

全氯代多环芳烃的大气压化学电离质谱*

丁杰 谢素原 于腊佳 黄荣彬 郑兰荪

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

摘要 8种全氯代多环芳烃的大气压化学电离质谱(APCIMS)测试结果表明, 在APCI离子源中, 所有全氯代多环芳烃均能形成质量较样品分子量少19的负离子, 该类负离子是样品分子离子解离一个氯原子后再结合一个氧原子的产物。当样品含有一个五元环时, 仍能观察到样品的分子离子峰。APCIMS是一种全氯代多环芳烃或其它弱极性有机物的理想质谱分析方法。

关键词 全氯代多环芳烃, 大气压化学电离, 质谱

分类号 O643.1

有关全氯代多环芳烃的研究报道极少, 我们曾用液相放电法由氯仿或四氯化碳合成了丰富的全氯代多环芳烃^[1]。全氯代多环芳烃大多可看作是富勒烯的全氯代碎片, 故对该类化合物的研究有助于揭示C₆₀等富勒烯的形成机理^[2]。由于氯原子的特征同位素分布, 通过化合物的分子离子峰能由各同位素峰的分布确定化合物中氯原子的数目, 从而无需通过高分辨质谱分析确定其分子式。本文介绍了多种全氯代多环芳烃的大气压化学电离质谱, 并通过对质谱的分析, 揭示了全氯代多环芳烃在大气压化学电离质谱中的电离规律。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用样品均为分析纯试剂, 其中甲醇和四氯化碳在使用前精馏, 苯在精馏前用硫酸处理、蒸馏水洗涤和氯化钙干燥。

1.2 实验方法

全氯代多环芳烃混合物经液相放电合成^[1,3], 通过在液态四氯化碳中以电弧放电可得到数十种全氯代多环芳烃化合物。这些产物经分离和提纯可得到六氯苯(C₆Cl₆)、八氯萘(C₁₀Cl₈)、全氯代萘烯(C₁₂Cl₈)、全氯代蒽(C₁₄Cl₁₀)、全氯代菲(C₁₄Cl₁₀)、全氯代苯并萘烯(C₁₆Cl₁₀)、全氯代芘(C₁₆Cl₁₀)及全氯代碗烯(C₂₀Cl₁₀)。将这些样品分别配成浓度约为 1×10^{-5} mol/L的苯溶液, 直接用于质谱分析。

实验在LCQ质谱仪(Finnigan MAT公司)上进行, 用微量注射器(3 μ L)进样。甲醇为流动相, 流速0.5 mL/min。仪器操作参数: 蒸发温度400, 氮载气流速30 L/min, 辅助气流速20 L/min, 放电电流6 μ A, 毛细管温度150, 毛细管电压3 V, 质量扫描范围200~1 000。

2 结果与讨论

2.1 谱峰测定结果

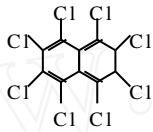
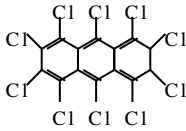
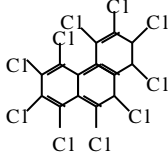
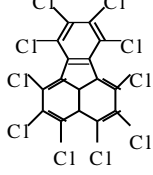
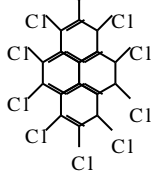
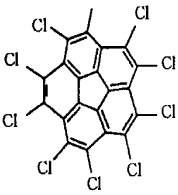
测试结果表明, 在这些全氯代多环芳烃的正离子质谱中均检测不到相应的谱峰, 而在相

收稿日期: 1999-01-09 联系人: 郑兰荪 第一作者: 丁杰, 女, 24岁, 硕士研究生

* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 2989021)资助课题

应的负离子质谱中则可检测到 这些谱峰可分为两组: (1) 样品的分子离子峰; (2) 比样品分子量少 19 的“次分子离子峰” 这些“次分子离子峰”在所有样品的负离子质谱中均能观察到, 而前者仅出现在部分样品的质谱中 八氯萘、全氯代萘、全氯代菲、全氯代苯并蒽、全氯代芘及全氯代碗烯的大气压化学电离质谱结果列于表 1

Table 1 Mass spectral data of the perchlorinated polycyclic aromatic compound*

Compound	Molecular formula	Structural formula	Mass peaks of the molecular ion, m/z (%)	Mass peaks of the quasi-molecular ion, m/z (%)
Perchloronaphthalene	$C_{10}Cl_8$		none	381(22), 383(100), 385(96) 387(38), 389(10), 391(5)
Perchloranthracene	$C_{14}Cl_{10}$		none	499(25), 501(68), 503(100) 505(75), 507(38), 509(16) 511(5)
Perchlorophenanthrene	$C_{14}Cl_{10}$		none	499(25), 501(68), 503(100) 505(75), 507(38), 509(16) 511(5)
Perchlorofluoranthene	$C_{16}Cl_{10}$		542(19), 544(67), 546(100) 548(98), 550(51), 552(20) 554(5)	523(16), 525(60), 527(100) 529(80), 531(40), 533(12) 535(7)
Perchloropyrene	$C_{16}Cl_{10}$		none	523(16), 525(60), 527(100) 529(80), 531(40), 533(12) 535(7)
Perchlorocoronene	$C_{20}Cl_{10}$		590(8), 592(46), 594(100) 596(90), 598(45), 600(13) 602(3)	571(30), 573(72), 575(100) 577(80), 579(45), 581(24) 583(7)

* The numbers in the parentheses are the relative abundance of the isotopic distribution

图 1 显示了六氯苯和全氯代萘的大气压化学电离质谱图 图 1(A) 仅出现了“次分子离子峰”, 而图 1(B) 却出现了两组谱峰, 其中包括样品的分子离子峰

2.2 电离源的选择

采用直接进样法对多种全氯代多环芳烃进行 EIMS 分析虽可得到较为理想的质谱结果, 但实际分析的全氯代多环芳烃样品多是混合物, 只有预先经色谱分离才能得到单一样品的质谱图 电子轰击离子源只能与气相色谱联用, 而全氯代多环芳烃的沸点普遍较高, 在气相色

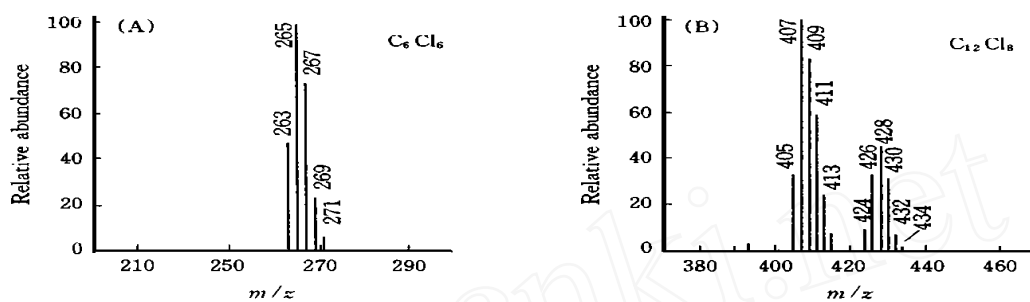


Fig 1 APCIMS graph of hexachlorobenzene(A) and perchloroacnaphthylene(B) in the negative-ion mode

谱的极限升温温度(300)下仅六氯苯能勉强过柱,因此, EIMS 对全氯代多环芳烃的实际应用价值是很有限的

大气压电离(APD)是目前液相色谱(包括毛细管电泳)和质谱联用的主要接口,它包括ESI,APCI等多种方式,其中ESI应用最为普遍,尤其对生物大分子等的质谱分析极为重要^[4]。ESI作为“软电离”方式,却因太“软”而只能适用于离子或极性较强的分子,而对于全氯代多环芳烃等极性较弱的有机分子,仅发现能检测到其中六氯苯的“次分子离子峰”。

以APCIMS法分析全氯代多环芳烃,发现虽并非所有样品均能产生分子离子峰,但在APCI负离子质谱中均出现了质量比样品分子量小19的“次分子离子峰”。因此,可认为这些“次分子离子峰”的出现在全氯代多环芳烃的APCIMS检测中具有普遍性。对未知的全氯代多环芳烃,即使检测不到其分子离子峰,也可将“次分子离子”的质量加上19而得到样品的分子量,进而确定其分子式。

APCI是比ESI“硬”的电离方式,但从本文的测试结果看,全氯代多环芳烃在APCIMS中除产生“次分子离子峰”外,并未发生进一步的解离。因此,即使进样的样品有多种组分,仍可由APCIMS直接确定各组分的分子量。APCI电离源作为质谱接口,可与HPLC联用,通过HPLC的分离可逐一对各种组分进行质谱测试。

2.3 全氯代多环芳烃的电离和解离规律

“次分子离子峰”的出现显然不能归于简单的解离。在全氯代多环芳烃中,C—C键键能高于C—Cl键键能,解离时应先失去氯原子。事实上,在全氯代多环芳烃的EIMS中均出现了碎片离子峰,均为样品分子失去一个或几个氯原子后产生的。因此可以推断,在APCIMS中出现的碎片离子应与C—Cl键的断裂有关,对“次分子离子”同位素峰分布的分析也肯定了其是解离了一个氯原子后的产物。然而,根据分子量差值可知,这些碎片离子在解离后结合一个质量为16的原子或基团,质量为16的物种有O、NH₂和CH₄等,考虑到APCI离子源的环境,全氯代多环芳烃在电离过程中解离一个氯原子后,应从作为流动相的甲醇分子中捕获了一个羟基,随后又失去一个质子成为负离子。

所有全氯代多环芳烃的APCIMS谱均出现了“次分子离子峰”,而全氯代萘烯、全氯代苯并萘烯和全氯代碗烯的质谱中还出现了样品的分子离子峰。有趣的是,在APCI离子源中能产生分子离子的这3个样品均含有五元环,而不含五元环的全氯代多环芳烃则不能产生分子离子峰。全氯代多环芳烃中氯原子上的p电子可与芳环上的π电子发生p-π共轭,因而它们都是“富电子”分子,故在APCI离子源中均以负离子形式出现。由于氯原子的空间位阻,这些全氯代多环芳烃分子的结构均有不同程度的形变^[5,6]。结构分析显示,当这些分子含有

五元环时, 其形变主要集中在五元环上^[5]。

事实上, 富勒烯笼状结构的形成就与五元环的参与有关。由此可以推测, 含有五元环的全氯代多环芳烃的结构更容易变形, 因而极性相对较大, 更容易直接捕获电子, 无需解离或反应就能产生分子离子。

参 考 文 献

- 1 HUANG WeiJie(黄伟杰), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. Chinese Science Bulletin (科学通报), 1997, 42(16): 1 735
- 2 Nancy. S. G. Acc. Chem. Res, 1996, 29: 77
- 3 Rongbin Huang, Weijie Huang, Lansun Zheng *et al.*. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 5 954
- 4 SUN WeiXing(孙维星), LIU ZhiQiang(刘志强), LIU Shu-Ying(刘淑莹). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(5): 708
- 5 Su-Yuan Xie, Rong-Bin Huang, Lan-Sun Zheng *et al.*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1998, 18: 2 045
- 6 XIE Su-Yuan(谢素原), ZHANG Qiang(张 强), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. Chinese J. Appl. Chem. (应用化学), 1998, 15(6): 60

APCIMS Analysis of Perchlorinated Polycyclic Aromatic Compounds

DING Jie, XIE Su-Yuan, YU La-Jia, HUANG Rong-Bin, ZHENG Lan-Sun*

Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005

Abstract By using an atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source, negative ion mass spectra of eight perchlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), hexachlorobenzene, perchloronaphthalene, perchloroacenaphthylene, perchloranthracene, perchlorophenanthrene, perchlorofluoranthene, perchloropyrene and perchlorocorannulene, have been recorded for the first time. In the ion source, the negative ions, whose masses are 19 less than the molecular weights of their pristine compounds, can be produced by losing a chloride atom and capturing an oxygen anion. Molecular ions of the samples can be produced from the perchlorinated PAHs containing a five-membered ring. The results show that APCI is the right ion source for mass analysis of the organic compounds with low polarity such as the perchlorinated PAHs.

Keywords Perchlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, Atmospheric pressure chemical ionization, Mass spectrometry

(Ed: Y, X)