

# 化学电离质谱学 (二)

姜 龙 飞  
(晨光化工研究院)

## 三、反 应 试 剂

化学电离质谱的多样性主要在于反应试剂的选择, 用不同的反应试剂能够得到性质迥异的化学电离谱。综合文献的报导, 反应试剂大致可以分为以下几类 (见表 1)

表 1 反 应 试 剂 分 类

| 类 型     | 反应试剂 | 主要反应离子          | 质子亲和力或<br>电 离 能 | 主要反应              |
|---------|------|-----------------|-----------------|-------------------|
| 质子化反应试剂 | 氢    | $H_2^+$         | 428千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 甲烷   | $CH_5^+$        | 536千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         |      | $C_2H_5^+$      | 699千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 水    | $H_3O^+$        | 708千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 丙烷   | $S-C_3H_7^+$    | 749千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 甲醇   | $CH_3OH_2^+$    | 762千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 丙酮   | $(CH_3)_2COH^+$ | 790千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 异丁烷  | $T-C_4H_9^+$    | 813千焦/克分子       | 质子化反应氢负<br>离子转移反应 |
|         | 氨    | $NH_4^+$        | 846千焦/克分子       | 质子化反应和加<br>成反应    |
|         | 甲胺   | $CH_3NH_3^+$    | 884千焦/克分子       | 质子化反应和加<br>成反应    |
|         | 三甲胺  | $(CH_3)_3NH^+$  | 929千焦/克分子       | 质子化反应和加<br>成反应    |

| 类 型      | 反应试剂                 | 主要反应离子                                                       | 质子亲和力或<br>电离能                                               | 主要反应                                      |
|----------|----------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 电荷交换试剂   | 氦                    | $\text{He}^+$                                                | 24.6电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
|          | 氮                    | $\text{N}_2^+$                                               | 21.6电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
|          | 氩                    | $\text{Ar}^+$                                                | 15.8电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
|          | 一氧化碳                 | $\text{CO}^+$                                                | 14.0电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
|          | 二氧化碳                 | $\text{CO}_2^+$                                              | 12.8电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
|          | 二硫化碳                 | $\text{CS}_2^+$                                              | ~10.0电子伏                                                    | 电荷交换反应                                    |
|          | 苯                    | $\text{C}_6\text{H}_6$                                       | 9.2 电子伏                                                     | 电荷交换反应                                    |
| 多元反应试剂体系 | 电荷交换和<br>质子化反应<br>试剂 | 氮—水                                                          | $\text{He}^+, \text{H}_3^+\text{O}$                         | 电荷交换和质子<br>化反应                            |
|          |                      | 氮—水                                                          | $\text{N}_2^+, \text{H}_3^+\text{O}$                        | 电荷交换和质子<br>化反应                            |
|          |                      | 氩—水                                                          | $\text{Ar}^+, \text{H}_3^+\text{O}$                         | 电荷交换和质子<br>化反应                            |
|          |                      | 氮—甲基乙烯基<br>醚                                                 | $\text{N}_2^+, \text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$  | 电荷交换和加成<br>反应                             |
|          |                      | 氮—二硫化碳—<br>甲基乙烯基醚                                            | $\text{CS}_2^+, \text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$ | 电荷交换和加成<br>反应                             |
|          | 多元质子化<br>反应试剂        | 甲烷—水                                                         | $\text{H}_3\text{O}^+$                                      | 质子化反应                                     |
|          |                      | 甲烷—甲醇                                                        | $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$                                  | 质子化反应                                     |
|          |                      | 甲烷—水—氨                                                       | $\text{NH}_3^+$                                             | 质子化反应                                     |
|          |                      | 异丁烷—乙醇胺                                                      | $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$                     | 质子化反应                                     |
|          |                      | 异丁烷—乙二胺                                                      | $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$            | 质子化反应                                     |
|          |                      | 异丁烷—吡啶                                                       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$                           | 质子化反应                                     |
|          |                      | 氮—吡啶                                                         | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$                           | 质子化反应                                     |
| 其他反应试剂   | 一氧化氮                 | $\text{NO}^+$                                                |                                                             | 电荷交换, 亲电<br>加成, 氧化、氢负<br>离子和氢氧负离<br>子转移反应 |
|          | 重水                   | $\text{D}_3\text{O}^+$                                       |                                                             | 氧化反应同位素<br>交换反应                           |
|          | 四甲基硅烷<br>丁二酮         | $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$<br>$(\text{CH}_3\text{CO})_3^+$ |                                                             | 亲电加成反应<br>质子化和乙酰化<br>反应                   |
|          | 锂离子                  | $\text{Li}^+$                                                |                                                             | 络合反应                                      |
|          | 铜离子                  | $\text{Cu}^+$                                                |                                                             | 络合反应                                      |

### (一) 质子化反应试剂<sup>[51-53]</sup>

这类试剂所产生的反应离子在化学电离过程中起着Bronsted酸的作用, 它把一个质子给予质子亲和力较高的样品分子。当样品分子的质子亲和力接近或略低于反应离子共轭碱的质子亲和力时, 后者有时能从样品分子夺取一个质子或者与样品分子形成加合离子。但是这两种反应不完全取决于质子亲和力, 还与离子的稳定性和立体效应有关, 例如烷烃一般只生成 $(M-H^+)$ 离子。

质子化反应试剂是化学电离中最常用的反应试剂, 它应满足以下要求: 1) 在电子电离条件下能够在低质量区产生一种含氢原子的主要反应离子, 而且其它离子丰度很低; 2) 本身不是还原剂或氧化剂; 3) 没有活泼的, 易起反应的官能团; 4) 沸点低, 容易挥发; 5) 有很高的纯度, 因为反应气中的微量杂质将与样品分子互相竞争, 从而使谱图大为改观; 6) 不易产生簇离子, 干扰谱图解释。

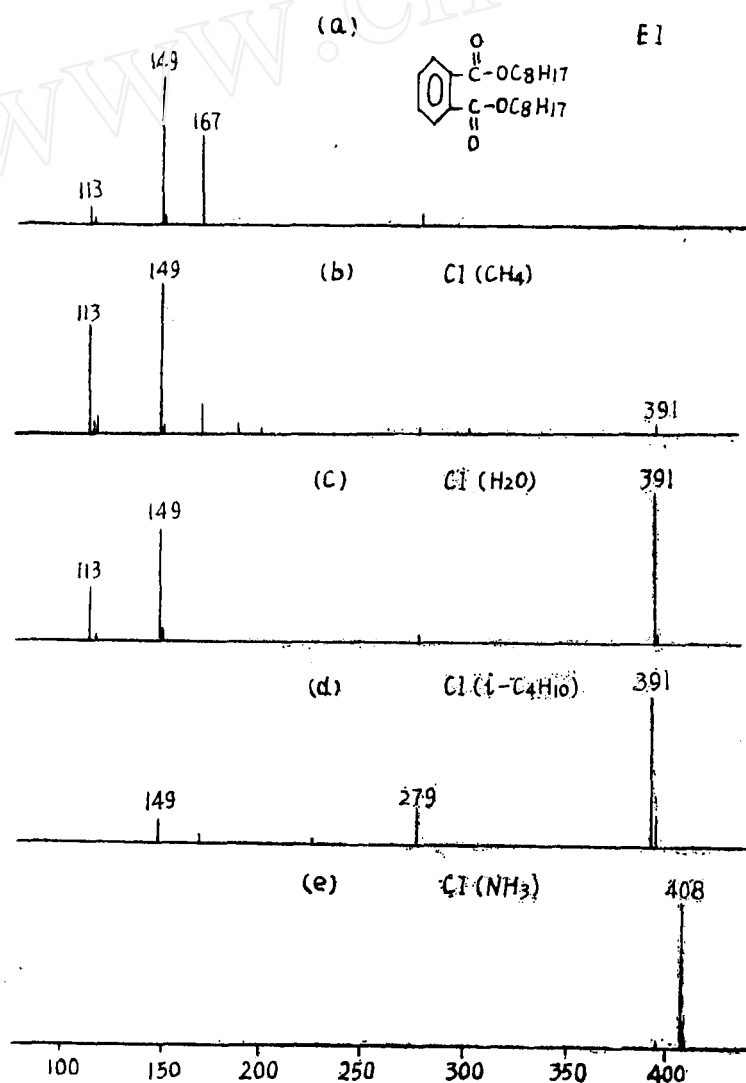


图12 邻苯二甲酸二辛酯的质谱: (a)EI; (b)Cl (CH<sub>4</sub>); (c)Cl (H<sub>2</sub>O); (d)Cl (i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>); (e)Cl (NH<sub>3</sub>)。

虽然原则上大多数含氮化合物都可作为Bronsted酸,但真正能满足以上要求的反应试剂并不多。甲烷、水、异丁烷和氨是化学电离常规分析中最常用的反应试剂,它们的质子亲和力范围从536千焦/克分子到846千焦/克分子,并依下列次序递增:  $\text{CH}_4 < \text{H}_2\text{O} < i\text{-C}_4\text{H}_{10} < \text{NH}_3$ 。相邻试剂的质子亲和力相差40—160千焦/克分子,形成一个很好的质子亲和力标尺。大多数有机化合物都能被这四种试剂所质子化而产生碎裂程度不同的化学电离谱(见图12)。

1. 甲烷 主要反应离子为 $\text{CH}_5^+$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,能与绝大部分有机化合物发生质子转移反应。由于 $\text{CH}_5^+$ 是一个很强的Bronsted酸,多数有机物的甲烷化学电离谱显示较丰富的碎片离子。 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ 常与样品分子形成 $(\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5)^+$ 加合离子。在高于分子量29处出现的小峰,常常是鉴定分子量的佐证。

2. 水 主要反应离子为 $\text{H}_3\text{O}^+$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}^+$ ;除烷烃及部分卤代烷外,它能与大多数其它有机化合物发生质子转移反应,给出中等碎裂程度的化学电离谱。使用纯水作反应试剂,由于溶剂化作用,常产生较强的簇离子 $(\text{MH})^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ,干扰谱图的辨认。提高离子源温度或添加惰性气体,如 $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ 等,能减少产生簇离子的倾向。若让簇离子通过漂移管与中性的惰性气体分子相碰撞,它则能分解为准分子离子<sup>[55]</sup>。

3. 异丁烷 主要反应离子为 $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ,它能与大多数含氮、氧官能团的化合物反应,产生碎裂程度较低的化学电离谱。在有些化合物的异丁烷化学电离谱上出现少量 $(\text{M} + \text{C}_3\text{H}_3)^+$ 和 $(\text{M} + \text{C}_4\text{H}_9)^+$ 等加合离子。

4. 氨 主要反应离子为 $\text{NH}_4^+$ ,是一个弱的Bronsted酸,但它是一种好的亲电加成试剂。

胺、酰胺,不饱和羧酮等强碱性化合物能够从 $\text{NH}_4^+$ 接受一个质子。除碱性最强的季胺外,由这些化合物还能生成 $(\text{M} + \text{NH}_4)^+$ 亲电加成离子。

酮、酯、醚、酐和多元醇不能被 $\text{NH}_4^+$ 质子化,而只能与 $\text{NH}_4^+$ 生成 $(\text{M} + \text{NH}_4)^+$ 亲电加成离子。氨的化学电离谱比较简单,通常只有唯一的准分子离子峰,碎片很少。

除了以上四种常用的反应试剂外,为了特殊的分析需要,有时选用酸性比甲烷更强的化合物,如氢、或碱性比氨更强的化合物,如甲胺,乙醇胺、乙二胺、吡啶等作为反应试剂。由氢产生的主要反应离子为 $\text{H}_3^+$ ,氢的质子亲和力约为423千焦/克分子,比一般有机化合物少300—500千焦/克分子。在质子转移反应中给予样品分子的能量约为4—5eV,相当于电子电离时分子离子获得的平均能量。因此,氢的化学电离谱较甲烷的化学电离谱具有更丰富的碎片离子(见图13)。

在以氢为反应试剂时,在氢或仪器本底中存在的少量水、氮、二氧化碳、一氧化碳等杂质都能与 $\text{H}_3^+$ 反应,生成 $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{COH}^+$ ,  $\text{CO}_2\text{H}^+$ 而干扰谱图。

乙醇胺、乙二胺、吡啶等强碱性反应试剂一般用于特定化合物的选择反应。例如乙醇胺的主要反应离子为 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_3^+$ ,不能与含氧官能团化合物反应,而只能与含氮的化合物或能形成内部氢键的含氧多官能团化合物反应<sup>[56]</sup>。碱性比乙醇胺更强的乙二胺通常只与含氮的化合物有明显的反应。葡萄糖酸酐的氨化学电离谱显示较强的碎裂和很弱的准分子离子,而其吡啶化学电离谱则显示很弱的 $(\text{M} + 80)^+$ 离子<sup>[57]</sup>。

## (二) 电荷交换反应试剂<sup>[51,58]</sup>

由惰性气体产生的反应离子 $\text{X}^+$ 具有较高的复合能,能与各种有机化合物分子进行放热

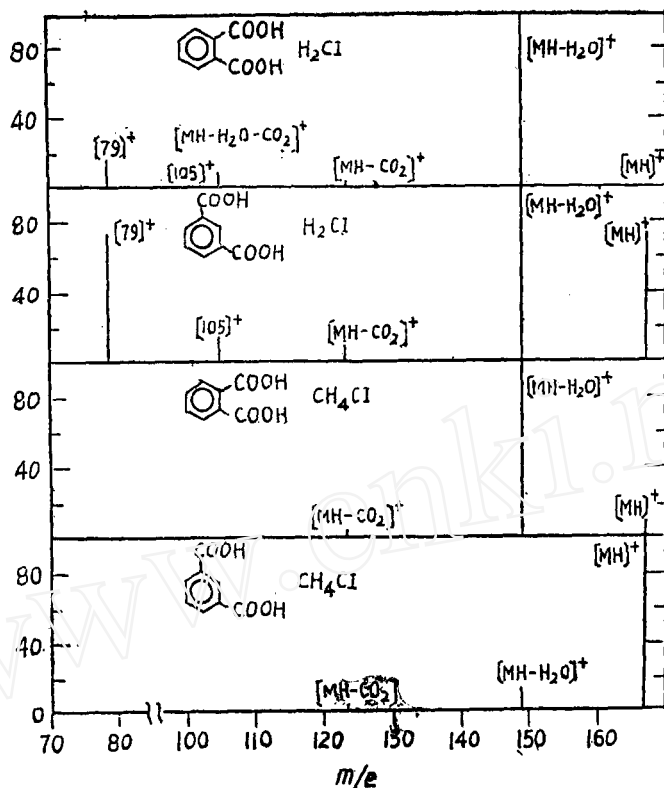


图13 苯二甲酸化学电离谱(反应气 $H_2$ 和 $CH_4$ )

的电荷交换反应,产生与电子电离相似的激发态分子离子 $M^+$ ,它的内能由 $X$ 的复合能与 $M$ 的电离电位之差决定。常用的电荷交换试剂是氙,其离子复合能约为15eV,与大多数有机化合物电离电位9—11eV相比,相差4—6eV。这个能量与电子电离所产生的分子离子的平均能量相近,因此氙的电荷交换谱与电子电离谱相似。主要差别是分子离子峰较小,因为在电荷交换反应中不会产生低能量的分子离子。氙很少单独用作反应试剂,在多数情况下与质子化反应试剂混合使用。

除上述高能电荷交换试剂外,文献<sup>[58]</sup>报导了一种选择性低能电荷交换试剂—苯。苯是一个理想的选择性电荷交换试剂,它的主要反应离子为 $C_6H_6^+$ ,其复合能(9.1eV)恰好介于多数有机化合物电离电位之间。 $C_6H_6^+$ 离子由于共轭碱的质子亲和力较高,除胺基化合物外不与多数有机化合物发生质子转移反应。 $C_6H_6^+$ 离子也不是一个良好的亲电试剂,一般不会发生加成反应。因此, $C_6H_6^+$ 离子能与多数有机化合物发生的主要反应是电荷交换反应。苯作为电荷交换试剂的选择性就在于 $C_6H_6^+$ 离子只能与电离电位比其复合能低的有机化合物反应,例如苯胺、苯甲醚、卤代苯、烷基苯、不饱和脂肪酸酯都能被苯离子所电离,而苯甲醛、苯腈、硝基苯和饱和脂肪酸则无反应。

苯的电荷交换谱与低能电子电离谱相似,分子离子通常为基峰,碎片少,高于分子量的质量区无峰(见图14)。

### (三) 多元反应试剂体系

使用多元反应试剂体系的目的是为了适应以下的分析需要:获得性质不同的化学电离谱的联合谱;减少难挥发、强酸性反应试剂对仪器真空系统的污染;减少某些试剂容易产生

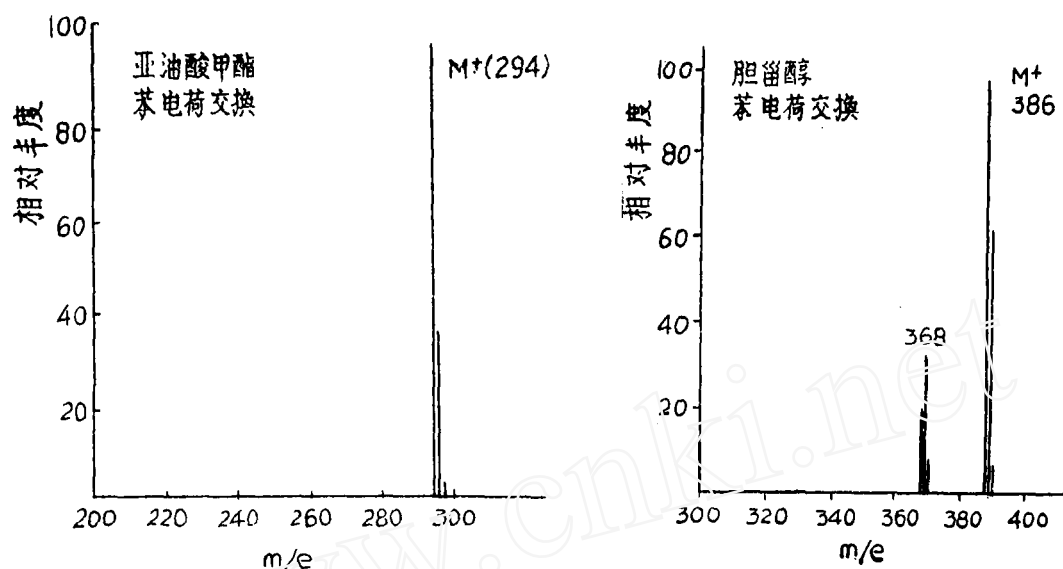


图14 苯的电荷交换谱：a)亚油酸甲酯；b)胆固醇。

的簇离子。多元反应试剂大致可以分成两大类：

#### 1. 电荷交换试剂和质子化试剂反应体系<sup>[54, 59]</sup>

其中常用的是 $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 二元反应试剂体系。氩和氮在反应体系中起电荷交换试剂的作用，而水则起质子化试剂的作用，反应体系与样品分子的反应历程如下：

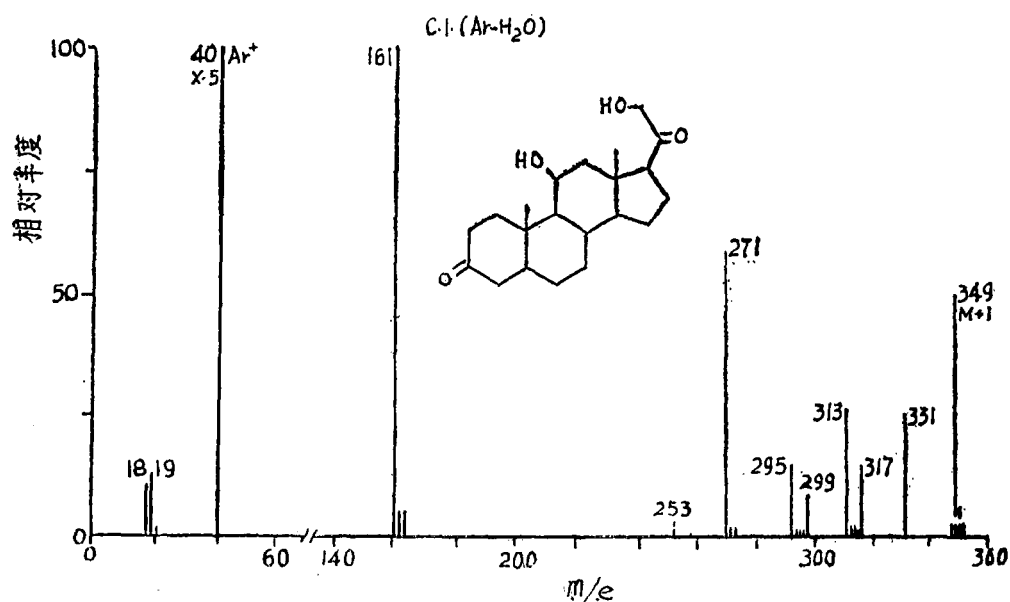
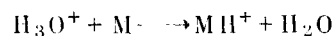
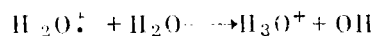
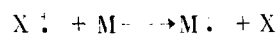
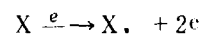


图15  $5\alpha$ -二氢皮质甾酮化学电离谱（反应气 $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ ）

式中：X——电荷交换试剂；M——样品分子。

当X<sup>+</sup>和H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>的比约为2—5时得到的谱是电荷交换和质子转移反应的联合谱，它的特点是既有较强的准分子离子，又有酷似电子电离谱的碎片（见图15）。继续增加水量，谱图逐渐向水化学电离谱变化。当水量达到10%以上时，谱图呈现纯粹的水化学电离谱性质。

## 2. 多元质子化反应试剂体系<sup>[52,56,60]</sup>

在多元质子化反应试剂体系中，酸性最强的反应试剂称为初级反应试剂，其量约占70~90%左右，在反应中起质子给予体的作用。作为初级反应试剂的化合物应满足以下要求：无极性，易挥发，不沾污真空系统。常用的初级反应试剂是氨、甲烷、异丁烷。

在反应体系中碱性最强的反应试剂——末级反应试剂，起着质子接受体的作用，由它产生反应体系最终的反应离子。末级反应试剂的用量约为5%左右，一般均为极性较强，难挥发，易沾污真空系统的化合物。

在二元以上反应体系中，中间的反应试剂只起过渡作用，使末级反应试剂与初级反应试剂的质子亲和力不致相差太大，以减少末级反应试剂的碎裂程度。中间反应试剂的用量为20%左右。

多元质子化反应试剂体系常用于液相色谱与化学电离质谱的直接联用，用于难挥发物的溶剂化或雾化进样以及使用强极性难挥发反应试剂（如乙二胺、吡啶等）的场合。图16是几种使用多元质子化反应试剂体系的化学电离质谱。

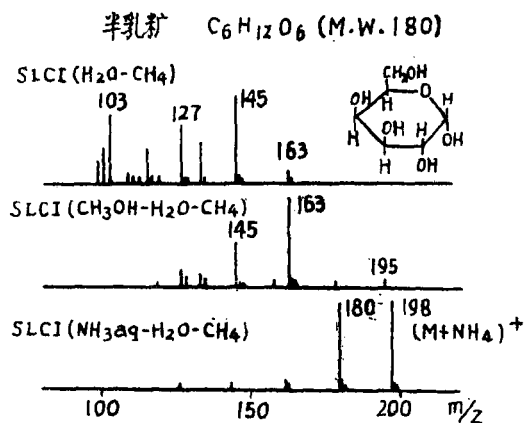


图16a D—半乳糖化学电离谱。

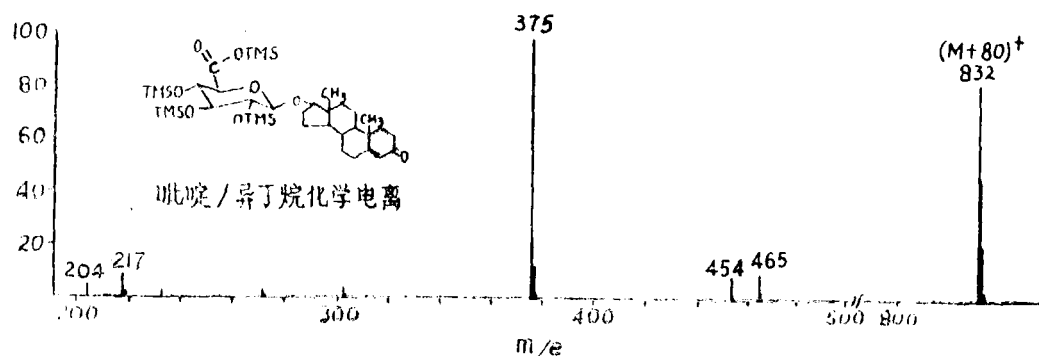


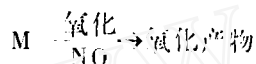
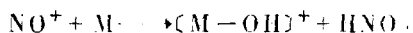
图16b 羧基葡萄糖全(三甲基硅烷基)葡萄糖酸酐化学电离谱

#### 〈四〉 其它反应试剂

为一定的分析目的而选择的反应试剂，其种类繁多，并且随着对离子分子反应研究的深入而不断扩大。这里介绍几种有发展前途的特殊反应试剂。

##### 1. 一氧化氮<sup>[61,62]</sup>

一氧化氮是一种多功能的反应试剂，由它产生的主要离子为 $\text{NO}^+$ 。在与样品分子反应中，一氧化氮同时起着电荷交换试剂、亲电试剂、电子氧化剂和氢负离子及氢氧负离子接受体的作用，反应式如下：



因此，一氧化氮能与多数有机化合物反应并能用以鉴别官能团。

##### 2. 重水<sup>[32,33]</sup>

由重水产生的主要反应离子为 $\text{D}_3\text{O}^+$ 和 $(\text{D}_2\text{O})_2\text{D}^+$ 。重水的质子亲和力与水相似，能使大多数有机化合物氘化。除氘化反应外，样品分子中的活泼氢能被氘所取代。利用这个特点，用重水为反应试剂可以测定样品分子中活泼氢的数量、研究反应机理、鉴别分子量相同而官能团不同的化合物以及区别伯、仲、叔胺和醇（见图17）。

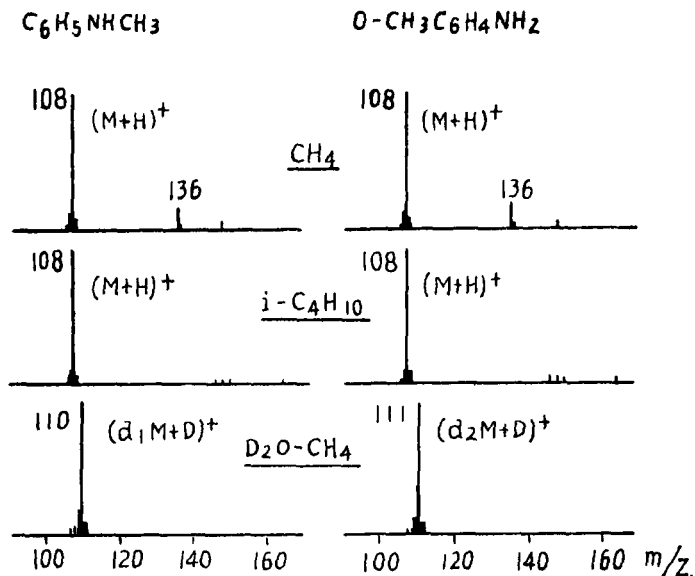


图17 N—甲基苯胺和间位甲基苯胺的化学电离质谱

##### 3. 四甲基硅烷<sup>[61]</sup>

由四甲基硅烷产生的主要反应离子是 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ，它与样品分子的反应是通过烷基硅正电荷中心与样品分子的负电中心相互作用而进行的。

四甲基硅烷作为反应试剂的特点是：

- 1) 高反应能力, 低能量释放; 能与多数有机化合物反应, 给出准分子离子。
- 2) 具有不同官能团的化合物的四甲基硅烷化学电离谱都有较强的  $(M+73)^+$  离子。
- 3) 无特定反应中心的化合物, 如直链烷烃和苯等, 其四甲基硅烷化学电离谱与甲烷化学电离谱相似 (见图18)。

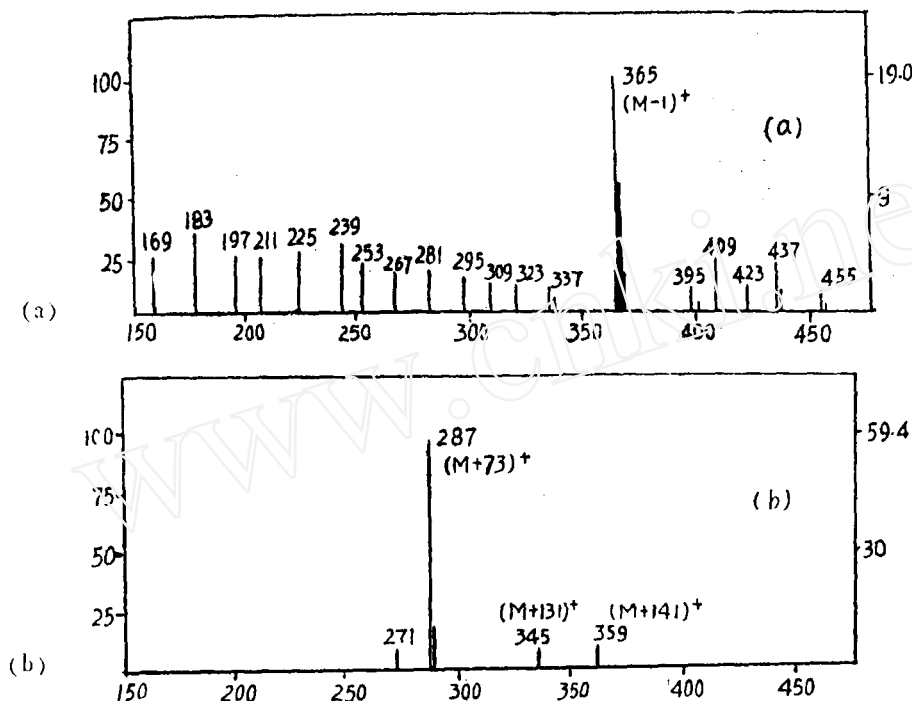


图18 正二十六碳烷 (a) 和十四醇 (b) 的化学电离谱 (反应气为四甲基硅烷)

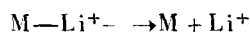
4) 由四甲基硅烷产生的其它离子的质量数一直延伸到 200, 限制了低分子量化合物的鉴定。

#### 4. 金属离子反应试剂

金属离子是一个新露头角的反应试剂。碱金属和许多过渡金属离子都能与有机化合物发生络合反应。其中在分析上有发展前途的是锂离子和铜离子。

1) 锂离子 Hodge<sup>[65]</sup>报道了锂离子在化学电离质谱中的应用。锂离子由涂在铯丝上的锂盐通过热发射产生。在铯丝与电离盒之间有 1—5 eV 电位差。由铯丝射入密闭电离室的锂离子与反应气结合生成反应气——锂络合离子, 而后者通过双分子反应把锂离子给予样品分子, 生成样品分子——锂络合离子。在锂离子化学电离中以锂离子的转移反应代替了一般化学电离中的质子转移反应。

样品分子作为 Lewis 碱与锂离子的结合能  $D$  由下列反应的热焓变化决定:



$$D(M-Li^+) = \Delta H$$

选择反应气体的原则是: (1) 反应气与锂离子的结合能必须低于样品分子与锂离子的结合能; (2) 反应不会产生簇离子, 干扰谱图的辨认。异丁烷和环己烷都是理想的反应气体, 异丁烷与锂离子的结合能在 20 千卡/克分子左右, 而大多数有机化合物与锂离子的结合能在 25 千卡/克分子以上 (见图19)。此外, 异丁烷生成簇离子的倾向很小。

锂络合离子有高度稳定性, 它在锂的化学电离谱中常常是唯一的准分子离子。因而锂离子

$D(B-L)^+$   
 40  
 30  
 20  
 10  
 0

- c1ccccc1  
 - CC(=O)C  
 - c1ccccc1  
 - CCl

- IPrBr  
 - IPrCl  
 - IPrI  
 - CH2Cl2

- IPrF  
 - EtF  
 - MeF  
 - CH2F2

= HCO2Me  
 = MeCHO  
 = MeNO2  
 = Me2O  
 = MeOH

- Me3N  
 - NH3  
 - H2CO  
 - H2O  
 - Me2S  
 - HCN

Mass spectrum of lithium naphthalene complex. The x-axis is labeled "质量 (原子质量单位)" (Mass in atomic mass units) and ranges from 50 to 130. The spectrum shows several peaks corresponding to different ions:

- $(C_2H_3F) Li^+$  at approximately 55
- $(C_4H_{10}) Li^+$  at approximately 65
- $(C_2H_2F_3) Li^+$  at approximately 70
- $(C_5H_{10}) Li^+$  at approximately 75
- $C_6H_5 Li^+$  (benzene ring with Li) at approximately 85
- $(C_6H_2) Li^+$  at approximately 90
- $CH_3 C_6H_4 Li^+$  (benzene ring with CH<sub>3</sub> and Li) at approximately 95
- $(C_4H_{10})_2 Li^+$  at approximately 125

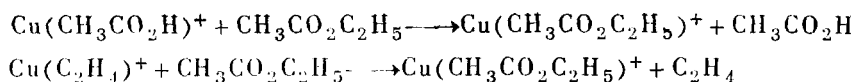
A vertical line is drawn at mass 200, labeled "+200".

图20 氟乙烷、二氟乙烯、异戊烷、苯

2) 铜离子 Burnier<sup>[66]</sup>报道了铜的化学电离质谱,使用的仪器是迴旋共振质谱仪。铜离子由激光照射铜靶产生,激光脉冲频率为5赫芝,样品压力 $1-10 \times 10^{-7}$ 托,离子在源中保持的时间为110毫秒。

$$\text{Cu}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})^+ + \text{C}_2\text{H}_4$$

$$\quad \quad \quad \searrow \quad \quad \quad \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

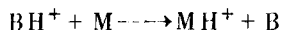


#### 四、离子分子反应的类型

在化学电离条件下，观察到的离子分子反应可以归纳为以下几种类型：

##### 1. 质子转移反应<sup>[1,31,51]</sup>

这是化学电离中最常见和最有用的离子分子反应，由它产生  $(\text{M} + \text{H})^+$  准分子离子。

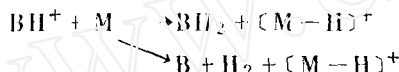


式中： $\text{BH}^+$ ——反应离子； $\text{M}$ ——样品分子。

为使反应自发进行，要求样品分子的质子亲和力大于反应离子共轭碱的质子亲和力。

##### 2. 氢负离子转移反应<sup>[1,31,51]</sup>

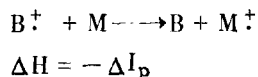
正碳离子作为反应离子常能从样品分子夺取一个氢负离子，而给出准分子离子  $(\text{M} - \text{H})^+$ 。



式中  $\text{BH}^+$  为正碳离子，如  $\text{CH}_3^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_9^+$  等。氢负离子转移反应发生的难易程度取决于正碳离子的氢负离子亲和力与样品分子的氢负离子亲和力之差，以及所生成离子的稳定性。例如烷烃和醇都容易失去一个氢负离子而产生比较稳定的  $(\text{M} - \text{H})^+$  离子。

##### 3. 电荷交换反应<sup>[29]</sup>

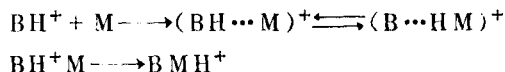
当正离子  $\text{B}^+$  与中性分子  $\text{M}$  碰撞时，会发生电荷交换反应。产生的分子离子  $\text{M}^+$  的内能决定于正离子的复合能和中性分子的电离电位之差  $\Delta I_p$ 。



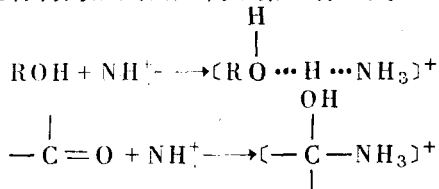
反应发生的条件是正离子的复合能必须大于中性分子的电离电位。

##### 4. 加成反应<sup>[47,73]</sup>

在样品分子的质子亲和力接近或略低于反应试剂的质子亲和力，并且在分子内有负电中心或有提供共享电子对的官能团的条件下，反应离子与样品分子能发生加成反应。加成反应有两种形式：一种是反应离子与样品分子间形成氢键，另一种是形成共价键。



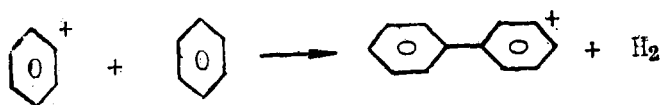
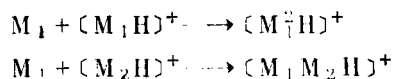
由于形成新的共价键， $\text{BMH}^+$  比  $(\text{BH} \cdots \text{M})^+$  稳定。例如  $\text{NH}_4^+$  与醇、醚的加成反应属于第一种方式，而与羰基化合物的加成反应属于第二种方式。



$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  离子能与多数具有不同官能团的化合物发生加成反应，而  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5^+$  和  $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$  离子仅能与某些化合物发生加成反应。

##### 5. 齐聚反应 (Oligomerization Reaction)<sup>[68]</sup>

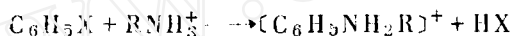
脂肪族和芳香族羰基、氨基和酰氨基化合物以及尿素等，在化学电离条件下能形成由质子缩合的二聚体，而苯则形成质子化联苯。



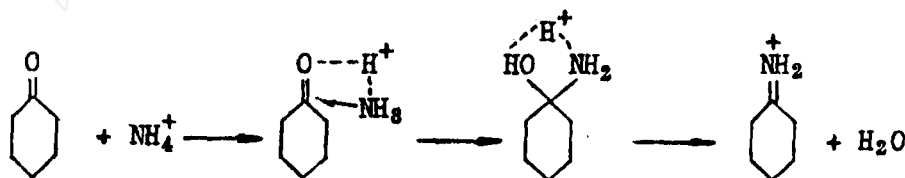
式中 $M_1$ 、 $M_2$ 为具有上述官能团的不同样品分子。二聚体的量随样品压力的增加而增加。当样品浓度很大时甚至会出现多聚体。

#### 6. 取代反应<sup>[69-71]</sup>

在化学电离条件下， $RNH_3^+$  ( $R = CH_3$  或  $H$ ) 与芳香族化合物  $C_6H_5X$  ( $X = Cl, Br, I, NO_2$ ) 能发生亲电取代反应。



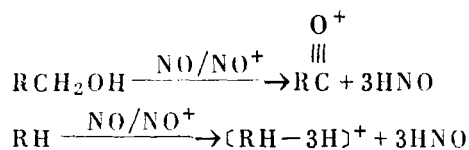
Tabet<sup>[70]</sup>报道了由 $NH_4^+$ 对环己酮的亲核进攻而引起的取代反应



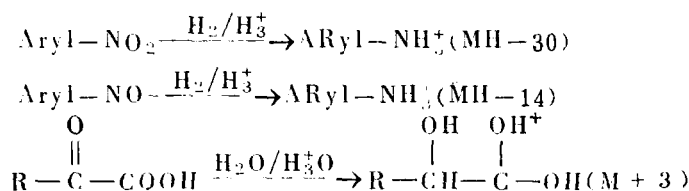
包括构象的翻转<sup>[72]</sup>。

#### 7. 氧化还原反应

由这类反应产生的离子往往是化学电离质谱中难以解释的异常离子，例如，一氧化氮作为反应试剂能把醇氧化为醛，使烷烃脱氢成烯而后通过氢负离子转移给出 $(M-3)^+$ 离子<sup>[61]</sup>。

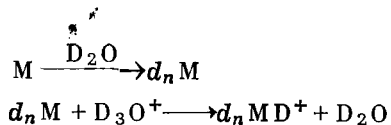


在以氢、水、氨为反应试剂时，观察到一系列芳香族硝基和亚硝基化合物以及 $\alpha$ -酮酸的还原反应。<sup>[74-76]</sup>



#### 8. 同位素交换反应<sup>[29]</sup>

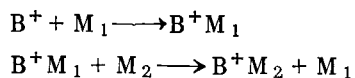
在以重水为反应试剂时，样品分子上的活泼氢能够通过重水的多次碰撞而被氘取代，得到质量比样品分子高若干质量单位的准分子离子。



式中： $n$ ——样品分子中被氘取代的活泼氢数目。

#### 9. 金属离子络合反应<sup>[65, 66]</sup>

碱金属离子和某些过渡金属离子作为 Lewis 酸能够与有机物反应，生成络合离子。后者根据结合能的大小还能发生金属离子的转移反应。



式中： $B^+$ ——金属离子； $M_1$ 、 $M_2$ ——对于金属离子有不同结合能的有机分子。

(待续)

## 欢迎订阅《质谱学杂志》

本刊从1983年起改为季刊，读者欲订阅本刊请与编辑部联系（地址：北京2724信箱《质谱学杂志》编辑部；联系人：崔宝珠）。