

若干热不稳定化合物的 在束电子轰击质谱研究

虞启涛 戴爱丽

(中国科学院上海药物研究所)

〔摘要〕用MAT-711质谱计对若干热不稳定化合物进行在束电子轰击(IBEI)质谱研究。由70电子伏特电子束轰击所得的IBEI谱能同时给出分子量和结构信息。

Williams等人于1975年首先将在束电子轰击质谱法(In-beam EI, 简称为IBEI)用于环寡多肽(Echinomycin)的结构测定^[1]。虽然近年来发展的各种软电离方法在测定低挥发性和对热不稳定样品方面有很大进展, 并能获得有关的分子量信息, 但IBEI法由于其操作方

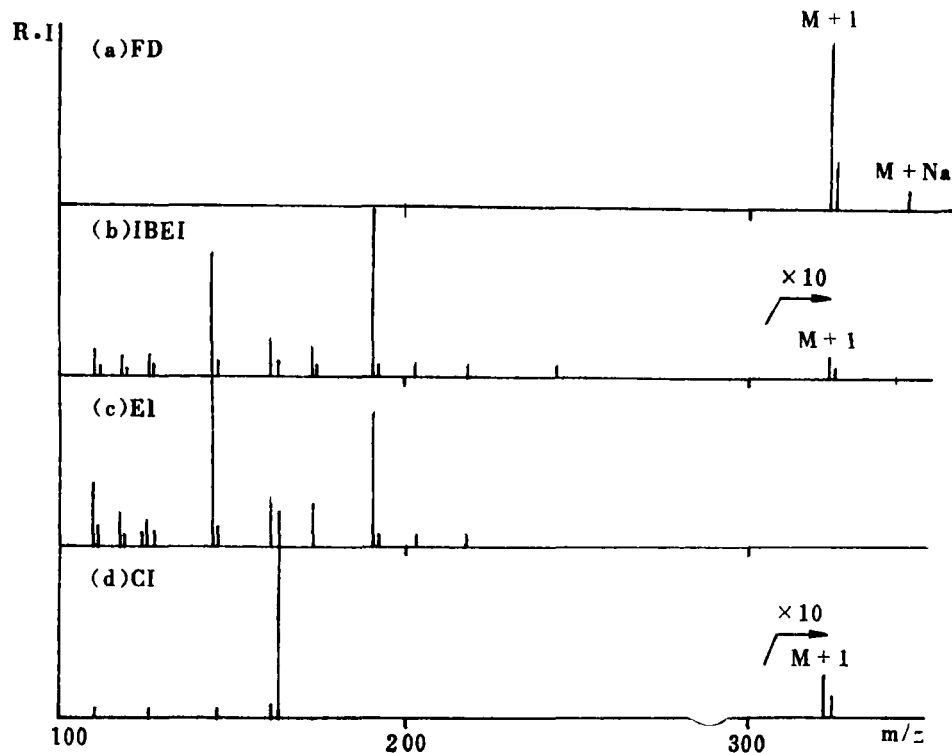


图1 新霉素(2)的FD(a), IBEI(b), EI(c)和CI(d)谱

1985年8月6日收

便,且能同时给出分子量和丰富的结构信息,在甙类^[2],氨基酸^[3]和多肽^[4]等结构测定中继续受到注意。

文献报导的IBEI法一般采用特制的进样棒^[5],或需将仪器的电子线路作适当修改^[6]。我们使用MAT-711质谱计及配置的FD/FI附件,直接进行IBEI测试。由于不需变更仪器部件,只需简单更换操作方法,仪器便可在几秒钟内由IBEI方式切换到FD方式。图1a为新霉素FD谱,1b为同一离子源切换到IBEI方式所得谱。

大桥守等曾研究不同能量电子束进行IBEI测定时 $M+1$ 离子强度的变化^[7]。文献中一般常用低能量电子束进行IBEI测定,以得到较强的分子量有关离子^[3,4]。考虑到在样品量有限情况下,为了提高测试的灵敏度和得到更多的结构信息,本文报导应用70电子伏特电子束对常规电子轰击(EI)法得不到分子量信息的若干化合物的IBEI测试结果。

实 验

MAT711质谱计配有电子轰击/场电离/场解吸(EI/FI/FD)复合离子源。IBEI方法是将场解吸(FD)用活化发射丝置于FD进样棒顶部。用微量注射器把样品溶液滴于发射丝上,静置待溶剂蒸发至干。将进样棒向前推到底。此时,发射丝处于电子束截面。然后,往后退2.5毫米,使发射丝位于IBEI方式的最佳位置,而发射丝加热器触点正好接通(图2)。

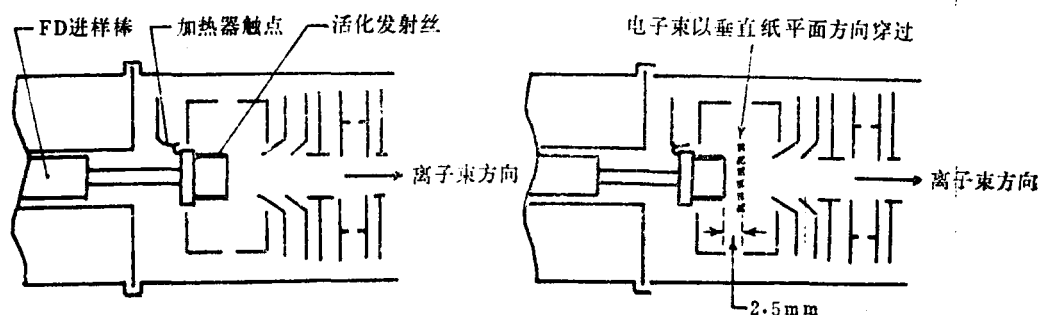
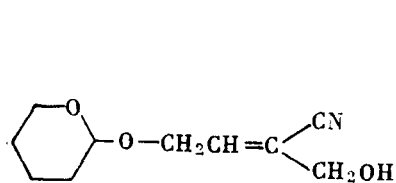


图2 进样棒推到底(左)和退出2.5毫米时(右)发射丝位置示意图

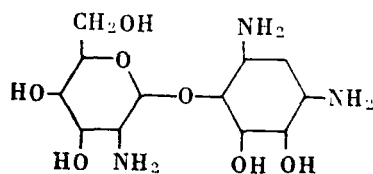
实验条件如下:分辨本领1000,电子能量70电子伏,发射电流0.8毫安,源温100℃,用SS-166数据系统进行数据处理。每个化合物的最佳发射丝加热电流值(BAT)由经验确定。测定时,迅速设定加热电流到最佳值,反复扫描记谱并观察总离子流强度变化。总离子流强度下降时,缓慢提高加热电流值以保持总离子流强度,直至样品耗尽。较强分子离子峰常出现于最初获得的几张谱图中。

结 果 和 讨 论

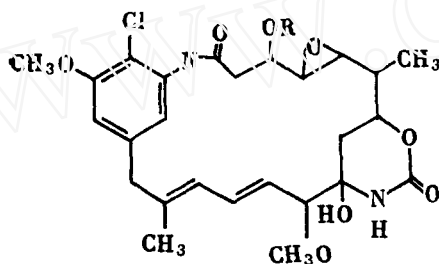
对化合物1~6进行了IBEI测定。所有化合物均显示明确的分子离子峰(1,3和4)或准分子离子峰(2,5和6)(表1)。



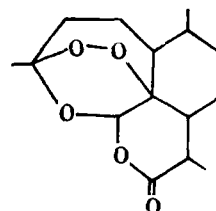
1 垂盆草甙
(sarmetosin)



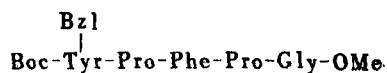
2 新霉胺
(neamine)



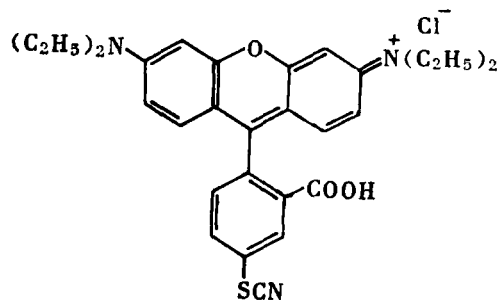
3 $R = i-C_3H_7CON(CH_3)CH(CH_3)$
CO-美登布丁
(maytanbutine)



4 青蒿素
(arteannuin)



5 pentapeptide



6 rhodamine B
isothiocyanate

表1 化合物1~6 IBEI测定分子量数据

化合物	最佳加热电流 (mA)	分子量信息离子 (m/z)	相对丰度 (%)
1	11	275 (M^{++})	2.9
2	19	324 (MH^+)	1.1
3	22	719 (M^{++})	9.9
4	10	282 (M^{++})	1.7
5	15	784 (MH^+)	0.4
6	17	501 (C^+)*	5.8

* C^+ 表示分子中阳离子部分

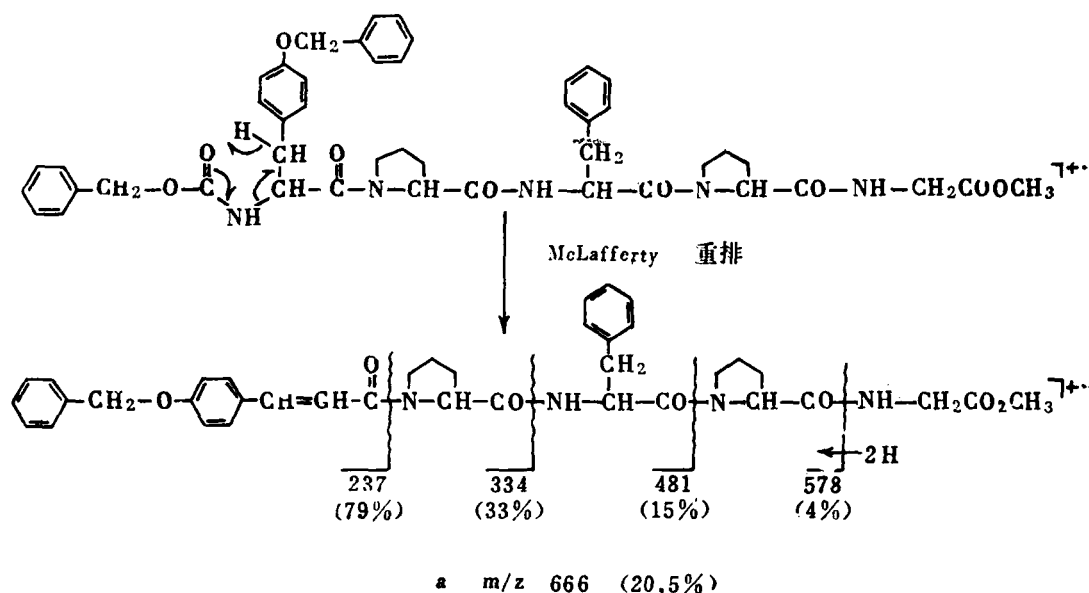
比较新霉胺 (2) 的EI, IBEI, 和CI谱 (图1), 表明除了分子量信息外, IBEI 谱与CI谱有很大差异, 而同常规EI谱相似, 因而它能提供该化合物的详细结构信息^[8]。

美登布丁 (3) EI谱仅能给出很弱的分子离子峰^[9]。如果样品量少或含有微量杂质时, 将对正确鉴定带来困难。在IBEI谱中, 分子离子峰达10%。而且, 表示其骨架和侧链特征的离子也非常明显 (表2), 因而有利于鉴定。

表2 美登布丁 (3) IBEI谱和EI谱中各特征离子及其相对率

	M	M-61	M-61-EtOH	485-CH ₃ ·	485-Cl·	R ⁺	(R-CO) ⁺
IBEI	719(9.9)	658(9.0)	485(15.1)	470(28.2)	450(4.1)	156(100)	128(64.3)
EI	719(>1)	658(1.1)	485(5.0)	470(13.0)	450(4.4)	156(100)	128(40.0)

对衍生化的五肽 (5), IBEI谱不仅给出准分子离子峰, 而且由于N端存在芳香氨基酸残基所导致的裂解产物离子a (m/z 666) 及a进一步裂解产生的准序列离子为相应质量区的最强峰, 提示了IBEI方法用于肽的氨基酸顺序测定的可能性。



IBEI的原理至今尚未完全清楚^[10,11]。但从它同CI谱的差异来看, 在离子化区生成高浓度样品分子蒸气, 然后经分子离子反应产生M+1似乎不是占优势的电离方式。

由于样品蒸发后立即受电子轰击电离, 在源内近距离范围内完成, 缩短了样品分子从蒸发到电离的时间, 因而有利于检测可能存在的具有较高内能的分子。样品蒸发就在电子束近旁也避免了大量气态分子被仪器的真空系统抽走, 在同等样品量时 IBEI 方式的灵敏度高于常规EI方式。图3为4微克青蒿素 (4) 所得的IBEI与EI方式的质谱总离子流图。它们的面积比约为2:1, 因而IBEI能给出分子量信息可能是: (1) 快速升温减少热分解; (2) 蒸发后立即电离提高了样品利用率; (3) 减少气态分子与热离子源壁碰撞引起催化降解的总的结果。

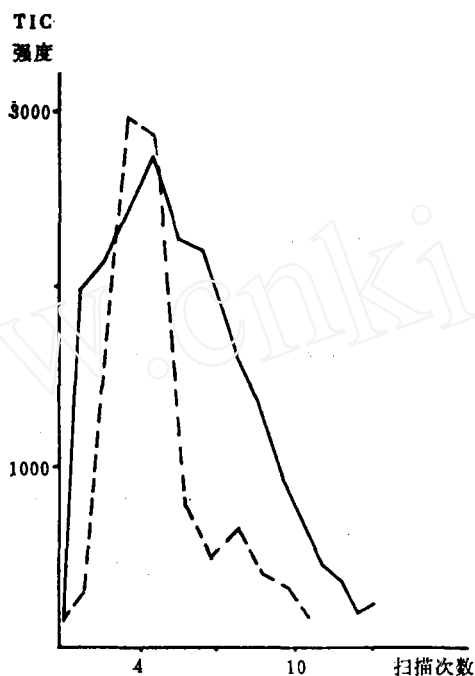


图3 4微克叶绿素的IBEI(—)与EI(-----)方式总离子流图

同常规获得分子量信息的其它手段如FD, DCI相比, IBEI具有离子流较稳定, 有效维持时间长, 谱重复性好, 操作简便的优点, 不必进行多次分段扫描以获得全谱^[12], 有利于作进一步质谱分析如高分辨测定、亚稳测定等。

参 考 文 献

1. A. Dell, D. H. Williams, H. R. Morris, G. A. Smith, J. Feeney and C. C. K. Robert, J. Am. Chem. Soc., 97 2497 (1975)
2. H. Itokawa, Y. Oshida, A. Ikuta, Y. Shida, Chem. Lett., 1982 49
3. M. Ohashi, S. Yamada, H. Kudo and N. Nakayama, Biomed. Mass Spectrom. 5 578 (1978)
4. M. Ohashi, K. Tsujimoto, S. Tamura, N. Nakayama, Y. Okumura, and A. Sakurai, Biomed. Mass Spectrom. 7 153 (1980); M. Ohashi, N. Nakayama, Org. Mass Spectrom. 13 642 (1978)
5. P. Traldi, Org. Mass Spectrom. 17 245 (1982)
6. B. Soltmann, C. C. Sweeley and J. F. Holland, Anal. Chem., 49 1164 (1977)
7. M. Ohashi, 质量分析 27 1 (1979)
8. P. J. L. Daniels, A. K. Mallams, J. Weinstein, J. J. Wright and G.W.A. Milne, J. Chem. Soc., Perkin I, 1976 1078
9. 周韵丽, 杨一鸣, 黄丽瑛, 刘柏年, 化学学报, 39 933 (1981)
10. R. J. Cotter. Anal. Chem., 52 1589A (1980)
11. A. McCormick in Mass Spectrometry Vol.6 Ed by The Royal Society of Chemistry, 1981, P153
12. 姜龙飞, 游章明, 化学学报, 42 391 (1984)

In-Beam Electron Impact (IBEI) Mass Spectrometric Study on Some Thermo-Labile Compounds

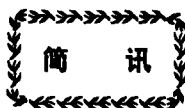
Yu Qitao Dai Manli

(Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica)

Received 3, June 1985

Abstract

In-beam electron impact mass spectra of six thermo-labile compounds were obtained using a conventional combined EI/FI/FD source. Both molecular weight and fragment information were given by this simplified technique.



质谱学会举办有机质谱技术培训班

根据国家科委建议, 我会与美国Finnigan公司于1986年10月21日至24日在北京举办了有机质谱技术培训班。该公司的六位专家就有机质谱的最新技术、仪器方法、仪器控制及数据处理系统的新进展作了八个专题报告: 具有质谱功能的离子阱气相色谱检测器原理及应用、质谱控制系统及数据系统的新概念及新发展、MS/MS技术与TSQ70、高性能双聚焦质谱计的设计、具有智能功能的高分辨磁质谱仪MAT90的应用、磁质谱和四极质谱混合式质谱/质谱(BEQQ)HSQ-30的应用、研究级台式四极色质联用仪INCOS50原理及应用、一种新的进样及电离技术——热喷雾LC/MS。培训期间还有TSQ-70、ITD、MAT-90、INCOS50 MS/MS等板报展示及软件示范和录像, 参观了新型仪器。来自全国20个省、市自治区的160位质谱学工作者参加培训, 收到了良好效果。

(吴福祥)