

C₆₀大量、快速分离和电喷雾电离质谱检测

戚苓* 张诚** 韩钰

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

魏先文 徐正

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

周克瑜 曹亚澄

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

本文用配合沉淀和活性炭吸附相结合的方法, 从高级富勒烯含量较高的混合物中, 大量、快速分离 C₆₀, 并用电喷雾电离质谱对分离产物进行检测。

关键词: 富勒烯 分离 纯化 电喷雾电离质谱

C₆₀的分离与提纯, 目前已有多种方法, 如升华法^[1]、重结晶法^[2,3]、中性氧化铝^[4]、石墨粉^[5]、活性炭和硅胶混合物^[6]等为固定相的柱色层法, 高效液相色谱法^[7]等。在分离纯化 C₆₀方面它们各有千秋。升华法得到的 C₆₀纯度较低, 且条件控制困难。重结晶法若增加重结晶次数, 并与活性炭吸附相结合, 可得到纯度大于 99.5% 的 C₆₀^[3]。柱色层法中, 中性氧化铝和石墨粉为固定相的分离方法, 分离量小, 溶剂用量大。活性炭和硅胶混合物为固定相的加压柱色层法, 可快速、大量提纯 C₆₀, 用国产活性炭和硅胶可分离出纯度较高的 C₆₀, 但 C₇₀和高级富勒烯无法回收。高效液相色谱法虽可获得高纯度的富勒烯, 但分离量小, 仪器昂贵。最近, Imre Bucsí 等^[8]利用 C₆₀及 C₇₀及高级富勒烯与 AlCl₃ 生成配合物能力的差异, 使 C₇₀及高级富勒烯与 AlCl₃ 生成沉淀而 C₆₀留在溶液中, 从而达到分离 C₆₀的目的, C₆₀纯度为 99.8%。该方法不需耗费大量溶剂, 简便、分离量大。但一次实验周期需 3~6 天, 耗时太长。我们对该方法进行了改进, 采用超声波振荡和活性炭吸附, 使分离时间缩短为 4~5 小时, 因此, 本方法是更具实用价值的分离纯化 C₆₀的方法, 并可回收富 C₇₀和其他高级富勒烯的混合物。

实 验

1 试剂和仪器

AlCl₃: 工业纯, 颗粒状; 活性炭: 化学纯, 颗粒状; 乙醚、二硫化碳: 分析纯; 超声波发生器: CSF-1A, 上海超声波仪器厂; 电喷雾电离质谱仪: API-SSQ-MS, 美国 Finnigan MAT 公司产品; Soxhlet 提取器。

收稿日期: 1996-03-01。

国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目。

* 通讯联系人: 戚苓。

** 现在南京铁道医学院化学教研室。

第一作者: 戚苓, 女, 58 岁, 高级工程师; 从事仪器分析的教学和科研工作。

2 实验方法

富勒烯用电弧法合成, 实验设备与文献^[9]报道的相似。一次可连续蒸发6根石墨棒, 移动电极为直径 $\Phi 6$ mm的石墨棒, 固定电极为 3×3 cm²的石墨块, 放电室He气压力100 μ P_a, 电流110~120 A。

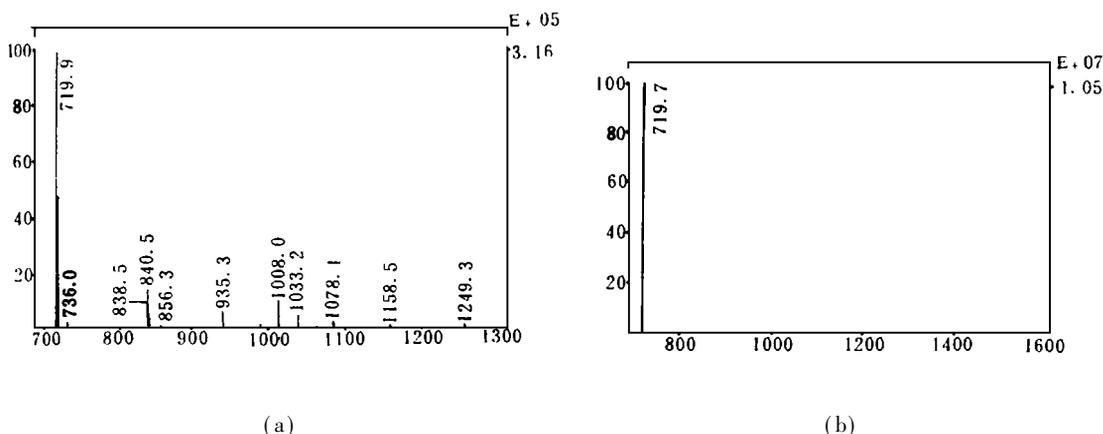


图1 混合富勒烯分离前后的负离子电喷雾质谱图

Fig. 1 Negative ion ESI-MS of fullerene mixture before and after separation
(a) before separation (b) after separation

将含富勒烯的烟灰用滤纸包好, 放在乙醚中浸泡, 除去少量焦油状物质, 置于索氏提取器中用甲苯回流提取, 得到黑红色富勒烯甲苯溶液, 减压蒸去甲苯, 得到富勒烯微晶, 将此微晶溶于一定体积的CS₂中。加入AlCl₃, 超声波振荡。C₇₀和高级富勒烯与AlCl₃形成配合物从CS₂溶液中沉淀出来, C₆₀留在CS₂溶液中。过滤, 在滤液中加入适量活性炭, 超声波振荡, 进一步除去CS₂溶液中的C₇₀和高级富勒烯, CS₂溶液由红棕色变成深紫色。滤去活性炭, 减压蒸去CS₂, 得到纯C₆₀, 真空干燥, C₆₀产率为50~60%。图1(a)、(b)分别为分离前后的电喷雾

电离质谱图, (a)为未经分离的混合富勒烯, 它除了含C₆₀、C₇₀及少量它们的氧化物外, 还有C₇₈、C₈₄、C₈₆、C₈₈、C₉₀、C₁₀₄等高级富勒烯。(b)为分离后的纯C₆₀, 其他杂质峰均未出现。为了比较, 对市售的C₆₀样品(99.8%)作ESI-MS分析, 结果示于图2。比较图1(b)和图2, 可以推断, 本方法所得的C₆₀纯度不低于99.8%, 且不含C₆₀的氧化物。

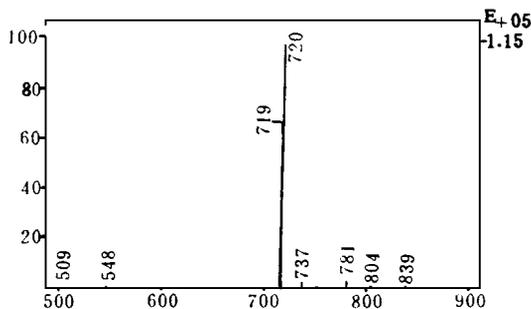


图2 市售纯C₆₀的负离子ESI-MS谱图

Fig. 2 Negative ion ESI-MS of C₆₀ purchased from commercial

结果和讨论

C₆₀的纯度和得率与AlCl₃的用量有关, 典型的用量为富勒烯与AlCl₃的重量比在1:50

~ 180 之间为宜。 AlCl_3 用量过少, C_{60} 中有 C_{70} 和高级富勒烯杂质。 AlCl_3 用量过大, C_{60} 损失大, 产率低。 AlCl_3 用量也与反应时间有关, 反应时间短, AlCl_3 用量可大些。

为了使 AlCl_3 与富勒烯充分接触, 可采用机械振荡和超声波振荡, 两者效率有明显差别。采用机械振荡, 一般需要 10 小时左右, 而超声波振荡只需 1~2 小时。超声波振荡有利于 AlCl_3 的分散, 并加快了高级富勒烯与 AlCl_3 配合物生成的速率。加入 AlCl_3 后若放置时间较长, 则有较多的 C_{60} 被沉淀。若加入粉末状 AlCl_3 并放置数天, 溶液颜色会变得很淡, 说明 C_{60} 也大部分被沉淀了。

经 AlCl_3 沉淀分离后, 加入活性炭吸附, 可进一步提高 C_{60} 纯度。活性炭用量大, 超声波振荡时间长, 会降低 C_{60} 产率。从图 1(a) 可以看到, 在我们的实验条件下合成的富勒烯混合物中, 高级富勒烯含量较高^[9], 增加了分离难度。对高级富勒烯含量较低的混合物, 用此法分离效果会更好。

富勒烯与 AlCl_3 反应后产生的沉淀包括 C_{60} 、 C_{70} 和高级富勒烯与 AlCl_3 反应产物和未反应的 AlCl_3 。由于 C_{70} 等高级富勒烯与 AlCl_3 的配位作用较强, 因此, 沉淀中高级富勒烯含量较高。将沉淀加水处理, 破坏 AlCl_3 及其富勒烯配合物, 重新游离出 C_{60} 、 C_{70} 和高级富勒烯。用甲苯萃取水解反应后的溶液, 分出甲苯相并过滤。减压蒸出甲苯, 得到富含 C_{70} 的富勒烯混合物。其电喷雾电离质谱图见图 3(a), 如图所示, 样品中含有 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 和 C_{84} 等。其中 C_{70} 和 C_{78} 得到明显富集。图 3(b) 是 C_{60} 、 C_{70} 质谱峰高随扫描次数的变化曲线, 两者峰面积代表了样品中 C_{60} 和 C_{70} 的相对含量。

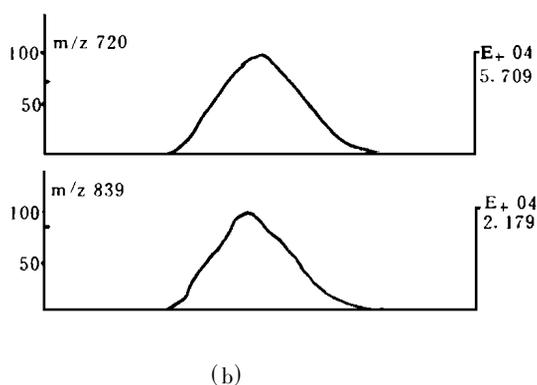
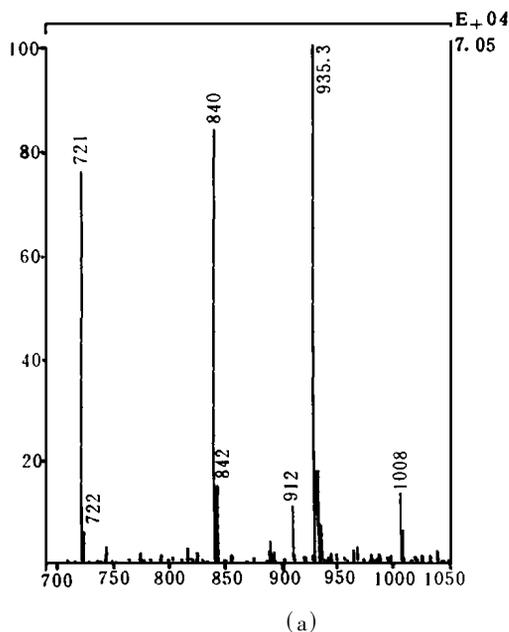


图3 富集后样品的负离子 ESI-MS 质谱图

Fig. 3 Negative ion ESI-MS of the collected higher fullerene

(a) after collected higher fullerene

(b) the curve of intensity of ESI-MS vs time of C_{60} and C_{70}

C₆₀极易与 O₂ 反应, 生成各种氧化物, 图 4(a) 是图 1(b) 的样品在实验室贮存(未避光)五个月后的 ESI-MS 谱图。图 4(b) 是图 2 的样品贮存六个月后的 ESI-MS 谱图, 与图 1(b) 和图 2 相比, 图 4 出现了许多杂峰, 这是由于氧化所产生的。其中 736、752 相应于 C₆₀O 和 C₆₀O₂, 764、779、807 和 823 可能为氧化降阶产物。由此可知, 提纯后的 C₆₀ 最好避光保存在惰性气氛中, 以免发生氧化反应, 污染了样品。

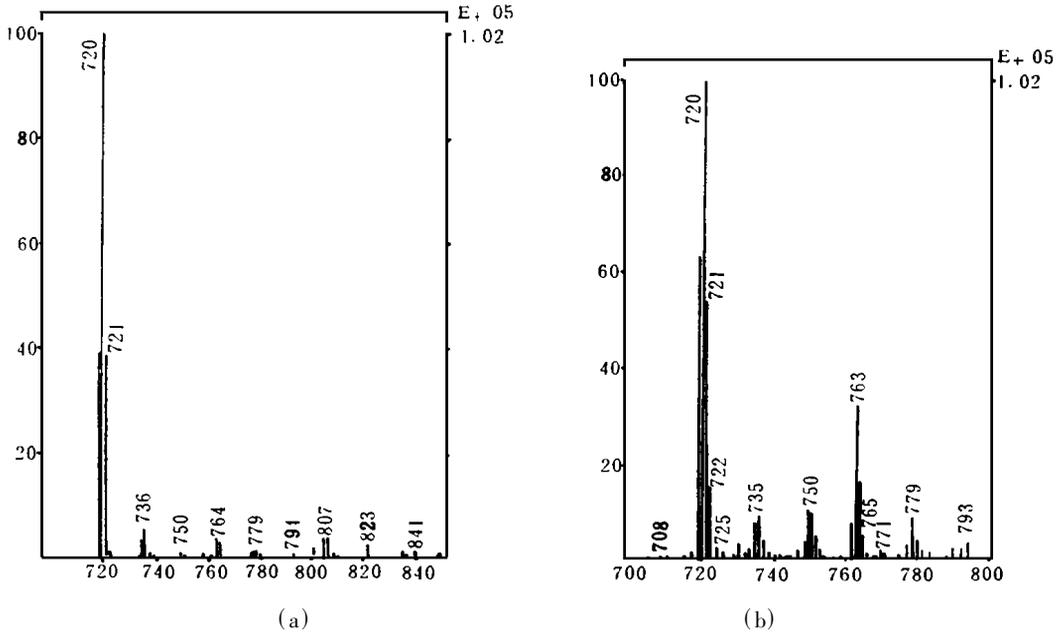


图 4 纯化后的 C₆₀ 在空气中放置后的质谱图

Fig. 4 Negative ion ESI-MS of pure C₆₀ exposed air

(a) sample of Fig. 1(b) after exposed air for 5 months

(b) sample of Fig. 2 after exposed air for 6 months

参 考 文 献

- [1] Ajie, H., Alvoez, M. M. et al, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8630(1990).
[2] Coustel, N., Bernier, P. et al, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1402(1992).
[3] 蔡瑞芳、黄祖恩、陈 健, 专利号 CN1080275A, **1**, 5(1994).
[4] Nare, J. P., Krotto, H. W. et al, *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 394(1991).
[5] Anthony, M. V., Andrew, J. P. et al, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 60(1992).
[6] Walter, A. S., Peter, V. B., James, M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7917(1992).
[7] Diederich, F., Wbatten, R. L. et al, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 119(1992).
[8] Imre, B., Robept, A. et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **91**, 9019(1994).

**LARGE AMOUNT AND RAPID SEPARATION/PURIFICATION OF C₆₀
AND DETERMINATION OF THE NEUTRAL FULLERENES BY ELECTROSPRAY
IONIZATION MASS SPECTIOMETRY**

QI Ling Zhang Cheng Han Yu

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Wei Xianwen Xu Zheng

(*Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Zhou Keyu Cao Yacheng

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

An improved, large amount and rapid separation/purification method for C₆₀ was reported. The method is based on differential complexation of C₆₀, C₇₀ and higher fullerenes with AlCl₃. The C₇₀ and higher fullerenes complexed much stronger with AlCl₃ and the resulting complexes precipitated out of the solution. The active carbon was added in the above solution to get rid of trace C₇₀ and higher fullerenes remained in solution of CS₂. In addition to pure C₆₀(99.8%), C₇₀-enriched fullerenes mixture is gotten. The neutral fullerenes were identified by electrospray ionization mass spectrometry.

Keywords: fullerene separation purify ESI-MS