

胆汁酸及其丁二酸衍生物的 解吸化学电离质谱

达世祿

(武汉大学化学系)

D. Fraisse

(Service Central d'Analyse du C.N.R.S., France)

【摘要】 用氨作反应气, 研究一些游离胆汁酸及其丁二酸衍生物的解吸化学电离(DCI)质谱。观察到较高强度的加合离子 $(M + NH_4)^+$ 、质子化分子离子 $(M + H)^+$ 和分子离子 $(M)^+$ 。对大多数研究的样品, 加合离子为基峰, 亦生成由连续失水、失去侧链、D或A环形成的碎片离子。同时测定所有样品的氨化学电离(CI(NH_3))和电子轰击(EI)质谱。比较DCI、CI和EI质谱, DCI可生成最高强度 $(M + NH_4)^+$ 、 $(M + H)^+$ 及 M^+ 离子。

引 言

胆汁酸的质谱或气相色谱—质谱测定中, 由于这类化合物的低挥发性及热不稳定性, 几乎均制备成挥发性衍生物, 如胆汁酸甲酯^[1], 甲酯乙酰化衍生物^{[2][3][4]}, 三氟乙酰衍生物^[5], 三甲基硅烷衍生物^[6], 六氟异丙酯三氟乙酰衍生物^[7]等。未衍生化胆汁酸质谱报导很少^[8], 而未衍生化胆汁酸的化学电离质谱还未见文献报导。

近几年来, 已出现一些适用于难挥发、热不稳定化合物的质谱技术, 如场解吸(FD)质谱^[9], 快速原子轰击(FAB)质谱^[10]等。而1973年由McLafferty和Baidwin提出^[11]的解吸化学电离(DCI)质谱, 已成为分析难挥发、热不稳定化合物的常规分析技术^[12-14]。

生物化学和生物医学的各类重要化合物的质谱研究中, 人们总试图获得较高强度分子离子。用氨作反应气的化学电离质谱, 生成准分子离子, 比用甲烷、异丁烷作反应气具有更多优点^{[3][15]}。本文研究未衍生化胆汁酸及其丁二酸衍生物的解吸氨化学电离(DCI(NH_3))质谱, 并测定了它们的氨化学电离(CI(NH_3))和电子电离(EI)质谱。EI源生成极低强度分子离子, 多数胆汁酸DCI以氨加合离子 $(M + NH_4)^+$ 为基峰, 比衍生化胆汁酸的EI或CI生成更多的用于鉴定个别胆汁酸的分子离子。

1983年9月8日收

实 验

质谱测定使用具有EI/CI组合离子源和DCI电离装置的VG Micromass 305 单聚焦质谱仪。质谱测定条件为：加速电压4KV，推斥电压为零，解吸氨化学电离电子能量50eV，发射电流500 μ A。离子源温度120 $^{\circ}$ C。调节电离室氨气压0.5-1托，使显出最强 $(\text{NH}_4)^+(\text{m/z } 18)$ 离子，以乙酸戊酯为试样，获得最强加合离子 $(\text{M} + \text{NH}_4)^+(\text{m/z } 148)$ 。直接进样杆装上用直径约0.1mm，长约15mm的金丝绕成5-8圈直径约0.5mm的样品解吸放射丝。将样品甲醇溶液滴在金丝上，让溶剂挥发，在金丝表面形成均匀薄层样品沉积层，加热电流以10mA/sec从0.3升到1.4A。

氨化学电离离子源温度180 $^{\circ}$ C，样品甲醇溶液滴入直接进样杆上的石英毛细管内，除去溶剂，插入离子源。其他条件同上。

电子电离条件：电子能量70eV，发射电流100 μ A，源温210 $^{\circ}$ C，测定丁二酸衍生物时，进样杆加热，程序升温到300-350 $^{\circ}$ C。

所有质谱用PDP8计算机，以PFK校正的VG2000数字系统记录，同时记录质谱扫描及随时间变化的总离子流和单个离子流。质量扫描范围28-800a.m.u.，速度2sec/dec。

所用胆汁酸样品列于表1，样品均经高压液相色谱分析。文中均使用表1样品编号。

表1. 胆汁酸样品

No	中文名称	英文名称	IUPAC 命名	W.M.
1	胆烷酸	cholanic	cholanic	360
2	3-氧胆烷酸	3-oxo-cholanic	3-oxo-5 β -cholanic	374
3	石胆酸	lithocholic	3 α -hydroxy-5 β -cholanic	376
4	3,12-二氧胆烷酸	3,12-dioxocholanic	3,12-dioxo-5 β -cholanic	388
5	脱氧胆汁酸	deoxycholic	3 α ,12 α -dihydroxy-5 β -cholanic	392
6	脱氧鹅胆酸	chenodeoxycholic	3 α ,7 α -dihydroxy-5 β -cholanic	392
7	脱氧尿胆酸	ursodeoxycholic	3 α ,7 β -dihydroxy-5 β -cholanic	392
8	脱氧猪胆酸	hyodeoxycholic	3 α ,6 α -dihydroxy-5 β -cholanic	392
9	三氧胆烷酸	trioxocholanic	3,7,12-trioxo-5 β -cholanic	402
10	7,12-二氧胆汁酸	7,12-dioxocholic	7,12-dioxo,3 α -hydroxy-5 β -cholanic	404
11	7-氧胆汁酸	7-oxocholic	7-oxo,3 α ,12 α -dihydroxy-5 β -cholanic	406
12	12-氧胆汁酸	12-oxocholic	12-oxo,3 α ,7 α -dihydroxy-5 β -cholanic	406
13	胆(汁)酸	cholic	3 α ,7 α ,12 α -trihydroxy-5 β -cholanic	408
14	丁二酰石胆酸	succinyl lithocholic	3 α -succinyl-5 β -cholanic	476
15	丁二酰脱氧胆汁酸	succinyl deoxycholic	3 α -succinyl 12 α -hydroxyl-5 β -cholanic	492
16	丁二酰下氧胆汁酸	succinyl oxocholic	3 α -succinyl,7-oxo,12 α -hydroxy-5 β -cholanic	506

结果和讨论

表2-4分别列出胆汁酸及丁二酸衍生物以氨作反应气的DCI、CI及EI质谱，一般取10~15个最强离子。根据生成离子结构，可分为三类：分子离子及准分子离子，即氨加合离

子、质子化离子；消去离子，主要是脱水离子；断裂碎片离子（图1）。DCI、CI质谱以前两类离子为主，而EI质谱主要是后两类离子。

氨加合离子：由于 $(NH_4)^+$ 对有机分子的亲电进攻，或由于碰撞稳定化的络合物产物中吸热氢离子 $(H)^+$ 的转移不完全^[16]，或 NH_3 对质子化分子离子 $(M+H)^+$ 的亲核进攻^[17]而生成氨加合离子 $(M+NH_4)^+$ ，它是氨化学电离质谱的特征离子。表2-3说明大部份未衍生化胆汁酸DCI或CI质谱均以 $(M+NH_4)^+$ 为基峰。仅胆汁酸(8)未检出 $(M+NH_4)^+$ 或强度极低。胆汁酸的丁二酸衍生物由于分子热稳定性不高， $(M+NH_4)^+$ 未能成为基峰，它仍是最强的离子之一，并生成较强的母体胆汁酸和丁二酸氨加合离子 $(M_1+NH_4)^+$ 和 $(M_2+NH_4)^+$ (m/z 136)。DCI质谱中， m/z 136成为丁二酸衍生物的基峰。

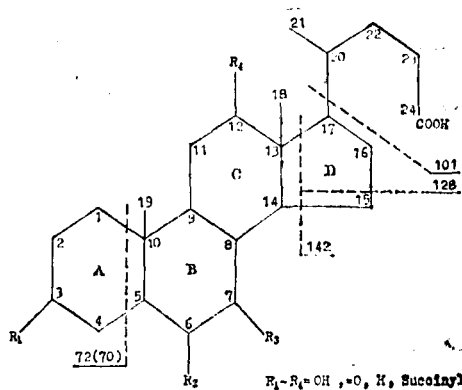


图 1

表2(a) 胆汁酸的 DCI 质谱

胆汁酸	离子	$(M+NH_4)^+$	$(M+H)^+$	$(M)^+$	$(M-15)^+$	$(M+H-18)^+$	$(M-18)^+$
1		378 (93)	361 (26)	360 (100)	345 (27)		
2		392 (100)	375 (6)	374 (11)	359 (3)	357 (10)	356 (10)
3		394 (100)	377 (4)	376 (14)	361 (1)	359 (23)	358 (57)
4		406 (100)	389 (20)	388 (30)	373 (5)	371 (8)	370 (2)
5		410 (100)	393 (5)	392 (21)		375 (17)	374 (22)
6		410 (46)		392 (25)		375 (20)	374 (17)
7		410 (100)	393 (4)	392 (17)		375 (5)	374 (11)
8				392 (30)		375 (16)	374 (38)
9		420 (100)	403 (22)	402 (31)	387 (6)	385 (16)	384 (28)
10		422 (100)	405 (57)	404 (34)	389 (11)		
11		424 (100)				389 (42)	
12		424 (59)	407 (100)	406 (28)	391 (10)	389 (22)	388 (20)
13		426 (100)	409 (3)	408 (8)		391 (10)	390 (5)

续表2(a)

胆汁酸	离子		其他离子					
	(M+H-36) ⁺	(M-36) ⁺						
1			379 (28)	362 (5)	232 (27)	218 (43)	217 (65)	203 (7)
2			393 (29)	376 (2)	346 (5)	231 (7)		
3			395 (27)	304 (4)	257 (4)	230 (13)	216 (15)	215 (26)
4			407 (28)	392 (28)	390 (6)	362 (7)	247 (6)	
5	357 (98)	356 (38)	411 (28)	358 (24)	374 (11)	373 (46)	255 (36)	
6	357 (100)	356 (31)	411 (12)	353 (26)	315 (21)	238 (10)		
7	357 (32)	356 (14)	411 (27)	408 (6)	358 (8)	264 (5)	246 (6)	
8	357 (100)	356 (22)	358 (27)					
9		366 (13)	421 (26)	376 (14)	357 (16)	261 (12)		
10			423 (24)	263 (13)				
11								
12	371 (10)	370 (10)	425 (16)	408 (26)	353 (8)	265 (11)	229 (12)	
13	373 (98)	372 (47)	817 (1)	427 (29)	357 (16)	355 (59)	354 (22)	271 (28) 253 (20)

表2(b) 胆汁酸丁二酸衍生物 DCI 质谱

胆汁酸	离子								
	(M+NH ₄) ⁺	(M+H) ⁺	(M) ⁺	(M ₁ +NH ₄) ⁺	(M ₁ +H) ⁺	M ₁ ⁺	(M ₁ +H-18) ⁺	(M ₁ -18) ⁺	(M ₁ +H-36) ⁺
14	494 (56)	477 (2)		394 (5)	377 (5)	376 (17)	358 (78)		
15	510 (51)		492 (7)	410 (51)	393 (7)	392 (29)	375 (11)	374 (20)	357 (93)
16	524 (33)		506 (5)	424 (24)	407 (4)	406 (11)	389 (13)	388 (7)	371 (16)

注：表中括号内数字是相对离子强度。空白栏其强度低于1%。M₁：母体胆汁酸分子。

M₂：丁二酸分子

续表2(b)

离子 胆汁酸	$(M-36)^+$	$(M_2+NH_4)^+$	$(M_2)^+$	其他离子				
14		136 (100)	118 (4)	495 (3)	450 (7)	257 (20)	215 (28)	122 (51)
15	356 (33)	136 (100)	118 (13)	511 (15)	359 (11)			
16	370 (9)	136 (100)	118 (18)	525 (10)	425 (7)	357 (8)	353 (31)	

胆汁酸氨化学电离质谱均生成较强的 $(M+NH_4)^+$ 的同位素离子 $(M+NH_4+1)^+$ 。此外,部份胆汁酸可检出低强度($\sim 1\%$) $(M+2NH_3+H)^+$ 及 $(2M+H)^+$, $(2M+NE_4)^+$ 等加合离子。

表3(a) 胆汁酸的CI质谱

离子 胆汁酸	$(M+NH_4)^+$	$(M+H)^+$	$(M)^+$	$(M-15)^+$	$(M+H-18)^+$
1	378 (85)	361 (21)	360 (69)	345 (35)	
2	392 (100)	375 (1)	374 (6)	359 (5)	357 (11)
3	394 (100)	377 (2)	376 (9)		359 (23)
4	406 (100)	389 (15)	388 (26)	373 (9)	371 (8)
5	410 (43.8)	393 (1)	392 (6)		375 (7)
6	410 (6)	393 (2)	392 (7)		375 (7)
7	410 (72)	393 (8)	392 (31)		375 (8)
8	410 (1)	393 (3)	392 (10)		375 (9)
9	420 (100)	403 (27)	402 (54)	387 (11)	385 (15)
10	422 (100)	405 (40)	404 (25)	389 (13)	387 (32)
11	424 (100)	407 (14)	406 (33)	391 (18)	389 (99)
12	424 (42)	407 (100)	406 (45)	391 (14)	389 (37)
13	426 (52)	409 (2)	408 (10)	393 (1)	391 (10)

续表3(a)

胆汁酸	离子	(M-18) ⁺	(M+H-36) ⁺	(M-36) ⁺	其他离子							
	1					379	362	232	218	217	203	
					(22)	(4)	(31)	(45)	(100)	(7)		
2		356			393	376	373	231				
		(5)			(28)	(2)	(3)	(14)				
8		358			395	392	230	215				
		(49)			(28)	(11)	(13)	(25)				
4		370			407	392	247					
		(2)			(27)	(11)	(7)					
5		374	357	356	785	769	411	358	273	255		
		(10)	(100)	(28)	(1)	(1)	(11)	(26)	(31)	(27)		
6		374	357	356	411	359	232	226				
		(8)	(100)	(19)	(1)	(8)	(4)	(12)				
7		374	357	356	413	406	391	246				
		(16)	(100)	(16)	(21)	(26)	(4)	(7)				
8		374	357	356	391	358	246					
		(22)	(100)	(4)	(4)	(27)	(8)					
9		384	367		421	404	376	357	261			
		(11)	(4)		(25)	(11)	(7)	(13)	(5)			
10		386			423	406	370	368	263			
		(18)			(12)	(25)	(17)	(12)	(18)			
11		388	371	370	830	425	408	387	353	269		
		(25)	(39)	(18)	(1)	(26)	(11)	(17)	(76)	(16)		
12		388	371	370	830	813	425	408	353	352	265	
		(31)	(27)	(16)	(4)	(2)	(14)	(26)	(26)	(3)	(6)	
13		390	373	372	427	357	356	355	354	271		
		(4)	(100)	(19)	(14)	(28)	(21)	(64)	(22)	(13)		

表3(b) 胆汁酸丁二酸衍生物的CI质谱

胆汁酸	离子	[M+NH ₄] ⁺	[M+H] ⁺	[M] ⁺	[M ₁ +NH ₄] ⁺	[M ₁ +H] ⁺	[M ₁] ⁺	[M ₁ +H-18] ⁺	[M ₁ -18] ⁺	[M ₁ +H-36] ⁺
	14		494			394	377	376	359	358
		(30)			(89)	(13)	(34)	(92)	(69)	
15		510	493	492	410	393	392	375	374	357
		(21)	(2)	(8)	(17)	(11)	(6)	(4)	(6)	(100)
16		524	507	506	424	407	406	389	388	371
		(6)	(1)	(3)	(83)	(26)	(71)	(43)	(12)	(26)

注：同表2。

续表3(b)

胆汁酸 \ 离子	[M ₁ -36] ⁺	[M ₂ +NH ₄] ⁺	[M ₂] ⁺	其他离子				
14		136 (100)	118 (11)	495 (5)	450 (18)	395 (25)	357 (50)	315 (27)
15	356 (12)	136 (12)	118 (1)	511 (6)	273 (14)	255 (21)		
16	370 (8)	136 (8)	118 (3)	525 (1)	425 (22)	357 (21)	353 (100)	

质子化离子：有机物的CI(NH₃)质谱中，质子化离子强度决定于分子的质子亲和势(PA)与NH₃ PA的差别^[3,18]。从表2—3可以看到，大部份胆汁酸可检出(M+H)⁺离子。

表4(a) 胆汁酸的CI质谱

胆汁酸 \ 离子	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
[M] ⁺	360 (38)	374 (39)	376 (4)	388 (71)		392 (6)	392 (9)		402 (14)	404 (19)	406 (6)	406 (26)	
[M-18] ⁺		356 (58)	358 (74)	370 (7)	374 (10)	374 (35)	374 (57)	377 (93)	384 (52)	386 (26)	388 (32)	388 (51)	390 (2)
[M-36] ⁺					356 (44)	356 (100)	356 (100)	356 (100)		368 (24)	370 (40)	370 (38)	372 (64)
[M-51] ⁺					341 (19)	341 (53)	341 (55)	341 (46)	351 (4)		355 (8)	355 (9)	357 (22)
[M-101] ⁺	259 (2)	273 (30)	275 (2)	287 (15)		291 (2)	291 (4)		301 (24)	303 (23)	305 (4)	305 (19)	
[M-119] ⁺				269 (8)	273 (64)	273 (7)	273 (17)	273 (13)	283 (16)	285 (10)	287 (53)	287 (12)	389 (9)
[M-128] ⁺	232 (21)	246 (58)	248 (14)	260 (6)		264 (24)	264 (42)	264 (7)	274 (16)	276 (7)	278 (5)	278 (2)	
[M-137] ⁺					255 (100)	255 (29)	255 (56)	255 (27)			269 (100)	269 (33)	271 (100)
[M-141] ⁺				247 (100)	251 (3)	251 (2)	251 (6)	251 (2)	261 (100)	263 (100)	265 (5)	265 (65)	267 (2)
[M-143] ⁺	217 (100)	231 (100)	233 (10)	245 (14)	249 (6)	249 (7)	249 (5)	249 (10)	259 (14)		263 (24)	263 (20)	265 (2)
[M-161] ⁺		213 (41)	215 (100)		231 (11)	231 (14)	231 (34)	231 (68)	241 (6)		245 (12)	245 (16)	247 (35)
[M-178] ⁺					214 (7)	214 (12)	214 (25)	214 (29)			228 (12)	228 (100)	230 (8)
[M-191] ⁺					201 (13)	201 (20)	201 (35)	201 (15)	211 (6)		215 (17)	215 (10)	217 (13)

续 表4(a)

胆汁酸 离子	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
其 他 离 子	345 (38)	359 (15)	243 (20)	371 (10)	345 (14)	359 (12)	359 (15)	359 (39)	385 (15)	277 (10)	352 (21)	354 (11)	354 (47)
	250 (6)	357 (15)	304 (12)	356 (14)	232 (10)	302 (15)	302 (22)	315 (14)	343 (10)	268 (11)	276 (11)	337 (12)	343 (44)
	218 (41)	328 (23)	257 (7)	329 (10)	231 (10)	263 (16)	246 (68)	301 (15)	287 (28)	245 (19)	263 (17)	247 (23)	339 (24)
	203 (11)	304 (34)	230 (32)	273 (19)	229 (10)	246 (32)	232 (53)	246 (47)	255 (27)	242 (13)	251 (46)	230 (26)	300 (14)
		271 (28)	201 (14)	271 (10)	228 (12)	229 (29)	228 (53)	232 (28)		229 (19)	245 (12)	227 (11)	253 (89)
		229 (11)		246 (18)	213 (15)	228 (56)	213 (60)	226 (45)					226 (32)
		217 (18)		231 (23)		213 (50)		213 (96)					
				229 (15)									

表4(b) 胆汁酸丁二酸衍生物的EI质谱

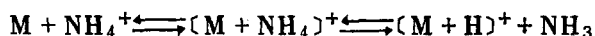
胆汁酸 离子	[M-118] ⁺	[M-136] ⁺	[M-219] ⁺	[M-237] ⁺	[M-246] ⁺
14	358 (94)		257 (16)		230 (41)
15	374 (12)	356 (41)	273 (30)	255 (100)	246 (6)
16	388 (30)	370 (38)	387 (43)	269 (100)	260 (6)

续 表4(b)

胆汁酸 离子	[M-261] ⁺	[M-275] ⁺	其 他 离 子					
14	215 (100)	201 (14)	243 (27)	304 (16)	248 (14)	217 (33)		
15	231 (11)	217 (14)	345 (12)	341 (17)	247 (10)	231 (11)	228 (11)	213 (14)
16	245 (14)	231 (7)	352 (31)	276 (9)	263 (20)	251 (44)	246 (30)	

注：同表2。

PA不太高的胆汁酸也具有较弱的 $(M+H)^+$,这是由于胆汁酸分子对 $(NH_4)^+$ 和 H^+ 存在如下的动态平衡^[15]:



含酮基的胆汁酸(4)、(9)、(10)、(12)等由于酮基具有较强PA,其 $(M+H)^+$ 离子一般比相应的羟基取代胆汁酸强,个别成为基峰。少数胆汁酸,如(1)、(2)、(12)等可检出 $(M+H_2)^+$ 离子,而其强度有时超过 $(M+H)^+$ 同位素离子。

分子离子:分子离子是鉴定有机化合物最重要的质谱离子。EI质谱中,胆烷酸(1)含酮基胆汁酸的 M^+ 一般较强,而只含羟基的胆汁酸 M^+ 很弱或未能检出。而几乎所有实验的胆汁酸 $CI(NH_3)$ 质谱均可检出 M^+ ,有些强度很高。胆烷酸(1)以 M^+ 为基峰。

比较表2和表3,对同一胆汁酸或丁二酸衍生物,DCI质谱 $(M+NH_4)^+$ 、 $(M+H)^+$ 和 M^+ 离子均比CI质谱强度高,说明DCI过程中,有机分子在离子源等离子体中快速解吸,减少了分子可能热解的时间,提供了数量更多的完整分子,以形成准分子离子或分子离子。

消去离子:^[12]在研究的胆汁酸中,无取代基的胆烷酸(1)具有最强的去甲基离子 $(M-15)^+$,含有酮基的胆汁酸(4)、(9—12)、 $(M-15)^+$ 离子一般高于相应羟基取代胆汁酸。只含有羟基的胆汁酸 $(M-15)^+$ 很弱或未能检出。对同一胆汁酸,CI质谱 $(M-15)^+$ 常比DCI质谱强。而EI质谱中除胆汁酸(1)、(2)外,其他胆汁酸 $(M-15)^+$ 很弱或未能检出。

连续消去水或相应乙酸形成的离子,是胆汁酸各类质谱最重要的离子。CI(NH_3)质谱中 $(M+H-nH_2O)^+$ 或 $(M-nH_2O)^+$ 是最强一类离子。二和三羟基取代胆汁酸(6—8)、(13)、 $(M+H-36)^+$ 常成为基峰。而EI质谱中, $(M-36)^+$ 强度很高,是胆汁酸(6—8)的基峰。含酮基的胆汁酸,脱水离子一般比相应羟基取代胆汁酸要弱。丁二酸衍生物生成相应脱丁二酸 $(M-118)^+$ 及脱水和丁二酸的离子 $(M-136)^+$ 。羟基取代胆汁酸(5—8)、(13),EI质谱脱甲基和两个水生成的 $(M-51)^+$ 离子也是较强的离子之一。

断裂碎片离子:如图1所示,胆汁酸主要碎片离子由 C_{20} — C_{24} 侧链或A、D环断裂形成。在EI质谱和CI(NH_3)质谱中均可检出高强度碎片离子。不含取代基的胆汁酸(1),DCI,CI质谱碎片离子较强,而含酮基胆汁酸,其碎片离子一般较弱。胆汁酸的EI质谱与文献[8]相同。

胆汁酸甲酯乙酰化衍生物EI质谱,分子离子峰很弱^[2],羟基取代胆汁酸的CI(CH_4)质谱,未能检出 $(M+H)^+$ 、 $(M-H)^+$ 及 M^+ 离子^[1]。而胆汁酸甲酯乙酰化衍生物CI(NH_3)质谱,仅生成 $(M+NH_4)^+$ 离子,其他离子均很弱^[3]。本实验结果表明,未衍生化胆汁酸的DCI(NH_3)质谱,生成高强度 $(M+NH_4)^+$ 、 $(M+H)^+$ 及 M^+ 。对不同分子量胆汁酸,比较容易根据分子离子或准分子离子作出鉴定,如胆汁酸丁二酸衍生物,其EI质谱与相应母体胆汁酸很相似,即(14)与(3), (15)与(5), (16)与(11)EI质谱差别较小,而DCI质谱根据 $(M+NH_4)^+$ 等离子足以区别这两类化合物。对具有相同分子量胆汁酸异构体,如(5)—(8),则可根据 $(M+NH_4)^+$ / $(M+H-36)^+$ 强度之比及个别特征高强度碎片离子进行鉴定。如胆汁酸(5)具有很强 $(M-119)^+$ m/z 273和 $(M-137)^+$ m/z 255离子,而其他异构体,该两碎片离子很弱。因此,用氨作反应气的DCI质谱,为胆汁酸鉴定提供更有效的质谱数据,可用于未衍生化胆汁酸的直接质谱测定。

参 考 文 献

- [1] G. M. Muschik, L. H. Wright, J.A. Schroer, *Biomed. Mass spectrom.*, 1979, 6, 266.
- [2] J. R. Dias, B. Nassim, *Org. Mass Spectrom.*, 1978, 13, 402.
- [3] B. R. Demark, P. D. Klein, *J. Lipid Res.*, 1981, 22, 166.
- [4] P. A. Szczepanik, D. L. Hachey, P. D. Klein, *J. Lipid Res.*, 1976, 17, 314.
- [5] P. Eneroth, B. Gordon, R. Rynage, J. sjöval, *J. Lipid Res.*, 1966, 7, 511.
- [6] W.H.Elliott, "Biochemical Application of Mass spectrometry", New York, 1972, P 291
- [7] R. Edenharder, J. Slemr, *J. Chromatogr.*, 1981, 222, 1.
- [8] P. D. G. Dean, R. T. Aplin, *Steroids*, 1966, 8, 565.
- [9] H.R.Schulten, H. D. Beckey, *Advance of Mass Spectre'* London, 1974, 6, P 499. (Edided, A. R. West)
- [10] K. L. Rinehart, Jr. *Science* 1982, 218, 254.
- [11] M. A. Baldwin, F. W. McLafferty, *Org. Mass spectrom.*, 1973, 7, 1353.
- [12] P. Tecon, Y. Hirano, C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.*, 1982, 17, 277.
- [13] R. J. Cotter, *Anal. Chem.*, 52, 1980, 1589A.
- [14] P. J. Appino, G. Devant, *Anal. Chem.*, 1979, 7, 346.
- [15] Y. Y. Lin, L. E. Smith, *Biomed. Mass spectrom.*, 1978, 5, 604.
- [16] A. Maguastian, R. Flammany, L. Nielsen, *Org. Mass spectrom.*, 1980, 15, 376.
- [17] J. C. Tabet, D. Fraisse, *Org. Mass spectrom.*, 1981, 16, 45.
- [18] B.Hasiak, G.Ricart, D. Barbry, D. Couturier, M. Hardy. *Org. Mass Spectrom.*, 1981, 16, 17.

Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry of Bile Acids and Their Succinyl Derivatives.

Da Shilu

(Department of Chemistry, Wuhan University)

D. Fraisse

(Service central d'Analyse du C. N. R.S., France)

Received 8, Sept. 1983

Abstract

The desorption chemical ionization mass spectra, using ammonia as reagent gas, of some free bile acids and their succinyl derivatives are reported. Adduct ions $(M+NH_4)^+$, protonated molecular ion $(M+H)^+$ and molecular ion $(M)^+$, are observed with higher intensity. The adduct ions are the base peak of the most of the sample studied. The fragment resulting from the subsequent stepwise elimination of water, the loss of the side chain and the ring D or A are also observed. For all the samples NH_3 , CI and EI mass spectra are determined as well. Comparison of DCI, CI and EI mass spectra has shown that the most intense $(M+NH_4)^+$, $(M+H)^+$ and $(M)^+$ are obtained in the DCI spectra.