

有机化合物表面电离质谱技术

邓中国

(中国原子能科学研究院,北京)

[摘要]文章简述有机化合物表面电离质谱技术的发展和特性,介绍了三种电离类型:分子表面电离(MSI)、分解表面电离(DSI)和缔合表面电离(ASI),以及相对灵敏度与电子轰击电离灵敏度比较,离子流强度与样品分压、样品吸附时间、热发射表面温度的关系。讨论了含氮直链和环状有机化合物、碳氢化合物、含氧有机化合物和金属有机化合物表面电离质谱,列出了其中45种有机化合物的分子组成、电离能或出现电离能、强峰离子、相对灵敏度。

关键词:有机化合物 表面电离质谱

一、有机化合物表面电离质谱技术的发展状况

詹德贝尔格^[1]用图1(a)所示的灯丝组件装在直接进样杆的头部,首次用表面电离技术研究了苯胺、苯酚、二乙胺和三甲基联氨,获得了如图2所示的质谱峰,它们的分子离子(M^+)、加氢或减氢的($[M+H]^+$ 、 $[M-H]^+$)准分子离子峰最强,几乎没有碎片离子峰,而用电子轰击电离、化学电离等其他电离方式无法得到,这是表面电离质谱技术的第一个特点。

随后,用表面电离质谱技术进行了取代烷烃胺类化合物^[2]、肼(联氨)^[3]、环状(碱、烟碱)类有机化合物^[4]、四甲基胺卤素盐类^[5]、羧酸和磷酸烃基碱金属盐^[6]、空气中痕量三甲胺^[7]等的定量分析,也获得很强的(准)分子离子峰和少数几个碎片峰。例如,用表面电离质谱测量四烷烃胺卤素化合物(RNX : $R=CH_3\cdot C_2H_5$, $X=$ 卤素),获得很强的 R_3N 离子和几个主要碎片离子质谱峰。用电子轰击、化学电离源只能得到 $(R_3N)^+$ 或 $(R_3NH)^+$ 质谱峰。分子裂解谱极其简单是有机化合物表面电离质谱技术的第二个特点。

具有高度的选择性是表面电离质谱技术的第三个特点。如测量烷烃铵盐混合物,可以利用它们不同的蒸发和电离温度选取被测物质。表1列出几种烷烃胺盐的温度条件。

因此,由上述特点可以得出如下结论:表面电离(色谱)质谱技术特别适用于有机化合物的混合物的定量分析。如羧酸、磷酸烃基苯钠混合物表面电离质谱峰示于图3。谱峰非常简洁,还可以观测到双分子结构质谱峰。

1989年5月30日

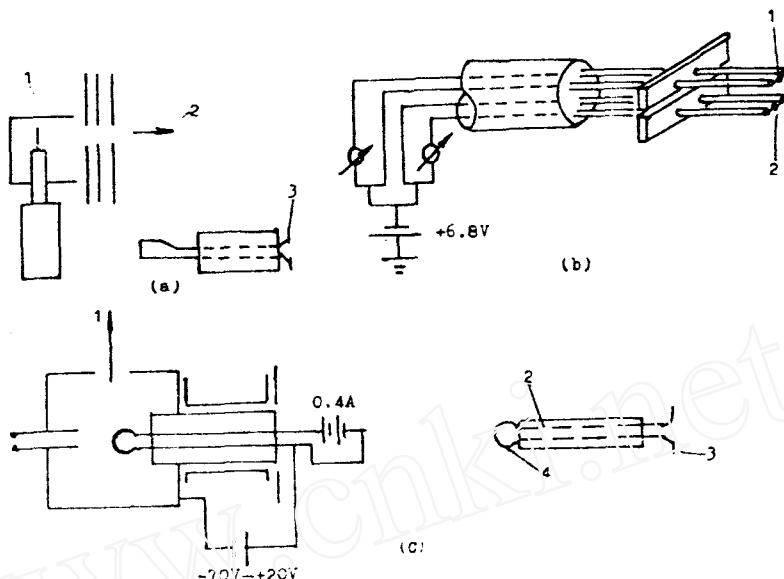


图1 三种表面电离发射灯丝

- (a) 常规表面电离灯丝(1—电离室 2—离子束 3—铼带 $0.7\text{mm} \times 0.025\text{mm}$)
 (b) 双灯丝碱金属离子附着束内电离灯丝(1—有机物样品 2—卤化碱金属盐硅胶混合物)
 (c) 单灯丝热附着物脱附碱金属离子附着电离灯丝
 (1—离子束 2—双孔陶瓷柱 3—铼丝 $\varnothing 0.178\text{mm}$ 4—氧化铝硅胶珠)

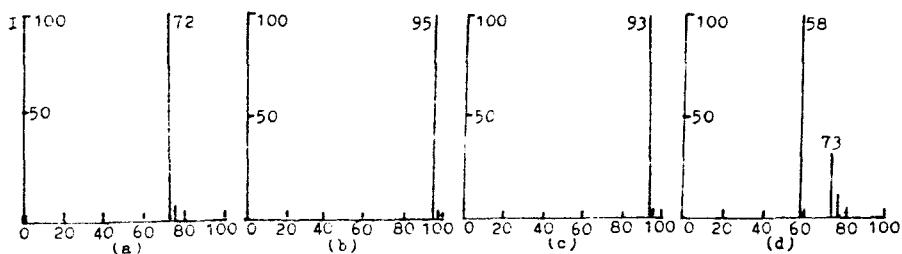


图2 四种有机化合物表面电离质谱峰

- (a) 三甲基联氨 (b) 苯酚 (c) 苯胺 (d) 二乙胺

表1 几种烷烃铵盐的蒸发温度(t_1)和电离温度(t_2)

烷烃铵盐名称	$t_1(\text{℃})$	$t_2(\text{℃})$	烷烃铵盐名称	$t_1(\text{℃})$	$t_2(\text{℃})$
Me ₄ NI	264	/	n-Bu ₄ NH	83	138
Et ₄ NH	260	~350	n-Et ₃ NOAc	70	250
n-Pt ₄ NH	175	278	n-Bu ₃ N(Ph ₂ B)	178	240

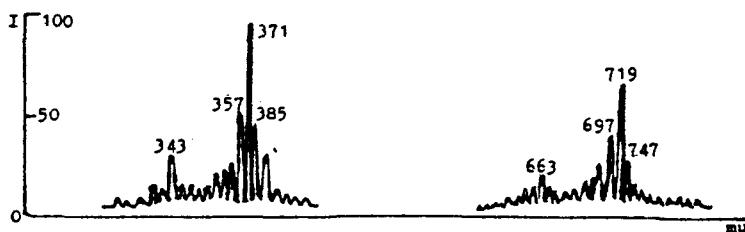
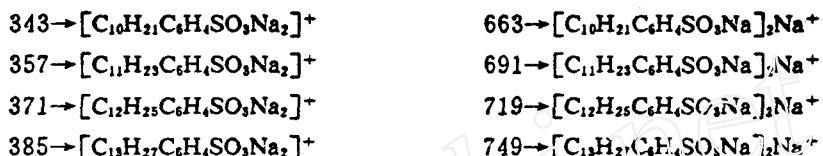


图 3 磷酸烃基苯钠混合物质谱



单纯的定性、定量分析是有机化合物表面电离质谱技术的第一发展阶段。第二发展阶段是研究有机化合物表面电离质谱的基本特性，如电离反应类型，相对灵敏度，离子流强度与样品分压、样品吸附时间、发射热表面温度的关系等（文章第二部分介绍）。第三发展阶段是对各大类有机化合物进行系统的研究（文章第三部分介绍）。同时，出现了两种新的热表面发射体：

略列根等^[1]提出了如图 1(b)的双灯丝组件装在样品直接进样杆的头部，并馈给（相对电离室）偏压，在一条灯丝上涂碱金属卤素化合物（NaI、KI、LiCl）与硅胶的混合物，做碱金属离子发射体，另一灯丝涂样品溶液。这样，就会产生碱金属离子附着束内电离，实际上是碱金属离子作为反应剂的化学电离和热脱附电离的综合电离，给出很强的 $[M+cat.]^+$ 准分子离子和少数几个主要碎片离子质谱峰（Cat. 是碱金属阳离子）^[2]。巴门毕克^[3-10]发展了碱金属离子附着束内电离技术，如图 1(c)所示，用直径 0.18mm 铱丝插入直径 1.2mm，长度 1.30cm 双孔陶瓷柱内，在其一端形成半圆弧状单灯丝。在这种铱灯丝上涂一滴 $K_2O : 1Al_2O_3 : 2SiO_2$ 混合物饱和液，干燥后形成融熔玻璃珠或薄层，以薄层效果最佳。然后涂有机化合物溶液。当加热电流增加到 2.0A 时，就会产生样品分子附着钾离子的热脱附电离，生成 $[M+K]^+$ 准分子离子。

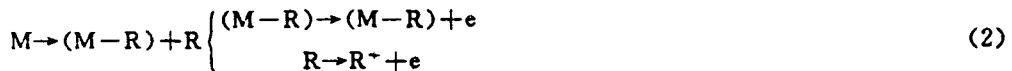
略列根用 NaI 硅胶做葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)分析，获得 $[C_6H_{12}O_6 + Na]^+ \rightarrow 203$ 质谱峰。巴门毕克做葡萄糖和聚乙烯吡咯烷酮分析，得到 $[C_6H_{12}O_6 + K]^+$ 和 $\{K + [CH(C_4H_9NO)CH_2]\}_n^+$ 准分子离子。

二、有机化合物表面电离质谱的基本特性^[11-14]

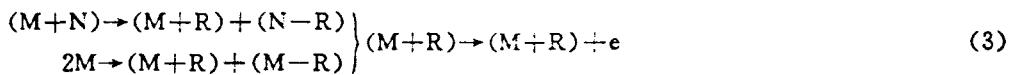
1. 有机化合物表面电离质谱的基本类型

分子型表面电离(MSI): $M \rightarrow M^+ + e^-$ (1)

分解型表面电离(DSI):



缔合型表面电离(ASI)：



有机化合物表面电离生成 M^+ 、 $(M-R)^+$ 或 $(M+R)^+$ ，可以根据 M 、 $(M-R)$ 的电离能 $IE(M)$ 、 $IE(M-R)$ 和 $(M+R)$ 的出现电离能 $AE(M+R)$ 的大小判断，电离能或出现电离能越小，生成离子的强度越大。

2. 相对灵敏度与电离几率

有机化合物样品 S 在温度 T 的热表面上发射离子流 $i_s(T)$ 取决于表面上的气相分子数 n 、电离效率 $\beta_s(T)$ 和样品在发射表面上化学平衡反应生成产物的产额 $Y_s(T)$ ：

$$i_s(T) = n Y_s(T) \beta_s(T) \quad (4)$$

$$\beta_s(T) = \{1 + g_s/g_i \exp [-(IE - \varphi)/KT]\}^{-1} \quad (5)$$

式中， IE —电离能(也可以用 AE —出现电离能)， g_s 和 g_i 是分子态离子态统计权重， K —波尔兹曼常数。显然，电离能低， $\beta_s(T)$ 越大， $i_s(T)$ 就大。然而，当样品分子在发射表面建立化学平衡反应的时间大于该种分子的平均寿命时，平衡反应产物的产率与平衡常数(反应速度)即物质的性质有关。不同种分子在发射表面上的产率是不一样的。所以，有些有机化合物的电离能或出现电离能低，其离子流也低，就是因它们的反应产率过低造成的。

3. 与电子轰击电离灵敏度比较

有机化合物表面电离质谱的灵敏度与电子轰击电离的灵敏度相当或更高，详见表 2。

4. 离子流强度与各主要参数的关系

有机化合物表面电离质谱离子流强度与样品分压、样品吸附时间、发射表面温度的关系如下：

(1) 离子流与样品分压的关系

有机化合物表面电离过程主要是双分子反应过程，是两个样品分子或一个样品分子与一个分解产物在发射热表面发生化学平衡反应生成离子。离子流强度 I 与样品分压 P 的关系是：

$$I \propto P^2 \quad \text{或} \quad \sqrt{I} \propto P \quad (6)$$

以吡啶-D₆ 为例，其离子流-分压曲线示于图 4。

(2) 离子流与样品吸附时间的关系

吡啶-D₆ 离子流与样品吸附时间的关系示于图 5。通过改变脉冲加热电流的时间间隔，改变吸附样品的时间；如脉冲持续时间 10S，幅度 1.4A，吸附时间到达 25S 后，离子流可达最大值。

(3) 离子流强度与发射表面温度的关系

苯胺(M^+)、二甲苯($[M-H]^+$)和吡啶($[M+H]^+$)的离子流强度与氧化镁发射表面温度的关系示于图 6。分子型表面电离随温度增加而增强，类似于元素的表面电离。DS1 和 AS1 的离子流温度曲线是钟形的，ASI 最大离子流对应的发射表面温度比 DS1 低，而 $(M-X)^+$ ($X=CH_3, CN, OH$ 等) 比 $(M-H)^+$ 对应的发射表面温度稍高。如果发射表面温再继

续增加,发射表面的氧化镁膜会逐渐分解或脱落,因而 DS1 和 AS1 的灵敏度降低,离子流随表面温度增加而下降。还会由于温度过高导致样品分子与质子的结合过程逆转和质子在热表面上的寿命减短,使离子流强度降低。

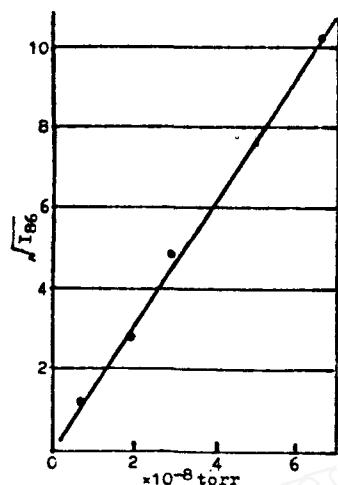


图 4 吡啶-D₈ 离子流—样品分压
曲线(发射表面温度 520℃,
O₂ 分压 3×10⁻⁶Pa)

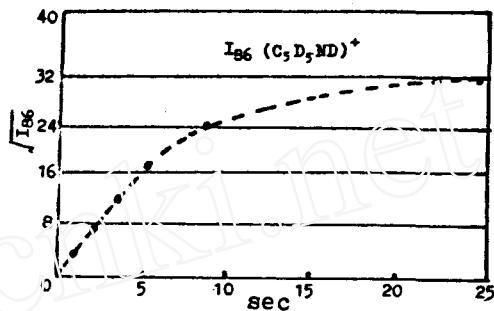


图 5 吡啶-D₈ 离子流—样品吸附时
间曲线(脉冲加热, 发射表面温度
930℃, 样品初始分压 3×10⁻⁶Pa)

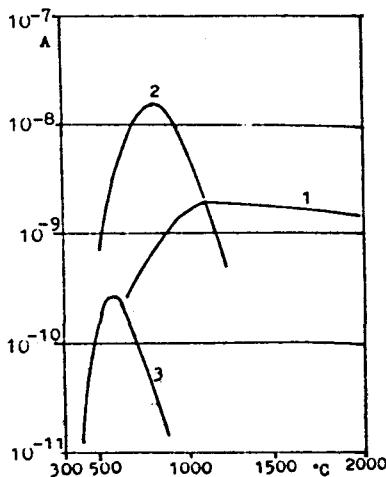


图 6 离子流—发射表面温度关系曲线
(1) 苯胺(分子型表面电离) (2) 二甲苯(分解型表面电离) (3) 吡啶(缔合型表面电离)

三、各类有机化合物表面电离质谱^[15-17]

这里介绍含氮有机化合物、碳氢化合物、含氧有机化合物和有机金属化合物的表面电离质谱,从已研究的 150 多种有机化合物中选取 45 种,由表 2 给出它们的分子组成、电离

能或出现电离能、强峰离子、发射温度、相对灵敏度等数据。

1. 含氮有机化合物

含氮有机化合物最适合表面电离质谱分析,已研究的有机化合物绝大多数属于这类化合物。脂肪簇(直链)有机化合物,如胺类:(甲、二甲、三甲)胺,二氨(乙、丙、丁)烷,(二、三)乙醇胺等的($M-H$)⁺质谱最强。甲(二甲)肼等有很强的 M^+ 质谱峰。脲素、胍等的($M+H$)⁺离子峰最强。丁醛肟、二甲酰胺的准分子离子峰很弱。硝(亚硝)基、氨基化合物,如硝基(甲、乙、丙)烷、亚硝基丁酯,乙醛肟,(乙、丁)腈,氰酸(甲、乙)酯,(甲、二甲、乙)酰胺等不适合表面电离质谱分析。含氮环状有机化合物中的(苯、二苯)胺、邻-甲苯胺、邻-苯二胺,N·N-杂环(5环)胺的吡咯、吲哚、咔唑等的 M^+ 质谱峰最强。苯(甲、乙)胺、N-苯甲胺、N·N-苯二甲胺、邻-甲苯胺,N-杂环(5环)胺类的吡咯烷、3-甲基吲哚,杂(6环)环胺的呱啶、吗啉、吩噻嗪等的($M-H$)⁺峰最强。三苯胺、吡咯啉、2-甲基吡啶、喹啉、吖啶等的($M+H$)⁺峰最强。苯腈、苯乙腈,硝基苯胺,偶氮苯、对-氨基偶氮苯,杂(5)环胺的吡唑、噻唑、咪唑,杂(6)环胺的2-吡啶甲酸、噁唑、吡嗪等不适合表面电离质谱分析。

2. 碳氢化合物

碳氢化合物,包括含卤素的碳氢化合物的表面电离的灵敏度很高。多环芳香碳氢化合物的 M^+ 最强,如蒽、芘等。环己烯、1-甲基萘、间-二甲苯、甲苯、乙苯,茚等的($M-H$)⁺峰最强。萜烯中的香叶烯、蒎烯、柠檬烯等的($M-H$)⁺、($M-3H$)⁺($M-5H$)和($M-7H$)峰最强。苯、环己烷等不适合表面电离质谱分析。

3. 含氧有机化合物

含氧有机化合物中的甲氧基甲苯、苯甲醛的($M-H$)⁺峰最强,醇类中丁醇的($M-OH$)⁺最强。O-杂(5)环,如加氢呋喃的准分子离子较弱。

4. 有机金属化合物

用表面电离质谱技术研究有机金属化合物具有特殊意义。但是,至今研究的化合物尚少,只有茂基金属化合物,如二茂基亚铁、茂基氯钛化合物;乙酰甲基金属化合物,如二乙酰甲基铝等,均有很强的 M^+ 、($M-C_5H_5$)⁺、[$M-CH(CO\cdot CH_3)_2$]⁺峰。

表2 45种有机化合物表面电离质谱数据

化合物名称 (m/z, IEeV)	分子组成	强峰 (m/z)	发射表 面温度 (℃)	灵敏度 A torr ⁻¹	SI/EI	备注
1. 三甲胺 (59, 7.8)	(CH ₃) ₃ N	58, ($M-H$) ⁺ 30,	960 1100	5.6×10 ⁻¹ 2.5×10 ⁻²	650(58)	
2. 双氯丁烷 (88)	(NH ₂) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	85, ($M-3H$) ⁺ 72,	960 960	2.1×10 ⁻¹ 7.2×10 ⁻¹	1.2(85)	
3. 二乙醇胺 (105)	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ NH	98, ($M-7H$) ⁺ 86, 74,	890 960 960	100 ^a 32 35	1.0(74)	T _e =160℃
4. 氯化四甲铵 (109)	(CH ₃) ₄ N-Cl	74, ($M-Cl$) ⁺	890	100 ^a	19(74)	T _e =210℃
5. 二甲肼 (60, 7.5)	CH ₃ NH-NHCH ₃	60, M ⁺ 59, ($M+1$) ⁺	960 960	1.1×10 ⁻¹ 2.1		AE(6.4eV)

6. N-亚硝基二苯胺 (198)	$(C_6H_5)_2N(NO)$	182, $(M-O)^+$ 169,	960 960	23 100*	0.05(169)	$T_e = 180^\circ C$
7. 脲 (59, 9.1)	$(NH_2)_2C=CH$	60, $(M+H)^+$ 18,	960 960	100*	0.04(18)	$T_e = 210^\circ C$
8. 尿素 (60, 10.3)	$NH_2CO \cdot NH_2$	61, $(M+H)^+$	600	12 100*		$T_e = 120^\circ C$
9. 丁酰胺 (87)	$CH_3CH_2CH_2CH_2NOH$	70, $(M-OH)^+$	960	2.7×10^{-3}		
10. 二甲基酰胺 (73)	$(CH_3)_2NH \cdot CO$	74, $(M+H)^+$	600	痕量		
11. 二苯胺 (169)	$(C_6H_5)_2NH$	182, $(M+CH)^+$ 169, M^+	400 550	100*	2.8(169)	$T_e = 160^\circ C$
12. 邻-苯二胺 (108)	$(NH_2)C_6H_4(NH_2)$	108, M^+ 67,	550 920	5.8×10^{-2}	0.86(67)	$T_e = 160^\circ C$
13. 吡唑(N杂环) (117)	$C_6H_5 \cdot NH$	117, M^+	830	100*	0.11(117)	$T_e = 190^\circ C$
14. 咪唑(N杂环) (167)	$C_5H_4 \cdot NH$	167, M^+	550	100*	0.33(167)	$T_e = 225^\circ C$
15. 邻-氯苯胺 (127, 7.9)	$(C_6H_5 \cdot Cl) \cdot NH_2$	127, M^+	690	6.7×10^{-3}		
16. 苯甲胺 (107, 8.6)	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	106, $(M-H)^+$ 79,	690 690	0.53 1.6×10^{-2}	2.9(106)	
17. 苯乙胺 (121)	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2 \cdot NH_2$	120, $(M-H)^+$	550	100*	4.0(120)	$T_e = 130^\circ C$
18. N-苯甲胺 (107, 7.3)	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$	107, M^+ 106, $(MH)^+$	620 620	0.1 0.8	3.8(107)	
19. N-N-苯二甲胺 (121)	$C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_2$	120, $(M-H)^+$	620	17.9	86.7(120)	
20. 邻-甲苯胺 (107, 7.68)	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	107, M^+ 106, $(M-H)^+$	550 550	0.36 3.4	7.6(106)	
21. 吡咯烷(5环) (71, 8.41)	C_5H_8NH	70, $(M-H)^+$ 68, $(M-3H)^+$	550 620	1.36 1.5×10^{-2}	9.1(70)	
22. 3-甲基吡唑 (131)	$CH_3C_5H_4NH$	130, $(M-H)^+$	550	100*	1.08(130)	$T_e = 190^\circ C$
23. 呤啶(N-杂6环) (85, 8.7)	$C_5H_{10}NH$	84, $(M-H)^+$ 82, $(M-3H)^+$ 80, $(M-5H)^+$	475 690 690	45.8 7.37 6.23	366.7(84)	AE(8.0eV)
24. 吡嗪(杂6环) (87)	C_5H_4ONH	86, $(M-H)^+$	400	1.3	14.8(87)	
25. 吡噻嗪(杂环) (199)	$C_{11}H_8SNH$	198, $(M-H)^+$	550	100*	0.28(199)	$T_e = 275^\circ C$
26. 三苯胺 (245)	$(C_6H_5)_3 \cdot N$	246, $(M+H)^+$ 245, M^+ 244, $(M-H)^+$	550 550 550	100*	1.3(245)	
27. 吡咯啉(5环) (69)	C_5H_8NH	70, $(M+H)^+$ 68, $(M-H)^+$	550 620	3.54 2.45	28(68)	
28. 2-甲基吡啶(6环) (93, 9.02)	$CH_3-C_6H_4N$	94, $(M+H)^+$ 93, M^+	325 350	0.203	1.31(93)	AE(8.0eV)
29. 嘧啡	C_6H_5N	130, $(M+H)^+$	255	100*	4.8(129)	$T_e = 130^\circ C$

30. 吡啶 (179)	$C_{4}H_5N$	180, (M+H) ⁺	550	100*	0.15(179)	$T_e = 250^\circ C$
31. 重氮氨基苯 (197)	$C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$	93, (M+H) ⁺	550	100*	0.48(93)	$T_e = 135^\circ C$
32. 间-甲苯腈 (117)	$CH_3-C_6H_4-CN$	91, (M-CN) ⁺	620	2.4×10^{-2}	0.3(117)	
33. 惠 (178)	$C_{10}H_{10}$	178, M ⁺	830	100*	5.1(178)	$T_e = 180^\circ C$
34. 苯 (202, 7.5)	$C_{10}H_{10}$	202, M ⁺	830	100*	3.8(202)	$T_e = 215^\circ C$
35. 1-甲基萘 (142, 7.9)	$C_{10}H_7 \cdot CH_3$	141, (M-H) ⁺	500	5.5	14(141)	AE(7.35eV)
36. 环己烷 (82, 8.94)	C_6H_{10}	81, (M-H) ⁺	830	1.6×10^{-1}	0.82(82)	AE(7.54eV)
37. 间-二甲苯 (106, 8.56)	$CH_3-C_6H_4-CH_3$	105, (M-H) ⁺	650	6.0×10^{-1}	0.33(106)	AE(7.65eV)
38. 香叶烯 (136)	$C_{10}H_{16}$	131, (M-5H) ⁺⁺ 133, (M-3H) ⁺ 93,	830 830 830	100* 75 53	0.18(93)	$T_e = 25^\circ C$
39. 柠檬醛 (136)	$C_{10}H_{16}$	131, (M-5H) ⁺ 129, (M-7H) ⁺ 93,	830 830 830	100* 85 20	1.0(93)	$T_e = 25^\circ C$
40. 松萜 (136)	$C_{10}H_{16}$	133, (M-3H) ⁺ 131, (M-5H) ⁺ 93,	830 830 830	9×10^{-2} 7×10^{-2} 3.8×10^{-2}	0.45(93)	$T_e = 25^\circ C$
41. 苄 (116, 8.13)	$C_6H_5CH_2CH=CH$	115, (M-H) ⁺	500	1.3×10^{-2}		AE(8.35eV)
42. 4-甲氨基甲苯 (122, 7.83)	$CH_3OC_6H_4CH_3$	121, (M-H) ⁺	600	1.2	5.0(121)	AE(6.80eV)
43. 苯甲醛 (106, 9.51)	$C_6H_5 \cdot CHO$	105, (M-H) ⁺	900	6×10^{-1}	1.8(106)	
44. 二茂亚铁 (186, 6.99)	$(C_5H_5)_2Fe$	186, M ⁺	1170	100*	1.9(186)	$T_e = 88^\circ C$
45. 二乙酰甲基铝 (324)	$Al[CH \cdot (CO \cdot CH_3)_2]_2$	27, Al ⁺ 225, [M-CH ₂ · (CO · CH ₃) ₂] ⁺	1150	100*	1.6(225)	$T_e = 125^\circ C$

注:右上标*—相对百分比灵敏度, T_e —色谱柱温度, T_s —石英安瓿瓶温度, AE—出现电离能

参考文献

- [1] Зандберг З. Я. идр., Доклады Академии Наук СССР Том 172, 885(1967)
- [2] Зандберг З. Я. идр., Журнал Эксп. Теор. Химии, 7, 363,(1971)
- [3] Расулов У. Ф. идр., Журнал Эксп. Орг. Химии, 9, 157, (1973)
- [4] Зандберг Э. Я. идр., Журнал Эксп. Теор. Химии, 8, 658, (1972)
- [5] Stoll R. et al., J. Amer. Soc. Commun., 798(1980)
- [6] Schade U. et al., Org. Mass Spectrom., 16(10), 401(1981)

- [7] Fujii T., Anal. Chem., 59, 379(1987)
- [8] Röllgen F. W., Org. Mass Spectrom., 20, 305(1985)
- [9] Bombick D. D. et al., Anal. Chem., 56, 396(1984)
- [10] Bombick D. D. et al., Anal. Chem., 59, 458(1987)
- [11] Fujii T., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 57, 63(1984)
- [12] Fujii T., J. Phys. Chem., 88, 5228(1984)
- [13] Fujii T. et al., J. Phys. Chem., 89, 4687(1985)
- [14] Fujii T., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 87(1), 51(1989)
- [15] Fujii T. et al., ibid., 71, 129(1986)
- [16] Fujii T., ibid., 79, 221(1987)
- [17] Fujii T., Mass Spectroscopy, 37(5), 259(1989)

Surface Ionization Mass Spectrometric Technique of Organic Compounds

Deng Zhongguo

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Received 30, May. 1989

Abstract

The developments and performances of surface ionization mass spectrometry of organic compounds are described in this paper. The three modes of ion formation: molecular surface ionization (MSI), dissociative surface ionization (DSI) and associative surface ionization (ASI), the relative sensitivity, the sensitivity comparison of SI and EI, the currents versus sample partial pressure and adsorption time, and the filament temperature are described in detail. The surface ionization mass spectrometric analysis of nitrogen-containing aliphatic and cyclic organic compounds, carbohydrate, oxygenic organic compounds, and metalline organic compounds are reviewed. The numbering, molecular weight, (appearance) ionization energy, relative sensitivity, and sensitivity ratio in SI mode to that in EI mode and so on were presented in the Table 2.

Keywords: organic compounds, surface ionization mass spectrometry