

碱金属亚硝酸盐新型簇合物离子的 ESI-MSⁿ 谱研究

白进发^{1,2}, 刘志强¹, 宋凤瑞¹, 再帕尔·阿不力孜², 刘淑莹¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022; 2. 中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

Studies on the New Typical Cluster Ions of Alkali Metal Nitrites by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

BAI Jin-fa^{1,2}, LIU Zhi-qiang¹, SONG Feng-rui¹, ZEPER Abliz², LIU Shu-ying¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100050, China)

Abstract: New typical cluster ions of alkali metal nitrites were studied by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and their collision induced dissociation (CID) pattern was obtained by ESI-MSⁿ method. The results shows that the cluster ions formed by NaNO₂ solution are more complicated than those of NaNO₃ and KNO₃ solution. KNO₂ solution produces cluster ions containing Na⁺ ions during the electrospray process, which can due to the affinity of Na⁺ ion to NO₂⁻ ion is stronger than that of K⁺ ion.

Keywords: ESI-MSⁿ; cluster ion; alkali metal nitrites

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-08-03

对具有离子键的簇合物研究有助于丰富化学键理论, 并可进一步阐明晶体成核过程等许多现象, 因此对离子键簇合物的研究一直是化学家感兴趣的领域。上世纪 70 年代, Honda 等^[1]通过二次离子质谱 (SIMS) 技术, 采用离子束直接轰击晶体表面, 较为系统地研究了簇合物离子。但对于复杂阴离子的化合物, 检测到的离子峰非常杂乱甚至不能得到含复杂阴离子的簇合物离子, 该结果可能是由于复杂阴离子被离子束击碎所致。电喷雾质谱 (ESI-MS) 的软电离性质和能够从溶液中直接产生离子的能力, 使得 ESI-MS 技术成为研究气相簇合物离子, 尤其是一些不稳定簇合物离子的有力工具, 近年来已被广泛用于表征簇合物离子^[2]。从文献报道来看, 对碱金属卤化物形成的簇合物研究较多, 而对含有复杂阴离子的碱金属盐簇合物的研究相对较少。本工作在利用 ESI-MS 研究硝酸钾簇合物^[3]的基础上, 进一步研究了碱金属钠和钾的亚硝酸盐, 并运用 ESI-MSⁿ 谱研究了它们的裂解行为, 发现碱金属硝酸盐和亚硝酸盐的质谱行为明显不同。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Finnigan MAT LCQTM 质谱仪; ESI 源的正离子和负离子检测模式; 喷雾电压为 4.0 kV 或 5.0 kV; 金属加热毛细管温度 205 °C; 毛细管电压 ±14 V; 管透镜电压 ±35 V; 壳气为 N₂, 流动泵注射进样, 流速 5~10 μL·min⁻¹; 扫描范围为 m/z 50~2 000。

基金项目: 国家自然科学基金 (30472134, 20173057) 和中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KG CX2-SW-213-06) 资助

作者简介: 白进发 (1971~), 男, 助理研究员, 从事质谱分析研究。E-mail: jibai@imm.zc.cn

通讯作者: 刘淑莹 (1943~), 女, 研究员, 从事质谱学研究。E-mail: mslab@ns.ciac.jl.cn

1.2 样品的制备

称取一定量的分析纯样品 (MNO_3 和 MNO_2 , $\text{M}=\text{Na}^+$ 和 K^+) 溶于超纯水中, 配成 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液。实验时用色谱纯甲醇分别稀释成不同浓度 $0.1, 0.01, 0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 MNO_2 ($\text{M}=\text{Na}^+$ 或 K^+) 的 ESI-MS 谱分析

NaNO_3 的 ESI-MS 谱全扫描结果与 KNO_3 实验结果^[12]相似, 其 ESI-MS 谱中观察到一系列离子峰, 分别在正、负离子 ESI-MS 谱中可写成通式 $(\text{NaNO}_3)_m\text{Na}^+$, $m=2\sim 21$ 和 $(\text{NaNO}_3)_n\text{NO}_3^-$, $n=1\sim 21$ 。 NaNO_2 的正离子 ESI-MS 谱 (图 1a) 要比 NaNO_3 的复杂, 且主峰旁还发现一些较弱的离子峰, 其中主峰对应的一系列离子峰可写成通式 $(\text{NaNO}_2)_m\text{Na}^+$, $m=2\sim 28$, 而负离子 ESI-MS 谱中主峰对应的系列峰可写成通式 $(\text{NaNO}_2)_n\text{NO}_2^-$, $n=2\sim 20$ 。正、负离子 ESI-MS 谱中主峰旁的这些小峰可能是由微量杂质产生, 其杂质的组成有待进一步研究。 KNO_2 的正离子 ESI-MS 谱示于图 1b, 其结果与上述存在明显的不同。其中相对丰度较大的相邻两峰之间相差 85 u (对应 KNO_2 分子量) 或 69 u (对应 NaNO_2 分子量)。在正离子 ESI-MS 谱中可写成通式 $a_m b_n \text{K}^+(\text{Na}^+)$, $m=2\sim 15$, $n=0\sim 5$ (a 代表 KNO_2 分子, b 代表 NaNO_2 分子, 下标表示其分子数)。在负离子 ESI-MS 谱中通式为 $a_m b_n \text{NO}_2^-$, $m=0\sim 16$, $n=0\sim 5$ (a, b 及下标含义同正离子谱)。另外, 发现 KNO_2 全扫描质谱上相对丰度较小的其他离子峰的 m/z 值也符合上述两个通式。从 KNO_2 溶液的 ESI-MS 谱结果可以看出, KNO_2 离子簇合物中 K^+ 离子被 Na^+ 离子部分取代。

2.2 簇合物离子的 ESI-MSⁿ 谱分析

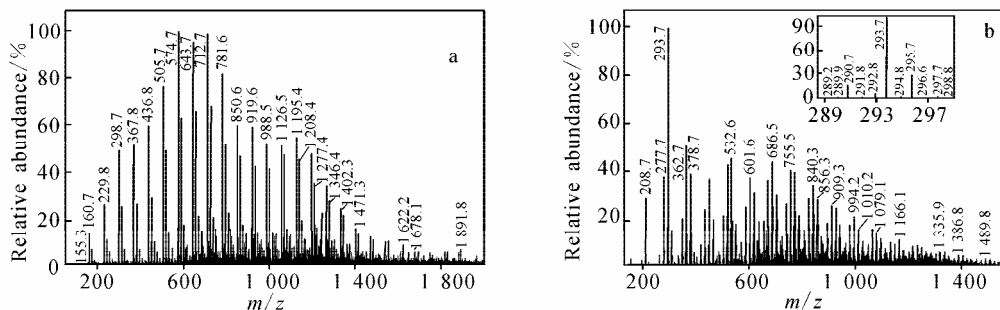


图 1 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_2 (a) 和 KNO_2 (b) 溶液的正离子 ESI-MS 谱

Fig. 1 ESI-MS spectra of $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_2 (a) and KNO_2 (b) in the positive ion mode

NaNO_3 、 NaNO_2 和 KNO_3 簇合物离子的 ESI-MSⁿ 谱结果相似, 在其正、负离子谱中, 母离子与子离子的 m/z 值相差其分子量的整数倍, 在每级 ESI-MSⁿ 谱中相对丰度较高的是结构比较稳定的离子。在 KNO_2 溶液的 ESI-MSⁿ 谱中, 由于 KNO_2 簇合物离子的复杂性, 其不仅丢失 69 u (对应于 NaNO_2 的分子量) 或 85 u (对应于 KNO_2 的分子量) 部分, 而且还观察到 154 u ($\text{KNO}_2 + \text{NaNO}_2$) 基团的丢失。这些 ESI-MSⁿ 谱结果与上述碱金属硝酸盐和亚硝酸盐的 ESI-MS 全扫描谱结果一致。

2.3 讨论

ESI-MS 谱可在较温和的条件下得到具有较高稳定性的簇合物离子, 并且可以利用 ESI-MSⁿ 谱进行其结构解析。此外, KNO_2 溶液在电喷雾过程中产生了含有 Na^+ 离子的簇合物离子。 Na^+ 离子是本底中含有的或是样品中的杂质, 其浓度远远小于 K^+ 离子的浓度。该结果可能是 Na^+ 离子和 K^+ 离子在电喷雾条件下与 NO_2^- 离子发生竞争反应, 而 Na^+ 离子与 NO_2^- 离子的亲和势远大于 K^+ 离子。

参考文献：

- [1] HONDA F, LANCASTER G M, FUKUDA Y, et al. SIMS study of the mechanism of cluster formation during ion bombardment of alkali halides[J]. J Chem Phys, 1978, 69: 4 931.
- [2] HAO C, MARCH R E, CROLEY T R, et al. Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions. Part 1: Investigations of alkali metal chloride and sodium salt cluster ions[J]. J Mass Spectrom, 2001, 36: 79.
- [3] 石磊, 刘淑莹, 刘志强, 等. 新型簇合物离子 $K^+(KNO_3)_n$ 和 $NO_3^-(KNO_3)_m$ [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22: 916.

(上接第 7 页)

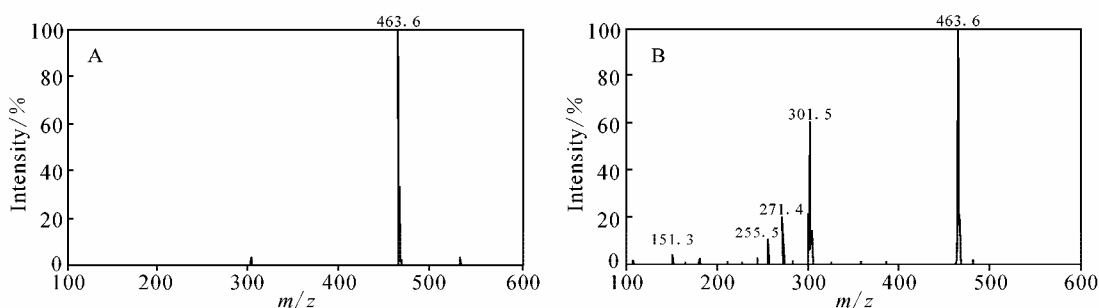


图 2 保留时间为 6.25 min 色谱峰的正离子检测模式 EMS 谱

A: CE = -5 V; B: CE = -55 V

Fig. 2 (—) EMS spectrum of compound at the retention time of 6.26 min

A: CE = -5 V; B: CE = -55 V

以保留时间为 6.26 min 的色谱峰为例, EMS1 的 CE 值为 -5V 时, 只获得 $[M-H]^-$ 离子峰 (m/z 463), 当在 EMS2 中 CE 值升为 -55V 时, 还观察到 m/z 301、271 和 255 等碎片离子, 这与常规的二级质谱非常相似。结果表明设定高低 CE 值的两种 EMS 扫描方式可以在一次进样分析中, 方便、快速地同时获得分子离子与碎片离子信息, 不需要再次进样来测定二级图谱, 不但节省了分析时间和样品, 也弥补了 RRLC 分离时色谱峰过窄, 不适合在一个质谱分析周期内同时设计多个实验的缺陷, 充分发挥了 RRLC 与 QTRAP 型 MS/MS 仪联用的优势。

参考文献：

- [1] TATSUNARI Y, RONALD E M. High-speed analyses using rapid resolution liquid chromatography on 1.8- μ m porous particles [J]. J Sep Sci, 2006, 29: 2 421-2 432.
- [2] JAMES W H. A new linear ion trap mass spectrometer [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2002, 16: 512-526.