

# 苯并[e]芘和荧蒹分子的 激光解吸电离质谱的研究\*

李海洋\*\* 马晨生 白吉玲

(中国科学院大连化学物理研究所 分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

王雪峰 秦启宗

(复旦大学激光化学实验室 上海 200433)

**[摘要]**用激光-飞行时间质谱研究了苯并[e]芘和荧蒹分子在 337nm 激光照射下的激光解吸和电离质谱。实验结果表明,选用较大的激光光斑(35 $\mu$ m $\times$ 165 $\mu$ m),激光的光强(2~10) $\times 10^6$ W/cm<sup>2</sup>,可以得到高强度的母体正负离子而无碎片离子,这个条件十分有利于多组份混合物的分析。讨论了激光解吸电离过程中,质谱母离子/非母离子强度与激光强度、激光在固体表面形成斑点大小,以及电离势和电子亲和势的关系。

**关键词:**激光解吸 激光电离 飞行时间质谱 多环芳烃

## 1 引言

苯并[e]芘(benzo[e]pyrene)和荧蒹(fluoranthene)都属于多环芳烃(PAHs)化合物,苯并芘是大气环境污染中最危险的致癌物之一,荧蒹是由 PAHs 化合物不完全燃烧生成 C<sub>60</sub>和 C<sub>70</sub>过程中的主要中间体之一<sup>[1]</sup>,因此寻找这类化合物的快速、灵敏的检测方法有十分重要的意义。激光解吸电离质谱是近年来发展的分析热不稳定分子的新手段,具有分析速度快、样品不用预处理、灵敏度高(如检测限可达 10<sup>-15</sup>mol)等优点,在分析生物分子和 PAHs 分子中逐渐受到重视<sup>[2-4]</sup>。我们用 337nm 的紫外激光和飞行时间质谱研究了苯并芘和荧蒹分子的激光解吸电离过程,探索了激光解吸电离方法得到母离子占主体质谱的条件。

## 2 实验装置和方法

实验是用美国 Linear Scientific Inc. 公司生产的激光-飞行时间质谱仪进行的。氮分

1996-06-03 收

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 通讯联系人

子激光器产生 337nm 的激光,然后用 57.5mm 的透镜聚焦后在样品表面形成一个  $35\mu\text{m} \times 165\mu\text{m}$  的椭圆光斑,激光和样品表面呈  $22^\circ$  角。激光能量在  $1.5 \sim 10\mu\text{J}$  范围内可调,激光能量的波动在  $5\% \sim 10\%$  之间。飞行时间质谱仪的加速部分由 3 个电极构成,即排斥极、加速极和接地极,其中排斥极和加速极相距 8mm,加速极和接地极相距 4mm。排斥极加  $+30\text{kV}$  或  $-30\text{kV}$  的电压,将激光解吸电离形成的正负离子加速进入 1m 长的飞行区,用微通导板(MCP)接收离子。用 100MHz 的数字化示波器对 MCP 输出的信号进行累加,送入计算机给出质谱。

苯并[e]芘、茈萸是 Aldrich 公司的产品,使用前未经进一步纯化。样品分别溶于分析纯的甲醇溶液中,配成浓度为  $0.2\text{mg/mL}$  的溶液。样品探头上镀金(兼作飞行时间质谱的排斥极),实验中取  $1\mu\text{L}$  溶液滴在样品探头上,然后在室温下抽空干燥。实验中要保证每次样品的表面均匀和平整,质谱仪的真空度优于  $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,每个条件下的质谱都进行 30 次以上的平均,以保证实验结果的可靠性。

我们测量了  $1 \sim 10\mu\text{J}$  之间不同光强下苯并[e]芘、茈萸分子及与它们等比例混合物的正负离子质谱,图 1~4 是实验结果。正离子质谱是通过样品溶液或探头残留下的痕量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等峰作为质量标准来标定,负离子质谱用  $\text{C}_2^-$ 、 $\text{CN}_2^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Au}^-$  等离子峰标定。

### 3 实验结果

#### 3.1 正离子质谱

图 1 是几个典型激光能量下苯并[e]芘和茈萸的正离子质谱。可以看出,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}^+$  ( $m/z = 252$ ) 母体离子出现的阈值光强为  $1.4\mu\text{J}$ 。超过阈值光强后,母体离子的强度随激光能量的  $3.7 \pm 0.2$  次方幂快速增大,这区间基本上没有碎片离子。激光能量超过  $6\mu\text{J}$ ,母体  $\text{M}^+$  强度信号达到饱和,母离子峰显著加宽,并开始出现一些小的碎片和  $m/z > 252$  的离子峰。对茈萸分子来说,激光能量超过  $1.7\mu\text{J}$ ,开始出现母离子  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$  ( $m/z = 202$ ),此后母离子的强度随激光能量快速增大。与苯并[e]芘相似,随着光强的增加,出现一些碎片离

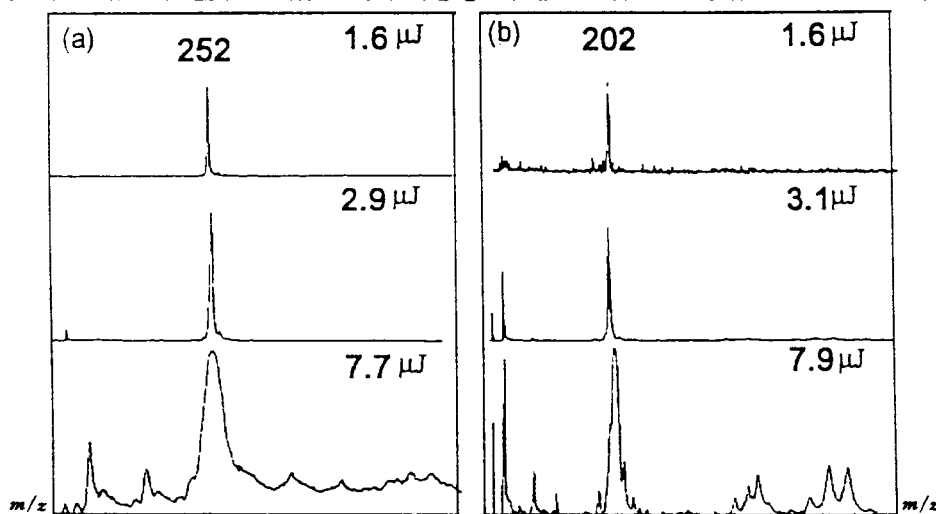


图 1 不同激光能量下激光解吸电离正离子质谱图

(a) 苯并[e]芘 (b) 萸

子如  $m/z=84, 118, 180, 195$ , 以及  $m/z>202$  的较强的离子峰如  $m/z=382, 403, 416, 494, 526, 550$  等, 这些离子也基本上随激光的能量增加而增强。

### 3.3 负离子质谱

图 2 是几个典型激光能量下苯并[e]芘和芘的负离子质谱。苯并[e]芘的母体  $M^-$  出现的阈值为  $1.8\mu\text{J}$ , 与正离子质谱相比, 苯并[e]芘负离子质谱中出现强度较大的碎片离子峰如  $m/z=80, 97(\text{C}_8\text{H}^-)$ 。图 2(b) 表明某些激光能量下, 碎片峰强度比母离子高。芘的  $M^-$  出现的阈值是  $1.65\mu\text{J}$ , 增加激光的能量,  $M^-$  离子强度快速增加, 激光能量超过  $7\mu\text{J}$  后有  $m/z>202$  的离子出现, 表明有离子-分子反应发生。芘的负离子质谱中出现与苯并[e]芘相同的碎片如  $m/z=80, 97$ , 但其强度基本上不随光强变化。

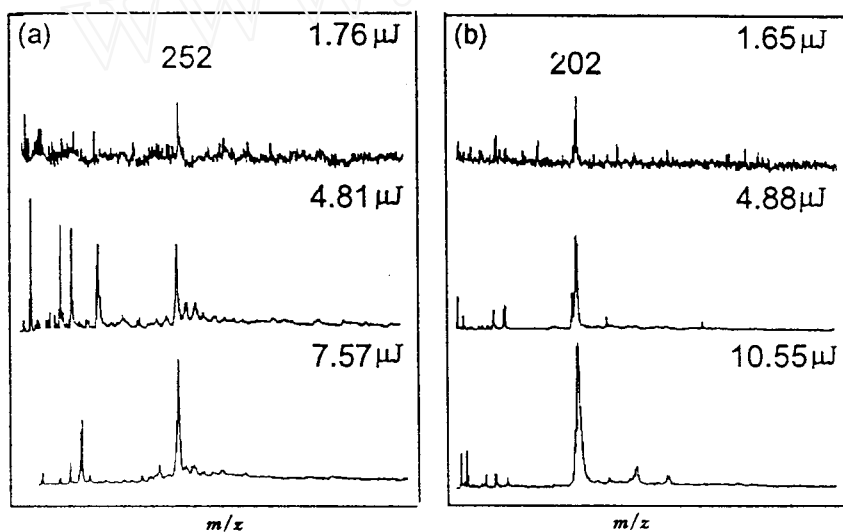


图 2 不同激光能量下负离子质谱图 (a) 苯并[e]芘 (b) 芘

### 3.3 混合物的正负离子质谱

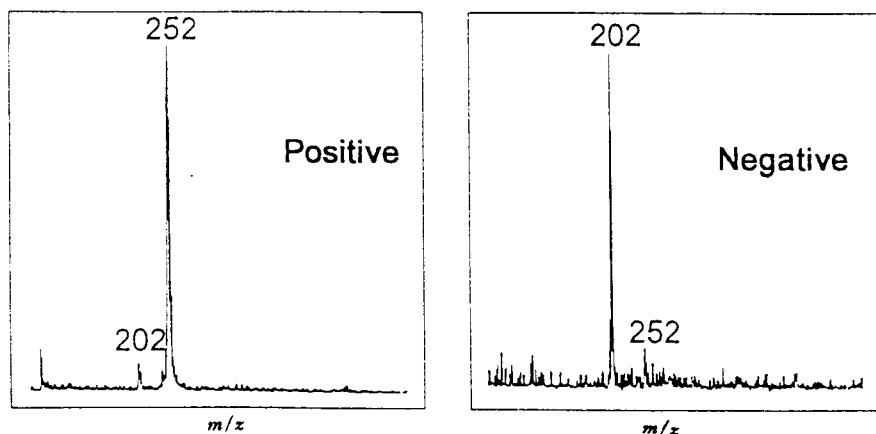


图 3 苯并[e]芘和芘等比例混合物的正负离子质谱图

图3是不同激光能量下苯并[e]芘和荧蒹混合物的正负离子质谱,可以看出同样的激光能量下,正离子质谱中苯并[e]芘离子的强度大于荧蒹,而负离子质谱中荧蒹离子强度远大于苯并[e]芘。

## 4 分析和讨论

### 4.1 激光能量对正离子质谱中母离子/非母离子强度比的影响

图1表明在激光解吸电离中,增加激光的能量,离子的总强度急剧增加,但母体离子的出现有一个最佳的能量范围,一般在离子出现阈值的2~4倍为好。在我们的实验条件下,这个范围是 $(2\sim 10)\times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ (能量 $0.5\sim 4.5\mu\text{J}/\text{pulse}$ ),超过此能量正离子中有很多的碎片产生,负离子质谱中有很多大质量数的离子。强激光场下,母离子可以进一步吸收激光,然后解离产生碎片离子。激光照射固体表面后,在照射区附近形成一个高密度的气体团,产生的母离子可进一步与气体分子碰撞,产生更稳定的小碎片离子或大质量数离子。由于母体离子的解离产生的小离子碎片和离子-分子反应产生的大质量数的离子与光强的更高方次幂成正比,光强超过一定强度后,后两个过程的速率随光强增加更快<sup>[5]</sup>,使得以母体离子为主的质谱有一个最佳的光强范围。

### 4.2 激光光斑的大小对正离子质谱中母离子/非母离子强度比的影响

Vaeck<sup>[3]</sup>和Balasanmugam<sup>[4]</sup>等分别用波长为266nm的激光在LAMMA-500和LAMMA-1000质谱仪上,研究了包含苯并[e]芘和荧蒹的一系列PAHs的激光解吸和电离过程,在他们给出的质谱中,碎片离子峰的强度一般比母体离子强,有的基本上看不到母体离子峰。而我们的实验条件下,可以通过调节激光的能量,控制母体离子的强度在两个数量级范围变化,得到以母体离子为主的正负离子质谱。两个实验结果不同的主要原因是激光照射的样品表面的面积不同,我们的实验中激光在样品表面上形成一个 $35\mu\text{m}\times 165\mu\text{m}$ 光斑,而LAMMA质谱的光斑只有 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ,两者相差约200倍。因为质谱中离子的信号大小与电离效率和被电离分子的总数成正比,因此产生同样多的离子,LAMMA质谱中需要的电离效率要比我们的实验高两个数量级,所需要的激光光强也要高很多,如我们观察到离子的阈值光强为 $2\times 10^6\text{W}/\text{cm}^2$ ,而他们的实验中需要 $5\times 10^7\text{W}/\text{cm}^2$ ,得到比较强的离子需要光强 $(5\sim 10)\times 10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 。我们的计算表明<sup>[5]</sup>,在如此高的光强下,母离子吸收光子得到的平均能量可高达20eV以上,远超过一般离子解离能,因此质谱不可避免地出现大量的碎片。

### 4.3 母体离子强度与分子性质关系

一个337nm的光子的能量为3.7eV,苯并[e]芘和荧蒹的电离势分别是7.12、7.85eV,337nm的激光电离苯并[e]芘需要吸收2个光子,电离荧蒹需要吸收3个光子。苯并[e]芘和荧蒹的紫外光谱表明它们在337nm均有中等强度的吸收,这两个分子的电离主要是分步单光子激发电离,即1+1,1+1+1电离。分子吸收激光单脉冲激发的效率= $I\sigma_1\tau$ ,I是光强( $\text{photon}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ ), $\sigma_1$ 是单光子吸收截面,一般 $\sigma_1$ 约 $10^{-17}\text{cm}^2$ , $\tau$ 是激光的脉宽。激光能量在2~4 $\mu\text{J}$ 时,单光子激发效率只有 $(5\sim 10)\times 10^{-3}$ 。由于荧蒹电离比苯并[e]芘多1个光子,因此在图3(a)混合物正离子质谱中,荧蒹母离子强度比苯并[e]芘低约2个量级。

激光解吸电离过程中负离子一般是通过中性分子捕获电子产生或通过离子-分子反应产生的<sup>[6]</sup>,这决定了负离子产生的阈值一般要比正离子高。茈萸分子中有一个五元环,它的电子亲和势(EA)为 0.64eV,而苯并[e]芘分子中全部为六元环,其电子亲和势只有 0.35eV<sup>[7]</sup>。一个分子的电子亲和势的大小反映了它的负离子的稳定性,负离子茈萸比苯并[e]芘稳定,在混合物质谱中负离子茈萸要比苯并[e]芘强。

图 3 的结果说明由于分子结构和性能差异,正离子或负离子质谱只能测定混合样品中的部分组份。因此同时得到正负离子质谱并比较它们的差异,才有可能得到混合样品的各种组份的信息。

## 5 结论

激光解吸电离实验中,激光的能量和激光在样品表面的斑点大小是影响质谱中母离子/非母离子强度比的重要因素,使用低的光强,选用较长的聚焦透镜,在表面形成较大的斑点,激光照射样品的面积较大,有利于提高母离子的强度,这样可以在多组份混合物分析中,方便地确定待测物质的种类及其分子量,进而可根据分子量和碎裂方式等信息确定是何种分子。进行多组份混合物分析时,比较正离子和负离子的质谱,不仅有助于得到更优化的分析条件,而且可更多地提供样品组份和含量的信息。

## 参 考 文 献

- 1 Pope C J, Marr J A, Howard J B. Chemistry of Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Formation in Flames. *J Phys Chem*, 1993; 97: 11001
- 2 Levis R J. Laser Desorption and Ejection of Biomolecules From the Condensed Phase into the Gas Phase. *Ann Rev Phys Chem*, 1994; 45: 483
- 3 Vaeck L V, Claereboudt J, Waele J D *et al.* Approach for Structural Interpretation of Laser Microprobe Mass Spectra of Organic Compounds. *Anal Chem*, 1985; 57: 2944
- 4 Balasanmugam K, Viswanadham S K, Hercules D M. *Anal Chem*, 1986; 58: 1102
- 5 李海洋, 白吉玲. 多光子电离伴随的碎片化过程的速率方程分析. *物理化学学报*, 1995; 11: 1107
- 6 Ehring H, Karas M, Hillenkamp. Role of Photoionization and Photochemistry in Ionization Processes of Organic Molecules and Relevance for Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *Org Mass Spectrom*, 1992; 27: 472
- 7 Buchanan M V, Olerich G. Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Electron Capture Negative Chemical Ionization. *Org Mass Spectrom*, 1984; 19: 486

## UV Laser Desorption Ionization Mass Spectrometric Study of Benzo[e]pyrene and Fluoranthene Molecules

Li Haiyang\*, Ma Chensheng, Bai Jiling

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Wang Xuefeng, Qin Qizong

(Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 1996-06-03

### Abstract

Laser desorption and ionization positive and negative ion mass spectra of benzo[e]pyrene and fluoranthene molecules are investigated by 337 nm N<sub>2</sub> laser and time of flight mass spectrometer. Parent ion dominated mass spectra are obtained under laser intensity  $(2\sim 10)\times 10^6\text{W/cm}^2$  when a larger laser spot ( $35\mu\text{m}\times 165\mu\text{m}$ ) is formed on the surface of solid sample. This condition is suitable for mixture analysis by laser desorption and ionization method. The relations of the intensity of parent ions on laser energy, size of laser spot on solid surface, ionization potential (IP) and electronic affinity (EA) are discussed.

**Key Words:** laser ionization, laser desorption mass spectrometry, PAHs

\* To whom the correspondence should be addressed.