

甲基膦酸二烷基酯化合物的 化学电离条件的研究

杨凤仙 陈燕生 陈志升

【摘要】 本文报导了十二种甲基膦酸二烷基酯化合物的化学电离条件的研究结果。采用甲烷、甲醇和异丁烷做反应气体,获得了最佳压力和温度以及样品量与 $(M+1)^+$ 离子和 $(2M+1)^+$ 离子强度间的关系曲线,进行了三种反应气体的灵敏度对比实验,提供了选择反应气体的依据并总结了这类化合物的裂解规律。

化学电离(CI)质谱是于1968年由Munson和Field在研究离子—分子反应的基础上提出的新型离子化方法。由于CI谱图具有碎片少,谱图简单及准分子离子强等特点而被广泛采用。另外,CIMS可以广泛选择反应气体,使得分析工作具有很大的灵活性。S. Sass和T. L Fisher报导了采用甲烷、异丁烷和乙烯的CIMS法来分析某些有机膦酸酯化合物;H. J. Stan用甲醇作反应气体对有机膦农药进行了化学电离质谱测定。但条件研究未见详细报导。为了使这类化合物的CIMS测定得到较满意的结果,有必要对反应条件的影响进行研究。本文报导了用十二种甲基膦酸二烷基酯化合物进行CIMS条件的研究结果。

实 验

本工作是在JMS-D300/JMA-2000质谱仪上做的。样品为苯溶液,由GC进样(10%SE₅₂/Celte₅₄₅,60~80目,玻璃填充柱 $\phi 2\text{mm} \times 2\text{m}$),载气氮。甲烷、异丁烷为天津试剂二厂生产,色谱标准纯;甲醇为无水分析纯试剂。

温度试验是把样品DBMP和DPIMP同时配在苯溶液中。浓度 $1.0\mu\text{g}/\mu\text{l}$;进样 $0.5\mu\text{l}$;柱温 180°C ;柱前压 $1.2\text{Kg}/\text{CM}^2$;汽化室温度 240°C ;离化电流 $300\mu\text{A}$;离化电压 200eV ,分别用甲烷,甲醇和异丁烷作反应气体,压力 1.5×10^{-5} 托。离化室温度由低向高改变,每隔 $15 \pm 5^\circ\text{C}$ 左右做一个点。观察每个样品的 $(M+1)^+$ 离子变化。找出临界温度变化范围。

反应气体压力实验GC条件同上,离化室温度为 150°C 。从低向高改变反应气体压力。保持样品进样量一致。分别做出甲烷、甲醇和异丁烷三种反应气体的压力变化与样品的 $(M+1)^+$ 和 $(2M+1)^+$ 离子强度的依赖关系。

用浓度为 $1.0\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 的DBMP苯溶液。采用异丁烷为反应气体,压力 1.5×10^{-5} 托。离化室温度 150°C ,分别取不同样品量做CIMS图。找出样品量与 $(M+1)^+$ 离子和 $(2M+1)^+$ 离子强度的依赖关系。

在上述条件实验的基础上做三种反应气体的灵敏度对照实验。

1982年11月18日收

结 果

一、温度影响

结果表明，离化室温度存在着一个临界可变范围。在一定范围之内灵敏度变化不大。在反应气体不同时对温度要求有差别。

甲烷作反应气体时离化室温度控制在120~140°C之间， $(M+1)^+$ 离子强度变化不大。若在125°C左右更好，与报导一致。采用甲醇作反应气体对温度的要求稍低，为100~120°C。异丁烷和甲烷相似，详见图1。从温度曲线可以看出：即使同类化合物由于结构性质不同对温度的要求也有差别，热稳定性差的化合物在稍低温度下有利于 $(M+1)^+$ 离子的生成。不同化合物对温度的敏感程度也不同。同一化合物的 $(M+1)^+$ 和 $(2M+1)^+$ 离子强度随温度变化的规律大致相同。

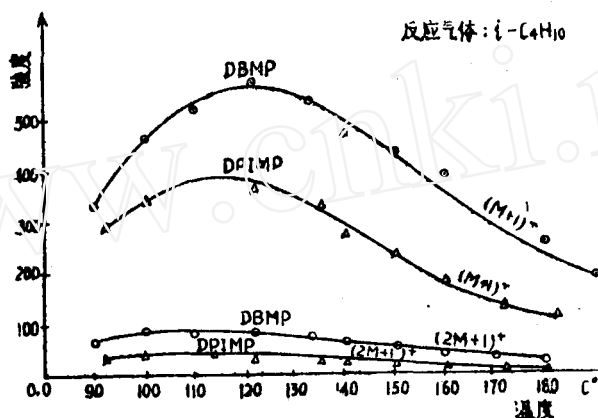


图1 DBMP和DPIMP $(M+1)^+$ 和 $(2M+1)^+$ 离子强度与离化室温度关系曲线

二、压力影响

甲烷、甲醇和异丁烷三种反应气体的压力变化对 $(M+1)^+$ 离子强度的影响见图2。

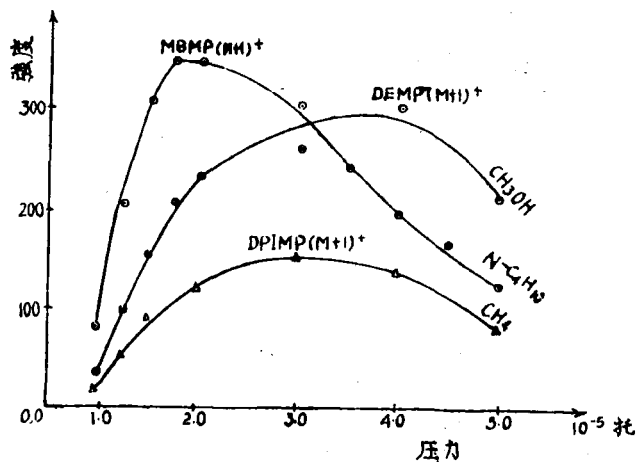


图2 $(M+1)^+$ 离子强度与反应气体压力的关系曲线

从图2可以看出三种反应气体的最佳压力。甲烷： 3.0×10^{-5} 托左右；甲醇： $3.0 \sim 4.0 \times 10^{-5}$ 托；异丁烷： $1.75 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ 托。

从图3可以看出这三个不同化合物对同一反应气体压力要求大致相同。但离子强度随反

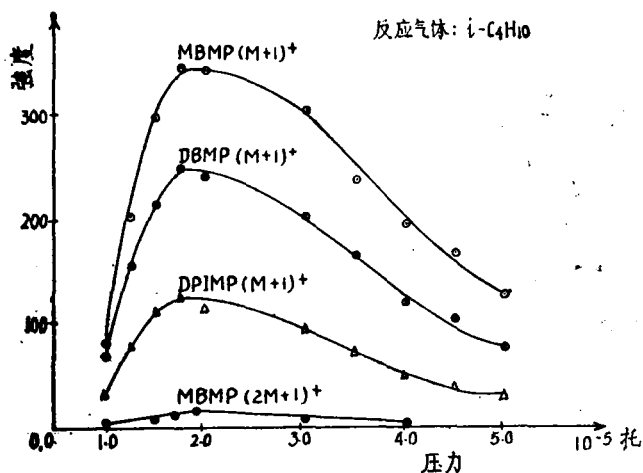


图3 (M+1)⁺和(2M+1)⁺离子强度与异丁烷压力曲线

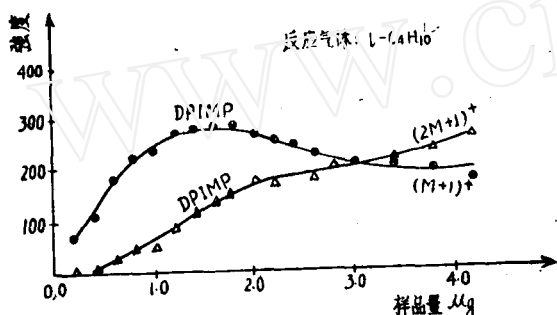


图4 DPIMP样品量与(M+1)⁺和(2M+1)⁺离子强度关系曲线

应气体压力变化的敏感程度相差很大。(2M+1)⁺离子对反应气体的压力要求与(M+1)⁺离子大致相同,但强度随压力变化不大。

三、样品量的影响

化合物的(2M+1)⁺离子与(M+1)⁺离子的相对强度主要取决于样品量的影响。在一定量之内(M+1)⁺离子强度大于(2M+1)⁺离子。随样品量增大(M+1)⁺离子逐渐变弱,(2M+1)⁺离子则变强。不同化合物由于极性的差异生成(2M+1)⁺离子的难易程度不同。因此,二者的相对强度也不一样。小分子量的醇和酮(如异丙醇和丙酮)还会产生(3M+1)⁺离子。样品量对(M+1)⁺和(2M+1)⁺离子强度影响见图4。

四、灵敏度比较

调节仪器在最佳状态,在相同条件下。离子室温度150℃,反应气体压力 1.5×10^{-5} 托,保持进样量相同。分别做三种反应气体的

CIMS图。比较三个化合物的(M+1)⁺离子的强度。结果见表1。

表1 三种反应气体的灵敏度比较

反应气体	化合物			
	强度	MBMP(M+1) ⁺ 离子	DBMP(M+1) ⁺ 离子	DPIMP(M+1) ⁺ 离子
甲烷		141	89	10
甲醇		265	163	97
异丁烷		669	502	283

从上表可以看出用异丁烷作反应气体时三个化合物的(M+1)⁺离子强度最高,甲醇次之,甲烷最低。对同一种反应气体不同化合物灵敏度不同。

讨 论

甲烷是广泛报导的CIMS反应气体。在我们的工作中也经常采用。对于部分有机磷酸酯

用甲烷作反应气体也能得到 $(M + 1)^+$ 离子为基峰的谱图。并能提供较多碎片信息。可用于阐明更精细的结构。可根据工作目的来选用。

但是，对于 DPIMP 类型的化合物用甲烷作反应气体时离化室温度稍高就得不到 $(M + 1)^+$ 离子为基峰的谱图。由于产生碎片较多，在含有未知或不纯的混合物中欲确定上述组分的分子量有时感到困难。因此，必须选择别的反应气体。力图减少或消除样品分子的碎裂，提高 $(M + 1)^+$ 离子的强度。选择反应气体的依据主要看它的质子亲合力要高于甲烷的文献值 (125 千卡/克分子)^[1]。根据反应热 ΔH 一般用反应气体和样品的质子亲合力 (pA) 的差表示^[2, 3]：

$$\Delta H = pA(x) - pA(M)$$

ΔH ：反应热， $pA(x)$ ：反应气体亲合力，

$pA(M)$ ：样品质子亲合力。

从公式可以看出：样品一定（此类化合物的质子亲合力约 200 千卡/克分子以上）^[4]。反应气体的 $pA(x)$ 值越小，反应放出的热量越多， $(M + 1)^+$ 离子的内能就越大，碎裂就越严重。因此，本工作选用的另外两种反应气体其质子亲合力（甲醇：182 千卡/克分子，异丁烷：195 千卡/克分子）^[1, 5] 都比甲烷高。这样从理论上讲采用甲醇和异丁烷作反应气体时，这些样品的质子化反应的放热量都将减少，碎裂减弱。实验结果也表明甲醇和异丁烷作反应气体时 DPIMP 类化合物的 CIMS 图 $(M + 1)^+$ 离子均为基峰。

由于异丁烷的质子亲合力比前二者都高，因此，得到的 CIMS 谱图简单，碎裂较少。以它作为鉴定样品也较容易。尤其是甲基膦酸酯类化合物很容易产生 $(2M + 1)^+$ 离子。碎裂多时往往给判断 $(M + 1)^+$ 离子带来困难。如果扫描范围不够宽（即 M/Z 不到 $2M + 1$ 以上）有时还会把 $(2M + 1)^+$ 离子的碎片峰误认为 $(M + 1)^+$ 离子。

我们用异丁烷和甲醇作反应气体分别做了上述化合物的 CIMS 谱图，所有被研究的化合物 $(M + 1)^+$ 离子均为基峰。而且还产生不同强度的 $(2M + 1)^+$ 离子。除生成质子化离子以外，用异丁烷作反应气体时还生成了 $(M + 39)^+$ 离子。用甲醇时还有 $(M + 33)^+$ 离子。其一般的碎裂形式（见图 5）是显而易见的。

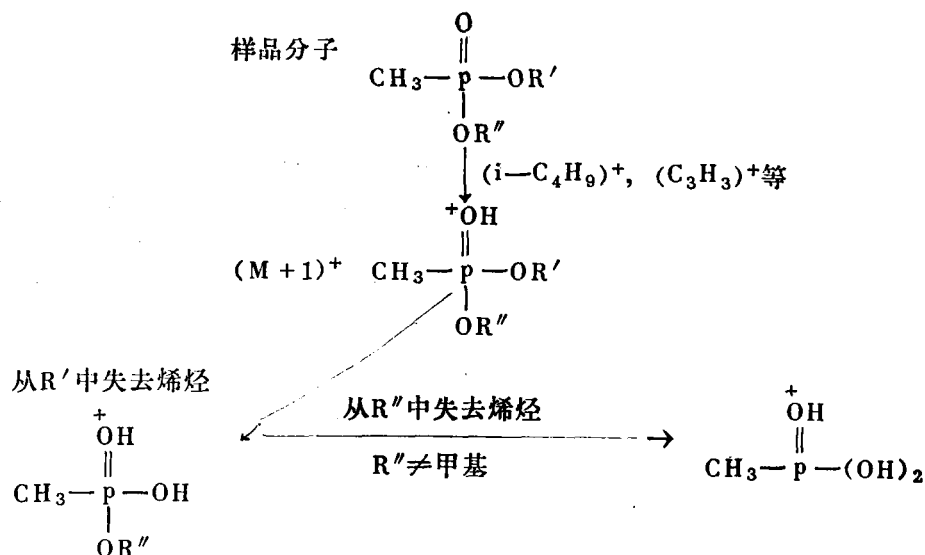


图 5 甲基膦酸二烷基酯裂介模型

化学电离在有机膦酸酯质谱测定中对 EIMS 是很有价值的补充。根据工作目的还可以灵活选择反应气体。对于本文所研究的化合物甲醇和异丁烷是很理想的反应气体^[6]。所有化合物的 $(M+1)^+$ 离子均为基峰,并能给出比甲烷高的检测灵敏度。而甲醇价格便宜容易抽走,更换反应气体方便。

结果还表明此类化合物很容易产生 $(2M+1)^+$ 离子,它有助于判断 $(M+1)^+$ 离子。但当样品量增大时 $(2M+1)^+$ 离子很容易上升为基峰。故实验中注意不要将 $(2M+1)^+$ 离子误认为 $(M+1)^+$ 离子。

本文撰写过程中得到了宋家骥和王伟同志的指导帮助,特致谢意。

参 考 文 献

1. S. sass and T. L. Fisher; Org Mass SpeCtrom, 14(5), 258(1979)
2. 板垣又丕: 化学(日), 32(11), 873 (1976)
3. 山内悦雄: 分析机器(日), 14, 201 (1976)
4. J. L. BeauChamp; AD/A-093730, 10 (1981)
5. 平冈贤三: 质量分析(日), 28(3), 194 (1980)
6. H. J. Star; Fresenius S. Z. Anal. Chem, 287 104 (1977)

A Research on the CIMS for Dialkyl Methylphosphonate Compounds

Yang Fengxian, Chen Yansheng and Chen Zhisheng

Abstract

The results of the research on the CIMS conditions by using twelve dialkyl methyl phosphonate compounds are reported in the present paper. Methane, methanol and isobutane were used as the reactant gases to find out the optimum pressure and temperature, the curves of the relation between the amount of sample and the intensity of the ion $(M+1)^+$ and the ion $(2M+1)^+$ were obtained. The sensitivities of the three reactant gases were compared. A theory basis for selection of reactant gases is proposed here and the law of fragmentation of dialkyl methylphosphonate compounds is also summarized.