

如何看EI-MS质谱图

王敬尊*

(北京微量化学研究所, 北京 100091)

摘要: 电子轰击源质谱(EI-MS)是质谱测定中经常使用、也是提供质谱结构信息最丰富的技术之一。面对一张完全未知化合物质谱图中的任意一个峰, 能马上回答出是奇质量、偶质量、奇电荷、偶电荷峰, 是分子峰、碎片峰、重排峰, 含奇数氮、偶数氮(包括不含氮), 含碳原子、硫原子、氯原子、溴原子数目等系列质谱结构信息, 是质谱结构分析的基本功。

关键词: EI-MS 质谱; 质谱解释

中图分类号: O6; G64

How to Interpret EI-MS Spectra

WANG Jing-Zun*

(Beijing Institute of Microchemistry, Beijing 100091, P. R. China)

Abstract: EI-MS is a frequently adopted technique which can provide rich information in compound structures. The following properties can be retrieved directly from the mass spectrum of an unknown compound, including the molecular or fragment ion peak, odd or even charge and mass, elemental numbers (C, N, Si, Cl, Br, etc.). It is a basic skill to be able to acquire the aforementioned information from the mass spectrum.

Key Words: EI-MS Spectrum; Spectral interpretation

质谱是有机结构分析的“四大谱”之一, 用于提供化合物的相对分子质量和结构信息。质谱技术中首选使用的电子轰击源质谱(EI-MS)是提供质谱结构信息最丰富的技术。正确地解释EI-MS谱图信息是质谱结构分析的基本功。由于软电离质谱技术、高分辨质谱技术、质谱-质谱联用技术和计算机谱库检索的应用, 极大地简化了质谱的解释, 因而也弱化了常规EI-MS质谱图的解释, 以至于在一些研究论文中有时会出现质谱离子电荷标识和结构解释的初级错误。本文作者在质谱分析实践中, 把质谱解释要点作了简要概括总结, 如能认真理解和运用这些知识, 就能从一个完全未知物质谱图中的任意一个峰, 仅看一眼, 不需知道任何其他化学信息, 就能回答出是奇质量、偶质量, 奇电荷、偶电荷, 分子峰、碎片峰、重排峰, 含奇数氮、偶数氮(包括不含氮), 含碳原子、硫原子、氯原子、溴原子数目等系列质谱结构信息, 这对学习和应用质谱者是不可缺少的基本知识。

1 分子离子峰的识别

1) 必须是最大质量数的电荷峰。

*通讯作者, Email: jzwang824@sina.com

2) 必须是奇电荷峰。

3) 可丢失合理碎片, 出现质量数合理相关的电荷峰, 如 $M-1$ 、 $M-15$ 、 $M-18$ 、 $M-28$ 、 $M-44$ 等; 而不可能出现相差 4–13 和 21–25 质量数的峰。

4) 质量数必须符合氮规则。

在常见的有机化合物分子中包含的元素, 只有氮原子的化学键价是奇数、而质量数为偶数, 有一个巧合的规律是所有分子中含氮原子的数目和分子离子的质量数是偶数或奇数相关, 即质谱中的“氮规则”。

分子不含氮原子或含偶数氮原子的分子离子质量数一定为偶数; 而含奇数氮原子的分子质量数一定是奇数。

质谱碎片则与此相反, 不含氮原子或含偶数氮原子的质谱碎片质量数一定为奇数; 而含奇数氮原子的质谱碎片的质量数一定是偶数。

5) 同位素峰的识别和应用。

在有机化合物常见的元素中, H^1 、 F^{19} 、 P^{31} 、 I^{127} 无天然同位素。 O^{16} 和 N^{14} 在分子中的数目一般不多, 且其天然同位素丰度远少于 1% (O^{18} 0.2%, N^{15} 0.37%), 对质谱同位素峰的强度贡献不大, 通常可忽略不计。分子中常见 C^{12} 原子的同位素 C^{13} , 在自然界中的丰度为 1.1%, 当分子中的碳原子数较多时, C^{13} 的丰度可给出有益的信息, 如 C^{13} 峰强度是 C^{12} 的 10% 时, 可由此推算出分子中碳原子的数目约为 9 个。分子中含硅原子时, 由于硅的天然同位素 (Si^{28} 100%, Si^{29} 5.1%, Si^{30} 3.4%) 丰度皆可观; 有机硅聚合物中的含硅原子数目通常比较多, 可根据 Si^{29} (5.1%)、 Si^{30} (3.4%) 的峰强度计算分子中硅原子的数目, 这对有机硅化合物的相对分子质量测定很有帮助。硫原子 S^{32} 在自然界中同位素 S^{34} 的丰度为 4.4%, 可由 S^{34} 峰的丰度准确地推算出分子中 S 原子的数目。氯的同位素丰度为 Cl^{35} 100%、 Cl^{37} 32.5%, 即 Cl^{37} 约是 Cl^{35} 的 1/3; 溴的同位素丰度为 Br^{79} 100%、 Br^{81} 98%, 两个同位素峰强度相近; 当含多个氯、溴原子时, 可出现强度很大的 $A+2$, $A+4$, $A+6$ 等系列峰。

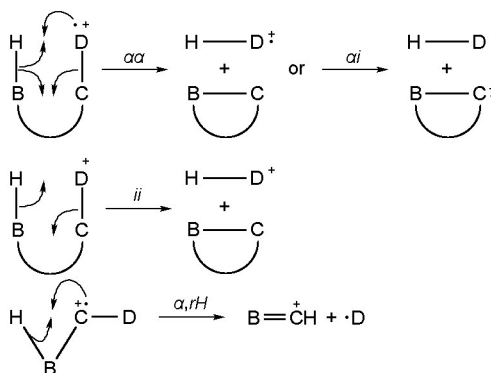
6) 辅助软电离技术: 如 CI, FAB, FD, ESI, LMAD 等, 通常给出 $M+1$, $M+18(H_2O)$, $M+70$ (底物甘油) 等的簇离子准分子离子峰, 这对识别分子离子峰非常有用。

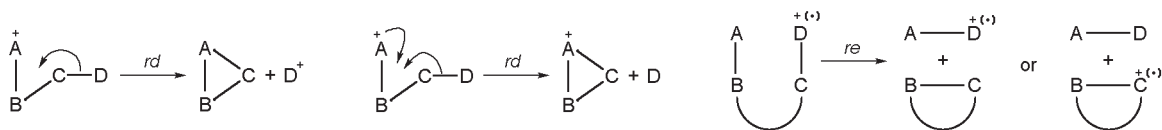
2 碎片峰的解释

1) 试图解释全部质谱碎片峰是比较困难的, 因为在质谱电离源中会出现一些离子反应产生的离子。所以只需要正确地识别和解释谱图中比较强的峰和某些结构特征的峰即可。

2) 离子的电荷和质量数与分子中含氮原子的数目相关, 即不含氮原子或含偶数氮原子的质谱碎片质量数一定为奇数; 而含奇数氮原子的质谱碎片的质量数一定是偶数。

3) 寻找结构特征的重排峰, 如下列结构式中 A、B、C、D 代表不同结构单元易出现的碎片离子^[1]:





4) 计算各个峰间的质量差值，寻找合理的质量相关碎片，给出重要的结构信息；识别常见的丢失合理中性碎片的峰，如含长链烷烃基团会给出质量差 14 碎片峰；含羟基($-\text{OH}$)基团易出现 $M-18$ 的峰；含苯环基团会给出质量数为 77、65、51、39 的碎片峰；含羰基($\text{C}=\text{O}$)基团易给出 $M-28$ 的峰；含羧基($-\text{COOH}$)基团、环氧基团的化合物易出现 $M-44$ 的峰；含氧的醇、酸、酯化合物易出现含氧原子的 101、87、73、59、43 的质量碎片；含砷基($-\text{SO}_2$)、亚砷基($-\text{S}=\text{O}$)易出现 $M-48$ 、 $M-64$ 的峰；含硝基($-\text{NO}_2$)基团易出现 $M-30$ 、 $M-46$ 的峰等。

3 由质谱推测分子结构的一般程序

1) 综合评价质谱总图。通常样品的质谱分析，在总离子流色谱图(TIC)中会出现许多峰，由每个峰都可得到相应的质谱图，从这些质谱中选择出合理的质谱图：首先找出总离子流图中对应较强组分的质谱图；观察质谱图中是否出现分子离子峰；主要的碎片离子峰质量是否合理相关；排除不相关的杂质峰；如果谱图中全是奇质量，通常是分子离子峰未出现。

2) 分子峰识别，辅助软电离技术，如 CI-MS, FAB-MS, ESI 等。

3) 找出合理重排的奇电离子和结构特征离子峰。

4) 重要的低质量区的特征碎片峰。

5) 同位素的识别应用。

6) 应用高分辨质谱技术可给出分子的元素组成和分子式。能获取高分辨质谱数据当然很理想，遗憾的是大部分双聚焦高分辨质谱仪因高分辨实验操作比较麻烦和仪器状态不佳，要获得 1 万的分辨率也很难实现；价格高昂的离子回旋共振 FT-MS 又不够普及。

7) MS-MS 质谱-质谱联用。如果仪器具有质谱-质谱联用分析功能，充分利用这种技术，对有足够强度的峰，做二次和多次质谱分析，特别对样品中存在的杂质组分和混合物样品的质谱分析，是非常有效的质谱技术。

8) 质谱谱库参考谱图检索。许多质谱仪配带十几万张标准化化合物的谱库，可对得到的谱图进行方便的检索，给出相似度较大的化合物。但质谱谱库给出的只是已有化合物的 EI-MS 谱图，现有的谱库不能给出各种软电离谱图信息和完全未知化合物的结构信息。

9) 综合研究能获取的所有光谱结构信息。质谱图要求对大部分较大的谱峰和某些结构特征的小峰作出合理解释；如有条件需要结合红外光谱图和核磁共振谱图进行综合分析，给出可信度最大的分子结构信息。

10) 最终确认推测的分子结构，还要通过获取标准物质后做全部化学、光谱信息和应用理化性质作符合检查，最终确定推测化学结构的准确性。

4 未知物综合谱学结构分析示例

作者在 20 世纪 90 年代曾领导我国一个国家实验室承担了联合国禁止化学武器实验室水平核查任务。参加核查国家包括美国、俄罗斯等 30 多个军事大国的国家级专业实验室，对联合国配制的土壤、沙子、污水和机油等 4 个试样，按联合国规定的要求，在两周的时间内，对样品中每个组分的结构分析，必须包括 GC-MS(EI、CI)、GC-IR、NMR(H 谱，P 谱)等综合谱学分析并获取完全一致的结论，报出的结构才被判定为完整和准确。我实验室最终从 4 个样品中分离并确定出含有 9 个与化学武器相关的组分，与联合国最后公示的结果完全相同，我国与美国同时以满分名列世界第一。下面列举

其中一个污水样品的质谱分析测定数据^[2]。

1) 样品的分离预处理。

水样为外观无色透明的液体，pH 7，总体积 50 mL。取 20 mL 样品用二氯甲烷萃取分离，将两相蒸发至干，分别做甲基化和硅烷化，衍生物再做 GC-MS 和 GC-IR，分离操作流程如图 1 所示。另取 20 mL 样品浓缩后用重水溶解，直接做 NMR。

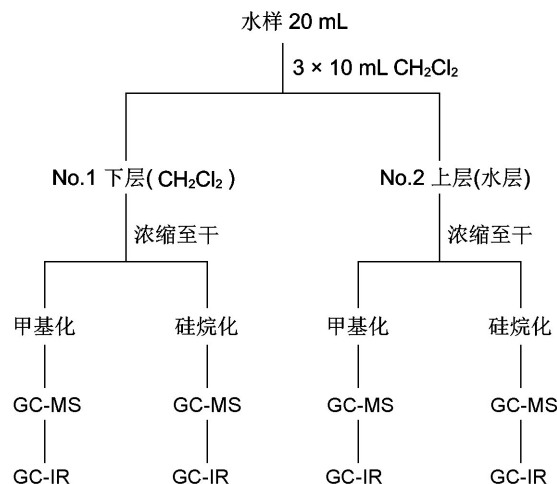


图 1 水样分离操作流程简图

2) 水样中与化学武器相关可疑组分的 GC-EIMS 和 GC-CIMS 分析。

通过对样品的预处理，对有机相和水相样品同时用重氮甲烷做甲基化，实验发现可疑组分只出现在有机相中。图 2 为甲基化后样品的 GC-EIMS 总离子流 TIC 色谱图，经与空白本底对比，发现色谱图中保留时间 6:35 的 1 号和保留时间 12:46 的 2 号两个可疑峰，对此两个峰做 GC-MS 分析。

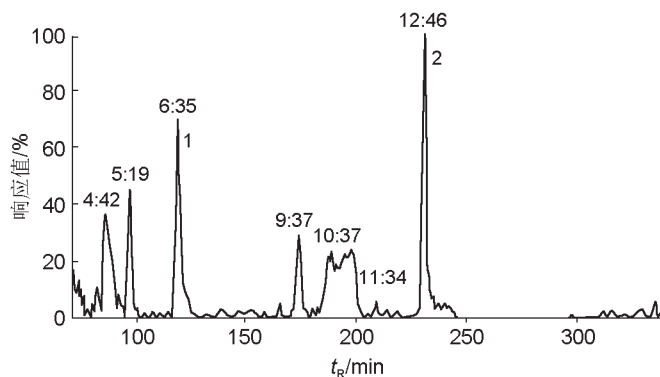
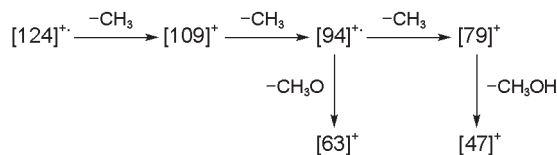


图 2 水样中有机污染物的 GC-EIMS TIC 色谱图

图 2 中 1 号峰的 GC-EIMS 和化学电离源的 GC-CIMS 图，分别如图 3 和图 4 所示。对图 3 的结构解释为：分子离子峰 $[m/z\ 124]$ ；质谱中主要裂解碎片解释如下：



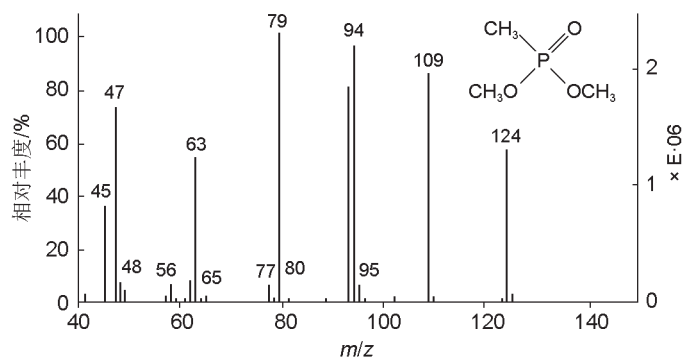


图3 水样中化合物1的EI图

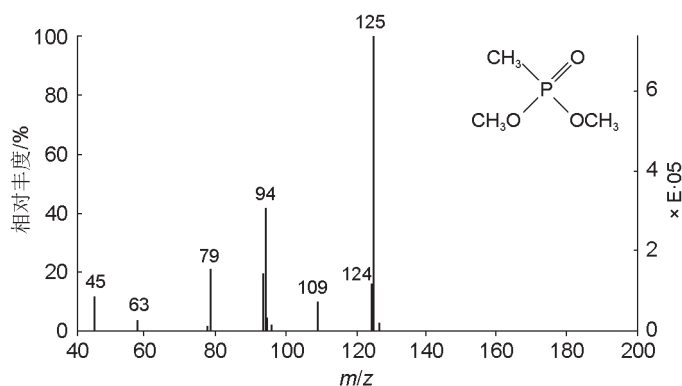


图4 水样中化合物1(甲基磷酸二甲酯)的CI-MS图

由图3中EI-MS最大 m/z 124 和图4 CI-MS 的 m/z $M+1$ 峰 125, 可确认1号峰的相对分子质量为124; 除了 m/z 94 为分子脱掉一个 $-OCH_3$ 重排一个氢的奇电荷峰(CH_3 , $CH_3OP(H)=O$)⁺; 其他的奇质量峰皆为偶电荷碎片峰, 如 m/z 109 的峰为分子脱掉一个甲基的峰($124 - 15 = 109$); m/z 79 为质量94的碎片再丢掉一个甲基的峰($94 - 15 = 79$); m/z 63 为有机磷毒剂中一个甲基磷酸的碎片($CH_3-P(H)=O$)⁺; 综合全部质谱信息, 可推测出1号峰的成分可能为甲基磷酸二甲氧基酯。

2号峰的GC-EIMS和化学电离源中GC-CIMS如图5和图6所示。质谱中主要碎片解释:

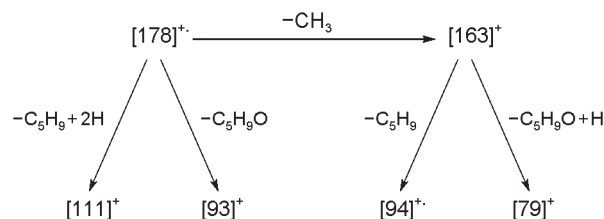


图5中几乎全部质谱峰为奇质量、偶电荷的碎片峰, 表明该分子在EI源中不稳定, 未出现分子离子峰; 图6中CI源给出最大质量数 m/z 179, 为准分子离子 $M+1$ 峰, 即2号峰的相对分子质量为178; 由碎片峰 m/z 79, 94 可知也是甲基磷酸的同系物, 但质量数比1号峰高54个质量数($178 - 124 = 54$), 即把1号结构中的一个甲氧基中的甲基换成一个环戊基 C_5H_9 —即($124 - 15 + 69 = 178$); m/z 111, 碎片为分子丢掉环戊基团后重排2个H的峰; m/z 93 为分子的178峰脱一个环戊氧基的峰。

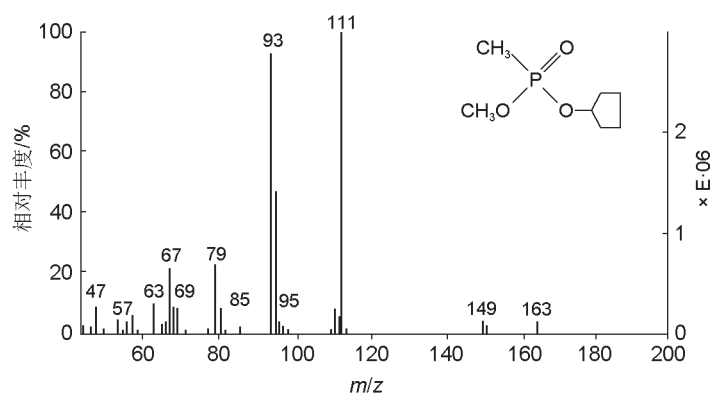


图5 水样化合物2(甲基环戊氧基磷酸甲酯)的EI-MS图

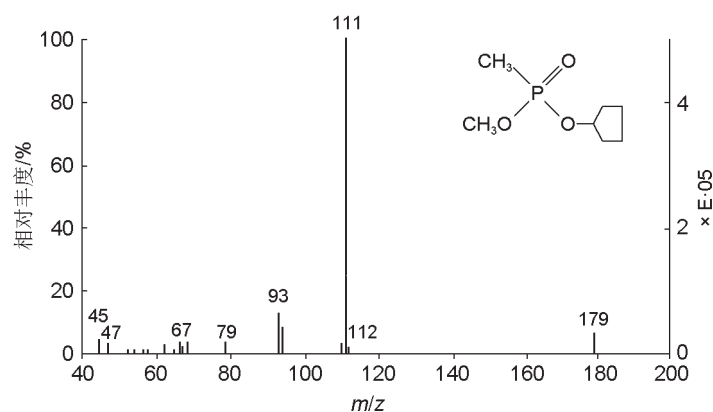


图6 水样化合物2(甲基环戊氧基磷酸甲酯)的CI-MS图

综合质谱图5、6的数据,推测2号峰的结构可能为甲基甲氧基环戊氧基磷酸酯。实验同时采用GC-IR、NMR- ^1H 谱、 ^{31}P 谱综合分析确认,质谱分析结果准确无误。

参 考 文 献

- [1] McLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectra*; Mill Valley: CA, 1980; pp 134–135.
- [2] 王敬尊, 瞿慧生. 复杂样品的综合分析. 北京: 化工出版社, 2000: 394–397.