

表面解吸常压化学电离质谱快速分析人参花中挥发性成分*

王恩鹏¹, 越皓¹, 陈焕文², 刘淑莹^{1,3**}

(1. 长春中医药大学吉林省人参科学研究院, 长春 130117; 2. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013; 3. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春质谱中心, 长春 130022)

摘要 目的: 建立新型表面解吸常压化学电离(surface desorption atmospheric pressure chemical ionization, SDAPCI)质谱法对人参花蕾中挥发性成分的快速鉴别。方法: 采用SDAPCI质谱法, 无需色谱分离, 对水蒸气蒸馏法获得的人参花挥发油进行直接检测。在空气相对湿度为50%的敞开体系下, 通过电晕放电, 在正离子模式可产生以 H_3O^+ 为主的初级离子, 使得挥发成分与之结合产生 $[M+H]^+$ 而被检测。结果: 通过该方法共检测出34个化合物, 通过串联质谱(MS/MS)分析结合气相色谱-质谱(GC-MS)数据比对, 鉴定出其中10个挥发性成分。结论: 实验结果表明, 与GC-MS相比, 该方法快捷灵敏, 无污染, 不需要样本制备, 可广泛应用于实时及在线检测复杂基质中挥发性成分的鉴定。

关键词: 表面解吸常压化学电离(SDAPCI); 串联质谱(MS/MS); 快速分析; 人参花; 挥发性成分; 气相色谱-质谱(GC-MS); 实时检测

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2014)12-2160-06

Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for rapid analysis of volatile components of Ginseng Flos*

WANG En-peng¹, YUE Hao¹, CHEN Huan-wen², LIU Shu-ying^{1,3**}

(1. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Jilin Ginseng Academy, Changchun 130117, China;

2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;

3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun Centre of Mass Spectrometry, Changchun 130022, China)

Abstract Objective: To establish a method of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization(SDAPCI) - mass spectrometry(MS) for identification of the volatile components of Ginseng Flos. **Methods:** Through the SDAPCI approach, the direct detection was carried out for the volatile oil which was gained by a steam distillation method without any chromatographic separation. An in-house corona discharge was employed to generate the primary ions such as H_3O^+ which was combined with the volatile compounds to generate $[M+H]^+$ for mass analysis in the positive ion detection mode in the ambient air with 50% relative humidity. **Results:** Through this method 34 compounds were detected, of which 10 were identified as the volatile oil from Ginseng Flos. **Conclusion:** Compared with the results of gas chromatography(GC) - mass spectrometry(MS), SDAPCI-MS is more rapid, sensitive and sample-preparation-free for analysis of volatile components of the plants, which can be used for real time and on-line detection of various compounds in complex matrices including volatile samples.

Key words: surface desorption atmospheric pressure chemical ionization(SDAPCI); tandem mass spectrometry(MS/MS); rapid analysis; Ginseng Flos; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); real-time; detection

人参花蕾系采集五加科(Araliaceae)植物人参(*Panax ginseng* C. A. Meyer)生长4年以上的花蕾, 是我国名贵的中药材, 具有消炎、镇咳、抗疲劳、抗肿

瘤的作用^[1]。资料表明, 人参花蕾总皂苷含量是人参根的3~4倍以上, 其挥发油的含量高于茎叶和根, 还含有20余种矿物质和微量元素, 是难得的珍

* 国家科技重大专项新药“创新药物孵化(吉林)基地项目”(编号2010ZX09401-305-07)

** 通讯作者 Tel: (0431) 86045258; E-mail: sylu19@yahoo.com.cn

第一作者 Tel: (0431) 86045256; E-mail: robbinwang913@163.com

贵药材^[2]。

挥发性成分由于具有极性低、易挥发的特性,多使用传统的气相色谱-质谱(GC-MS)方法测定^[3-7]。对于一些中等极性且热不稳定的化合物如酯、酚、不饱和脂肪酸等,则不适用,原因是GC-MS所使用的电子轰击离子源(EI)通常需要加热到200℃以上,在高温条件下,热不稳定化合物容易发生分解,导致无法得到真实的结构信息;此外,方法需对样品进行复杂的预处理,在真空条件下进样,既耗时又易引入化学污染。

本文采用新型直接离子化技术——表面解吸常压化学电离(surface desorption atmospheric pressure chemical ionization, SDAPCI),无需对样品做复杂预处理^[8-16],在敞开的的环境下,以空气中的水为电离试剂,对人参花蕾中挥发性成分进行快速分析,共检测出34个化合物,通过与GC-MS获得的结果对比并结合MS/MS分析,鉴定出其中的10个化合物,为快速鉴定植物中挥发性成分及对名贵中药的质量控制提供了新思路。

1 仪器与试剂

表面解析大气压化学电离源(SDAPCI,东华理工大学应用化学系制),线性离子阱质谱仪(LTQ-XL美国Finnigan公司),气相色谱-质谱联用仪(GC6890-MS5973型,美国Agilent公司,带有NIST 05标准数据库)。

色谱乙醚、乙腈, Fisher公司(美国);分析纯无水硫酸钠,天津化学试剂有限公司;高纯氮气、氦气,吉林省春城气体制造有限公司;水为超纯水。

人参花购自吉林省抚松县万良人参市场,由长春中医药大学张辉教授鉴定。

2 方法

2.1 SDAPCI-MS的分析条件 SDAPCI离子源:实验室自制(图1),其原理、装置和典型应用等已有报道^[8-10];LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司),配有Xcalibur数据处理软件。测量时将挥发油滴在五维调节装置的玻璃样品板上令其自然挥发,参数经优化后,分别设定为X轴:-8 cm;Y轴:3.5 cm;Z轴:3 cm; θ 值(电晕放电针与样品台之间的角度):45°;样品台:0 cm。因实验过程中空气的相对湿度已经超过了50%,故在本实验中,没有使用额外的水蒸气,解吸气(N₂)在本实验中也未被使用;实验结果由5次重复的数据得出。

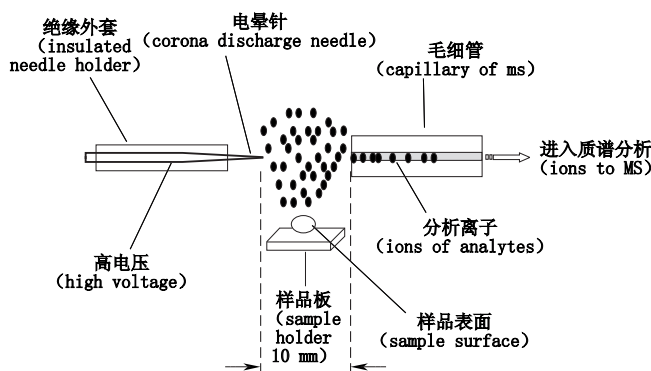


图1 SDAPCI-MS直接检测人参花挥发油装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of SDAPCI-MS for direct analysis of volatile oil of Ginseng Flos

MS条件:正离子检测模式,质量范围为50~500 Da,电离电压为+3.5 kV,毛细管和锥孔电压分别为50 V和60 V,毛细管温度为150℃,离子传输管温度为200℃,碰撞能量(CE)20%;实验中一级质谱测定时间少于1 s,二次质谱记录时间为0.5 min,离子的选择窗口为1.2 Da,其他条件为系统自动优化。

2.2 人参花挥发油供试品的提取 人参花挥发油的提取方法根据中国药典(2010年版)附录X挥发油测定法甲法操作^[17]:精密称取干燥的人参花500 g,放入10000 mL圆底烧瓶中,加入8倍量的水和数粒玻璃珠,振摇混匀,置于电热套中,浸泡2 h,之后接好挥发油测定装置。自冷凝管上端加水使其充满挥发油测定管的刻度部分,并溢流入烧瓶为止。缓缓加热至沸,并保持微沸至6 h,停止加热,放置片刻后,开启测定管下端的活塞缓缓将水放出,至油层上端到达刻度0线上面5 mm处为止。放置1 h以上,再开启活塞使油层下降至其上端恰与刻度0线平齐,读取挥发油量,并计算样品中挥发油的得率(体积与质量百分比)。上述过程重复3次,测得挥发油平均体积为0.92 mL,平均得率为0.184%。所得挥发油经无水硫酸钠干燥,置于充满氮气的棕色压盖瓶(10 mL)内,放入4℃冰箱冷藏待用。

3 结果

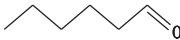
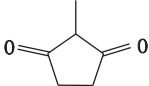


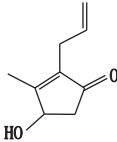
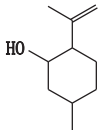
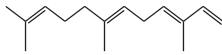

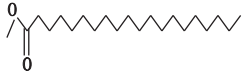
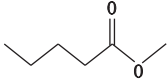
3.1 人参花挥发性成分的MS解析 人参花挥发油是多组分复杂的样品,在检测过程中易于出现化学噪音干扰和假阳性结果。为了排除假阳性结果和证实挥发油的成分,通过GC-MS检测,对全扫描总离子流图中的各峰进行数据库检索(NIST 05质谱数据库),筛选出匹配度>80%的

成分,作为检出结果,将 SDAPCI-MS 获取的一级质谱图与上述结果比对,对于分子离子一致的成分,做 MS/MS 分析,将主要碎片离子的质荷比 (m/z)、相对丰度等几个方面与标准谱图进行比

较,最终确定了 10 个化合物,表 1 列出了由 SDAPCI-MS 检测出的 10 个人参花挥发油中的组分、结构和特征性碎片。

表 1 SDAPCI-MS 所检测到的人参花挥发性成分

Tab 1 Volatile components from Ginseng Flos recorded by SDAPCI-MS

No.	化合物(component)	分子式 (molecular formula)	分子结构 (molecular structure)	M_r	分子离子峰 [M + H] ⁺ m/z	碎片离子 (fragments) m/z
1	己醛(hexanal)	C ₆ H ₁₂ O		100	101	83, 73, 55
2	2-甲基-1,3-环戊二酮 (2-methyl-1,3-cyclopentanedione)	C ₆ H ₈ O ₂		112	113	95, 71, 67
3	壬醛(nonanal)	C ₉ H ₁₈ O		142	143	125, 97, 83
4	(E)-2-辛烯-1-醇 [(E)-2-octen-1-ol]	C ₈ H ₁₆ O		128	129	111, 83, 57
5	4-羟基-3-甲基-2-丙烯基-2-环戊烯酮 [4-hydroxy-3-methyl-2-(2-propenyl)-2-cyclopenten-1-one]	C ₉ H ₁₂ O ₂		152	153	135, 125, 111
6	异薄荷醇 [5-methyl-2-(1-methylethenyl)-cyclohexanol]	C ₁₀ H ₁₈ O		154	155	137, 127, 109, 97
7	β-金合欢烯(β-farnesene)	C ₁₅ H ₂₄		204	205	177, 163, 149, 121
8	棕榈酸甲酯 (hexadecanoic acid methyl ester)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂		270	271	256, 253, 239
9	二十烷酸甲酯 (eicosanoic acid methyl ester)	C ₂₁ H ₄₂ O ₂		326	327	312, 283, 267
10	戊酸甲酯 (pentanoic acid methyl ester)	C ₆ H ₁₂ O ₂		116	117	99, 89, 75, 61

分别选择表 1 中的 10 个化合物的母离子进行二级质谱研究,如分子离子为 m/z 101 的己醛(图 2-a),其母离子在碰撞条件下碎裂出 m/z 83、73、55 的特征离子,分别丢失了 H₂O、CO、[H₂O + CO] 等中性碎片离子;另如相对分子质量为 152(图 2-b),分子离子 m/z 为 153 的 4-羟基-3-甲基-2-丙烯基-2-环戊烯酮,在 CID 下碎裂出 m/z 135、125、111 等特征碎片,分别丢失了 H₂O、CO 和 C₃H₆。

又如分子离子为 m/z 129 的化合物(图 2-c),碎裂出 m/z 111、83、57 等碎片,分别丢失了 H₂O、C₂H₆O、C₅H₁₂, 经与 GC-MS 所得数据比对,鉴定为 (E)-2-辛烯-1-醇。图 2-d 所示为挥发性成分棕榈酸甲酯,其母离子 m/z 271 在 MS/MS 下,特征性地出现 [M + H - CH₃]⁺ 峰,即 m/z 256 离子, m/z 253、239 分别为 [M + H - H₂O]⁺ 和 [M + H - CH₄O]⁺ 峰。

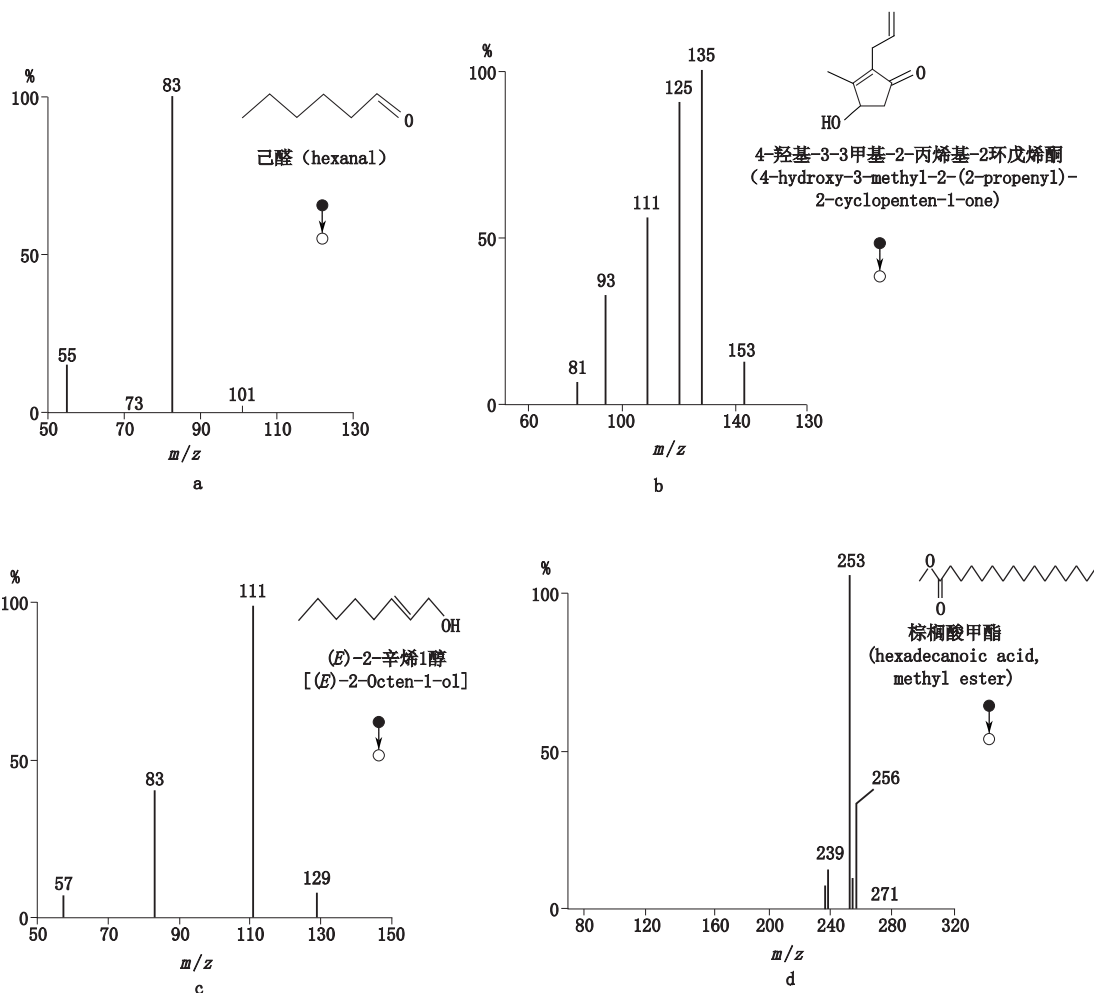


图2 人参花挥发油中部分化合物的质谱图

Fig 2 Typical SDAPCI-MS spectra obtained for part of components in the volatile oil of Ginseng Flos

4 讨论

4.1 SDAPCI 源的电离机理 SDAPCI 源是新型的离子源,原理与 APCI 类似,可以对化合物分子进行软电离,试剂离子均采用电晕放电产生。与 APCI 所不同的是,其整个电离过程均在常温常压下进行,避免了气化室的高温对不稳定化合物的破坏。SDAPCI 电离过程是通过试剂气体产生的反应离子与样品分子之间的离子-分子反应实现的,即质子或电荷转移的过程。质子转移的条件是:当样品分子(受主分子)的质子亲和势超过反应离子(施主分子)的质子亲和势时,即 $PA(M) > PA(A)$,从样品分子到反应离子之间的质子转移就会发生,其效率为 100%^[18]。

SDAPCI 主要的反应离子是水化的质子 $H^+(H_2O)_n$,其优势反应离子为 H_3O^+ ,质子亲和势为 $166.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[19-20]。Kearle 等^[21]曾测定,只含氧 1 种杂原子的化合物的质子亲和势范围在

$170 \sim 200 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,含硫化合物在 $190 \sim 210 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,含氮化合物在 $200 \sim 240 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[22-23],显然 H_3O^+ 能使所有这些化合物质子化。烷烃类化合物的质子亲和势一般比 H_3O^+ 的质子亲和势小,不能与之发生质子转移,所以在本实验中,没有检测到烷烃类的物质。相反,GC-MS 检测到了如十五烷 ($C_{15}H_{32}$, $M_r = 212$)、10-甲基十九烷 ($C_{20}H_{42}$, $M_r = 282$)、二十九烷 ($C_{29}H_{60}$, $M_r = 408$) 等成分。烯烃、二烯烃、炔烃和芳香烃类的质子亲和势一般比 H_3O^+ 要高,是因为它们都含有不饱和键,容易发生质子化,如 β -金合欢烯 ($M_r = 204$)。

4.2 SDAPCI 源与 EI 源检测条件的差别 EI 源对样品的要求较高,主要用于非极性挥发性样品的电离,不适用于分析遇热易分解、难挥发的化合物。溶剂的加入容易造成携带污染,样品浓度、色谱、质谱等各个参数不易控制,检测条件优化周期较长;而 SDAPCI 源是在敞开的体系中测定的,固体、粉末及

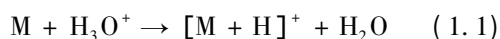
挥发性样品在常温常压下(可加入辅助性气体和溶剂)经电晕针电离后,直接进入质谱被检测,对样品要求较低,可用于非极性到极性范围的化合物的检测,不需要特殊处理,无溶剂的污染,可以根据固

体、粉末及挥发性物质的性质,选择相应的电离试剂在常温常压下对食品药品等进行现场快速测定,避免了高温和有毒试剂对样品的破坏和污染,两者的主要区别归纳于表2。

表2 SDAPCI、APCI 和 EI 3种离子源的比较
Tab.2 Comparison of the ion source among SDAPCI, APCI and EI

项目(item)	SDAPCI	APCI	EI
电离试剂(ionization reagents)	气体或液体(gas or liquid)	液体有机溶剂(liquid organic solvent)	非极性溶剂(non-polar solvent)
电离方式(ionization mode)	电晕放电(corona discharge)	电晕放电(corona discharge)	电子轰击电离(electron impact)
待测物离子的产生(ion of analytes under test)	常压表面解析化学电离(desorption & chemical ionization)	常压气相化学电离(chemical ionization)	高真空气相化学电离(high vacuum gas phase chemical ionization)
样品形态(sample state)	固体及挥发性液体(solid & volatile liquid)	液体(liquid)	气体(gas)
样品处理(sample pretreatment)	不需样品预处理(without sample pretreatment)	需样品预处理(sample pretreatment needed)	需样品预处理(sample pretreatment needed)
电离环境(ionization condition)	常压,室温(atmospheric pressure, room temperature)	常压,高温(400~550℃)(atmospheric pressure, high temperature)	高真空,高温(200~300℃)(high vacuum, high temperature)
分析对象(analytic targets)	极性和非极性物质(polar & non-polar)	中等极性和弱极性(medium & weak polarity)	非极性(non-polar)
载气流速(carrier gas flow)	低气流速(0~0.2 MPa)(low flow rate)	高气流速(0.3~0.8 MPa)(high flow rate)	高气流速(0.5~0.6 MPa)(high flow rate)

本实验是在空气相对湿度在50%以上的条件下进行的,在有水存在的正离子模式下, H_3O^+ 是主要的初级离子。大量的水合氢离子与人参花挥发油表面挥发的化学成分发生了电离-分子反应(1.1):



在实验过程中,样品所形成的分子离子均为 $[M + H]^+$ 的单电荷准分子离子,由GC-MS检测结果可得出,人参花挥发油中主要成分为萜类化合物,占检出物总量的85.48%(单萜占2.21%),其余为烷烃、酯、酮类等。除烷烃外,这些成分的质子亲和势都大于 $PA(H_3O^+)$,所以理论上都可以结合1个质子生成 $[M + H]^+$ 被质谱所检测,然而实际被SDAPCI-MS检测到的成分只有10个,其主要原因可能为人参花挥发油的主要成分倍半萜类的沸点在130℃以上,烃类的含氧衍生物的沸点则更高,所以,大部分成分在常温下的挥发速度较慢,在电晕针周围的样品分子浓度较小,被电离的成分也相对较少。在仪器对人参花挥发油检出限一定的情况下,相对含量越大的成分,被电离的几率越大;此外,决定萜烯类成分PA值大小的主要因素为分子内含有C-C双键的个数,双键越多,分子越活泼,对质子的亲电加成反应越有利。如本实验SDAPCI检测到的倍

半萜-β-金合欢烯($M_r = 204$),分子内具有4个双键,其中有2个双键形成了共轭结构,使得质子更容易与之进行亲电加成反应,形成较为稳定的正碳离子结构;另外,倍半萜烯类的极性较小,对质子的束缚力较弱,生成的 $C_{15}H_{25}^+ \cdot H_2O$ 很可能是一个弱束缚态的离子,所以,一些倍半萜烯类分子捕获质子后,在到达质谱的检测器之前可能会发生解离;烃类的含氧衍生物则比较容易被检测,不光是因为它们具有较大的PA值,而且还具有较大的分子极性,醛、酮、酯类的质子化反应在其优势质子化位置-羰基氧上进行,所以这些生成物离子较为稳定,故而不会在被电离之后轻易发生离解。

5 结论

本文运用SDAPCI-MS这一新型质谱技术,对人参花挥发油进行分析,共鉴定出10个组分。因SDAPCI结合了ESI与APCI的优点,所以,可以对一些中等极性甚至是低极性的、易挥发的组分进行分析。与传统的挥发油检测方法相比,本法更加快捷简便,无污染,无化学试剂引入干扰。传统的GC-MS和APCI分析无法检测易分解和热不稳定的化合物,其气化室或离子源温度通常要上百度的温度,而一些热不稳定的化合物在经过气化的过程中就已经分解,以至于质谱无法检

测到原化合物的信息;人参花是一种贵重药材,对其进行无污染、无伤害的在线检测已是一种趋势,SDAPCI-MS提供了这样的平台,结合小型质谱,甚至能够进行在人参花生长的环境中进行快速测定。本文所检测出的化合物可作为“marker”的潜在标志物用于人参花蕾的质量控制和真伪鉴别,并可应用于其他名贵中药的鉴定,具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] CHEN Bin(陈斌), ZHAO Bo-tao(赵伯涛), QIAN Hua(钱骅) *et al.* Scanning electron microscope of ginseng flower ultra-fine powder and its ginsenosides content(人参花超微粉碎扫描电镜观察及人参皂苷测定) [J]. *Chin Tradit Pat Med(中成药)* 2012, 34(10): 1974

[2] XIE Xiao-yan(谢晓燕), XIAO Ji-ping(肖寄平), CAI Guang-zhi(蔡广知) *et al.* Pharmacognosy identification of ginseng flower(人参花的生药学鉴别) [J]. *Chin Hosp Pharm J(中国医院药学杂志)* 2009, 29(24): 2130

[3] Ridker PM, Hennekens CH, Buring JE, *et al.* C-reactive protein and other markers of inflammation in the prediction of cardiovascular disease in women [J]. *New Engl J Med* 2000, 342(12): 836

[4] Fiselier K, Grundböck F, Schön K *et al.* Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and paper-board [J]. *J Chromatogr A* 2013, 1271(1): 192

[5] Van Opstaele F, De Causmaecker B, Aerts G *et al.* Characterization of novel varietal floral hop aromas by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry [J]. *J Agric Food Chem* 2012, 60(50): 12270

[6] Seeley JV, Bates CT, McCurry JD *et al.* Stationary phase selection and comprehensive two-dimensional gas chromatographic analysis of trace biodiesel in petroleum-based fuel [J]. *J Chromatogr A* 2012, 1226: 103

[7] Nam S, Jang HW, Shibamoto T. Antioxidant activities of extracts from teas prepared from medicinal plants *Morus alba* L., *Camellia sinensis* L., and *Cudrania tricuspidata* and their volatile components [J]. *J Agric Food Chem* 2012, 60(36): 9097

[8] CHEN Huan-wen(陈焕文), LAI Jin-hu(赖劲虎), ZHOU Yu-fen(周瑜芬) *et al.* Instrumentation and characterization of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry(表面解吸常压化学电离源的研制及应用) [J]. *Chin J Anal Chem(分析化学)* 2007, 35(8): 1233

[9] Zhang X, Jia B, Huang K, *et al.* Tracing origins of complex pharmaceutical preparations using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2010, 82(19): 8060

[10] Jia B, Ouyang Y, Sodhi RNS, *et al.* Differentiation of human kidney stones induced by melamine and uric acid using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *J Mass Spectrom* 2011, 46(3): 313

[11] Sodhi R, Chen H, Yang SP *et al.* TOF-SIMS analysis of kidney stones possibly induced by the ingestion of melamine-containing milk products [J]. *Surf Interface Anal* 2011, 43(1-2): 313

[12] Krieger S, von Trotha A, Leung KSY, *et al.* Development, optimization and use of an APCI source with temperature-controlled vaporization of solid and liquid samples [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(4): 1373

[13] Achanta S, Ngo M, Veitenheimer A *et al.* Simultaneous quantification of vinblastine and desacetylvinblastine concentrations in canine plasma and urine samples using LC-APCI-MS/MS [J]. *J Chromatogr B* 2013, 913: 147

[14] Nezhad SA, Shabani B, Soleimani M. Thermodynamic analysis of liquefied natural gas (LNG) production cycle in APCI process [J]. *J Therm Sci* 2012, 21(6): 564

[15] YUE Hao(越皓), XIAO Zhi-guo(肖治国), WANG En-peng(王恩鹏) *et al.* Rapid analysis of Liuwei Dihuang Pills using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry(表面解吸常压化学电离质谱快速分析六味地黄丸) [J]. *Acta Chim Sin(化学学报)* 2011, 69(1): 77

[16] SONG Qing-hao(宋庆浩), WANG Jiang(王姜), HU Bin(胡斌) *et al.* Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct detection of trace amounts of cocaine in hot pot sauce material(表面解吸常压化学电离质谱法直接测定火锅底料中的痕量可卡因) [J]. *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)* 2010, 31(10): 1961

[17] ChP 2010. Vol I (中国药典 2010 年版. 一部) [S]. 2010: 1349

[18] Bowers MT. Gas Phase Ion Chemistry [M]. New York: Academic Press, 1979: 119

[19] Spaněl P, Smith D. Selected ion flow tube: a technique for quantitative trace gas analysis of air and breath [J]. *Med Biol Eng Comput* 1996, 34(6): 409

[20] Spaněl P, Smith D. Reactions of hydrated hydronium ions and hydrated hydroxide ions with some hydrocarbons and oxygen-bearing organic molecules [J]. *J Phys Chem C* 1995, 99(42): 15551

[21] Kebarle P. Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures 0.5-4 torr kinetics of clustering reactions forming $H^+(H_2O)_n$ [J]. *J Chem Phys* 1970, 52(1): 212

[22] Kebarle P. Gas-phase basicities and proton affinities of compounds between water and ammonia and substituted benzenes from a continuous ladder of proton-transfer equilibria measurements [J]. *J Am Chem Soc* 1976, 98: 1320

[23] Hunter EPL, Lias SG. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1998, 27(3): 413

(本文于2014年4月4日收到)