

中和再电离质谱法

袁希召

(武汉大学分析测试中心)

[摘要]中和再电离质谱法由于在气相能合成一些凝缩相中不稳定的小分子而受到注目。本文简介中和再电离质谱法的原理和迄今在产生和鉴定一些亚稳小分子及自由基方面取得的成就。

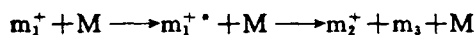
关键词 中和再电离 质谱

质谱法将样品电离,从提供的分子离子和碎片离子鉴定化合物的结构,已经是化学家常用的分析手段之一。加上离子间亲缘关系数据,可以得出样品分子电离后的碎裂途径,供合成化学家在选择合成路线时参考^[1];也可以利用官能团之间的反应将样品和试剂在离子源内实现合成^[2,3]。质谱仪器自身级联技术,是将离子源和第一分析器用作束流发生器^[4],加上碰撞技术,使预选的离子束与中性靶分子碰撞后,产生一些溶液中不存在或其他方法难以产生的中性化合物,然后再电离鉴定,这就是所谓中和再电离质谱法(Neutralization-Reionization Mass Spectrometry, 简称 NRMS)此外,离子单分子(亚稳或碰撞诱导)碎裂的中性产物,它的电离谱称为碰撞诱导分解电离(Collision Induced Dissociative Ionization, 简称 CIDI)谱,一般也包括在 NRMS 谱之内。目前都已取得一些富有吸引的成果。本文仅作一些简介^[5,6,9,10]。

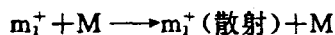
一、原 理

质谱法的工作对象是气相离子。将离子中和就实现合成。中和可以是阳离子还原,也可以是将阴离子氧化,目前较多的是前者,是在质谱仪器内通过阳离子与靶气体碰撞实现的。譬如几千电子伏特能量的单电荷正离子 m_1^+ 与中性靶 M 碰撞会发生如下几种反应^[7]:

(1) 碰撞活化分解

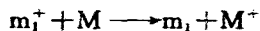


(2) 散射



(3) 电荷交换

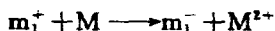
1990年3月19日收



(4) 电荷剥离



(5) 电荷翻转



它们是相互竞争的,其中主要是反应(1)、(2)和(3),而(2)又是一种损失。实现离子中和,就应该选择适当的实验条件最有利于反应(3)进行,即由离子 m_1^+ 产生尽可能多的中性物 m_1 。靶气体的选择是一个重要因素,氦的电离能高(24.6eV),质量低,宜于作碰撞活化分解反应的靶气体;金属的电离能低,它的蒸气作为靶有利于电荷交换反应。不同靶气体与 10KeV 丙酮分子离子进行电荷交换反应和碰撞活化分解反应的效率比分别是^[8]:

	He	O ₂	Xe	CH ₃ COCH ₃	H ₂	Zn	Na
电荷交换反应/碰撞活化分解反应	0.1	1.0	3.8	2.9	7.3	5.9	3.2

用金属蒸气作为电荷交换反应的靶气体,需要复杂的冷却系统^[9]。不少作者选用 Xe,还因为它为惰性气体,不至于与离子束发生化学反应。离子中和后的中性产物是高速的。

再电离的目的是鉴定电荷交换后的中性物,也是通过碰撞实现的。高速中性的丙酮分子与 9 种靶气体(O₂、NO、Cl₂、NO₂、N₂、He、CH₄、SF₆、Xe 等)碰撞,以用 O₂ 的再电离效率最高^[10],然而产生的碎片离子较少,被称为软再电离剂;氦被称为硬再电离剂,除了给出高速中性物的分子离子外,还可能给出碎片离子,提供较多的结构信息。

中和与再电离是在不同的碰撞室实现的。为了使高速中性物中不致混有残存的未进行电荷交换反应的离子,在它们的飞行途径中装一偏转电极,加正电压使离子偏离原有轨道,只让高速中性物继续前进。这样构成的部件称为中间带偏转电极的双碰撞室,一般装在逆置型质谱计的第二无场区,图 1 为其示意图。

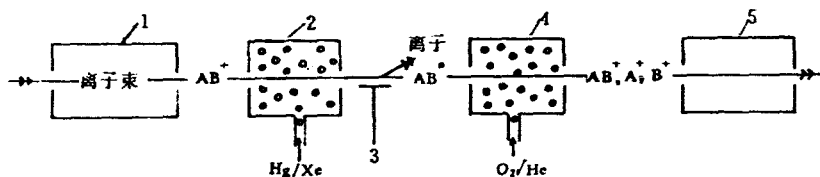


图 1 中和再电离质谱(NRMS)仪器示意图

1—质量选择器 2—第一碰撞室 3—偏转电极 4—第二碰撞室 5—质量分析器

串联质谱计的第一分析器用作质量选择,即只让离子源出来的离子中某质量数的离子束 AB^+ 通过该分析器,在第一碰撞室与热运动的靶分子碰撞中和,然后经偏转电极摒弃所有剩余的离子,只让高速中性物 AB^- 进入第二碰撞室与再电离剂碰撞再电离,再产生的离子被串联质谱计的第二分析器进行质量分析,记录到的谱即 NRMS 谱。如果第一碰撞室不充靶气体,第一分析器选择的某质量数离子,在到达偏转电极前的单分子分解的中性产物在第二碰撞室电离,经第二分析器质量分析,所得的谱即 CIDI 谱。两种谱的信

号强度比正常质谱低 3~5 数量级。

二、应 用

用不同的电离方式在离子源内产生的分子离子或准分子离子分别是奇电子离子或偶电子离子,服从不同的裂解规律:奇电子离子碎裂可以产生奇电子离子和偶电子离子;偶电子离子碎裂有利于产生新的偶电子离子。质谱计第一分析器的妙处在于它能从离子源中产生的混合离子束中质量预选出感兴趣的离子束,简便、快速、很少化学噪音干扰。奇电子离子中和为化合物,偶电子离子中和为自由基,只要它们的寿命足以维持到再电离,就可以被最后的检测器检测到。

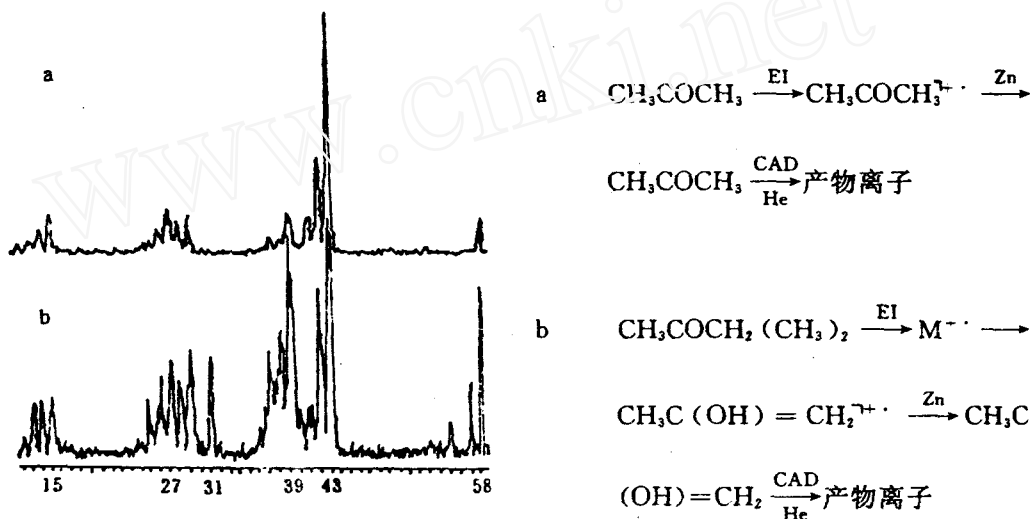
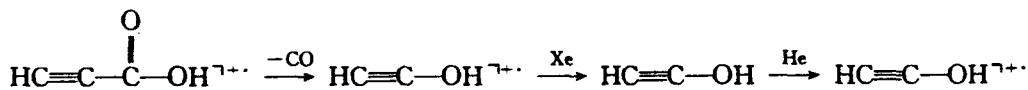


图2 中和再电离质谱(NRMS), a 丙酮 b 烯醇

丙酮和它的烯醇异构体互变异物,常温时主要是丙酮。甲基酮^[5,11]在离子源中产生的 McLafferty 重排离子经锌蒸气还原,再用氦再电离,所得的 NRMS 谱与丙酮分子离子的 NRMS 谱比较(图2),两者显示有意义的差别:图2b中 m/z 31 峰是醇类的特征峰,表明甲基酮的 McLafferty 重排离子是烯醇离子而非丙酮离子,且两张图的 m/z 58 的相对强度还表明烯醇分子离子的稳定性大于丙酮分子离子的稳定性,尽管它们对应的中性物恰恰相反。

羟基或胺基取代乙炔可以由丙炔酸或丙炔酰胺在质谱仪器内产生,以羟基乙炔为例^[12,13]:



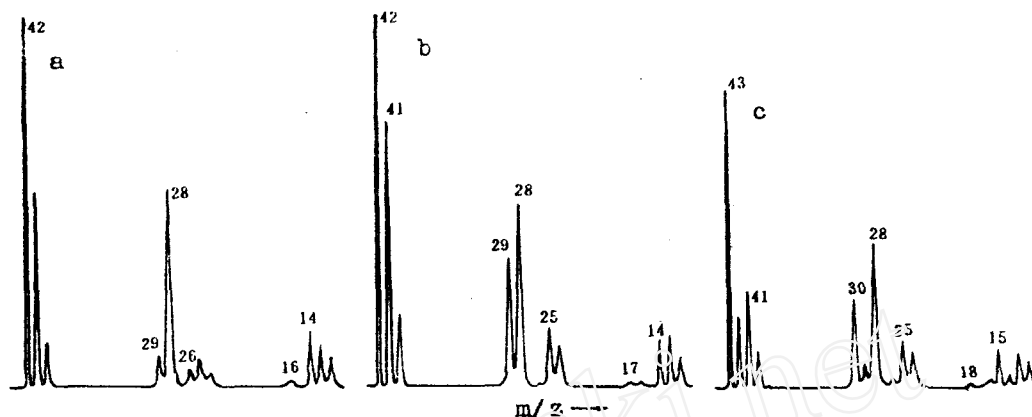
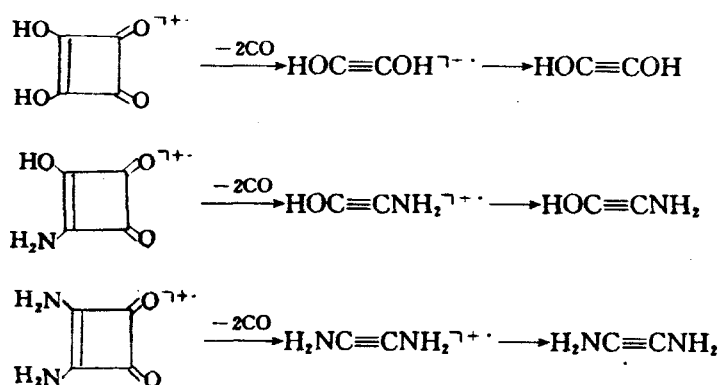


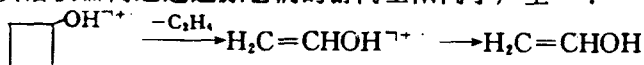
图 3 中和再电离质谱(NRMS) a) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}^-$ b) $\text{HC}\equiv\text{COH}^-$ c) $\text{HC}\equiv\text{COD}^-$

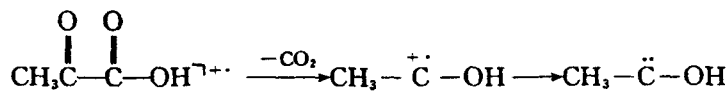
图 3 是它及其氘代物与烯酮异构体的 NRMS。其中一些峰具有结构上的鉴别价值。如图 3a 中 m/z 29 峰小; 失氧后的 m/z 26 峰清晰可辨; m/z 16 处(O)有峰而 m/z 17 处无峰, 是与烯酮的结构一致的。图 3b 中强的 m/z 29 峰(COH), 弱仍可辨认的 m/z 17 峰(OH), 这些峰在其氘代物的 NRMS 中(图 3c)质量位移(m/z 29 $\rightarrow$ m/z 30; m/z 17 $\rightarrow$ m/z 18), 证实了它的结构判断。这结果表明: 由于异构化能垒的原因, 在质谱时间标内($< 10^{-6}$ 秒), 羟基乙炔离子及其中和后产物并不异构成对应的烯酮。

羟基和/或胺基二取代乙炔可以从方酸(Squaric Acid)及其衍生物在质谱仪器内合成^[16]:

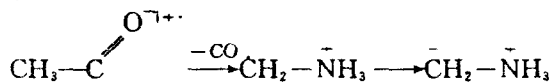
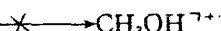
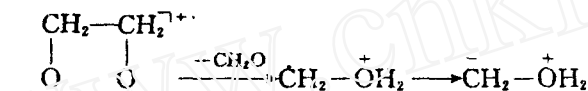
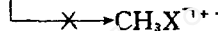
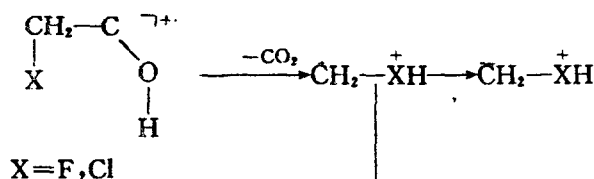


乙醛的两个异构体羟基乙烯和羟基甲基碳烯不能以纯的形式在溶液中存在, 然而, 可以方便的在质谱仪器内通过还原它们的游离基阳离子产生^[16]:





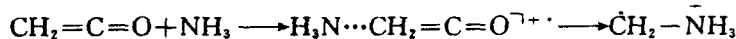
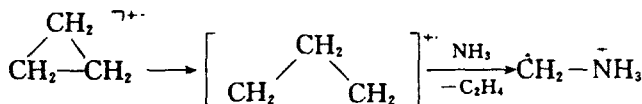
小分子叶立德 CH_2-XH^+ ($\text{X}=\text{NH}_2, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$) 很难用其它办法合成, 然而, NRMS 技术开辟了一条从离子合成中性叶立德分子的途径。原因在于这些离子容易从它们的前体离子的单分子碎裂产生, 且不易异构成常规结构^[14]。例如:



$\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ 离子还可以利用 1-羟基-2-氨基乙烷在离子源内产生



也可以通过离子-分子反应产生



NRMS 技术研究了离子 $[\text{HNCO}]^{\gamma+}$ 、 $[\text{HCNO}]^{\gamma+}$ 和 $[\text{CNOH}]^{\gamma+}$ 及其对应的中性物, 在微秒级时间框架内, 无论离子或其中性物并不异构或互变异构。表明由于高的异构化能垒防止了它们间相互转化, 是与从头算分子轨道理论计算结果一致的^[15]。

苯胺分子离子裂解时 27 质量单

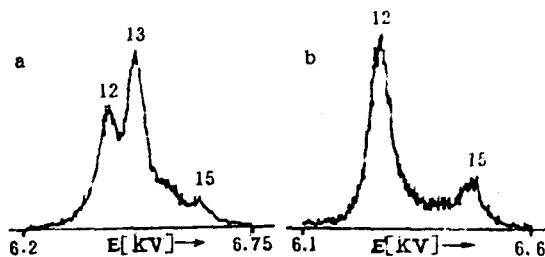
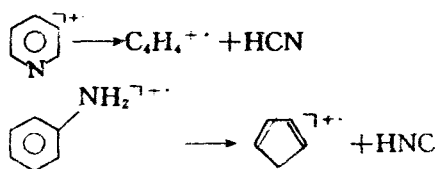


图 4 碰撞诱导分解电离谱(CIDI)

a) 吡啶分子离子产生的 HCN.

b) 苯胺分子离子产生的 HNC

位的中性丢失物一直被认为是氰氢酸,因为与它的异构体异氰氢酸相比,在热力学上它是更稳定的。图 4 为吡啶和苯胺分子离子的 27 质量单位中性丢失物的部分 CIDI 谱。前者为氰氢酸,后者为异氰氢酸^[16]。



离子单分子碎裂会产生丰富的中性自由基。NRMS 技术提供了研究自由基的途径。譬如乙酸乙烯酯的羰基 α 裂解,生成氧代烯丙基自由基,而不是热力学上更稳定的乙酰碳自由基,它们的 CIDI 谱(图 5)有明显的区别^[10]。

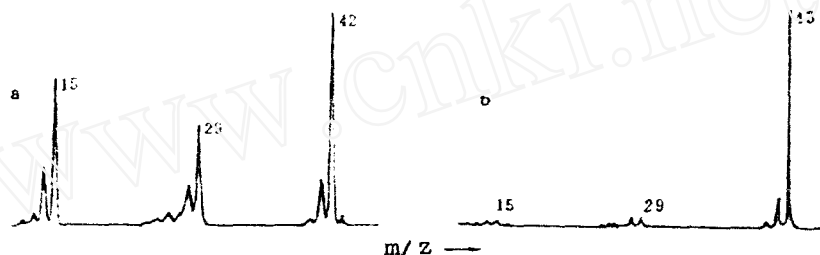
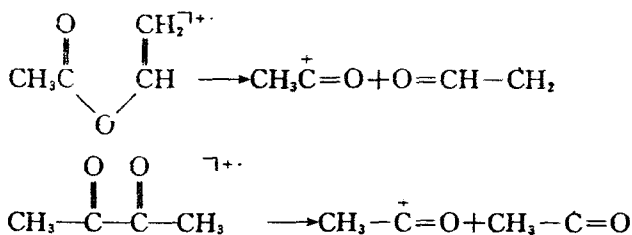


图 5 碰撞诱导分解电离谱 a) CH_2CHO b) CH_3CO

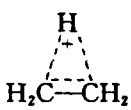


质谱软电离产生的质子化分子离子是偶电子离子,如 H_3^+ 、 CH_5^+ 、 NH_4^+ 、 H_3O^+ 等,它们能方便的还原为对应的自由基。这些自由基有超过八隅律的外层电子结构。

CH_5^+ 是质谱学工作者感兴趣的反应离子。由 CH_5^+ 经碰撞再电离生成 CH_3^+ 所需的最低能量必定等于它的电离能,而这能量又必定来自高速 CH_5^+ 的平动能,后者是与离开离子源的 CH_5^+ 的动能有联系的,与未经中和再电离的 CH_5^+ 比较,就有一部分能量损失,用已知电离势的 CH_4 (IE=12.6eV) 和 CH_3^+ (I.E=9.8eV) 校正静电场(第二分析器)的能量标,测得 CH_5^+ 的电离势为 $8.0 \pm 0.5\text{eV}$ ^[17]。

CH_3^+ 自由基的寿命必定等于或大于它从中和室飞至再电离室所需要的时间。根据双碰撞室间距离及由前体离子的平动能算出的速度数据, CH_3^+ 自由基的最小寿命为 $3.9 \times 10^{-7}\text{s}$ ^[17]。

目前,NRMS 技术多用于鉴别离子结构。与离子相比,中性物很少发生重排现象,因而离子被中和后其几何尺寸也被冻结。譬如乙基阳离子。一般认为有两种结构:经典的链

式结构 CH_3CH_2^+ 和桥式结构 , 垂直电荷交换中和后生成对应结构的中性自由基, 而桥式自由基又会自发分解成 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\cdot$ 。这样, 它的再电离谱中 m/z 29 离子的相对丰度相应降低。根据 m/z 29 的绝对丰度并假定两种结构离子与 Hg 蒸气碰撞中和效率相同, NRMS 谱的数据表明: 电子电离 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 产生的乙基阳离子, 约 1/3 具有经典链式结构, 约 2/3 具有桥式结构^[18]。

中和再电离质谱法是比较年青的方法。利用气相离子的多样性和中和技术, 在特殊的实验环境产生亚稳分子束或自由基束, 这本身就可能具有潜在的应用价值。NRMS 技术将可认识的物种拓宽到寿命微秒级以下, 如前面提及的氨基取代乙炔 ($\text{HC}\equiv\text{CNH}_2$) 被认为似星际分子 (likely interstellar molecule), 只在 NRMS 技术产生并鉴定了它以后, 才证明它的存在。

参 考 文 献

- [1] 龟谷哲治, 药学杂志, 101, 1 (1981)
- [2] Guanghui Wang et al., Anal. Chem., 57, 2283 (1985)
- [3] 袁希召、田暄、吴树屏, 科学通报, 30, 1081 (1985) Engl. Ed., 31, 533 (1986)
- [4] 刘炳寰, 质谱学方法与同位素分析, P86, 科学出版社, 1983
- [5] P. O. Danis, C. Wesdemiotic, F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 105, 7454 (1983)
- [6] G. I. Gellene and R. F. Porter, Acc. Chem. Res., 16, 200 (1983)
- [7] K. Levsen and H. Schwarz, Mass Spectrom. Rev., 2, 77 (1983)
- [8] P. O. Danis, R. Feng, F. W. McLafferty, Anal. Chem., 58, 348 (1986)
- [9] C. Wesdemiotic, F. W. McLafferty, Chem. Rev., 87, 485 (1987)
- [10] P. O. Danis, R. Feng and F. W. McLafferty, Anal. Chem., 58, 355 (1986)
- [11] A. G. Harrison, R. S. Mercer, E. J. Reiner, A. B. Young, R. K. Boyd, R. E. March, C. J. Porter, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 74, 13 (1986)
- [12] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw and H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, 282 (1986)
- [13] J. M. Buschek, J. L. Holmes and L. P. Lossing, Org. Mass Spectrom., 21, 729 (1986)
- [14] T. Drewello, N. Heinrich, W. P. M. Maas, M. M. M. Nibbering, T. Weiske and H. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 109, 4080 (1987)
- [15] C. E. C. A. Hop et. al., J. Am. Chem. Soc., 3, 72 (1989)
- [16] J. K. Terlouw and H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 805 (1987)
- [17] W. J. Griffiths, F. W. Harris, A. G. Brenton and J. H. Beynon, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 74, 317 (1989)
- [18] C. Wesdemiotis, R. Feng, E. R. Williams and F. W. McLafferty, Org. Mass Spectrom., 21, 689 (1986)

Neutralization—Reionization Mass Spectrometry

Yuan Xizhao

(Analysis and Testing Centre, Wuhan University)

Received 19, Mar. 1990

Abstract

Neutralization—Reionization Mass Spectrometry (NRMS) has widespread attention because of its successful synthesis of small molecules in gas phase which is unstable in condensed phase. The paper briefly introduces the fundamentals of NRMS technique and its achievements obtained up to now.

Keywords: Neutralization—Reionization, Mass Spectrometry

简 讯

《有机质谱人工智能解释方法研究——DCP—AIMS—SFC 系统》获中国科学院自然科学奖

有机质谱人工智能解释研究是有机质谱前沿课题之一。中国科学院大连化学物理研究所李新明、关德倏、付道韞、张大权、陈蔚薇、宋恒昌、季青春、陈建华、宋 鸿等人完成了研究项目《有机质谱人工智能解释方法研究——DCP—AIMS—SFC 系统》。该解释系统对含 C、H、O、N、S、卤素等元素的某些不同结构类型的单功能基化合物质谱进行化学结构解释,依分散度(DD 值)次序输出≤三个结构(分子量、分子式、英文名称、相关自洽参数等)。输出结果进行三参数评价,正确率、鉴别率和置信度均达 95%;与国际上 DEN-DRAL 程序比较,正确率高出 10—15%。程序已用于实际样品质谱解释并得到用户确认。该成果获 1989 年度中科院自然科学奖,并于 1990 年 12 月经推荐被国家科委认可为“国家级重大科研成果”(登记号 892210),并向单位和个人颁发证书。

(李新明)

1992 年 8 月 10 日收