

第 8 章 质谱分析

A faint, light blue background image of a balance scale is visible behind the text. The scale is tilted, with the right pan being lower than the left pan. The text is overlaid on this background.

8.4 质谱定性分析及图谱解析



8.4 质谱定性分析及图谱解析


通过质谱图中分子离子峰和碎片离子峰的解析可提供许多有关分子结构的信息，因而定性能力强是质谱分析的重要特点。

8.4.1 相对分子质量的测定

从分子离子峰可以准确地测定该物质的相对分子质量，这是质谱分析的独特优点，它比经典的相对分子质量测定方法（如冰点下降法，沸点上升法，渗透压力测定等）快而准确，且所需试样量少（一般0.1mg）。

关键是分子离子峰的判断，因为在质谱中最高质荷比的离子峰不一定是分子离子峰，这是由于存在同位素和分子离子反应[如式(8-4)所示]等原因，可能出现 $M+1$ 或 $M+2$ 峰；另一方面，若分子离子不稳定，有时甚至不出现分子离子峰。

因此，在判断分子离子峰时可参考
以下几个方面规律和经验方法：



(1) 分子离子稳定性的一般规律

分子离子的稳定性与分子结构有关。碳数较多、碳链较长（也有例外）和有支链的分子，分裂几率较高，其分子离子的稳定性低；而具有 π 键的芳香族化合物和共轭烯烃分子，分子离子稳定，分子离子峰大。

分子离子稳定性的顺序为：

芳香环 > 共轭烯烃 > 脂环化合物 > 直链的
烷烃类 > 硫醇 > 酮 > 胺 > 酯 > 醚 > 分支较多
的烷烃类 > 醇。

(2) 分子离子峰质量数的规律（氮规则）

▶ 由C、H、O组成的有机化合物，分子离子峰的质量一定是偶数。

▶ 由C、H、O、N组成的化合物，含奇数个N，分子离子峰的质量是奇数，含偶数个N，分子离子峰的质量则是偶数。

凡不符合氮规则者，就不是分子离子峰。

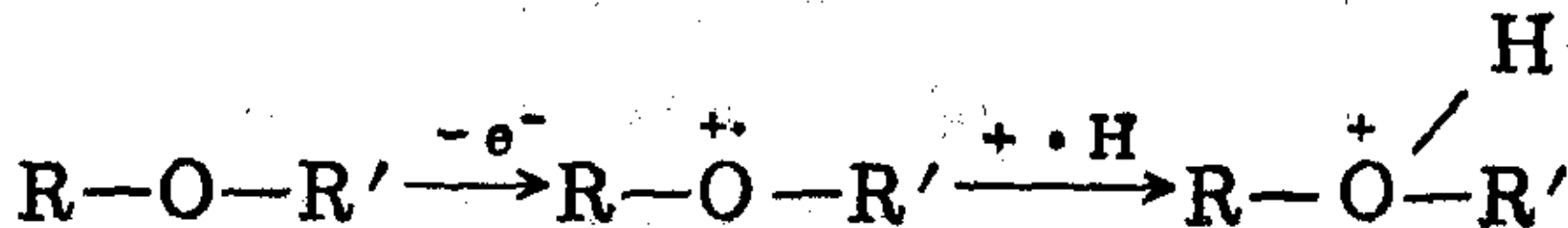
(3) 分子离子峰与邻近峰的质量差是否合理

如有不合理的碎片峰，就不是分子离子峰。

例如分子离子不可能裂解出两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，不可能出现比分子离子的质量小3-14个质量单位的峰；若出现质量差15或18，这是由于裂解出 -CH_3 或一分子水，因此这些质量差都是合理的。

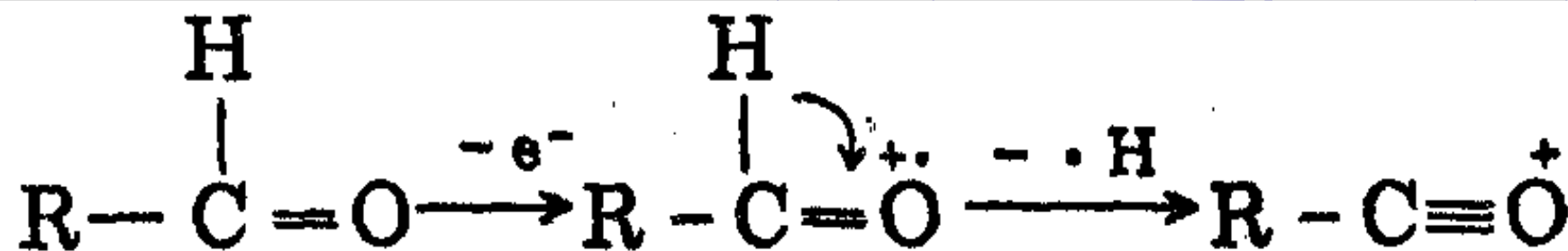
(4) M + 1峰

某些化合物（如醚、酯、胺、酰胺等）形成的分子离子不稳定，分子离子峰很小，甚至不出现；但M+1峰却相当大。这是由于分子离子在离子源中捕获一个H而形成的，例如，



(5) M - 1峰

有些化合物没有分子离子峰，但M-1峰却较大，醛就是一个典型的例子，这是由于发生如下的裂解而形成的，



因此在判断分子离子峰时，应注意形成 $M+1$ 或 $M-1$ 峰的可能性。

(6) 降低电子轰击源的能量，观察质谱峰的变化：在不能确定分子离子峰时，可以逐渐降低电子流的能量；使分子离子的裂解减少。

这时所有碎片离子峰的强度都会减小，但分子离子峰的相对强度会增加。仔细观察质荷比最大的峰是否在所有的峰中最后消失。最后消失的峰即为**分子离子峰**。

有机化合物的质谱分析，最常应用电子轰击源作离子源，但在应用这种离子源时，有的化合物仅出现很弱的，有时甚至不出现分子离子分子峰，这样就使质谱失去一个很重要的作用。为了得到分子离子峰，可以改用其它一些离子源，如场致电离源、化学电离源等。

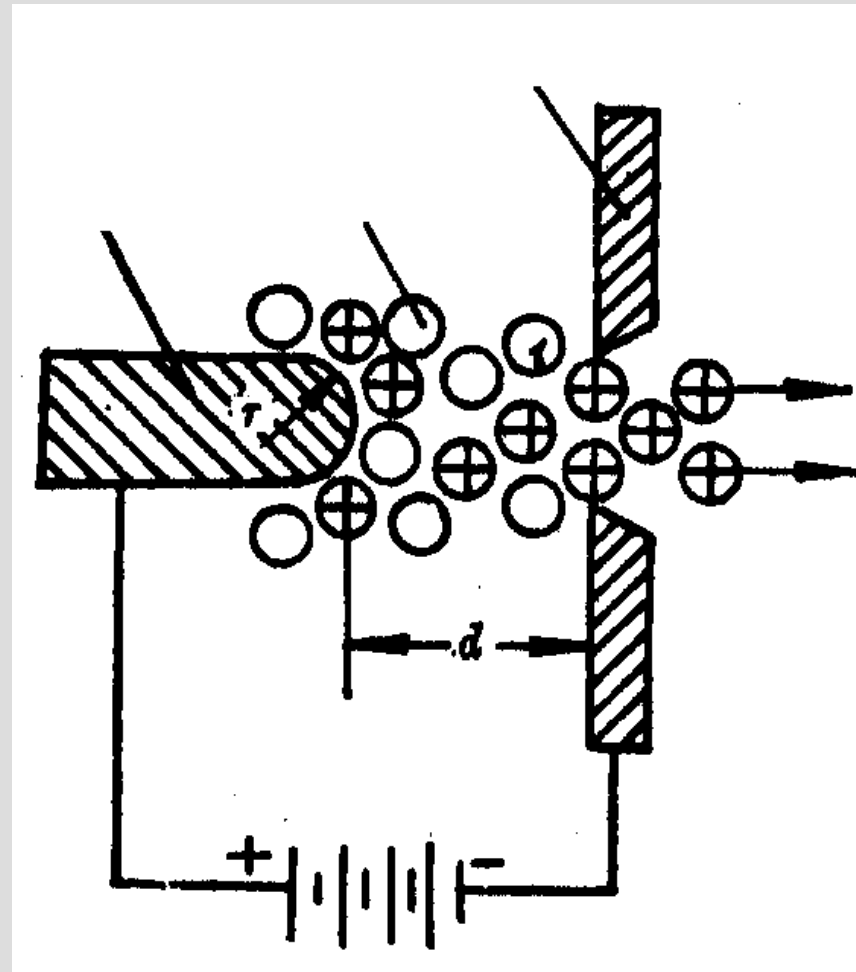


图8-10 场致电离示意图

在相距很近 ($d < 1\text{mm}$) 的阳极和阴极之间，施加 $7000 \sim 10000\text{V}$ 的稳定直流电压，在阳极的尖端（曲率半径）附近产生 $10^7 \sim 10^8$ 的强电场，依靠这个电场把尖端附近纳米处的分子中的电子拉出来，使之形成正离子，然后通过一系列静电透镜聚集成束，并加速到质量分析器中去。

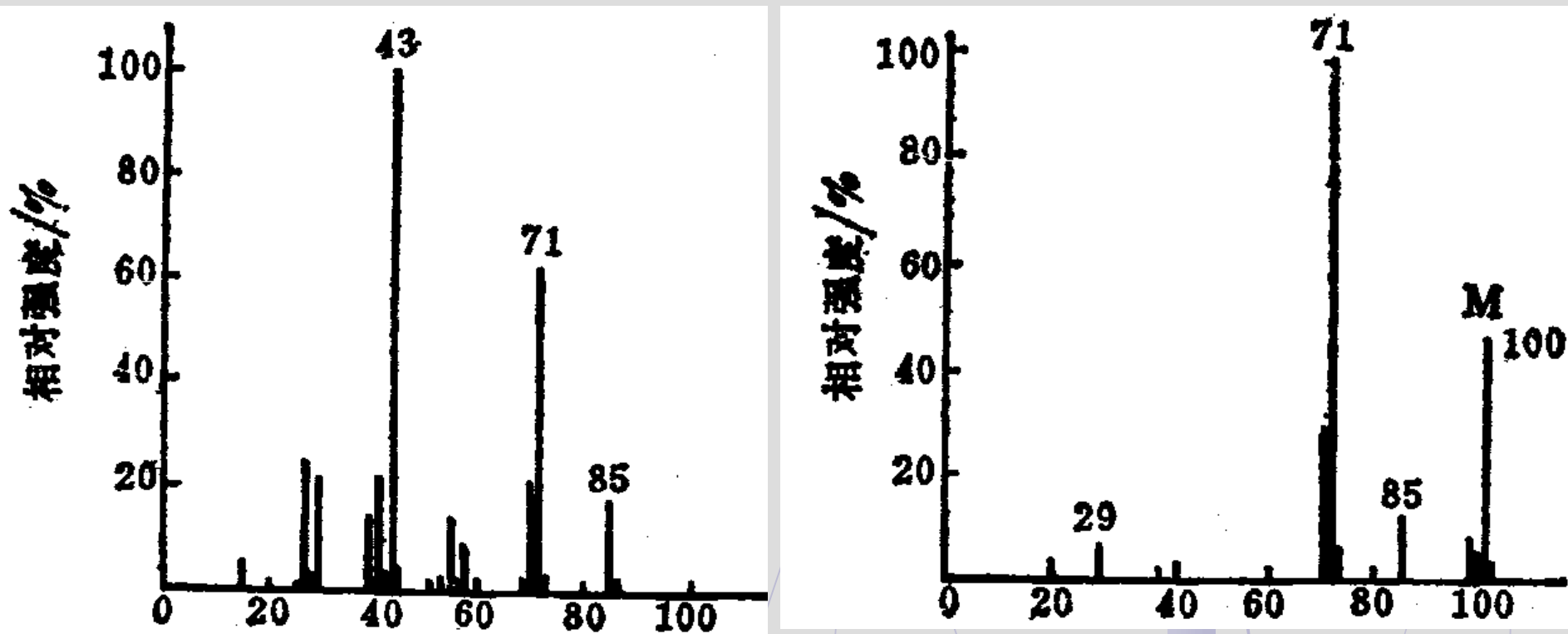


图8-11 3,3-二甲基戊烷的质谱图

- 在场致电离的质谱图上，分子离子峰很清楚，碎片峰则较弱，这对相对分子质量测定是很有利的，但缺乏分子结构信息。
- 为了弥补这个缺点，可以使用复合离子源，例如电子轰击-场致电离复合源，电子轰击-化学电离复合源等。

8.4.2 分子式的确定

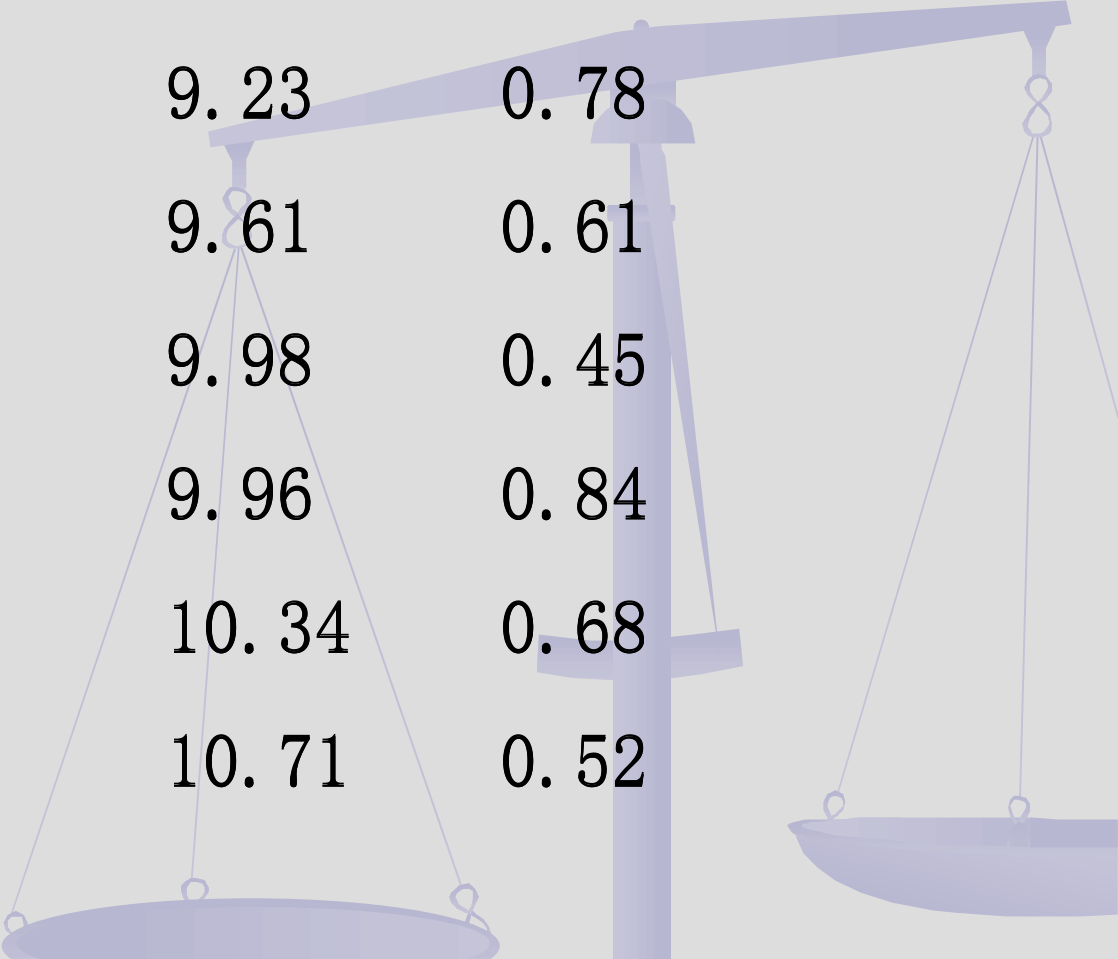
各元素具有一定的同位素天然丰度，因此不同的分子式，其 $M+1/M$ 和 $M+2/M$ 的百分比都将不同。

- 若以质谱法测定分子离子峰及其分子离子的同位素峰 ($M+1$, $M+2$) 的相对强度, 就能根据 $M+1/M$ 和 $M+2/M$ 的百分比确定分子式。
- 为此, J. H. Beynon 等计算了含碳、氢、氧的各种组合的质量和同位素丰度比。

例如，某化合物，根据其质谱图，已知其相对分子质量为150，由质谱测定， m/z 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。

从 $M+2/M=0.9\%$ 可见，该化合物不含S，Br或Cl。在Beynon的表中相对分子质量为150的分子式共29个，其中 $(M+2)/M$ 的百分比为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) $C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
(6) $C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
(7) $C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52



此化合物的相对分子质量是偶数，根据前述氮规则，可以排除上列第2、4、6三个式子，剩下四个分子式中， $M+1$ 与9.9%最接近的是第5式 ($C_9H_{10}O_2$)，这个式子的 $M+2$ 也与0.9很接近，因此分子式应为 $C_9H_{10}O_2$ 。

8.4.3 根据裂解模型鉴定化合物和确定结构

各种化合物在一定能量的离子源中是按照一定的规律进行裂解而形成各种碎片离子的，因而所得到的质谱图也呈现一定的规律。所以根据裂解后形成各种离子峰就可以鉴定物质的组成及结构。

同时应注意，同一种化合物在不同的质谱仪中就可能得到不同的质谱图。

例如有一未知物，经初步鉴定是一种酮，它的质谱图如图8-12所示，图中分子离子质荷比为100。因而这个化合物的相对分子质量 M 为100。



$m/z = 85$: 脱落 $-\text{CH}_3$ (质量15)

$M/z = 57$: 脱落 $-\text{C}=\text{O}$ (质量28)

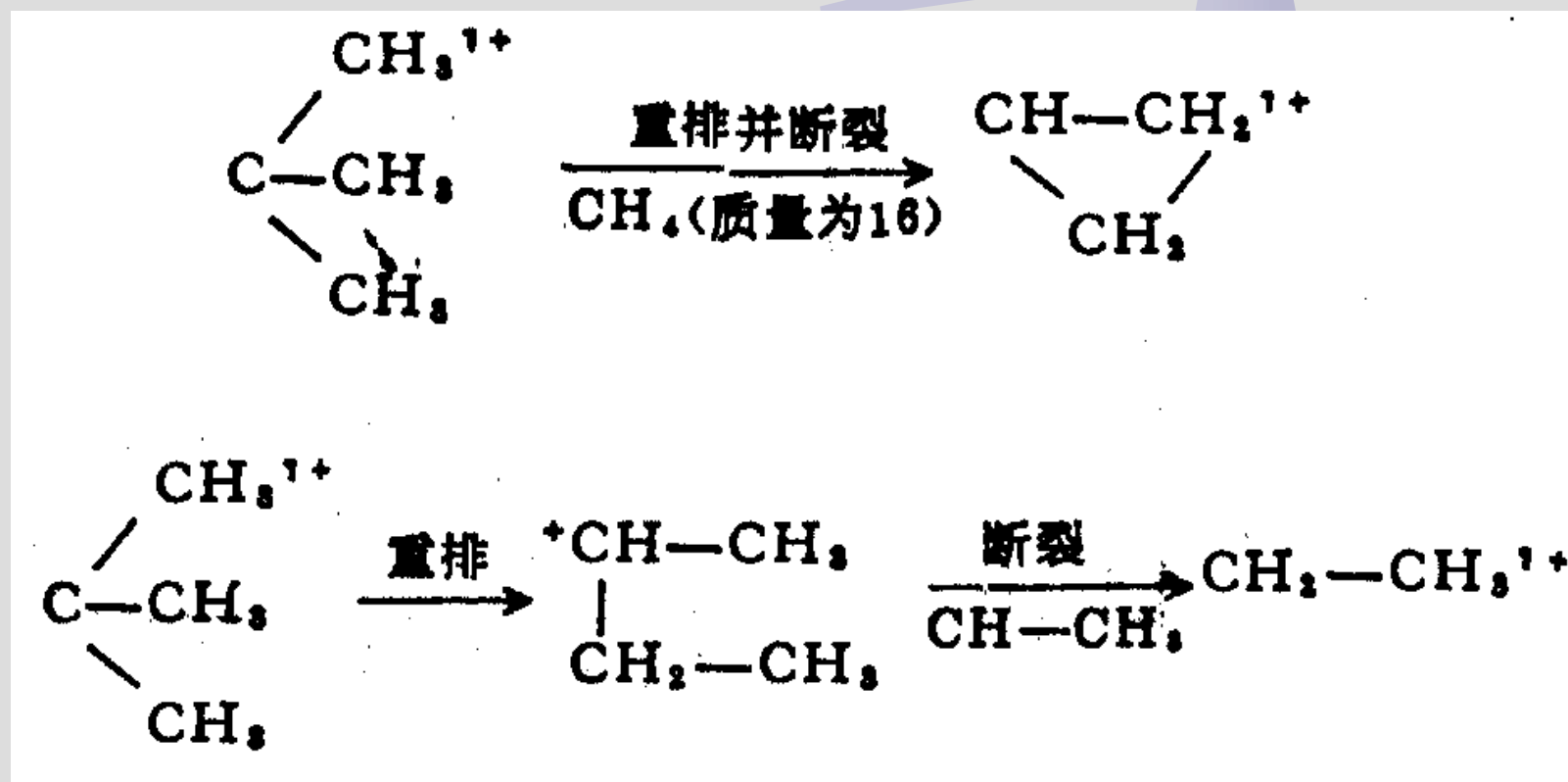
$M/z = 57$: 的碎片离子峰丰度很高，是标准峰，表示这个碎片离子很稳定，也表示这个碎片和分子的其余部分是比较容易断裂的。这个碎片离子很可能是 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

这个断裂过程可以表示如下：



因而这个未知酮的结构式很可能是 $\text{CH}_3\text{-CO-C(CH}_3)_3$ 。为了确证这个结构式，还可以采用其它分析手段，例如红外光谱、核磁共振等进行验证。

图中质荷比为41和39的两个质谱峰，则可认为是碎片离子进一步重排和断裂后所生成的碎片离子峰，这些重排和断裂过程可表示如下：



8.5 质谱定量分析

质谱法进行定量分析时，应满足一些必要的条件，
例如：

- (1) 组分中至少有一个与其它组分有显著不同的峰；
 - (2) 各组分的裂解模型具有重现性；
 - (3) 组分的灵敏度具有一定的重现性(要求1%)；
 - (4) 每种组分对峰的贡献具有线性加和性；
- 有适当的供校正仪器用的标准物，等等。

对于个组分的混合物:

$$i_{11}p_1 + i_{12}p_2 + \cdots + i_{1n}p_n = I_1$$

$$i_{21}p_1 + i_{22}p_2 + \cdots + i_{2n}p_n = I_2$$

$$i_{m1}p_1 + i_{m2}p_2 + \cdots + i_{mn}p_n = I_m$$

式中：

I_m — 在混合物的质谱图上于质量 m 处的峰高
(离子流)；

i_{mn} — 组分 n 在质量 m 处的离子流，

P_n — 混合物中组分 n 的分压强。

故以纯物质校正， i_{mn} ， P_n 测得未知混合物 I_m ，通过解上述多元一次联立方程组即可求出各组分的含量。

8.6 气相色谱-质谱联用技术

- 质谱法具有灵敏度高、定性能力强等特点，但进样要纯，才能发挥其特长，另一方面，进行定量分析又较复杂；
- 气相色谱法则具有分离效率高、定量分析简便的特点，但定性能力却较差。因此这两种方法若能联用，可以相互取长补短。

其优点是：

(1) 气相色谱仪是质谱法的理想的“进样器”，试样经色谱分离后以纯物质形式进入质谱仪，就可充分发挥质谱法的特长。

(2) 质谱仪是气相色谱法的理想的“检测器”，
色谱法所用的检测器如氢焰电离检测器、热
导池检测器、电子捕获检测器等都有局限
性，而质谱仪能检出几乎全部化合物，灵敏
度又很高。

色谱联用应用：

- ☆ 多组分混合物中未知组分鉴定
- ☆ 判断化合物的分子结构；
- ☆ 准确测定相对分子质量；
- ☆ 修正色谱分析的错误判断；
- ☆ 鉴定出部分分离或未分离开的色谱峰等等。

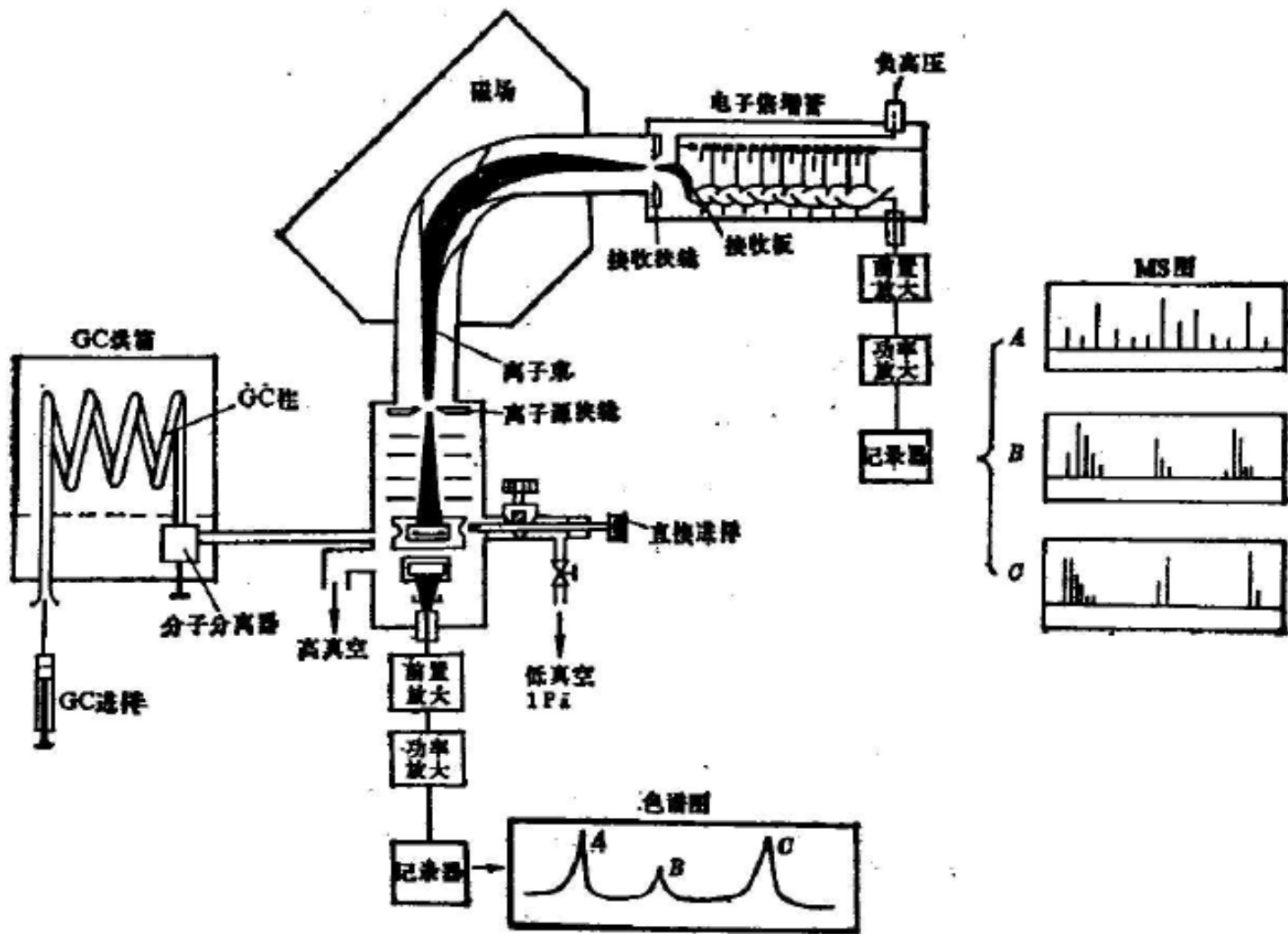


图12-15 气相色谱-质谱联用示意图