

利用表面辅助激光解吸附离子化质谱 (SALDI-MS) 进行蜡的快速表征评价

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 可以简单、快速获取从小分子到大分子等各种样品的分子量信息，因此，被广泛应用于合成及生物分子的研发和质控领域。

在 MALDI 中，样品通过与被称为基质的离子化辅助剂溶液混合进行配制。基质主要是低分子量有机化合物，为了确保高效的解吸和电离，需要根据样品类型的不同选择最佳的基质。例如，测定多肽时选择 α -氰基-4-羟基肉桂酸，测定蛋白质时选择芥子酸。

在这里为您介绍一种不需要将样品和基质溶液混合的比传统 MALDI 更加快速的方法。

该方法将基质替换为蚀刻的铝箔，在铝箔表面进行电离。这种方法被称为表面辅助激光解吸附离子化质谱 (SALDI-MS)。该方法不仅可以缩短样品制备时间，而且与 MALDI 相比，还具有低分子区域的背景噪声更小的特点。

我们以由复杂的脂质混合物组成的蜡烛为例进行了 SALDI-MS 分析。通过蜂巢得到的蜂蜡比石蜡更贵，因此蜡烛中的蜂蜡的含量是重要的品质标准。

另一方面，包含在硬脂蜡中的硬脂不是用石油而是用植物原料制造的，因此，被认为是一种可再生、且更加环保的石蜡替代品。通过检测上述由蜜蜂或植物产生的特征性石蜡化合物的主要成分，可以进行品质标识的检查。

A. Schnapp

■ 样品制备

对铝箔进行切割后，用戊烷、丙酮、甲醇和水进行清洗，压平，在 50°C 的硝酸 (23%) 中进行蚀刻，使其表面外观变成灰色。最后，用水对蚀刻的铝箔进行清洗，并用导电性胶带粘贴到 MALDI 靶板上^{1),2)}。



图 1 工作流程

将蜡烛直接涂到铝箔上，使用台式 MALDI-TOF 质谱仪 MALDI-8020 进行测定。为了对该方法进行评估，同时测定了标准物质和溶解的蜡烛样品。使用统计分析软件 eMSTAT Solution™ 对得到的质谱数据进行分析，通过得分图实现了蜡烛主要成分的可视化。工作流程如图 1 所示。

■ 不同脂质类别的质谱

蜡组分被检测为银离子加合物。通过该方法观测到的脂质类别的范围扩展到不具有官能团的饱和烃 - 烷烃。

上述检测只受到挥发性化合物的蒸气压力限制，这意味着含有 23 个或更多碳原子的烷烃可以被分析。如果样品在进入质谱仪后直接进行分析，在质谱图中甚至可以观测到链长更短的烷烃 (图 2)。

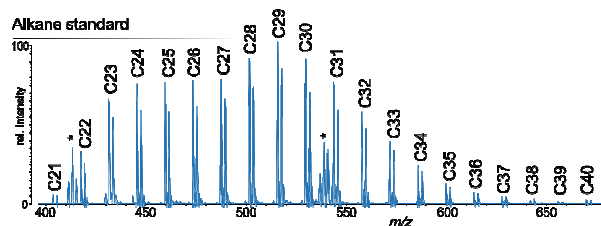
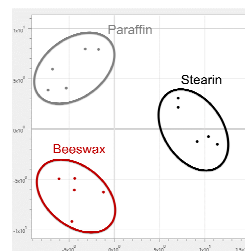


图 2 烷烃混合物的质谱图 (GC-标准、数字是指碳原子数。*表示银簇)

图 3 所示的源于蜜蜂的蜂蜡质谱表现为具有特征性的谱图。该质谱图由具有偶数碳原子的蜡酯^{1),3)}和具有奇数碳原子的饱和或单不饱和烃^{1),4)}组成。



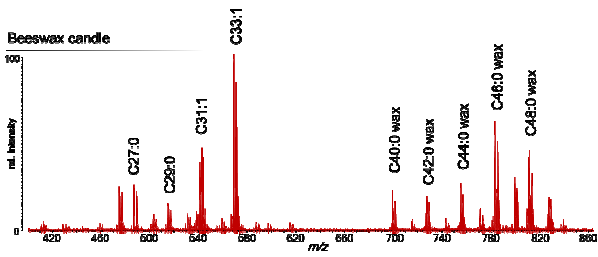


图3 蜂蜡蜡烛的质谱图 (1,3,4)

硬脂蜡是皂化的植物和动物脂肪。因此，上述物质是可以替代石油的可再生绿色替代物。硬脂蜡表现为由棕榈酸和硬脂酸等两种游离脂肪酸 (FFA) 组成的具有特征性的谱图 (图 4)

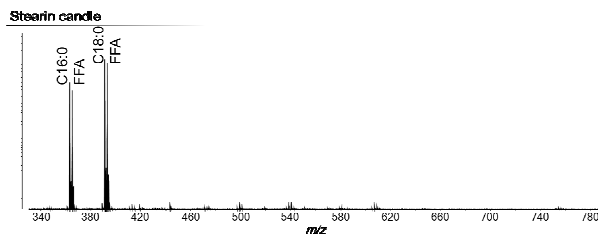


图4 硬脂蜡的质谱图 (棕榈酸 (C16) 和硬脂酸 (C18))

石蜡价格低廉，是用于制造蜡烛的最为普通的原料。由于来源于石油，在质谱图中可以观测到所用馏分中具有多种链长的不同烷烃 (图 5)。

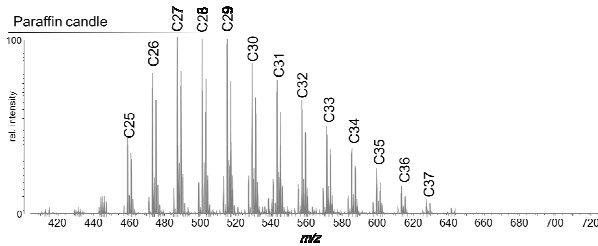


图5 石蜡蜡烛的质谱图 (碳数 25~37 的烷烃)

上述三个示例表明，使用蚀刻银箔的 SALDI-MS 可以分析大范围的不同脂质类别，即可以测定 (i) 不具有官能团且通常使用 GC 分析的烷烃以及 (ii) 极性高、挥发性低，不进行衍生化等难以使用 GC 进行分析的游离脂肪酸和蜡酯等的脂质。SALDI-MS 法不需要通过色谱进行分离，因此，与 GC 相比，可以更快地进行测定。

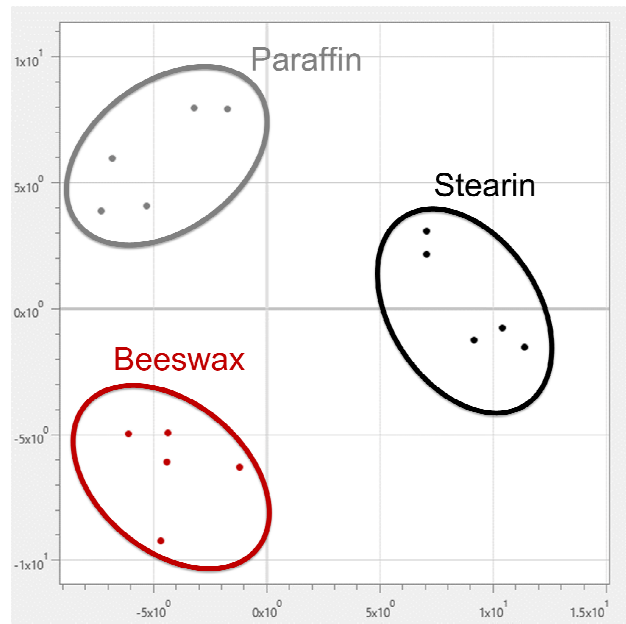


图6 基于 eMSTAT Solution 软件的多变量分析结果 (Score plot)

■ 利用统计分析软件进行主成分分析

通过使用统计分析软件 eMSTAT Solution 进行多变量分析，对不同原材料的蜡烛进行了分组 (图 6)。通过使用判别分析功能，还可以将主要成分的相似度进行评分。

■ 总结

针对使用 GC-MS 难以同时检测的含有烃和低挥发性化合物的复杂脂质混合物，本文介绍了一种分析方法的可能性。该方法可用于工业用蜡、石油、昆虫信息素的分析等用途。由于无需通过色谱进行分离和衍生化，也无需对样品进行溶解，因此，该方法非常快速。统计分析软件 eMSTAT Solution 可以对样品质谱和参考质谱的相关性分析提供帮助。

■ 参考文献

- 1) Schnapp et al., Methods, 2016, 104, 194-203.
- 2) Bien et al., Anal Bioanal Chem, 2019, 411 (13), 2981-2993.
- 3) Fröhlich et al., J Chem Ecol, 2000, 26, 123-137.
- 4) Ferreira-Caliman et al., J Chem Ecol, 2012, 38, 418-426.

eMSTAT Solution 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



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>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

岛津应用云

