

分子二次离子质谱的进展

林子森

(上海复旦大学测试中心)

〔摘要〕 本文介绍近年来分子二次离子质谱的进展,着重对溅射过程、基质效应、应用和发展方向进行综述。

质谱学中有机化合物的结构测定,对于低挥发度的极性化合物、两性化合物、热不稳定性化合物以及分子量较大的化合物都难以用常规条件进行测试,因而有机样品的高质量数、低挥发度和热不稳定性成为质谱学中的挑战性课题。

为获得低挥发度和热不稳定性有机物的质谱,通常采取两种手段:一种是改善有机样品的挥发度和热稳定性,即借助衍生化反应提高样品的挥发度和热稳定性^{〔1,2〕};另一种是改进仪器的功能和操作,为样品的挥发创造最优条件。前一种手段由于衍生化反应带来诸多麻烦,质谱学家致力于样品挥发条件最优化的技术开发,从下述三方面实现挥发条件最优化^{〔3〕}:

(1) 降低样品挥发所需的能量。样品在惰性表面扩散,由于样品分子与惰性表面之间结合力较弱,因而在挥发时用于克服分子与表面之间作用力的能量较少,也就是说样品在惰性表面上解吸的解吸活化能较低而有利于样品的挥发。例如,三肽酰胺TRH在聚四氟乙烯表面解吸的解吸活化能为30千卡/摩尔,在较活性的玻璃表面则为60千卡/摩尔。解吸电离技术便以此为依据。

(2) 快速地传递能量于样品分子以促进挥发。低挥发度的有机分子在加热挥发过程中存在着蒸发和分解两个竞争反应。若对这个竞争反应进行动力学分析,根据Arrhenius方程,将 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,则得到图1所示的两条交叉直线。

从图中线性关系可看出:随着温度的提高,分解反应速率常数增长较缓慢,相反蒸发的速率常数则随之提高较快。换句话说,高温有利于蒸发而低温则有利于分解反应,因而用快速加热法可以促进样品的挥发。例如三肽酰胺在化学电离条件下加热至160℃,准分子离子峰 $M + H^+$ 丰度为碎片峰 $m/z 235$ 的三分之一。如果在0.1秒之内迅速加热至215℃,则准分子离子峰丰度为 $m/z 235$ 峰丰度的三倍。这便是“软”电离技术中的瞬间加热法和直接爆热法。

(3) 尽量缩短样品挥发位置和离子化室的距离。这就是在束技术的基础^{〔4〕}。

十多年来,质谱学家开发了十多种“软”电离技术^{〔1〕},分子二次离子质谱就是其中一种。它具有两个突出的特点:既是一个新的解吸电离技术,又是一个高灵敏度的表面分析法。

1986年8月18日收

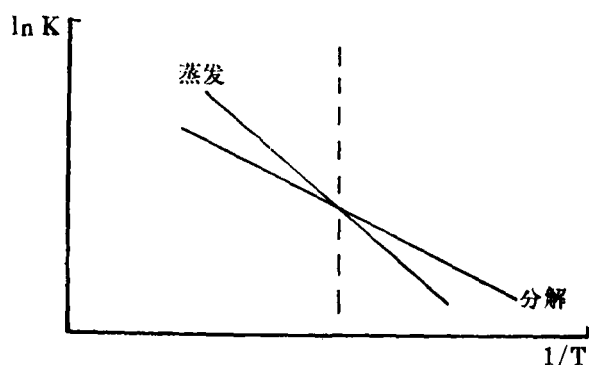


图 1

二次离子质谱是通过带能量的初次离子冲击样品表面而溅射出二次离子, 经过检测器的分析而获得结构信息。在较低初次离子流条件下的二次离子质谱称为分子二次离子质谱 (Molecular Secondary Ion Mass Spectrometry, 分子SIMS)。它与常规的二次离子质谱的主要区别在于: 常规二次离子质谱中, 初次离子束轰击样品而溅射出来的离子直接受检测器的分析, 而分子SIMS的溅射过程中激发的气态离子发生进一步的单分子碎片化反应, 然后受检测器分析。所以分子SIMS除了提供推测分子量的准分子离子峰外还提供具有分子结构信息的碎片离子峰。分子SIMS的主要特征如下:

质谱仪器类型: 四极质谱, 串联质谱, 飞行时间质谱。

真空度: 10^{-10} 至 10^{-6} 托。

初次离子: 通常为 Ar^+ , Xe^+ , Cs^+ , O_2^+ 。

初次离子流密度: 小于 1×10^{-8} 安厘米⁻²。

初次离子能量: 通常为 500 - 10000 电子伏。

样品类型: 不挥发有机物和有机金属化合物, 吸附气体等。

样品的物理形态: 整块固体, 压片, 悬浮或溶解于液态基质 (如甘油) 中。

样品量: 100 微克至 10 微微克。

溅射收率: 通常为 1 % 至 0.01 %。

二次离子能量分布: 取决于样品, 平均约 3 电子伏。

质量范围: 通常低于 2000 原子质量单位。

检测极限: 盐的检测极限值最低达毫微微摩尔。

自从1976年德国学者Binnighoven首次报道分子SIMS^[5,6]起至1980年止的有关资料, 已由美国学者Cooks所综述^[7]。直至1980年, 基础机理的探索如溅射过程、基质效应的研究尚刚开始, 对催化剂的分子SIMS研究作为数甚少, 对高质量数的化合物也限于四极质谱和低质量范围的分析器而未见诸报道, 近五年来, 这些领域都有较大的进展。笔者收集近期资料, 结合Cooks于1985年11月访华时的交流资料综合成文, 着重对于溅射过程、基质效应、应用和发展方向等问题进行综述。

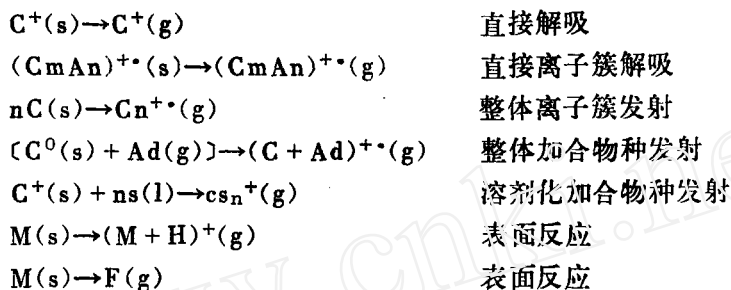
一、溅 射 过 程

所谓溅射过程就是从初次离子源发射出来的带能量初次粒子对样品分子轰击而释放出二次离子的过程。该过程的机理可定性归纳如下:

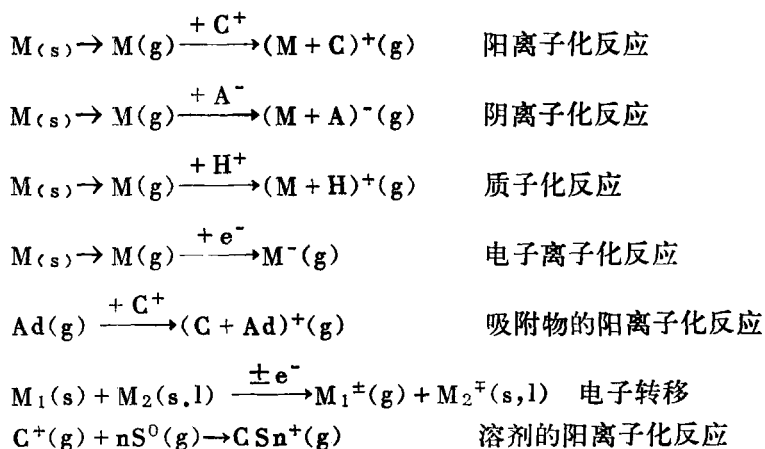
首先, 人为地将溅射有关的地区分为三个区域: 表面区域, 真空区域以及两者之间的边

缘区域。

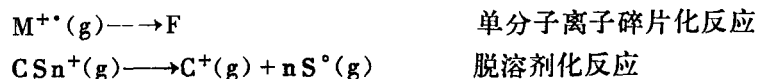
(1) 表面区域中的能量交换和样品的解吸。在初次粒子的冲击下, 能量转移至表面分子。通过动量的转移、振动性和转动性的激发作用, 导致发热、电子发射、中性分子的发射以及离子的发射, 这便是样品解吸的基础^[8]。样品分子或离子可以直接解吸进入边缘区域或真空区域, 离子簇可以作为整体被解吸。同样, 溶剂化加合物也可直接从液态基质中被解吸。在高强度的初次离子流冲击下, 某些分子在表面区域直接发生碎片化生成碎片化离子。若以M表示样品分子, C⁺表示阳离子, A⁻表示阴离子, C⁰表示原子或分子, S表示溶剂, Ad表示被吸附物种, F表示碎片离子, m, n为正整数, (S)为固态, (l)为液态和 (g)为气态, 则可用下面诸式表示表面区域中的离子化和解吸过程:



(2) 边缘区域中的离子分子反应。边缘区域主要发生离子分子反应, 从表面解吸出来的气态分子与各种离子和电子反应, 生成的离子也可以和其他离子或中性分子进一步反应生成离子簇或其他产物。从液态基质溅射出来的离子可以阳离子化溶剂分子。用下面诸式表示该区域的反应:



(3) 真空区域中的单分子碎片化反应。在边缘区域上的真空空间, 主要发生单分子碎片化反应和脱溶剂化反应。碎片化的类型, 取决于解吸离子的性质, 在通常情况下服从气相离子化学的一般规律。碎片化离子的丰度取决于解吸离子的内能。

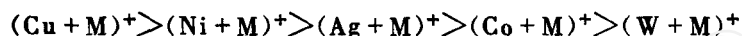


以上三个区域所发生的反应中, 至少有三种反应生成分子离子, 即直接解吸, 阳离子化或阴离子化反应(离子分子反应)以及电子离子化反应。

(1) 直接解吸。带正负电荷的两性化合物(如盐类)借助初次粒子的动量转移从固体表面直接溅射到气相中。这是一种最有效的过程, 因为能量不必消耗于离子化。例如季铵盐

或巴比土酸钠盐的分子SIMS就属此类^[9]。带双正电荷化合物的SIMS谱图也保留双电荷的分子离子的事实证明了这一过程的存在。

(2) 阳离子化或阴离子化反应^[10]。中性分子与金属离子、质子和其他带电荷离子发生阳离子化或阴离子化反应,是分子SIMS中第二种生成准分子离子的反应。阳离子化程度与样品分子的性质、金属离子的种类及其氧化态有关。若样品分子是极性的,则与金属离子键合力较强,生成的准分子离子峰丰度较高;反之,如果样品分子极性较小,与金属离子键合力较弱,则金属化的分子离子很容易失去金属离子生成分子离子。例如对二腈苯在银表面上生成的金属化分子离子丰度与未金属化的分子离子丰度比率,比蒽在银表面上同种离子丰度比率大三个数量级之多。对同种样品来说,金属离子种类不同,则准分子离子的丰度也各异。例如对二腈苯样品中同时均匀地混入等量的钴盐、镍盐、钨盐和铜盐,在银钯表面上电离时,在SIMS谱图上可看到各金属化分子离子相对丰度为:



混加不同的金属盐可以不同程度地加强准分子离子峰丰度,因而有利于被测分子量的确定。此外,加入金属盐还可以用金属的同位素峰作质量数的内标。例如银有同位素峰107和109,铜的同位素峰为63和65,利用不同金属化分子离子峰可以避开干扰峰的掩蔽作用。例如银盐生成 $\text{M} + 107$ 和 $\text{M} + 109$ 两条谱线,铜盐生成 $\text{M} + 63$ 和 $\text{M} + 65$ 两条谱线,可根据干扰峰的位置决定金属盐的种类。

(3) 电子离子化反应。溅射过程中产生的二次电子发射能使中性分子离子化而生成分子离子,这是第三种生成准分子离子的过程。例如六苯并苯和苯甲酰胺的分子SIMS谱图中的分子离子就是通过此过程生成的^[11]。

二、基 质 效 应

研究分子SIMS中的基质效应是获得机理信息的一种化学手段。已报道了如下几种基质效应:

(1) 控制内能的作用。某些化合物的分子SIMS,在没有加基质情况下得不到或只得到较小的准分子离子峰。加入氯化铵基质时可以提高阳离子化程度,加强准分子离子的丰度。例如蔗糖在银表面的电离不出现银离子化的准分子离子,加入氯化铵则可看到该离子。又如N-环己基-2,4,6-三苯基吡啶高氯酸盐的分子SIMS,准分子离子峰与碎片峰 m/z 308(失环己基的碎片峰)的相对丰度,不加氯化铵时的丰度比较小,随着氯化铵比例增加而该丰度比值也增高^[12]。在增高该丰度比的同时并不降低信噪比。从这些实验可以推断基质效应之一是降低准分子离子内能,因而降低碎片化程度。解释之一是整体阳离子受氯化铵所溶剂化,然后在脱溶剂化过程中氯化铵生成氨和氯化氢所需的能量是从整体阳离子的内能中获得,内能失去的结果必然降低碎片化程度。另一解释是在边缘区域中,由于基质的作用缓和了溅射整体阳离子的受碰撞作用,也同样起了降低碎片化程度的作用。

(2) 增高绝对离子产率^[13]。样品与大量固体基质(高稀释度)混和的条件下有时能增高绝对离子产率,这对结构分析是很有意义的。例如比较纯粹吡啶盐和吡啶盐与氯化铵以1:1000比例的混和物的分子SIMS,可以看到后者的整体阳离子峰丰度为前者的三倍,甚至在混和样品中吡啶盐的绝对量为纯样品量的千分之一时也能增大三倍准分子离子峰丰度。此外,增强的信号出现的持续时间也增长了,例如纯样品的信号持续一小时而在同样条件下混和样品的信号可持续一天。

(3) 抑制分子间反应。例如肉毒碱(Carnitine) 盐酸盐纯样品的分子SIMS谱图中出现 $M + 147^+$ 离子峰。这是由于分子间发生甲基化反应生成甲酯产物。若混加二百倍量的氯化铵, 这个甲基化阳离子的丰度大为降低。这说明由于基质效应而最大限度地降低邻近基团的相互作用。见图2.3。

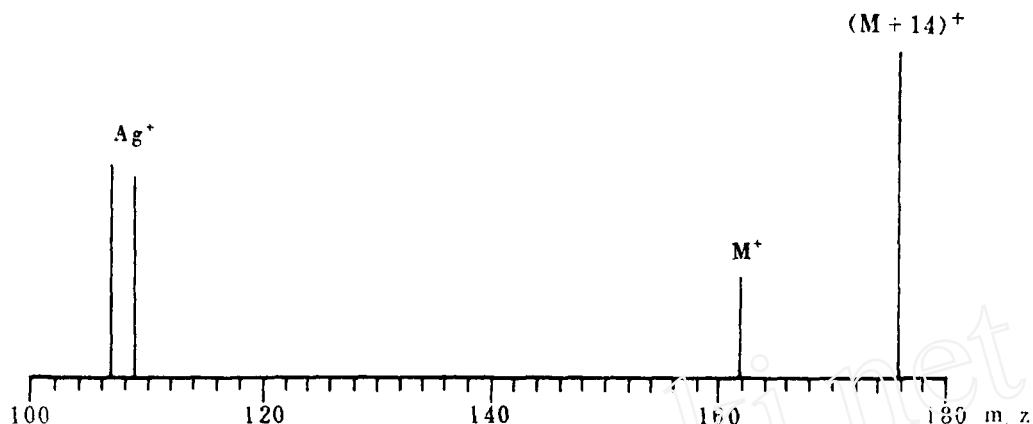


图2 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{HCl}/\text{Ag}$

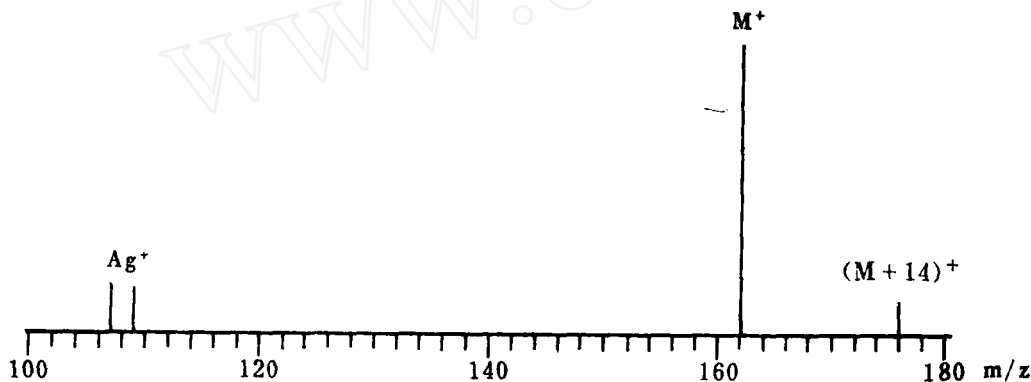


图3 肉毒碱盐酸盐/ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Ag}$; 1:200稀释度

(4) 基质中的阳离子效应。存在基质中的阳离子性质不同对阴离子的碎片化程度有不同的影响。例如 KReO_4 和 NH_4ReO_4 的负离子SIMS谱图, 后者的 ReO_3^- 离子峰丰度大大地高于前者该峰丰度。若将 NH_4ReO_4 与氯化钾均匀混合后测定SIMS, 则得到与 KReO_4 相同的谱图, 即 ReO_3^- 离子峰丰度受钾离子的影响而显著降低。同样以氯化铷和氯化铯也产生类似作用而氯化锂和氯化钠则否。目前对此效应的研究工作尚在进行中, 可能与边缘区域中的电子转移现象有关。

基质效应已越来越多地用作分析条件最优化的手段。例如在SIMS中, Bronsted酸碱理论已有效地用于增强某些离子的丰度, 将甘氨酸溶液酸化可提高 $(M+H)^+$ 离子的丰度, 用氢氧化钠碱化则提高 $(M-H)^-$ 离子的丰度^[14]。又如在许多生物样品的SIMS中, 加入对-甲苯磺酸于基质中能增高 $(M+H)^+$ 离子的丰度^[15]。目前这个基质增强战略已扩展到Lewis酸碱理论的应用。例如将 π 溶于熔融的 SbCl_3 中, 在SIMS谱图中能得到增强的分子离子。这是由于 SbCl_3 具有较大的接受电子能力, 与 π 生成电荷转移络合物, 后者有利于分子离子的解吸^[16]。

三、碎 片 化 反 应

分子SIMS中常见到的碎片化反应,主要发生在真空区域,在高强度的初次离子流条件下也可以发生在表面区域。碎片化反应与电子轰击(EI)质谱和化学电离(CI)质谱一样,主要是单分子离解反应,是服从气相单分子离解规律的。较常见的碎片化反应是从金属离子化的整体阳离子中失去中性的稳定分子如水,氰化氢以及各类游离基等。从碎片峰的元素组成看来,金属离子与样品分子之间的键合是化学键而不是静电作用力,否则碎片化过程首先应失去的是金属离子而不是中性分子。例如对-氨基苯甲酸在银表面上电离除生成银化分子离子外还生成许多含银的碎片化离子如 $[M + Ag - H_2O]^+$ 、 $[M + Ag - CO_2H]^+$ 等^[17]。又如图4所示的尼古丁酰胺的分子SIMS图谱中,尼古丁酰胺分子中的氮原子被银离子所银化之后

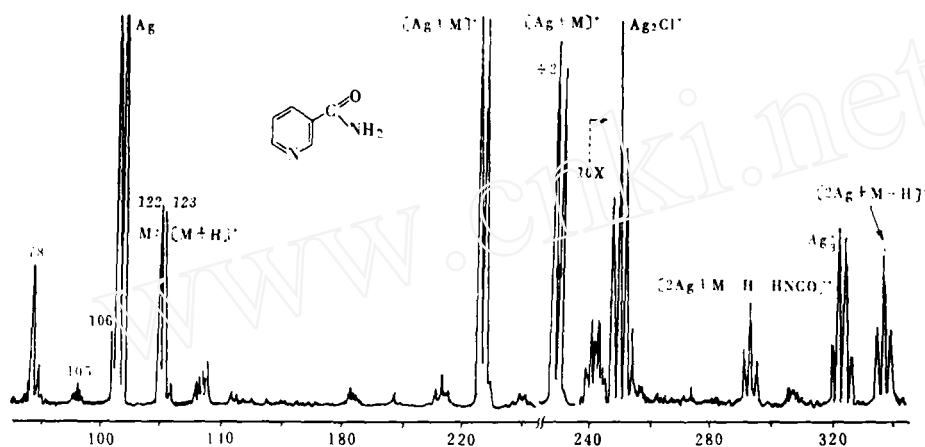
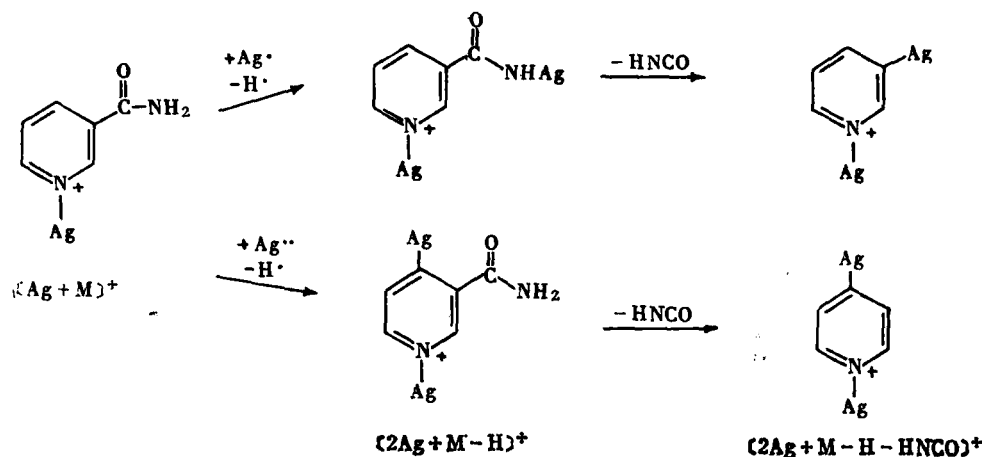


图 4

生成 $[Ag + M]^+$,接着离子中的氢被另一银游离基取代,生成 $[2Ag + M - H]^+$ 离子,该离子显然不可能是从 Ag_2 和 $[M - H]^+$ 结合而来,因为图谱中没有出现 $[M - H]^+$ 碎片离子,然后进一步失去HNCO生成含银的碎片化离子 $[2Ag + M - H - HNCO]^+$ 。用下式表示碎片化反应,从中可看到银与有机离子的键合是化学键^[18]:



然而对于非极性样品分子来说,由于非极性分子与金属离子之间的结合力较弱,生成的金属

化阳离子较易失去金属而得到分子离子, 后者进一步碎片化便出现与EI质谱相似的图谱。例如蒽在银表面上电离, 得到的分子SIMS谱图, 特别是高质量区与EI质谱很相似, 见表1。

表 1

m/z		179	178	177	176	175
丰度	SIMS	15%	100%	14%	24%	4%
	EIMS	16%	100%	10%	17%	4%

金属化的分子离子, 由于金属阳离子对正电荷的定域作用, 有效地防止了价电子的重排, 因而也降低了金属化分子离子的碎片化程度。各种金属离子的定域作用不同, 故可使用不同的金属调节分子SIMS的碎片化程度。这相当于EI质谱改变电子能量或CI质谱改变试剂气体的酸度来调节碎片化程度一样。

四、应 用

(1) 生物有机化合物的分子量和结构测定。分子SIMS技术广泛地用于生理活性物质的测定^[19]。因为分子SIMS对于生物分子的解吸和离子化无需加热, 而且操作简单, 重现性好。例如测定氨基葡萄糖抗菌素卡那霉素A、B和C的结构, 不仅能观察到强的准分子离子峰, 而且得到特征碎片峰所提供的结构信息^[20]。又如用分子SIMS技术测定Antrimycin A和它的五个微量协同物的分子结构, 以甘油为基质测定它们的分子SIMS图谱。六个化合物的分子SIMS谱型相同, 举以Antrimycin A的SIMS谱图为代表, 如图5所示。

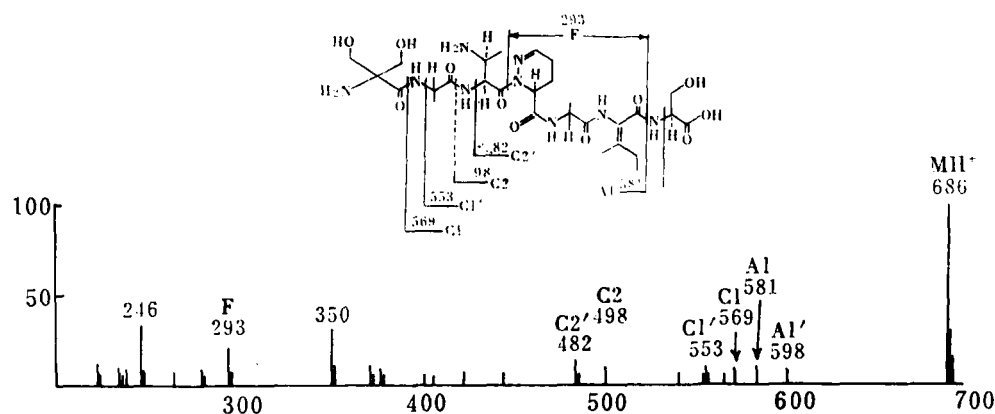


图 5

分子SIMS不仅表明各种霉素的分子量(强的质子化分子离子), 而且给出线型七肽结构的氨基酸顺序: C-端残基为丝氨酸、N-端残基为2,2-双(羟甲基)甘氨酸以及第二N-端残基为丙氨酸可从碎片离子A1、A1'、C1、C1'、C2和C2'予以确定。m/z246为N-端残基三

肽: 2,2-双(羟甲基)甘氨酸-丙氨酸-2,3-二氨基丁酸。此外尚有两个较强的碎片峰为 m/z 293和 m/z 350, 前者为图中所示的F碎片离子, 后者则是C-端五肽结构部分所派生。同样从分子SIMS谱得到其他五个微量协同物的分子结构^[21]。

借助分子SIMS可测定更复杂的未知多肽结构中的氨基酸顺序。从可能断裂的肽键或相邻键与碎片离子的质量数之间的关系总结出碎片化规律, 用于解释多肽的SIMS谱, 这样可以测出含有十个以上氨基酸的多肽的顺序^[22]。

(2) 痕量分析和定量分析。在静态分子SIMS条件下, 可分析毫微克级的季铵盐化合物, 用单离子监测则可达更低的检测极限^[23]。用飞行时间质谱的分子SIMS测定生物分子可达微微摩尔级(10^{-12} mol)及毫微微摩尔级(10^{-15} mol)。如将 5×10^{-14} 摩尔的缓激肽(Bradykinin, 分子量为1059)置于1平方毫米的金箔上, 用氦离子轰击, 得到二次离子数 $(M+H)^+$ 为 5×10^3 和 $(M+Au)^+$ 为 3×10^3 , 如图6所示^[24]。

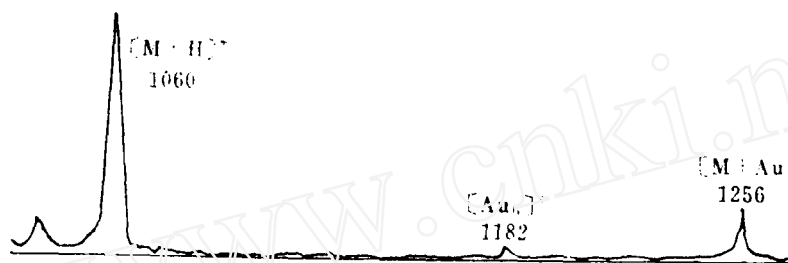


图 6

1982年, Benninghoven装置了一个高分辨的飞行时间二次离子质谱计, 上述缓激肽就是用此仪器进行测定的。该仪器的质量分离脉冲离子源的脉冲宽度为10毫微秒, 多聚焦TOF分析器的分辨率为500—1000。1984年又进行改进, 初次脉冲宽度达2—3毫微秒, 质量分辨率达6000, 大多数样品的最佳样品量约为1微微摩尔, 已用于多种化合物的结构研究如生物高分子(质量范围达3000)多肽、寡核苷酸和寡糖; 合成聚合物(聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺); 药物等^[25]。

逆向衍生化技术也能大大地提高分子SIMS的灵敏度。所谓逆向衍生化是它与常规的衍生化的反应方向相反, 后者将不挥发的样品经衍生化反应变为挥发样品, 前者则将挥发的样品与各种卤代烷反应生成不挥发的季铵盐之类的样品以提高溅射产率^[26]。例如用衍生化和分子SIMS技术分析人尿中的药物可卡因、苯异丙胺和鸦片制剂那可丁。这些尿中含胺基的药物用碘甲烷进行衍生化生成季铵盐, 无需浓缩尿或净化尿样品直接取数微升已衍生化的尿置于银箔上进行SIMS分析, 可测得准分子离子峰, 有的还可以观察到碎片离子。另外, 1-氯-4-三乙胺基-2-丁烯能直接与尿中的酚性羟基和胺基化合物反应。用它与尿中酚性类甾体化合物进行衍生化反应, 检测极限可低于1毫微克^[27]。

在定量分析上的应用必须有内标物, 因为不同物质具有不同的溅射产率。用同位素标志的内标物可以得到更为满意的结果。例如用氘化内标测定体外DNA甲基化反应中聚胞嘧啶核苷酸的甲基化程度, 根据甲基化的聚胞嘧啶核苷酸经酶降解应生成3-甲基胞嘧啶(m/z 126)的事实, 故用定量的3-氘甲基胞嘧啶(m/z 129)为内标, 未经甲基化的胞嘧啶在正离子SIMS中为质子化分子离子 m/z 112。从酶降解产物的正离子SIMS谱图中三个离子峰 m/z 112、126和129的相对丰度便可计算出体外DNA甲基化反应中聚胞嘧啶核苷酸的甲基化程度^[28]。

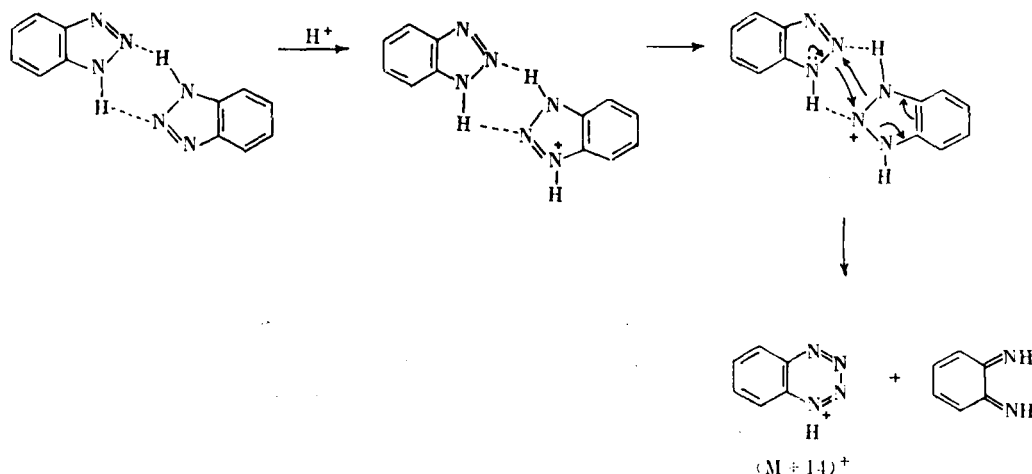
(3) 色谱斑点鉴定。分子SIMS技术特别适于鉴定纸色层、薄板色层和电泳上各个斑点的物质。因为这些斑点都有固体支持物如纸和硅胶。例如纸色层上的胆碱和乙酰胆碱的斑

点,可以直接在纸上测定,也可以刮下斑点上的样品放在金属箔上测定,所得的分子SIMS图谱是一样的。但由于从支持物(纸色层的纸)所产生的本底信号较大,而且样品吸附在纤维素层或硅胶表面,只有暴露在斑点表面的样品才直接受初次离子轰击,所以直接在纸上测定的样品量较大,例如薄板色层的检出极限为10微克,比刮下样品放在金属箔上测定所需样品量要大三个数量级^[29]。

(4) 表面分析。SIMS于1962年为R.E.Honig首创,是一种表面分析技术。分子SIMS是从它发展而来,故也是一种表面分析技术。例如用于研究表面与底物之间键的强度,表面污染分析以及催化剂的表面化学等。

近来分子表面特性的研究颇受重视。利用分子SIMS技术,用离子束诱导表面的固相化学反应是研究分子表面特性的有效方法。在低初次离子流(小于 10^{-9} 安厘米 $^{-2}$)下可避免表面的“束损伤”。在这样条件下得到的分子SIMS,能反映存在于界面的分子结构以及由于界面区域上发生的离子分子反应和游离真空区域中发生的单分子离解反应所引起的结构变化。噻吩/银系统的实验就是离子束诱导表面化学的一个例子,噻吩吸附在多晶银表面上,在低离子流轰击下,分子SIMS谱图中可观察到意想不到的离子,一个是银分子离子发生氢化反应所生成的还原产物 $(Ag + M + 4H)^+$,另一个是该离子进一步发生氢解反应(失 CH_2)所生成的 $(Ag + M + 4H - n(CH_2))^+$ (其中M为噻吩分子, n为0, 1, 2, 3),没有看到 $(Ag + M)^+$ 离子。高丰度的 $(Ag_2HS)^+$ 离子说明氢的来源是噻吩本身的分解,这些固相表面化学反应,揭示了表面上发生碳碳键的断裂,为反应机理研究提供信息^[30]。

最近Cooks做了一个很有趣的实验。用4.3KeV氦离子流轰击银或铜表面的苯并三唑,在分子SIMS谱中又发现一个出乎意料的离子峰 $(M + 14)^+$,可能是表面反应中通过氮炔(nitryne)转移而产生。用2- ^{15}N -苯并三唑所得到的分子SIMS谱与未标志的苯并三唑一致,唯一差别是标志样品得到 $(M + 15)^+$ 离子而不是 $(M + 14)^+$ 证实了氮炔转移的假设。Cooks提出如下的机理:



表面反应中生成的氮炔被第二个苯并三唑所捕获。同样苯并咪唑的分子SIMS谱显示出 $(M + 13)^+$ 离子,即在表面反应中生成碳炔(Carbyne, HC^-)^[31]。氮烯(nitrene)和碳烯(Carbene)为活泼反应中间体,很容易用捕获剂捕捉,而氮炔和碳炔则是更为活泼中间体,缺乏合适的捕获剂,迄今对它们了解较少。

五、发 展 方 向

分子SIMS的发展方向有如下三个方面:

(1) 功能最优化的技术开发。分子SIMS既是一种适于低挥发度化合物解吸的“软”电离技术,也是一种适于研究表面特性的表面分析技术。最近人们着眼于这两种功能的最优化。例如分子SIMS与飞行时间分析器联用,大大地提高质量范围和分辨率,使更适于分析复杂结构的生物分子。在1985年美国质谱年会的报告论文中,与这类联用仪有关的工作都是测定生物分子结构,如抗菌素^[32]、寡核苷酸和多肽^[33,34]。又如分子SIMS与串联质谱分析器联用,大大地提高了结构测定能力。这类联用仪能测定溅射过程所产生离子的母子关系,推断离子结构,鉴别结构异构体以及分析各类簇离子^[35]。另外装有可切换的初次离子源的SIMS仪器适用于纸色层、薄板色层和电化学分析^[36]。在实现功能最优化探索中,改良初次离子源也受人们所重视。例如改变初次离子流入射的方位角,测定二次离子的角分布以寻找最佳的溅射收率^[37];改变初次离子性质以增强二次离子丰度^[38];改变初次离子流强度,在高离子流强度条件下的“束损伤”可能发生某些特殊过程。

(2) 基础理论研究。分子SIMS问世迄今已十年,但是溅射过程的机理还未彻底清楚,解吸过程的基本性质是个持续争论的课题。例如有机分子的键断裂是在初次离子轰击时直接发生还是带能量的分子离子在边缘区域上发生。乙酸乙酯/铜系统的键断裂反应是发生在边缘区域上,它与低能量分子离子的单分子离解反应不同,后者是发生在真空区域而强化化学吸附的乙酸银/碳系统键断裂反应发生在表面区域。基质效应是另一个感兴趣的课题,有许多问题尚未搞清。例如固体基质 NH_4Cl 的作用是增强总离子产率及降低碎片化程度,可说是 NH_4Cl 起着“软化”离子化条件的作用。与它相反, MgCl_2 能抑制游离气相离子的产生及增进碎片化反应,起着“硬化”离子化条件的作用。然而对N-苯甲酰氧基吡啶季铵盐/银系统来说, MgCl_2 的作用却十分复杂:在 MgCl_2 存在下可在分子SIMS谱图中观察到分子离子峰和苯甲酰阳离子基峰,但若混合两倍过量的 MgCl_2 则大大地降低碎片化程度,这事实说明该基质存在着多种效应。通过基质化学效应的研究可以了解SIMS机理,因而激励着人们去探索基质的特性。另外,研究分子SIMS机理与其他解吸电离机理的异同也是一个有意义的课题。例如在各种解吸电离过程中,金属阳离子化反应在分子SIMS中最为突出和最为普遍。在SIMS中有机化合物起阳离子化反应的金属种类从碱金属至过渡金属,包括某些主族金属^[39],对于研究气相有机金属离子化学和络合离子化学提供了一个有效手段。

(3) 应用研究。应用于生物分子的结构研究,特别是存在于体液、血液和尿中的被测化合物或混合物的测定方法的研究,包括逆向衍生化试剂的寻找。目前常用的逆向衍生化试剂是卤代烷(对胺基进行彻底甲基化反应生成季铵盐),1-氯-4-三乙胺基-2-丁烯(在碱性甲醇水溶液($\text{pH}=10$)中与酚性羟基和胺基进行反应生成胺基烯基醚化合物)以及 Girard's P试剂(N-(N-吡啶基)乙酰肼,与醛或酮生成酰肼的吡啶铵盐)^[40]等。

另一应用领域是表面分析。除了催化剂表面化学和固体表面反应的分析外,还可采用离子束改性或合成新物质同时用分子SIMS分析生成的物质。将原料置于第一金属或石墨表面,受3KeV的氦离子轰击诱导反应,生成新物质溅射至第二表面并收集在该表面上,最后转移至SIMS进行分析^[41]。

参 考 文 献

1. K. Blau and G. King, Ed., "Handbook of Derivatives for Chromatography," Heyden, Bellmawr, N. J. (1977)
2. 傅道韞, 质谱学杂志, (3), 55(1984); (4), 49(1984); (1), 47(1985); (2), 49(1985)
3. G. D. Daves, Acct. Chem. Res., 359(1979)
4. M. A. Baldwin, Org. Mass Spect., 7, 1353(1973)
5. A. Benninghoven, Appl. Phys., 11, 35(1976)
6. A. Benninghoven, Org. Mass Spect., 12, 595(1977)
7. R. G. Cooks, Anal. Chem., 52, 557A(1980)
8. R. G. Cooks, Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 53, 111(1983)
9. R. G. Cooks, J. Amer. Chem. Soc., 101, 501(1979)
10. H. Grade, et al, J. Amer. Chem. Soc., 100, 5615(1968)
11. J. N. Coles, Surf. Sci., 79, 549(1975)
12. K. L. Busch, et al, Anal. Chem., 55, 1157(1983)
13. B. H. Hsu, et al, Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 51, 225(1983)
14. A. Benninghoven, Anal. Chem., 50, 1180(1978)
15. K. L. Busch, et al, J. Amer. Chem. Soc., 104, 1507(1982)
16. P. J. Todd, Anal. Chem., 56, 2251(1984)
17. R. G. Cooks, J. Amer. Chem. Soc., 99, 7725(1977)
18. S. E. Unger, et al, Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 39, 231(1981)
19. H. Kanbara, 质谱分析(日) 32, 485R(1984)
20. K. Harada, J. Antibiotics, 35, 102(1982)
21. K. Morimoto, J. Antibiotics, 35, 378(1982)
22. H. Kambara, Org. Mass Spect., 20, 18(1985)
23. A. Vincze, et al, Anal. Chim. Acta., 136, 143(1982)
24. A. Benninghoven, Org. Mass Spect., 19, 346(1984)
25. A. Benninghoven, 33rd Annual Conf. on MS and Allied Topics 565(1985)
26. K. L. Busch, J. Amer. Chem. Soc., 104, 1507(1984)
27. D. A. Kidwell, 33rd Annual Conf. on MS and Allied Topics 569(1985)
28. R. G. Cooks, J. Org. Chem., 46, 4770(1981)
29. S. E. Unger, Anal. Chem., 53, 976(1981)
30. R. G. Cooks, Surf. Sci., 116, L211(1982)
31. B-H Hsu and R. G. Cooks, Anal. Chem., 57, 2925(1985)
32. J. B. Westmore, 33rd Annual Conf. on MS and Allied Topics 458(1985)
33. E. Niehuis, ibid, 537(1985)
34. E. Niehuis, ibid, 565(1985)
35. G. L. Glish, et al, Int. J. Mass Spect. Ion Proc., 56, 177(1984)
36. K. L. Busch, 33rd Annual Conf. on MS and Allied Topics 388(1985)
37. R. A. Gibbs, et al, Rev. Sci. Instrum., 52, 1148(1981)
38. P. T. Murray, et al, J. Amer. Chem. Soc., 103, 1007(1981)
39. R. G. Cooks, Anal. Chem., 52, 353(1980)
40. G. C. DiDonato and K. L. Busch, Biomed. Mass Spectro., 12, 364(1985)
41. Lapack, et al, Int. J. MS Ion Phys., 53, 323(1983)

Progress In Molecular Secondary Ion Mass Spectrometry

Lin Zisen

(Testing Centre, Fudan University)

Abstract

A review summarized progress in molecular secondary ion mass spectrometry (molecular SIMS) with emphasis on the mechanism of the sputtering processes, matrix effects in mechanistic studies, fragmentations, applications and the areas of interest in which activity is expected to increase in the future.

简 讯

Finnigan-MAT磁质谱计用户协作组 召开数据系统第五版软件讨论会

有机质谱专业委员会磁质谱计用户协作组于1986年10月8日至17日在无锡地矿部石油地质中心实验室召开Finnigan-MAT磁质谱计数据系统第五版软件讨论会。10个单位17名代表出席会议。Finnigan公司委派U. Rapp博士前来指导。

会议第一阶段由U. Rapp博士就高分辨磁扫描方式质谱(HRMS)数据的采集与处理、高分辨多离子选择方式(HRMIS)数据的采集进行了专门讲授,利用石油中心实验室的仪器作了示范实验,并解答了代表提出的有关质谱分析的一些问题(如各种实验方式的ACQ)。第二阶段进行应用讨论。石油中心实验室周锦南同志和周荣洁同志分别报告了“一个改进了的质谱数据系统—SSX第五版软件研讨”和“低分辨MIS的分析与参数设定方法”。与会代表亲自上机对SSX第五版的各个应用程序进行了操作实习,研究探讨和经验交流。Finnigan公司北京服务中心的王志斌工程师也作了实验和维修指导。

此次会议受到与会代表的赞赏,并建议以后每年由各用户单位轮流举办1~2次以便更多地开展专题讨论和交流。

(周荣洁)