

使用 MALDImini-1 紧凑型 MALDI 数字离子阱质谱仪进行聚合物的分子量及分布研究

MALDI-023

摘要：基质辅助激光解吸电离方法（MALDI）是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一，具有分析速度快，质量范围宽，可以快速给出聚合物的分子量及分子量分布、聚合度、单体结构等信息的特点。本文使用岛津最新的紧凑型基质辅助激光解吸电离数字离子阱质谱仪（MALDI-DIT），分析聚乙二醇及聚苯乙烯样品，得到了分子量的分布及单体结构信息。

关键词：基质辅助激光解吸电离数字离子阱质谱 MALDImini-1 聚乙二醇 聚苯乙烯 分子量

聚合物是由被称为单体的次级单元重复连接而成的分子，在材料学、医学、药学等各个领域发挥着重要的作用。常见的聚合物分子量分析方法有：气相渗透法、膜渗透法、光散射法、超速离心法、凝胶渗透色谱法等。

基质辅助激光解吸电离（MALDI）作为一种快捷的分析方法，与传统方法相比，无需复杂的前处理，能容忍少量盐或缓冲液。使用 MALDI 分析聚合物，可以获得精确分子量、平均分子量、多分散度、聚合度、单体质量、残基质量等各种分子量相关信息。

MALDImini-1 质谱仪整合了 MALDI 离子源和数字离子阱，利用岛津独有的“数字离子阱”（DIT）技术可有效缩减质谱仪尺寸，从而确保只占用很小的空间，同时能实现二级和三级质谱分析。本文应用 MALDImini-1 及聚合物分析软件 Polymerix（Sierra Analytics）分析了常见聚合物聚乙二醇（PEG）及聚苯乙烯（PS）的分子量分布及单体信息，可作为聚合物样品分析时的参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

MALDImini-1 紧凑型 MALDI 数字离子阱质谱仪



图 1 岛津 MALDImini-1 质谱仪

1.2 分析条件

调谐模式：线性正离子模式

扫描范围：m/z 650-8500

激光器：349 nm 固态激光器

激光能量：28-35

1.3 样品前处理

不同样品配制成 5 mg/mL 的工作液，按照下表选择合适的基质、辅助盐溶液。将样品工作液、基质液、辅助盐溶液各取 5 μ L，以 1:1:1 等体积混匀后，取 1 μ L 混合液点到靶板上，自然干燥后将靶板送入质谱分析。

表 1 基质及辅助盐选择

样品类型	溶剂	基质	辅助盐
聚乙二醇	H ₂ O	CHCA (10 mg/mL)	NaTFA (5 mg/mL)
聚苯乙烯	THF	Dithranol (10 mg/mL)	NaTFA (5 mg/mL)

■ 结果与讨论

2.1 聚乙二醇分析结果

聚乙二醇的质谱检测结果如图 2 所示。样品检测到聚合物离子峰系列，相邻聚合单元分子量相差 44 Da，其中信号强度较高的离子峰系列的分子量分布与分子式 H(C₂H₄O)_nOH 相符。样品的分子量分布信息由聚合物软件 Polymerix (Sierra Analytics) 分析计算。Polymerix 软件分析结果见图 3。

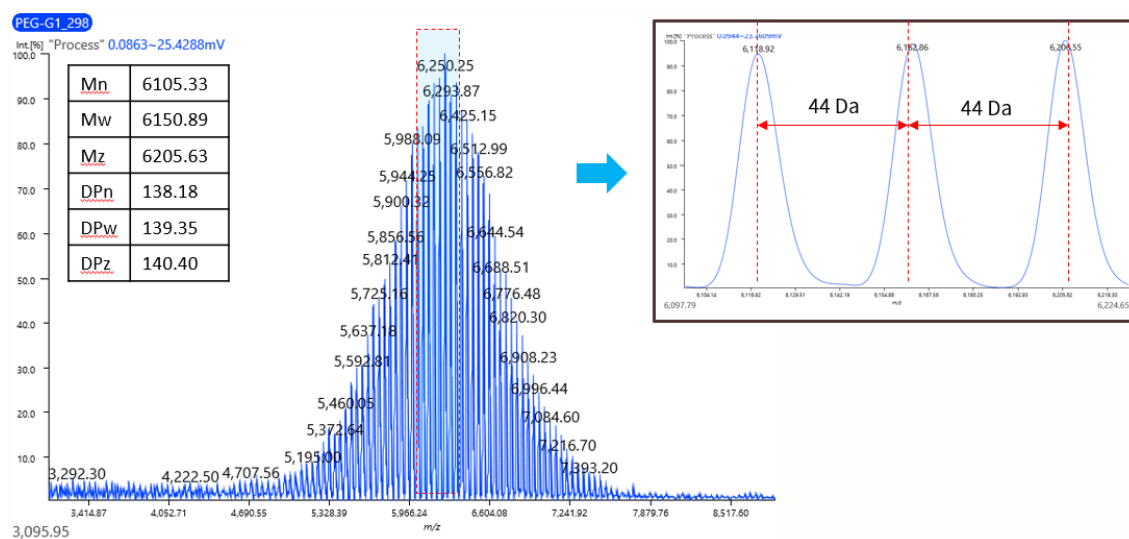


图 2 聚乙二醇样品一级质谱图 (m/z 3000-8500; 右上: 局部放大)

Homopolymer Results Summary																
Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percent Series	Percent Spectrum	Alpha End Group	Repeat	Omega End Group	Charge State	Adduct	Loss	Series Formula
Total/Average	6105.336	6156.891	6205.630	1.008	138.183	139.353	140.460	100.00	35.51	H	C2H4O	OH	1	Na		H [C2H4O] _n OH + Na
S1	6105.336	6156.891	6205.630	1.008	138.183	139.353	140.460	100.00	35.51	H	C2H4O	OH	1	Na		H [C2H4O] _n OH + Na

图 3 聚乙二醇样品 Polymerix 软件分析结果

2.2 聚苯乙烯分析结果

聚苯乙烯的质谱检测结果如图 4 所示。样品检测到聚合物离子峰系列，相邻聚合单元分子量相差 104 Da，其中信号强度较高的离子峰系列的分子量分布与分子式 H(C₈H₈)_nOH 相符。样品的分子量分布信息由聚合物软件 Polymerix (Sierra Analytics) 分析计算。Polymerix 软件分析结果见图 5。

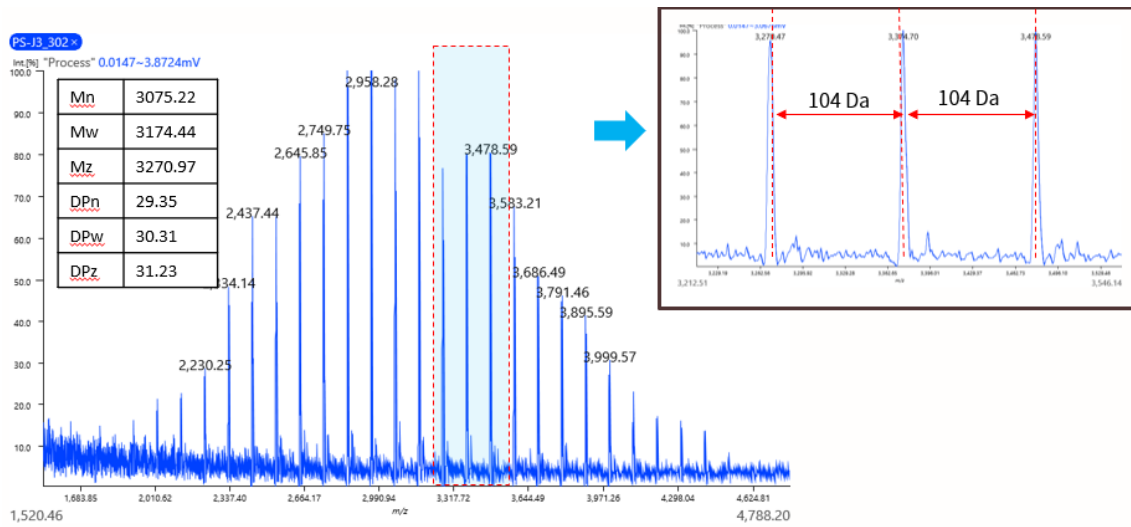


图 4 聚苯乙烯样品一级质谱图 (m/z 1500-4800; 右上: 局部放大)

Homopolymer Results Summary																
Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percent Series	Percent Spectrum	Alpha End Group	Repeat	Omega End Group	Charge State	Adduct	Loss	Series Formula
Total/Average	3075.222	3174.436	3270.974	1.032	29.354	30.307	31.234	100.00	9.80	H	C8H8	OH	1	Na		H [C8H8] _n OH + Na
S1	3075.222	3174.436	3270.974	1.032	29.354	30.307	31.234	100.00	9.80	H	C8H8	OH	1	Na		H [C8H8] _n OH + Na

图 5 聚苯乙烯样品 Polymerix 软件分析结果

2.3 分析结果重复性测试

聚苯乙烯同一个样品重复采集质谱数据三次，均呈标准的聚合物正态分布形态，各主要质谱信号的强度和分布高度相似（图 6），表明该聚苯乙烯样品在 MALDImini-1 仪器上测试结果稳定性及数据重复性良好。

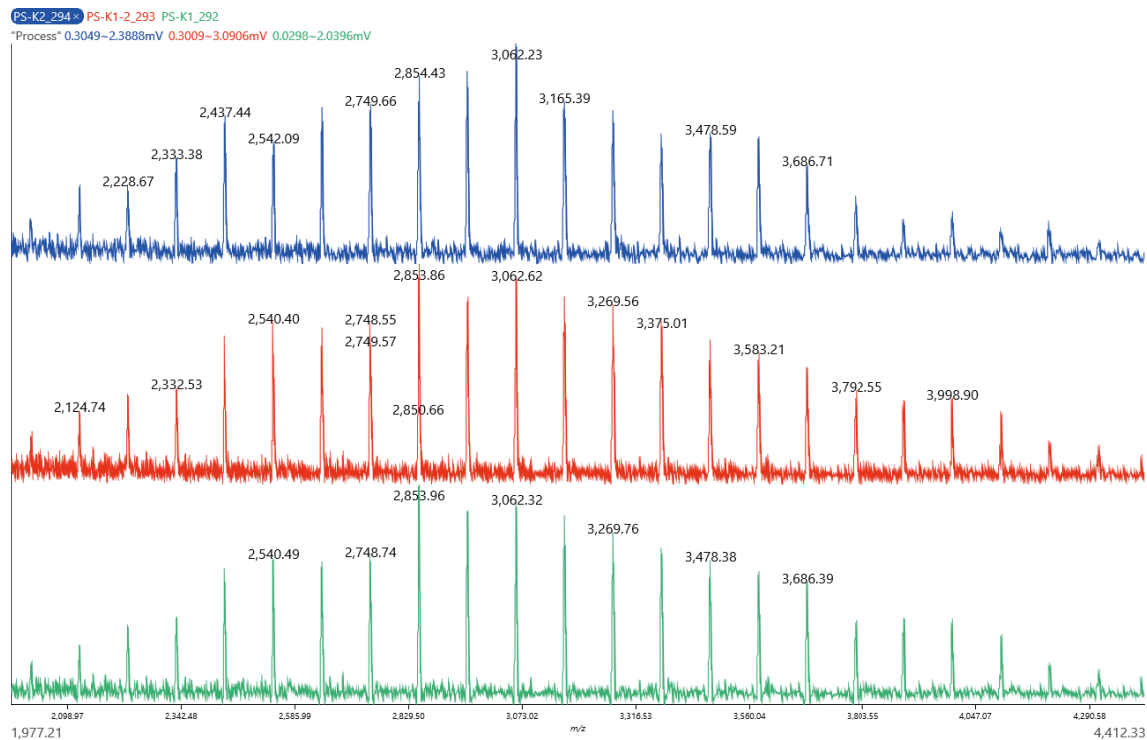


图 6 聚苯乙烯样品三次重复测试质谱图 (m/z 1900-4400)

■ 结论

本文应用紧凑型 MALDI 数字离子阱质谱仪 MALDImini-1 及 Polymerix 软件分析聚乙二醇及聚苯乙烯，直接得到了样品的分子量及分布、单体质量等信息。MALDImini-1 作为紧凑型基质辅助激光解吸电离数字离子阱质谱仪，使用简单，质量范围宽，重复性良好，选择合适的基质及辅助盐溶液，能高效快速进行聚合物分析。

岛津应用云

