

化学电离质谱学*

姜龙飞

(晨光化学工业研究院)

〔摘 要〕 本文从六个方面总结了1966—1982年间化学电离质谱学的状况：(1) 仪器发展概况；(2) 基本理论；(3) 反应试剂；(4) 离子分子反应类型；(5) 各类有机化合物的化学电离质谱；(6) 分析应用。

六十年代初期Field和Munson两人在研究气相分子离子反应时发现了微量杂质对反应的影响，从而发展了化学电离质谱法。1966年他们首次报导了在较高甲烷气压下有机物的化学电离质谱并指出了这种技术在分析上应用的可能性^{〔1〕}。

化学电离质谱的出现立即引起了人们的注意。随着仪器技术的改进，许多人用不同的反应试剂研究了各种类型有机化合物的化学电离质谱，^{〔77-106〕}发现这种方法有很高的灵敏度和选择性，谱图简单而易解释，对于大多数有机化合物、准分子离子峰，经常是最强的峰。因此，化学电离技术很快就成为电子电离质谱的一个重要辅助手段。在提供分子量信息方面，虽然化学电离技术在仪器设备、操作或进样技巧上比场介吸技术简单方便，但是在测定热不稳定化合物分子量方面，则往往遭到失败。最近这几年，介吸化学电离技术的发展^{〔8-16〕}在一定程度上介决了热不稳定化合物在加热汽化过程中的热分介问题，从而为化学电离技术在重要的生物化学极性化合物分析方面的应用开辟了新的前景。

在有机化合物结构分析方面，化学电离质谱所提供的信息，如官能团等，对电子电离质谱有时是很有价值的补充。最近的研究工作表明，化学电离质谱在鉴别空间异构化合物上也很有用，^{〔116-151〕}较之其它质谱电离方法能提供更多的信息。

化学电离技术在微量杂质分析方面，由于其高灵敏度和选择性而日益受到人们的重视。在某些情况下，选择适当的反应试剂，化学电离技术可被直接用于微量杂质的分析^{〔133-137〕}，但在多数情况下需要与其它技术联用。气相色谱与化学电离质谱的联用已是一项比较成熟的技术。目前人们更感兴趣的是化学电离质谱与液相色谱和碰撞诱导技术的联用^{〔24-28〕}，以期介决高沸点有机混合物中微量组分的分析问题。近几年来，有关这方面的联用技术正在取得迅速的进展。

* 1982年11月12日收，该文分四期刊登。

一、仪器发展概况

(一) 离子源

化学电离质谱与其它电离技术的主要区别在于离子源的结构和工作状态。目前用于分析的化学电离源有以下几种。

1. 中气压化学电离源

这是现在最常用的一种化学电离源。源内反应气压力为0.1—1托，样品压力为 10^{-4} 托。离子在源内的停留时间与推斥和拉出电压有关，约为0.1毫秒左右。离子源的结构与电子电离源相似。为保持源内的高气压，要求电离室有较好的密闭性。电子束入口和离子束出口狭缝都比电子电离源小得多，约在 0.1mm^2 左右。四极质谱计由于能耐受较高的工作气压和使用较低的加速电压，较之磁偏转质谱计更适应于化学电离的工作方式。在商品有机质谱计中，化学电离源与电子电离源常常组成一个复合源，通过改变狭缝大小或把一个密闭电离小室推入或拉出电离室来实现电子电离和化学电离。

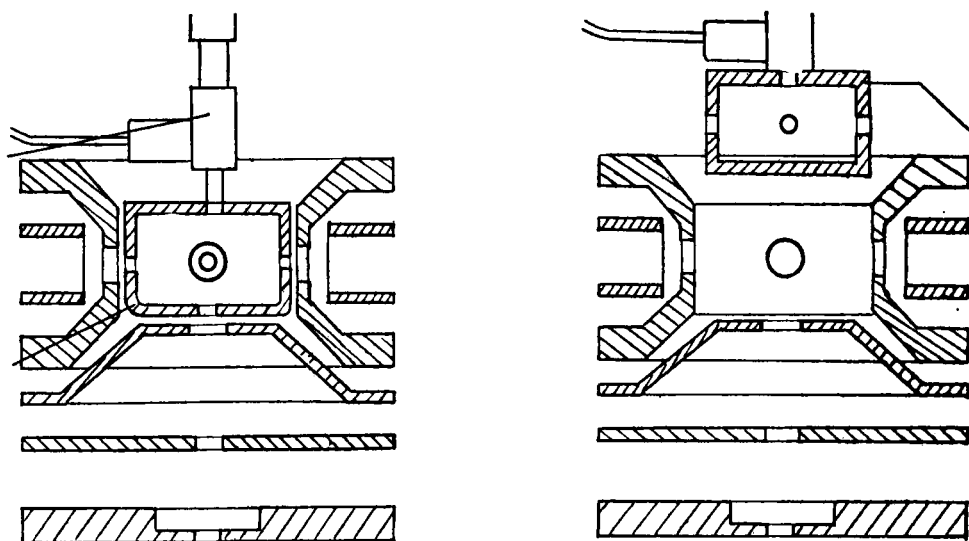


图1 MAT44S色谱/质谱联用仪电子电离/化学电离组合源：a——电子电离方式，b——化学电离方式。

2. 低气压化学电离源^[2,3,4]

回旋共振质谱仪的离子捕集源 (ion trap cell) 能够通过延长离子在源中的停留时间大大增加反应离子与样品分子的碰撞次数，因而在低气压下就能实现化学电离。近年来，脉冲富里埃变换技术在回旋共振质谱仪上的应用极大地提高了仪器的分辨率、灵敏度和检测速度，使得这种仪器从一个实验室的理论研究工具发展成为一种有竞争能力的高分辨有机质谱计。

图2是脉冲富里埃变换回旋共振质谱仪 (FT-ICR) 离子捕集源示意图。图3是加在各电极上的脉冲序列。源内的反应气压力约 10^{-6} 托。样品压力约 10^{-8} — 10^{-9} 托。以脉冲电子束使反应气电离、产生的反应离子在电磁场的作用下以一定的频率 ($\omega_c = \frac{qH_c}{mc}$, H_c ——

磁场强度)沿垂直于磁场方向的平面迴旋,并不断地与中性样品分子碰撞、进行离子分子反应。反应的时间是可以控制的。在传统的迴旋共振质谱仪中采用磁场扫描或频率扫描,使不同质荷比的离子受到激发而被检出,在富里埃变换迴旋共振质谱仪中则采用宽频脉冲使不同质荷比的离子同时受到激发而被检出,然后把含有各种频率的检测信号通过富里埃变换技术变换为质荷比和强度。

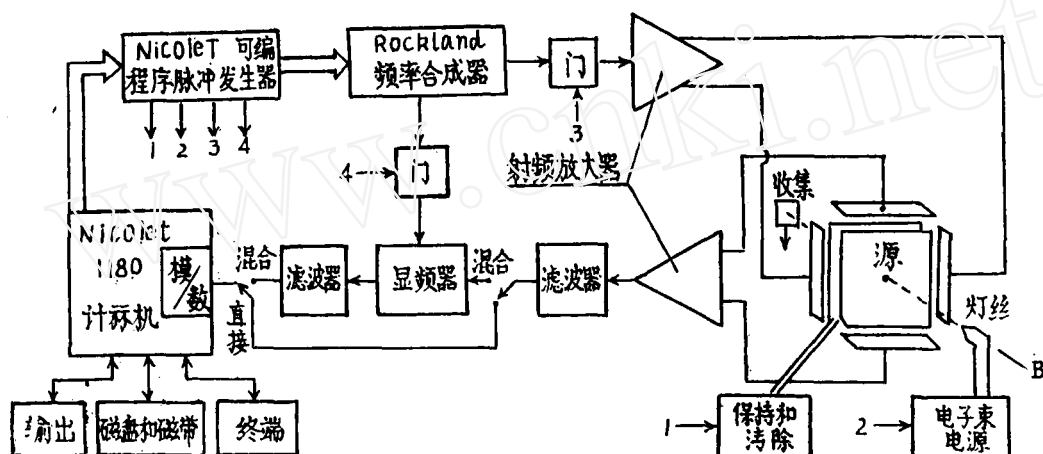


图2 脉冲富里埃变换迴旋共振质谱仪方框图。

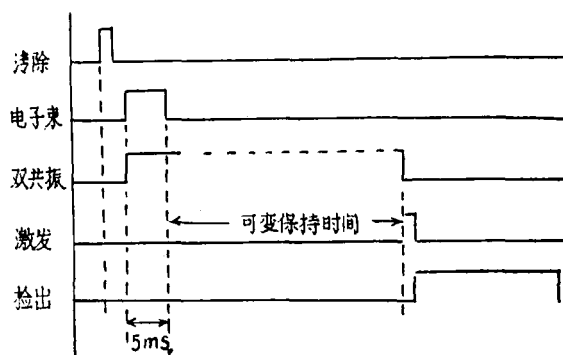


图3 加在离子捕集源各电极上的脉冲序列

离子捕集源可用两种方式工作:一种方式是在检测后立即加清洗脉冲,把源中的离子全部排出,而后开始第二个周期的电离,反应和检测。由于反应时间可以由计算机精确控制(0—1秒范围),用这种方式可以获得时间分辨质谱(Time resolved mass spectra),亦即随反应时间变化的离子丰度。另一种工作方式是不加清洗脉冲,让离子在源内积累,直至达到稳定状态。此时由于空间电荷的影响而造成的离子损耗,恰与电子电离和离子分子反应所产生的新离子所补偿。

在这种工作方式下激发和检测可反复进行,就象普通化学电离源一样。反应时间的长短与反应气压力有关,一般为几百毫秒。

在离子分子反应过程中,用与离子回旋频率相同的射频照射该离子,可以改变它的能量或把它从源中排出。这就是所谓“双共振技术”,利用这种技术可以使离子发生碰撞诱导分解或者研究各种离子的前驱离子和母离子。

若不加反应气而在电子电离后立即激发和检测,就得到待测样品的电子电离谱。因此,化学电离和电子电离之间的转换极为简单、迅速。利用样品本身在低质量区的丰富碎片离子作为反应离子,与中性样品分子进行离子分子反应,可以实现不用反应气的自化学电离(self—chemical ionization)。这种电离方法特别适用于有长链烃的有机化合物。图4是硬酯酸甲酯的自化学电离谱,其中既有强的准分子离子(m/e 299)也有甲酯的特征离子

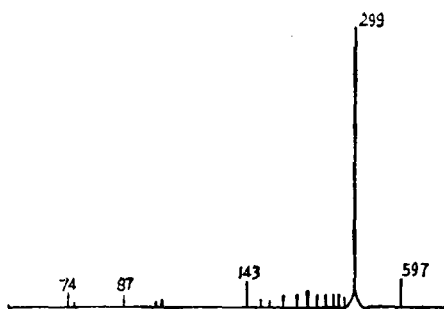


图4 硬酯酸甲酯的自化学电离谱

($m/e74$)。自化学电离谱实质上是化学电离谱和电子电离谱的线性叠加。适当改变离子分子的反应时间, 可以调整化学电离谱和电子电离谱在叠加谱中的相对强度。

低压化学电离的优点是: 1) 可以使用难挥发反应试剂, 如金属离子, 而不至于对仪器有严重污染; 2) 难挥发样品在较低温度下, 也能产生所要求的蒸气压, 因而在极大程度上避免了热分解; 3) 减少了溶剂化簇离子形成的几率; 4) 适用于离子分子反应机理的研究。

3. 大气压化学电离源^[5,6,7]

在大气压力下进行离子分子反应, 能够大大地增加反应离子与样品分子的碰撞频率。因此, 大气压化学电离灵敏度要比一般化学电离高3个数量级, 达到 10^{-13} 克左右。

在大气压化学电离源中以放射源或电晕放电电离方式代替电子束电离方式, 产生的离子通过一系列狭缝和聚焦电极, 被引入四极质量分析器中进行质量的分离和检测。

在一般情况下大气压化学电离只适用于易挥发的的气体样品。最近Hidekl^[6]报导了难挥发化合物的大气压化学电离质谱技术。他把溶于有机溶剂中的难挥发样品在超声波雾化器中雾化后, 与氮混合送入大气压化学电离源中。在大气压下进行的离子分子反应容易产生簇离子而干扰谱图的解释, 因此必须让这些离子通过一个漂移区, 与中性分子碰撞, 使大部分簇

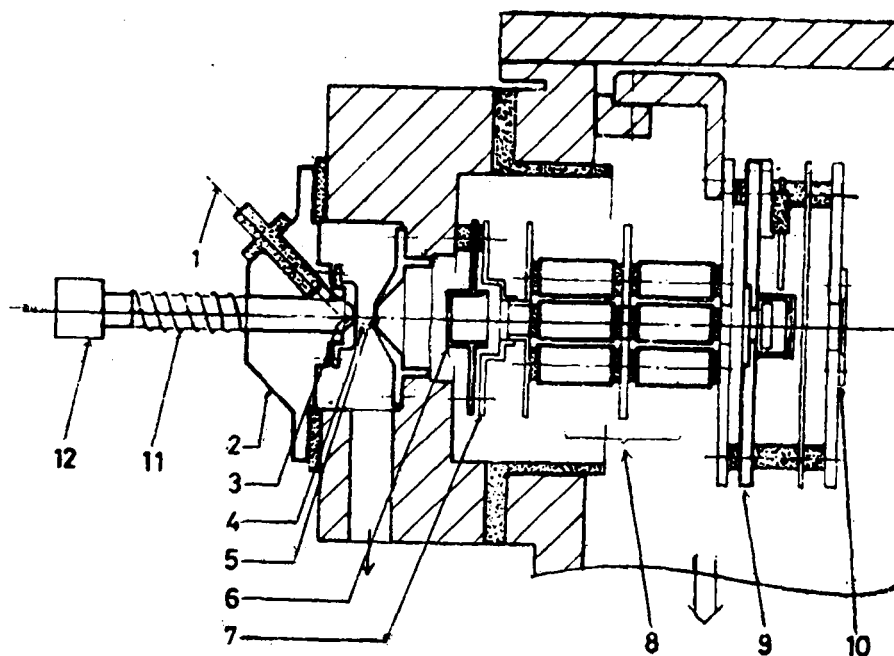


图5 大气压电离离子源示意图

大气压电离离子源示意图如图所示: (1)电晕放电针形电极; (2)大气压电离离子源室; (3)第一狭缝; (4)中间碰撞区; (5)第二狭缝; (6)第一透镜; (7)接地极; (8)四极杆透镜; (9)电子电离源; (10)接地狭缝; (11)加热器; (12)雾化器。

离子分介为准分子离子。他用这个方法做了氨基酸、肌酐、鸟酐和卡那霉素的大气压化学电离谱，获得了很强的准分子离子峰和有结构特征的碎片离子峰。此外，土屋正彦^[7]还报导了一种利用Penning效应的大气压下液相表面化学电离。他用这种方法测定了几种难挥发物，如indomethacin等。

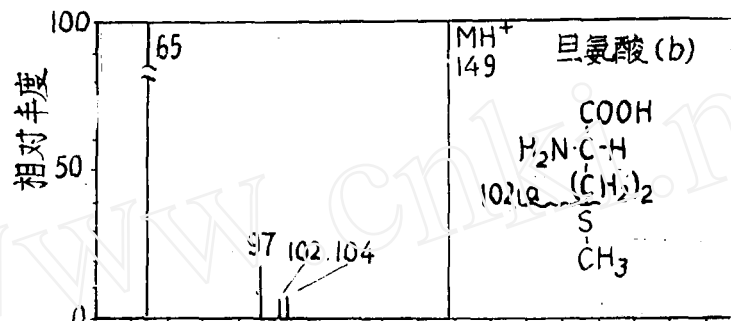


图6 蛋氨酸大气压电离谱

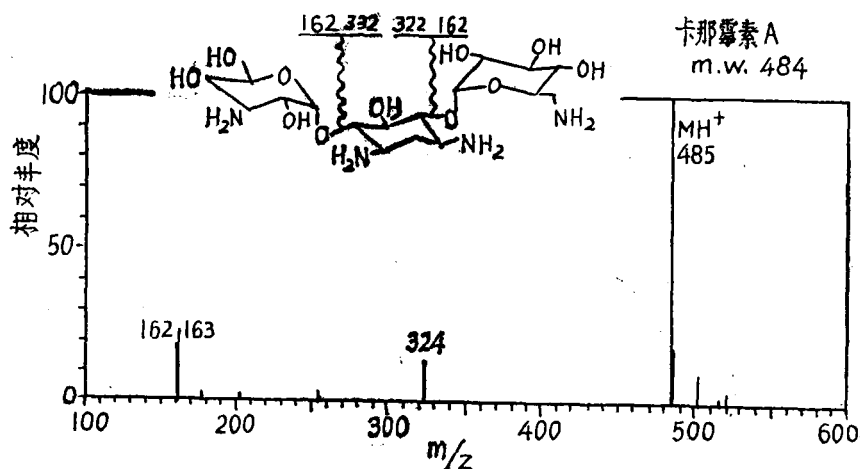


图7 卡那霉素A大气压电离谱

(二) 进样技术

用化学电离的方法，虽然能够得到低能量的稳定的准分子离子，但在测定热不稳定的极性化合物分子量方面仍然常常遇到困难。主要原因是这类化合物在加热汽化过程中就已全部分介，因此不能获得完整分子的结构信息。为了解决这个问题，许多人对进样技术作了改进^[8-15]。1973年McLafferty^[8]首次报导了难挥发化合物的介吸化学电离，他以金属丝为载样探头，把它插入化学电离源中，直至距电子束2—3 mm处。依靠电子束轰击样品和升高源温，使样品介吸电离。他用这种方法做了一系列未衍生的多肽，获得了满意的结果。此后，有人试图用聚四氟乙烯等惰性探头为载样体^[10]，以减少样品的吸附力，但由于产生大量的簇离子而遭到失败。1977年，Hunt等^[9]报导了以活化过的场介吸丝为载样体获得的各种有机盐和生物极性化合物的介吸化学电离谱。最近，在作者的实验室根据难挥发有机物在高温下介吸和分介反应相互竞争的动力学研究，发展了有机物的快速介吸化学电离技术^[16]。其要点是以100℃/秒以上的升温速度加热涂在铱钨丝介吸丝上的样品，使其在未大量分介以前就

被介吸电离。由于样品在极短的时间内耗尽,必须采取分段快速扫描的方式才能把谱图记录下来。作者用这种方法获得了分子量在1000以上多羟基甙元糖,多肽和重金属有机盐的介吸化学电离谱(见图23和24)

除介吸化学电离外,文献中还报导了激光介吸化学电离^[17]和把含样品的有机溶剂通过喷嘴雾化或与甲烷气混合直接进样的方法^[18]。这些方法都能在一定程度上介决热不稳定化合物的热分介问题,但在仪器设备上比热介吸化学电离复杂得多

(三) 联用技术

化学电离质谱与其它技术的联用目前也是一个引人注目的发展方向,主要的联用技术有以下三种:

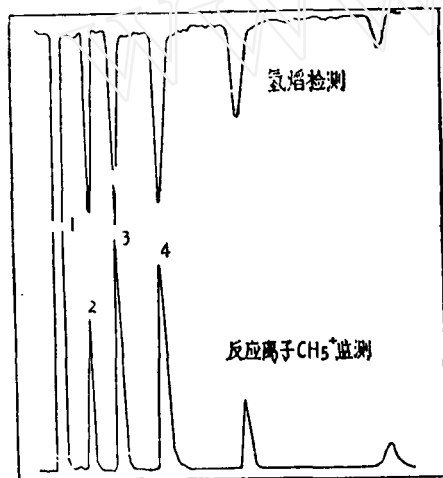


图8 反应离子 CH_5^+ 监测和氢焰电离监测色谱图。峰(自左至右): 乙醚(溶剂); 丙酸甲酯; 1-苯基-1-戊酮; 1-苯基-1-乙酮; 1-苯基-1-壬酮; 硬脂酸甲酯

1. 与气相色谱的联用

联用接口与一般色质联用接口完全一样,既可用喷射分离器,也可用开口分流连接器。现在的商品色谱/质谱联用仪都可作色谱与化学电离质谱的联用。

在色谱/化学电离质谱联用时,连续记录一种反应离子的强度,可以获得与样品总离子流等效的色谱图形(见图8)。这种检测方法称为反应离子监测技术。其基本原理如下:在分子离子反应过程中反应离子,如甲烷中的 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ ,由于同样品分子发生反应而减少,其减少量与流过离子源的样品量及反应离子同样品分子的反应速度常数有关,因此在色谱过程中反应离子强度的变化反映了样品中存在的各种组分。

利用化学电离的选择性,精心选择一种反应离子,使它与某些化合物发生快速的放热反应,而与另一些化合物不发生或只发生缓慢吸热反应。这样,通过

对这种反应离子的监测,就能区别不同类型的化合物^[19-20]。图9是四种醇和九种烃的混合物的氢焰电离检测色谱图(FID)与异丁烷反应离子 $\text{t-C}_4\text{H}_9^+$ 监测色谱图(RIM)的比较。根据质子亲合力,反应离子 $\text{t-C}_4\text{H}_9^+$ 能同醇反应,而与烃反应缓慢。因此通过两种图的比较,很容易认出混合物色谱中属于醇的峰。同理,以质子化丙酮分子为被监测的反应离子,可检出烃/酮混合物中一系列酮。而以苯的反应离子 C_6H_6^+ 为被检测反应离子,可鉴别饱和和不饱和脂肪酸酯。

反应离子检测技术也能用于混合物的定量分析。Charles^[21]报导了在色谱/化学电离质谱联用中用非选择性反应离子 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ 进行定量分析的方法。 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ 都是高能反应离子,能与大多数有机化合物发生快速的放热质子转移反应。反应速度常数与化合物的类型无关,仅随化合物的极性和极化度而稍有变化。因此,在不用内标和校正因子的情况下,利用反应离子监测技术也能对许多有机化合物进行半定量分析。

2. 与液相色谱的联用

液相色谱的淋洗剂也可作为反应试剂,因此液相色谱与化学电离质谱的联用要比与电子电离质谱的联用容易实现。譬如微孔液相色谱柱可以直接与化学电离质谱连接,而无需分离

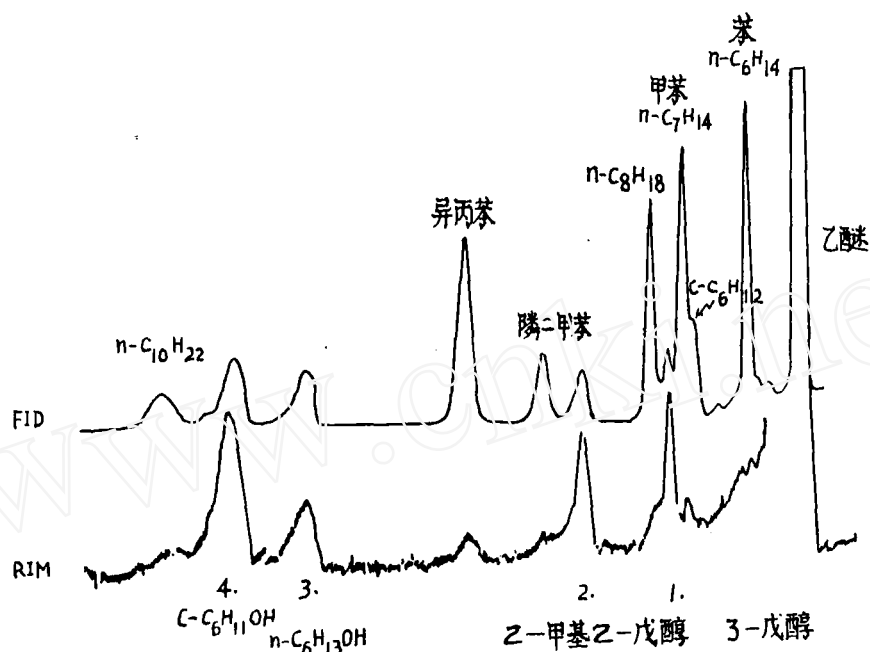


图9 烃/醇混合物的反应离子 $i\text{-C}_4\text{H}_9^+$ 检测和氢焰检测色谱图

溶剂。由色谱柱流出的溶液通过一根毛细管直接进入化学电离源^[22]。然而只用溶剂为反应试剂，离子源的压力不易控制，添加甲烷气可以稳定源内的压力并提高反应离子丰度一个数量级。冈田静子^[18]报导了一种由不锈钢毛细内管和外管构成的接口（见图10）。样品溶液以2微升/分的速度通过内管，而甲烷气则由外管引入。在管内甲烷与样品溶液混合，以气溶胶的形式进入化学电离源中，造成约1毛的总压力。其它的反应试剂，如氨等，可以通过另外的管道引入离子源。这种方法也适用于热不稳定化合物的直接进样。

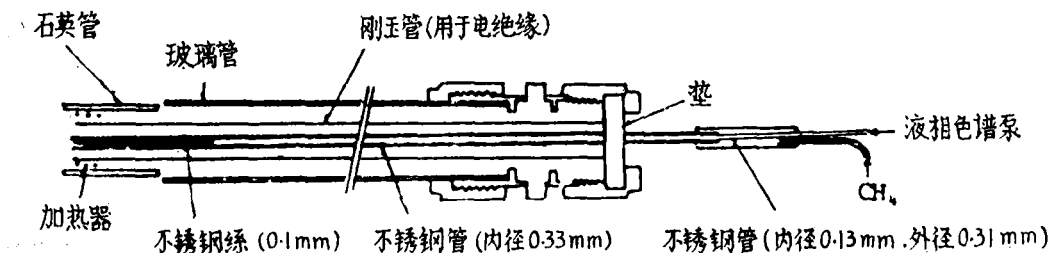


图10 样品溶液进样接口

当液相色谱的溶剂流量超过几微升/分时，进入化学电离源的样品溶液需要事先分流或浓缩。Hirata^[23]报导了一种可做液相色谱接口的真空雾化进样装置（见图11）。在这个装置中，将样品溶液通过喷嘴雾化、浓缩后送入化学电离源中。他用这种方法获得了各种难挥发物的稳定而重复的化学电离谱。

若不以溶剂为反应试剂，则一般液相色谱与电子电离质谱的联用接口也适用于化学电离质谱。但对某些接口，如传送带式接口，需考虑离子源的密封问题。

3. 与碰撞诱导分介技术的联用^[24-28]

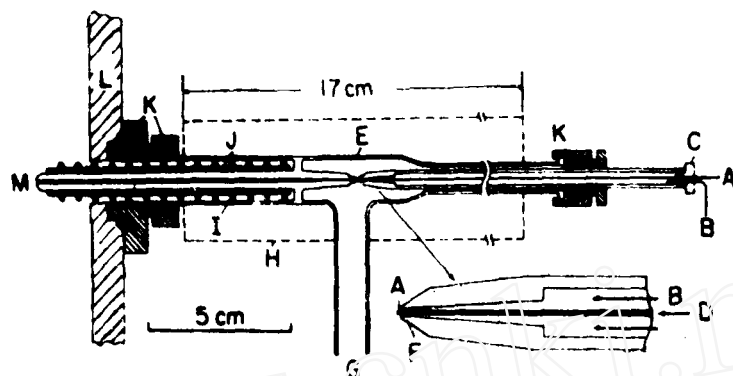


图11 真空雾化进样装置示意图。(A) 同轴毛细管; (B) 雾化气进样针头; (C) 硅胶垫; (D) 溶液流动方向; (E) 雾化管 (Pyrex玻璃); (F) 雾化尖端 (Pyrex玻璃); (G) 至机械泵; (H) 加热炉; (I) 供毛细管用的加热器; (J) 加热器外套 (Pyrex玻璃); (K) 硅胶垫圈; (L) 质谱计壳体; (M) 至质谱计离子源

化学电离质谱的最有用的特点是灵敏度高, 而且对多数化合物都能通过选择适当的反应试剂获得很强的, 有时是唯一的准分子离子峰。这个特点使它特别适于与碰撞诱导分介技术联用, 以分析复杂混合物中的微量成分。现在, 大多数商品有机双聚焦质谱计都具有这种功能。以反尼尔—约翰森双聚焦质谱计为例。在化学电离源中产生待测化合物的各种离子, 借助磁场电流的调节, 从中选出所需要的准分子离子, 并让它通过置于磁场与电场之间的碰撞小室, 与中性的惰性气体分子碰撞。在碰撞过程中, 准分子离子的一小部分动能转变为内能, 从而导致它进一步分介。对分介产物进行电场扫描, 就能得到一张该准分子离子的碰撞活化谱。Soltero^[25]用这种方法以甲烷为反应气分析了一系列导构巴比土酸盐。由质子化分子 MH^+ 和乙基加合离子 $(M + C_2H_5)^+$ 的碰撞活化谱能够鉴别每种巴比土酸盐。

对于一般尼尔——约翰森双聚焦质谱计, 采用磁场和电场联合扫描能获得相似的数据。其它非双聚焦类型的质谱计, 如三级串联四极质谱计, 脉冲富里埃变换迴转共振质谱仪^[28], 经过适当的改进后也能实现选择离子的活化碰撞。

二、基本理论

离子分子反应有多种类型, 但在化学电离质谱中以质子转移反应为主。因此本文涉及的主要是这方面的讨论。

(一) 质子亲和力和质子转移反应的速度常数^[29-31]

一个化合物A的质子亲和力 $PA(A)$ 定义为A与质子 H^+ 结合时热焓变化的负值。因此, 对于质子转移反应: $AH^+ + B \rightleftharpoons A + BH^+$, 其焓变 ΔH 应等于质子共轭碱基A与分子B的质子亲和力之差, 即 $\Delta H = PA(A) - PA(B)$

一个反应的自由能变化值 ΔG 是判断反应能否自发进行的依据。按照热力学的定义, 自由能变化 $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ (ΔS 为反应前后的熵变)。在质子转移的气相离子分子反应中, 由于反应物和产物在结构和物理状态上的变化不大, 熵变很小, 可以忽略。所以,

$$\Delta G = \Delta H = PA(A) - PA(B)$$

根据上式, 一个质子转移反应能否发生仅取决于反应的放热与否, 换句话说, 只有当样品分子的质子亲和力大于反应气的质子亲和力时样品分子才能被化学电离。反应中放出的热量大部分转变为产物离子的内能, 导致其进一步的碎裂。因此, 对不同的样品选择适当的反应试剂, 可以控制样品准分子离子的碎裂程度, 获得不同的化学电离谱。

质子转移反应的速度决定着化学电离的灵敏度。按照简单的动力学分析, 若以甲烷为质子化试剂, 样品的总离子流 ΣI_i 由下式给出^[30]:

$$\Sigma I_i = \Delta T (K_{17} I_{17} + K_{29} I_{29}) (M)$$

式中: ΔT ——反应时间; (M) ——样品浓度; K_{17} , K_{29} —— CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$ 同样品分子的反应速度常数; I_{17} , I_{29} —— CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$ 的丰度。

在选定离子源参数后, 反应时间 ΔT 和反应离子 CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$ 的丰度都是恒定的。因此, 样品的总离子流主要取决于反应速度常数。由于远程偶极力 (long range dipole force) 的相互作用, 放热的质子转移反应速度常数非常之大。对于非极性样品分子, 由 Langevin 理论导出反应速度常数^[32]: $K_L = 2\pi e\sqrt{\alpha/\mu} = 2.34 \times 10^{-9} \sqrt{\alpha/\mu} \text{ cm}^3/\text{克分子} \cdot \text{秒}$ 。

式中: α ——样品分子的极化率, $\text{\AA}^3$;

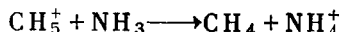
μ ——样品分子 M 和反应离子的折合质量 $mM/(M+m)$, 原子质量单位。

对于具有永久偶极矩的极性样品分子, 由平均偶极定向理论 (Average Dipole Orientation Theory) 导出反应速度常数^[33]:

$$\begin{aligned} K_{ADO} &= (2\pi e/\sqrt{\mu}) \left(\sqrt{\alpha} + c\mu_D (2/\pi KT)^{\frac{1}{2}} \right) \\ &= 2.34 \times 10^{-9} \sqrt{\alpha/\mu} + 3.016 \times 10^{-9} \times c \times \mu_D \sqrt{2780/T\mu} \\ &\quad \text{厘米}^3/\text{克分子} \cdot \text{秒} \end{aligned}$$

式中的新参数 μ_D 是极性分子的永久偶极矩 (德拜); K , T 分别是玻尔兹曼常数和绝对温度 ($^\circ\text{K}$); c 是由 $\mu_D/\sqrt{\alpha}$ 决定的, 由 0 到 1 之间的值。

几种主要分子的偶极矩能从文献^[34]查到, 复杂分子的极化率可用Lefevre^[35]法计算, 永久偶极矩详见文献^[36]。由上述公式计算出的反应速度常数值与实验值符合得很好, 例如对于反应:



氨的极化率 $\alpha = 2.16 \text{\AA}^3$, 永久偶极矩 $\mu_D = 1.47$ 德拜, 折合质量 $\mu = 8.5 \text{ amu}$, $c = \mu_D/\sqrt{\alpha} = 0.22$ 。在 300°K 时算出的 $K_{ADO} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{克分子秒}$ 与实验值 2.3×10^{-9} 非常接近。

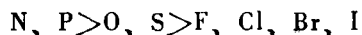
从上述公式可以估计, 质子转移反应的速度常数将随样品分子的极化率和永久偶极矩的增加而增大, 变化范围 2—3 倍。因此, 对于同系物, 反应速度常数随分子量的增加而增大, 对分子大小和形状相似的化合物则随其极性的增大而增大。例如, 以 $C_2H_5^+$ 为反应离子, 测出的正戊烷, 正己烷和正辛烷的相对反应速度常数分别为 0.68, 1.00 和 1.58, 而分子量与正戊烷相近的极性分子丙酮为 1.71^[30]。

当离子分子反应接近热中性时, 样品分子结构上的微小差别可能对离子分子反应的速度常数产生显著的影响, 例如在降冰片 (norborneol) 与 $(CH_3CO)_3^+$ 的反应中观察到空间阻碍较小的挂降冰片 (exonorborneol) 的反应速度常数比桥降冰片 (endonorborneol) 大四倍^[37]。

(二) 分子结构对于质子亲和力的影响^[29]

一个分子的质子亲和力与其碱性有平行的关系。按照Lewis碱的定义, 一个分子要呈现

碱性，一定要有一对可供共享的电子；这对电子可供利用的难易程度取决于和它们结合的原子的性质，即原子的电负性，大小和所带的电荷。一个原子容纳电子对的能力越强，则该电子对可供共享的可能性越小。因此，在有机化合物中含有杂原子的官能团都具有较高的质子亲和力和，其强弱按以下次序排列：



碳碳双键，叁键、共轭 π 电子系统，如苯环等，都具有可供共享的 π 电子，因此它们的质子亲和力要比相应的饱和烃高。

一个官能团的质子亲和力还受到邻近基团的影响。总的来说，凡是能稳定正电荷的因素对一个化合物的质子亲和力起正的作用，而降低正电荷稳定性的因素，则起负的作用。

烷基能够通过其推斥电子和诱导偶极的作用而稳定官能团上的正电荷，因而一个官能团的质子亲和力随着它的H原子被烷基取代的程度和取代烷基碳链的增长而增大。以脂肪族胺的质子亲和力为例：叔胺>仲胺>伯胺> NH_3 ；正丁胺>正丙胺>乙胺>甲胺。

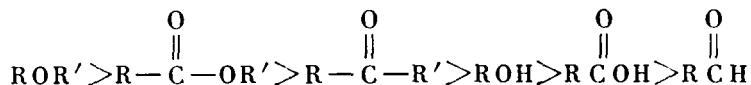
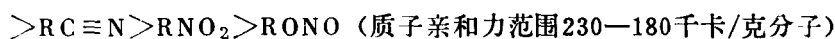
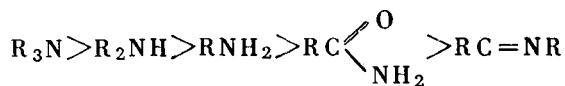
卤素由于其强吸电子性，能够通过 σ 键和空间场的诱导效应降低邻近官能团上的正电荷的稳定性，因而能减少其质子亲和力。这种诱导作用随着卤素与官能团间距离的增加而减弱。例如，2—氟代乙胺的质子亲和力比乙胺小4.1千卡/克分子，而4—氟代丁胺的质子亲和力只比正丁胺小0.3千卡/克分子。

碳碳重键对于邻近官能团的影响是降低其质子亲和力，这是因为 SP^1 和 SP^2 杂化碳原子具有一定的吸电子性的缘故。例如烯丙基胺和炔丙基胺的质子亲和力比丙胺分别低2千卡/克分子和7千卡/克分子。

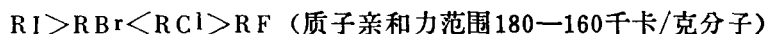
N、O、P、S等原子上的重键，因其价电子发生了 SP^1 和 SP^2 杂化而能显著地降低该原子的质子亲和力。例如、腈、异腈的质子亲和力远小于相应的胺，而醚的质子亲和力小于相应的醇。然而，有时共振和诱导效应对质子亲和力的影响会掩盖杂化效应的影响。例如，酸，酯和酰胺的质子亲和力表现了共振稳定，诱导和杂化效应互相竞争的结果。

凡是在质子化过程中能够形成内部氢键的化合物，其质子亲和力将显著增大。属于这类化合物的是含有N、O、F的多官能团化合物，如多元胺，醇，酸等。但是，若这些能形成内部氢键的官能团连接在一个刚性骨架上，如多环上，而不能互相接近时，则其质子亲和力与单官能团比较，无明显增加，如 β —雌二醇^[38]。

综合文献^[30-39]上报导的各种化合物的质子亲和力，可以把各种官能团对于质子亲和力的影响归纳如下：



(质子亲和力范围205—175千卡/克分子)



共轭烯烃>烯烃>炔烃>烷烃 (质子亲和力范围195—120千卡/克分子)

支链烃>直链烃

(三) 准分子离子的碎裂

在化学电离中产生的准分子离子是偶电子离子，其碎裂通常遵循偶电子规则，即：

偶电子离子 $\rightarrow$ 偶电子离子 + 中性碎片

偶电子离子奇电子离子 + 游离基

后一种碎裂反应需要拆散电子时，因而在能量上是不利的。

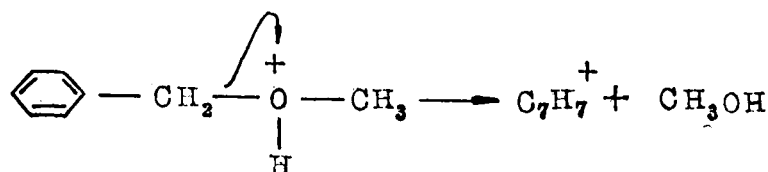
在化学电离条件下产生的准分子离子的碎裂大致可分为以下几种类型^[40-41]：

1. 伴随电荷转移的单键断裂

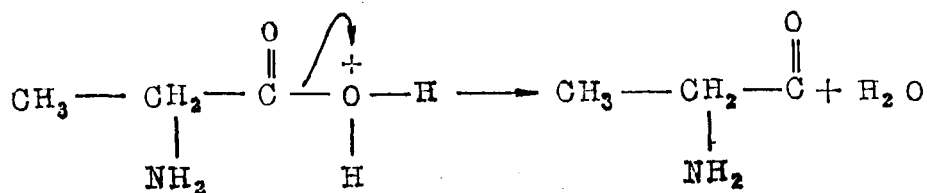
(1) 离子价键饱和的场合



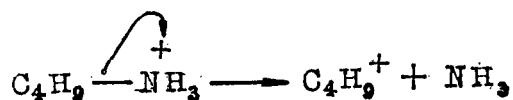
例①，质子化甲基苄基醚的失甲醇反应



② 质子化 α -氨基丙酸失水反应



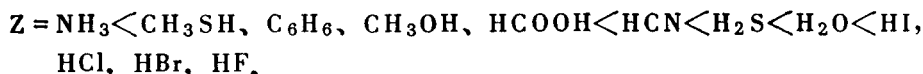
③ 质子化丁胺的失氨反应



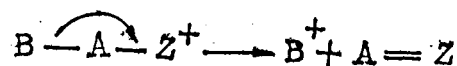
$B-A^+$ 离子的丰度由以下两个因素决定：

1) $B-A^+$ 离子的稳定性。对于相同的Z， $B-A^+$ 离子的稳定性越高，其丰度越大。例如由质子化丁胺的失氨反应所产生的 C_4H_9^+ 离子的丰度，随着丁基支化程度的增加而增大。

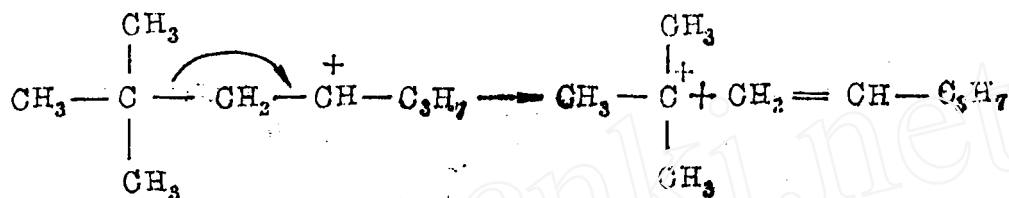
2) 中性分子Z的质子亲和力。对于相同的B-A，Z的质子亲和力越小，则其离去倾向越大^[40, 43]， $B-A^+$ 离子的丰度也越大。各种中性分子的离去倾向按下列次序排列：



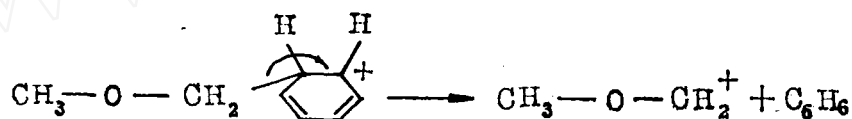
(2) 离子价键不饱和场合



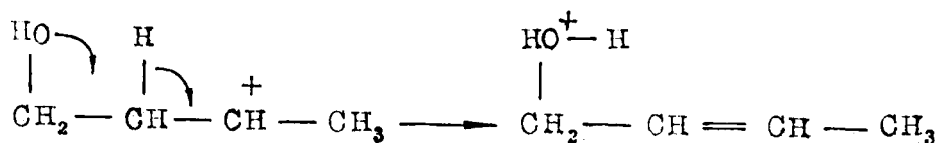
例①烷烃的(C-H)⁺离子的失烯烃反应



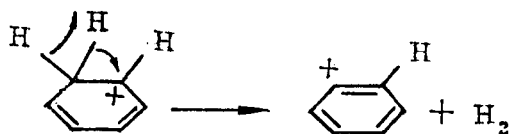
②质子化甲基苯基醚的失苯反应



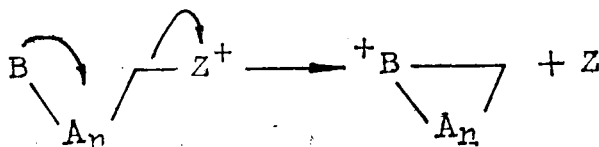
这种类型的反应与溶液中的正碳离子的反应相似，在B为H原子的情况下反应一般不会发生，因为形成H⁺需要较高的能量。然而，若在分子中有亲核官能团，则后者与H⁺结合放出的热量将部分补偿形成H⁺所需要的能量，使反应得以进行，例如：



质子化苯的失氢反应也应该属于这类情况。



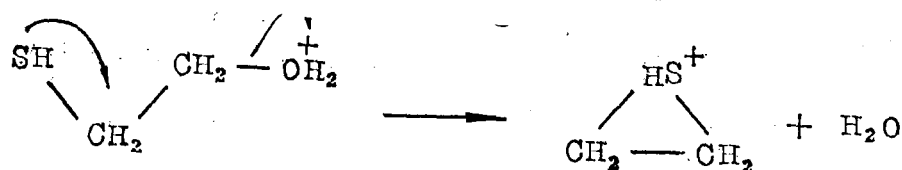
2. 伴随电荷转移和环化的单键断裂



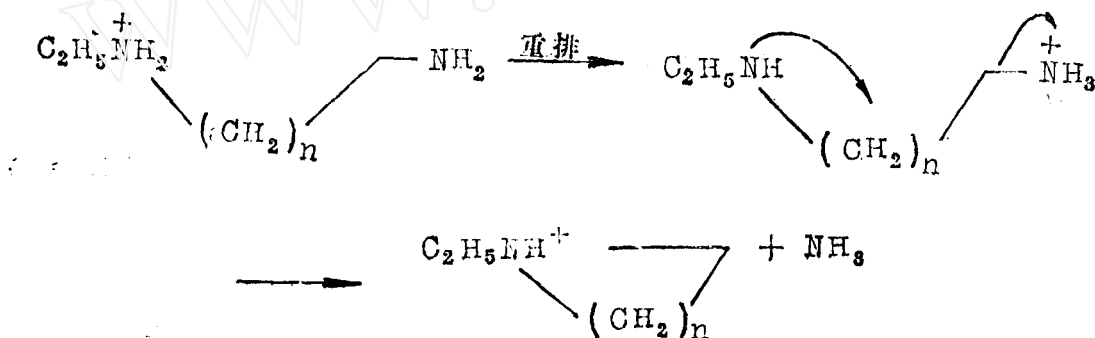
例①α, ω-二氨基烷的失氨反应



②β-羟基乙硫醇的失水反应

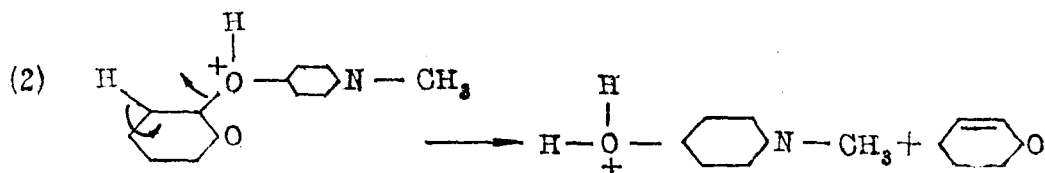
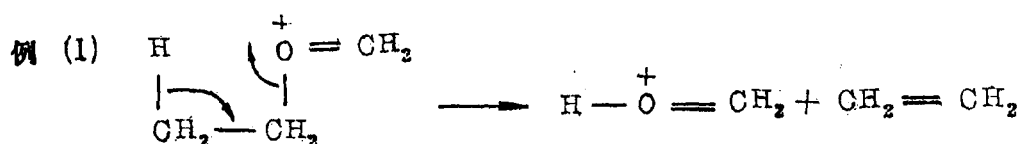
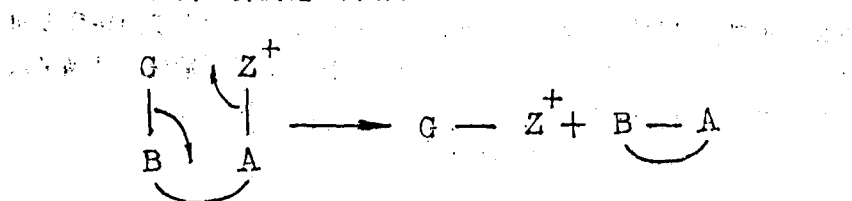


这类反应通常出现在多官能团化合物的情况。环化能够为断键提供能量并稳定正电荷，因而能促进电荷转移的单键断裂反应。例如， NH_3 的质子亲和力较大，离去的倾向一般很小，但是对于 α, ω -二氨基烷，当碳数 $n = 3, 4, 5, 6$ 时， $(\text{MH}-\text{NH}_3)^+$ 离子却成为主要的峰。失氨反应甚至出现在需要氢重排的情况。



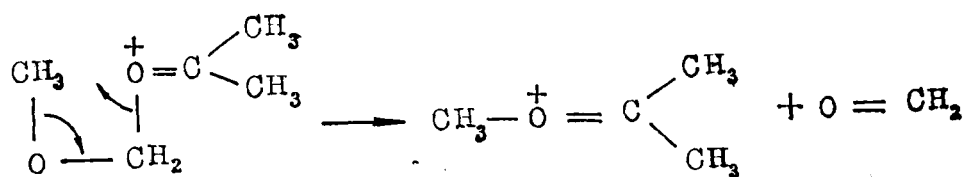
3. 非环状离子的保留电荷双键断裂

(1) 在离子价键饱和的场合

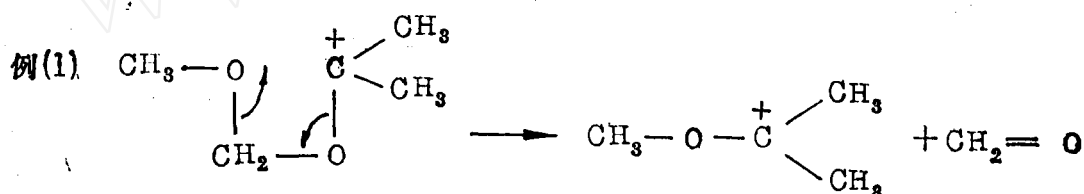
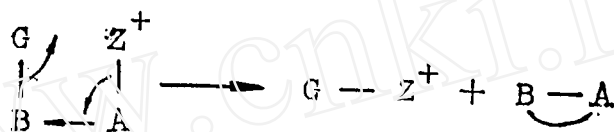


当G是氢原子时，反应很容易进行，失去的中性碎片多半是比较稳定的分子。这种类型的重排反应对转移氢的位置要求不象McLafferty重排那样严格，在碳链上不同位置的氢都有可能转移，例如质子化乙酸正丙酯失去丙烯时， α, β, γ 碳上转移氢的比例为26:24:50%。

在能量有利的条件下，G也可以是非氢基团，如甲基，甲氧基等。例如：

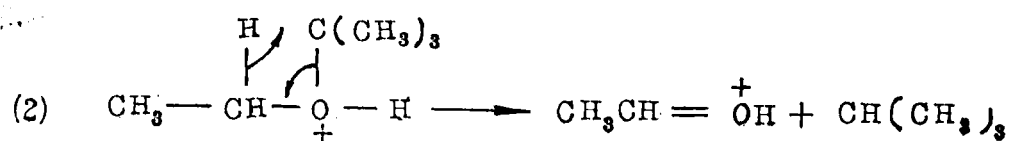
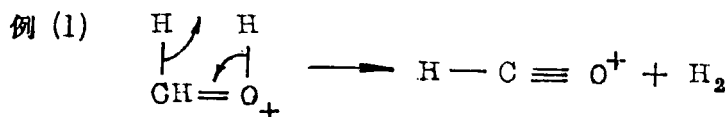
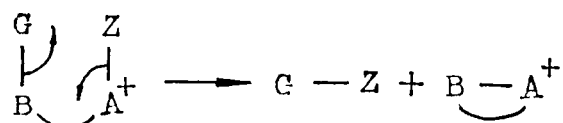


(2) 在离子价键不饱和的场合

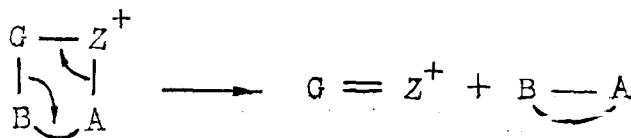


价键不饱和离子的双键断裂位置与价键饱和离子相同，但在断键过程中电子的转移方向不同，因为对于前者缺电子的正碳离子可以接受一个带负电的基团，而对于后者，已满足八隅体结构的氧鎓离子只能接受一个带正电荷的基团。

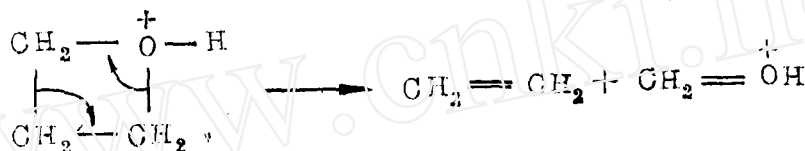
当正电荷在 A 或 B 上则有另一种形式的保留电荷双键断裂方式



4. 环状分子保留电荷的双键断裂



例：质子化环丙醚的失乙烯反应

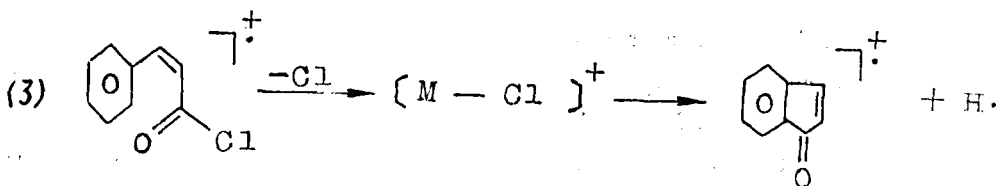
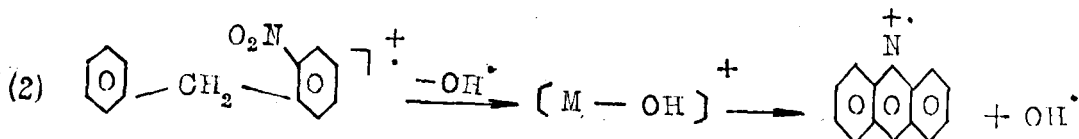
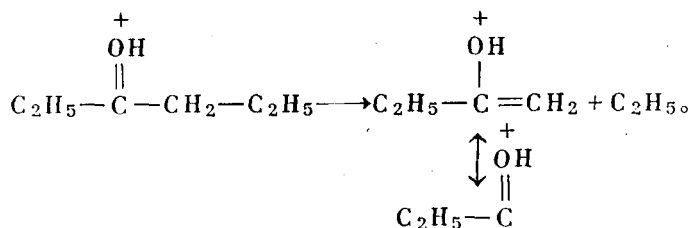


这类反应在化学电离质谱中比较少见。

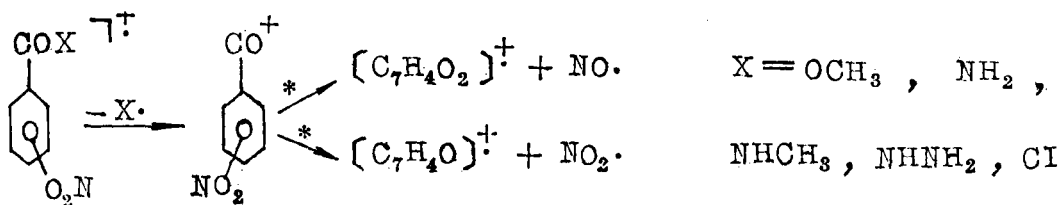
大多数偶电子离子的碎裂属于以上四种类型。但是在能量特别有利的条件下，也观察到破坏偶电子规则的碎裂反应。Miran Karni^[42]列举了一百多种破坏偶电子规则的例子，并指出大多数例外是由以下三个原因造成的：

1) 能够形成对游离基正离子起稳定作用的结构，如共振、芳香性，共轭 π 键等。

例 (1)



2) 失去稳定的游离基，如NO和NO₂分子



3) 弱键断裂，如多氯、多溴、多碘化合物能够连续失去卤原子。

此外，在化学电离条件下也观察到有机化学中常见的反应，诸如Wagner—Meerwein重

排^[44], Backmann重排^[45,46], 邻二叔醇重排^[47], Claisen 重排^[48], Diel—Alder 反应^[50]等。
(待 续)

On Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS)*

Jiang Longfei

(Chen Guang Institute of Chemical Industry)

Abstract

The present paper is an attempt to sum up materials about CIMS, which have been published in the period of 1966—1982.

The text consists of six sections, namely,

1. Instrumental aspect of CIMS, which involves recent development in respect of ion source, sample introduction and combined techniques with GC, LC and collision induced dissociation.
2. Fundamentals of CIMS, which includes basic theory of proton transfer reaction, influence of molecular structure upon its proton affinity and fragmentation of quasi-molecular ions.
3. Reagents, which are classified into four groups: protonation reagents, charge transfer reagents, polycomponent reagent systems and special reagents. Here a brief account on their behavior in CI source and availability for analysis has been given.
4. Classification of ion-molecular reactions observed under CI conditions.
5. Mass spectra of common compound classes. Here the spectrum characteristic and mechanism on formation of main ions have been described in detail.
6. Recent development in analytical application of CIMS, which involves structural determination of thermolabile compounds, trace analysis, identification of functional group by neutral loss and selective reaction with reagent, determination of double bond site and distinction of stereoisomers.

* The present paper will be published in four instalments in the Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,