

亚稳离子峰的峰高和峰形

舒 放

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕本文讨论从亚稳离子峰的峰高和峰形获得的信息以及在测定离子结构方面的应用。

一张质谱图就是一个“纵横字谜”，要得到满意的解释是很不容易的，这需要熟悉离子的断裂机理，了解离子的分解途径、同位素标记及高分辨数据等佐证。一般的质谱图只提供离子的质量和峰高数据，只对竞争和连续反应形成的大量“反应产物”进行检测，并不给出离子分解途径的直接信息，加上杂质本底峰的干扰，给谱图解释增加了困难。而亚稳离子谱可提供四类基本数据，即母离子质量、子离子质量、峰高和峰形。它实际上是对各个 $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + m_0$ 的“反应”进行检测，根据母离子和子离子之间的质量相关和峰高数据来研究离子分解机理是比较准确的，而亚稳峰的峰形数据则提供反应热力学和动力学方面的离子结构信息。因此，对亚稳离子峰的全面研究是很有意义的。

亚 稳 离 子 的 峰 高

和一般质谱图一样，亚稳离子峰的峰高也是竞争反应和连接反应的最终结果，所不同的是它在特定的离子寿命范围 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ 秒) 内进行的反应，因而能更准确地反应离子分解前的结构^{〔1〕}。

根据准平衡理论，对于 $m_1^+ \xrightarrow{m_2^+} m_2^+ + m_0$ 单分子分解反应过程，亚稳离子 m^* 和离子 m_2^+ 的峰高取决于母离子 m_1^+ 的初始内能分布 $P(\epsilon)$ 和产生 m^* 、 m_2^+ 的反应速度常数 $k(\epsilon)$ 。如图 1 所示，对于反应活化能 ϵ_0 竞争的 A、B 反应，其子离子峰高关系是 $m_B^+ > m_A^+$ ，亚稳峰高关系也是 $m_B^* > m_A^*$ ，对于频率因子 ν 竞争的 A、C 反应， $m_C^+ > m_A^+$ ， $m_C^* > m_A^*$ ，它们的亚稳离子峰高直接反映相应反应过程的难易，这常常是离子简单断裂反应的情况。而对于 B、C 反应，在低外能时 ϵ_0 竞争，在高内能时 ν 竞争，虽然 $m_C^+ > m_B^+$ ，但 $m_B^* > m_C^*$ ，亚

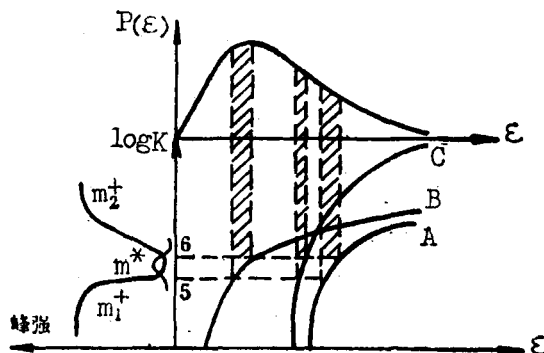
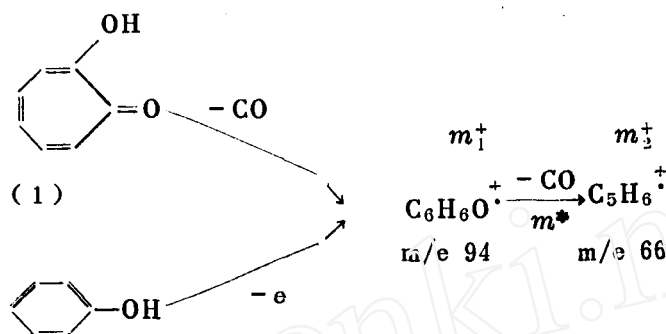


图 1. 典型的竞争反应原理图

1982年12月21日收

稳峰高不直接表示反应的竞争能力,这种情况多发生于离子的重排反应,所以, m_2^+ 峰低而 m_3^+ 峰高的相应反应过程就不可能是重排反应^[2]。

应当指出, $(m_2^+)/(m^*)$ 、 $(m^+)/(m_1^+)$ 峰高比并不能作为结构特征,即使 m_1^+ 、 m_2^+ 、 m^+ 完全相同,但产生母离子 m_1^+ 的不同途径也会使峰高比有较大的差别。例如。



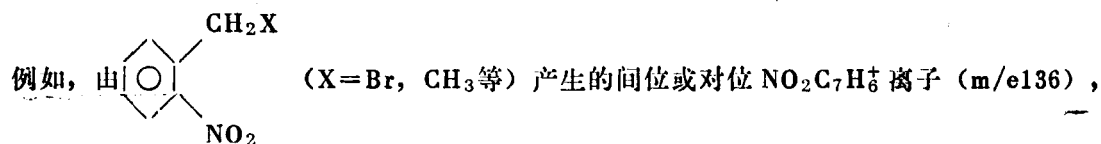
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$ 离子继续分解失 CO 的亚稳反应,亚稳峰峰形相同而峰高比不同, (1) 比 (2) 结构的 $(m^+)/(94^+)$ 和 $(66^+)/(m^+)$ 大。一般地说, $\log(m^+)/(m_2^+)$ 与产生 m_1^+ 的同系列分子离子的自由度倒数 $1/D.F.M^+$ 呈良好的线性关系。例如正烷醇系列产生的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ 离子,随分子离子 M^+ 的增大, $\log(m^+)/(C_2H_5O^+)$ 有规律地降低,从而使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ 离子的稳定性增加。

由此可见,亚稳离子峰高在某种程度上仍然受到母离子内能的影响,但影响程度比一般情况要小得多,根据亚稳离子峰高推断离子结构时必须注意到这一点,结构相同而内能显著不同的离子可能使相对峰高变化 2~5 倍。当然也会有更特殊的情况,比如从烷基胺产生的 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 的亚稳谱^[3],虽然碰撞活化谱表明三个 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 离子结构相同,但亚稳谱的丰度比(如 $(43^+)/(18^+)$)却变化了 30 倍(表 1)。

表 1. 从烷基胺产生的 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 离子的亚稳谱

m/e	失去的基团	1-甲乙胺	1-甲丁胺	1-甲辛胺
43	H	7	21	60
42	H ₂	26	24	19
18	C ₂ H ₂	67	55	21

尽管如此,根据竞争亚稳离子反应的峰高比推断离子结构的简便性是十分可取的,当然,这要求有两个以上的竞争亚稳反应,即相似活化能的反应,使该方法受到一定的局限。



由它们的亚稳峰便可认定对位 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6^+$ 主要是排出 NO, 因为 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6^+ - \text{NO}$, $m/e = 106$, $m^+ = m_2^+/m_1 = 106^2/136 = 82.6$, 而间位 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6^+$ 主要发生排出 NO_2 的反应, 因为 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6^+ - \text{NO}_2$, $m/e = 90$, $m^+ = 90^2/136 = 59.5$ ^[4] (图 2)。

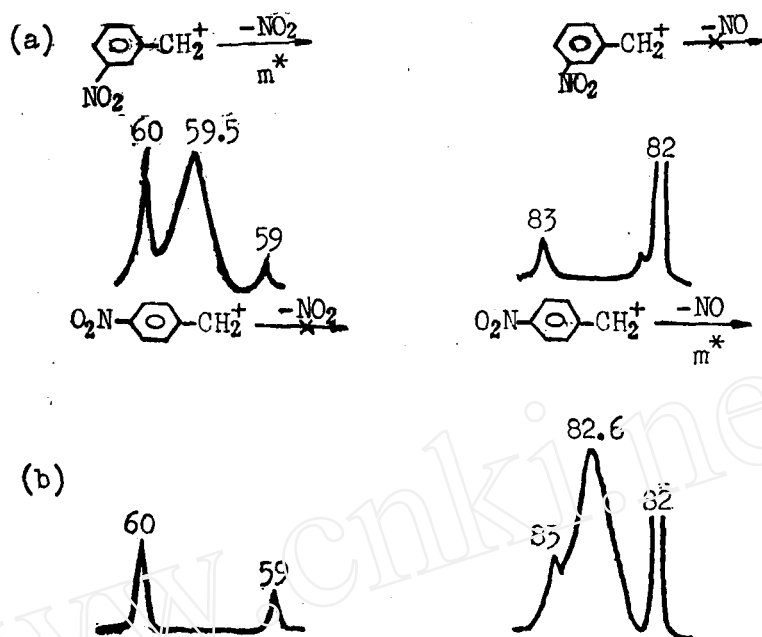


图2 (a) 间位 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_8^+ - \text{NO}_2$ 产生的亚稳峰

(b) 对位 $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_8^+ - \text{NO}$ 产生的亚稳峰

亚稳峰的峰高特征反映了离子寿命为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 秒、平均内能略高于最低分解阈值能的分解离子结构。由于亚稳离子的内能范围相当窄，因内能分布而引起的峰高差别相对较小，如果亚稳离子谱在可再现的条件下是相同的，则带有足以克服分解阈值能量的两个离子有相同的结构。但相反的结论不一定成立，相对峰高显著不同（如相差5倍），离子结构也有相同的可能，尤其是在相对峰高相差较小时，解释必须慎重。

根据亚稳峰高推断离子结构的优点是简单易行，离子内能较为确定。缺点是离子内能对峰高有一定的影响，亚稳峰较少，观察到的亚稳峰常来源于重排反应，它只给出离子结构的间接信息。

我们知道，碰撞诱导分解反应是高能量的离子-分子反应，各反应之间的竞争主要受 v 而不是 ϵ_0 的影响，所以简单断裂比重排反应更为显著，在亚稳离子谱（MI）中不易出现的峰在碰撞活化谱（CA）中也会出现，CA谱的峰高是离子结构更直接的反映。CA谱与EI谱的断裂模型相近，其相对峰高可以相互比较。如果元素组成相同的两个离子，它们的CA谱中相对峰高和动能释放值相同，则完全可以肯定它们的结构相同。

因为CA谱的峰高只与结构有关而与内能无关，所以峰高数据可作为离子结构特征，例如从不同反应途径产生的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ 离子可用CA谱表征^[5]。由 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{X}$ 产生的 $\text{CH}_3-\text{O}^+=\text{CH}_2$ 离子CA谱中， m/e 15、29离子流较强，由 CH_3-CHXOH 产生的 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ 离子CA谱中， m/e 19离子较强，而由环氧乙烷直接质子化的 $\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ 离子CA谱中有丰富的 m/e 30峰

引离子。从而区别这些 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ 异构体。又如 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ 异构体^[6]环氧乙烷和乙醛 M^+ 给出不同的CA谱：前者产生的 m/e 30峰（ CH_2O^+ ）比后者该峰高50倍，而从长链醛（ $>\text{C}_4$ ）、环醇

等形成的 $C_2H_4O^+$ 离子CA谱中,丰富的 $m/e27$ 离子(失去 $-OH^+$)表明它是 $CH_2=CH-OH^+$ 结构。

但是也有一些反应对碰撞诱导分解反应不敏感。比如正丙醇的 (M^+-H_2O) 峰^[7], 随碰撞气压增加, 该峰峰高反而减小, 这是因为发生了不受压力影响的 M^+-H^+ 单分子分解反应。用MIKE法研究表明^[8], 压力从 1×10^{-7} 托增至 1×10^{-5} 托时, (M^+-H_2O) 峰高降低 2%, 而 (M^+-H^+) 峰高增加 6 倍, 峰高降低可归因于在高气压下因散射而损失的反应产物未由碰撞诱导分解增加的流强所补偿。

CA谱对离子内能很不敏感, 低电解能和70eV电离能, FI和EI的CA谱的差别应该是很小的^[8]。倘若峰高比随轰击电子能量(离子内能)强烈变化, 这将意味着有结构上不能相互转化的混合物存在, 它们从母离子以 ϵ_0 不同的竞争机理产生, ϵ_0 不同的混合物组分作为电离能的函数而变化。当然, 如果峰高比不随轰击电子能量变化, 也不能完全肯定只有单一的结构存在, 这种情况也可能存在相似能量和动量参数的混合物。

CA谱也能反映异构化离子结构, 假如MI谱峰高而相应的CA谱峰低, 就是因为出现了与分解相竞争的异构化反应, 异构化后的离子不发生与MI相同的CA反应过程。能量较高和较低的离子均不会发生异构化, 前者是因为分解成功地与异构化竞争, 后者是因为不具有克服异构化阈值能的能量。CA谱提供的信息能否反映离子的原结构取决于离子在分解前的异构化性质。

图3中 ϵ_{OA^+} 是分解阈值, ϵ_1 是异构化阈值。在 10^{-5} 秒内分解的离子称分解离子, 无足够能量克服 ϵ_{OA^+} 但可克服 ϵ_1 而重排成异构离子的称为非分解离子, 能量不足以异构和分解的离子称为稳定离子。如果 $\epsilon_1 \gg \epsilon_{OA^+}$, 为MI和CA谱均提供相同的结构信息, 真实地反映了 A^+ 的原结构, 如果 $\epsilon_1 < \epsilon_{OA^+}$, 则分解与异构化竞争, A^+ 和 B^+ 同时发生CA反应, 如果

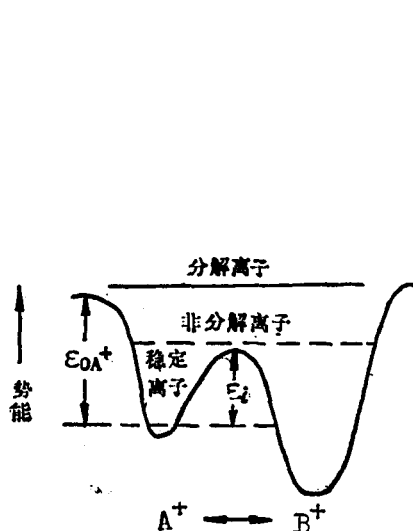


图3. 离子分解和异构化势能图

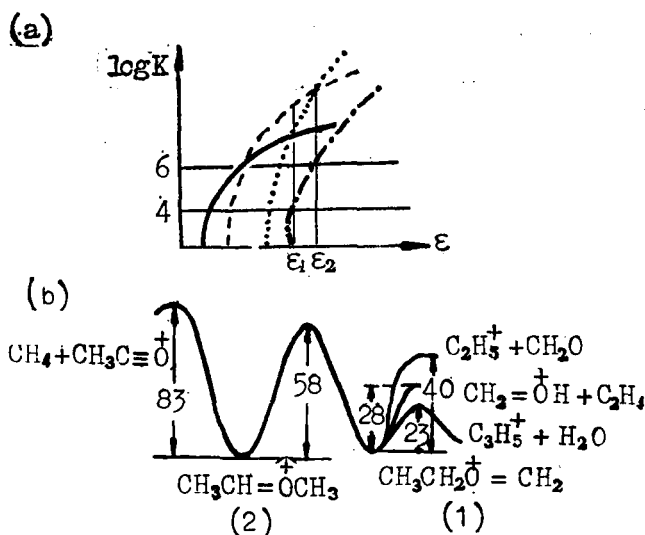


图4. (a) K/ϵ 曲线

——从(1)失去 H_2O - - - - 从(1)失去 C_2H_4
从(1)失去 CH_2O - · - · - 从(2)异构化成(1)
 (b) 异构化成(1)和(1)单分子分解的势能表面图
 单位: 千卡/摩尔

$\epsilon_1 \ll \epsilon_{\text{OA}^+}$, 则在CA反应前就已经异构化成 A^+ 、 B^+ 的混合物。

以 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ 离子为例^[9], 分别从乙醚和甲基异丙醚离解产生两个异构离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+ = \text{CH}_2$ (1) 和 $\text{CH}_3\text{CH} = \text{O}^+-\text{CH}_3$ (2), 其亚稳峰高相差较大 (见表2及图4)。

表2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ 离子的亚稳谱

m/e	失去的基团	(1)	(2)
41	H_2O	70	1.4
31	C_2H_4	30	77
29	CH_2O	0	22

可见, $\epsilon_{\text{O}(1)} > \epsilon_1 > \epsilon_{\text{O}(2)}$, (1)的亚稳分解只是失去 H_2O 和 C_2H_4 的竞争, 其内能小于 ϵ_1 , 不能克服 ϵ_1 和失去 CH_2O 过程的 ϵ_{O} 。但其CA谱有 $-\text{CH}_2\text{O}$ 峰, 失去 H_2O 、 C_2H_4 、 CH_2O 的峰高比是28:62:10。从(2)结构不可能直接失去 H_2O 、 C_2H_4 、 CH_2O , 而且测知三个过程的 ϵ_{O} 相近, 为 53 ± 3 千卡/摩尔, 这

表明(2)克服 ϵ_1 异构化成内能较高的(1), 不仅失去 H_2O 、 C_2H_4 , 还有失去 CH_2O 的峰, 经过共同结构(1)分解的亚稳峰峰高比显著不同, 较低的失去 H_2O 过程只有很差的竞争力。

必须强调, 实验条件对亚稳峰高的影响是比较大的, 如V扫描从 m_2/m_1V 向上扫描到V, 离子源的条件 (推斥电压、聚焦透镜电压等) 不同, 在V和 m_2/m_1V 处的灵敏度是显著不同的, 所以要获得精确的亚稳峰高数据, 所有的分解离子都必须在相同的离子源条件下观察, 而E扫描虽然离子源条件和加速电压都不变, 也有倍增器的影响等问题。

亚稳离子的峰形

除B/E以外的各种扫描均可给出亚稳离子峰形特征, 在这些谱图中, 亚稳峰均表现为扩展的扁峰, 这是由于在质谱的单分子分解过程中, 母离子 m_1^+ 的部分内能释放出来转化成子离子 m_2^+ 的动能, 称为动能释放(T)。T值可由亚稳离子峰实际峰宽d (亚稳峰宽与正常峰宽之差)来测定: $T = m_1^2 d^2 \text{eV} / 16 m_2 m_0$, T一般用峰高50%处之值 $T_{0.5}$ 作为标准。E扫描时 (IKE或MIKE), d为 $\Delta E/E$; V扫描时, $d = \Delta V/V$; B扫描时, d是亚稳峰实际峰宽的质量单位。以E扫描为例, 假如穿过正常离子束的电场值是 E_1 , 正常 m_2^+ 峰高50%处的峰宽为 δE_1 , 穿过亚稳离子束的电场值为 E_2 , 相应的峰宽为 δE_2 , 若无T的影响, 亚稳离子 m_2^+ 的峰宽 $\delta E' = m_2/m_1 \delta E_1$, 所以T造成的能量扩展 $\Delta E = \delta E_2 - m_2/m_1 \delta E_1$ 。如三嗪 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ 失去HCN的亚稳分解 $81^+ \rightarrow 54^+ + 27$, $m_1^+ = 81$, $m_2^+ = 54$, $m_0 = 27$, $E = 420\text{V}$, $V = 5250$, 正常 m/e 54⁺峰宽 (50%峰高) $\delta E_1 = 0.186\text{V}$, 亚稳 m/e 54⁺峰中心的E值 E_2 为280V, 相应的峰宽 $\delta E_2 = 0.273\text{V}$, 如果没有动能释放, m/e 54⁺的峰宽应为 $0.186 \times 54/81 = 0.124\text{V}$, 所以 $\Delta E = 0.273 - 0.124 = 0.149\text{V}$, $T = (81^2 \times 1 \times 5250 / 16 \times 54 \times 27) (0.149/420)^2 = 1.86 \times 10^{-4} \text{eV} = 186 \text{meV}^{[1]}$ 。为获得窄亚稳峰的精确T值, 可采用增大能量聚焦缝(β 缝)缝宽^[10]或加速电压^[11]等方法。

T值可以作为离子结构的特征信息, 它基本上不受实验条件的影响。改变离子源温度和电离电压对T的影响很小是因为它们只影响离子总的内能分布而不影响亚稳离子的内能分布, 改变加速电压和推斥电压影响离子寿命, 但亚稳离子的寿命是相当确定的窄区域 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ 秒), 所以影响也不大。由于亚稳分析法所选择的离子内能和离子寿命是限定的, 所以T受实验条件和离子初始内能分布的影响比峰高要小得多。例如从2-丙醇和2-辛醇产生的

$C_2H_5O^+$ 离子的内能不同, 它们的相对流强相差近20倍, 但是继续分解反应的T值相近:



T分别为24meV、25meV



T分别为860meV、830meV

从不同分解途径产生的相同结构离子, 其继续分解的T值基本相同, 但也会有小的差别, 这种由于母离子转换能分布不同造成的差别比实验条件变化产生的差别还要大, 经过多次断裂形成的离子比直接电离形成的结构相同离子的T值要大一些。例如从下列不同母离子产生的 $C_6H_5^+$ 继续分解: $C_6H_5^+ \rightarrow C_4H_3^+ + C_2H_2$, 其T值分别为: $C_6H_6^+$, 18meV; $C_6H_5OCH_3^+$, 24meV; $C_6H_5CH=CH_2^+$, 25meV; 环辛四烯, 25meV; m- $C_6H_4(OCH_3)_2^+$, 28meV; 葑酮, 23meV。

取代效应对T值也有影响, 特别是那些逆活化能大的反应, 供电子取代基因共振稳定而比吸电子取代基产生更稳定的产物离子, T值也要相应地大一些, 例如对位取代硝基苯失去 NO^+ (表2) [12]。

表2. 对位取代硝基苯失去 NO^+ 的T值 (单位eV)

取代基	NH_2	OCH_3	OH	CH_3	H	Cl	F	CN
T(eV)	1.2	1.22	1.23	0.96	0.55	0.83	0.84	0.35

我们通常所观察到的亚稳离子峰形可分为高斯峰、平顶峰和盘形峰等类。最常见的是高斯形亚稳峰, 这一般是反应的 ϵ_0^* 小, T值也较小的情况, 典型的 $T_{0.5}$ 值在80meV左右, 这类简单高斯峰形作为连续能量分布的函数可用经验公式表示 [13]:

$$h = \exp(-\alpha w^n)$$

式中h是在峰宽W处的峰高百分比, α 是常数, 取值 $\ln 2$, n取值1.4~2.2, 纯高斯形峰n=2.0。这种峰是由母离子的一种结构或电子态产生的分解所得 (图5)。

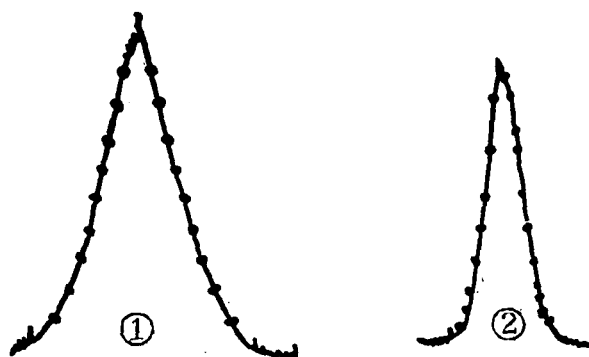
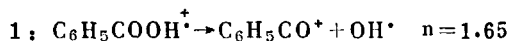


图5. 简单高斯峰



还有一类高斯峰的峰底较宽, 峰形不能完全符合经验公式, 而是可以分解成两个简单的高斯形峰, 它是从两个以上的有不同结构或电子态的离子同时分解产生的“复合”高斯峰 (图6)

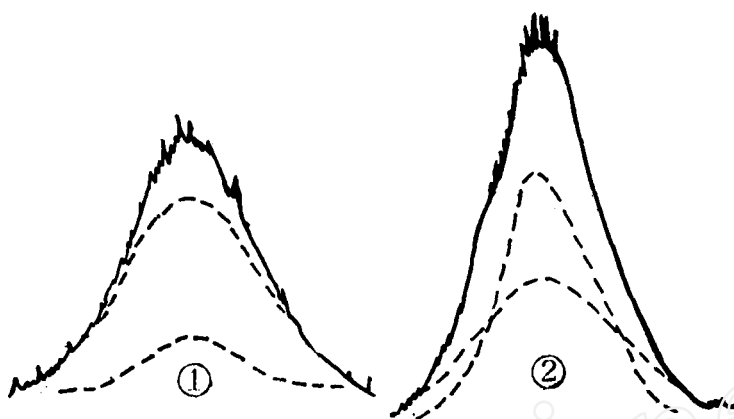


图6 复合高斯峰

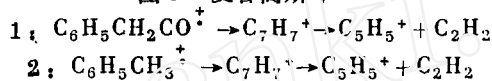


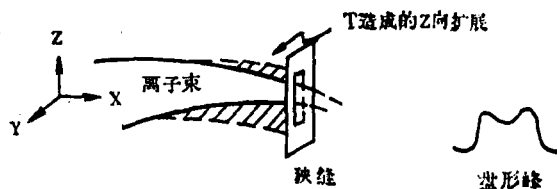
表3. 高斯形亚稳峰的峰宽比

h	$n \pm 0.4$	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
0.8	0.44	0.47	0.49	0.51	0.53	0.55	0.57	0.58	0.60
0.7	0.62	0.63	0.66	0.67	0.69	0.70	0.72	0.73	0.74
0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.3	1.48	1.45	1.42	1.39	1.36	1.34	1.32	1.31	1.28
0.2	1.83	1.76	1.70	1.64	1.60	1.56	1.53	1.50	1.47
0.1	2.36	2.24	2.12	2.03	1.95	1.89	1.82	1.77	1.73

根据表3^[14]可以将这两类峰区别。

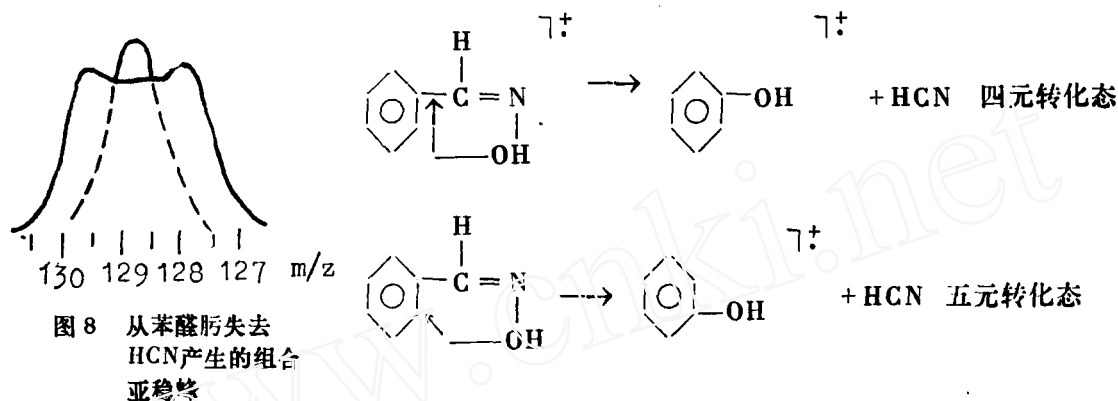
测定 $W_{0.2}$ 、 $W_{0.5}$ 、 $W_{0.8}$ 的三个比率 $W_{0.1}/W_{0.5}$ 、 $W_{0.2}/W_{0.5}$ 、 $W_{0.8}/W_{0.5}$ ，若三个相应的 n 值范围超过0.4个单位，则是复合高斯峰，若其范围不超过 $n \pm 0.1$ ，则是简单高斯峰。如果参考上表的 n 值在 $W_{0.1}$ 时 n 值低而 $W_{0.8}$ 时 n 值高，可能表明两个简单高斯峰存在。若在某一无场区观察的亚稳峰其比值相等，说明该峰只由一种断裂途径产生。

对于 T 值较大的反应，在高分辨时能够观察到平顶亚稳峰。另外，由于一般质谱仪没有 Z 向聚焦作用，如果动能释放使离子束在 Z 方向（离子束高度方向）的扩展超过了狭缝高度，就可能使部分离子打在狭缝板上而损失，这种现象叫做“ Z 向歧视”，它使亚稳峰成为“盘形”峰（图7）。峰高越低，加速电压越小，从分解点到狭缝的离子轨迹越长， Z 向歧视越显著。

图7 Z 向歧视示意图

“ Z 向歧视”在很大程度上受仪器条件的影响，要比较亚稳离子产生的盘形亚稳峰，它们的“ Z 向歧视”影响必须一致，这种比较在不同的仪器上来做是很困难的，即使在同一仪器不同的能量分辨下，亚稳峰形也不尽相同。当能量分辨差（ B 缝宽）时，盘形消失，产生“伪高斯形”的峰形。目前还没有理想的数学方法来计算校正“ Z 向歧视”影响的 T 值分布。

在高能量分辨的仪器上, 还可能观测到高斯峰和盘形峰或两个盘形峰重合在一起的“组合”亚稳峰峰形(图8)。这种峰形可能是由于两个异构体母离子分解失去共同的中性裂片产生一个或两个子离子结构; 或者一个母离子结构分解产生一对异构子离子; 或者一对异构母离子分解产生共同的子离子。例如从苯醛肟失去HCN产生的亚稳峰^[15], 该峰是由 $T = 0.05\text{eV}$ 的高斯峰和 $T = 0.67\text{eV}$ 的盘形峰组合而成, 它们是通过竞争反应机理而形成的。



如果苯环的间位被两个氯原子取代, 则组合峰中的窄峰组份消失, 这表明高斯形峰由五元转化态产生, 而四元转化态产生盘形峰。

应该指出, 有几种组合峰是实验的人为结果。比如 ∇ 扫描亚稳谱的 $\text{C}_4\text{H}_8^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4^+ + \text{CH}_4^+$ 过程, 其盘形峰的峰谷被更强烈的分解过程 $\text{C}_4\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{CH}_4^+$ 的 ^{13}C 同位素 C_3H_3^+ 峰充满。同样的问题在 MIKE 法中也存在, 因为母离子的质量选择在它的分解之前, 所以 m/e 56 将预选 C_4H_8^+ 和 $^{13}\text{CC}_3\text{H}_7^+$ 两种相同质荷比的母离子。对于碰撞敏感的分解也会对盘形峰产生高斯形的干扰峰顶, 例如 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{Cl}^+$ 过程的盘形峰峰谷中有一弱的高斯形峰顶, 减小分析室压力时这一信号消失。又如 C_6H_8^+ 产生的 C_3H_4^+ 离子, $\text{C}_3\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{H}^+$, 该过程组合峰中的高斯形组份是由于双电荷离子的分解: $\text{C}_6\text{H}_8^{2+} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6^{2+} + \text{H}_2$ 。当离子失去两个不同的同素异形体如 C_0 和 C_2H_4 、 HCO^+ 和 C_2H_5 、 CD_3 和 H_2O 等也会产生组合峰。

亚稳离子的峰形实际上反映了离子的能量分布。当亚稳峰的峰形相似时, $T_{0.5}$ 可作为离子的结构特征, 但如果亚稳峰的峰形不同或者是组合峰时, 用 $T_{0.5}$ 数据来表征离子结构就很不准确了, 因为 $T_{0.5}$ 忽略了功能释放的分布 $n(T)$, $T_{0.5}$ 仅为 $n(T)$ 某一点的值, $n(T)$ 才是离子结构更准确的描述^[16]。平均动能释放值 $\langle T \rangle$ 在某种程度上反映了 $n(T)$ 。对完全的“高斯形”亚稳峰, $\langle T \rangle: T_{0.5} = 2.16:1$ ^[17], 在峰高22%处的 T 值近似地等于 $\langle T \rangle$ 。高斯形亚稳峰的 $\langle T \rangle$ 可以通过 $\langle T \rangle / T_{0.5}$ 作为 n 值的函数来求得^[18] (表4)。

表4 $\langle T \rangle / T_{0.5}$ 之比与 n 值的相关

n	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
$\langle T \rangle / T_{0.5}$	4.02	3.49	3.08	2.77	2.52	2.33	2.16	2.02	1.91

亚稳离子峰形信息的另一重要用途是研究离子的热化学性质。在离子源中产生离子所需的最低能量显现电势 AP 与分子电离成分子离子所需的最低能量电离电势 IP 之差不仅描述达

到转化态所必须的活化能 ϵ_0 ，而且也描述反应以能够被观察到的速度($k > 10^5/\text{秒}$)进行所要求的能量 ϵ_s ，所以AP-IP比实际的 ϵ_0 大相当于 ϵ_s 部分的能量。我们知道，亚稳分解反应的速度范围是确定的， ϵ_s 能量部分也相对确定，而且一般很小($< 1\text{eV}$)，因此由亚稳离子测定的AP值和 ϵ_0 值比由正常离子峰测定的相应数据更接近于实际值。其原理如图9所示。

图中 $IP^{(v)}$ 和 $IP^{(a)}$ 分别是分子离子 M^+ 的垂直和绝热电离电势， $AP^{(e)}$ 和 $AP^{(a)}$ 分别是裂片离子 m^+ 的试验的和绝热的显现电势， Th 为中性分子 M 与产物的焓之差。形成裂片离子 m^+ 的标准焓 $\Delta H_f^0(m^+)$ 可由下式给出^[19]，

$$\Delta H_f^0(m^+) = \Delta H_f^0(M) - \Delta H_f^0(m_0) + AP^{(e)} - (\epsilon_0^r + \epsilon^*)$$

质谱可给出 $AP^{(e)}$ 和 $(\epsilon_0^r + \epsilon^*)$ 三个参数， $(\epsilon_0^r + \epsilon^*)$ 项可用 $AP^{(e)} - IP^{(a)}$ 或用 T 值来估算。在亚稳反应中产生的裂片 m^+ 可用焓 $\Delta H_f^0(m^+)$ 来表征，若 $(\epsilon_0^r + \epsilon^*)$ 忽略不计，则给出 $\Delta H_f^0(m^+)$ 实际值的上限。一般是用研究从一系列母离子 M_i 产生共同裂片 m^+ 的动能方法来获得 $(\epsilon_0^r + \epsilon^*)$ 和 T_i 范围的数据，并将 $\Delta H_f^0(m^+)$ 值外推到 T_i （即 $\epsilon_0^r + \epsilon^*$ ）为零，给出共同裂片离子的 $\Delta H_f^0(m^+)$ 值的最终估算。

CA谱中亚稳峰所提供的动能损失 Q 信息与 T 一起可用于研究离子的热化学性质和能量分配问题。只有高能量分辨才能精确测定出 Q 值，各种反应的 Q 值范围较大($0 \sim 12\text{eV}$)，但 Q 的分布相对较小，所以基本上不影响峰形。由于碰撞气的激发能量是很小的，所以 Q 值主要反映在CA过程中母离子动能转化成子离子内能的数量。

测定 Q 值是用加速电压 V 扫描的方法，将实际测定的CA峰峰中心的加速电压值 V'_1 与计算的无碰撞气时该峰的加速电压值 $V'_2 (= m_1/m_2 V)$ 相比较， $Q = V'_2 - V'_1$ 。 V 扫描前后，正常离子束峰位的重复性应优于50ppm。如果MI和CA发生同一分解过程产生重选峰，将影响 Q 值测定，这可通过改变碰撞气压力使其分开。若随碰撞气压改变而峰宽不变，则该峰是纯粹的CA峰。

对于出现在离子源中的离子单分子分解反应，应用正常质谱的相对峰高可进行能量研究，应用IP和AP数据可进行粗略的热化学性质研究，但要反应的热力学性质作完全的描述，需测定 T 和活化复合物的 ϵ^* ，这是很困难的。从低内能离子的单分子分解反应MI较易测定热化学数据，但是受到某种局限，首先是亚稳反应途径较少，只产生少量亚稳峰；其次是 ϵ^* 受到仪器的限制($k = 10^5 \sim 10^6/\text{秒}$)，活化复合物的 ϵ^* 分配不易由实验测得。而用CA方法可测定高内能离子的热化学性质和能量分配，这是由于CA与EI一样是简单的电子激发过程，活化的方法(EI或CA)将不影响激发离子的连续分解。断裂模型将取决于活化所要求的内能范围，在EI中它取决于电离能，在CA中取决于离子和碰撞气的动能。基于这种假定，动能损失 Q 值与反应活化能 ϵ_0 ($\approx AP^{(a)} - IP^{(a)}$)之间将存在一定的相关。

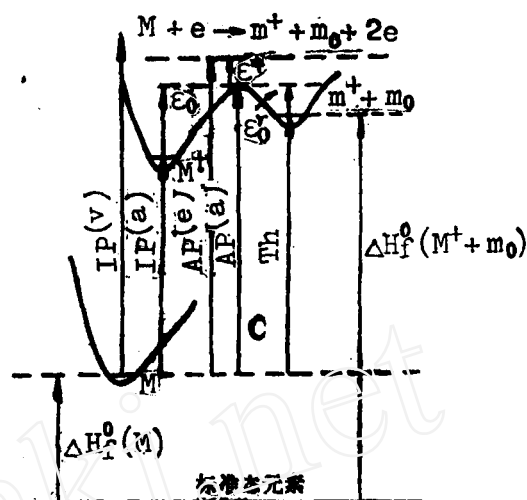


图9 描述分子离子 M^+ 断裂的各种能量

亚稳反应是自发的接近阈值能反应,而CA反应实际上是高能离子的分子-离子反应,前者的 ϵ^* 值较小,其动能释放 T_m 主要取决于 ϵ'_0 ,后者因分子-离子反应而被激发, ϵ^* 一般较大,相应的峰也要宽些,其动能释放 T_c 受到 ϵ^* 的很大影响。对于特定的反应来说, ϵ'_0 是不变的, T_c 也就近似相等,因此将同一反应的MI和CA过程的T值相比较,它们的差值 $T_c - T_m$ 近似地描述了 ϵ^* 的差别($\epsilon_c^* - \epsilon_m^*$)。研究表明^[19]:

$$\epsilon_c^* - \epsilon_m^* = Q + \epsilon_A - AP(a) + IP(a)$$

ϵ_A 是CA反应前离子的内能。例如 $CH_4O^+ \rightarrow CH_3O^+ + H^+$ 反应(图10)^[20], $Q = 1.7\text{eV}$, $\epsilon'_0 \approx AP(a) - IP(a) = 0.9\text{eV}$, $\epsilon_A \approx 0.4\text{eV}$, 所以 $\epsilon_c^* - \epsilon_m^* = 1.7 + 0.4 - 0.9$

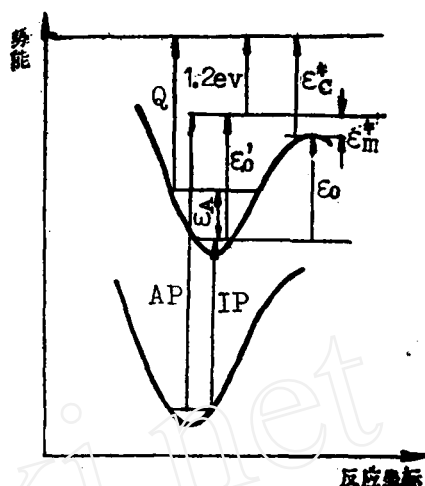


图10 甲醇的 $CH_4O^+ - H^+$ 过程热化学势能图

$= 1.2\text{eV}$ 。 T_c^* 和 T_m^* 经测定为0.190eV和0.004eV, $T_c^* - T_m^* = 0.186\text{eV}$ 。根据 $T^* = \epsilon^* / \alpha S$ 的相关,此处S为12, α 为0.54, 计算结果是相互吻合的。

参 考 文 献

1. R.C. Cooks et al, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam, 1973
2. F.W. McLafferty and R.B. Fairweather, J. Am. Chem. Soc., 90 5915, 1968
3. K. Levson and F.W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 96, 139, 1974
4. R. Westwood, D.H. Williams and A.N.H. Yeo, Org. Mass Spec. 3, 1485, 1970
5. F.W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 95 3886, 1973
6. T.W. Bentley et al, Mass Spectrometry, vol.4, 37
7. R.C. Cooks, L. Hendricks and J.H. Beynon, Org. Mass Spec. 10, 625, 1975
8. K. Levsen and H.D. Beckey, Org. Mass Spec. 9, 570, 1974
9. G. Hvistendahl and D.H. Williams, J. Am. Chem. Soc., 97, 3097 1975
10. E.G. Jones et al, Org. Mass Spec. 7, 185, 1973
11. J. H. Beynon, J.A. Hopkinson and G.R. Lester, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 1, 343, 1968
12. J.H. Beynon, M. Bertrand and R.G. Cooks, J. Am. Chem. Soc., 95, 1739, 1973
13. J.L. Holmes, Adv. Mass Spec. 6, 865, 1973
14. J.L. Holmes and J.K. Terlouw, Org. Mass Spec. 15, 383, 1980
15. P.C. Vijfhuizen et al, Org. Mass Spec. 10, 919, 1975
16. J.L. Holmes, and A.D. Osborne, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 23, 189, 1977
17. D.T. Terwilliger, J.H. Beynon and R.G. Cooks, Proc. R. Soc. London. Ser. A, 341, 135, 1974
18. J.L. Holms and A.D. Osborne, Org. Mass Spec. 16, 236, 1981
19. R.K. Boyd and J.H. Beynon, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 23, 163, 1977
20. R.C. Cooks, L. Hendricks and J.H. Beynon, Org. Mass Spec. 10, 625, 1975

Hight and Shape of Metastable Ion Peaks

Shu Fang

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica)

Received 21 Dec. 1983

Abstract

Informations obtained from height and shape of metastable ion peaks and applications to determining ion structure are described in this paper.