

# 应用岛津台式 MALDI-TOF-MS 表征纳米塑料的分子结构

## MALDI-055

**摘要：**微塑料是一种新兴的环境污染物，已经威胁到了人类健康。本文采用岛津台式质谱仪 MALDI-8030 对 0.11  $\mu\text{m}$  的聚苯乙烯和聚乳酸微塑料进行了谱图采集及结构分析，结果显示，MALDI-8030 对低浓度、小粒径的纳米级塑料可以实现聚合单元的结构表征。

**关键词：**基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 台式机 纳米塑料 聚苯乙烯 聚乳酸

### 技术特点：

- ❖ 成功获得纳米级（110 nm）粒径尺寸的塑料样品的质谱图。
- ❖ 成功获得低浓度下纳米塑料的谱图。

联合国环境规划署 2021 年发布的报告显示，在 1950 年至 2017 年期间，全球累计生产约 92 亿吨塑料，其中塑料回收利用率不足 10%，约有 70 亿吨成为难以降解的塑料垃圾。这些塑料垃圾在外力磨损、光氧化等共同作用下会逐渐破碎，形成小粒径的塑料颗粒，最终进入食物链和生态圈，在陆地、海洋等生态系统内累积下来。2004 年，英国 University of Plymouth 的 Richard C. Thompson 教授团队在《Science》上发表了关于海洋水体和沉积物中塑料碎片的论文，首次提出了“微塑料”的概念，微塑料污染问题开始受到关注。微塑料是指直径小于 5 毫米的塑料颗粒。随着直径的进一步减小，还可以分为微米塑料、亚微米塑料。直径小于 1 微米的则被称为纳米塑料。现在微塑料被认为广泛存在于全球的水、气、土壤及食物中，是一种新兴的环境污染物，已经威胁到了人类的健康。

尽管人们已经认识到了微塑料的危害，但对于微塑料的分析方法仍处于发展阶段。常用的方法有傅里叶变换红外光谱及拉曼光谱法，其原理主要是基于聚合物中的官能团的特定吸收波长。这些方法一般仅能提供尺寸、形状和数量等信息，还存在通量不高、易

受塑料中添加剂的影响等。另一类方法是基于气相质谱，比如 Py-GC-MS，这类方法不受微塑料中添加剂的影响，并且可以给出成分信息，但有报道称，这类方法不适用于处理直径小于 100 微米的颗粒。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF MS）是一种软电离技术，分析速度快、灵敏度高、样品用量少，常用于塑料等聚合物的结构分析。近些年来，有学者也开始将它应用于微塑料成分的分析。这类方法通常建立在较高端的商品化仪器上，选取的研究对象一般为难以降解、相对极性较高的聚苯乙烯（PS）和聚对苯二甲酸乙二酯（PET）。微塑料的粒径大致介于 0.32~16.6  $\mu\text{m}$ ，最低研究浓度在 0.5  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 【1】。

MALDI-8030 是岛津公司推出的一款台式机，其体积小、维护方便。本工作尝试应用台式机 MALDI-8030 分析粒径更小、浓度更低的纳米塑料：0.05  $\text{mg}/\text{mL}$  的 0.11  $\mu\text{m}$  的聚苯乙烯（PS）和 0.025  $\text{mg}/\text{mL}$  的 0.11  $\mu\text{m}$  的聚乳酸（PLA）。结果显示 MALDI-8030 在低浓度情况下，可以成功确认纳米塑料的聚合单元信息。该工作为使用台式机进一步深入开展微塑料领域的研究提供了可行性。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

MALDI-8030 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪



## 1.2 分析条件

- 分析模式：线性正离子模式
- 扫描范围： $m/z$  0 - 5000
- 激光器：355 nm 固态激光器
- 频率：200 Hz
- 数据采集：10 shots/profile; 500 profiles/spectrum

## ■ 样品前处理

### 2.1 聚苯乙烯样品制备

将地蒽酚 (DIT) 和三氟乙酸银 (AgTFA) 分别溶于 THF, 配置成  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的溶液。将 PS 微球溶液 ( $0.11 \mu\text{m}$ ,  $0.05 \text{ mg/mL}$ ) 与 DIT 及 AgTFA 溶液按照体积比 1:1:1 混合制成工作溶液。将  $1 \mu\text{L}$  工作溶液点在不锈钢靶板上, 自然干燥后上机检测。

### 2.2 聚乳酸样品制备

将 2,5-二羟基苯甲酸 (DHB) 溶于 THF, 配置成  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  溶液。将 NaCl 溶于水, 配置成  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的溶液。将 PLA 微球溶液 ( $0.11 \mu\text{m}$ ,  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 与 DHB 及 NaCl 溶液按照体积比 1:1:1 混合制成工作溶液。将  $1 \mu\text{L}$  工作溶液点在不锈钢靶板上, 自然干燥后上机检测。

## ■ 结果与讨论

聚苯乙烯的结构如图 1 (a) 所示, 其聚合单元为  $\text{C}_8\text{H}_8$ , 分子量为 104 Da。图 2 为应用 MALDI-8030 采集的 PS 微球的质谱图, 可以在图 2 中看到分布规律的间隔为 104 的  $m/z$  离子峰 (图 2)。例如在 1000-2000 Da 的质谱范围内, 分别使用 “ $\longleftrightarrow$ ” “ $\blacktriangledown$ ” “ $\blacktriangledown$ ” 标识的三组间隔为 104 的  $m/z$  峰 (图 2), 显示该纳米材料为 PS, 且可能是微结构存在差异的混合物。这是首次使用台式 MALDI-TOF MS 质谱仪分析低浓度、小粒径的 PS 纳米塑料。结果显示, MALDI-8030 获得的质谱图可以成功表征 PS 的特征聚合单元, 可以用于确认纳米级塑料的结构。

聚乳酸是一种可以降解的生物塑料, 其聚合单元的分子式是  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ , 分子量为 72 Da【图 1 (b)】。目前关注较多的微塑料大多是一些难以降解的种类, 但可生物降解的塑料, 如聚乳酸, 虽然对降低环境污染方面比传统

塑料有了很大进步，但它们也是微塑料的来源之一。有报道称，长期摄入聚乳酸微塑料，会对鲈鱼幼鱼的社会行为产生显著影响。因此这类微塑料也应该纳入研究中。图3是应用MALDI-8030采集的0.11 μm的PLA微球的质谱图。其采集浓度更低，达到0.025 mg·mL<sup>-1</sup>。在谱图中可以看到间隔为72 Da的一系列m/z离子峰，显示出PLA的聚合单元结构（图3）。

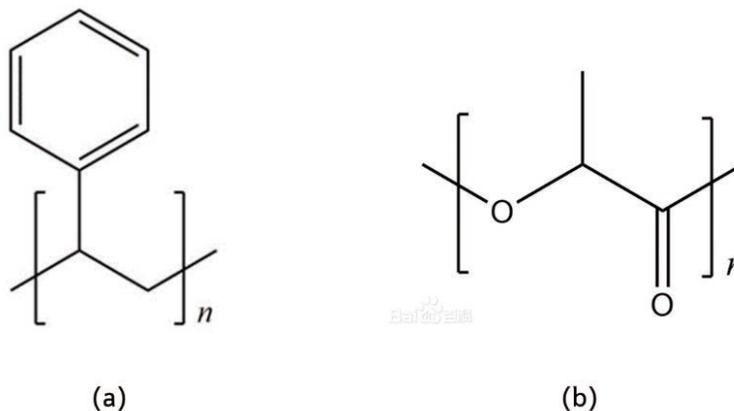


图1 聚苯乙烯的结构 (a) 和聚乳酸的结构 (b)

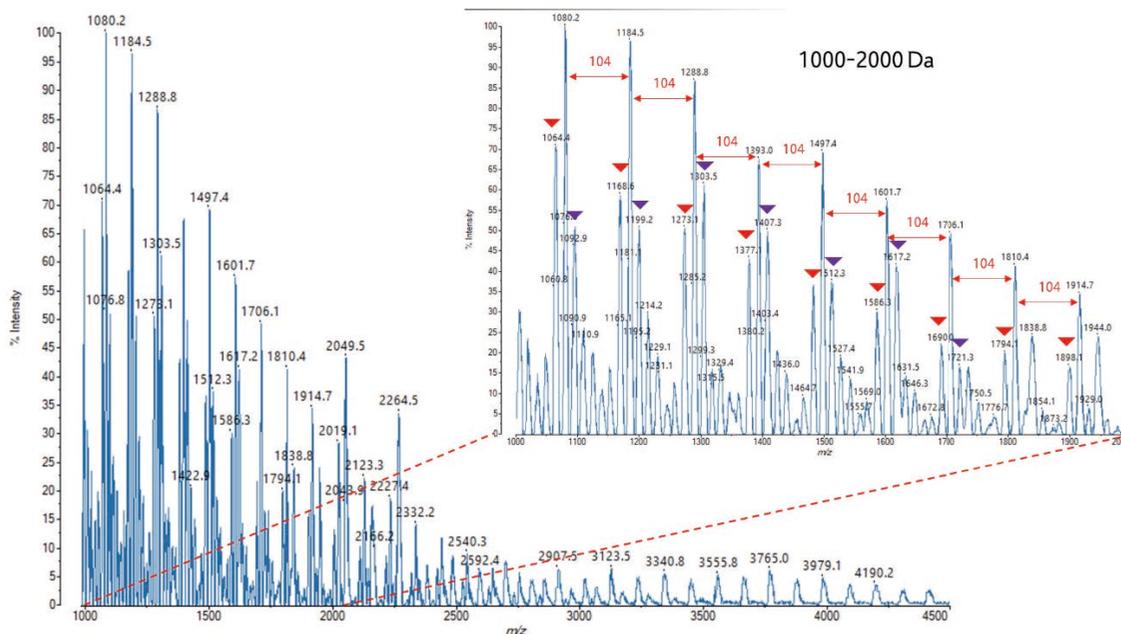


图2 聚苯乙烯 (PS) 纳米塑料的 MALDI-TOF MS 谱图  
(粒径: 0.11 μm; 浓度: 0.05 mg·mL<sup>-1</sup>; 仪器: MALDI-8030)

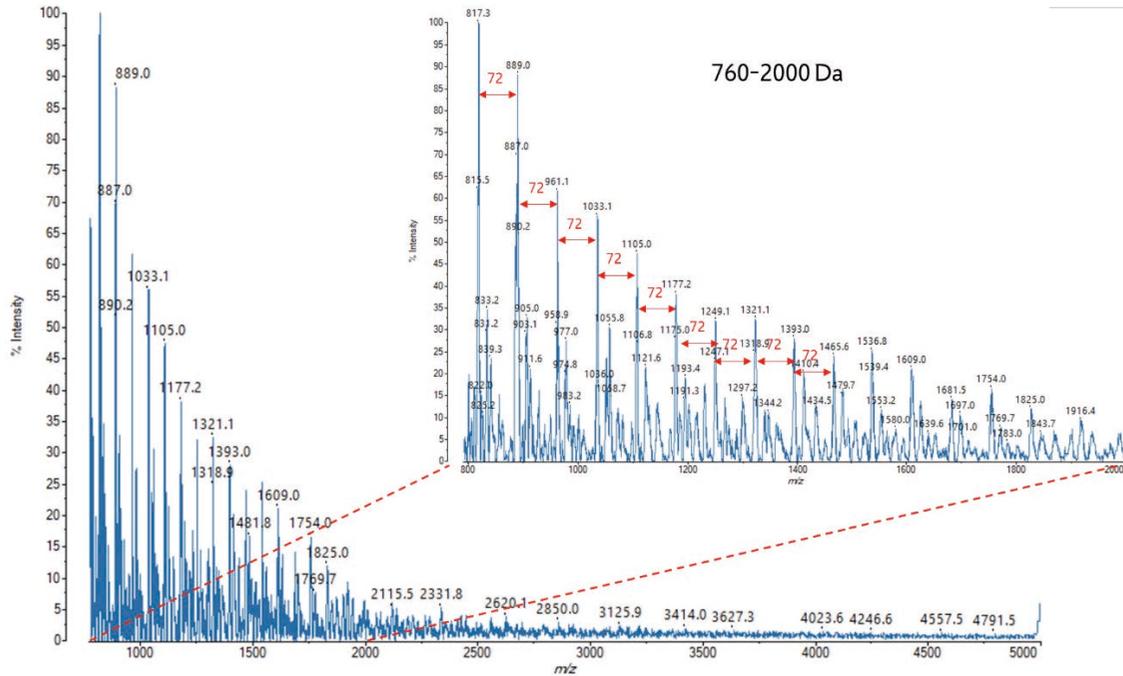


图3 聚乳酸 (PLA) 纳米塑料的 MALDI-TOF MS 谱图  
(粒径: 0.11  $\mu\text{m}$ ; 浓度: 0.025  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ; 仪器: MALDI-8030)

## ■ 结论

本实验采用岛津台式 MALDI-8030 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 对 PS 纳米塑料和可降解的 PLA 纳米塑料进行谱图采集及聚合单元结构分析。结果显示, 台式 MALDI-TOF 仪器具有分析纳米塑料结构的能力。据我们所知, 这是第一次采用台式仪器, 对低浓度、小粒径的纳米塑料进行结构分析。

## 参考文献

1. Wu P., Tang Y., Cao G., Li J., Wang S., Chang X., Dang M., Jin H., Zheng C. and Cai Z. (2020) Determination of Environmental Micro(Nano)Plastics by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 92: 14346-14356

岛津应用云

