

五氧化铀的电喷雾萃取电离串联质谱法制备与表征

罗明标, 胡 斌, 张 燮, 陈焕文

(东华理工大学应用化学系, 江西 抚州 344000)

Synthesis and Characterization of UO_5 by Extractive Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

LUO Ming-biao, HU Bin, ZHANG Xie, CHEN Huan-wen

(Applied Chemistry Department, East China Institute of Technology, Fuzhou, 344000)

Abstract: Negatively charged organic uranyl species (HOUO_2OH), prepared with uranyl acetate using extractive electrospray ionization multiple-stage tandem mass spectrometry, reacted with oxygen to yield a novel UO_5 anion species in the gas phase. The molecular structure of UO_5 was confirmed by using collision-induced dissociation (CID) mass spectrometry experiments. The effects of experimental parameters on the yield of UO_5 anion were experimentally evaluated. The data have shown that the electron cloud radius (r) of the polyatom anion (e.g., HOUO_2OH) was tunable within the range $r_{\text{inert}} \leq r_{\text{reactive}} \leq r_{\text{decomposition}}$ by changing the collision energy of CID. This mechanism can be further used to catalyze a certain type of chemical reactions.

Key words: ESI tandem mass spectrometry, UO_5 ; reaction time; collision energy; gas-phase reaction; uranyl acetate

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-135-02

通过控制气相离子的反应时间和碰撞能量, 采用电喷雾萃取电离串联质谱^[1], 利用羟基铀酰 (HOUO_2OH) 首次在气相合成了五氧化铀负离子, 并对其结构进行了串联质谱鉴定。研究表明串联质谱法不但在有机化学和分析化学中具有重要作用, 也在无机化合物制备与合成方面具有原料用量少、清洁方便、反应不受溶剂影响等特殊优势, 尤其是能够通过调节碰撞能量来改变反应物的反应活性, 因而也适合于研究某些通常状态下难以进行的反应。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

二水合醋酸双氧铀 ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 由中国原子能科学研究院提供。实验时取固体二水合醋酸双氧铀溶解于 0.01% 的醋酸水溶液, 配制成浓度为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的醋酸水混合溶液, 备用。LTQ-XL 型线性离子阱质谱仪: 美国 Finnigan 公司产品, 配备有电喷雾离子源, Xcalibur 数据处理系统。高纯氧气, 气压: 5.0 kPa。

1.2 实验条件

设置 LTQ-MS 仪器为负离子检测模式, EESI 喷雾电压为 3.5 kV。毛细管温度为 200 °C, 喷雾

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20505003)资助

作者简介: 罗明标 (1963~), 男 (汉族), 湖南益阳人, 教授, 从事稀有及放射性分析化学研究。E-mail: mbluo@126.com

通信作者: 陈焕文 (1973~), 男 (汉族), 江西兴国, 教授, 从事分析化学研究。E-mail: chw8868@gmail.com

气(氮气) 200.0 kPa。醋酸铀酰溶液通过注射泵进样, 流速为 $3 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 母离子的选择窗口为 1.0 Da。其他参数采用 LTQ-MS 系统自动优化。除特别说明者外, 所有质谱记录时间为 1.0 min。

2 结果与讨论

在负离子检测模式下, 选择醋酸铀酰去质子化离子 $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ (m/z 447) 或 $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^-$ (m/z 388) 为反应物, 通过串联质谱进行碰撞诱导解离实验, 获得系列碎片离子, 其解离途径如图 1 所示(略)^[2]。通过串联质谱选择 m/z 304 (HOUO_2OH), 调节控制离子反应时间 3 000 ms, CID 碰撞能量为 0 %。在此条件下通入氧气至离子阱内, 使母离子与离子阱内痕量的氧气(分压约为 0.88×10^{-5} torr)反应, 在质谱中观测到高丰度的 m/z 336、 m/z 318 和较弱的 m/z 322, 如图 2 所示(略)。串联质谱研究表明, 过渡态离子 m/z 336 被自发分解为 UO_5 (m/z 318), 而在一定能量作用下, UO_5 能分解成 UO_2 (m/z 270) 和 UO_3 (m/z 286), 分别为释放 O_3 和 O_2 。因此, 实验表明 HOUO_2OH 负离子能够与 O_2 发生反应, 经过比较稳定的 HOUO_4OH 负离子过渡态, 再丢失水分子生成 UO_5 , 反应过程如图 3 所示(略)。

UO_5 是一种未见其他文献报道的新化合物, 可能是因为该物质难于用常规方法合成。在气相中, 可用串联质谱法对反应时间与碰撞能量进行控制, 调节反应物电子云的分布特性, 从而促进某些化学反应。初步实验表明, UO_5 负离子虽然能够在施加能量的情况下释放氧, 但其结构相对稳定, 能够在气相中稳定存在。但是, UO_5 负离子的结构和其他物理化学性质还有待于结合量化计算和系统实验进行深入研究。

参考文献:

- [1] CHEN H W, ZENOBI R. Neutral desorption sampling of biological surfaces for rapid chemical characterization by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Nature Protocols, 2008, 3(9):1 467-1 475.
- [2] 胡 斌, 陈兰慧, 邹延富, 等. 甲基羟基铀酰离子与水的反应[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29: 912-915.