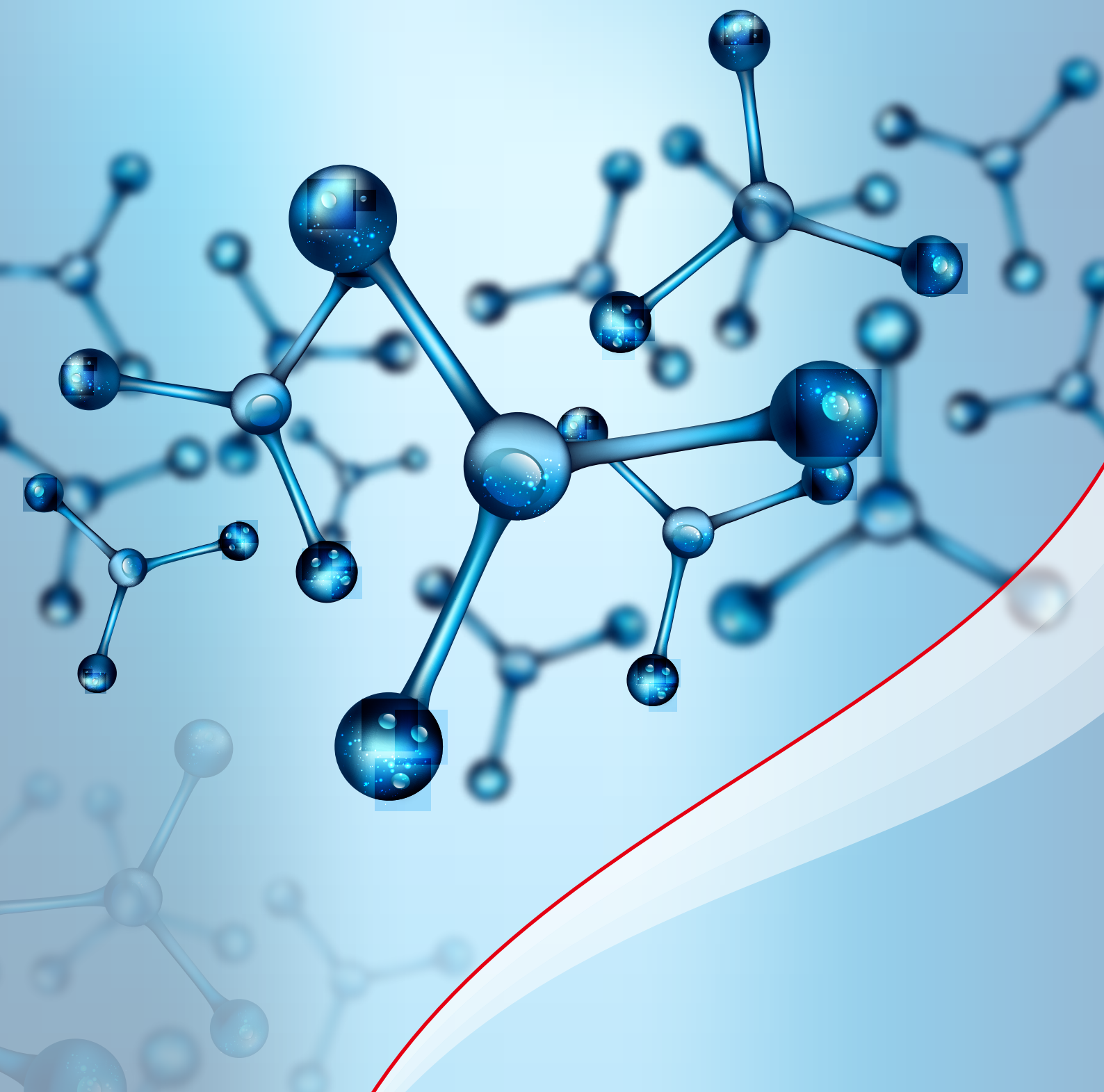


# MALDI-TOF聚合物分析应用文集



# 前言

“聚合物”一词来自希腊语“很多部分”，由称为单体的次级单元重复连接而成的高分子。由于其物理和化学性质，在医学、药学、工学、材料科学等各个领域发挥着重要的作用。聚合物在日常生活中普遍存在，例如，被用来制造成药用辅料、食物容器、电子器件组成部分等，聚合物在人们生活中有着越来越重要的作用。

聚合物分子量测定的常见方法有，端基分析法、气相渗透法、膜渗透法、光散射法、超速离心沉降平衡法、粘度法及凝胶渗透色谱法（GPC）。MALDI-TOF 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。通过合成高分子的 MALDI-TOF 分析，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、构成分子量分布的同族聚合物峰的数量等各种分子量相关信息。

当今被广泛采用的 MALDI-TOF 质谱技术实际上是两个核心技术的结合，即基质辅助激光解吸电离与飞行时间离子分离技术。脉冲式的激光解吸电离方式无疑与在飞行时间质谱中采用的脉冲离子提取技术在耦合上有很多优势，从而促成了 MALDI-TOF 这一质谱技术的出现。岛津目前拥有 AXIMA 系列 Assurance、Confidence、Performance，以及 MALDI-7090，MALDI-8020，MALDImini 等多款 MALDI-TOF 仪器，满足不同用户多元化的需求。

岛津 AXIMA 系列仪器分析软件 Launchpad 配置了聚合物分析软件 Polymer Analysis，MALDI-8020 及 MALDI-7090 的分析软件 MALDI Solutions 可以和第三方聚合物分析软件 Polymerix 联用，均能快速分析获取聚合物相关信息。

本册应用文集收录了 21 篇代表性的 MALDI-TOF 聚合物分析应用报告，供相关用户参考。本文集仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理（中国）有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第 1 章 关于聚合物</b> .....	<b>1</b>
<b>第 2 章 MALDI-TOF 介绍</b> .....	<b>3</b>
<b>第 3 章 MALDI-TOF 聚合物分析应用案例</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1 药用高分子材料</b> .....	<b>7</b>
MALDI-8020 检测 PEG6000 的分子量及分布 .....	8
MALDI-7090 检测 PEG23000 的分子量及分布 .....	10
Performance 检测乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA) .....	12
Performance 检测多西他赛注射剂中的吐温 80 .....	15
MALDI-8020 检测聚氧丙烯硬酯醇醚的分子量及分布 .....	18
MALDI-8020 分析 mRNA 药物递送基质 DMG-PEG2000 的分子量分布及组成 .....	21
MALDImini-1 紧凑型 MALDI 数字离子阱质谱仪分析聚合物的分子量及分布 .....	24
MALDI-8020 检测口腔护理产品中消毒剂成分 .....	28
MALDI-8020 应用于聚乙二醇修饰药品的分析 .....	30
MALDI-8030 测定磺达肝癸钠的分子量 .....	34
<b>3.2 塑料</b> .....	<b>36</b>
MALDI-8030 检测光刻胶中酚醛树脂的分子量 .....	37
MALDI-8020 检测聚苯乙烯的分子量及分布 .....	40
SEC-Accuspot-MALDI 分析合成化合物中的微量成分 .....	42
MALDI-8020 应用于合成高分子分析 .....	44
MALDI-8020 对聚合物进行热降解分析 .....	46
<b>3.3 聚酯纤维</b> .....	<b>49</b>
MALDI-TOF MS 分析回收聚酯纤维 (1) .....	50
MALDI-TOF MS 分析回收聚酯纤维 (2) .....	52
MALDI-TOF MS 分析回收聚酯纤维 (3) .....	54
<b>3.4 其他高分子材料</b> .....	<b>58</b>
MALDI-8020 分析聚四氢呋喃 .....	59
MALDI-8020 分析非离子型表面活性剂 .....	62
MALDI-MS/MS 分析有机发光二极管(OLED)中的聚合物 .....	65
<b>附录 聚合物分析方案索引</b> .....	<b>67</b>

# 第1章 关于聚合物

聚合物，又称高分子聚合物或高分子化合物，是指单体通过化学键重复链接形成的高分子量化合物，分子量高达几千到几百万。日常生活中，聚合物与高分子的术语可以通用。根据来源的不同，聚合物可以分为天然高分子、改性高分子、合成高分子等类型。天然高分子指自然界中天然存在的高分子，如纤维素、蛋白质、淀粉等。改性高分子指经化学改性后的天然高分子。合成高分子指单体聚合人工合成的高分子，如聚酯、聚酰胺等。

在聚合物的命名上，天然高分子一般有与其来源、化学性能、作用、主要用途相关的专业名称，如纤维素（来源）、核酸（来源与性能）、酶（化学作用）等。合成高分子通常由“聚”+单体名称构成，如聚苯乙烯、聚乙二醇、聚氧丙烯硬酯醇醚等。

聚合物中重复出现的单元叫做单体，组成聚合物的单体是同一种的，则此聚合物叫均聚物；若聚合物含有2种或2种以上单体单元，这类聚合物称做共聚物又称为共聚体。聚合物的合成难于精确地控制，例如，很难去控制聚合物中单体的数量，从而控制链长，这就需要检测聚合物的质量分布。对于均聚物，相邻的峰相差一个单体的长度，若峰能够被充分分开，则可计算单体的质量。如果包含共聚物，则复杂程度会大大增加。

高分子聚合物，具有许多金属和无机材料无法取代的优点。按其性质和用途，较常见的高分子聚合物有橡胶、塑料、纤维、涂料、胶黏剂、功能高分子等，已经成为国民经济建设与人民日常生活所必不可少的重要材料。但同时也存在着机械强度、刚性和耐热性差等缺点。因而随着生产、生活方面需求的发展，人们向高分子材料提出了更高的要求，从而推动了高分子材料向高性能化、功能化和生物化方向发展，功能性高分子聚合物应运而生。相较于传统高分子，功能高分子聚合物不仅具备理化特性，还因其通过在高分子上修饰反应基团，同时还具有化学反应活性、催化活性、导电性及生物相容性等特殊功能，备受瞩目。常见的功能高分子聚合物有药用高分子材料和工业高分子材料。

药用高分子材料方面，从药品包装到药物递送系统，聚合物都发挥着不可或缺的作用。它们在药物递送系统中的作用包括增溶剂、稳定剂、掩味剂、释放调节剂、增强剂、药物载体，或提供机械支撑（如骨支架）。目前，大量天然聚合物和合成聚合物，如淀粉、纤维素衍生物、聚酯、聚酸酐等，都被用于给药系统。美国食品药品监督管理局（FDA）批准的生物可降解聚合物包括聚乙二醇（PEG）、聚乳酸（PLA）、聚乙醇酸（PGA）、聚乳酸-羟基乙酸（PLGA）和聚己内酯（PCL）等。其中，聚乙二醇（PEG）是药物输送系统中的首选聚合物，由于其可调整的特性和公认的安全性而广受欢迎。

从20世纪50年代起，PEG被广泛用作分离和纯化助剂、包埋基质、防冻剂、医疗器械润滑剂、食品添加剂，以及胃肠道药物、片剂和药丸。70年代末，Abuchowski和Davis引入了PEG化的概念，用于蛋白质和药物的递送。Adagen（牛乳糖聚乙二醇酶）是第一种聚乙二醇化偶联物，于1990年被引入治疗免疫缺陷疾病，并取得了临床成功。人体安全性是赋形剂和最终制剂开发过程中需要考虑的一个重要方面。尽管PEG有诸多的替代品，如海藻酸钠、右旋糖酐和泊洛沙姆等，但是PEG仍然是首选的药用辅料。

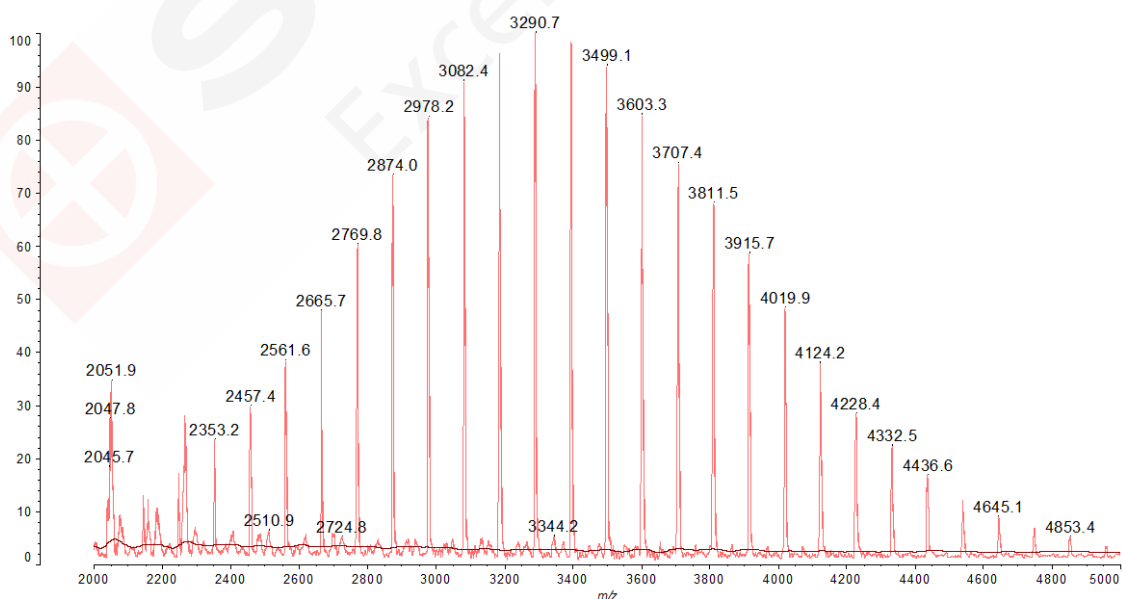
工业高分子材料方面，世界上作为材料使用的大量高分子化合物，是以煤、石油、天然气等为原料制得的低分子有机化合物，再经聚合反应而制成。常见的工业高分子材料包括塑料、橡胶、纤维、薄膜等，这些材料具有优异的性能，如高分子量、高弹性、绝缘性、隔水性及可塑性等特点，因此在工业生产和科研中得到广泛的应用。随着全球科技化的发展以及各行各业对于简单快速检测技术的迫切需求，工业材料相关的

功能性高分子聚合物开始与其他物质、设备结合使用，形成了各式各样的传感器、分子印迹聚合物、纳米孔、智能凝胶和智能高分子膜等，成为近年来相关产品分析领域的研究热点。本应用文集中有关于有机发光二极管中聚合物、非离子表面活性剂、热降解塑料、聚酯纤维等相关案例的介绍。



塑料颗粒聚合物

聚合物分析的主要方法包括热分析、光谱分析、质谱分析、核磁共振和X射线衍射等。热分析主要用于研究聚合物的热性质和热分解行为；光谱分析可对聚合物进行化学结构和化学键的分析；质谱分析则用于分析聚合物的相对分子质量及分布；核磁共振可提供聚合物分子中氢原子或其他核粒子的结构和分布信息；X射线衍射可揭示聚合物的晶体结构和相态。其中，MALDI-TOF质谱法由于可以快速得到聚合物的分子量分布、聚合度、多分散性以及端基结构等有效信息，因此，被广泛应用于工业生产和质量管理实验室。



聚合物典型的MALDI-TOF质谱图

## 第2章 MALDI-TOF介绍

基质辅助激光解吸电离(也就是通常所说的MALDI)于1987年首次由Hillenkamp 及Karas提出,如今已经30余年。从那时起,通过应用这一“软电离”技术与飞行时间质谱的结合,成功地实现了生物大分子的快速和高度可靠检测,同时也为生命科学领域提供了全新的分析方法。相比其它质谱技术,MALDI-TOF操作简便,不需要接受分析化学培训就可以使用。2002年,岛津制作所的田中耕一与电喷雾电离法的发明人John Fenn博士等共同获得了诺贝尔化学奖,奖励他“开发了用于生物大分子质谱分析的软解吸电离方法”。

### 2.1 MALDI-TOF原理

MALDI的原理是用激光照射样品与基质形成的共结晶薄膜,基质从激光中吸收能量传递给生物分子,而电离过程中将质子转移到生物分子或从生物分子得到质子,而使生物分子电离的过程。因此它是一种软电离技术,适用于混合物及生物大分子的测定。TOF的原理是根据不同质荷比( $m/z$ )的离子在飞行管中的飞行速度不同,从而导致飞行时间的不同而被检测。MALDI-TOF-MS具有速度快、灵敏度高、准确度高及分辨率高等特点,为生命科学等领域提供了一种强有力的分析测试手段,并扮演着越来越重要的作用。

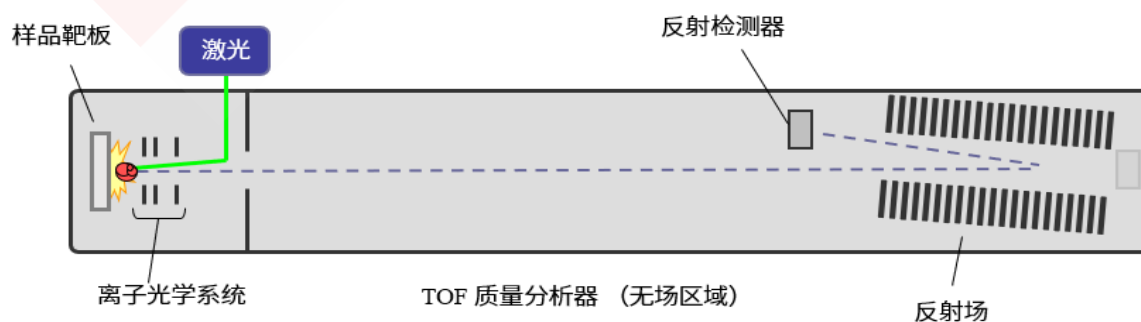
### 2.2 MALDI-TOF工作模式

MALDI-TOF有线性模式和反射两种常见的工作模式。线性模式下,样品在激光轰击后电离,在飞行管中无场区域飞行后,直接到达线性检测器被检测。线性模式飞行距离较短,分辨率弱于反射模式。线性模式检测范围广,理论上可检测1 Da-500 kDa分子量范围的样品,适合于高分子量样品如蛋白、抗体、高聚物等。



MALDI-TOF线性模式

反射模式下,样品在激光轰击电离后,在飞行管中无场区域飞行一段距离后,进入反射场,在电场力的作用下,先减速,再反向加速达到反射检测器被检测。反射模式飞行距离长,分辨率高于线性模式,可检测单同位素峰,但通常适用于分子量小于5 kDa的样品,如酶切后的肽段、小分子化合物、低分子聚合物等。

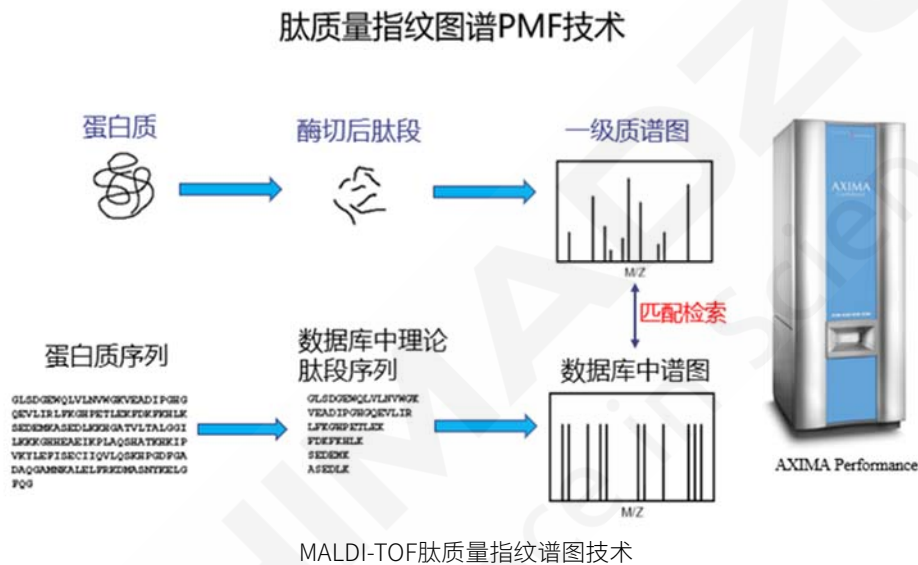


MALDI-TOF反射模式

## 2.3 MALDI-TOF应用

MALDI-TOF应用领域广泛，主要集中在蛋白质、多肽、糖及糖蛋白分子量测定，蛋白质鉴定，微生物鉴定，聚合物分析，质谱成像，单核苷酸多态性SNP分型等。

在MALDI-TOF质谱仪刚出现的时候，它主要用于蛋白质等生物大分子的分子量测定及蛋白质鉴定。蛋白质鉴定的常用方法是通过凝胶电泳分离蛋白，将蛋白酶解成多肽，再用MALDI-TOF采集质谱数据，然后比对质谱图中的多肽峰与从蛋白数据库所生成的多肽峰匹配程度，给出蛋白名称和氨基酸序列匹配度，从而实现蛋白质鉴定。这种方法通常被称为肽质量指纹谱分析(Peptide Mass Fingerprinting, PMF)。蛋白质鉴定的另一种方法是二级质谱MS/MS法，通过MALDI TOF-TOF将酶切后产生的多肽在串联质谱内CID碰撞生成离子碎片，然后通过蛋白多肽串联质谱数据库搜索匹配多肽信息来确定蛋白。



相比蛋白和多肽分析，MALDI-TOF分析核酸样品开展得稍微滞后，1993年Becker研究小组报道了3-羟基吡啶甲酸(3-HPA)可作为良好的基质之后才有所突破。目前应用比较多的是基因位点的单核苷酸多态性鉴定(SNP)。方法如下：多重PCR扩增目的基因后，利用单碱基延伸(Single-base Primer Extension)化学与MALDI-TOF相结合的单核苷酸多态性(SNP)鉴定的质谱方法。SNP检测的主要优势在于可以在一个样品反应体系中同时检测多达几十个SNP位点。多重PCR结合MALDI-TOF SNP分型技术，可以应用于病毒的检测。

微生物鉴定方向，20世纪90年代末期，陆续有科学家尝试使用MALDI-TOF进行微生物鉴定相关研究。本世纪初，随着质谱仪器厂商的介入与重视，微生物鉴定质谱得到飞速发展。微生物实验室细菌鉴定的传统方法包括形态学、生化反应、免疫学等，检测周期长，部分疑难菌种不易鉴定，不能满足临床诊断的时效要求，特别是应对菌血症、败血症等重症感染的情况。基于MALDI-TOF的微生物鉴定方法，比传统的各种表型和生物化学测试方法更精确，速度更快，成本更低，通量更高。而且在微需氧菌、厌氧菌、真菌、结核分枝杆菌及病毒等难鉴定、难培养病原体的鉴定方面弥补了生化鉴定方法的不足，被临床实验室逐渐所采纳。

聚合物分析方向，由于不同聚合物的分子量从几百到几百万不等，同时聚合物的结构也是复杂多样的。因此，合适的聚合物样品溶剂、基质、阳离子化试剂、仪器参数和点样方法等是基于MALDI-TOF聚合物表征时样品制备方法的关键。进行聚合物MALDI-TOF分析时需要考虑六个方面，包括不同聚合物和基质的兼容性、不同聚合物和阳离子化试剂溶剂的兼容性、基质和阳离子化剂的最佳选择、不同聚合物与基质的比例关系、不同聚合物与阳离子化剂的比例关系、混合溶剂的挥发和均匀共结晶等。

## 2.4 岛津MALDI-TOF产品线

岛津目前拥有经典的AXIMA系列Assurance、Confidence、Performance，以及MALDI-7090、MALDI-8020、MALDI-8030、MALDImini等多款MALDI-TOF质谱仪。本应用文集主要展现岛津不同型号MALDI-TOF仪器对药用高分子材料及工业高分子材料分析的具体案例。



岛津 MALDI-TOF 系列产品

岛津 MALDI-TOF 主要特点

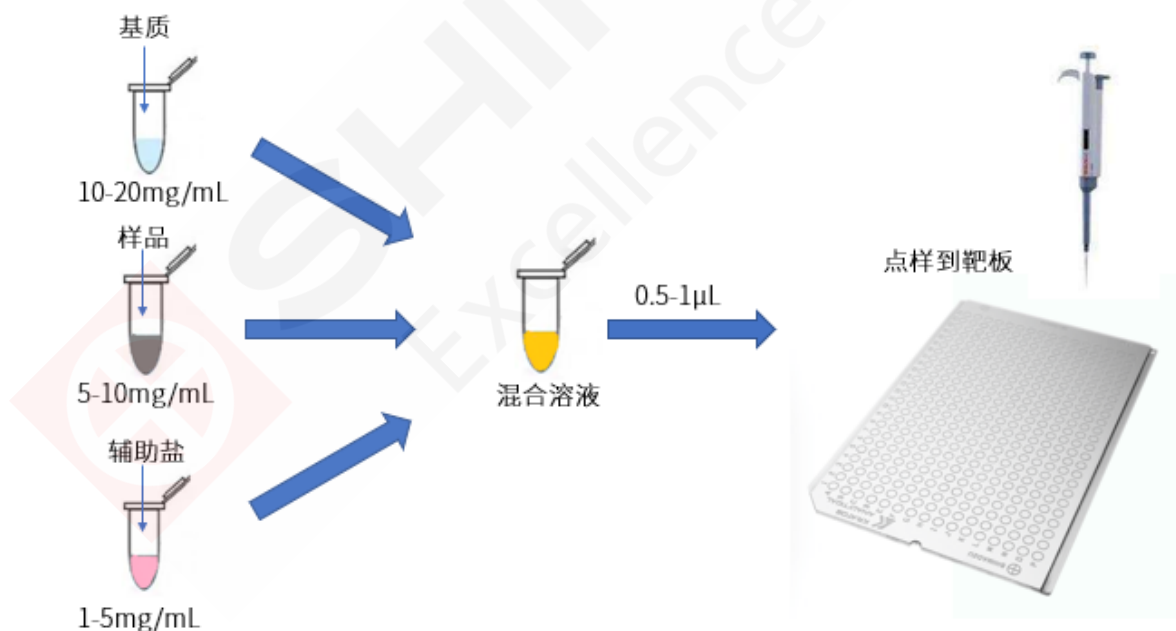
机型 参数	Assurance	Confidence	Performance	MALDI-8020	MALDI-8030	MALDImini	MALDI-7090
激光器	氮气激光器 337nm	氮气激光器 337nm	氮气激光器 337nm	固体激光器 355nm	固体激光器 355nm	固体激光器 349nm	固体激光器 355nm
正负离子模式	正负	正负	正负	正	正负	正	正负
线性反射模式	线性	线性反射	线性反射	线性	线性	数字离子阱	线性反射
二级 MSMS	无	无	有	无	无	有	有

### 第3章 MALDI-TOF聚合物分析应用案例

聚合物材料，是以高分子化合物为基体，再配有其他添加剂（助剂）所构成的材料。聚合物材料的结构决定其性能，对结构的控制和改性，可获得不同特性的聚合物材料。聚合物材料独特的结构和易改性、易加工特点，使其具有其他材料不可比拟、不可取代的优异性能，从而广泛用于科学技术、国防建设和国民经济各个领域，并已成为现代社会生活中衣食住行各个方面不可缺少的材料。比如常见药用高分子材料中的聚乙二醇、乙交酯丙交酯、聚氧丙烯硬酯醇醚等，及工业高分子材料中的聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酯纤维等。

常见的聚合物样品分析方法有：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。使用飞行时间质谱仪进行测试较多的有药用高分子材料及工业高分子材料。2020年版《中国药典》中对药用辅料聚乙二醇分子量、多分散性、修饰数目等指标的检测，提及到可采用MALDI-TOF MS质谱法。MALDI-TOF质谱法分析聚合物具有操作简便，灵敏度高，分析速度快，分析范围广等特点，可以快速得到聚合物样品的分子量及分布信息，可作为聚合物生产质控过程中的有力工具。本章应用方案主要展现岛津不同型号MALDI-TOF仪器对药用高分子材料及工业高分子材料分析的具体案例。

样品制备是MALDI-TOF分析最关键的步骤之一，由于聚合物具有大分子量范围和有限溶解度的特性，聚合物制备方法的优化具有重要意义。选取合适的基质及辅助盐溶液，与聚合物样品工作液按一定比例混匀点靶，干燥后送入MALDI-TOF质谱仪进行数据采集。典型的聚合物样品质谱图呈正态分布，相邻质谱峰之间间距为单体的分子量大小。同时结合专业的聚合物分析软件Polymerix，还可以快速得到聚合物样品的数据分子量 $M_n$ 、重均分子量 $M_w$ 、质均分子量 $M_z$ 、多分散度PD、聚合度、单体质量、端基分子量等信息。



聚合物样品点样方法

### 3.1 药用高分子材料

药物是指具有预防、治疗、诊断人的疾病的物质，是各种原料药、原生药和制剂的总称。原料药指通过化学合成、生物发酵、原生物提取等制得的药物。

任何一种原料药要提供给临床使用，必须制成各种不同剂型的药物制剂，而制剂的制备除原料药（通常称为主药）外，还必须加入一些有利于制剂成型、稳定、增溶、助溶、缓释、控释等不同功能作用的辅料，这些用于制造和调配药物制剂的各种必需品，称为药物制剂辅料，简称药物辅料。

常见的药物辅料聚合物有聚山梨酯（吐温）和聚乙二醇等。聚乙二醇PEG，具有优良的润滑性、保湿性、分散性，是良好的粘接剂、抗静电剂、柔软剂，在化妆品、制药、化纤、橡胶、塑料、农药及食品加工等行业中均有着极为广泛的应用。

脂质纳米粒(LNPs)是目前mRNA药物和疫苗研究应用最多的递送系统,近年来由于作为新冠病毒mRNA疫苗递送平台的巨大成功而备受关注。其通常由辅助性中性脂质，胆固醇，PEG修饰脂质，阳离子脂质四种成分组成。常用的PEG修饰脂质包括DMG-PEG2000，DSPE-mPEG2000等。不同来源的PEG修饰脂质样品的分子量分布可能有所不同，而这些分子组成上细小的变化可能会造成LNP形态及mRNA包裹效果的差异，最终对mRNA药物和疫苗的有效性及其作用发挥的稳定性产生影响。因此，对作为LNP主要原料的PEG修饰脂质的分子量分布进行监测，保证原料批次间的一致性与稳定性，对保障mRNA药物临床效果的有效性及其稳定性具有重要意义。



# MALDI-8020检测PEG6000的分子量及分布

**摘要:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一, 它可以快速给出聚合物的质量分布, 单体结构等信息, 并可以有效对聚合物的端基结构进行分析。本文使用岛津台式 MALDI-TOF MS, 以葱三酚为基质, 分析聚乙二醇 6000 (PEG6000), 得到了分子量的分布及单体结构信息。

**关键词:** 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF 聚乙二醇 分子量

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 具有简单、快速获取从低分子到高分子各种样品的分子量信息的优点, 广泛应用于研究开发以及质量控制领域中各种合成材料及天然产物的分子量测定, 聚合物的分子量测定及结构分析便是其典型应用之一。

MALDI-8020是岛津的台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有体积紧凑 (长0.45米、宽0.745米、高1.055米)、分析速度快 (200 Hz 355 nm 固态激光器采集)、仪器维护方便 (True Clean 自动UV激光源清洗) 和软件满足21 CFR Part 11合规性的特点。本文以葱三酚为基质, 应用MALDI-8020及聚合物分析软件 Polymerix (Sierra Analytics) 分析了常用药用辅料聚乙二醇6000 (PEG6000) 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8020

### 1.2 分析条件

调谐模式: 线性正离子模式

激光器: 355 nm 固态激光器

扫描范围:  $m/z$  1000-10000

激光能量: 90

## 2. 样品前处理

取样品加水溶解, 配成5 mg/mL的样品工作液。取1  $\mu$ L的样品溶液和1  $\mu$ L葱三酚基质溶液 (10 mg/mL, 溶剂为四氢呋喃) 点靶, 自然干燥后将靶板送入质谱分析。

### 3. 结果与讨论

PEG6000 的质谱检测结果如图 1 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结构式  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  相符，另外一个离子峰系列信号强度较低，聚合单元比另一系列的相邻聚合单元大 28 Da，可能两者端基结构有所不同。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 2。

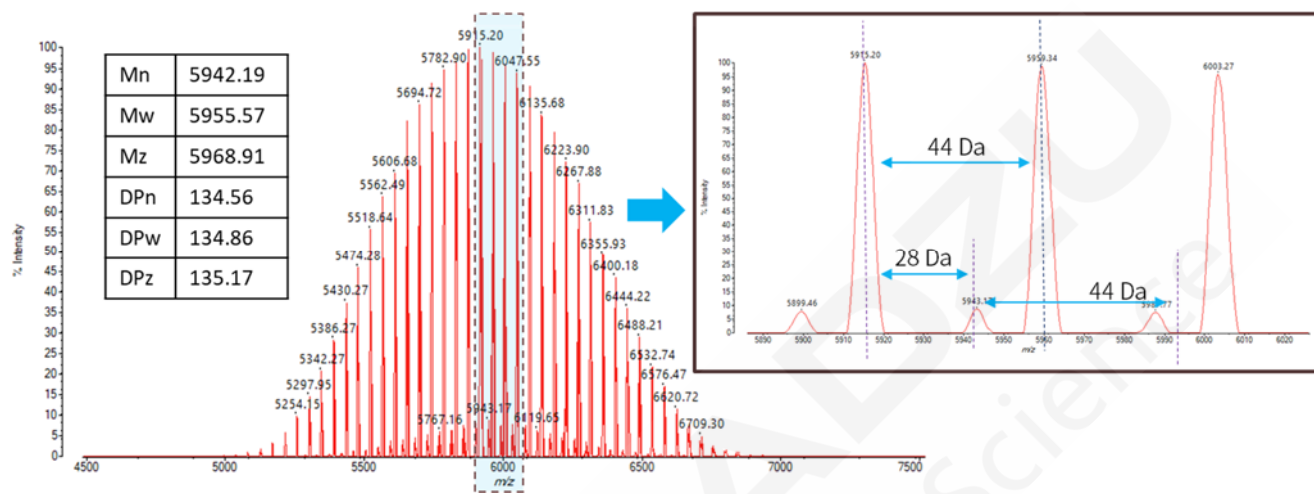


图 1. PEG6000 的一级质谱图

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/A	5942.191	5955.568	5968.905	1.002	134.560	134.864	135.167	100.00	99.37	OH	C2H4O	H	1	H		OH [C2H4O] <sub>n</sub> H + H
S1	5942.191	5955.568	5968.905	1.002	134.560	134.864	135.167	100.00	99.37	OH	C2H4O	H	1	H		OH [C2H4O] <sub>n</sub> H + H

图 2. Polymerix 软件分析结果

### 4. 结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 分析 PEG6000，直接得到了样品的分子量分布、单体质量的信息。MALDI-8020 作为台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱，具有体积紧凑、分析速度快、仪器维护方便和软件合规的特点，是聚合物分析的有力工具。

# MALDI-7090 检测 PEG23000 的分子量及分布

**摘要:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一, 它可以快速给出聚合物的质量分布, 单体结构等信息, 并可以有效对聚合物的端基结构进行分析。本文使用岛津 MALDI-7090, 以反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈 (DCTB) 为基质, 分析聚乙二醇 23000 (PEG23000), 得到了分子量的分布及单体结构信息。

**关键词:** 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-7090 聚乙二醇 分子量

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 具有简单、快速获取从低分子到高分子各种样品的分子量信息的优点, 聚合物的分子量测定及结构分析便是其典型应用之一。岛津的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱MALDI-7090, 具有飞行距离长 (线性模式2.1米、反射模式4.1米)、分析速度快 (2000 Hz 355 nm固态激光器采集)、仪器维护方便 (True Clean自动UV激光源清洗) 和软件满足21 CFR Part 11合规性的特点。

聚合物是由称为单体的次级单元重复连接而成的分子, 由于其物理和化学性质, 在医学、药学等各个领域发挥着重要的作用。聚合物的分析可以使用SEC/GPC分析、NMR/FT-IR 分光法等的各种分析手法, 其中, MALDI-TOF由于可以快速得到聚合物的分子量分布、多分散性以及端基结构信息, 因此, 广泛应用于制造业和质量实验室。

PEG聚乙二醇具有优良的润滑性、保湿性、分散性, 是良好的粘接剂、抗静电剂、柔软剂, 在化妆品、制药、化纤、橡胶、塑料、农药及食品加工等行业中均有着极为广泛的应用。本文以反式-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈 (DCTB) 为基质, 应用MALDI-7090及聚合物分析软件Polymerix (Sierra Analytics) 分析了常用药用辅料聚乙二醇23000 (PEG23000) 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-7090

### 1.2 分析条件

调谐模式: 反射正离子模式

激光器: 355 nm 固态激光器

扫描范围:  $m/z$  10000-40000

激光能量: 115-120

脉冲引出质量: 23000 Da

## 2. 样品前处理

取样品加四氢呋喃配制为10 mg/mL的样品工作液。取10  $\mu$ L的样品工作液、10  $\mu$ L的DCTB基质溶液(20 mg/mL)、5  $\mu$ L辅助盐溶液NaTFA (5 mg/mL) 预混合, 再取1  $\mu$ L混合液点靶, 自然干燥后将靶板送入质谱分析。

## 3. 结果与讨论

合理基质的选择等前处理过程是影响 MALDI-TOF 信号表现的主要方面。本实验过程中使用聚合物分析常用基质 CHCA、Dithranol、THAP 等进行测试, 结果表现为样品离子化效果较差而致无明显目标信号。经过多次筛选, 最后选定 DCTB 基质, 质谱图信号良好。

PEG23000 的质谱检测结果如图 1 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结构式  $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$  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 软件分析结果见表 1。

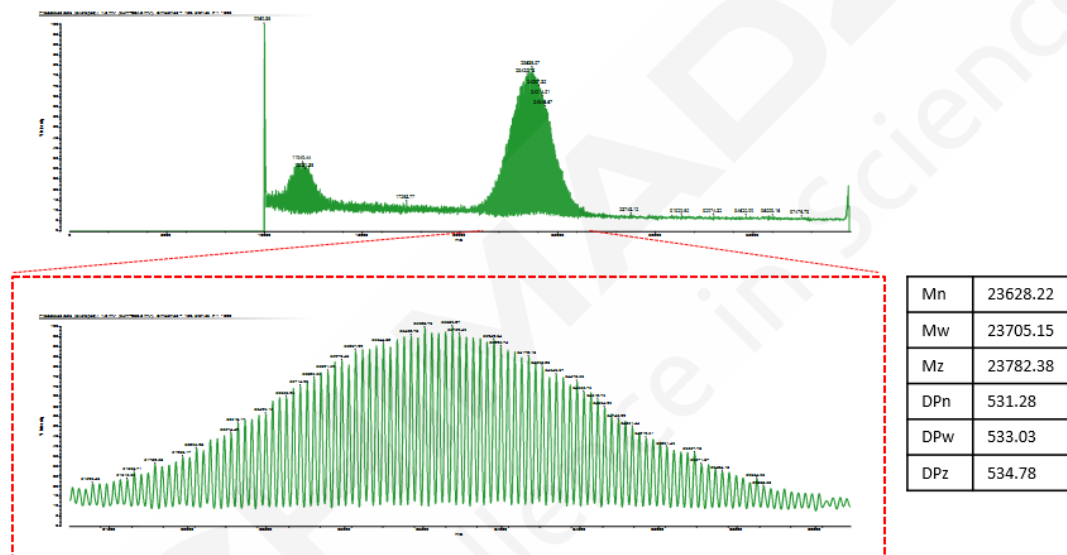


图 1. PEG23000 样品一级质谱图 (上:  $m/z$  10000-40000; 下: 局部放大  $m/z$  21000-26000)

表 1 Polymerix 软件分析结果

参数	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	PD	DP <sub>n</sub>	DP <sub>w</sub>	DP <sub>z</sub>	Repeat	Adduct	Series Formula
结果	23628.22	23705.15	23782.38	1.003	531.28	533.03	534.78	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Na	CH <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>

## 4. 结论

本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-7090 分析 PEG23000, 直接得到了样品的分子量分布、单体质量的信息。MALDI-7090 作为基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有飞行距离长、分析速度快、仪器维护方便和软件合规的特点, 是聚合物分析的有力工具。

# Performance 检测乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA)

**摘要:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一, 它可以快速给出聚合物的质量分布, 单体结构等信息, 并可以有效对聚合物的端基结构进行分析。本文使用岛津 AXIMA-Performance, 以地蒽酚 (Dithranol) 为基质, 分析乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA), 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飞行时间质谱 AXIMA-Performance 乙交酯丙交酯共聚物 分子量

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 具有操作简便、能够快速获取各类样品分子量信息等优点, 聚合物的分子量测定及结构分析便是其典型应用之一。岛津的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱AXIMA-Performance, 具有飞行距离长 (线性模式1.2米、反射模式2.0米)、充分利用真正的高能CID条件 (20 keV碰撞能量+氦气) 和独特弯曲场反射管等特点。以上特点适合于包括聚合物在内的高分子物质分析。

聚合物是由称为单体的次级单元重复连接而成的分子, 由于其物理和化学性质, 在医学、药学等各个领域发挥着重要的作用。聚合物的分析可以使用SEC/GPC分析、NMR/FT-IR 分光法等的各种分析手法, 其中, MALDI-TOF MS由于可以快速得到聚合物的分子量分布、多分散性以及端基结构信息, 因此, 广泛应用于制造业和质量实验室。

乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA) 为丙交酯、乙交酯的环状二聚合物在亲核引发剂催化作用下的开环聚合物。一般用作药用辅料和缓释材料。本文以地蒽酚 (Dithranol) 为基质, 应用AXIMA-Performance分析了药用辅料乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA) 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 AXIMA-Performance

### 1.2 分析条件

调谐模式: 线性正离子模式

激光器: 337 nm 氮气激光器

扫描范围:  $m/z$  10-20000

激光能量: 70-120

脉冲引出质量: 2000 Da

## 2. 样品前处理

将PLGA样品加四氢呋喃配制为10 mg/mL的样品工作液。取10  $\mu$ L的样品工作液、10  $\mu$ L的地蒽酚基质溶液 (20 mg/mL)、5  $\mu$ L辅助盐溶液NaTFA (5 mg/mL) 预混合, 再取1  $\mu$ L混合液点靶, 自然干燥后将靶板送入质谱分析。

### 3. 结果与讨论

合适基质的选择等前处理过程是影响 MALDI-TOF MS 信号表现的主要方面。本实验过程中使用聚合物分析常用基质 CHCA、DCTB、THAP 等进行测试，结果表现为样品离子化效果较差而致无明显目标信号。经过多次筛选，最后选定地葱酚基质，质谱图信号良好。

PLGA 样品的质谱检测结果如图 1 所示。PLGA 样品在  $m/z$  200-1100 Da 检测到一系列离子峰。其中，335.64 Da、451.71 Da、571.71 Da、686.00 Da、801.76 Da、917.70 Da（用红色虚线标识）每两个相邻峰分子量差值约为 116 Da，与乙交酯单体  $C_4H_4O_4$  分子量相符。其中，如图 2 所示，309.66 Da、451.71 Da、599.74 Da、743.77 Da、889.72 Da（用红色虚线标识）每两个相邻峰分子量差值约为 144 Da，与丙交酯单体  $C_6H_8O_4$  的分子量相符。

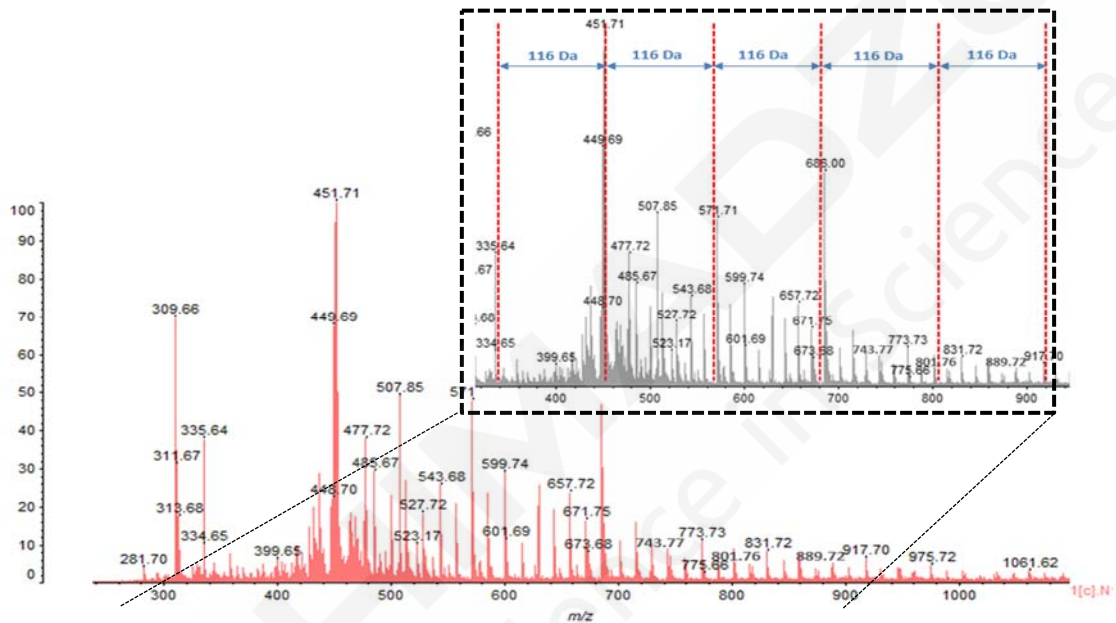


图 1. PLGA 样品一级质谱图 ( $m/z$  200-1100); 插图: 局部放大图 ( $m/z$  330-920)

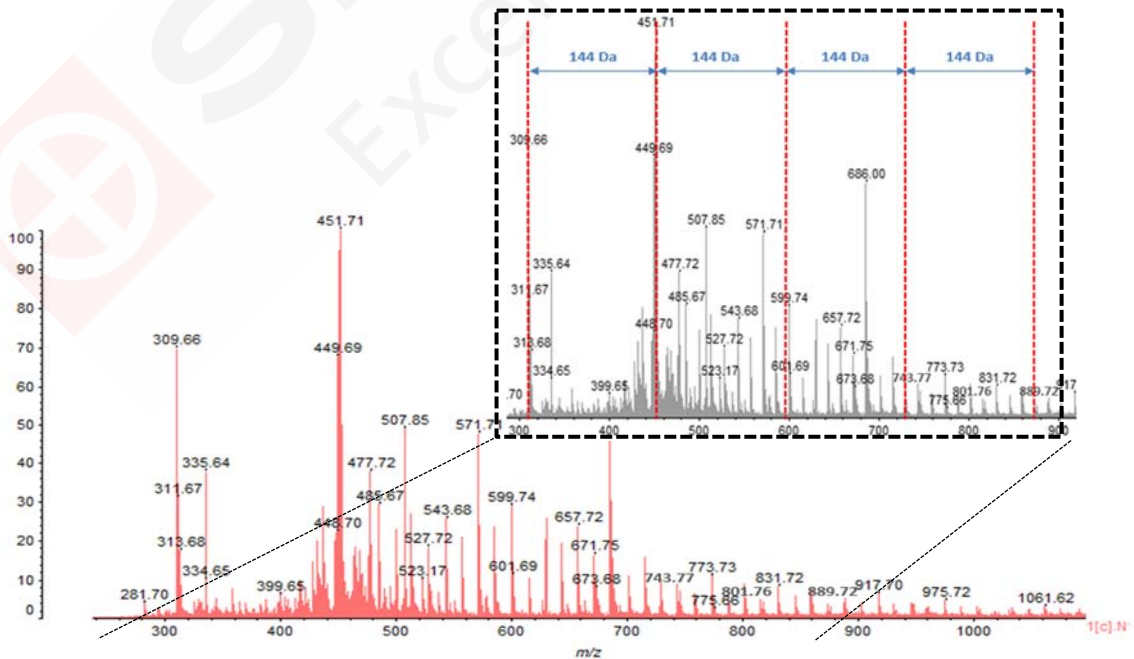


图 2. PLGA 样品一级质谱图 ( $m/z$  200-1100); 插图: 局部放大图 ( $m/z$  300-900)

#### 4. 结论

本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 AXIMA-Performance 分析乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA)，直接得到了样品的分子量分布、单体质量的信息。AXIMA-Performance 作为基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱，具有飞行距离长、分析速度快、仪器维护方便的特点，是聚合物分析的有力工具。



# Performance 检测多西他赛注射剂中的吐温 80

**摘要:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一, 它可以快速给出聚合物的质量分布, 单体结构等信息, 并可以有效对聚合物的端基结构进行分析。本文使用岛津 AXIMA-Performance, 以地蒽酚 (Dithranol) 为基质, 分析乙交酯丙交酯共聚物 (PLGA), 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飞行时间质谱 AXIMA-Performance 吐温80 分子量

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 是进行聚合物分析的常用工具, 可以快速进行聚合物分子量检测及结构分析。岛津的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 AXIMA-Performance, 支持高能 CID 模式、具备独特弯曲场反射管、飞行距离长, 非常适合进行聚合物等高分子物质的分析。岛津 AXIMA 系列仪器分析软件 Launchpad 配置了聚合物分析软件 Polymer Analysis, 同时可以和第三方聚合物分析软件 Polymerix 联用, 均能快速分析获取聚合物相关信息。

聚合物指由许多相同的、简单的结构单元通过化学键重复连接而成的高分子量化合物。聚合物的常见的分析方法有 SEC/GPC 分析、NMR/FT-IR 分光法等。与传统方法相比, MALDI-TOF MS 更加简便快捷, 能在短时间内得到聚合物的分子量分布、多分散性以及端基结构信息。因此, MALDI-TOF MS 进行聚合物分析的应用越来越普遍。

吐温 80, 又称聚山梨酯-80, 是一种药用辅料, 经常用作注射液及口服液的增溶剂或乳化剂; 胶囊剂用分散剂; 软膏剂用乳化剂和基质; 栓剂用基质等。在食品工业中用作乳化剂, 还广泛用于高级化妆品、轻纺、医药工业作增溶剂, 也可以广泛用于纺织、油漆、农药、印刷、石油等行业作乳化剂、稳定剂、润滑剂、柔软剂、抗静电剂。本文以地蒽酚 (Dithranol) 为基质, 应用 AXIMA-Performance 分析了药用辅料吐温 80 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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 AXIMA-Performance

### 1.2 分析条件

调谐模式: 反射正离子模式

激光器: 337 nm 氮气激光器

扫描范围:  $m/z$  10-20000

激光能量: 75-90

脉冲引出质量: 2000 Da

## 2. 样品前处理

取 10  $\mu\text{L}$  的多西他赛注射液样品溶液、10  $\mu\text{L}$  的地蒽酚基质溶液 (30 mg/mL)、5  $\mu\text{L}$  辅助盐溶液 NaTFA (5 mg/mL) 预混合, 再取 1  $\mu\text{L}$  混合液点靶, 自然干燥后将靶板送入质谱分析。

### 3. 结果与讨论

合适基质的选择等前处理过程是影响 MALDI-TOF MS 信号表现的主要方面。本实验过程中使用聚合物分析常用基质 CHCA、DCTB、THAP 等进行测试，结果表现为样品离子化效果较差而致无明显目标信号。经过多次筛选，最后选定地葱酚基质，质谱图信号良好。

样品的质谱检测结果如图 1 所示。在  $m/z$  500-2800 Da 检测到三个不同的聚合物正态分布的离子峰系列。分别与吐温 80 的理论分子式  $C_{24}H_{44}O_6(C_2H_4O)_n$ 、吐温 80 失去一分子  $H_2O$  的理论分子式  $C_{24}H_{42}O_5(C_2H_4O)_n$ 、吐温 80 得到一分子  $H_2O$  的理论分子式  $C_{24}H_{46}O_7(C_2H_4O)_n$  相符合。

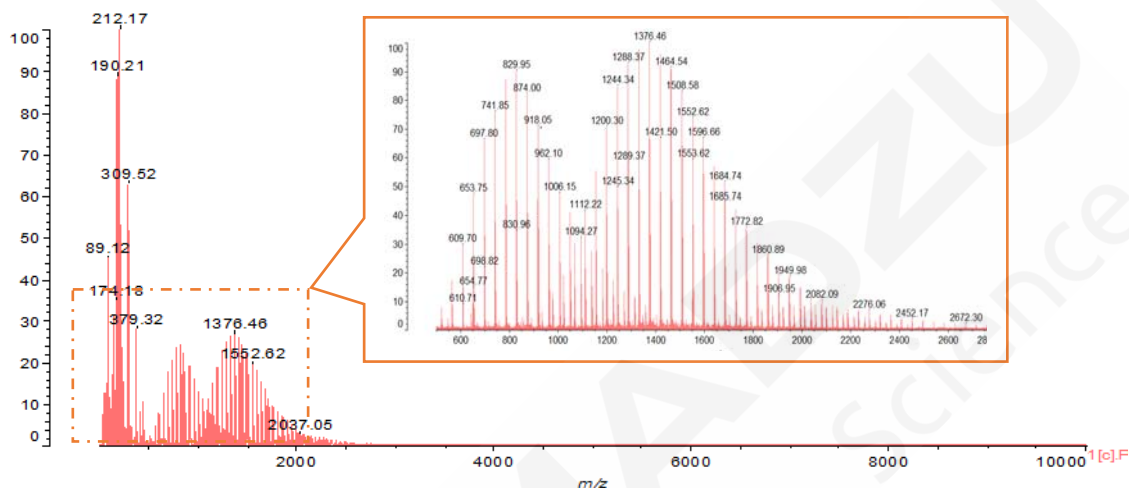


图 1. 样品一级质谱图 ( $m/z$  10-10000); 插图: 局部放大图 ( $m/z$  500-2800)

将数据用聚合物分析软件 Polymerix 进行分析。首先，如图 2 所示，在  $m/z$  800-2400 Da 检测到相邻聚合单元分子量相差 44 Da 的聚合物离子峰系列（红色标识峰），分子量分布与吐温 80 的理论分子式  $C_{24}H_{44}O_6(C_2H_4O)_n$  相符，重均分子量 1586.475 Da，单体分子量 44 Da。

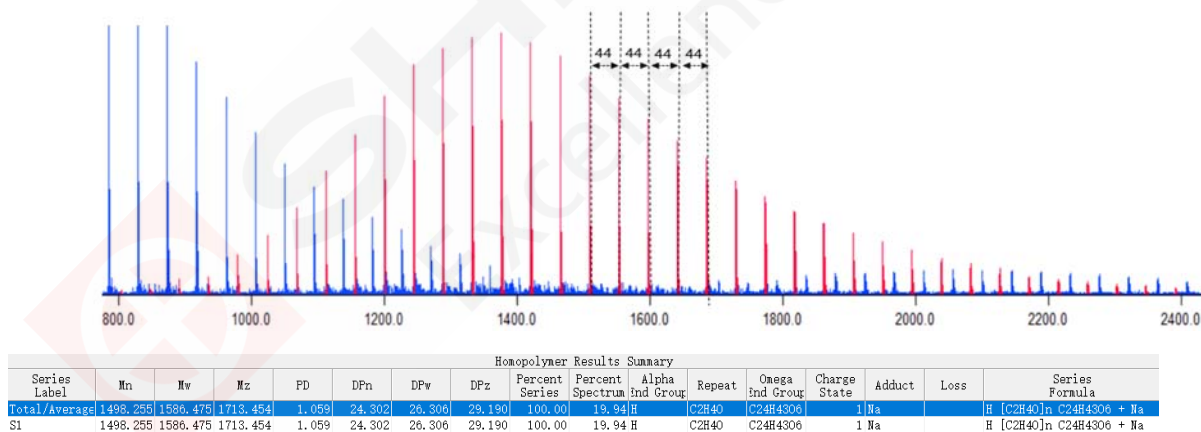
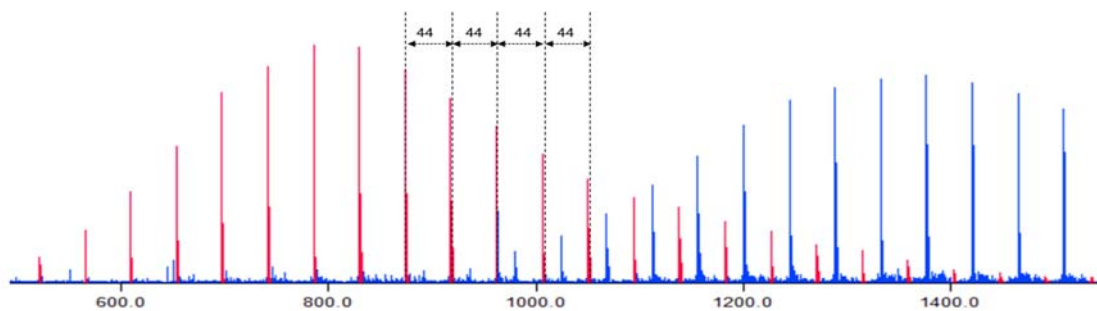


图 2. 样品 Polymerix 分析结果 ( $m/z$  800-2400 Da)

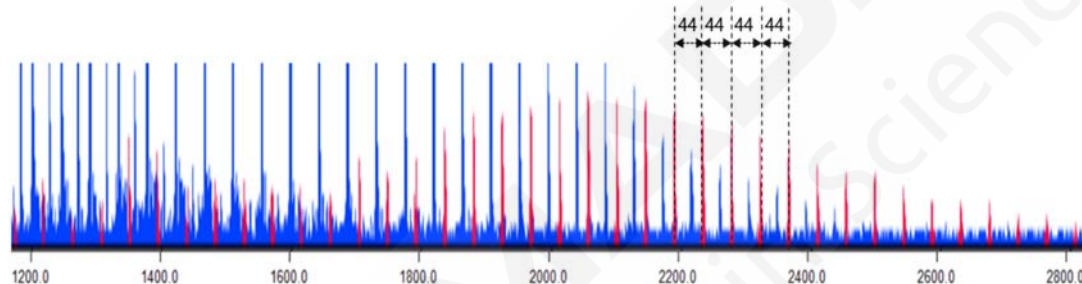
其次，如图 3 所示，在  $m/z$  500-1500 Da 检测到相邻聚合单元分子量相差 44 Da 的聚合物离子峰系列（红色标识峰），分子量分布与在吐温 80 基础上失去一分子  $H_2O$  的理论分子式  $C_{24}H_{42}O_5(C_2H_4O)_n$  相符，重均分子量 1188.254 Da，单体分子量 44 Da。



Homopolymer Results Summary																
Series Label	Mn	Mv	Mz	PD	DFn	DFw	DFz	Percent Series	Percent Spectrum	Alpha End Group	Repeat	Omega End Group	Charge State	Adduct	Loss	Series Formula
Total/Average	977.779	1188.254	1654.383	1.215	12.480	17.261	27.849	100.00	11.79	H	C2H4O	C24H43O6	1 Na	H2O	H	[C2H4O] <sub>n</sub> C24H43O6 + Na + H2O
S1	977.779	1188.254	1654.383	1.215	12.480	17.261	27.849	100.00	11.79	H	C2H4O	C24H43O6	1 Na	H2O	H	[C2H4O] <sub>n</sub> C24H43O6 + Na + H2O

图 3. 样品 Polymerix 分析结果 (m/z 500-1500 Da)

最后, 如图 4 所示, 在 m/z 1200-2800 Da 检测到相邻聚合单元分子量相差 44 Da 的聚合物离子峰系列 (红色标识峰), 分子量分布与吐温 80 得到一分子 H<sub>2</sub>O 的理论分子式 C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> 相符, 重均分子量 2190.857 Da, 单体分子量 44 Da。



Homopolymer Results Summary																
Series Label	Mn	Mv	Mz	PD	DFn	DFw	DFz	Percent Series	Percent Spectrum	Alpha End Group	Repeat	Omega End Group	Charge State	Adduct	Loss	Series Formula
Total/Average	2013.195	2190.857	2357.120	1.088	35.590	39.625	43.401	100.00	3.87	H	C2H4O	C24H45O7	1 Na	H		[C2H4O] <sub>n</sub> C24H45O7 + Na
S1	2013.195	2190.857	2357.120	1.088	35.590	39.625	43.401	100.00	3.87	H	C2H4O	C24H45O7	1 Na	H		[C2H4O] <sub>n</sub> C24H45O7 + Na

图 4. 样品 Polymerix 分析结果 (m/z 1200-2800 Da)

## 4. 结论

本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 AXIMA-Performance 分析吐温 80, 直接得到了样品的平均分子量、多分散度、聚合度、单体质量的信息, 有助于研究吐温 80 的分子量分布情况和结构解析, 为医药、食品、轻纺等领域中吐温的分析提供新的思路。AXIMA-Performance 作为基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有飞行距离长、分析速度快、仪器维护方便的特点, 是聚合物分析的有力工具。

# MALDI-8020 检测聚氧丙烯硬酯醇醚的分子量及分布

**摘要：**基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF）是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一，它可以快速给出聚合物的分子量分布、单体结构等信息。本例使用 MALDI-TOF，以 CHCA 为基质，对一种护肤品及护发品中常见的药用聚合物辅料聚氧丙烯硬酯醇醚进行分析，得到了样品的分子量及分布信息。

**关键词：**基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF 聚氧丙烯硬酯醇醚 分子量

聚氧丙烯硬酯醇醚是一种药用聚合物辅料，具有润滑、润湿、增塑、分散等特性，常用于药品与化妆品中。在护肤品中，其具有优秀的润肤保湿功效，增加肌肤弹性。在护发品中，赋予头发光泽，并有一定的定型作用，可用于发胶的增塑增稠剂。聚合物的聚合度及分子量分布会影响其性能，因此有必要对聚合物进行检测。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF）具有简单、快速获取从低分子到高分子各种样品的分子量信息的优点，广泛应用于研究开发和质量控制领域中各种合成材料及天然产物的分子量测定，聚合物的分子量测定及结构分析便是其典型应用之一。

本文以CHCA为基质，使用岛津MALDI-8020及聚合物分析软件Polymerix（Sierra Analytics.）分析了三个不同批次的药用辅料聚氧丙烯硬酯醇醚的分子量分布及单体信息，可作为药用聚合物辅料样品分析时的参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8020

### 1.2 分析条件

调谐模式：线性正离子模式

激光器：355 nm 固态激光器

扫描范围：m/z 500-3000

激光能量：55-60

## 2. 样品前处理

吸取聚氧丙烯硬酯醇醚样品溶液用乙醇配制成 1 mg/mL 的工作液，取 10  $\mu$ L 样品工作液、10  $\mu$ L CHCA 基质溶液（10 mg/mL）、5  $\mu$ L NaTFA 辅助盐溶液（5 mg/mL）混匀，取 1  $\mu$ L 混合液点靶，自然干燥后将靶板送入质谱分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 质谱检测结果及多谱图比对分析

将三个不同批次的聚氧丙烯硬酯醇醚按样品前处理流程点样后，使用 MALDI-8020 进行检测，质谱图见图 1-图 3。三个样品中均含有两簇聚合物样品峰，第一簇集中在 m/z 500-1300，第二簇集中在 m/z 1300-2000，单体分子量 58 Da，与聚氧丙烯硬酯醇醚单体的理论分子式-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-相符。

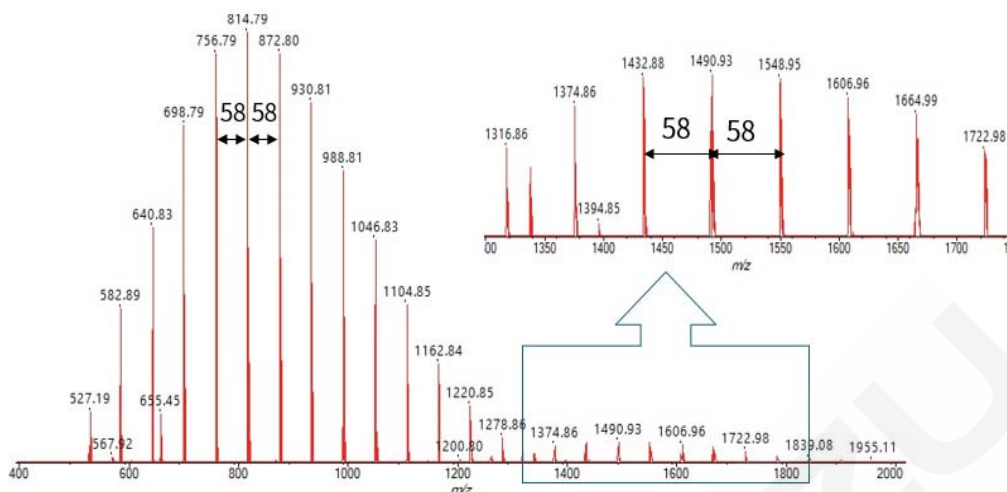


图 1. 样品 1 的质谱图

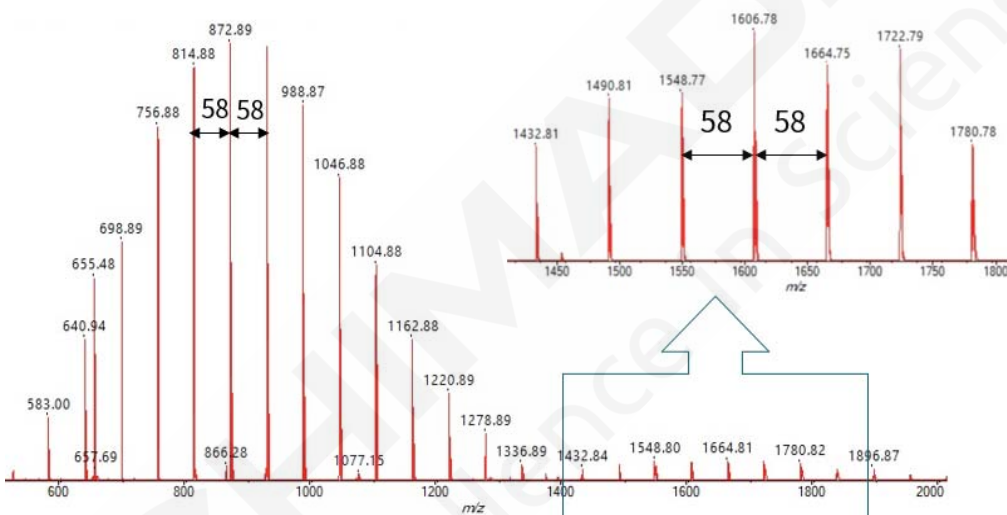


图 2. 样品 2 的质谱图

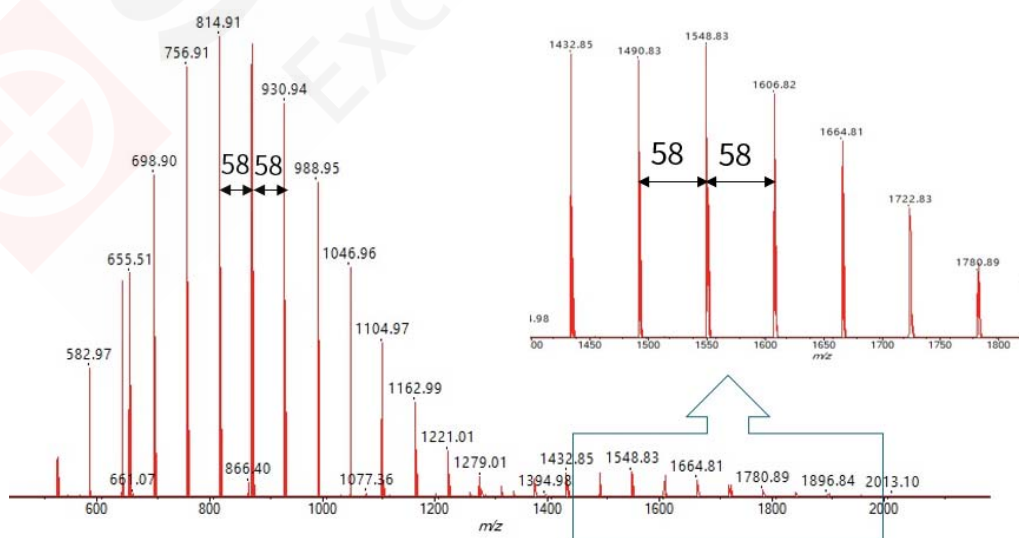


图 3. 样品 3 的质谱图

将三个批次样品的质谱图在分析软件中进行对比分析（图 4），结果显示，三个样品质谱图出峰较为类似，主要离子峰均集中在  $m/z$  500-2000，主要离子质荷比 ( $m/z$ ) 一致。总体来看，样品分子量及分布一致，样品之间无明显差异。

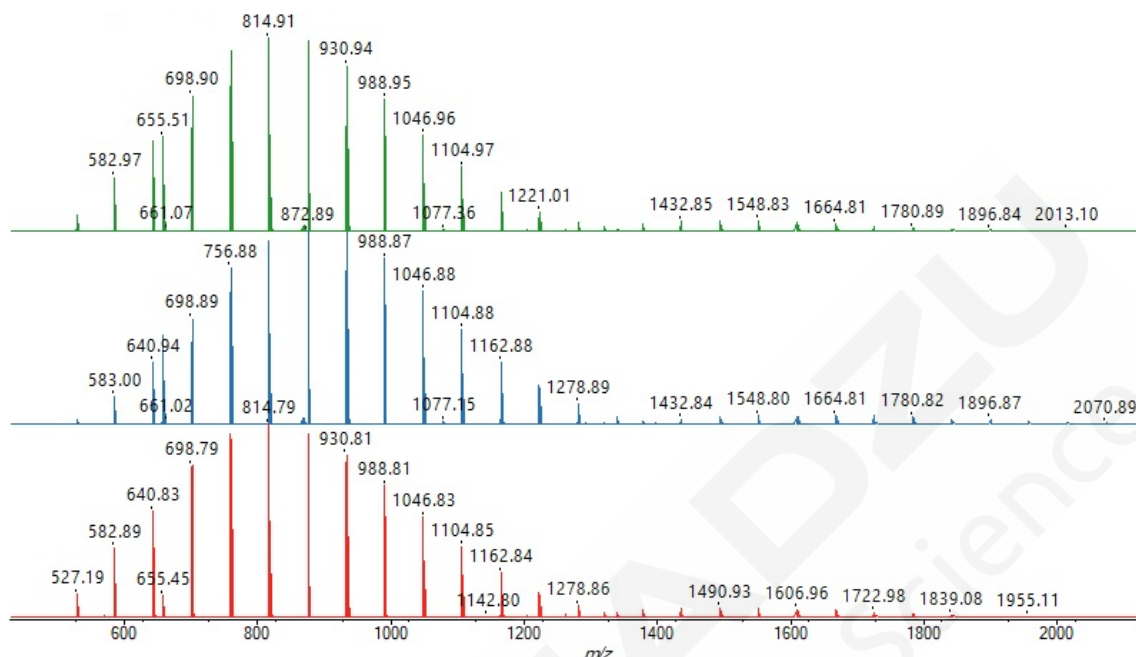


图 4. 三个批次样品质谱图对比分析

### 3.2 聚合物分析软件计算结果

借助第三方聚合物分析软件 Polymerix (Sierra Analytics)，可以分析并获得样品的数均分子量  $M_n$ 、重均分子量  $M_w$ 、质均分子量  $M_z$ ，多分散度 PD，聚合度 DP，分子式 Series Formula 等相关信息。使用 Polymerix 软件对三个聚氧丙烯硬酯醇醚样品分子量分布信息进行分析，分析详细结果见表 1。软件预测聚氧丙烯硬酯醇醚的分子式为  $C_{18}H_{38}(C_3H_6O)_nNa$ ，表明质谱检测到的样品离子峰主要为加钠峰 ( $[M+Na]^+$ )。

表 1. Polymerix 软件分析结果

No.	$M_n$	$M_w$	$M_z$	PD	$DP_n$	$DP_w$	$DP_z$	Repeat	Adduct	Series Formula
Sample1	830.718	863.525	895.562	1.039	9.656	10.221	10.773	$C_3H_6O$	Na	$C_{18}H_{38}(C_3H_6O)_nNa$
Sample2	830.551	863.265	895.175	1.039	9.653	10.216	10.766	$C_3H_6O$	Na	$C_{18}H_{38}(C_3H_6O)_nNa$
Sample3	838.887	866.218	893.284	1.033	9.796	10.267	10.733	$C_3H_6O$	Na	$C_{18}H_{38}(C_3H_6O)_nNa$

## 4. 结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 分析聚氧丙烯硬酯醇醚，使用 Polymerix 软件分析，可以快速得到样品的分子量分布、单体质量、聚合度、多分散度等信息。MALDI-8020 作为台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱，具有体积紧凑、分析速度快、仪器维护方便和软件合规的特点，是聚合物分析的有力工具。

# MALDI-8020 分析 mRNA 药物递送基质 DMG-PEG2000 的分子量分布及组成

**摘要：**本文应用岛津台式 MALDI-TOF 质谱仪 MALDI-8020 对 mRNA 药物及疫苗生产所用的脂质纳米粒 (LNPs) 成分 DMG-PEG2000 进行质谱分析，可直接检测到不同来源原料样品的分子量分布及组成信息。本方法操作简便、分析速度快，结果直接可靠，为 mRNA 药物及疫苗递送介质原料的质量控制提供了参考。

**关键词：** MALDI-TOF 脂质纳米粒 DMG-PEG2000 分子量

脂质纳米粒 (LNPs) 是目前 mRNA 药物和疫苗研究应用最多的递送系统，通常由辅助性中性脂质，胆固醇，PEG 修饰脂质，阳离子脂质四种成分组成。LNP 组装时，PEG 修饰脂质位于脂质纳米粒表面，它的疏水端与阳离子脂质的疏水端结合，亲水端 (PEG 链) 则向外形成脂质纳米粒的保护性外壳，可以阻止血清蛋白吸附和单核吞噬细胞系统的摄取，延长了体内的循环时间，同时防止 LNP 颗粒聚集，提高 LNP 的稳定性。常用的 PEG 修饰脂质包括 DMG-PEG2000，DSPE-mPEG2000 等，其中 DMG-PEG2000 (1,2-二肉豆蔻酰-rac-甘油-3-甲氧基聚乙二醇 2000) 随着新冠肺炎 mRNA 疫苗的火热研制而迅速蹿红。

不同来源的 DMG-PEG2000 原料样品的分子量分布可能有所不同，而这些分子组成上细小的变化可能会造成 LNP 形态及 mRNA 包裹效果的差异，最终对 mRNA 药物和疫苗的有效性及其作用发挥的稳定性产生影响。因此，对作为 LNP 主要原料的 DMG-PEG2000 的分子量分布进行监测，保证原料批次间的一致性与稳定性，对保障 mRNA 药物临床效果的有效性及其稳定性具有重要意义。

本文应用台式 MALDI-TOF 质谱仪 MALDI-8020 对 5 份不同来源的 DMG-PEG2000 原料样品的分子量组成进行检测，结合聚合物分析软件 Polymerix，获得了各原料样品的分子量信息，确认了样品间分子量组成差异的存在。该检测方法操作简单、分析速度快，结果直接可靠，可作为核酸药物和疫苗 PEG 类辅料质控的参考。

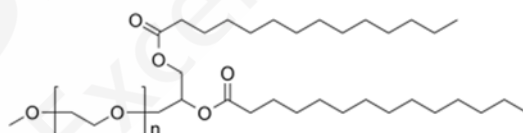


图1. DMG-PEG2000的结构式

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8020

### 1.2 分析条件

调谐模式	: 线性正离子模式	激光能量	: 80
激光器	: 355 nm 固态激光器	离子门阈值	: 500
扫描范围	: m/z 500-10000	脉冲引出质量 (Da)	: 2500

### 1.3 样品前处理

将称取好的样品使用甲醇溶解，配制为1 mg/mL的样品溶液。取0.2 μL NaTFA溶液、1 μL样品溶液和1 μL 蒽三酚基质溶液依次点靶，自然干燥后将靶板送入质谱分析。

## 2. 结果与讨论

应用 MALDI-8020 对 5 份不同来源的 DMG-PEG2000 原料进行检测，质谱图见图 2。由图可见，样品在 m/z 1800-3300 范围内检测到一系列分子量依次相差 44 Da 的聚合物离子峰。使用聚合物软件 Polymerix (Sierra Analytics) 分析样品，分析结果示例见图 3，样品由两个离子峰系列组成，主峰系列 (S1) 的化学式为  $C_{32}H_{62}O_5(C_2H_4O)_n \cdot Na$ ，副峰系列 (S2) 的化学式为  $C_{32}H_{62}O_5(C_2H_4O)_n \cdot K$ ，分别对应 DMG-PEG2000 (分子式  $C_{32}H_{62}O_5(C_2H_4O)_n$ ) 的钠离子与钾离子加合峰。Polymerix 软件自动计算得到的数均分子量  $M_n$ 、重均分子量  $M_w$ 、质均分子量  $M_z$ 、多分散度 PD、聚合度 DP 等相关信息见表 1，5 份样品的分子量分布存在一定差异。

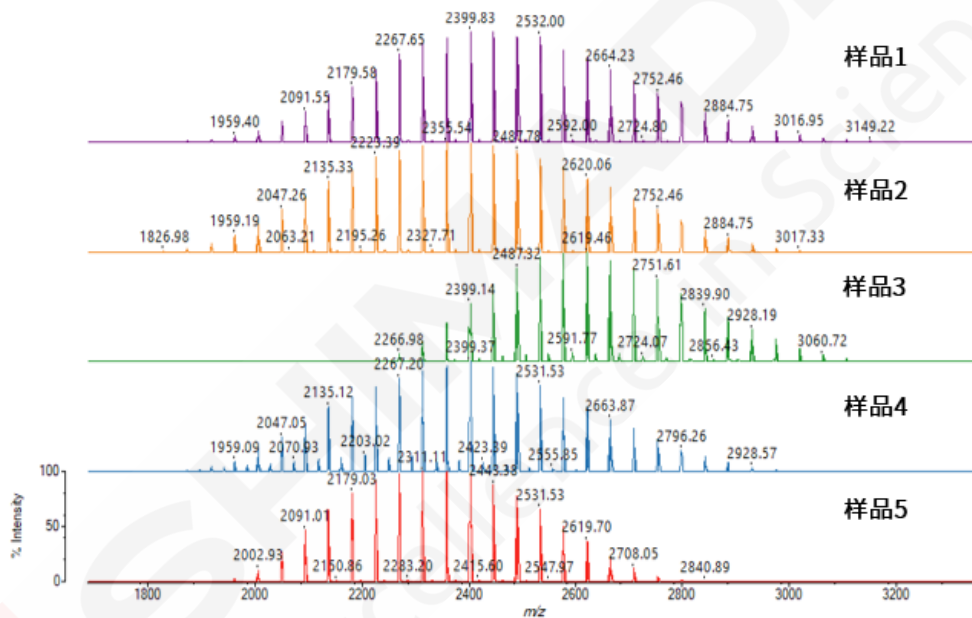


图 2. DMG-PEG 样品质谱图

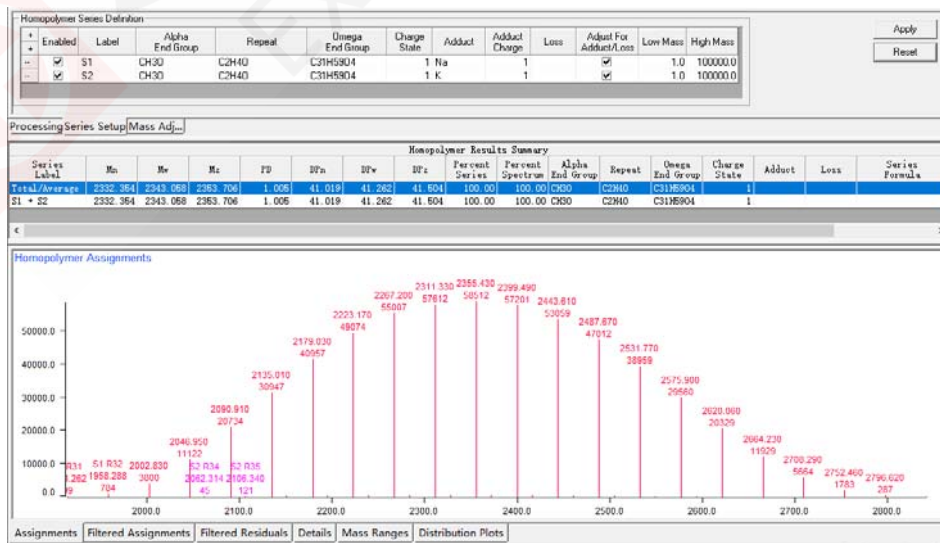


图 3. Polymerix 分析界面示例 (样品 5)

表1. 样品分子量统计信息 (分析软件: Polymerix)

名称	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	PD	DP <sub>n</sub>	DP <sub>w</sub>	DP <sub>z</sub>
样品 1	2462.05	2480.54	2498.95	1.008	43.97	44.39	44.80
样品 2	2390.19	2409.59	2428.78	1.008	42.33	42.77	43.21
样品 3	2610.60	2620.92	2631.28	1.004	47.34	47.57	47.81
样品 4	2391.86	2407.48	2422.98	1.007	42.37	42.73	43.08
样品 5	2332.35	2343.07	2353.71	1.005	41.02	41.26	41.50

将样品质谱图局部放大 (图 4), 可以观察到样品 1、2、3、5 均由  $C_{32}H_{62}O_5(C_2H_4O)_n$  的钠离子与钾离子加合峰组成, 样品 4 检测到比 S1 依次大 24 Da 的离子峰, 表明样品中可能存在端基结构与主峰不同的聚合物形式, 该聚合物形式也可能是主成分一定程度的降解产物。

由以上结果可知, 每种样品的 PEG 组成成分有所不同, 而这些成分上的差异可能会对 LNP 形态及 mRNA 药物包裹的效果造成影响, 因此, 对 DMG-PEG2000 的分子量分布及组成进行监测是 mRNA 药物和疫苗生产重要的质量控制依据。

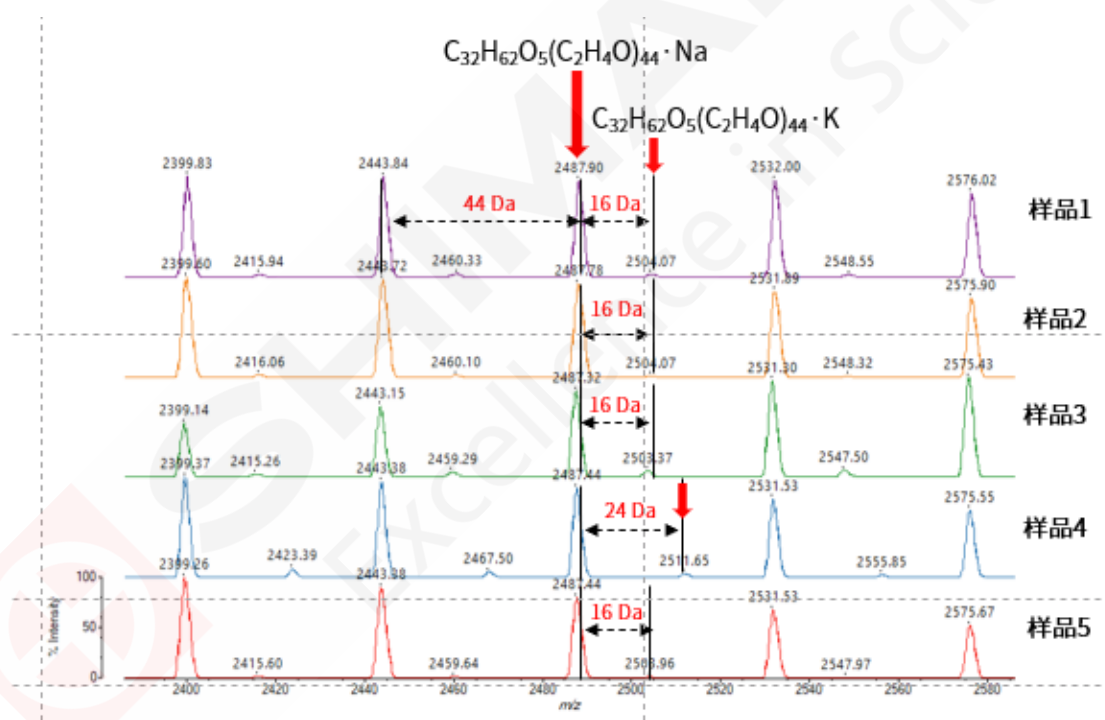


图 4. DMG-PEG 样品质谱局部放大图

### 3. 结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 检测了 5 份不同来源的 DMG-PEG2000 原料样品, 得到了具体的分子量分布及组成信息, 为 DMG-PEG2000 的质量控制提供了依据。本方法操作简单、检测成本低、分析速度快, 结果直接、准确、可靠, 可作为 mRNA 药物及疫苗递送介质中 PEG 类原料质控的参考。

# MALDImini-1紧凑型MALDI数字离子阱质谱仪分析聚合物的分子量及分布

**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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

MALDImini-1 紧凑型 MALDI 数字离子阱质谱仪

### 1.2 分析条件

调谐模式：线性正离子模式

激光器：349 nm 固态激光器

扫描范围：m/z 650-8500

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  $\mu$ L，以1:1:1等体积混匀后，取1  $\mu$ 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 <sub>2</sub> O	CHCA (10 mg/mL)	NaTFA (5 mg/mL)
聚苯乙烯	THF	Dithranol (10 mg/mL)	NaTFA (5 mg/mL)

## 2. 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 1 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(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>OH 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 2。

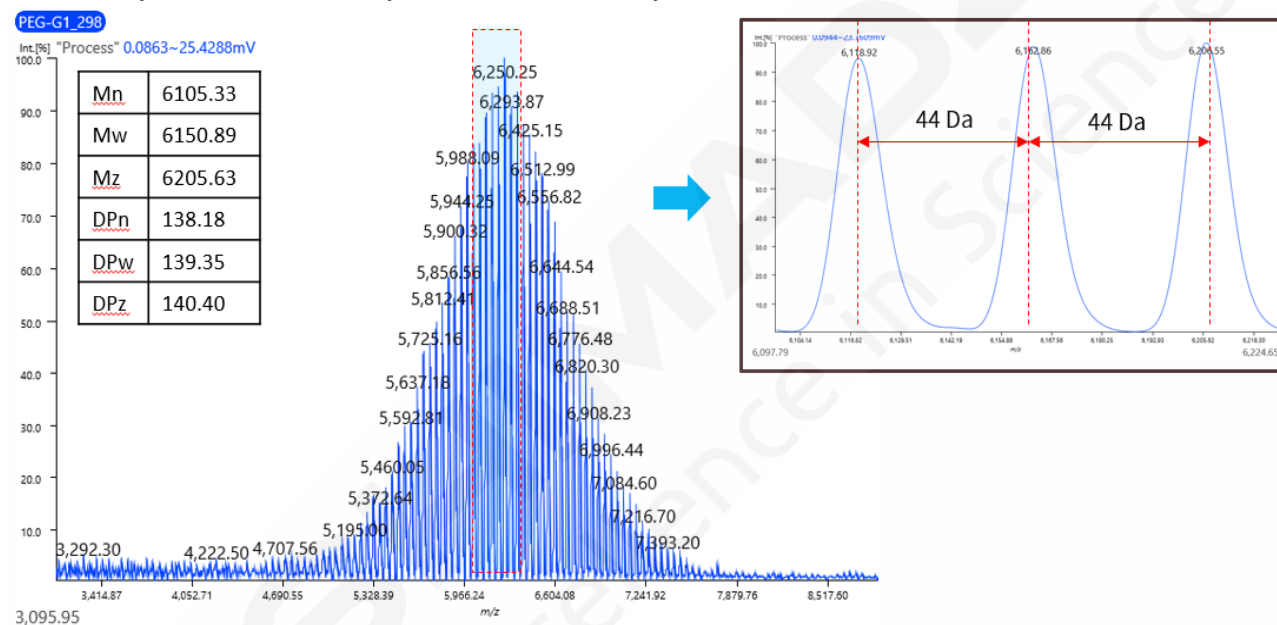


图 1. 聚乙二醇样品一级质谱图 (m/z 3000-8500; 右上: 局部放大)

Homopolymer Results Summary																
Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DFn	DFw	DFz	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] <sub>n</sub> 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] <sub>n</sub> OH + Na

图 2. 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 3 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(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>OH 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 4。

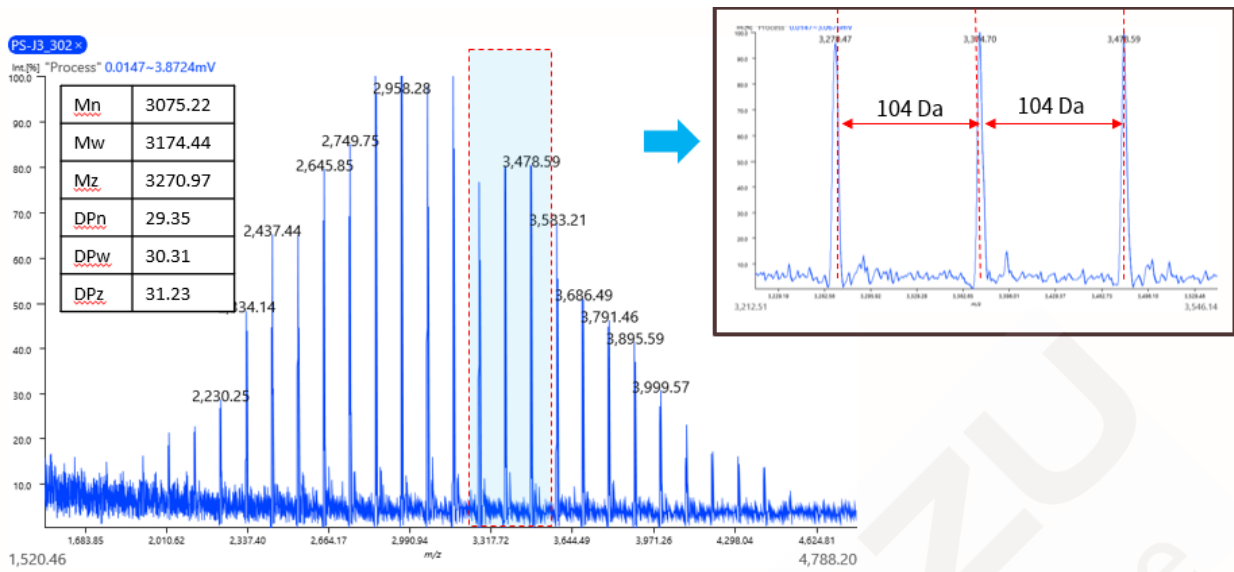


图 3. 聚苯乙烯样品一级质谱图 (m/z 1500-4800; 右上: 局部放大)

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] <sub>n</sub> 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] <sub>n</sub> OH + Na

图 4. 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 5），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。

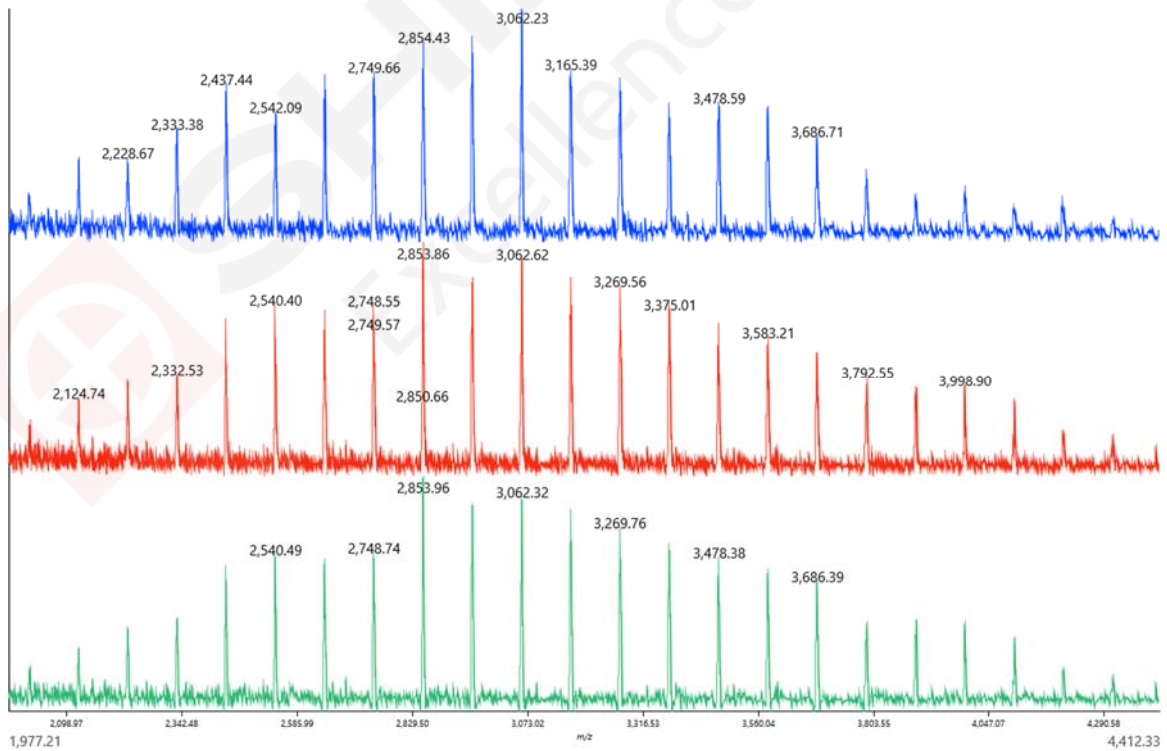


图 5. 聚苯乙烯样品三次重复测试质谱图 (m/z 1900-4400)

### 3. 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。



## MALDI-8020 检测口腔护理产品中消毒剂成分

通常认为MALDI-TOF MS是一种能有效对蛋白质和多肽等大分子进行分析的方法，但是MALDI-TOF MS也可以用于快速简便地分析低分子量化合物。尤其是MALDI-TOF MS不易受分析样品中所含盐等的影响，无需通过纯化等预处理即可直接分析产品中的成分。例如，可直接分析市场上口腔护理产品中的杀菌成分（聚维酮碘和葡萄糖酸氯己定等），以及类似的低分子量消毒剂成分。

本文将针对采用台式MALDI-TOF MS“MALDI-8020”，检测市售口腔护理产品中消毒剂成分的事例展开介绍。

### ■ MALDI-TOF 质谱仪

使用台式MALDI-TOF MS“MALDI-8020”进行分析。该装置保持了现有AXIMA Assurance的卓越性能，是一款实现小型化的正离子模式专用装置。MALDI-TOF质谱仪采用200 Hz固态激光器作为电离激光，除配备全自动离子源清洗装置外，还采用无油隔膜泵的新设计。

### ■ 产品中聚维酮碘的直接检测

聚维酮碘是一种具有杀菌作用和表面活性的低分子量聚合物，系漱口水等口腔护理产品中含有的一种药物。将市售漱口水（A）极少量滴到MALDI靶板上，再点上0.5  $\mu\text{L}$ 的基质溶液，干燥后进行分析。测定所得质谱图如图1所示。

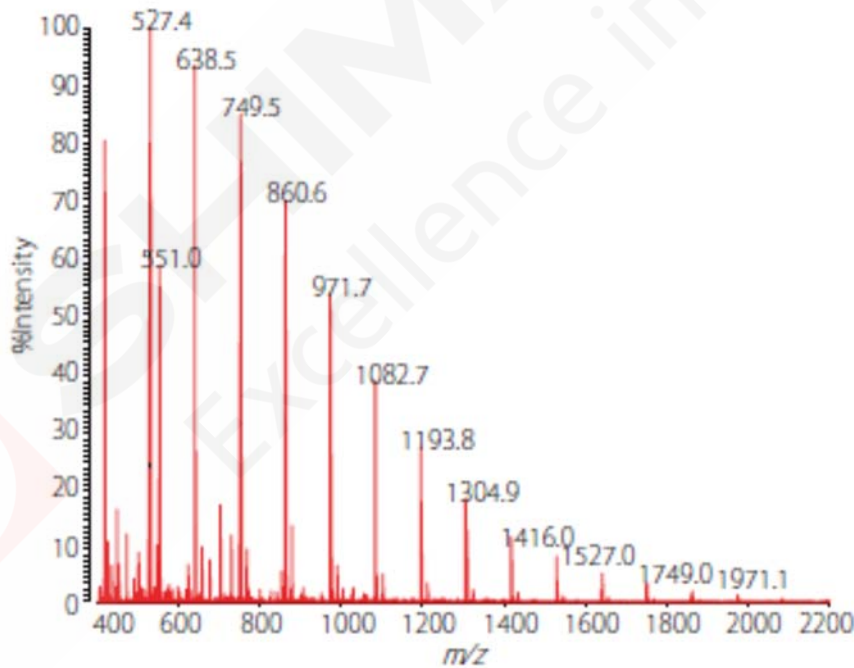


图1. 市售漱口水（A）的质谱图 测定模式：Positive Linear

如图2所示，通过放大的质谱图，可确认源自聚维酮碘组分之一的聚乙烯吡咯烷酮的质量差信号。

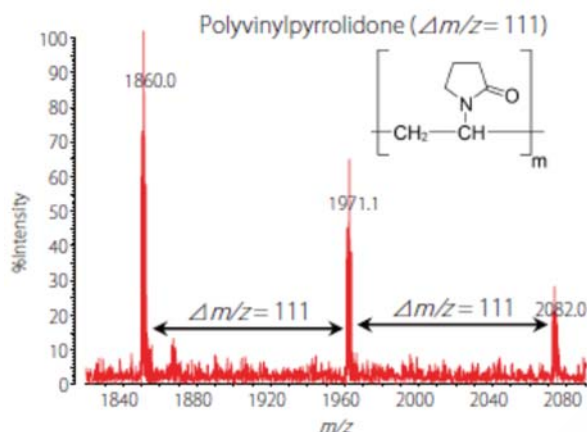


图2. 市售漱口水 (A) 的质谱放大图 测定模式: Positive Linear

### ■ 产品中氯己定的直接检测

氯己定以葡萄糖酸盐的形式存在于产品中。与聚维酮碘的操作相同，将市售漱口水 (B) 极少量滴到 MADLI 靶板上，再点上 0.5  $\mu\text{L}$  基质溶液，干燥后进行检测。测定所得质谱图如图 3 所示，在谱图上观察到氯己定的信号。氯己定含有两个氯原子，可以获得特殊的同位素分布。将测得的谱图与理论同位素分布进行比较，可以看出两者一致。

如此，通过使用正离子线性模式专用台式 MALDI-TOF MS “MALDI-8020”，无需预处理即可简单快速地检测出产品中所含的低分子量化合物。

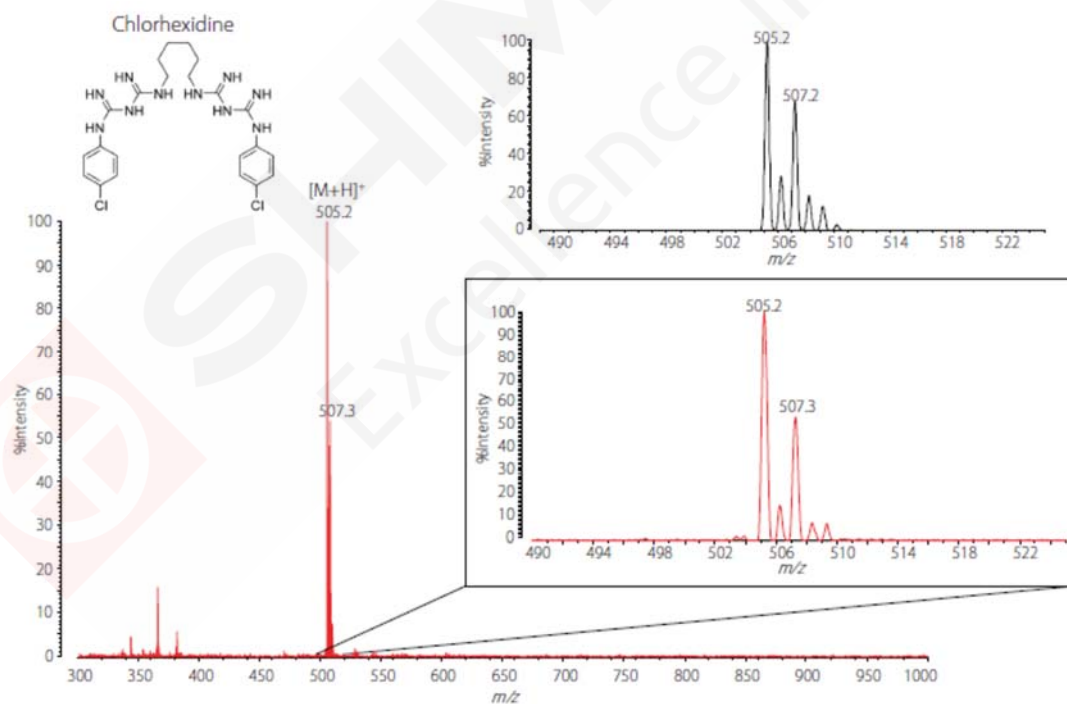


图3. 市售漱口水 (B) 的质谱图和氯己定的理论同位素分布

红: 实测质谱图、黑: 理论同位素分布图

测定模式: Positive Linea

## MALDI-8020 应用于聚乙二醇修饰药品的分析

聚合物是由称为单体的次级单元重复连接而成的分子，由于其物理和化学性质，在医学、药学、工学、材料科学等各个领域发挥着重要的作用。聚合物的分析可以使用SEC/GPC 分析、NMR/FT-IR 分光法等的各种分析手法，其中，MALDI-MS由于可以快速得到聚合物的分子量分布、多分散性以及端基结构信息，因此，广泛应用于制造业和质量控制实验室。

聚合物将有望作为载体分子应用于治疗领域，控制并运输药物制剂至靶标。键合到聚乙二醇1000 (PEG 1000) 一琥珀酸上的维生素E (维生素E-TPGS, 图1) 被证明可提高药剂溶解性、渗透性以及稳定性。本文我们介绍了一种联合台式线性MALDI-TOF质谱仪MALDI-8020和聚合物数据分析软件Polymerix (Sierra Analytics) 的维生素E-TPGS聚合物的完整解决方案 (图2)。

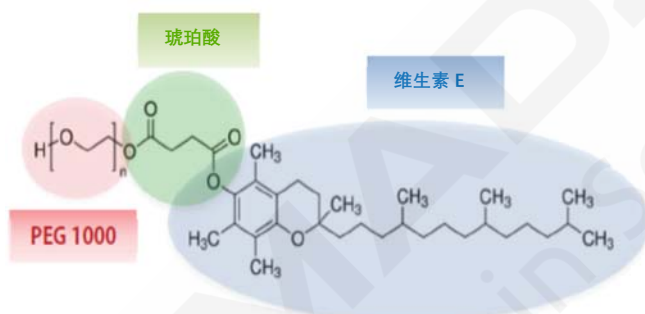


图1 维生素E-TPGS 的结构

### ■ 材料及方法

维生素E-TPGS购自西格玛奥德里奇公司。样品溶液 (2 mg/mL, 乙腈/水=1/1) 与MALDI基质溶液 ( $\alpha$ -氰基-4-羟基肉桂酸 (CHCA, 10 mg/mL, 乙腈/水=1/1) 混合后使用。作为阳离子化试剂, 使用氯化钠溶液 (1 mM, 乙腈/水=1/1) 对MALDI靶板进行预涂。将样品和基质的混合溶液 (1  $\mu$ L) 滴到上述氯化钠的预涂靶板上。MALDI-MS 分析按照表1所示的参数进行。



图2 维生素E-TPGS聚合物分析的工作流程

表1 MALDI-MS 质谱采集参数

调谐模式	线性
极性	正离子
扫描范围	100-3000 Da
激光频率	200 Hz
轰击次数 (单个谱图)	50
累积谱图数	200

## ■ 结果

图3为维生素E-TPGS聚合物的钠加合离子的MALDI-MS图谱。主要聚合物离子系列位于 $m/z$  1,100 – 1,900范围内，除此之外，还可以看到另外两种微小的离子峰系列 ( $m/z$  800 – 1,200 和1,700 – 2,200，图3上)。

图3 (下) 显示两个信号峰间隔44 Da，与重复单元 ( $C_2H_4O$ ) 的理论分子量一致。由此可知，两个谱峰相当于长度仅差一个PEG单元的两个聚合物链。另外，上述两个单同位素谱峰均具有良好的分辨率 ({} 中的 $r$ 值)。

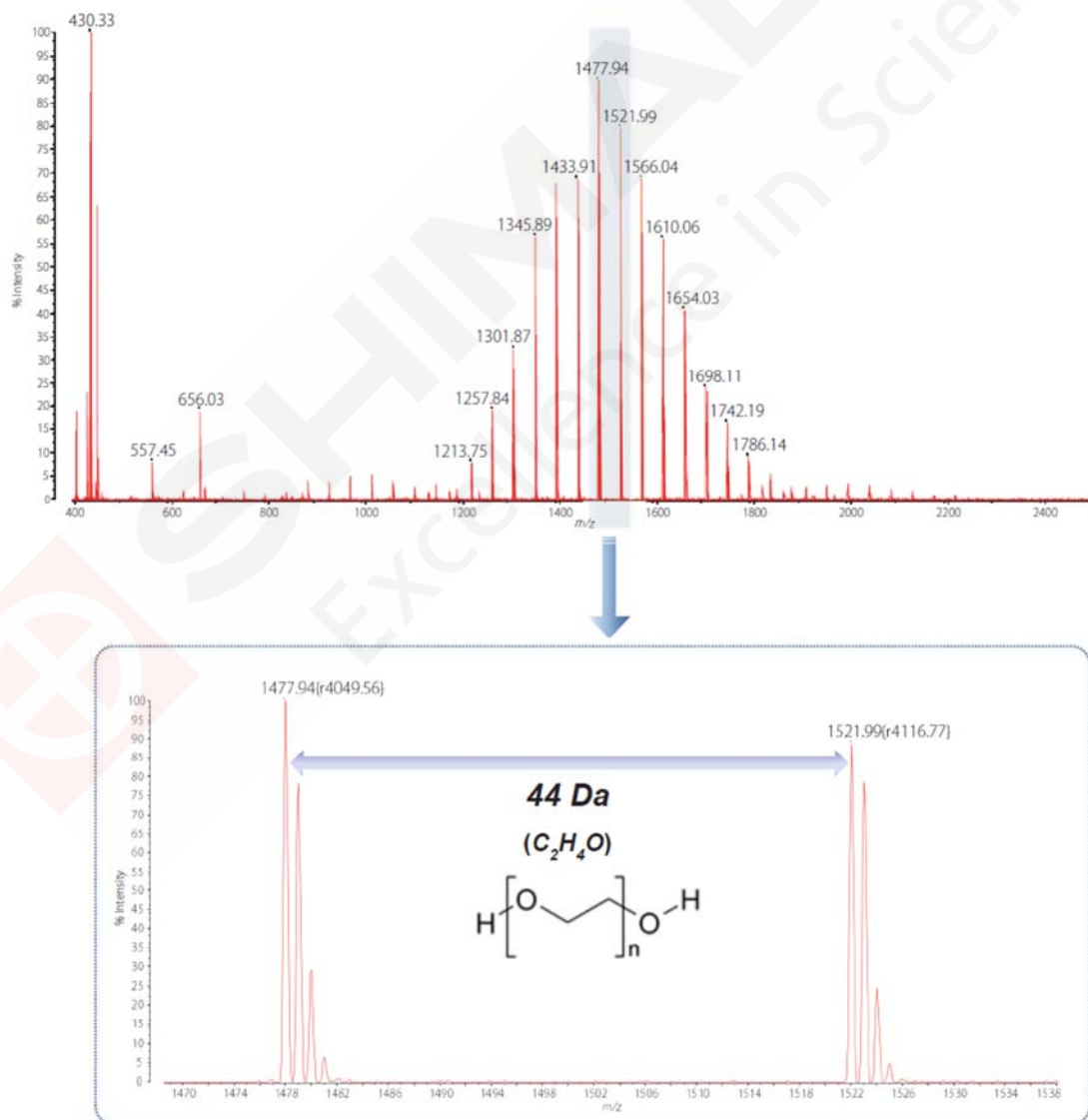


图3 维生素E-TPGS的钠加合离子质谱图 (上) 和将蓝色覆盖部分局部放大的质谱图 (下)

在维生素E-TPGS的钠加合离子质谱图(图3)中检测的两个离子m/z 430.33 和557.45分别与维生素E(自由基离子)以及在维生素E-琥珀酸中加合了PEG单元的(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>部分的离子所示的结构式一致(如图4 a和b所示)。

另外,图5显示了使用Polymerix软件分析均聚物系列(图6)的末端基团的结构式和化学式。

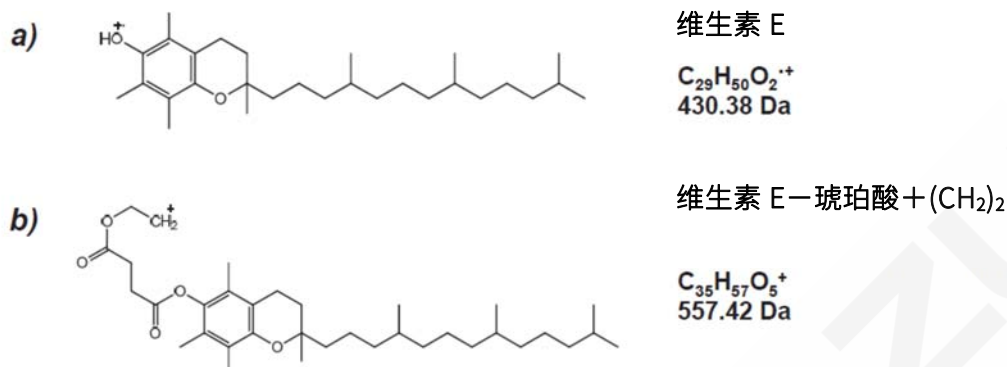


图4 a) 维生素E(自由基离子)的结构式及化学式

b) 键合了部分PEG单元的维生素E-琥珀酸-的结构式及化学式

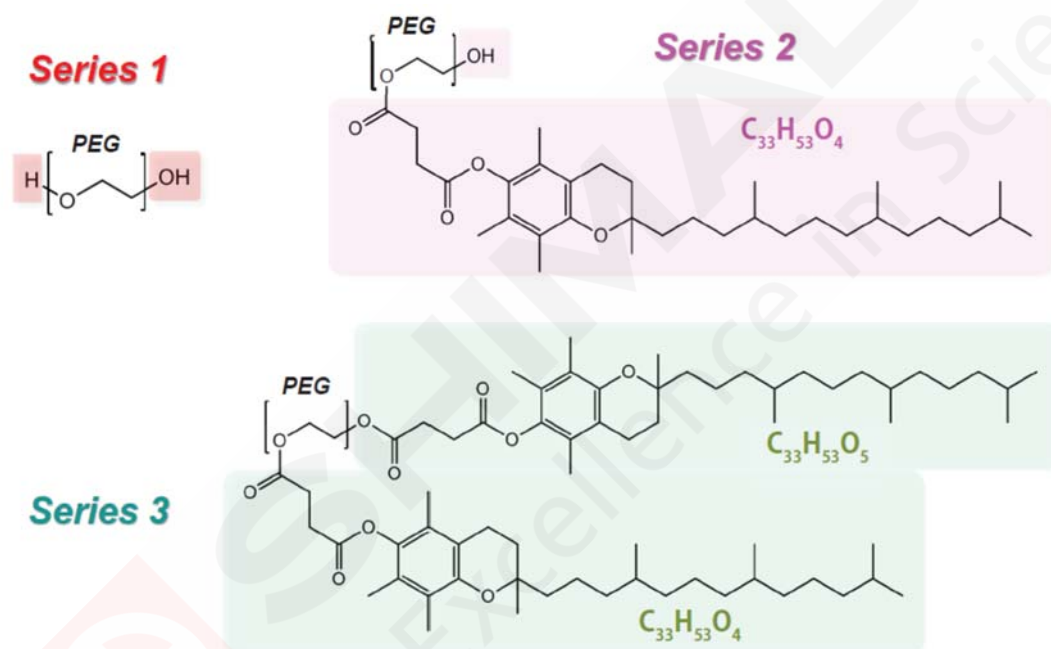


图5 a) 计算得到的均聚物末端基团的结构式及化学式

使用提供的末端基团进行三个系列(Series 1~3)的解析后发现,计算值与实测值之差(Excess Mass)非常小,所提供的聚合物结构与实际数据充分一致(图6)。

均聚物解析中的赋值图如图7所示。匹配的3个系列(Series 1~3)在质谱图上分别用不同的颜色标注。

Enabled	Excess Mass	Monoisotopic m/z 1	Monoisotopic m/z 2	Alpha End Group	Repeat	Omega End Group	Charge State	Adduct	Adduct Charge	Loss	Low Mass	High Mass
<b>Series 1</b>	0.02970	955.5800	1009.6200	OH	C2H4O	H	1 Na		1		1.0	100000.0
<b>Series 2</b>	0.00314	1477.9400	1521.9900	OH	C2H4O	C33H53O4	1 Na		1		1.0	100000.0
<b>Series 3</b>	0.04658	1990.3700	2034.3700	C33H53O5	C2H4O	C33H53O4	1 Na		1		1.0	100000.0

图6 a) 使用Polymerix软件进行均聚物解析时的系列定义表



图7 使用Polymerix软件分析生成的均聚物的赋值图



# MALDI-8030 测定磺达肝癸钠的分子量

**摘要：**磺达肝癸钠由于自身的结构特点使得利用色谱或色谱-质谱串联技术检测分子量及相关杂质相对困难。本文应用台式双极性 MALDI-TOF 质谱仪 MALDI-8030 在负离子模式下直接测定磺达肝癸钠的分子量，无需色谱分离，简单快速，可为同类型样品测试提供参考。

**关键词：**MALDI-TOF 负离子 磺达肝癸钠 分子量

## 技术特点：

- ❖ 前处理简单，无需色谱分离，简单快速。
- ❖ 应用 MALDI-8030 在负离子模式下直接测定磺达肝癸钠的分子量。

磺达肝癸钠是一种人工合成的新型抗血栓药物，属于高选择性的Xa因子抑制剂，主要通过抗凝血酶(AT III)对Xa的特殊抑制而发挥疗效。它的结构中含五个糖单元，每个糖单元上都结合了磺酸钠基团，具有很强的极性，在常规反相C18柱上保留行为不佳，使用离子色谱分析由于需要的淋洗液浓度很高致使电导检测困难。磺达肝癸钠本身的结构特点使得利用色谱或色谱-质谱串联技术检测磺达肝癸钠的分子量及相关杂质成为一个难题。本文建立了应用台式双极性MALDI-TOF质谱仪MALDI-8030在负离子模式下分析磺达肝癸钠分子量的方法，无需色谱分离，可以直接测得磺达肝癸钠的分子量及分布情况，简单快速，具有较高实用价值。

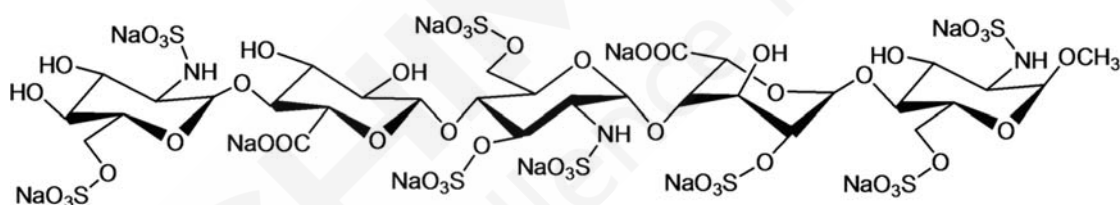


图 1. 磺达肝癸钠结构式

(化学式  $C_{31}H_{43}N_3Na_{10}O_{49}S_8$ ，平均分子量 1728.03 Da)

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8030

### 1.2 分析条件

调谐模式：线性负离子模式

激光器：355 nm 固态激光器

扫描范围：m/z 500-5000

激光能量：90

### 1.3 样品前处理

取0.5  $\mu$ L 磺达肝癸钠注射液和0.5  $\mu$ L 9-AA基质溶液 (10 mg/mL) 依次点靶，干燥后送入质谱分析。

## 2. 结果与讨论

磺达肝癸钠质谱图见图 2，由图可见，样品检测到 9 个分子量依次相差 102 Da 的离子，依次为  $m/z$  1705.0、 $m/z$  1603.0、 $m/z$  1500.9、 $m/z$  1398.9、..... $m/z$  888.7，分别对应磺达肝癸钠有 0-8 个  $\text{SO}_3\text{Na}$  基团被 H 离子取代后并丢失一个 Na 离子的化合物形式。另外，样品还检测到  $m/z$  1727.0 的离子峰，对应磺达肝癸钠的  $[\text{M}-\text{H}]^-$  形式，质谱信号强度显著低于  $[\text{M}-\text{Na}]^-$  及其他  $\text{SO}_3\text{Na}$  基团被 H 离子取代后并丢失一个 Na 离子的化合物形式，这可能是由于磺达肝癸钠富含钠离子，相比丢失氢离子，磺达肝癸钠在质谱上更容易丢失钠离子而形成减钠峰。除此之外，样品还检测到  $\text{SO}_3\text{Na}$  基团及 1 个 Na 离子全部被 H 离子取代后的减钠峰，如  $m/z$  866.5 对应磺达肝癸钠的  $[\text{M}-8\text{X}-2\text{Na}+\text{H}]^-$  化合物形式 (X 代表一个  $\text{SO}_3\text{Na}$  基团被一个 H 离子取代)。

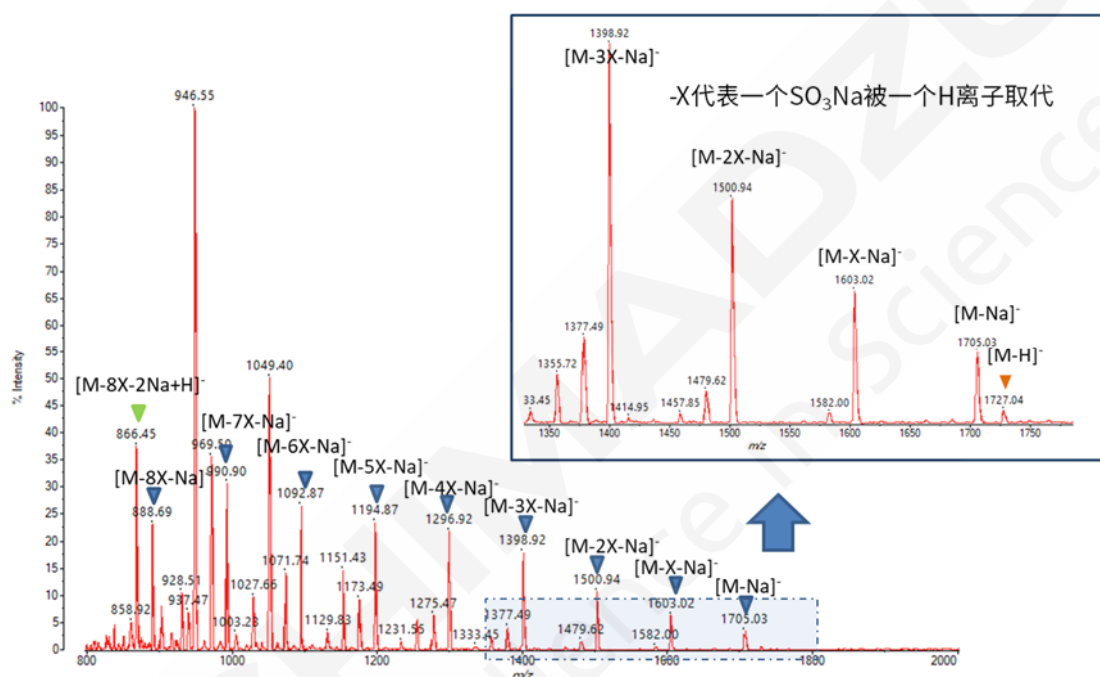


图 2. 磺达肝癸钠质谱图

## 3. 结论

本文应用台式双极性基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8030 在负离子模式下对磺达肝癸钠的分子量进行检测，直接得到了化合物多种离子形式下的分子量信息。该方法无需液相分离，操作简便，为色谱分析困难或者色谱串联质谱检测困难的化合物提供了参考检测手段。

## 3.2 塑料

高分子材料也称为聚合物材料，是以高分子化合物为基体，再配有其他添加剂（助剂）所构成的材料。根据来源的不同，可以分为天然高分子，半天然高分子，合成高分子等。

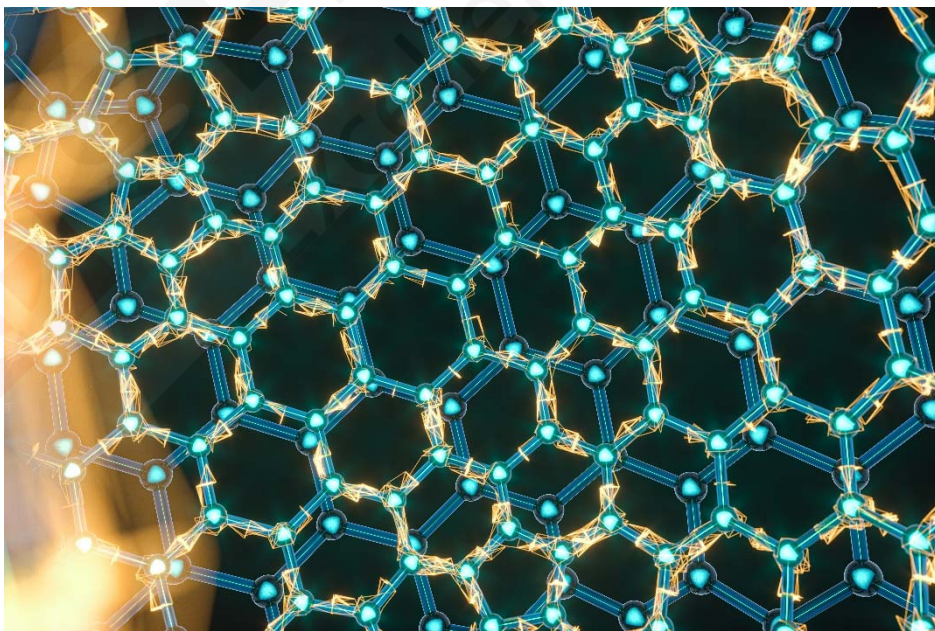
工业中用到的聚合物材料通常是合成高分子，按性能和用途分类有塑料、橡胶、纤维、粘合剂、涂料、功能高分子等，商品名俗称有尼龙、特氟隆、涤纶、腈纶、有机玻璃、电木、电玉等。

塑料是以单体为原料，通过加聚或缩聚反应聚合而成的高分子化合物(macromolecules)，其抗形变能力中等，介于纤维和橡胶之间，由合成树脂及填料、增塑剂、稳定剂、润滑剂、色料等添加剂组成。

塑料的主要成分是树脂。树脂是指尚未和各种添加剂混合的高分子化合物。树脂这一名词最初是由动植物分泌出的脂质而得名，如松香、虫胶等。树脂约占塑料总重量的40%~100%。塑料的基本性能主要决定于树脂的本性，但添加剂也起着重要作用。有些塑料基本上是由合成树脂所组成，不含或少含添加剂，如有机玻璃等。

塑料等高分子材料有以下特点。轻质高强度：高分子材料比同等体积的金属材料更轻，但在强度上却不逊于金属材料。耐磨耐腐蚀：适合用于制作耐磨、耐腐蚀的零部件。优良的绝缘性能：是制造电子器件的理想材料。容易加工：可以采用注塑、挤出等工艺加工成各种形状的零件。耐高温：一些聚合物材料，如聚酰亚胺材料，可以再高温高压条件下使用，是航空航天和军工等领域不可或缺的材料。

近年来，由于旨在保护全球环境的回收相关法律的颁布，塑料制品的回收有所增加。与此同时，人们越来越需要对回收产品进行更快、更详细的分析。传统上，工业高分子材料已经使用各种技术进行，包括使用沉淀法粗分离结合多种色谱和质谱技术。目前MALDI-TOF MS已广泛应用于工业高分子材料分析，使用MALDI-TOF MS可以快速获得聚合物样品的平均分子量、聚合度、端基和单体等信息。



高分子材料聚合物

# MALDI-8030 检测光刻胶中酚醛树脂的分子量

**摘要:** 本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF) 对光刻胶样品进行分析, 采用反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈 (DCTB) 基质, 在正离子模式下进行数据采集, 结果显示, 在  $m/z$  1-3600 范围内, 检测到一系列不同聚合度的质谱峰, 相邻质谱峰平均相差约 120 Da, 与酚醛树脂单体  $-(C_8H_8O)_n$ -分子量相符, 聚合物质谱分布模式与酚醛树脂理论结构式相符。结果表明 MALDI-TOF 适用于光刻胶中酚醛树脂的分子量表征和合成情况确认, 分析过程具有无需复杂前处理、分析速度快、分析成本低的特点。

**关键词:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF 光刻胶 酚醛树脂 分子量检测

## 技术特点:

- ❖ MALDI-TOF 用于光刻胶等半导体材料中树脂分子量的快速确认。
- ❖ MALDI-TOF 实验可灵活使用多种溶剂, 在优化采集参数方面更便捷。

光刻胶是芯片制造中光刻工艺最重要的耗材, 被称为半导体材料皇冠上的明珠, 是半导体产业最关键的材料。光刻胶由树脂、光酸、溶剂和添加剂按一定比例混合而成, 在光照下能发生一定的化学反应而形成曝光区和非曝光区在显影液中溶解度的差异, 实现图形的转移。其中, 光刻胶树脂是高分子聚合物, 不仅是光刻胶的骨架, 也是最核心的成分。树脂的单体种类和比例等结构设计、树脂的分子量、分散度等会影响光刻胶的曝光能量、能量窗口、耐蚀性等性能, 即树脂的质量和稳定性决定了光刻“成画”的水平。因此光刻胶树脂对光刻胶的性能而言至关重要。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF)是高分子聚合物分析的经典方法, 无需复杂样品前处理, 上机检测速度快, 检测的主要是化合物的单电荷峰, 谱图相对简单, 易于解析。

本文展示了应用岛津MALDI家族最新型号台式机MALDI-8030分析光刻胶的方法, 在正离子模式下成功检测到光刻胶中酚醛树脂的信号。结果表明MALDI-TOF适用于光刻胶中树脂的分子量检测, 为半导体材料的检测提供方法参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8030

### 1.2 试剂与样品

基质: 反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈 (DCTB)。

样品: 光刻胶样品主要成分为酚醛树脂聚合物, 酚醛树脂合成步骤见图 1, 样品结构式信息如图 2, 重复单元为  $-(C_8H_8O)_n-$ 。

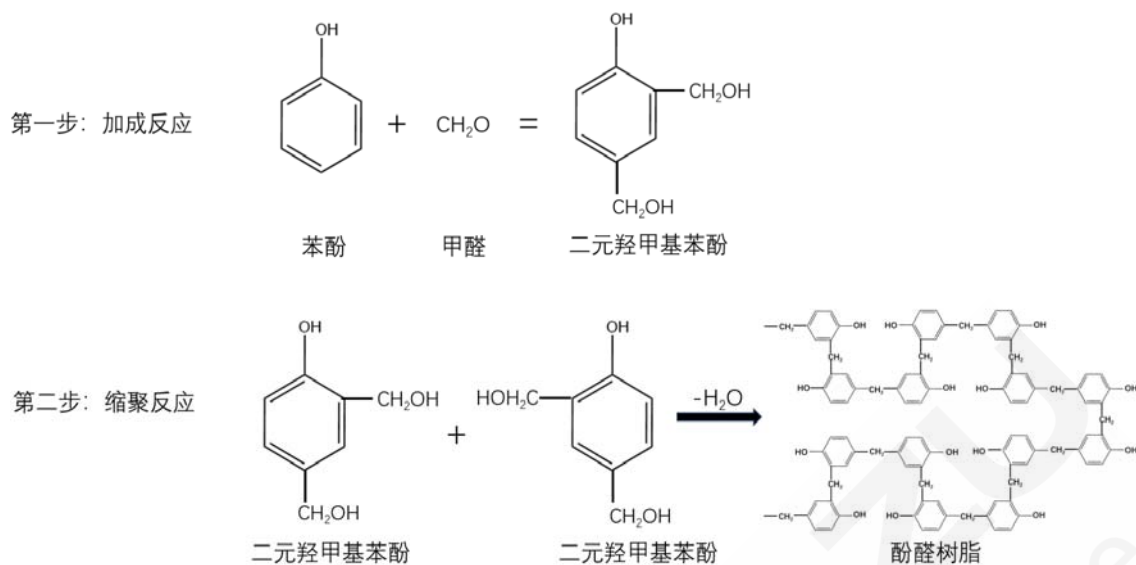


图 1. 酚醛树脂合成反应

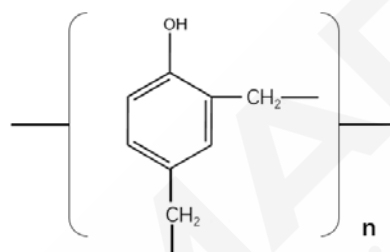


图 2. 酚醛树脂结构式

### 1.3 分析条件

调谐模式：线性正离子

激光器：355 nm 固态激光器

扫描范围：m/z 1-3600

激光能量：45

激光频率：200 Hz

## 2. 样品前处理

将光刻胶原液用丙二醇甲醚醋酸酯稀释50倍后作为样品工作液。用四氢呋喃（THF）将反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈（DCTB）基质配制成10 mg/mL的基质溶液。用四氢呋喃（THF）将AgTFA配制成5 mg/mL的辅助盐溶液。将上述辅助盐溶液、样品工作液、基质溶液依次取 1  $\mu$ L点在靶板上。待自然干燥后，将靶板送入质谱分析。

## 3. 结果与讨论

光刻胶样品主要成分为重复单元为 $-(C_8H_8O)_n-$ 的酚醛树脂聚合物，重复单元分子量约为 120 Da。光刻胶样品在正离子模式下进行质谱数据采集，质谱分析结果如图 3 所示，在 m/z 1-3600 范围内，检测到一系列不同聚合度的质谱峰，相邻质谱峰平均相差约 120 Da，与酚醛树脂单体 $-(C_8H_8O)_n-$ 分子量相符，聚合物质谱分布模式与酚醛树脂理论结构式相符。

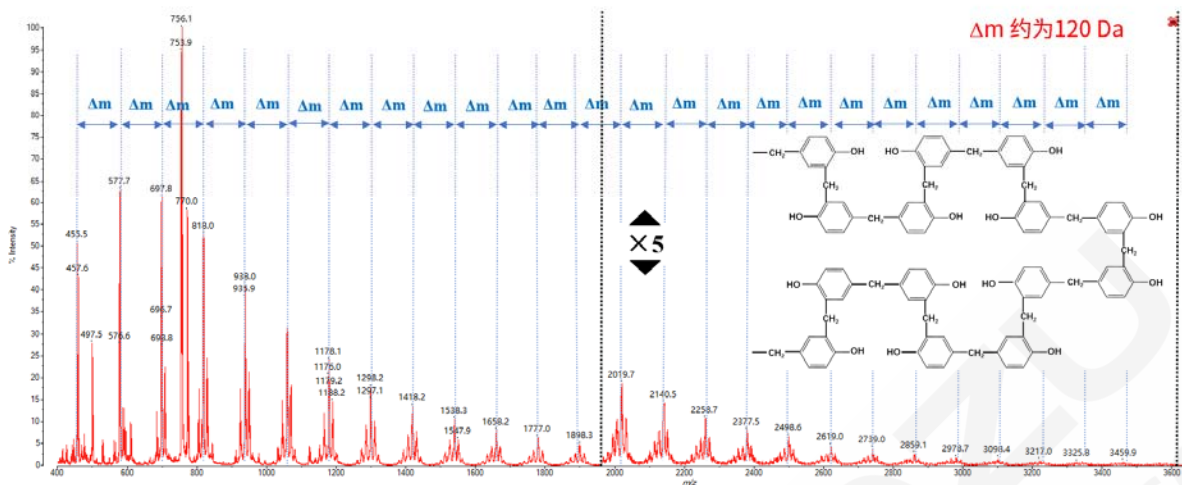


图 3. 光刻胶中酚醛树脂的质谱图 (m/z 1-3600)

#### 4. 结论

本文应用岛津台式机MALDI-8030在正离子模式下对光刻胶样品进行分析, 获得了其主要成分酚醛树脂的分子量信息, 实现了MALDI-TOF对光刻胶树脂分子量分布、合成情况的快速确认。该方法无需复杂前处理, 将光刻胶原液稀释后直接上样, 具有分析速度快、成本低的特点。中国已进入芯片快车道, 而光刻胶是半导体行业中不可或缺的“卡脖子”材料, 本例为光刻胶树脂的分子量、分布范围等质量评价和质量控制提供方法参考, 为集成电路、新型显示屏、印刷电路板等领域中半导体材料的合成质控提供新的检测思路。

# MALDI-8020检测聚苯乙烯的分子量及分布

**摘要:** 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 是进行聚合物分子量检测及结构分析的常用手段之一, 它可以快速给出聚合物的质量分布, 单体结构等信息, 并可以有效对聚合物的端基结构进行分析。本文使用岛津台式 MALDI-TOF-MS, 以葱三酚为基质, 分析聚苯乙烯, 得到了分子量的分布及单体结构信息。

**关键词:** 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF 聚苯乙烯 分子量

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 具有简单、快速获取从低分子到高分子各种样品的分子量信息的优点, 广泛应用于研究开发以及质量控制领域中各种合成材料及天然产物的分子量测定, 聚合物的分子量测定及结构分析便是其典型应用之一。

MALDI-8020是岛津的台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有体积紧凑 (长0.45米、宽0.745米、高1.055米)、分析速度快 (200 Hz 355 nm 固态激光器采集)、仪器维护方便 (True Clean自动UV激光源清洗) 和软件满足21 CFR Part 11合规性的特点。本文以葱三酚为基质, 应用MALDI-8020及聚合物分析软件 Polymerix (Sierra Analytics) 分析了弱极性的聚合物-聚苯乙烯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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8020

### 1.2 分析条件

调谐模式: 线性正离子模式

激光器: 355 nm 固态激光器

扫描范围:  $m/z$  4000-20000

激光能量: 75

## 2. 样品前处理

吸取1  $\mu\text{L}$ 的硝酸银溶液 (0.01 mol/L, 溶剂为水) 滴在样品靶上, 干燥后吸取1  $\mu\text{L}$  的样品溶液 (1 mg/mL, 溶剂为四氢呋喃), 覆盖在硝酸银结晶层上, 干燥后滴加基质溶液葱三酚 (10 mg/mL, 溶剂为四氢呋喃), 自然干燥后送入质谱分析。

## 3. 结果与讨论

聚苯乙烯的质谱检测结果如图 2 所示。样品检测到聚合物的质谱峰, 在  $m/z$  4000-12000 之间均有分布。相邻聚合单元分子量相差 104 Da, 与聚苯乙烯的单体结构式-[ $\text{C}_8\text{H}_8$ ]-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。根据检测得到的准确分子量信息并结合聚合物软件的分析, 可知聚苯乙烯的末端基团分子量合计为 58 Da, 推测该聚苯乙烯样品的末端基团可能为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  与  $\text{H}-$ 。Polymerix 软件分析结果见图 3。

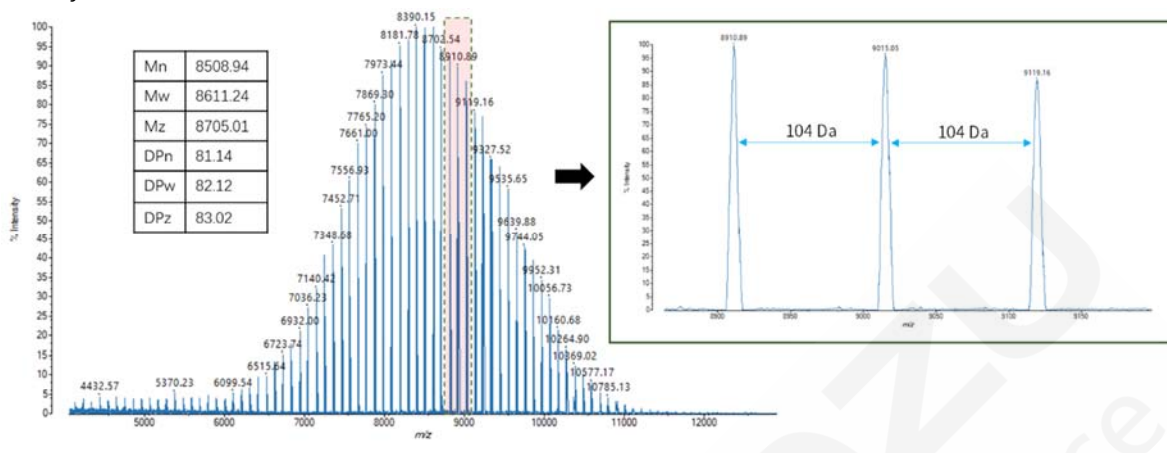


图 2. 聚苯乙烯的一级质谱图

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	8508.938	8611.235	8705.007	1.012	81.141	82.123	83.024	100.00	100.00	C4H9	C6H6	H	1			C4H9 (C6H6) <sub>n</sub> H
S1	8508.938	8611.235	8705.007	1.012	81.141	82.123	83.024	100.00	100.00	C4H9	C6H6	H	1			C4H9 (C6H6) <sub>n</sub> H

图 3. Polymerix 软件分析结果

#### 4. 结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 分析聚苯乙烯, 直接得到了样品的分子量分布、单体质量的信息, 并对端基结构进行了预测分析。MALDI-8020 作为台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有体积紧凑、分析速度快、仪器维护方便和软件合规的特点, 是聚合物分析的有力工具。

## SEC-Accuspot-MALDI 分析合成化合物中的微量成分

MALDI-TOF质谱是被广泛应用于合成聚合物表征的技术。然而，当样品中存在多种成分时，主要成分可能会抑制存在的微量成分的电离，从而阻止它们的检测。

尺寸排除色谱法(SEC)是一种色谱方法，可以用来防止这种不利的结果，预先将不同成分分离成馏分。但是离线SEC/MALDI-TOF MS涉及到馏分采集、蒸发、移液等操作，费时费力，首选直接沉积SEC馏分和MALDI基质到MALDI靶板上的直接沉积方法。

Shimadzu开发了自动点靶仪Accuspot，可以直接将LC中不同溶剂洗脱下的洗脱液直接点样到MALDI样品靶板上。因此，构建了一个自动化的SEC-MALDI分析系统。可以迅速简化从LC分离到MALDI-TOF MS测量的所有过程。

本文中，使用共聚物-聚(甲基丙烯酸甲酯-b-n-甲基丙烯酸正丁酯)(poly(MMA-b-n-BMA)) -具有复杂组成的样品，我们提供了一个检测样品中痕量均聚物的示例。采用尺寸排阻色谱(SEC)模式进行分离，采用微型分离柱将所有组分加载到MALDI样品板上，不产生任何浪费。AccuSpot主机中包含了对合成聚合物领域中使用的许多有机溶剂具有更强抗性的材料。

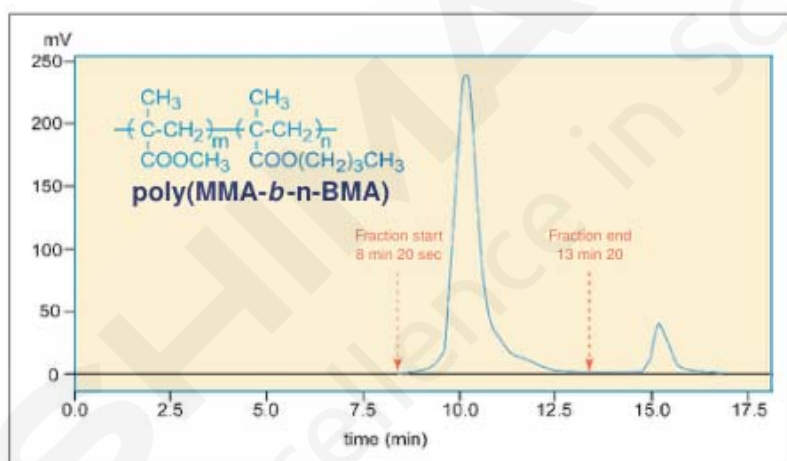


图1. Poly (MMA-b-n-BMA)的SEC色谱图

表1. 分析条件

● SEC	色谱柱:	Shodex GF310A-1E (1.0 mm I.D. × 250 mm)
	流速:	10 $\mu$ L/min, Eluent : THF
	检测器:	UV ( $\lambda=220$ nm), Injection volume : 1 $\mu$ L
● Accuspot	点样间隔时间:	6 sec, Loadage : 1 $\mu$ L/well
	上样量 (基质和离子化试剂) :	0.2 $\mu$ L/well
● MALDI-TOF	基质:	Dithranol-20 mg/mL- THF溶剂
	离子化试剂:	Na-TFA-10 mg/mL -THF溶剂

图 1 显示了 poly (MMA-b-n-BMA) 的 SEC 色谱图。使用 AccuSpot 从洗脱开始到结束的主峰 (8 分 20 秒到 13 分 20 秒) 每间隔 6 秒收集一次，并在 MALDI 样品板上建立 50 个样品点。用 MALDI-TOF 质谱仪检测每个样品点，得到与洗脱时间相对应的质谱图 (图 2)。

从这些馏分中得到的质谱显示了不同的分子量分布。重点关注 11 分 18 秒后的馏分，检测到分离前没有发现的两种不同的分子量分布 (图 3)。

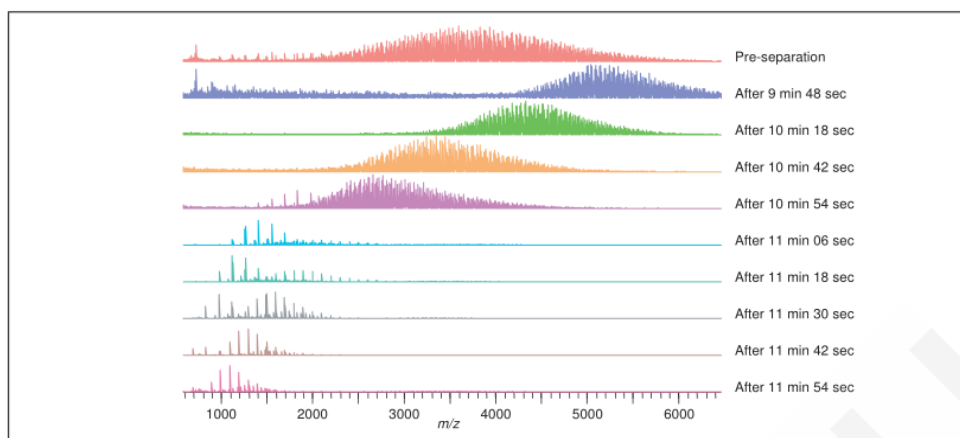


图2. SEC分离组分的质谱图

在以  $m/z$  1200 为峰顶部的分子量分布中，用●表示的峰相邻峰之间的间隔约为 142 Da，表明 PnBMA 聚甲基丙烯酸正丁酯的存在。另外，在以  $m/z$  1800 为峰顶部的分子量分布中，用■表示的峰相邻峰之间的间隔为 100 Da，表明 PMMA 聚甲基丙烯酸甲酯的存在。

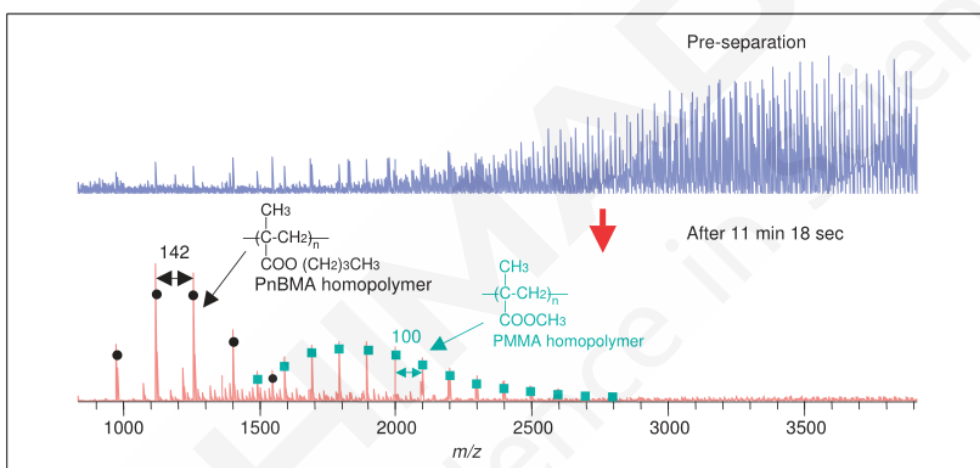


图3. 均聚物成分检测质谱图

上述结果清楚地表明，PnBMA 和 PMMA 均聚物作为次要成分存在于本文提及的 poly(MMA-b-n-BMA) 样品中。对合成聚合物中包含的这些次要成分的检测表明，与之前的手动 SEC/MALDI-TOF MS 技术相比，该 SEC-AccuSpot-AXIMA 系统实现了对洗脱成分的更高时间分辨（图 4）。

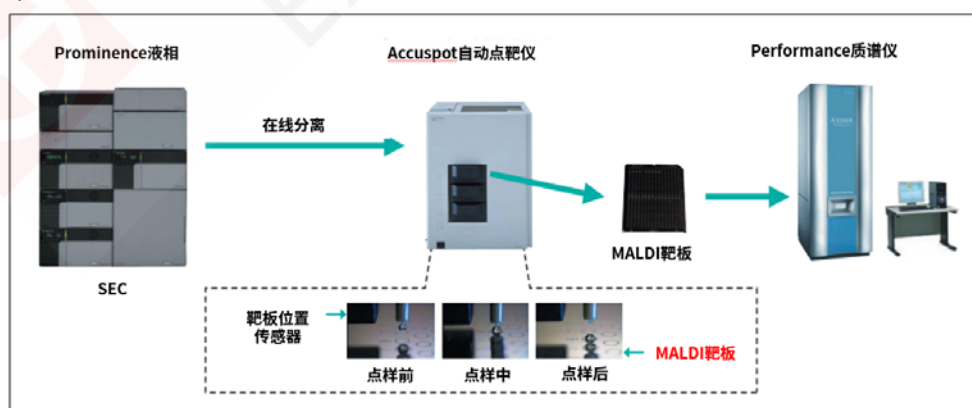


图4. SEC-MALDI系统工作流程

## MALDI-8020 应用于合成高分子分析

近年来，受保护地球环境的影响，很多与回收相关的法律都已经执行了。相应地，我们身边的可再生塑料产品也不断增多。于是，快速并且详细地分析再生产品的需求日益增加。在这种情况下，可以通过分析寡聚体而非聚合物整体来获得足够的信息。按照惯例，寡聚体一般通过使用溶解/再沉淀等粗分离法、结合各种色谱法以及光谱法进行分析。

另一方面，近年来MALDI-TOF MS广泛应用于寡聚体的分析，通过使用该装置，可以快速获取末端基团和单体单元的信息。

本文以聚碳酸酯为例，介绍了通过溶解/再沉淀法对寡聚体进行粗分离，并结合台式MALDI-TOF MS MALDI-8020对该寡聚体进行分析的全过程。

### ■ 台式 MALDI-TOF MS: MALDI-8020

MALDI-8020 (图1) 虽然是一款拥有目前世界最小尺寸和安装面积的线性MALDI-TOF MS，但其线性检测模式(正离子)的性能与传统机型该模式的性能是相同的。通过采用200 Hz固态激光器以及在保持检测部位真空度的情况下更换样品靶板(加载锁定室)，可进行快速检测。

### ■ 产品中聚碳酸酯的直接检测

测定的聚碳酸酯(PC)样品包括PC标准品和从光盘提取的PC寡聚体(图1)。两者均检测到单一同位素峰，且PC单体的重复单元为254 u(图1插图)。

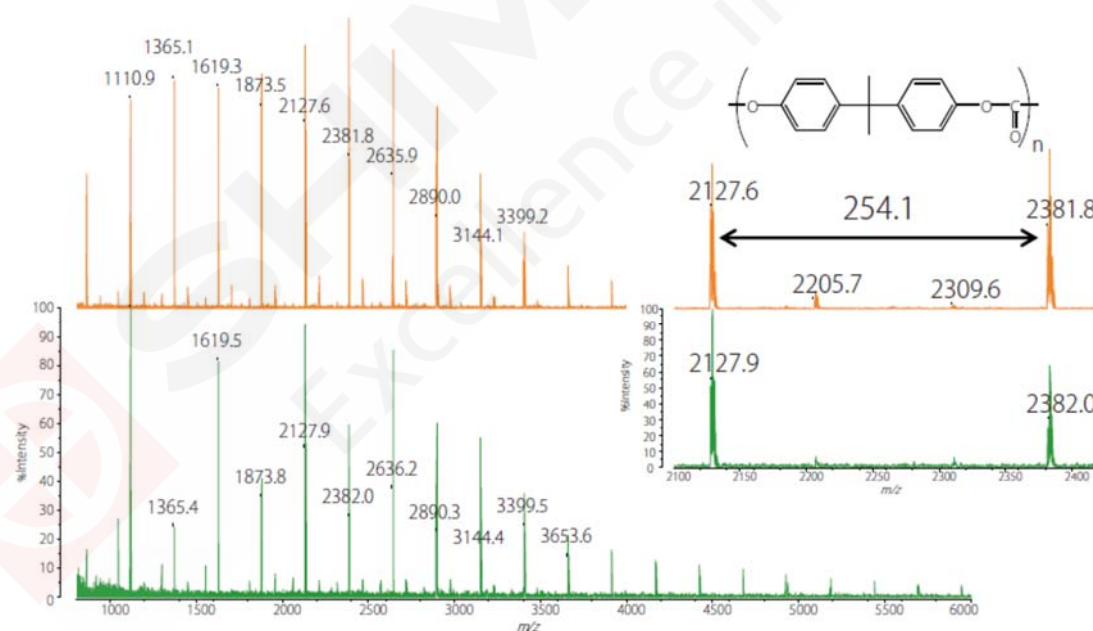


图1. PC寡聚体的质谱图

上: 标准品、下: 光盘

### ■ 末端基团的分析

图3质谱图显示，PC中有三个254 u单体单元重复的组分。我们已知PC采用封端剂，因此推定以下三种化学结构，使用Polymerix软件(Sierra Analytics)分析，3种寡聚体组分分别归类为两末端封端、单端封端、以及环状类型(图2)。

我们发现来自光盘的寡聚体以两末端封端类型为为主要成分。由于光盘用途的聚合物要求高质量，特意去除低分子量的寡聚体，MALDI-TOF MS的分析结果也反映了这一点。另一方面，通过同样的MALDI-TOF MS分析可知，以再生PC为原料生产的文具，其中的寡聚体，环状类型相对较多，末端OH也偏多；而市售的芯片，单末端OH类型相对较多，而环状类型不多。如上所述，通过MALDI-TOF MS和简单的预处理方法可以比较评价再生聚合物。

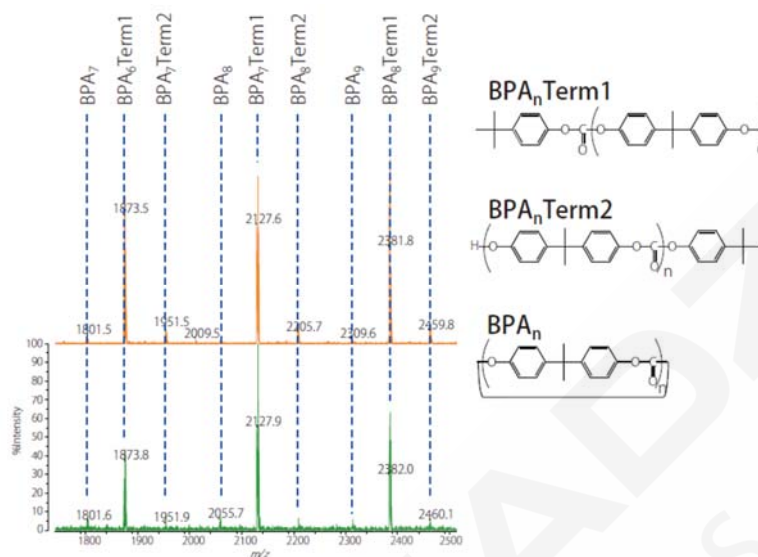


图2. PC寡聚体的末端基团分析结果

上：标准品、下：光盘样品

## ■ 总结

台式MALDI-TOF MS MALDI-8020与大型MALDI-TOF MS一样，可以进行聚合物的分子量分布测定和末端基团的分析。

近年来，MALDI-TOF MS的发展越来越高端化，同时体积变大，结构更复杂。因此对于大多数需要线性模式分析的常规应用，这些仪器通常被过度指定。而且产品尺寸和初始/运行成本也构成了引进这些仪器的一个很大的障碍。

MALDI-8020是世界上最小的线性MALDI-TOF MS，可满足线性模式下聚合物的分析需求，并有望在这个领域中广泛应用。

## MALDI-8020 对聚合物进行热降解分析

近年来，MALDI-TOF质谱仪被越来越多地用于合成产物和高分子化合物的简单分子量测量和分析。这是因为这种类型的仪器有几个有利的特点：产生单电荷的离子，因此可以很容易地识别分子量；质量范围很广；而且有许多溶剂可供选择，因为样品在干燥之前就已经被烘干了。

另一方面，由于过去几年社会条件的变化，政府部门、大学和私营企业强烈要求降低用于此类应用的仪器的引进和运行成本。台式“MALDI-8020”MALDI-TOF质谱仪是一种能够充分满足这些市场需求的新型仪器。值得注意的是，该仪器的飞行管较短，这是其体积小的主要特点，同时保持了与传统型号相同或更高的性能。

在材料和化学产品的最新开发和质量控制过程中，越来越需要基于分子水平的化学变化，结合耐久性测试，简单、快速地检测合成聚合物产品的降解情况。本文介绍了用MALDI-8020质谱仪分析聚合物热降解的实例。

### ■ 台式 MALDI-TOF MS: MALDI-8020

MALDI-8020(图1)是一种设计紧凑、空间最小的线性模式MALDI-TOF质谱仪。它在线性模式(正离子)下的性能可与传统MALDI-TOF质谱仪的相同模式相媲美。该仪器配备了200 Hz固体激光器和加载锁定室结构，可在几分钟内更换样品靶板，同时保持测量位置的真空度，确保快速进行测量。

该仪器的飞行管长度缩短为0.85 m；然而，质量分辨率与传统仪器一样好。该仪器具有实用的分辨率，即使在 $m/z$  4000附近也能进行同位素分离。

### ■ 降解模型的建立和测试条件

实验中通过重复加热和成型0、1、4和10次的过程，制备聚合物降解模型样品。我们不加处理地溶解这些聚合物，并直接使用溶液用于MALDI测量。此外，将这些聚合物在易溶的溶剂中溶解后，引入到不易溶的溶剂中，然后收集含有无沉淀物的低聚物的上清液(溶解/再沉淀法)，并用该溶液进行MALDI测量。使用葱三酚(20 mg/mL，氯仿溶剂)作为基质，Na-TFA (10 mg/mL, THF溶剂)作为阳离子剂。

### ■ 统计分析

包括多元分析在内的统计分析是通过与正常产品的比较来检测缺陷产品的有效工具；但是，一些商业上可获得的软件需要先进的统计分析知识，这可能给人一种使用这种软件有障碍的印象。新开发的eMSTAT Solution™提供直观和及时的统计分析。文中使用这个软件进行分析。

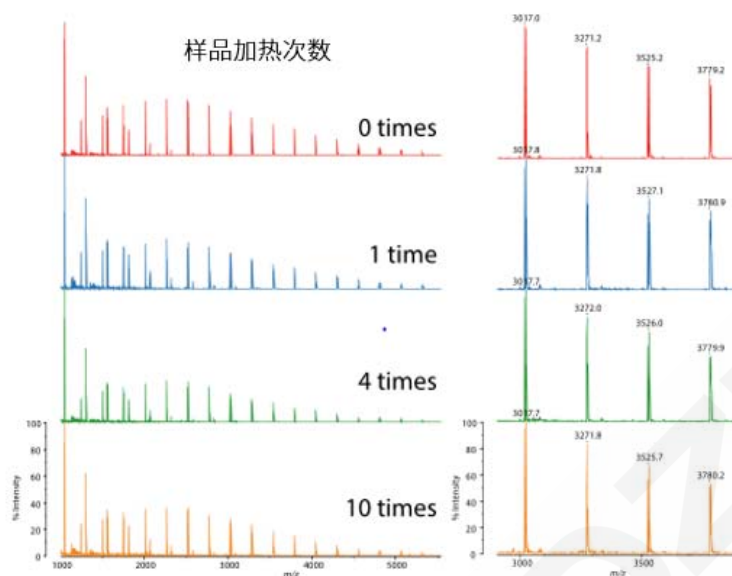


图1. 通用聚酯的质谱图  
(直接溶解上样10 mg/mL, 未做任何前处理)

## 寡聚物结构域的测量与分析结果

首先,我们将聚合物溶解在氯仿中,并在MALDI-8020上进行测量(图1)。样品之间没有显著差异。然后,我们以氯仿为好溶剂,乙腈为差溶剂,采用溶出/再沉淀法分离出相对低分子的低聚物组分,并进行测量。结果如图3所示,从图中可以观察到与主成分信号明显不同的小分子量组分。随着加热次数的增加,这些成分呈增加趋势。所有数据转换为文本形式,在eMSTAT Solution上进行分析(图3)。在eMSTAT Solution读取数据的瞬间,统计分析结果以默认设置显示,通过直观地改变一些最低要求的参数,可以得到最优结果。如图4的得分图所示,这些成分被清晰地分为四个部分。

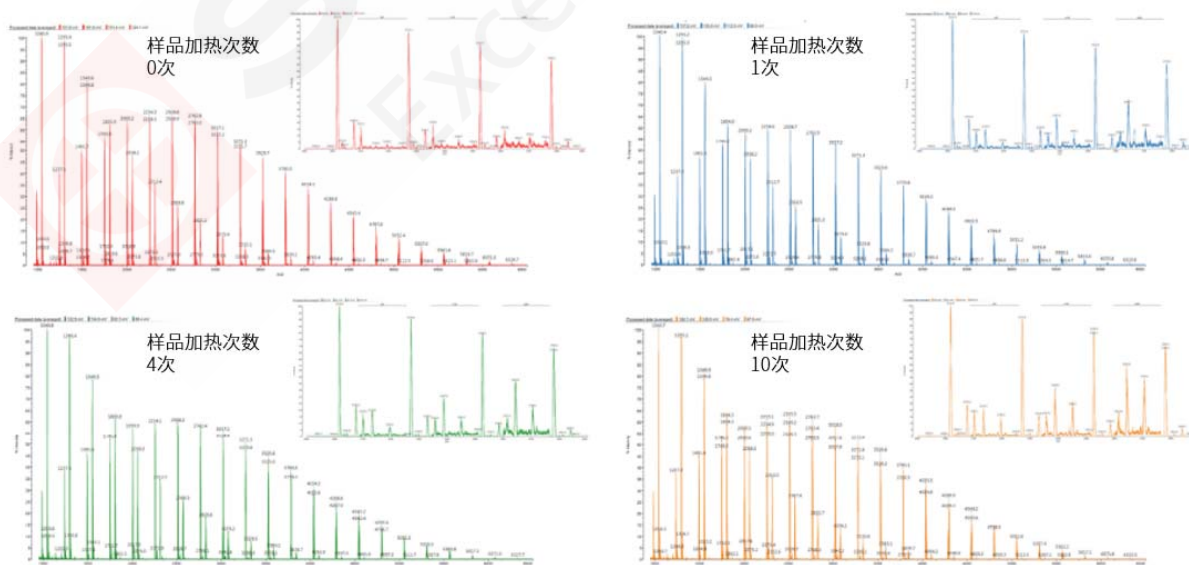


图2. 通用聚酯经过溶解/再沉淀处理后的质谱图

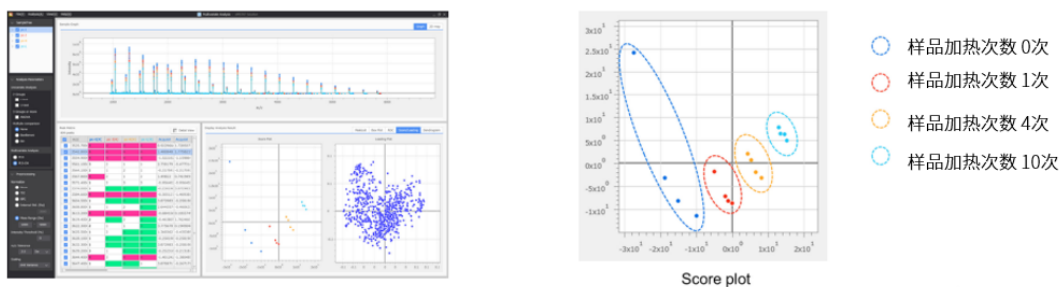


图3. 统计分析软件画面(左)和得分图放大(右)

## ■ 结论

我们利用台式MALDI-8020 MALDI-TOF质谱仪和eMSTAT Solution统计分析软件对聚合物进行降解分析，快速得到了有用的结果。降解或异常成分，即使是微量的，也可能对聚合物的性质产生重大影响。最少的前处理和MALDI-8020的高性能可以作为捕获分子水平上微小变化的有效手段。此外，对于以检测特定异常组分为目的检测流程，eMSTAT Solution可作为操作简单流畅的有用软件。

### 3.3 聚酯纤维

聚酯纤维，是高分子材料中的一种，俗称涤纶或PET纤维，是一种合成纤维，是一种由有机二元酸和二元醇通过化学缩聚制成的合成纤维。它的发明可以追溯到20世纪30年代，如今是合成纤维中最主要的一种。我国将聚对苯二甲酸乙二醇酯含量大于85%的纤维称为涤纶。

聚酯纤维具有很多优点，比如断裂强度和弹性模量高，回弹性适中，热定型效果优异，耐热和耐光性好。它的熔点大约在255℃左右，玻璃化温度约为70℃，在广泛的使用条件下形状稳定，织物具有耐洗耐穿的特性。此外，聚酯纤维还具有优异的抗有机溶剂、抗肥皂、抗洗涤剂、抗漂白液、抗氧化剂等性能，同时还有较好的耐腐蚀性，对弱酸和弱碱稳定。因此，在家居纺织品制造和制造工业用防护服等方面有着广泛的用途。随着石油工业的快速发展，聚酯纤维的生产原料变得更加丰富和廉价。加上化工、机械、电子自动化等技术的进步，聚酯纤维的生产过程也变得更加高效。因此，聚酯纤维已成为合成纤维中发展速度最快、产量最高的品种。

聚酯纤维具有强度高，延伸度适中，回弹性好，耐磨，耐酸碱性，耐微生物侵蚀等特点。是一种具有高强度、高模量和低吸水性合成纤维，因此在民用织物和工业用织物中都有广泛的应用。作为纺织材料，涤纶短纤维既可以纯纺，也适合与其他纤维混纺使用。它可以与天然纤维如棉、麻、羊毛混纺，也可以与其他化学短纤维如粘纤、醋酯纤维、聚丙烯腈纤维等混纺。纺制出的仿棉、仿毛、仿麻织物通常保留了涤纶的优良特性，如抗皱性、尺寸稳定性、耐磨性、洗后不变形等。

除用于衣物等纺织品外，涤纶纤维在工业、农业及新技术领域的应用日益广泛，例如制造帘子线、输送带、绳索、电绝缘材料等。涤纶强力丝的强度和初始模量高，以及良好的耐热性、耐疲劳性和形态稳定性，使其特别适用于纺制轮胎帘子线，能够减少轮胎的平点现象。



工厂制造的聚酯纤维纱线

## MALDI-TOF MS 分析回收聚酯纤维 (1)

近年来, 由于旨在保护全球环境的回收相关法律的颁布, 塑料制品的回收有所增加。与此同时, 人们越来越需要对回收产品进行更快、更详细的分析。例如, 无需分析整个聚合物, 只需对相关的低聚物进行不那么具有挑战性的分析就可以获得足够的信息。传统上, 低聚物分析已经使用各种技术进行, 包括使用沉淀法粗分离结合多种色谱和质谱技术。

近年来, MALDI-TOF MS已广泛应用于低聚物分析。应用MALDI-TOF MS可以快速获得端基和单体单元信息。在这里, 我们介绍了一个低聚物粗分离沉淀法与MALDI-TOF MS相结合的回收聚合物分析的例子。

图1显示了沉淀法的流程。在良性溶剂中溶解聚合物后, 将溶液转移到不良溶剂中, 过滤出沉淀和悬浮的聚合物物质, 分析上清液。首先, 我们研究了这种预处理过程如何影响质谱。商用PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)被用作测试样品。

图2显示了PBT在良性溶剂中简单溶解和使用沉淀法处理时所获得的结果的比较。在这两种情况下, 都能检测到环低聚物和PBT对应的的220的质量差。

然而, 与使用沉淀法相比, 在未处理的样品中仅检测到低分子量低聚物。这被认为是由于共存的聚合物导致的低聚物电离干扰。此外, 仅溶解在良性溶剂中的PBT在与基质溶液混合时瞬间析出, 并从MALDI板上剥落, 对数据重复性有严重不利影响。因此, 使用沉淀法不仅可以更好地完成粗分离, 还有助于提高重复性。

图3比较了以PBT为原料的各种产品(文具用具、厨房用具、商用PET芯片)中提取的低聚物。从结果中可以明显看出, 作为文具用具原料的回收PBT比其他两种含有更多的低聚物。此外, 一些检测到的低聚物表明它们可能不是来自PBT, 由于其质量单元间隔为192, 因此认为它们可能是PET低聚物。因此, 使用MALDI-TOF MS和简单的制备程序可以对回收聚酯纤维进行比较评估。

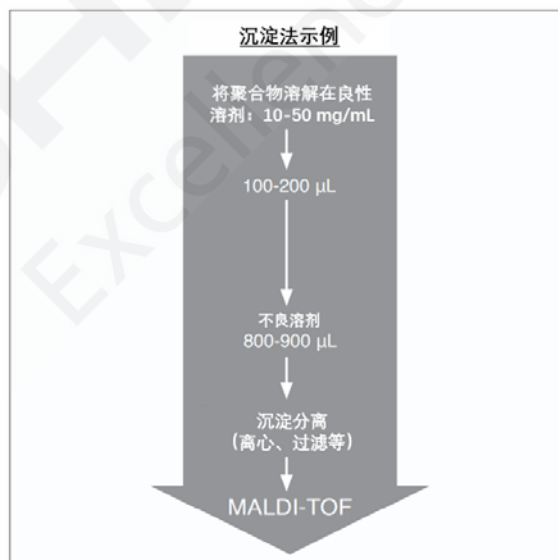


图 1. 沉淀法的流程

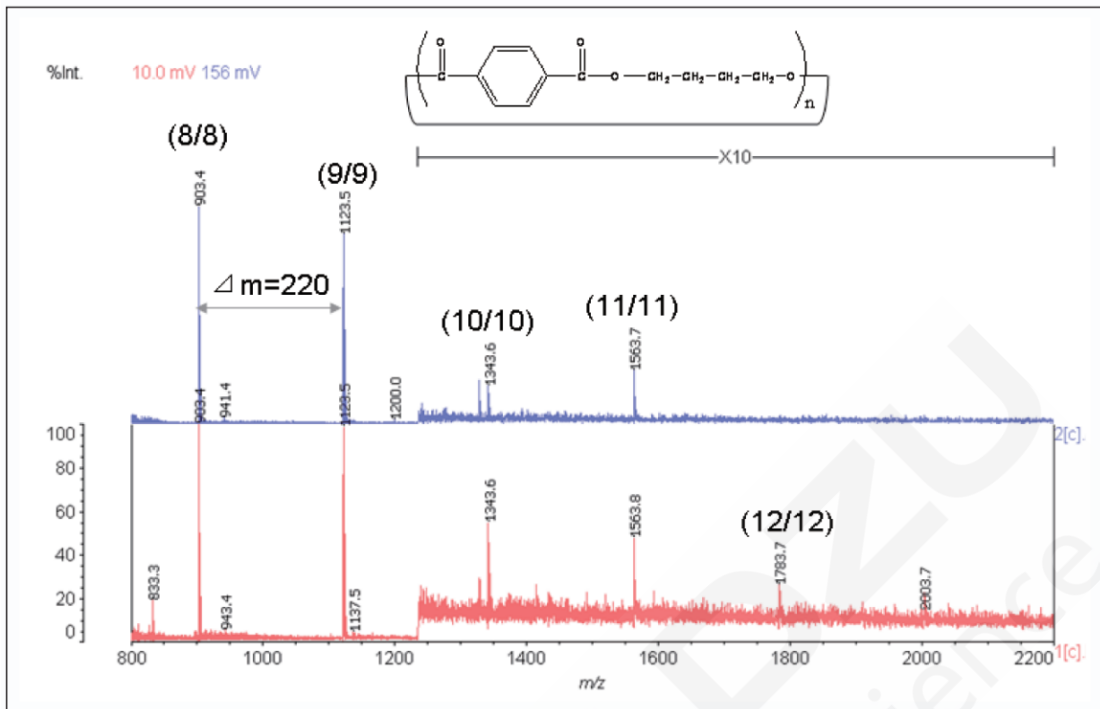


图2. PBT的MALDI-TOF MS分析 (上: 只溶于良性溶剂; 下: 沉淀法处理)

注:  $-(m/n)-$ : 线性低聚物;  $(m/n)$ : 环状低聚物;  $m$ : 对苯二甲酸酯单位数;  $n$ : 丁二醇单位数

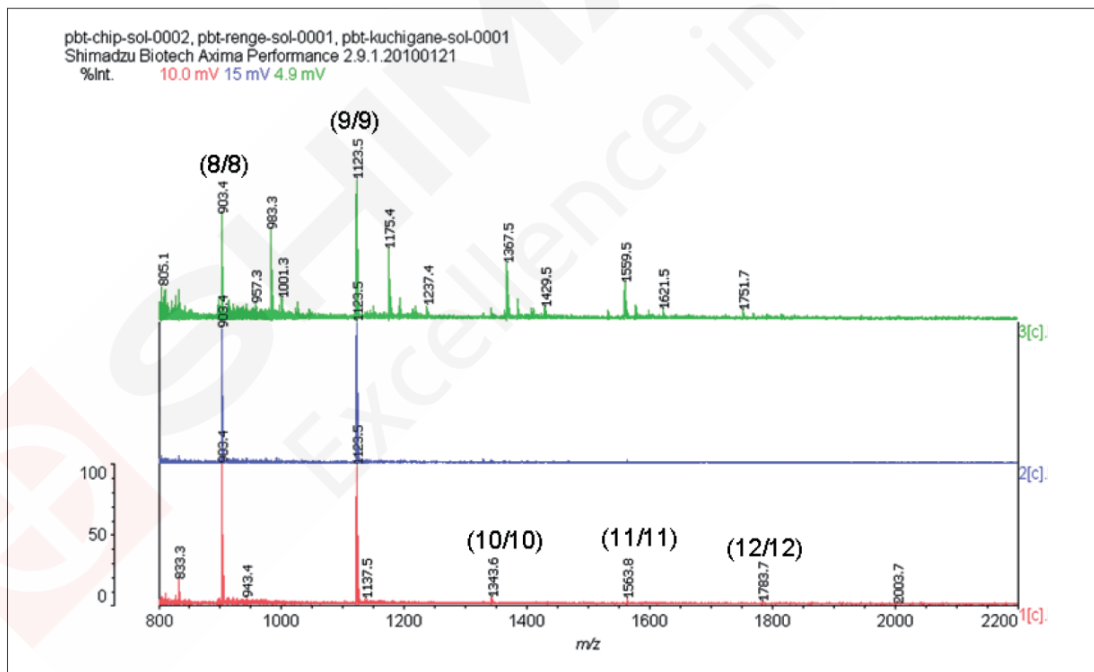


图 3. 各种 PBT 低聚物的比较 (上: 文具用具; 中: 厨房用具; 下: 商用 PET 芯片)

## MALDI-TOF MS分析回收聚酯纤维 (2)

近年来, 由于旨在保护全球环境的回收相关法律的颁布, 塑料制品的回收有所增加。与此同时, 人们越来越需要对回收产品进行更快、更详细的分析。例如, 无需分析整个聚合物, 只需对相关的低聚物进行不那么具有挑战性的分析就可以获得足够的信息。传统上, 低聚物分析已经使用各种技术进行, 包括使用沉淀法粗分离结合多种色谱和质谱技术。

近年来, MALDI-TOF MS已广泛应用于低聚物分析。应用MALDI-TOF MS可以快速获得端基和单体单元信息。在这里, 我们介绍了一个低聚物粗分离沉淀法与MALDI-TOF MS相结合用于聚碳酸酯分析的例子。

对于聚碳酸酯(PC)样品, 使用了市售PET芯片、文具用具(回收)和一张光盘。样品制备采用沉淀法(见应用新闻No.B42)。此外, 采用岛津的分析软件“Polymer Analysis”进行采集后的数据分析。图1展示了一个典型的PC低聚物的质谱, 此外还有峰的匹配分析。

图1的质谱图清楚地显示了PC的254 Da单体的3个重复单元。由于PC使用常用终端密封剂, 因此假定有以下化学结构。使用聚合物软件快速匹配分析, 其中3个低聚物一个两端密封, 一个一端密封, 另一个结构为环状。

图2比较了以PC为原料的各种产品(文具用具、光盘、市售PET芯片)中提取的低聚物(图2)。从结果中可以明显看出, 文具用具中回收的PC所含的环状低聚物比其他两种类型更多, 而且单-OH末端类型也较多。至于商用PET芯片, 单-OH末端类型相对丰富, 环状类型并不多。另一方面, 从光盘中提取的低聚物的主要组成类型是两端密封型。由于光盘需要高质量的聚合物, 已知的低分子量低聚物被有意去除, 这在MALDI-TOF MS结果中可以反映出来。因此, 使用MALDI-TOF MS和一个简单的制备程序可以对回收聚酯纤维进行比较评估。

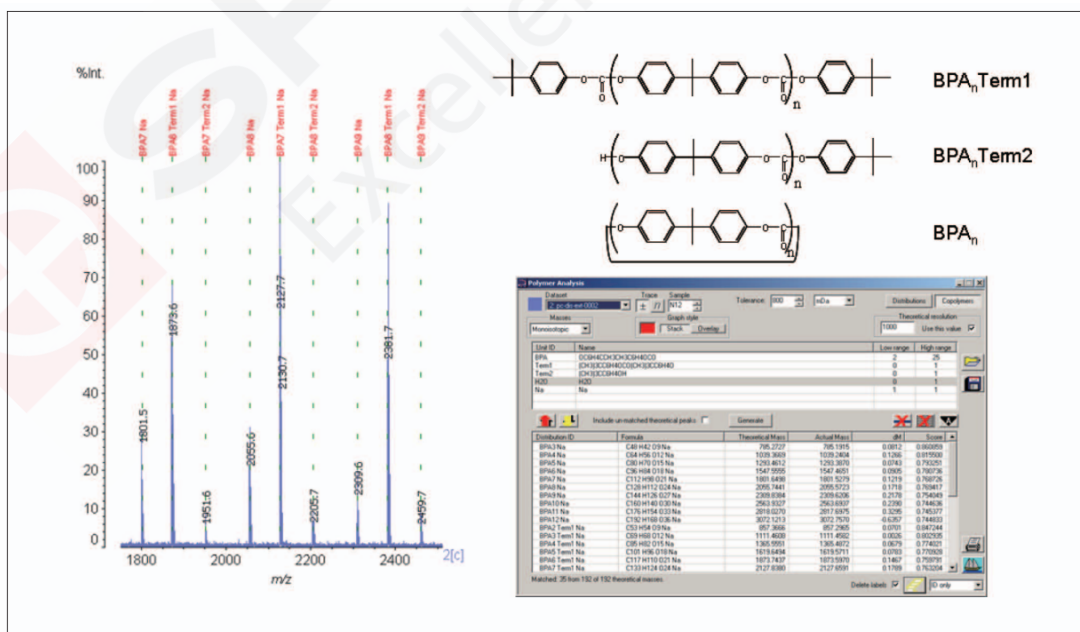


图 1. PC 低聚物的典型质谱图及“Polymer Analysis”软件匹配分析

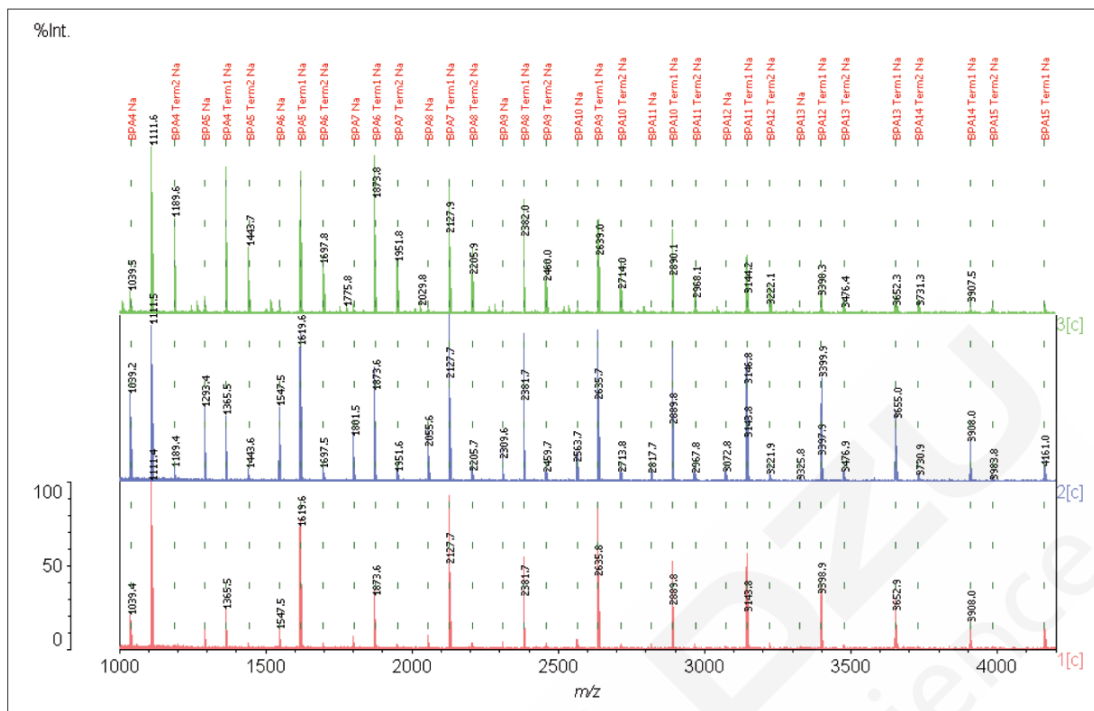


图2. 不同PC低聚物的比较 (上: 商用PET芯片; 中: 文具用具(回收); 下: 光盘)

## MALDI-TOF MS分析回收聚酯纤维（3）

随着近年来回收相关法律法规的建立，我们越来越多地接触到回收塑料制品。与此同时，人们越来越需要对回收产品进行更快、更详细的分析。通常，对低聚物的分析可以提供有关这些塑料产品中聚酯的充分信息。最近，MALDI-TOF MS已成为分析低聚物的首选仪器之一，因为它可以非常快速地获取末端基团和单体单位的信息。

对于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品，我们使用了市售PET芯片、清洁湿巾(回收产品)和PET饮料瓶。样品的分析在沉淀处理后进行(见应用新闻B42)。此外，使用岛津的分析软件“Polymer Analysis”进行采集后的数据分析。

图1为沉淀法萃取后得到的PET低聚物的质谱图。检测到PET低聚物的192 Da质量差分布特征，同时图2为主要检测到的环状链型和线性链型的结构。这些质谱图的比较清楚地强调了3种低聚物的差异。另一方面，当将这些与图3的SEC色谱图进行比较时，显然存在一些矛盾。在SEC结果中，清洁湿巾(回收产品)的低聚物分子量分布最宽，而质谱图分布最窄。此外，还检测到来自PET以外来源的信号。这说明仅通过沉淀来制备样品是不够的。在此基础上，我们进行了下一步的SEC-MALDI分析。

图4为SEC-MALDI检测结果。清洁湿巾(回收产品)中的低聚物分子量分布最广，在高质量区域检测到线性低聚物。相比之下，来自饮料瓶的低聚物的分子量分布相对狭窄，几乎全部由环状低聚物组成。据认为，在饮料相关的应用中，使用具有少量低分子量低聚物的高质量聚合物是必要的，以限制浸出到饮料中的可能性。因此，在本例中，结果是合适的。至于市售PET芯片，在分子量分布和低聚物类型上介于其他两种样品之间。3个样品中检测到的低聚物的分子量和类型(线性或环状)如表1所示。

因此，使用简单沉淀预处理程序与SEC-MALDI相结合，对回收聚酯的比较评估是可行的，即使它们包括污染物。

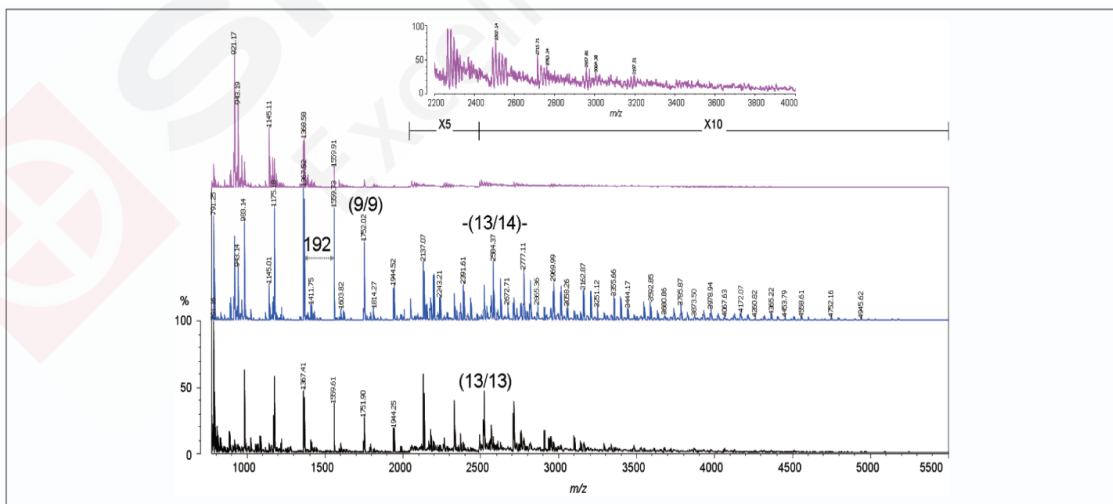


图 1.沉淀法提取的 PET 低聚物的质谱图 (上: 清洁湿巾(回收); 中: PET 饮料瓶; 下: 市售 PET 芯片)

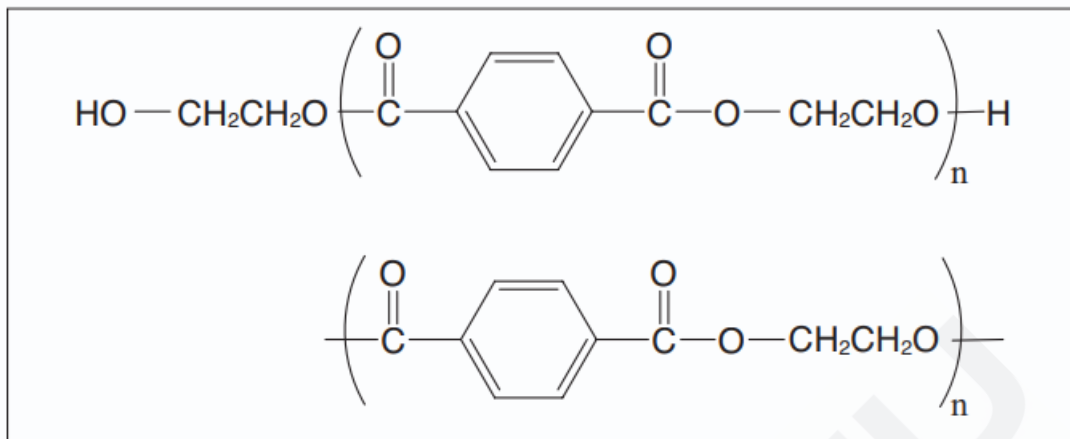


图2. 主要检测到的PET低聚物的结构

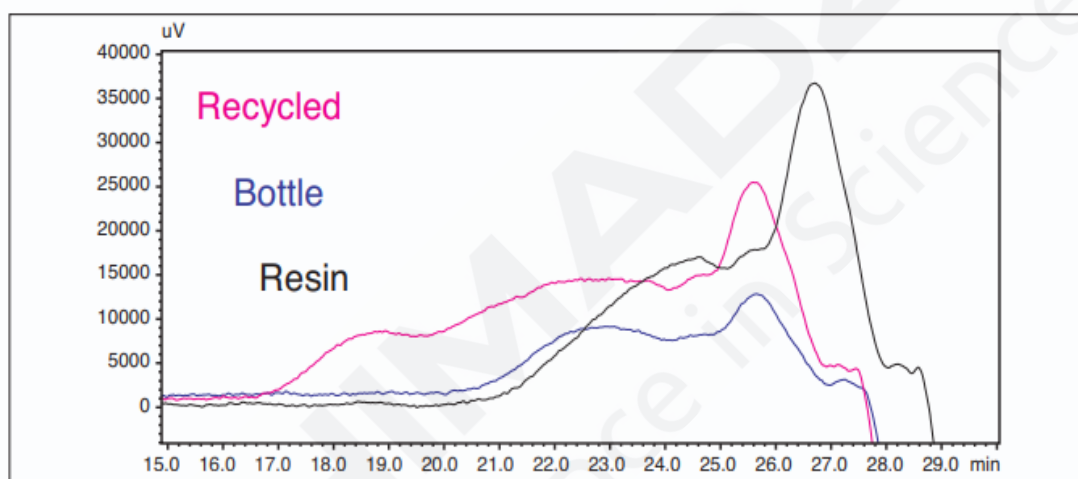


图3. PET低聚物的SEC色谱图

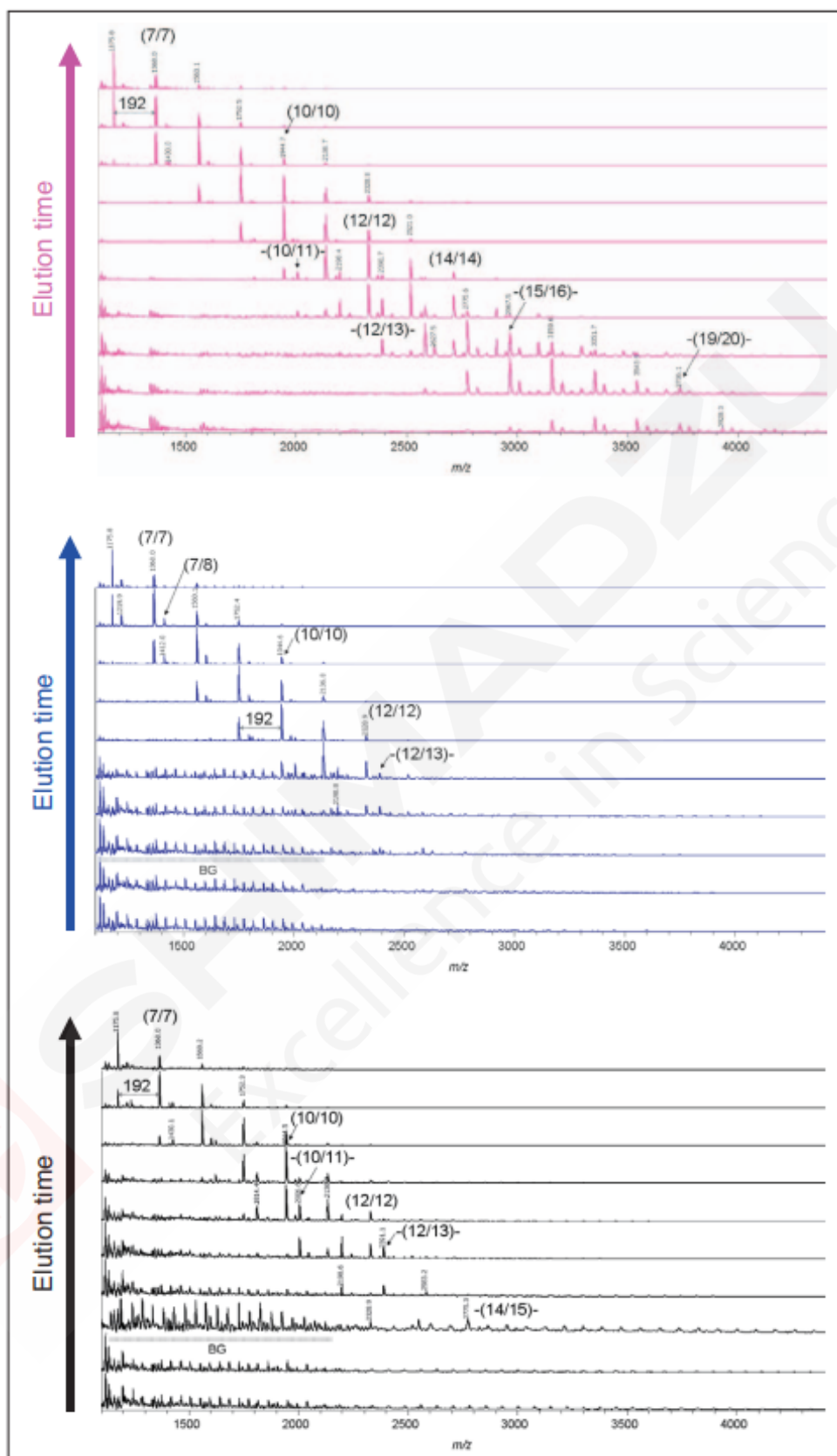


图4. SEC-MALDI检测到的不同PC低聚物的比较（上：清洁湿巾(回收)；中：PET饮料瓶；下：市售PET芯片）  
 注：-(m/n)-：线性低聚物；(m/n)：环状低聚物；m：对苯二甲酸酯单位数；n：丁二醇单位数

表1. SEC-MALDI结果汇总

ID Formula	Chemical Formula	Theoretical Mass (ma)	Origomer PET	Origomer Bottle	Origomer regenerated
TA6 EG6 Na	C60 H48 O24 Na	1175.24	●	●	●
TA6 EG6 Na H2O	C60 H50 O25 Na	1193.25			
TA6 EG7 Na	C62 H52 O25 Na	1219.27		●	
TA6 EG7 Na H2O	C62 H54 O26 Na	1237.28			
TA7 EG7 Na	C70 H56 O28 Na	1367.28	●	●	●
TA7 EG7 Na H2O	C70 H58 O29 Na	1385.30			
TA7 EG8 Na	C72 H60 O29 Na	1411.31		●	
TA7 EG8 Na H2O	C72 H62 O30 Na	1429.32	●		
TA8 EG8 Na	C80 H64 O32 Na	1559.33	●	●	●
TA8 EG8 Na H2O	C80 H66 O33 Na	1577.34			
TA8 EG9 Na	C82 H68 O33 Na	1603.35		●	
TA8 EG9 Na H2O	C82 H70 O34 Na	1621.36	●		
TA9 EG9 Na	C90 H72 O36 Na	1752.38	●	●	●
TA9 EG9 Na H2O	C90 H74 O37 Na	1770.38			
TA9 EG10 Na	C92 H76 O37 Na	1796.40		●	
TA9 EG10 Na H2O	C92 H78 O38 Na	1814.41	●		
TA10 EG10 Na	C100 H80 O40 Na	1944.42	●	●	●
TA10 EG10 Na H2O	C100 H82 O41 Na	1962.43			
TA10 EG11 Na	C102 H84 O41 Na	1988.44			
TA10 EG11 Na H2O	C102 H86 O42 Na	2006.45	●		●
TA11 EG11 Na	C110 H88 O44 Na	2136.46	●	●	●
TA11 EG11 Na H2O	C110 H90 O45 Na	2154.47			
TA11 EG12 Na	C112 H92 O45 Na	2180.48			
TA11 EG12 Na H2O	C112 H94 O46 Na	2198.50	●		
TA12 EG12 Na	C120 H96 O48 Na	2328.50	●	●	●
TA12 EG12 Na H2O	C120 H98 O49 Na	2346.51			
TA12 EG13 Na	C122 H100 O49 Na	2372.53			
TA12 EG13 Na H2O	C122 H102 O50 Na	2390.54	●		●
TA13 EG13 Na	C130 H104 O52 Na	2520.54			●
TA13 EG13 Na H2O	C130 H106 O53 Na	2538.55			
TA13 EG14 Na	C132 H108 O53 Na	2564.57			
TA13 EG14 Na H2O	C132 H110 O54 Na	2582.58	●		●
TA14 EG14 Na	C140 H112 O56 Na	2712.58			●
TA14 EG14 Na H2O	C140 H114 O57 Na	2730.59			
TA14 EG15 Na	C142 H116 O57 Na	2756.61			
TA14 EG15 Na H2O	C142 H118 O58 Na	2774.62	●		●
TA15 EG15 Na	C150 H120 O60 Na	2904.62			●
TA15 EG15 Na H2O	C150 H122 O61 Na	2922.64			
TA15 EG16 Na	C152 H124 O61 Na	2948.65			
TA15 EG16 Na H2O	C152 H126 O62 Na	2966.67			●
TA16 EG16 Na	C160 H128 O64 Na	3096.67			
TA16 EG16 Na H2O	C160 H130 O65 Na	3114.68			
TA16 EG17 Na	C162 H132 O65 Na	3140.69			
TA16 EG17 Na H2O	C162 H134 O66 Na	3158.70			●
TA17 EG17 Na	C170 H136 O68 Na	3289.71			
TA17 EG17 Na H2O	C170 H138 O69 Na	3307.73			
TA17 EG18 Na	C172 H140 O69 Na	3333.74			
TA17 EG18 Na H2O	C172 H142 O70 Na	3351.75			●
TA18 EG18 Na	C180 H144 O72 Na	3481.76			
TA18 EG18 Na H2O	C180 H146 O73 Na	3499.77			
TA18 EG19 Na	C182 H148 O73 Na	3525.78			
TA18 EG19 Na H2O	C182 H150 O74 Na	3543.79			●
TA19 EG19 Na	C190 H152 O76 Na	3673.80			
TA19 EG19 Na H2O	C190 H154 O77 Na	3691.81			
TA19 EG20 Na	C192 H156 O77 Na	3717.82			
TA19 EG20 Na H2O	C192 H158 O78 Na	3735.83			●
TA20 EG20 Na	C200 H160 O80 Na	3865.84			
TA20 EG20 Na H2O	C200 H162 O81 Na	3883.85			
TA20 EG21 Na	C202 H164 O81 Na	3909.87			
TA20 EG21 Na H2O	C202 H166 O82 Na	3927.88			

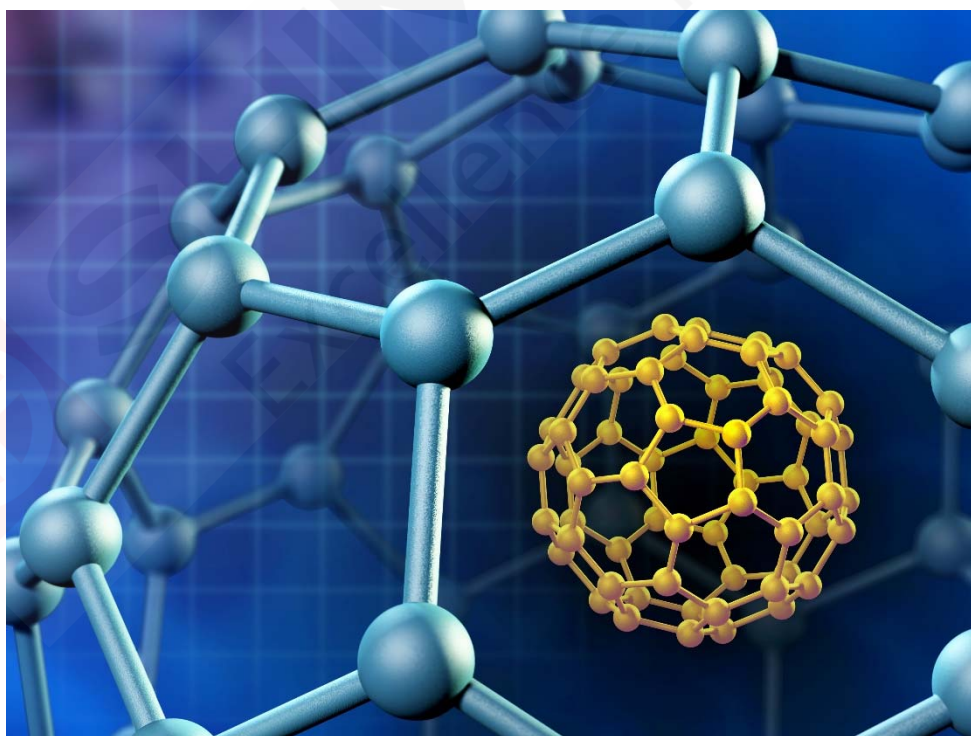
- : 高信号强度
- : 低信号强度
- : 环状低聚物
- : 线型低聚物

### 3.4 其他高分子材料

高分子化合物种类繁多，除前述提到的药用高分子材料、塑料、聚酯纤维外，还有其他类型的功能高分子材料，如聚四氢呋喃、非离子型表面活性剂、有机发光二极管中的聚合物等。

聚四氢呋喃 (PolyTHF) 又称聚四亚基醚乙二醇，由四氢呋喃通过阳离子开环聚合制取。聚四氢呋喃是一种易溶解于醇、酯、酮、芳烃和氯化烃，不溶于酯肪烃和水的白色蜡状固体。其主要用作嵌段聚氨酯或嵌段聚醚聚酯的软链段。由平均分子量为1000的聚四氢呋喃制得的嵌段聚氨酯橡胶，可用作轮胎、传动带、垫圈等；也可用于涂料、人造革、薄膜等。制得的嵌段聚醚聚酯为热塑性弹性体。平均分子量为2000的聚四氢呋喃，可用于制聚氨酯弹性纤维。另外，有报道称由聚四氢呋喃制成的嵌段聚氨酯具有良好的抗凝血性，可用作医用高分子材料。

非离子表面活性剂是较晚应用于生产中的一类表面活性剂。但自20世纪30年代开始应用以来，发展非常迅速，应用也非常广泛，很多性能超过离子表面活性剂。随着石油工业的发展，原料来源丰富，工艺不断改进，成本日渐降低，其产量占表面活性剂总产量的比重越来越高，逐渐有超过其他表面活性剂的趋势。应用的非离子表面活性剂的亲水基，一类主要是由聚乙二醇基即聚氧乙烯基构成，另外一类就是以多醇（如甘油、季戊四醇、蔗糖、葡萄糖、山梨醇等）为基础的构成的。由于非离子表面活性剂在溶液中不是以离子状态存在，所以它的稳定性高，不易受强电解质存在的影响，也不易受酸、碱的影响，与其他类型表面活性剂能混合使用，相容性好，在各种溶剂中均有良好的溶解性，在固体表面上不发生强烈吸附。



聚合物图片

# MALDI-8020 分析聚四氢呋喃

**摘要:** 目前对于聚合物的解析, 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)是一种有力的工具, 它可以给出聚合物的质量分布、单体结构等信息。本文使用岛津台式MALDI-TOF-MS, 以2,5-二羟基苯甲酸(DHB)为基质, 分析聚四氢呋喃聚合物, 得到了分子量的分布及单体分子量信息。

**关键词:** 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF-MS 聚四氢呋喃 分子量分布

聚合物在日常生活中有着非常重要的应用, 例如, 被用来制造成食物容器或电子器件的组成部分等。聚合物中重复出现的单元叫做单体, 组成聚合物的单体是同一种的, 则此聚合物叫均聚物; 若聚合物含有2种或2种以上单体单元, 这类聚合物称做共聚物又称为共聚体。聚合物的合成难于精确地控制, 这需要控制聚合物中单体的数量, 从而控制链长, 因此, 检测聚合物的质量分布非常关键。对于均聚物, 相邻的峰相差一个单体的长度, 若峰能够被充分分开, 则可计算单体的质量。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)是聚合物分析一种有力的手段, 它可以提供聚合物的质量分布和单体组成等信息。此外, MALDI-TOF-MS分析聚合物还具有分析通量高、速度快和样品用量少的优势。MALDI-8020是岛津的台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有体积小(长0.45米、宽0.745米、高1.055米)、分析速度快(200 Hz固态激光器采集速度)、仪器维护方便(True Clean自动UV光源清洗)和满足21 CFR Part 11合规性的特点。

本文以DHB(2,5-二羟基苯甲酸)为基质, 应用MALDI-8020分析了在工业中应用广泛的聚四氢呋喃聚合物分子量分布及单体信息。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8020。

### 1.2 质谱条件

调谐模式: 线性正离子模式

激光器: 355nm 固态激光器

扫描范围:  $m/z$  500-5000

激光能量: 120

### 1.3 试剂和样品

MALDI 基质为 2,5-二羟基苯甲酸 (DHB), 样品为聚四氢呋喃。

### 1.4 实验方法

将样品用乙腈配制成浓度为 5 mg/mL。取 0.5 L 样品工作液和 0.5 L 的 10 mg/mL 的 DHB 溶液点在 MALDI 靶板上, 干燥后将靶板放入 MALDI-8020 质谱内分析。

## 2. 结果与讨论

聚四氢呋喃样品的质谱结果如图1所示，图2和图3是图1的局部放大图。如图2所示， $m/z$ 值显示峰之间的质量差为72道尔顿（ $m/z$  2633.35、 $m/z$  2705.38和 $m/z$  2777.35），正符合一个四氢呋喃单体（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）的质量，在强度最大的一组离子峰（ $m/z$ : 2633.35, 2705.38, 2777.35）的右侧，相邻存在着另一组质量增大了16的离子峰（ $m/z$ : 2649.76, 2721.87, 2793.97），由此可推测，这两组离子峰应分别为聚合物样品加钠（ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ）和加钾（ $[\text{M}+\text{K}]^+$ ）的系列离子峰。图3显示，在强度最大的一组离子峰（ $m/z$ : 2273.47, 2345.49, 2417.45）的右侧，相邻存在着另一组质量增大了18的离子峰（ $m/z$ : 2291.10, 2363.05, 2435.37），由此可推测，这两组离子峰应分别为聚合物样品加钠（ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ）和加钠再加水（ $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$ ）的系列离子峰。

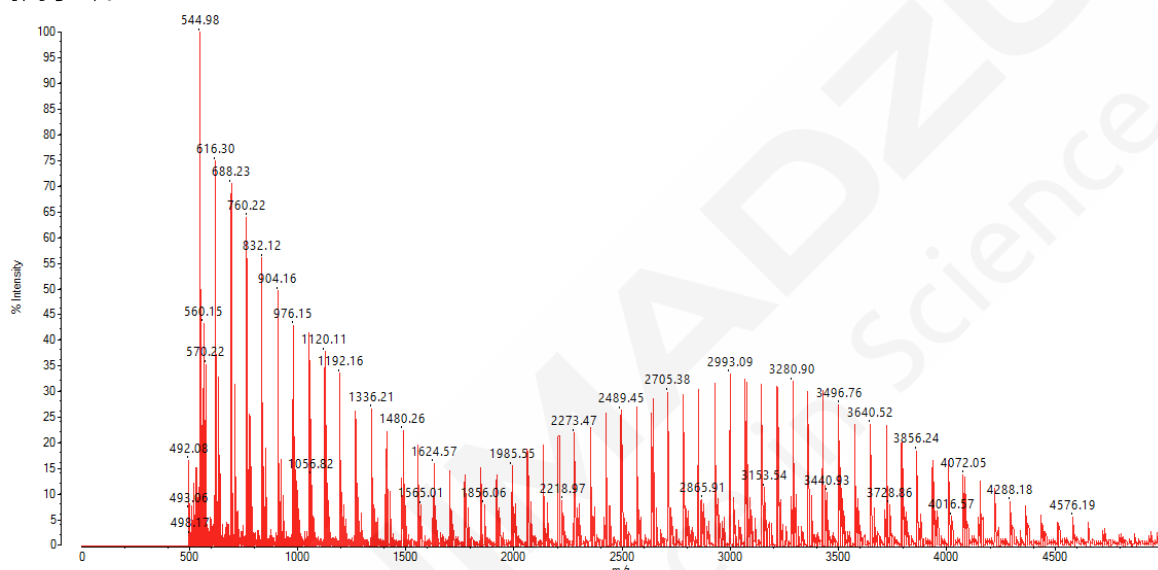


图1. 聚四氢呋喃样品质谱图

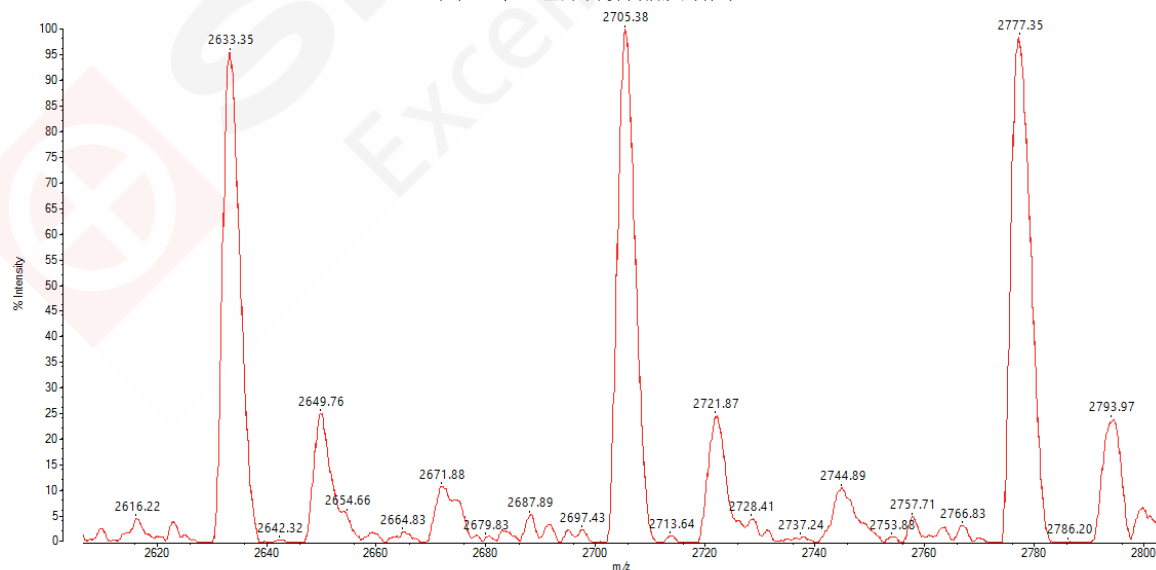


图2. 图1的局部放大图（ $m/z$  2600-2800）

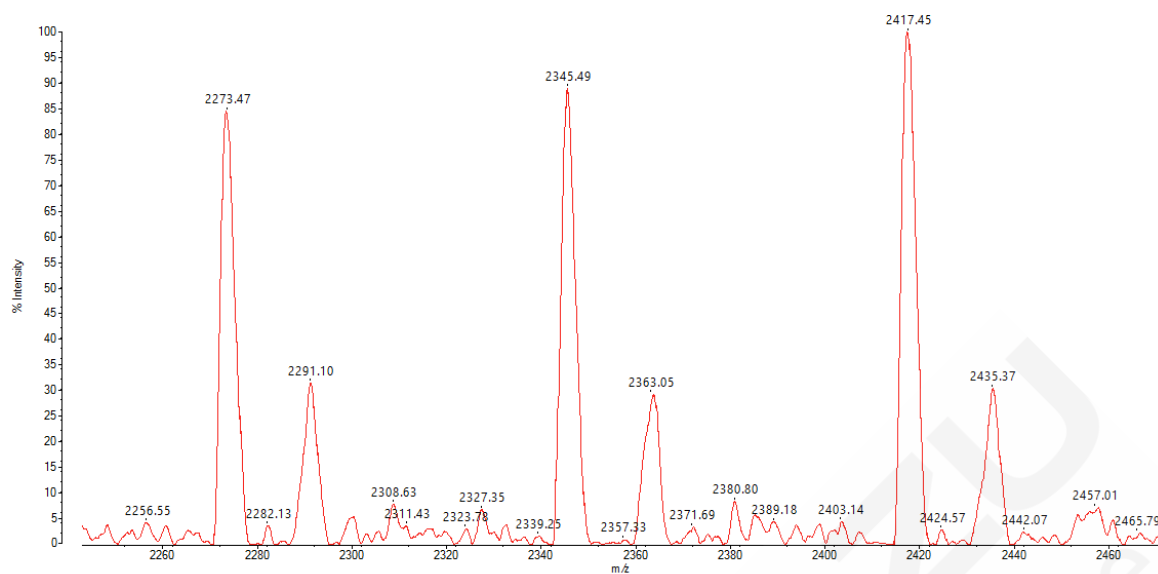


图3. 图1的局部放大图 (m/z 2200-2500)

### 3. 结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 分析聚四氢呋喃, 直接得到了样品的分子量的分布、单体质量的信息。MALDI-8020 作为台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱, 具有体积紧凑、分析速度快、仪器维护方便和软件合规的特点, 是聚合物分析的有力工具。

## MALDI-MS/MS分析非离子型表面活性剂

MALDI-TOF质谱是一种广泛应用于各种工业材料结构分析的分析技术。除了单体重复单位质量信息外，利用高能碰撞诱导解离(CID)，可以通过MS/MS分析实现样品结构的部分解析。

本文我们介绍一个非离子表面活性剂(图1)的MS/MS分析的例子，这是一种广泛用于化学和其他工业应用的高表面活性剂。

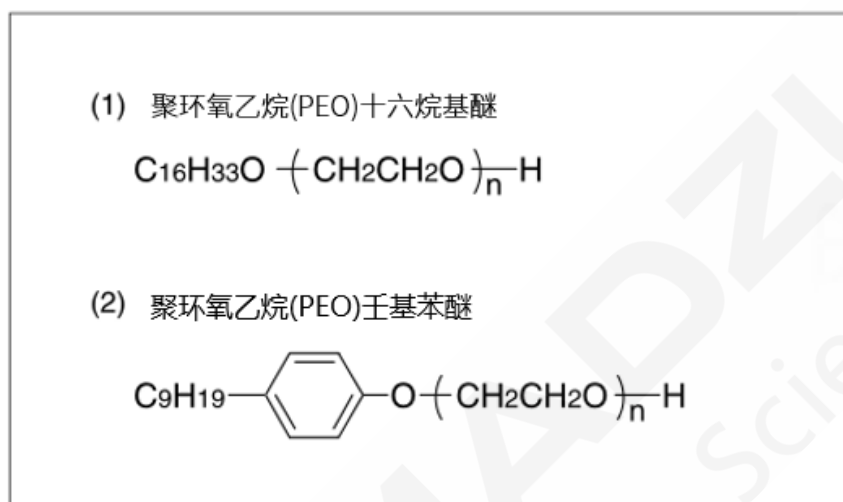


图1. 非离子表面活性剂

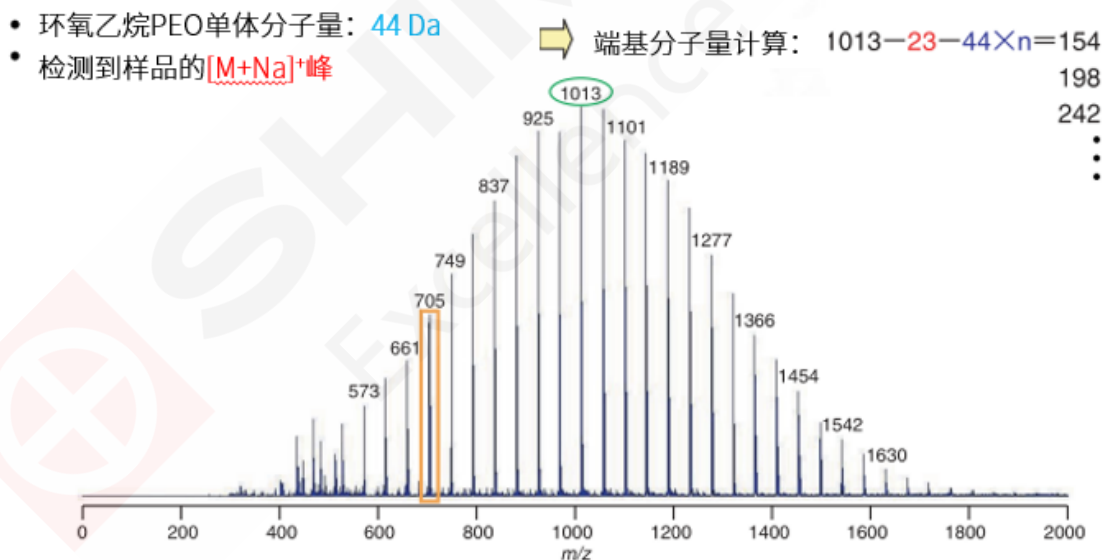


图2. 聚环氧乙烷(PEO)十六烷基醚的一级质谱图

通过聚环氧乙烷(PEO)十六烷基醚的质谱(图2)证实, PEO 单体重复单元的质量对应于 44 Da, 但无法确定两端末端质量的总和。通常, 这可以与 <sup>1</sup>H-NMR 或 IR 光谱一起分析, 但在这里, 我们使用了高能碰撞诱导解离(CID)的二级质谱分析。

图3显示了母离子 m/z 705 的二级质谱图。确认了 14 Da 间隔的一组峰(Δ)起源于末端烷基自由基, 以及 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> 游离产物离子。

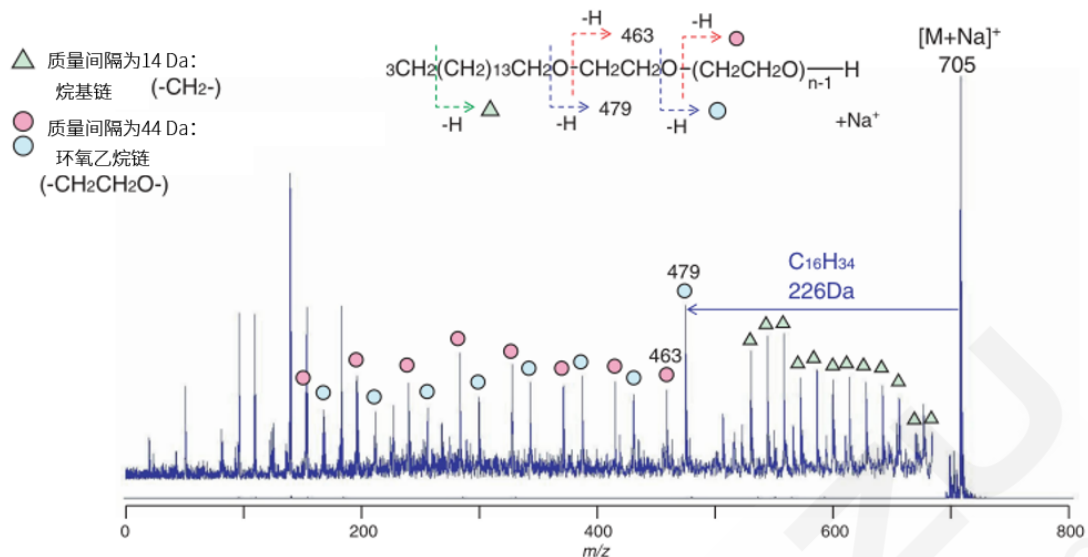


图3. 母离子m/z 705的二级质谱图

同样，图 4 显示了聚环氧乙烷(PEO)壬基苯醚的质谱图。图 5 显示了母离子 m/z 771 的二级质谱图。分子量间隔为 14 Da 的一组峰( $\Delta$ ) 确认为从未端的烷基中解离出来的产物离子。此外，由于与前体离子解离的 220 Da 产物离子的存在，预测了具有己基分支的壬基苯醚的存在。

- 环氧乙烷PEO单体分子量: 44 Da
- 检测到样品的[M+Na]<sup>+</sup>峰

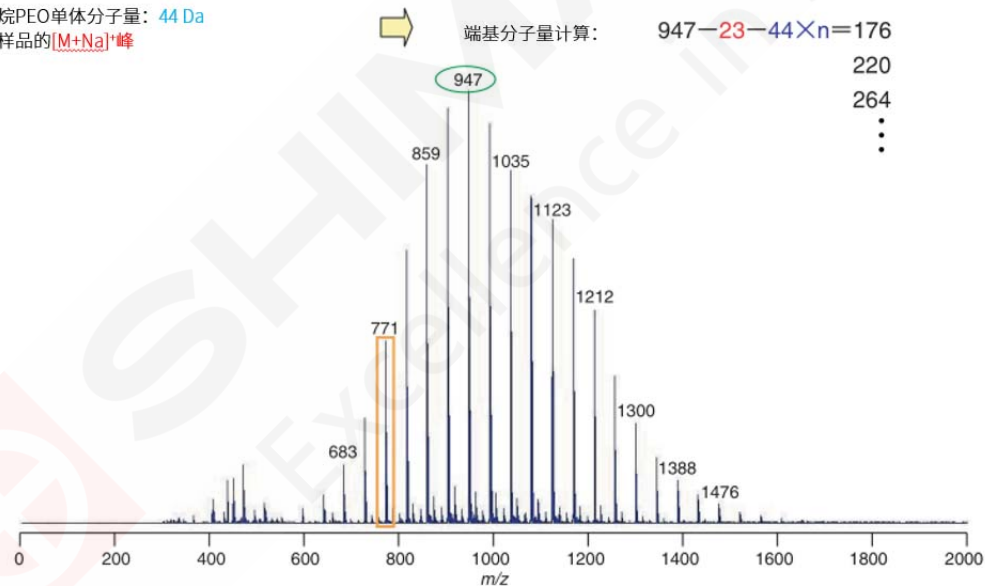


图4. 聚环氧乙烷(PEO)壬基苯醚的一级质谱图

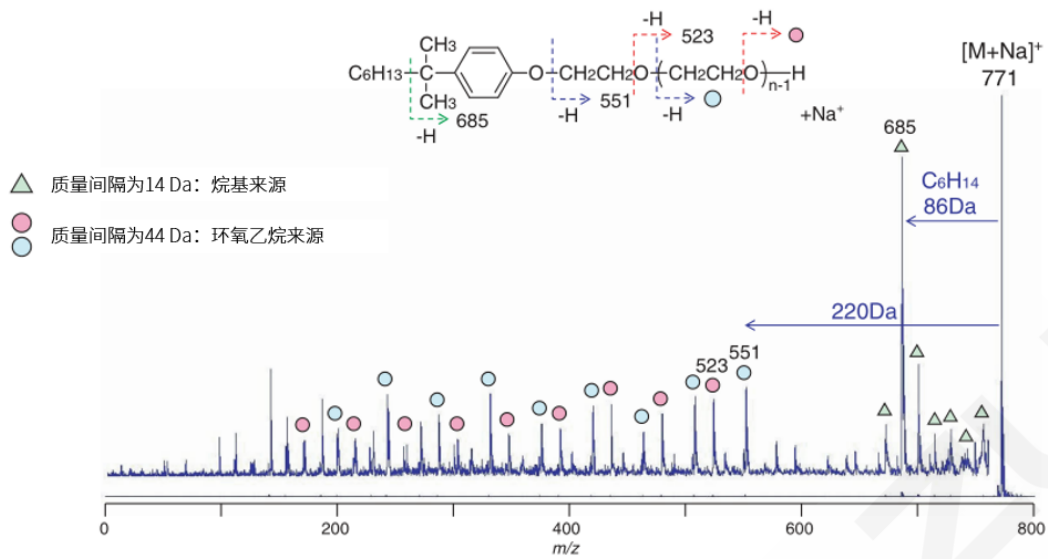


图5. 母离子m/z

771的二级质谱图

以上结果表明，利用高能 CID 进行 MALDI 二级质谱分析可以获得样品的结构信息，对非离子表面活性剂的结构分析是非常有效的。

## MALDI-MS/MS 分析有机发光二极管(OLED)中的聚合物

MALDI-TOF质谱是一种广泛应用于各种工业材料结构分析的分析技术。通过MALDI-TOF质谱分析单体重复单元和末端基团的质量可以很容易地获得信息，但获取结构信息则更具挑战性。

利用MALDI-TOF MS的高能碰撞诱导解离(高能CID)特征，将MS/MS分析应用于OLED(有机发光二极管)聚合物中，并利用特定离子的产物离子质谱进行结构分析。这篇应用报告介绍了类似的分析示例。

可用于OLED显示器的发射性电致发光层有两种类型，一种是低分子量型，一种是聚合物型。聚合物型由于其生产尺寸大，制作灵活，因此在未来的发展中受到关注(图1)。通常采用结构独特的长共轭体系聚合物作为聚合物，虽然经常使用NMR分析和热解GC/MS分析，但很难确定完全的结构。由于这个原因，MALDI-TOF的MS/MS分析经常与这些分析技术一起使用。图2所示为用于发光层的聚合物的一级质谱图。

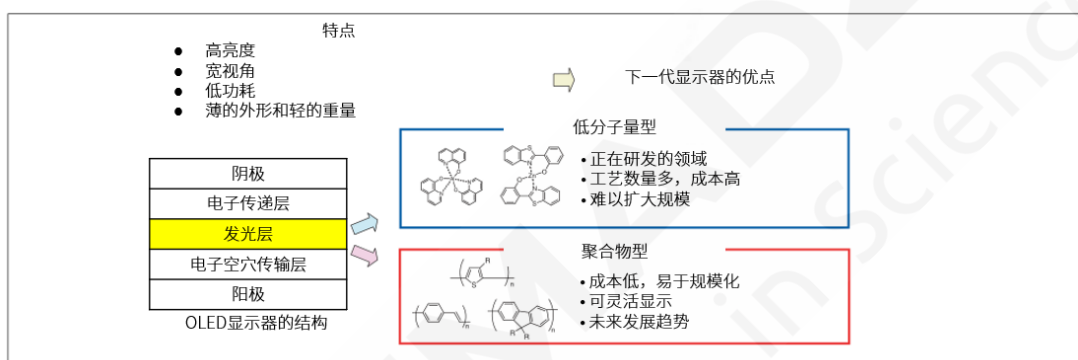


图1. OLED显示器概述

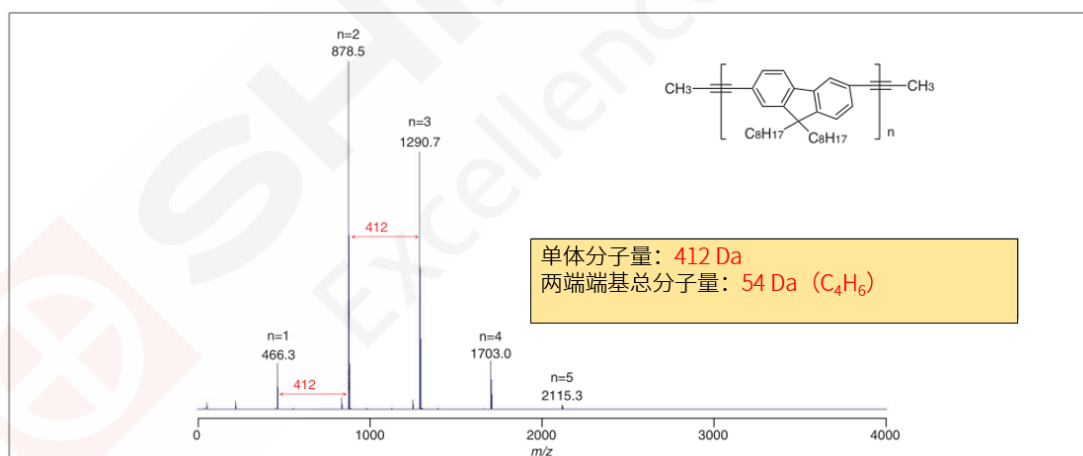


图2. OLED聚合物的一级质谱图

由图2结果可知，构成发光层的聚合物单体重复单元的分子量对应于412 Da，且两端基团的总分子量为54 Da。

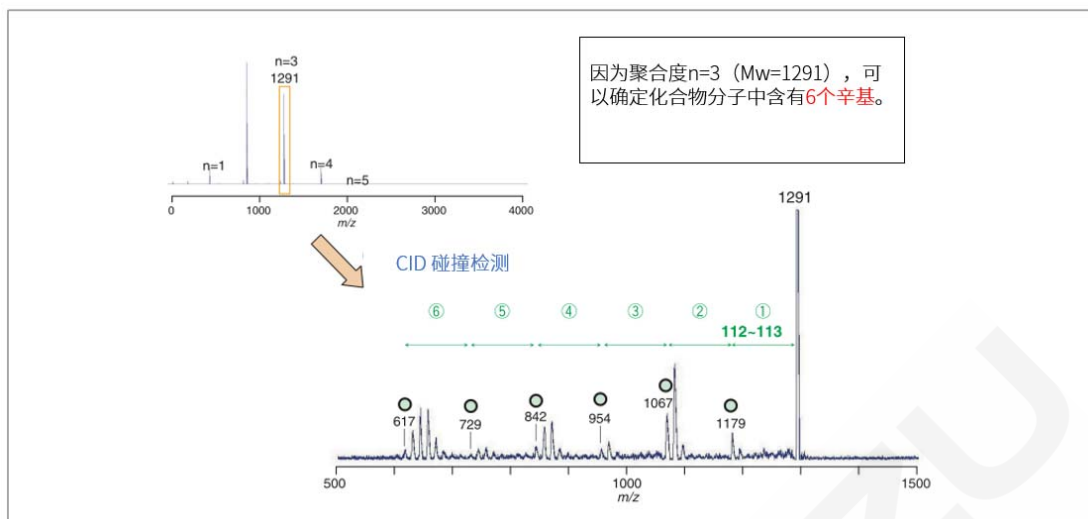


图3. 母离子m/z 1291的二级质谱图

图 3 显示了用  $m/z$  1291(三聚体)分子离子作为母离子进行分析得到的 MS/MS 质谱图。在 112 和 113 间隔处观察到 6 个峰，对应于辛基的解离。同样，以  $m/z$  1704(四聚体)分子离子为母离子进行 MS/MS 分析，如图 4 所示，分离出 8 个辛基，可见单体重复单元中包含了 2 个辛基。

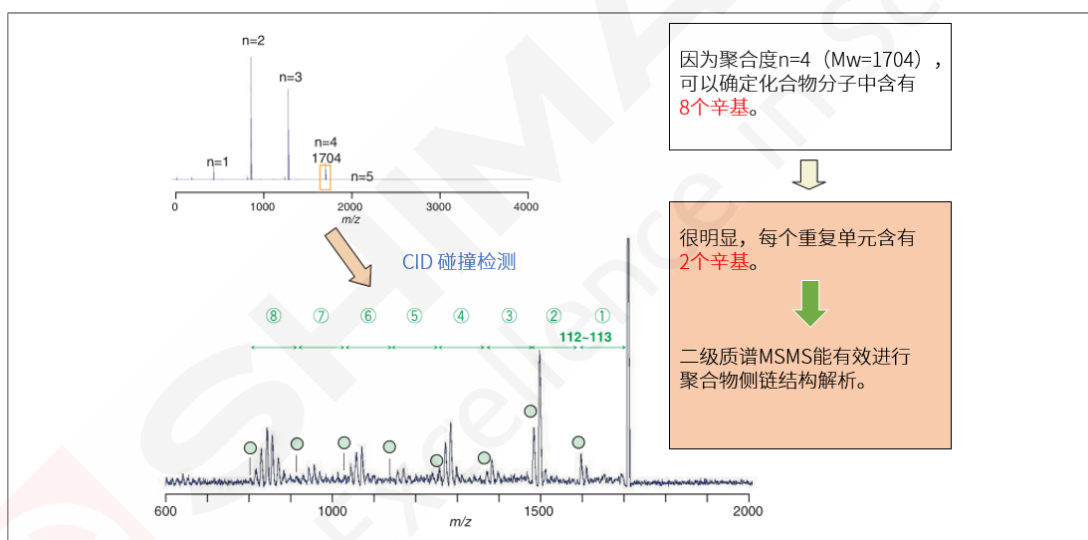


图3. 母离子m/z 1704的二级质谱图

与传统的 PSD 技术相比，使用高能 CID 技术的 MALDI-TOF MS/MS 分析是一种简单的分析技术，由于形成了许多反映化合物部分结构的产物离子，提供了丰富的信息。这使得 OLED 显示器的聚合物材料的侧链结构得以检测分析。

## 附录 聚合物分析方案索引

序号	样品名称	基质	辅助盐	岛津仪器	页码
1	聚乙二醇 (PEG6000)	葱三酚	-	MALDI-8020	8
2	聚乙二醇 (PEG23000)	DCTB	NaTFA	MALDI-7090	10
3	乙交酯丙交酯 (PLGA)	葱三酚	NaTFA	Performance	12
4	吐温 80	葱三酚	NaTFA	Performance	15
5	聚氧丙烯硬酯醇醚	CHCA	NaTFA	MALDI-8020	18
6	PEG 修饰脂质 (DMG-PEG2000)	葱三酚	NaTFA	MALDI-8020	21
7	聚苯乙烯	葱三酚	NaTFA	MALDI-8020	24
8	聚乙二醇	CHCA	NaTFA	MALDI-8020	26
9	聚维酮碘	CHCA	-	MALDI-8020	28
10	氯己定	CHCA	-	MALDI-8020	29
11	维生素 E-TPGS	CHCA	NaCl	MALDI-8020	30
12	磺达肝葵钠	9-AA	-	MALDI-8030	34
13	酚醛树脂	DCTB	AgTFA	MALDI-8030	37
14	聚苯乙烯	葱三酚	AgNO <sub>3</sub>	MALDI-8020	40
15	聚(甲基丙烯酸甲酯-b-n-甲基丙烯酸正丁酯)	葱三酚	NaTFA	Performance	42
16	聚碳酸酯(PC)	*	-	MALDI-8020	44
17	聚酯	葱三酚	NaTFA	MALDI-8020	46
18	聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)	*	-	Performance	50
19	聚碳酸酯(PC)	*	-	Performance	52
20	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	*	-	MALDI-TOF	54
21	聚四氢呋喃	DHB	-	MALDI-8020	59
22	聚环氧乙烷(PEO)十六烷基醚	*	NaTFA	MALDI-TOF	62
23	聚环氧乙烷(PEO)壬基苯醚	*	NaTFA	MALDI-TOF	63

注：\* 未明确提及使用的基质；- 未使用或未提及辅助盐溶液。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
B座12层  
邮政编码: 610063  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C  
邮政编码: 518040  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知