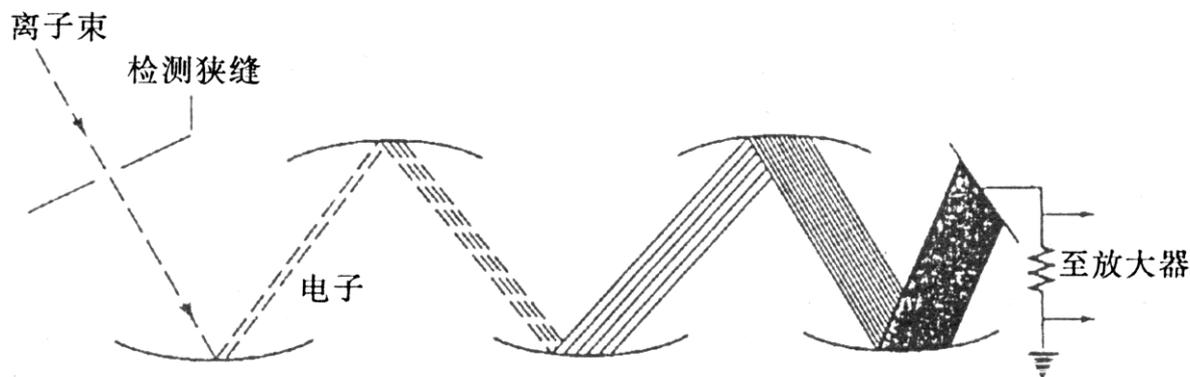
原理：端罩电极接地，**射频电压($V \cos \omega t$)**施加于环电极，由电离源产生的离子进入阱中后，陷入阱中离子的轨道随**射频电压**依次发生变化而离开环电极腔，从而被检测。压缩版的四极杆。



4、检测器

常用电子倍增器 (**electron multiplier**) 检测离子流。

原理：一定能量的离子**轰击阴极**导致**电子发射**，电子在电场的作用下，依次轰击下一级电极而被放大，电子倍增器的放大倍数一般在 **$10^4 \sim 10^6$** 。但电子倍增器随**使用时间增加**，**增益会逐步减小**。

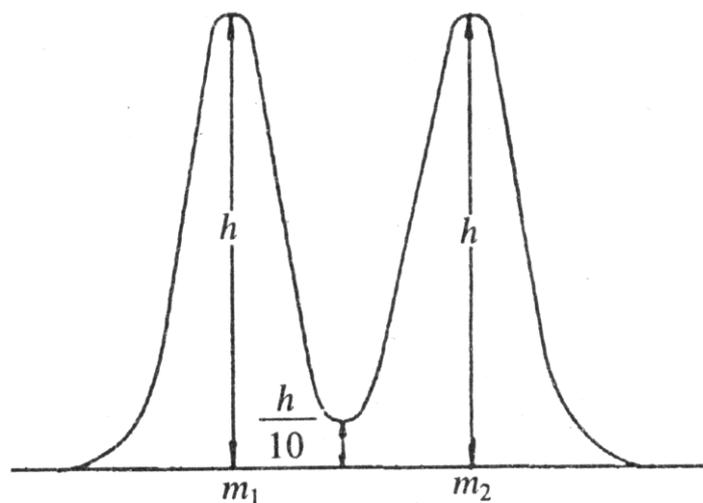




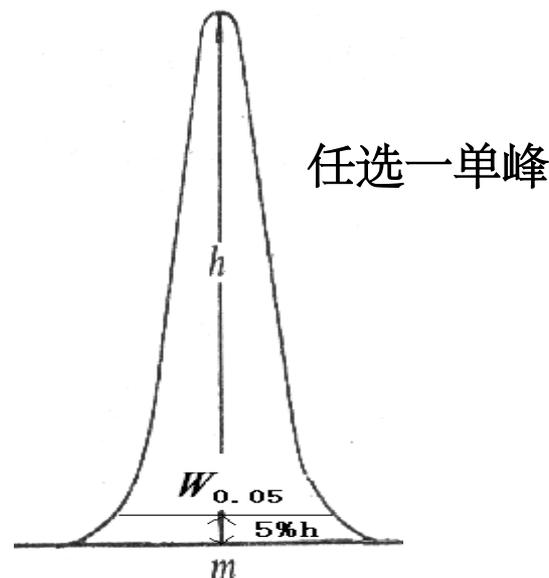
二、质谱仪主要性能指标

1、分辨率

分辨率 (R) 是指质谱仪能区别临近两个质谱峰的能力。



$$R = \frac{m}{m_2 - m_1} = \frac{m}{\Delta m}$$



$$R = \frac{m}{W_{0.05}}$$



2、质量范围

质量范围是指质谱仪能测量的最大 m/z 值。

各种质谱仪具有的质量范围各不相同。目前质量范围最大的质谱仪是**MALDI-TOF**，测定的分子质量可高达**1 000,000u**以上。

第六部分：有机化合物的质谱特征



一、烷烃

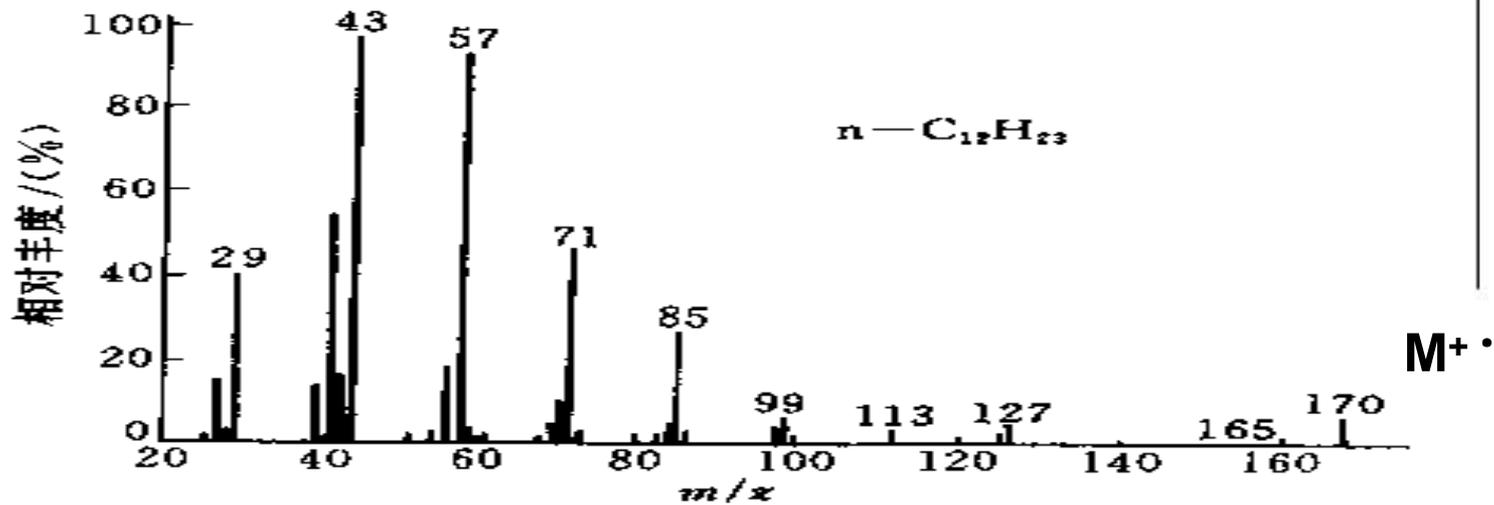
烷烃的裂解途径主要是 σ -断裂。

1、直链烷烃

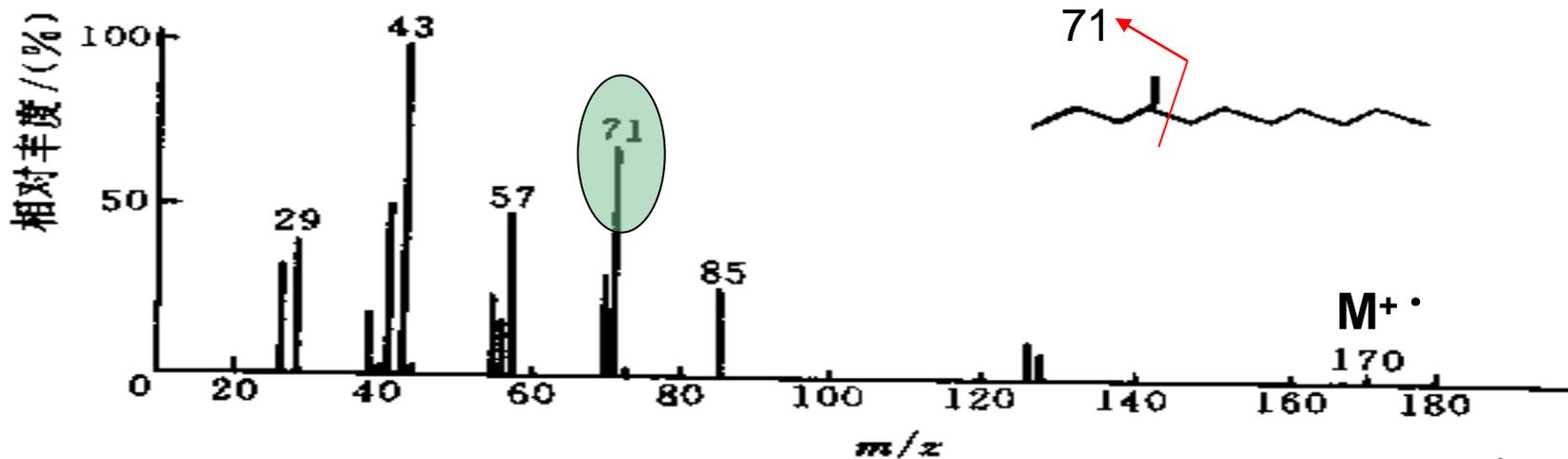
- (1) 分子离子峰较低。
- (2) σ 裂解形成 $15+14n$ (C_nH_{2n+1})系列碎片峰, 43、57最强。
- (3) 峰顶轮廓为抛物线, 曲线平滑。
- (4) H转移形成 $14+14n$ (C_nH_{2n})系列碎片离子。

2、支链烷烃

在分支处断裂, 并优先失去较大的烷基, 形成最稳定的碳正离子 (抛物曲线异常处)。



正十二烷的质谱

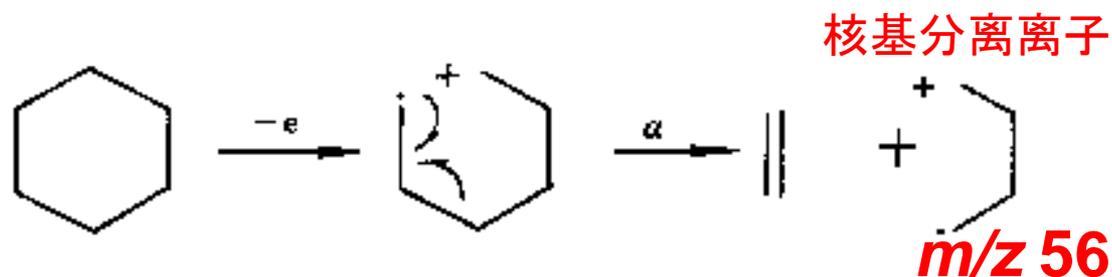


4-甲基十一烷质谱

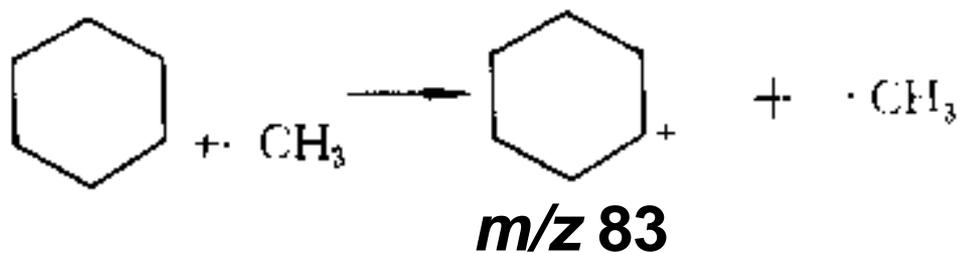
3、环烷烃

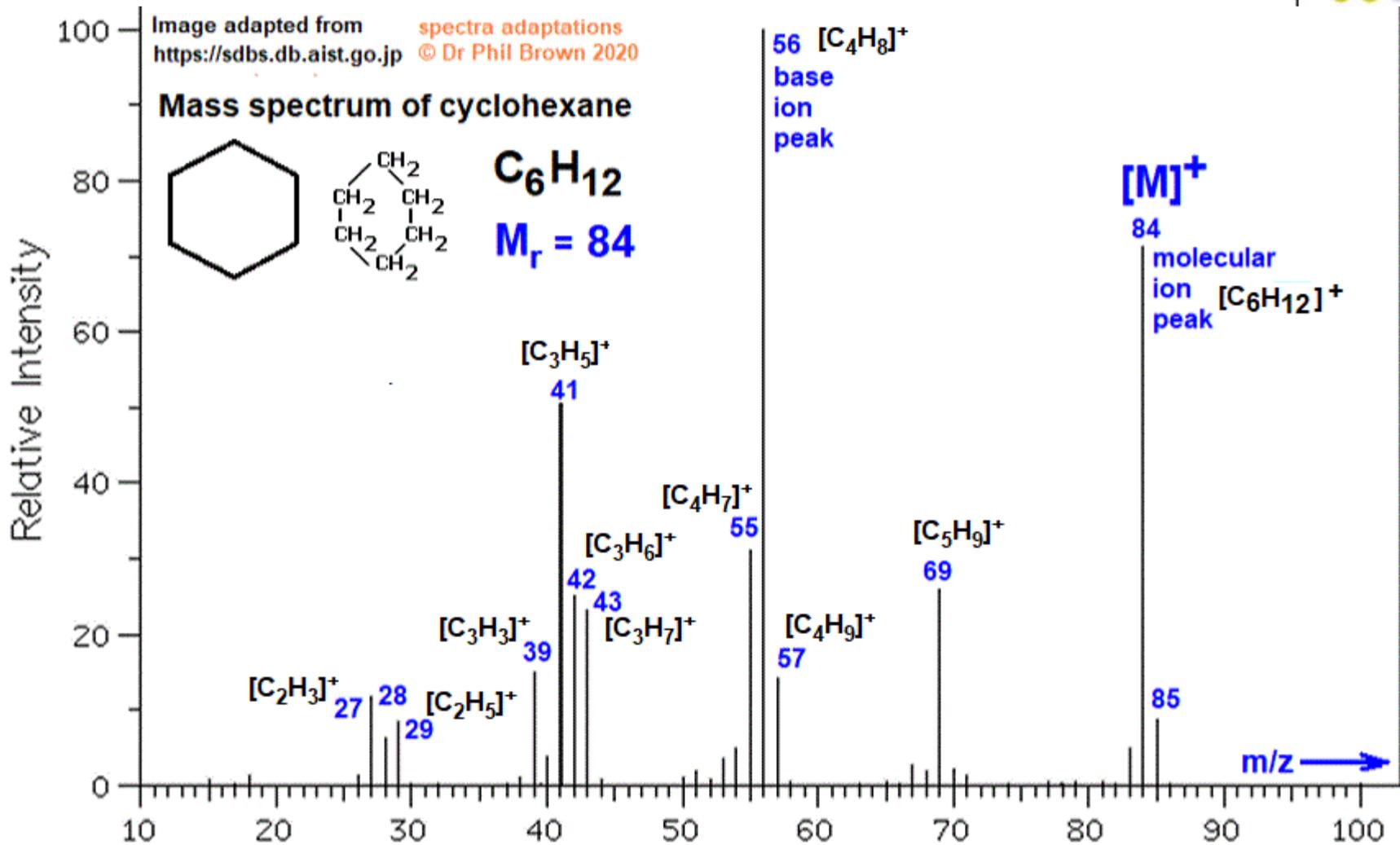


形成 $m/z 56$ 的碎片离子,其反应过程如下:



带有侧链的环烷烃易失去侧链,形成较为稳定的仲正碳离子。

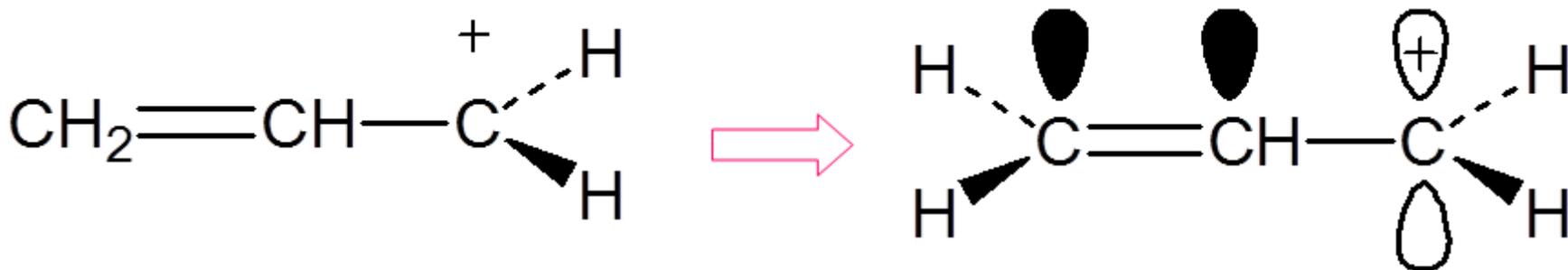




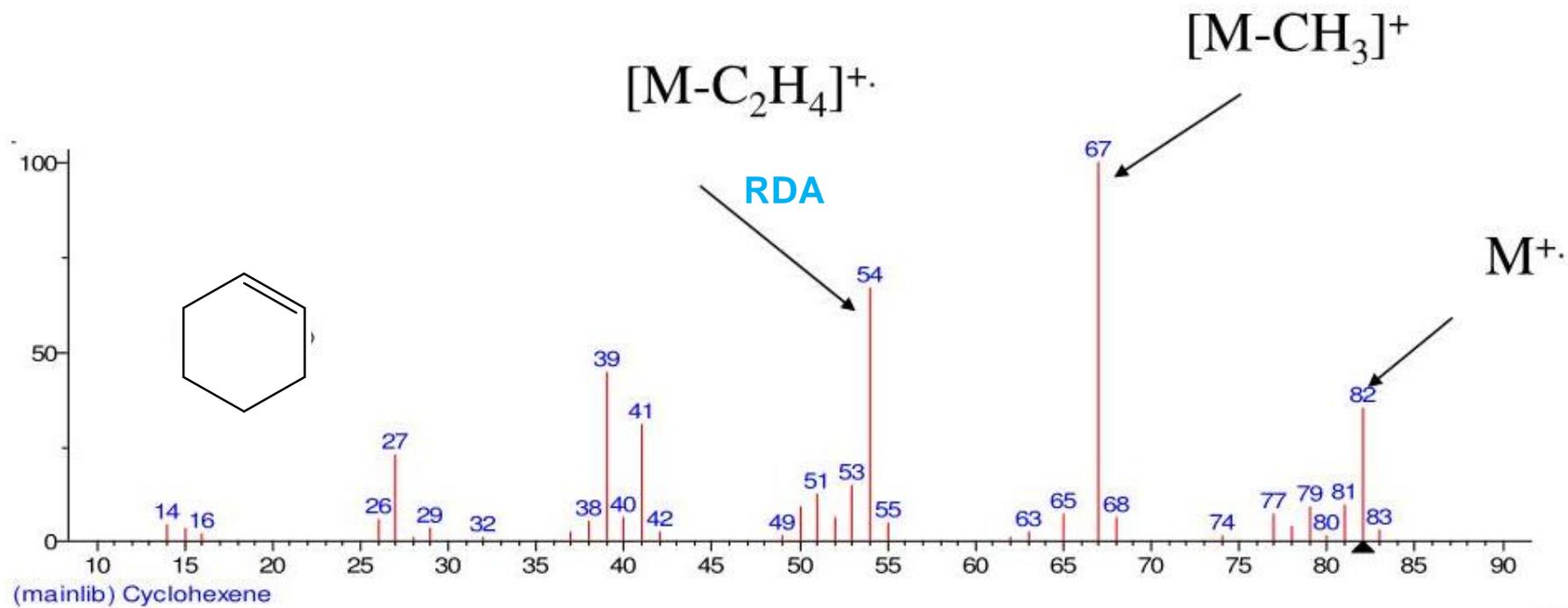


二、烯烃

1. 分子离子峰较低，比烷烃强。
2. σ 裂解形成 $27+14n$ (C_nH_{2n-1})系列碎片峰。
3. α 裂解常形成稳定的烯丙基离子41（取决于双键的位置）。
4. γ H的麦氏重排。
5. 环烯烃的RDA裂解。



平面构型，正电荷能有效离域



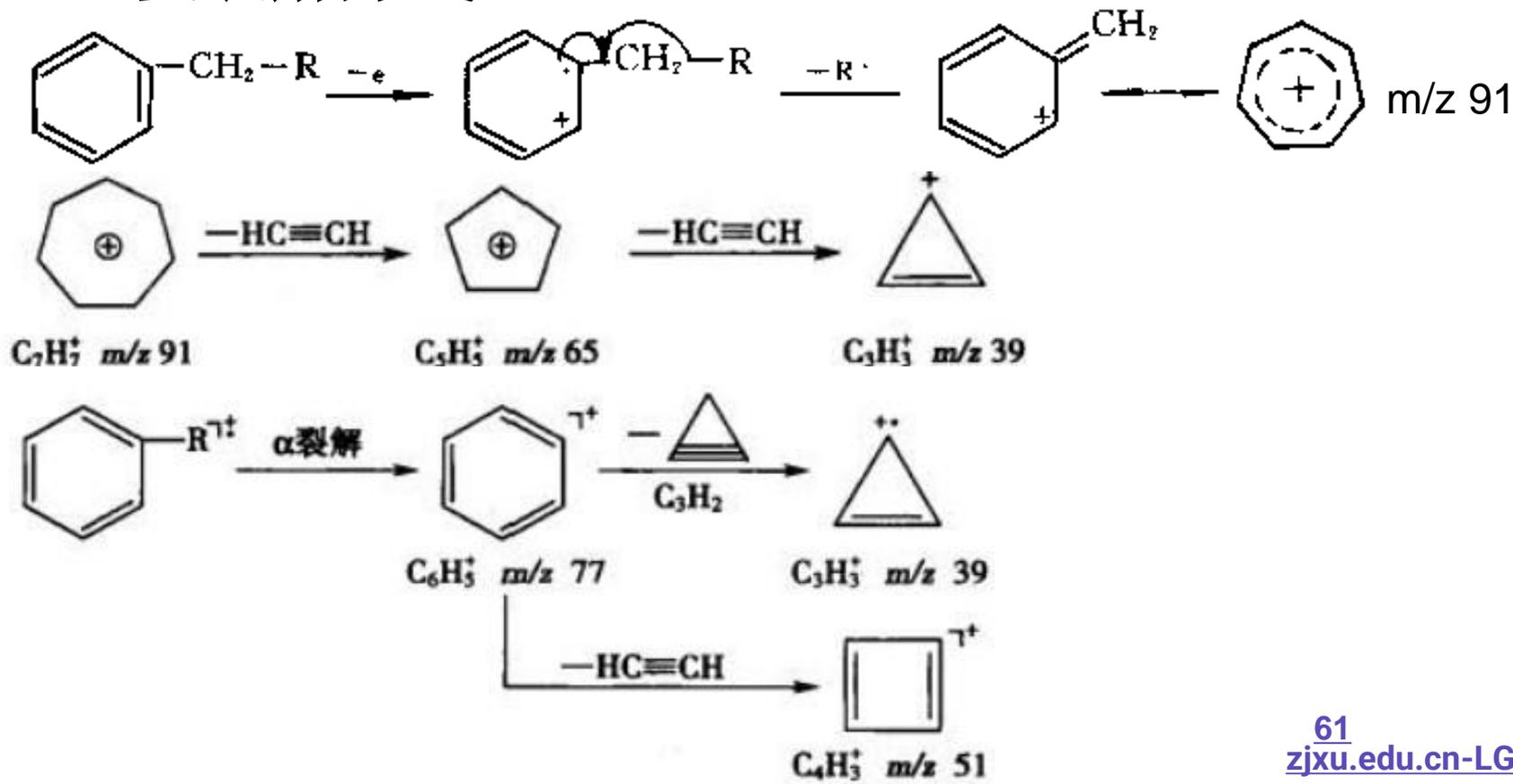


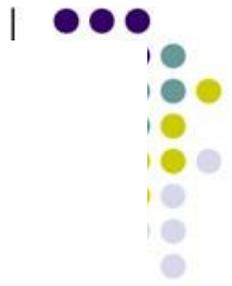
三、芳香烃

1、分子离子峰强度很大。

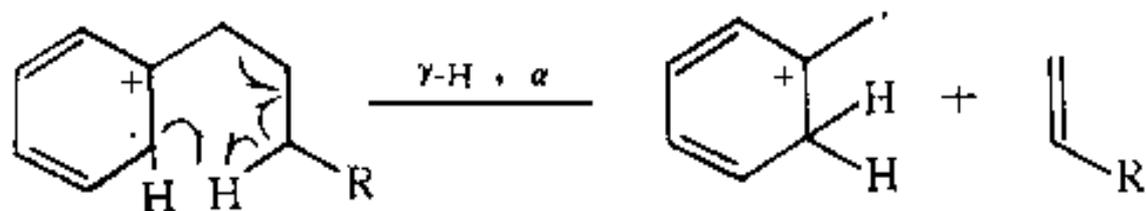
2、系列特征离子: **39、51、65、77、91**....。

3、主要裂解方式:

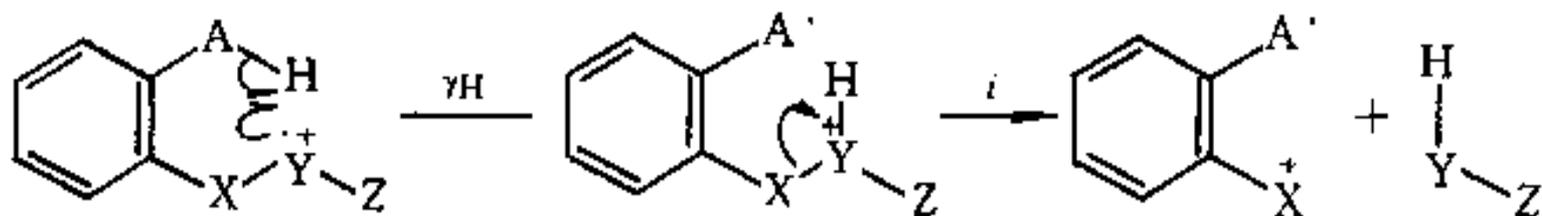




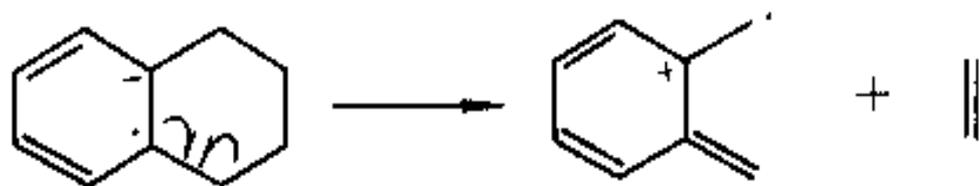
如在侧链上有 γ -H 存在易发生麦氏重排。



具有邻位二取代的芳香化合物可发生“邻位效应”，脱掉中性碎片。



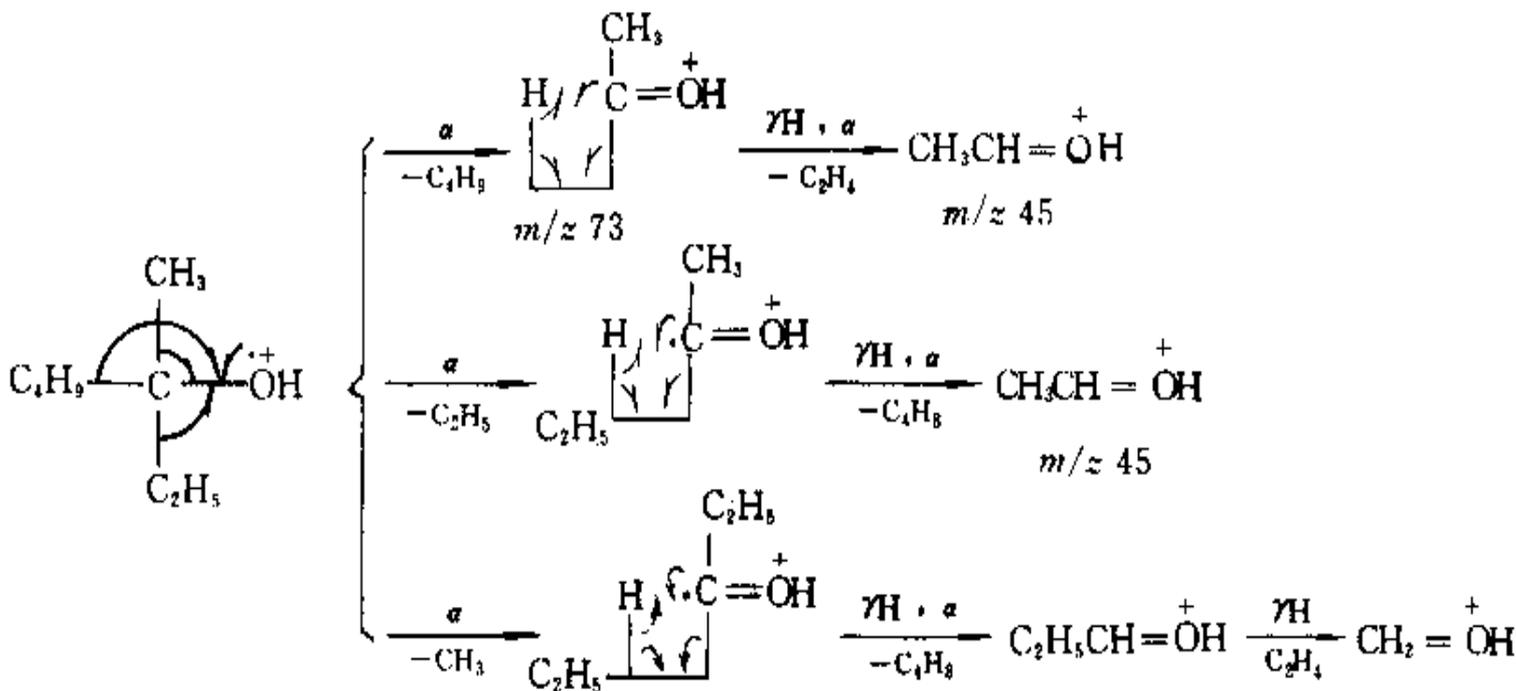
RDA 断裂(逆-Diels-Alder)

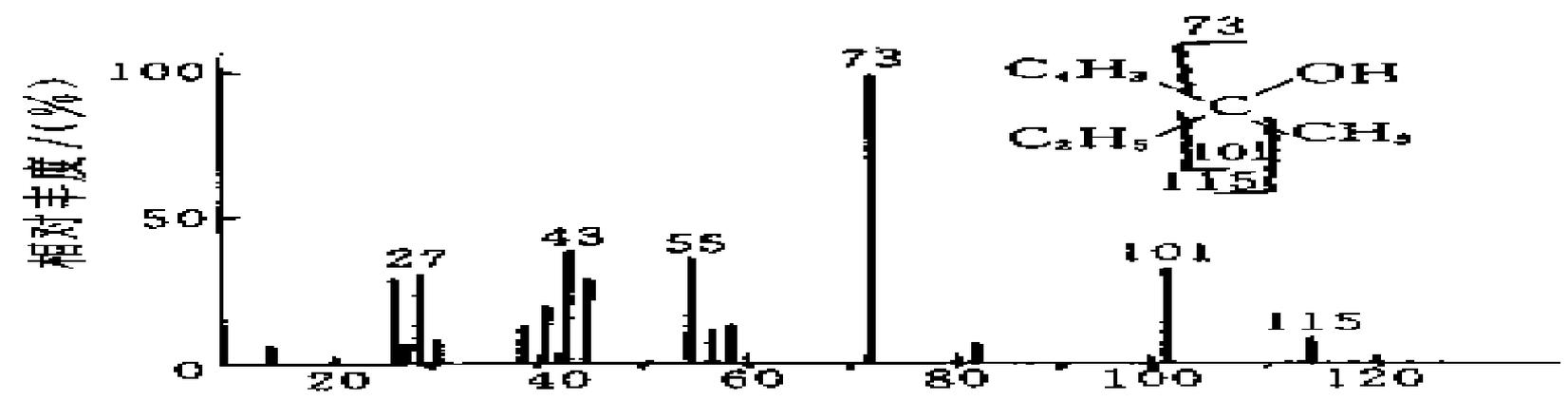
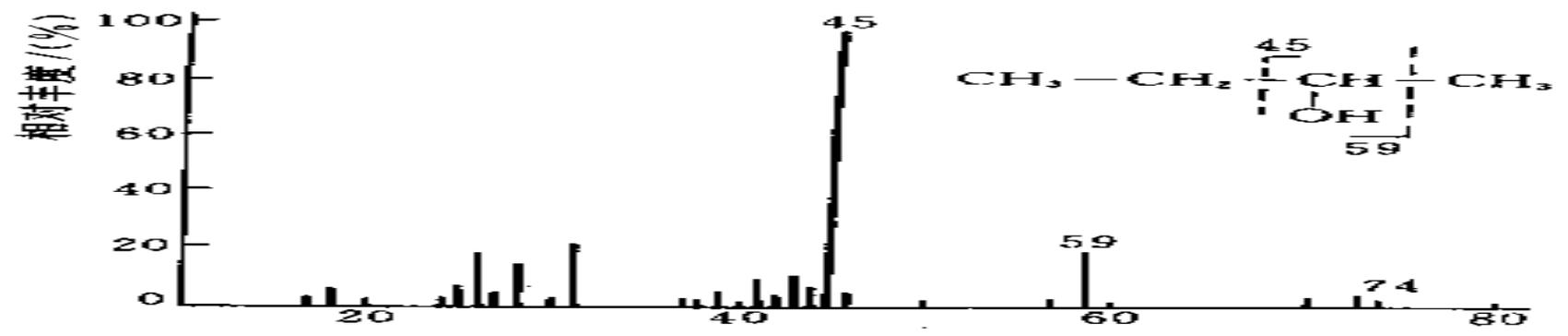
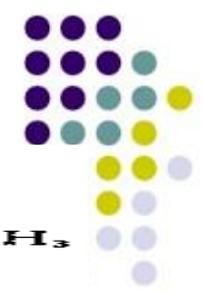


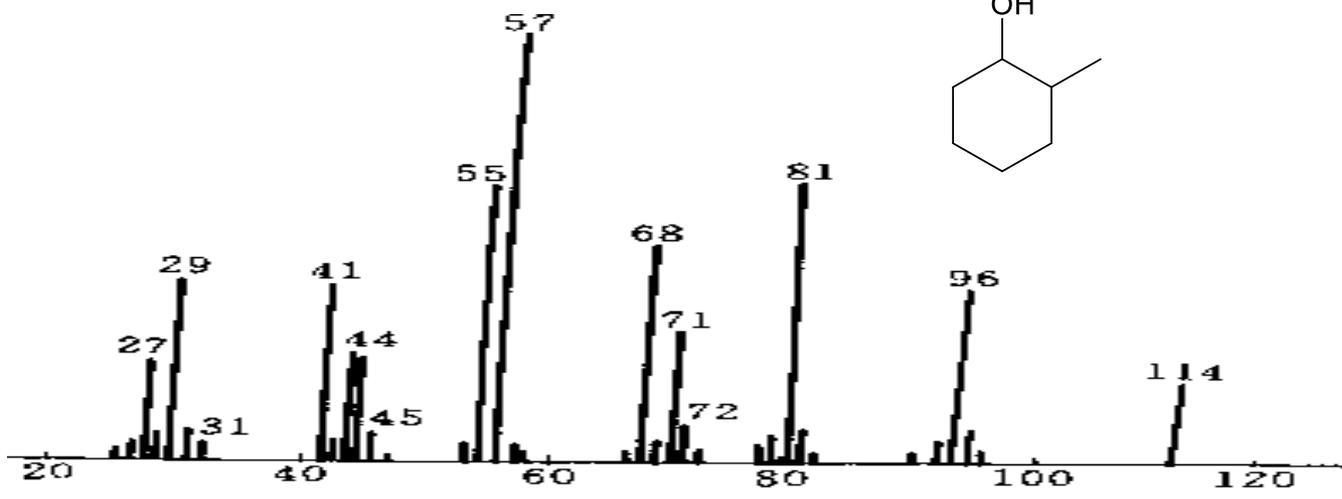
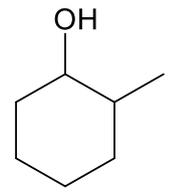
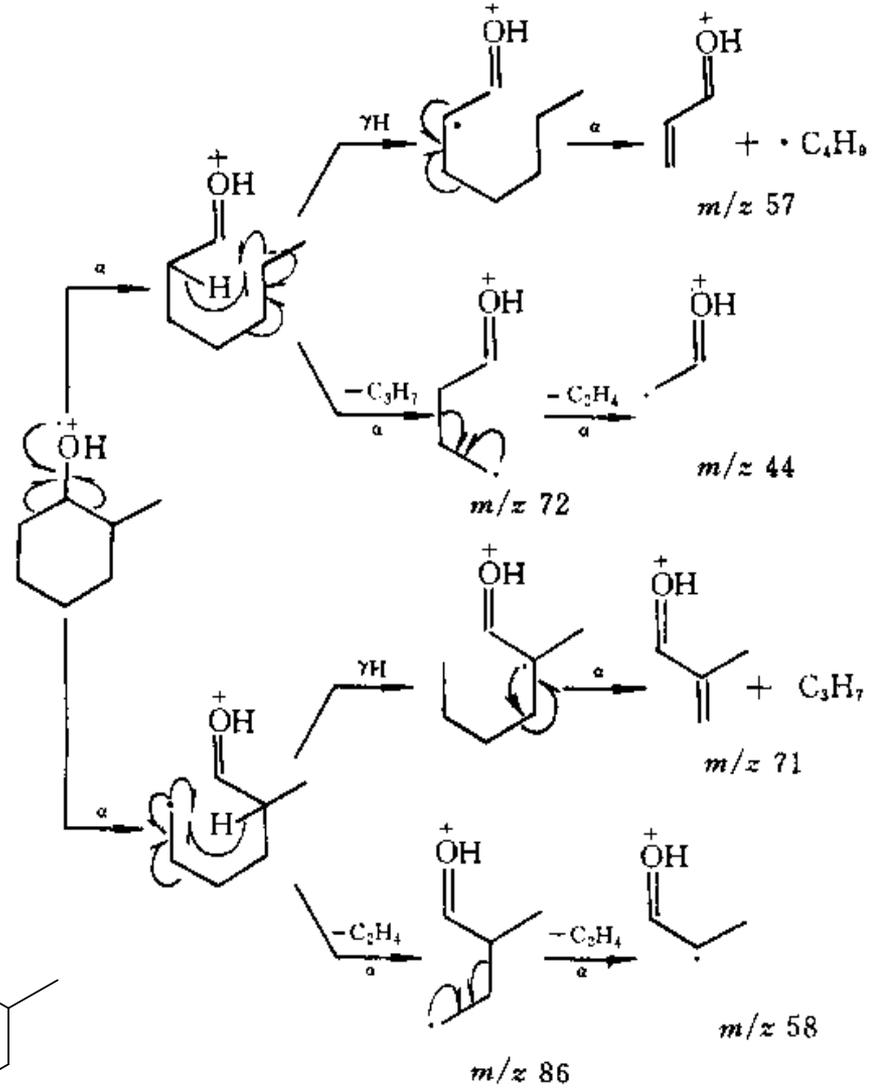


四、饱和脂肪醇

1. 分子离子峰弱或不可见。
2. $M-18n$ 脱水重排离子。
3. 含羟基离子的**氧鎓离子** $31+14n$ ，如**31, 45, 59...**。
4. 烷基离子 $15+14n$ 。
5. 烯烴离子 $27+14n$ 。



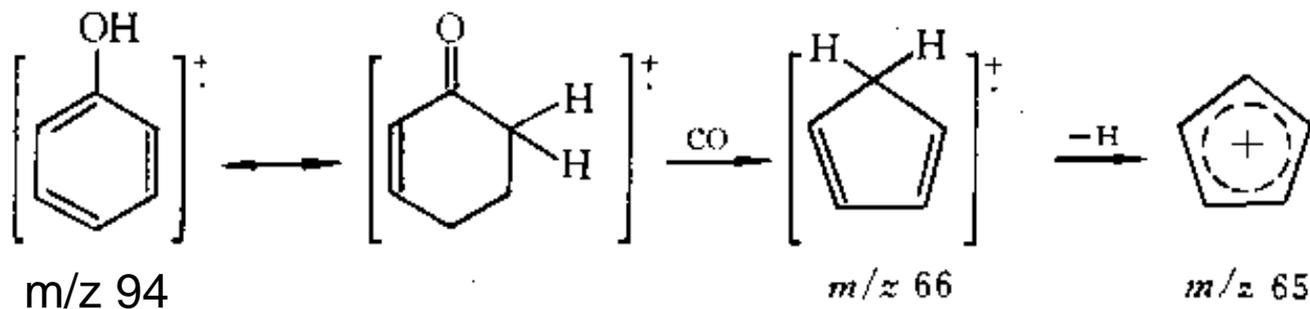




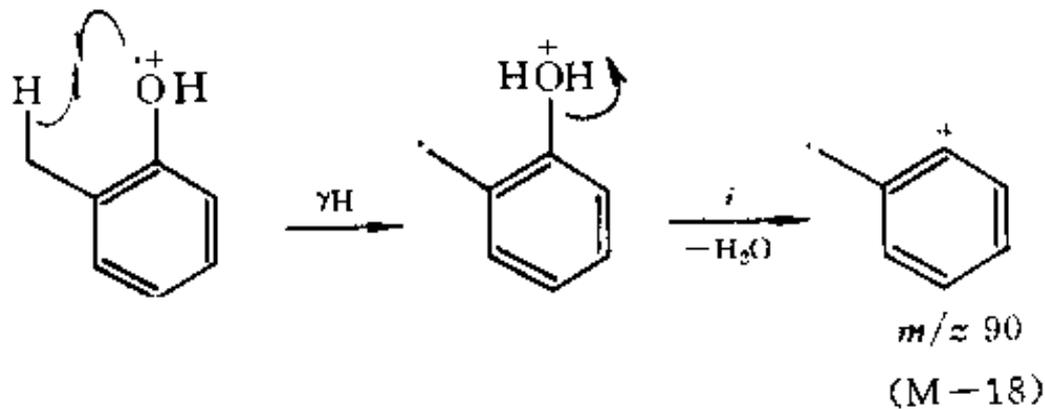


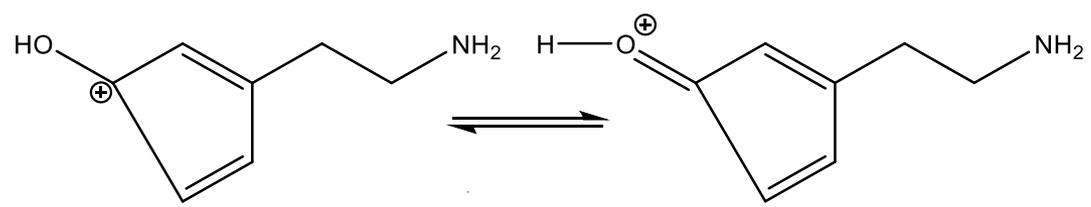
五、酚

(1) 在酚类在常发生 $(M-CO)^+$ 奇电子离子峰的裂解, 并伴有 $(M-HCO)^+$ 峰的裂解形成 $(M-28)$ 和 $(M-29)$ 峰如:



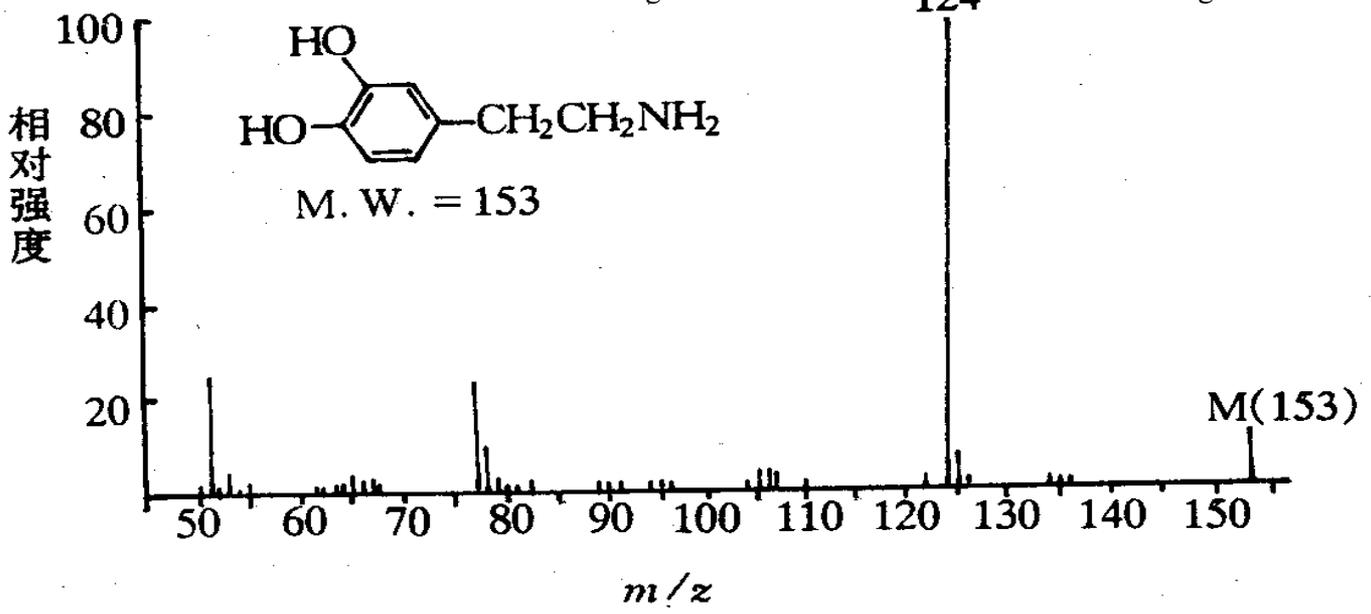
(2) 甲酚、多元酚等的裂解反应。其中尤其当甲基在酚羟基的邻位时, 由于“邻位效应”而失去水产生 $(M-18)^+$ 峰:





Molecular Weight: 124.16

124 Molecular Weight: 124.16

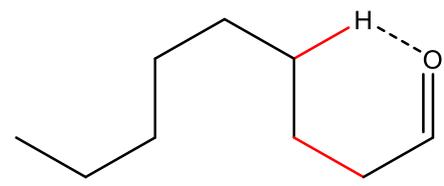
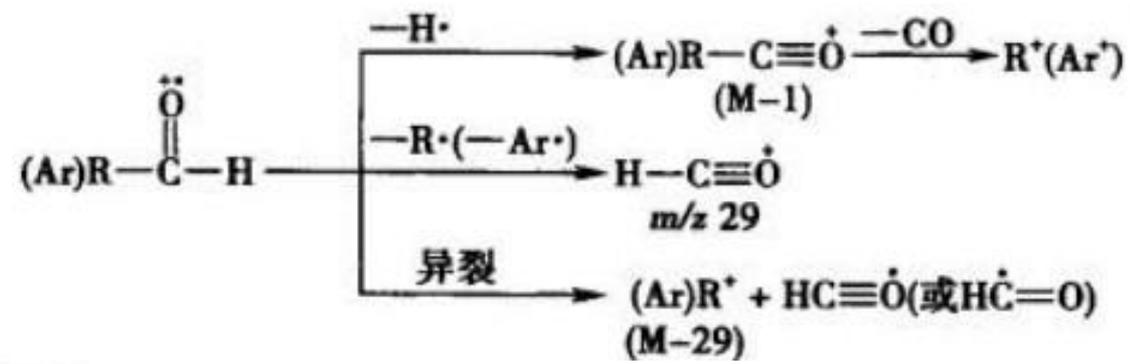
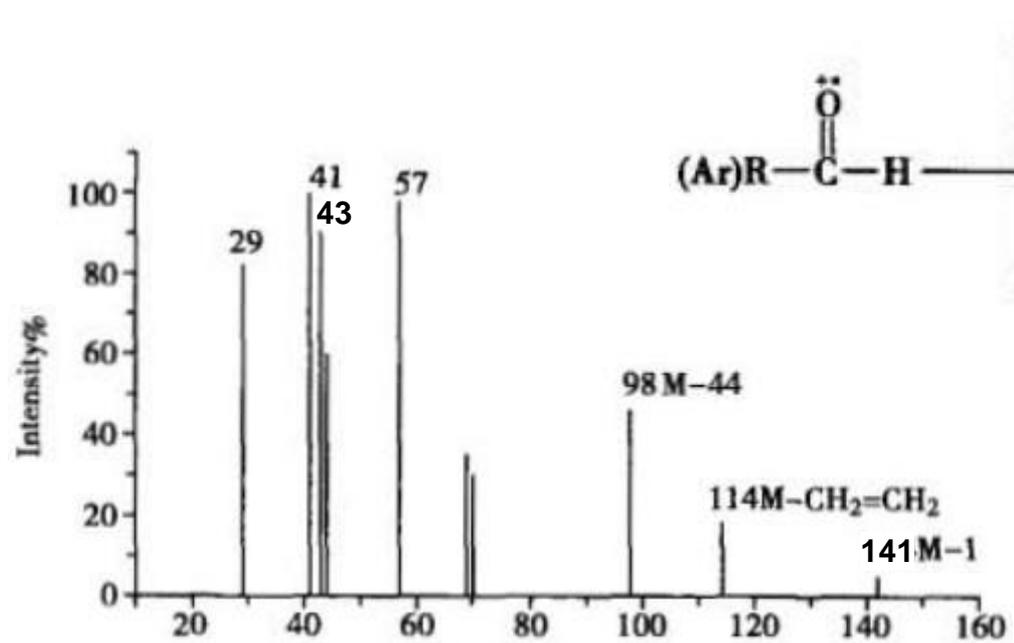
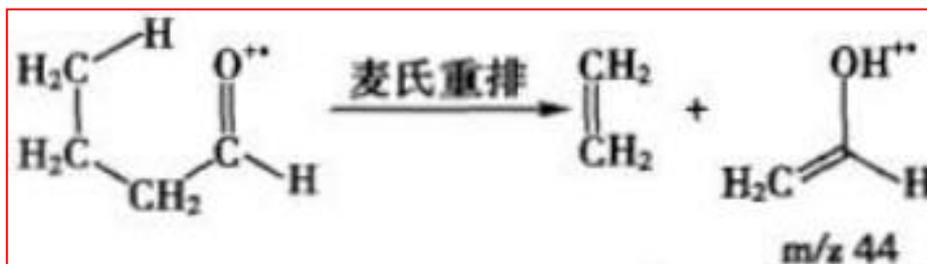


多巴胺的质谱



六、醛

- 1、分子离子峰强。
- 2、M-1、29 (CHO⁺)、M-29。
- 3、有γH时, 麦氏重排离子44+14n多为基峰。
- 4、无氧碎片离子29+14n。



Molecular Weight: 142.24

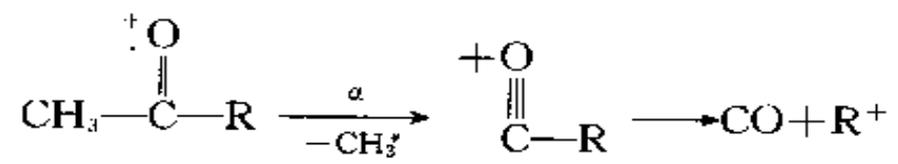


七、酮

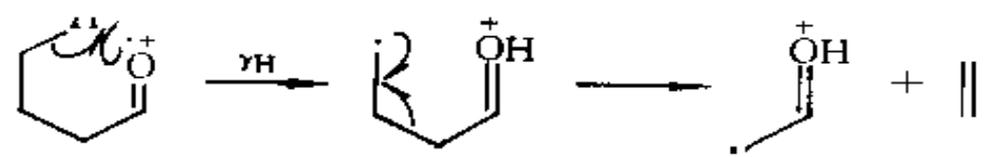
- 1、分子离子峰强。
- 2、 α -裂解形成含羰基的 $43+14n$ 离子。
- 3、i裂解形成不含羰基的 $15+14n$ 离子。
- 4、有 γ H时，麦氏重排。
- 5、**M-28**离子。



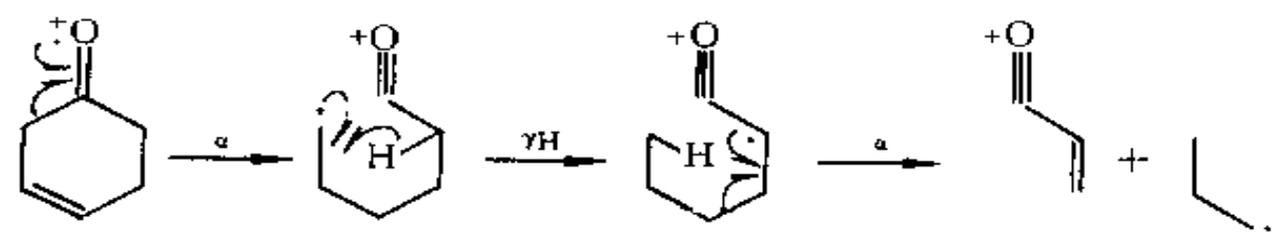
(1) α -断裂:



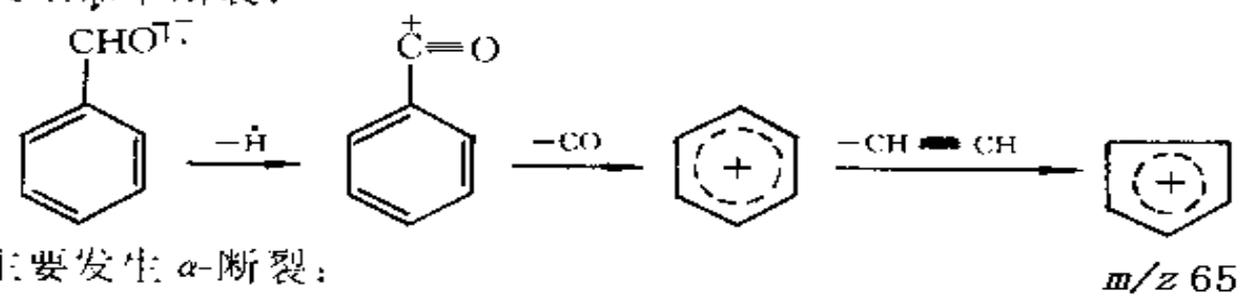
(2) 麦氏重排:



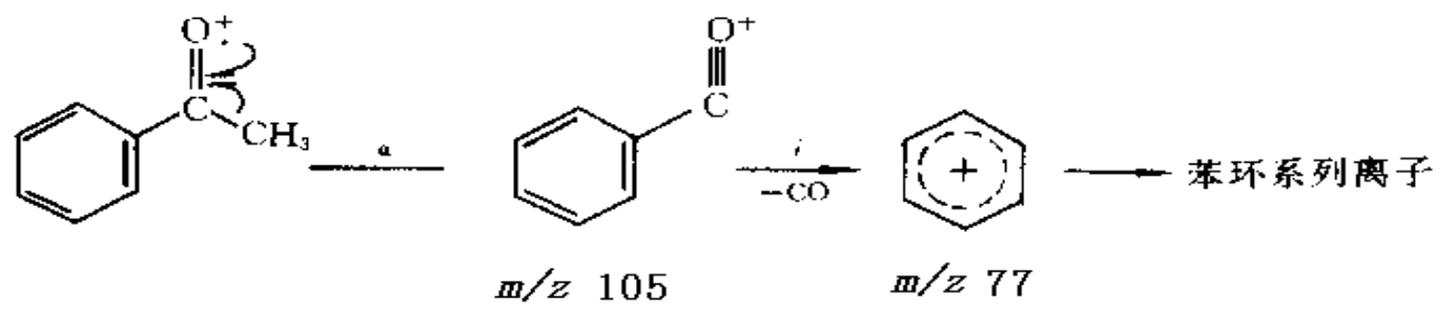
(3) 环酮发生复杂的断裂:



(4) 芳醛可发生如下断裂:



(5) 芳香酮主要发生 α -断裂:





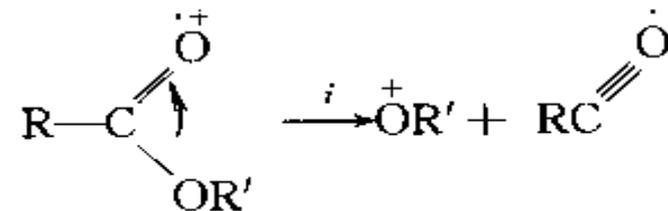
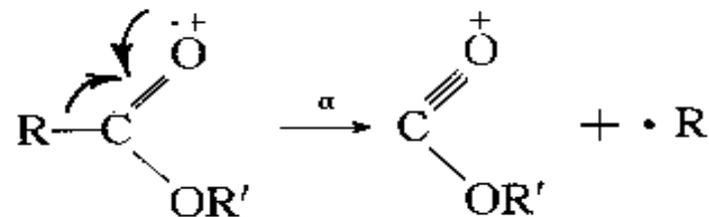
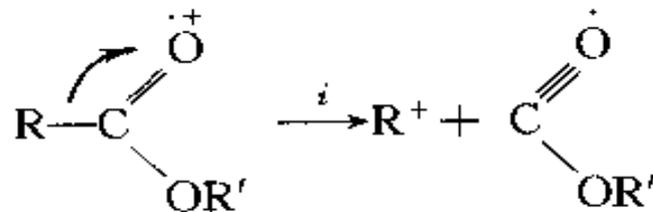
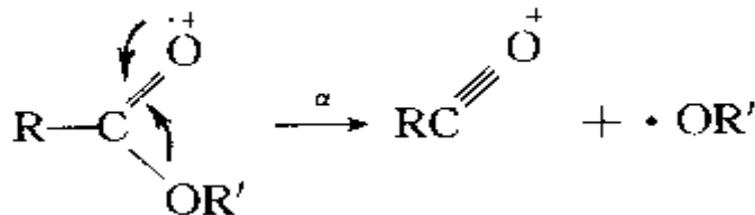
八、羧酸及羧酸酯

1、分子离子峰是中至弱峰。

2、 $^+O\equiv C-OR_1$ (α)、 OR_1^+ (i)、 $R-C\equiv O^+$ (α)、 R^+ (i)离子。

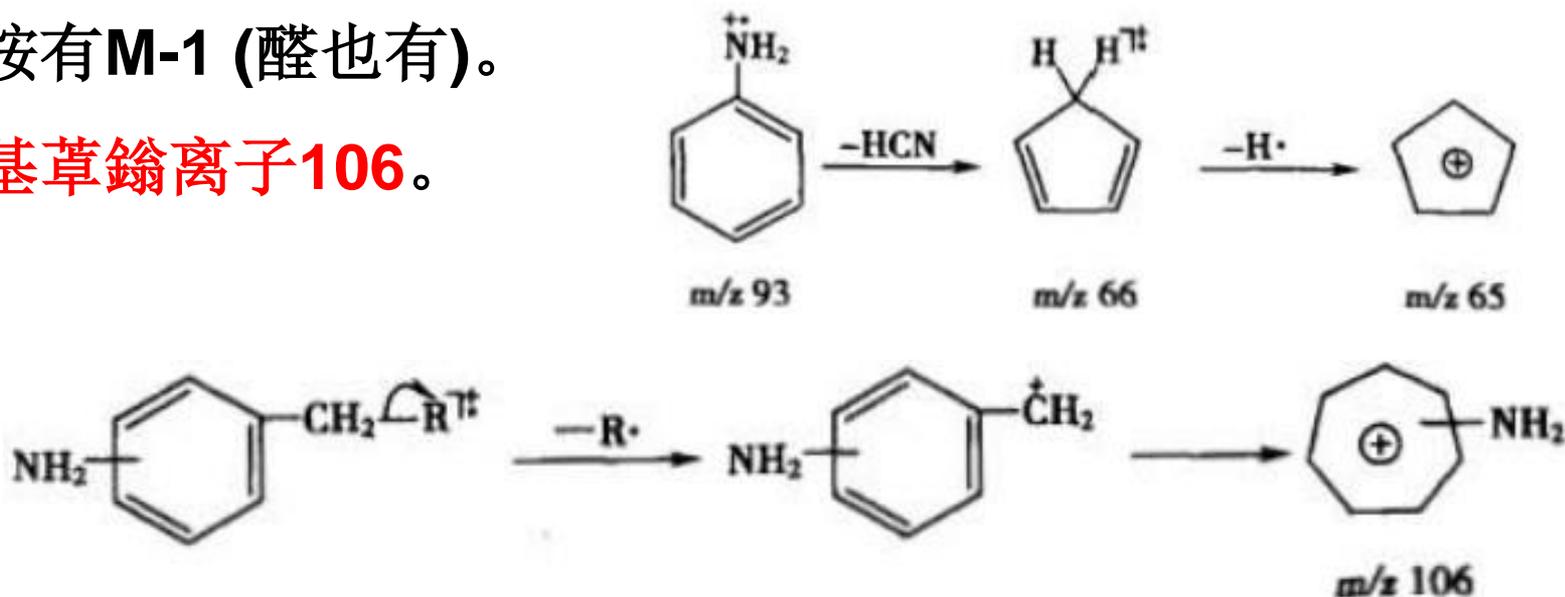
3、有 γH 时, 麦氏重排。

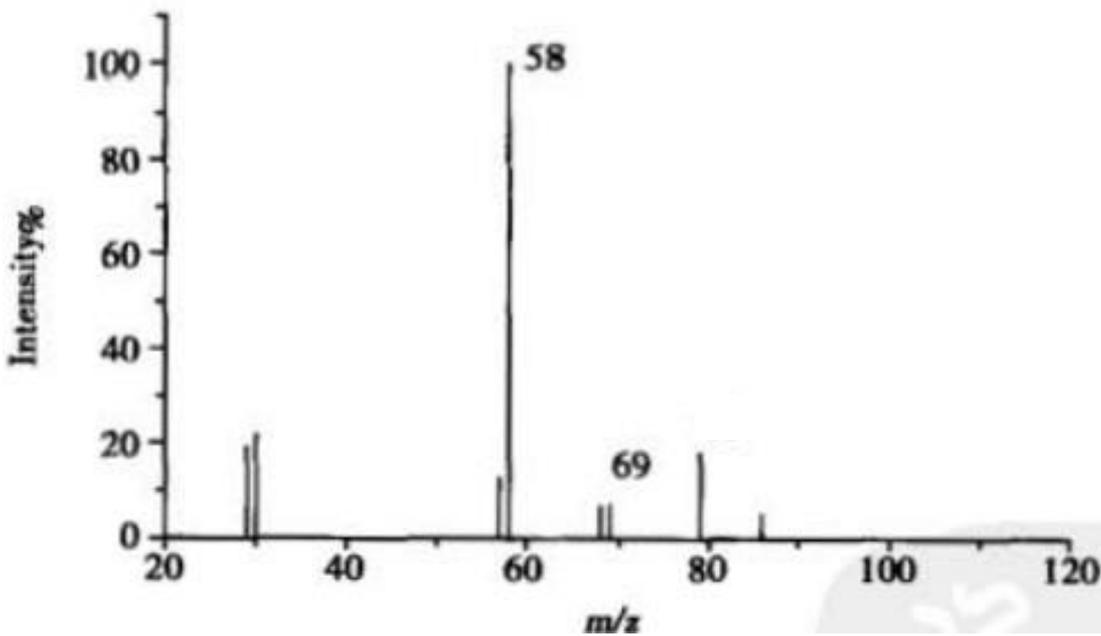
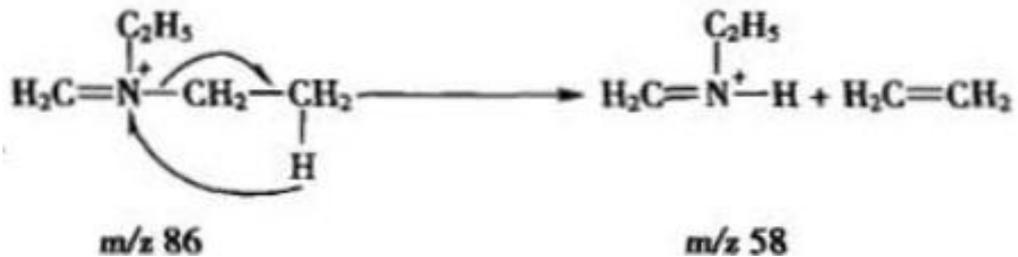
4、芳酸有M-17、M-18、M-45离子。



九、胺

- 1、脂肪胺的分子离子峰很弱，环胺、芳胺的分子离子峰很强。
- 2、脂肪胺经 α 断裂形成含胺的 $30+14n$ 离子。
- 3、芳伯胺有M-27 (HCN)、 M-28 (-HCN-H)。
- 4、芳胺有M-1 (醛也有)。
- 5、氨基草鎗离子106。



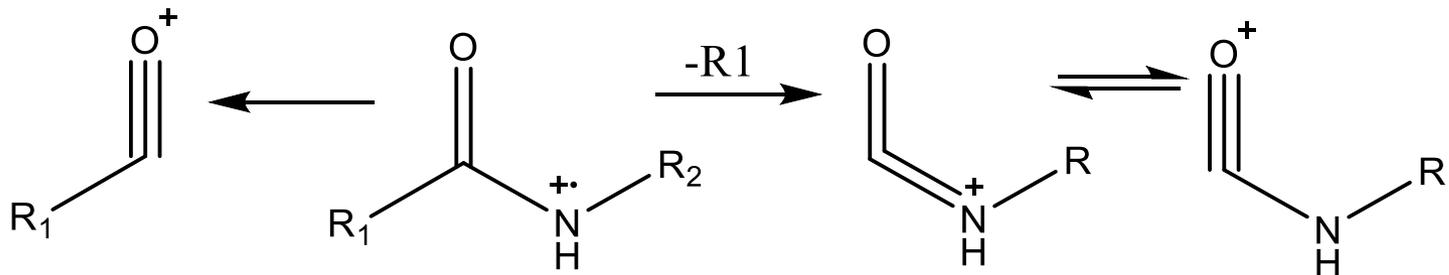




十、酰胺

1、分子离子峰弱。

2、 $+O\equiv C-NHR$ 或 $O=C=N^+HR$ (α)、 $R-C\equiv O^+$ (i)离子。



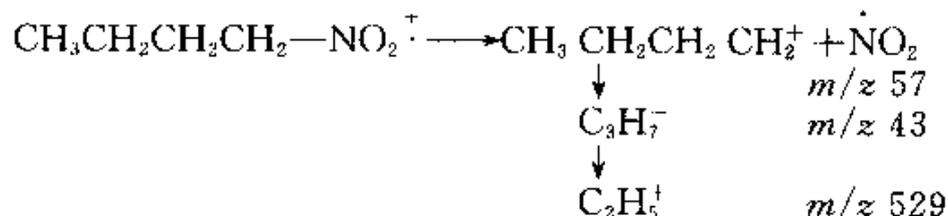
3、有 γ H时, 麦氏重排。

十一、硝基化合物

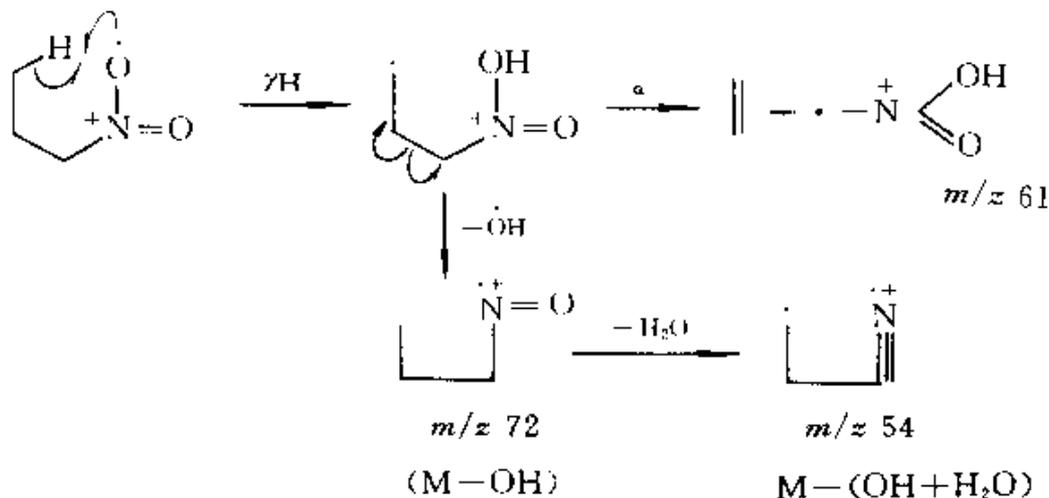
略



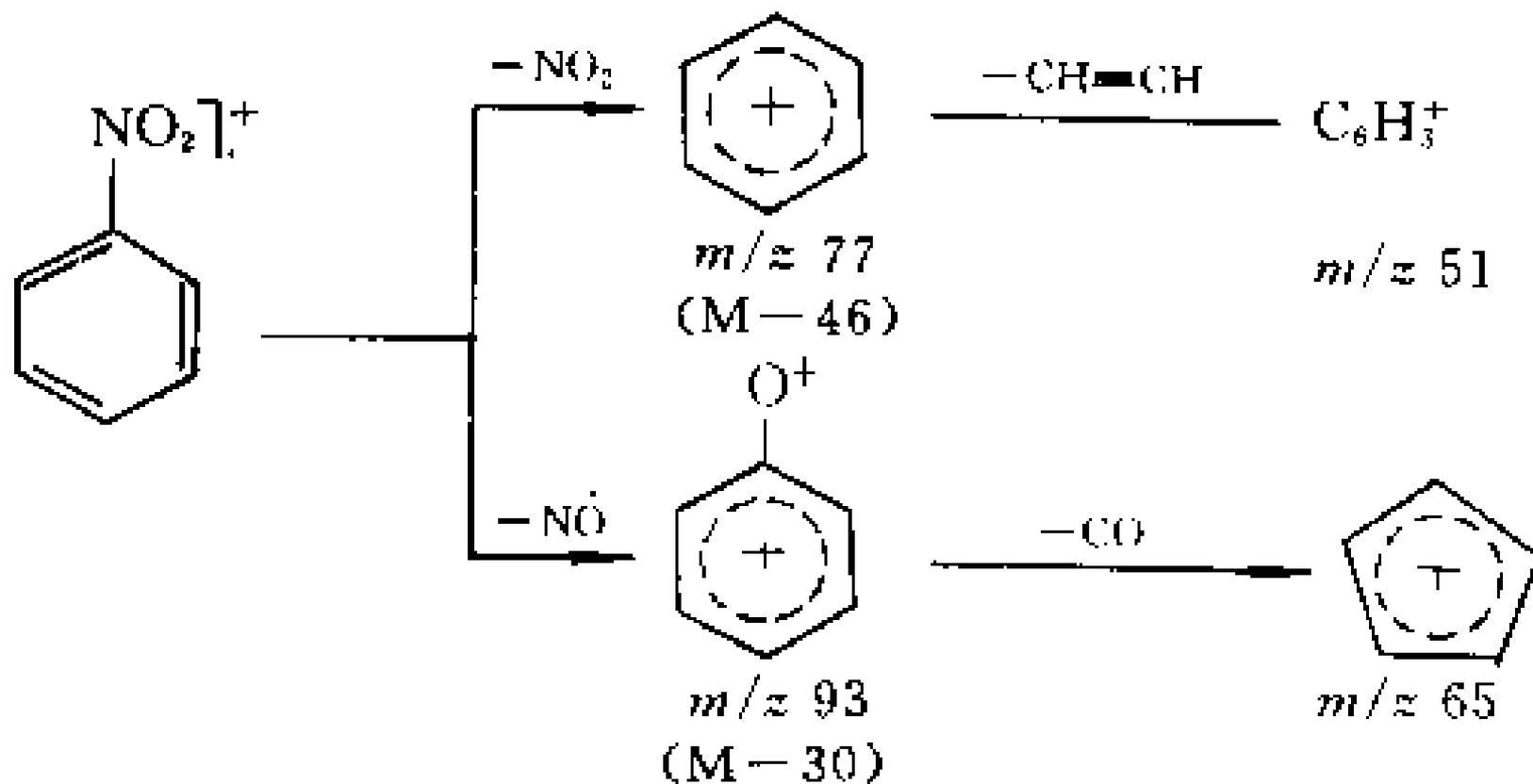
例如



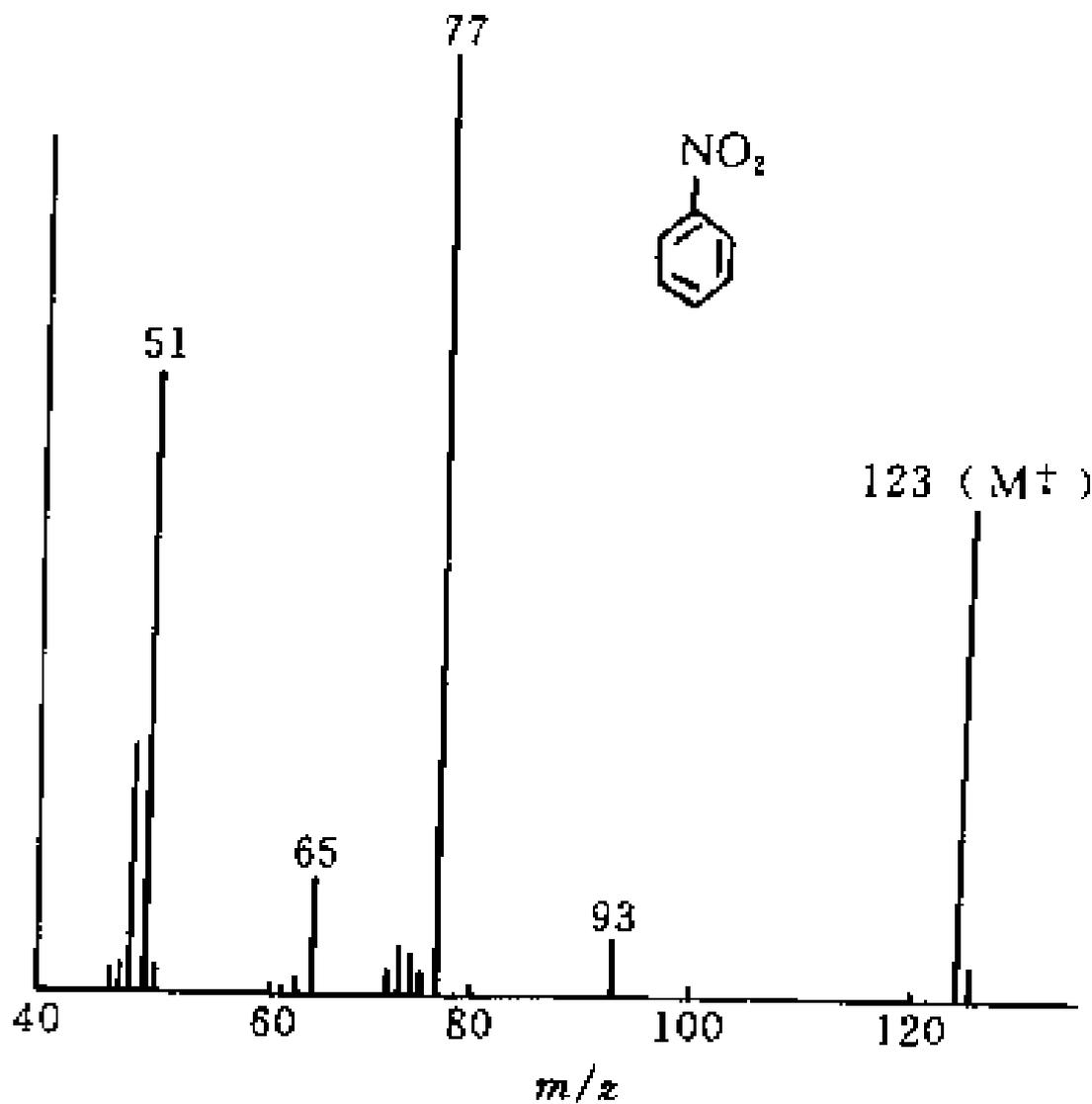
硝基连接在叔或仲碳上,由于空间效应失去 HNO_2 , 获得 $(\text{M}-\text{HNO}_2)^+$ 离子峰。正烷基烃硝基化合物, 如有 γ 氢原子时, 引起 γH 重排而失去羟基和 H_2O 形成 $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{N})^+$ 特征离子, 例如正丙基硝基烷烃形成 $m/z 61$ 、 $m/z 54$ 和 $m/z 72$ 离子的过程如下:



略

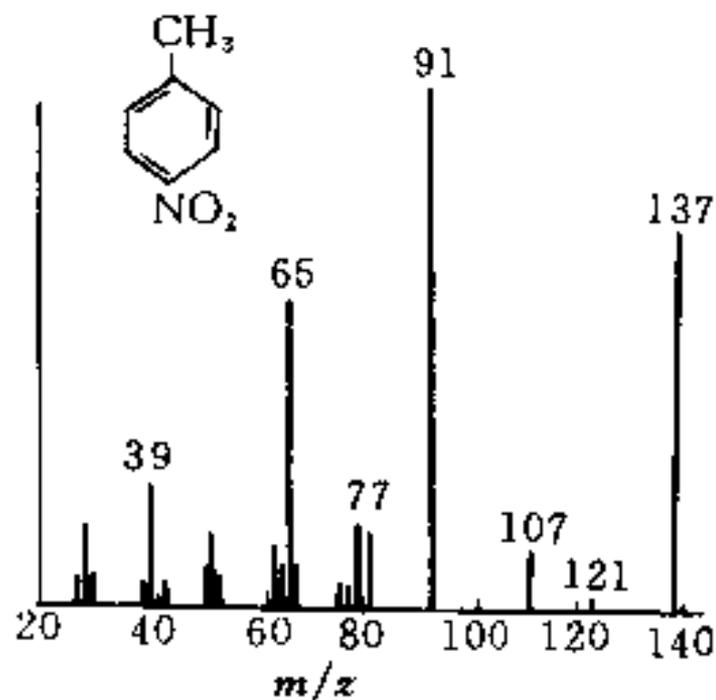


略

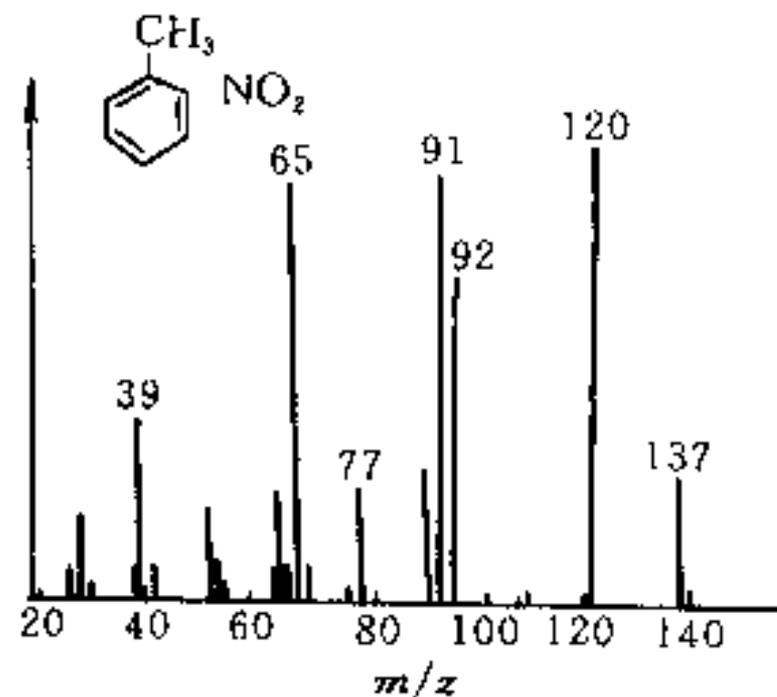


硝基苯质谱图

略



(a)



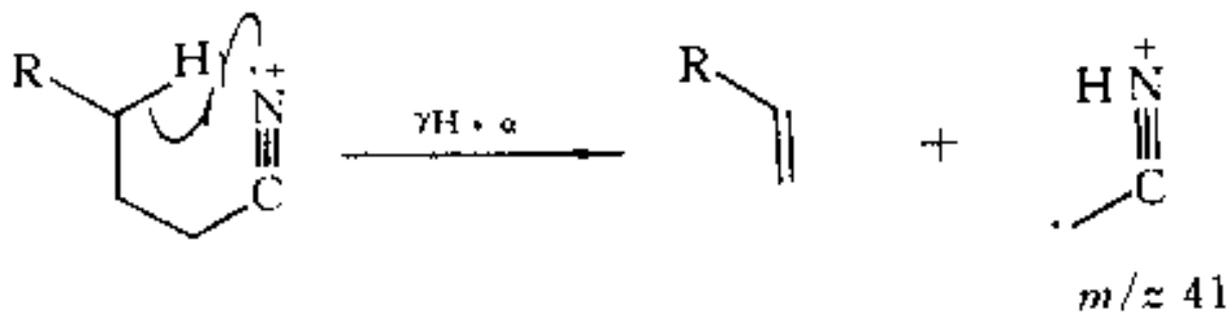
(b)

一硝基甲苯质谱图

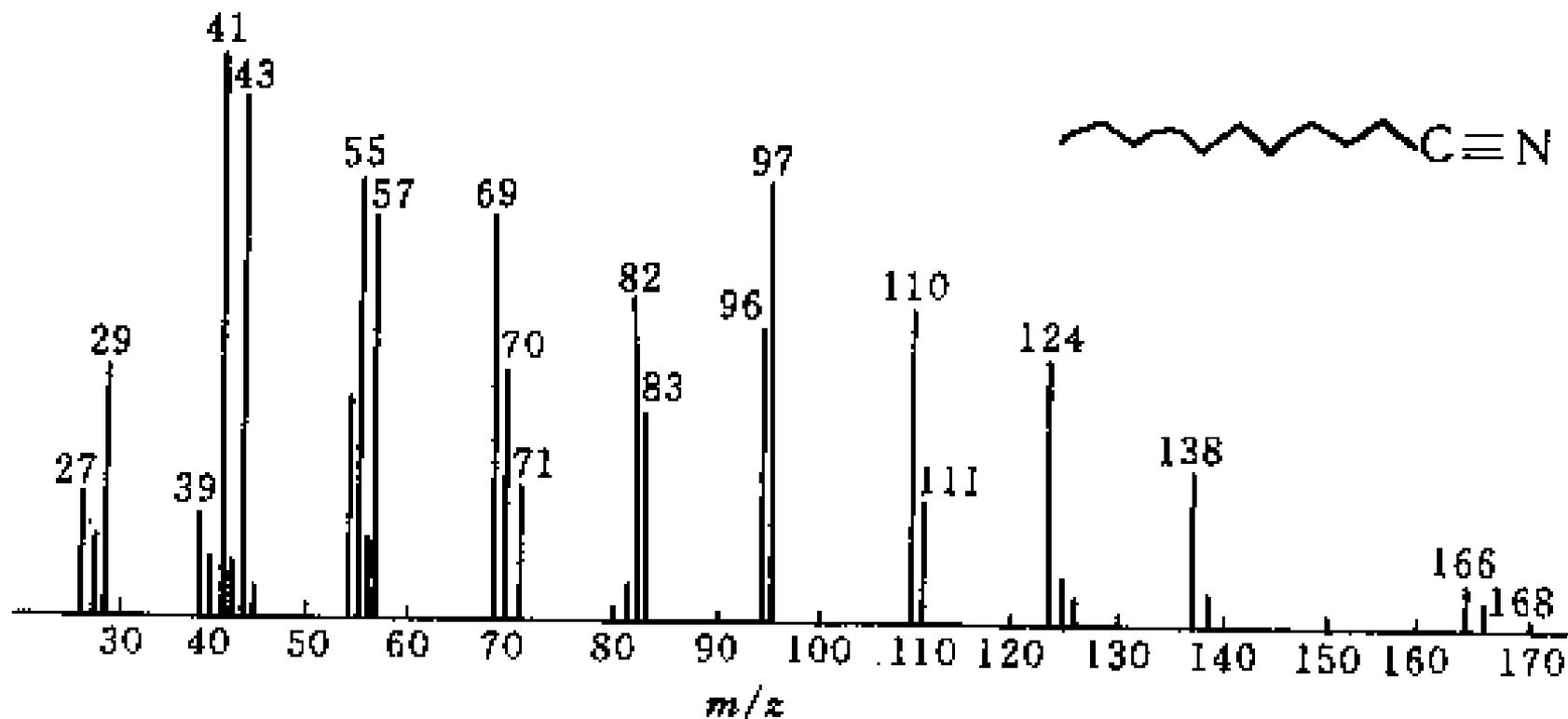
(a) *p*-硝基甲苯质谱 (b) *o*-硝基甲苯质谱

十二、腈

略



略



正十一碳腈的质谱



略

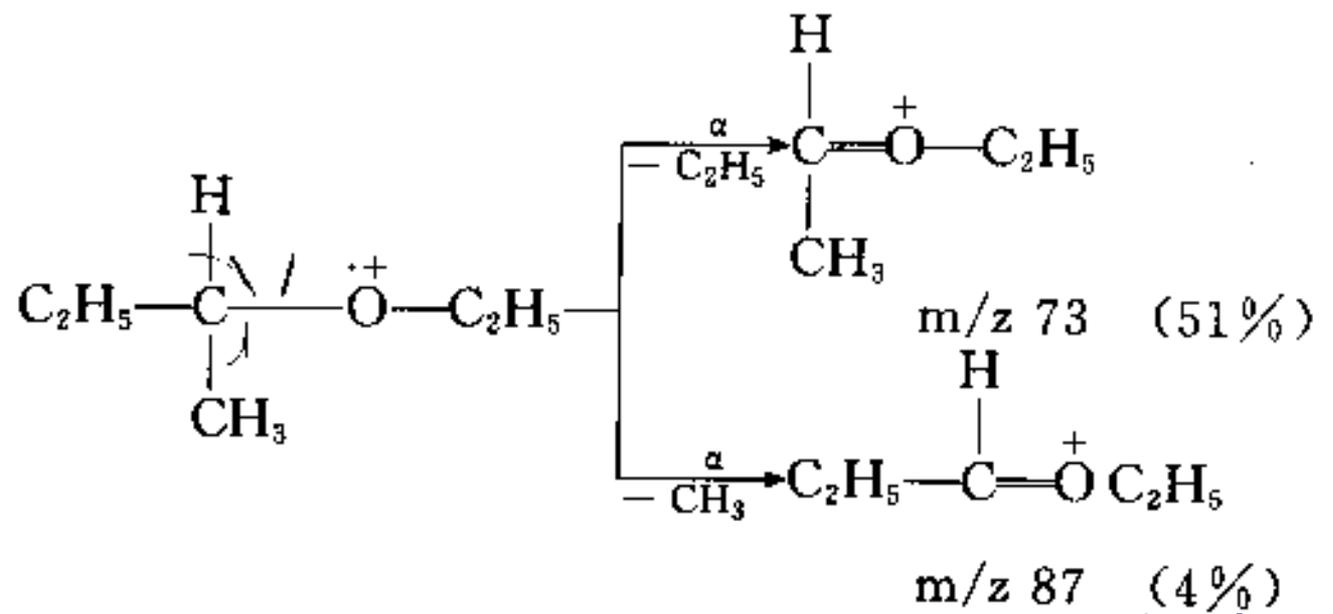
十三、醚

1、分子离子峰

脂肪族醚的分子离子峰不稳定，
芳香族醚的分子离子峰较强。

2、断裂方式

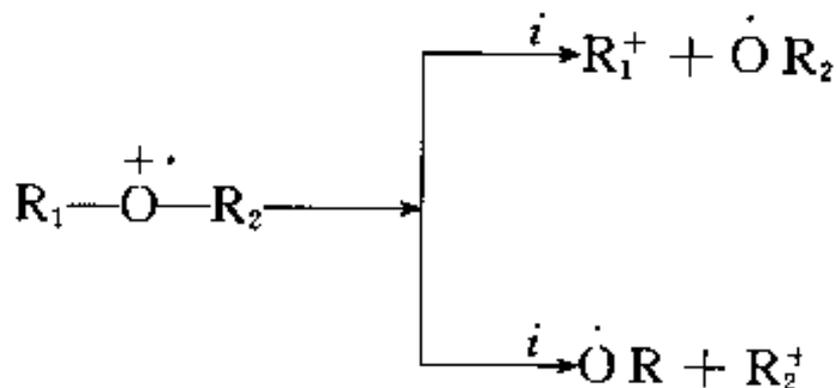
(1) α -断裂。在 α -断裂中优先丢失较大的烷基 R 基团。





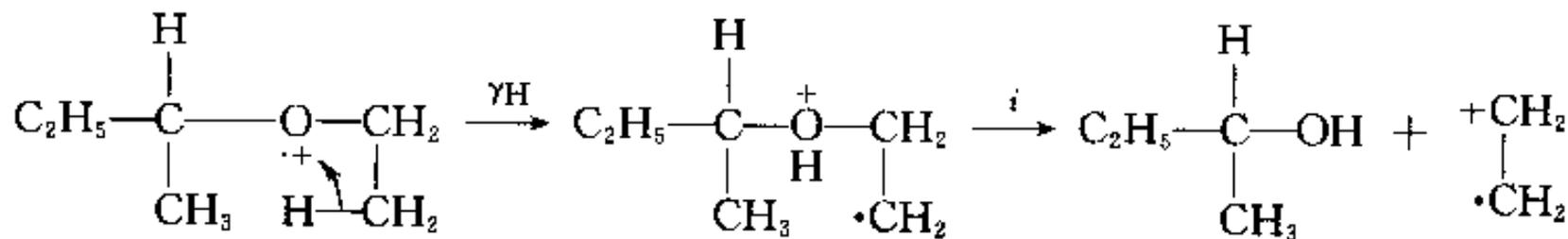
(2) *i* 诱导裂解发生烷氧键的断裂

略



形成 29、43、57、71……烷基偶电子离子系列，与 α -断裂形成的 31、45、59、73……烷氧偶电子离子系列共存。

(3) γ H 重排和 *i* 诱导断裂：



这里丢失中性醇分子，而正电荷游离基则转移烯烃部分，如连接烷基较大，即形成 28、42、56、70…… OE^+ 离子系列。

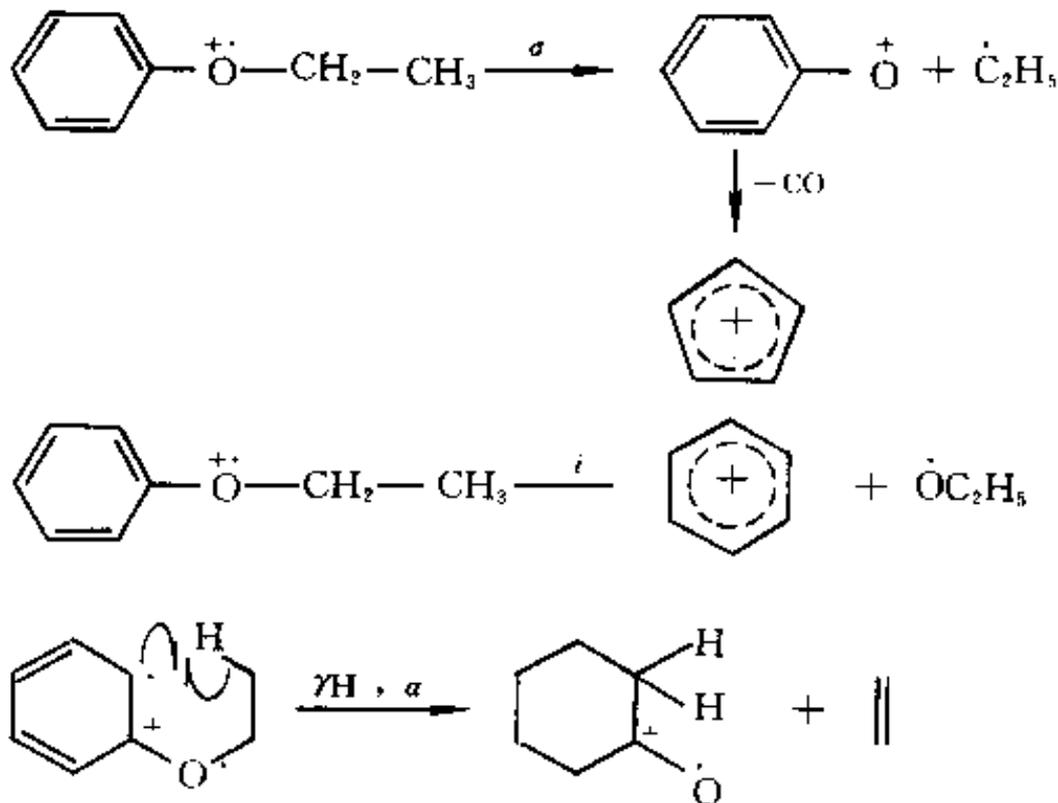


略

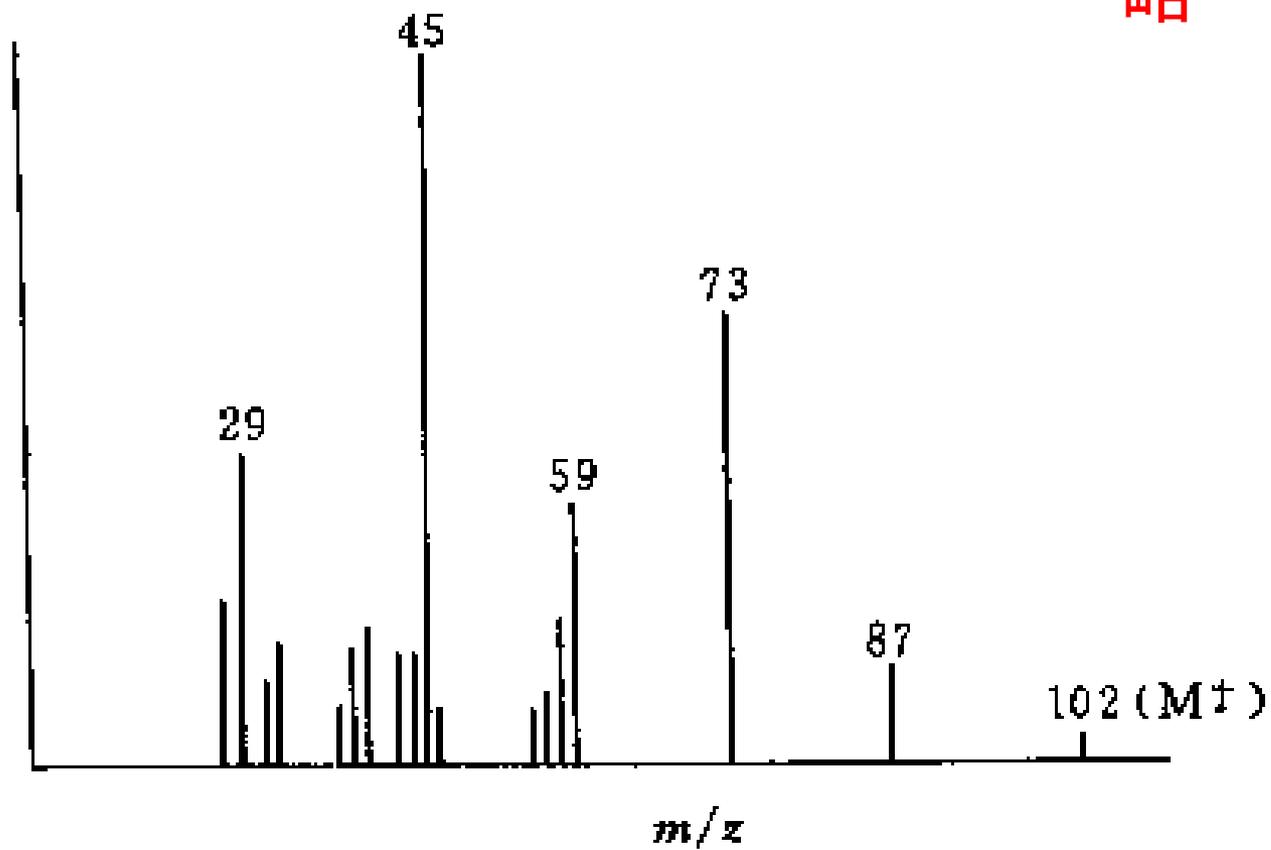
(4) 脂肪醚类发生 α -断裂后所形成 EE^+ 离子可进一步重排:



(5) 芳香醚裂解行为和脂肪醚相似,同时伴有芳环裂解反应的特征。



略



乙基 仲丁基醚质谱图



十四、卤代烃

1、分子离子峰

脂肪族卤代烃的分子离子峰很弱，

芳香族卤代烃的分子离子峰很强。

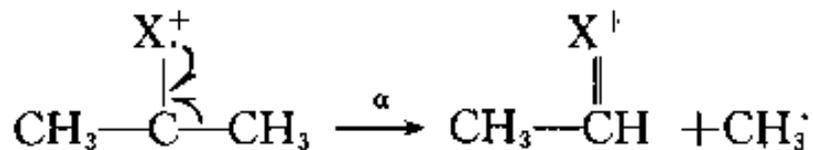
2、同位素峰

含氯、溴的化合物有非常强特征的同位素峰。

3、断裂方式

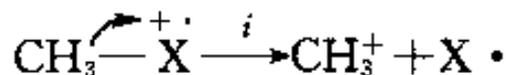


略

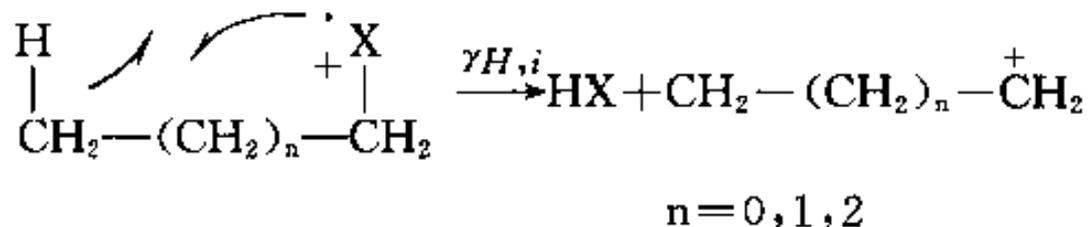


生成 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}^+$ 离子系列是烷基卤化物的特征。

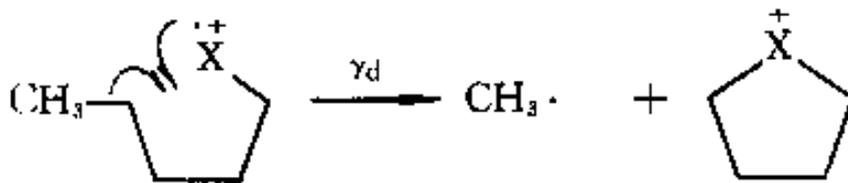
(3) i 诱导断裂



(4) 脱 HX 反应



(5) γ_d 置换反应:



第七部分：质谱解析及应用



- Environmental monitoring and analysis (soil, water, and air pollutants, water quality, etc.)
- Geochemistry – age determination, soil, and rock composition, oil and gas surveying
- Chemical and Petrochemical industry – Quality control
- Identify structures of biomolecules, such as carbohydrates, nucleic acids
- Sequence biopolymers such as proteins and oligosaccharides
- Determination of the molecular mass of peptides, proteins, and oligonucleotides.
- Monitoring gases in patients' breath during surgery.
- Identification of drug abuse and metabolites of drugs of abuse in blood, urine, and saliva.
- Analyses of aerosol particles.
- Determination of pesticides-residues in food.

第七部分：质谱解析及应用



一、分子式的确定

1、利用同位素的丰度推导分子式

(1) 分子中氯、溴元素的识别

含氯、溴的分子，均有 $M+2$ 的同位素峰，且 $M+2$ 峰强度大于 $M+1$ 峰。

如果分子中只有一个氯、溴原子，则 M 与 $M+2$ 的峰强度比为？和？。

如分子中含有多个卤素原子，则间隔两个质量数的质谱峰强度比为？。



(2) 分子中C、H、O等元素的识别

a. 分子中只含C、H、O元素

$$(M+1) \% = (M+1)/M \times 100\% = 1.12n_c \% \approx 1.1n_c \%$$

$$(M+2) \% = (M+2)/M \times 100\% = (0.006n_c^2 + 0.20n_c) \%$$

b. 分子中只含C、H、O、N、S、**F**、**I**、**P**，而不含Cl、Br、Si原子

$$(M+1) \% = (1.1n_c + 0.36n_N + 0.80n_S) \%$$

$$(M+2) \% = (0.006n_c^2 + 0.20n_O + 4.44n_S) \%$$



2、利用Beynon表查阅可能的分子式

Beynon等利用同位素丰度以及 M^+ 、 $(M+1)^+$ 、 $(M+2)^+$ 离子峰的丰度比计算出**相对分子质量在500以下**可能的分子式（只含C、H、O、N），制成Beynon表。

某化合物, 根据其质谱图, 已知其分子量为 150, 由质谱测定, m/e 150、151 和 152 的强度比为:

$M(150)$	100%
$M+1(151)$	9.9%
$M+2(152)$	0.9%

试确定此化合物的分子式。



Beynon 的表中分子量为 150 的分子式共 29 个, 其中 $(M+1)/M$ 的百分比在 9~11% 的分子式有如下 7 个:

分子式	$M+1$	$M+2$
(1) $C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
(2) $C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
(3) $C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
(4) $C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
(5) $C_8H_{10}O_2$	9.96	0.84
(6) $C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
(7) $C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52



二、分子结构的推测

第一步 对分子离子区（高 m/z 区）进行解析（推断分子式）

- (1) 确认分子离子峰，并注意分子离子峰对基峰的相对强度比，这对判断分子离子的稳定性以及确定结构是有一定帮助的。
- (2) N规则（N律）。
- (3) 注意同位素峰中 $M+1/M$ 及 $M+2/M$ 数值的大小，据此可以判断分子中是否含有S、Cl、Br，并可初步推断分子式。
- (4) 根据高分辨质谱测得的分子离子的 m/z 值，推定分子式。



$$\begin{array}{ll} A_r(^{12}\text{C}) = 12.000\ 000 & A_r(^1\text{H}) = 1.007825 \\ A_r(^{14}\text{N}) = 14.003074 & A_r(^{16}\text{O}) = 15.994915 \end{array}$$

不同数目C、H、O、N等元素组成的分子式，其相对分子质量整数部分相同的可能很多，但**小数部分不会完全相同**。

高分辨质谱能给出精确到**小数点后4-6位数字**的相对分子质量。

46	HCOOH?	C ₃ H ₁₀ ?	C ₂ H ₆ O?
46.0055	46.00548	46.07825	46.04186



第二步 对碎片离子区的解析 (推断碎片结构)

(1) 找出主要碎片离子峰。常见碎片离子的组成见下表。

离子	失去的碎片	可能存在的结构
• M-1	H•	醛, 某些醚及胺
• M-15	CH ₃ •	甲基
• M-18	H ₂ O	醇类, 包括糖类
• M-28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂	麦氏重排, CO
• M-29	•CHO, C ₂ H ₅ •	醛类, 乙基
• M-34	H ₂ S	硫醇
• M-35	Cl	
• M-36	HCl	氯化物
• M-43	CH ₃ CO, •C ₃ H ₇	甲基酮, 丙基
• M-45	•COOH	羧酸类
• M-60	CH ₃ COOH	醋酸酯
• M-42	CH ₂ CO	乙酰基/醋酸酯



m/z	碎片离子	结构片段
29	CHO	醛
41	烯丙基	烯烃
29、43、57、71	饱和烷烃	烷烃
27、41、55、69	不饱和烷烃	烯烃或环烷烃
91	苄基	苯烷
39、51、65、77	苯环	苯环
106	氨基草鎗离子	芳伯胺
31, 45, 59	氧鎗离子	醇、醚



(2) 找出亚稳离子峰，利用 $m^* = m_2^2 / m_1$ ，确定 m_1 与 m_2 的关系，确定断裂类型。

第三步 提出结构式

根据以上分析，列出可能存在的结构单元及剩余碎片，根据可能的方式进行连接，组成可能的结构式。

MS裂解的结构影响因素：

键能、产物离子稳定性即电荷稳定性(共振、诱导、极化性等)、丢失的碎片的稳定性