

基于银盐辅助激光解吸离子化飞行时间质谱快速鉴别不同厂家来源的白凡士林

MALDI-068

摘要：白凡士林是从石油中提取的多种烃的混合物，作为药用辅料常用于药膏基质配制。本文建立了一种基于银盐辅助激光解吸离子化飞行时间质谱（Ag-LDI-TOF MS）分析药用辅料白凡士林的方法，通过质谱图的比较和主成分分析，可有效鉴别 5 种不同厂家来源的白凡士林，本方法无需基质、操作简便，为白凡士林的质量控制提供了参考方法。

关键词：Ag-LDI-TOF MS 白凡士林 药用辅料 质量控制

技术特点：

- ❖ 通过银盐替代传统有机基质，消除基质背景干扰，提升质谱信噪比。
- ❖ 结合直接涂抹法避免复杂溶剂配制及提取，操作简便，缩短样品前处理时间，实现不同厂家来源白凡士林的快速简便。

白凡士林即白矿脂，是从石油中得到的经脱色处理的多种烃的半固体混合物，其外观为白色至微黄色的均匀软膏状，是制药工业中不可或缺的辅料，常用于药膏基质的配制。不同厂家生产的白凡士林由于原材料来源及加工工艺的差异，导致白凡士林的组成成分及比例有细微差别，最终影响药膏性状的稳定性。建立鉴别白凡士林成分分析的方法，有助于从原料方面对白凡士林的质量进行控制。

表面辅助激光解吸离子化质谱（SALDI-MS）是一种基于质谱的表面分析技术，通过将样品吸附于固体载体表面，利用激光轰击样品使其解吸电离，从而实现样品分子的快速检测和定量分析。由于未使用传统的基质小分子，与传统 MALDI-TOF MS 相比，

SALDI-TOF MS 避免了低分子质量区间基质背景峰对样品分析的干扰。纳米材料（如石墨烯、金属纳米颗粒）在 SALDI-MS 中应用广泛，但纳米材料合成复杂且易引入杂质。金属盐辅助激光解吸离子化（Metal-Assisted LDI）作为 SALDI 的子类，通过金属离子（如 Ag⁺）与样品形成加合物（如 [烃 + Ag]⁺）实现离子化，可有效规避基质干扰。本文建立了一种基于银盐辅助激光解吸离子化飞行时间质谱（Ag-LDI-TOF MS）快速鉴别不同厂家来源白凡士林的方法，该方法检测成本十分低廉，操作简便，首次实现半固体白凡士林的原位分子组成分析，为医药辅料质量溯源提供高效解决方案。

■ 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-8030

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 1-2000

脉冲引出质量 (Da)：1500

激光能量：85

离子门阈值：1

1.3 样品前处理

市场购买 5 种不同厂家生产的白凡士林，样品 A-E，使用枪头挑取肉眼可见少量（体积在 0.1 μL 以内）白凡士林样品涂抹在不锈钢靶板上，用棉签均匀涂抹开，并用新的棉签擦拭，使靶点上无可见固体，并保证样品擦拭产生的深色印记分布均匀并覆盖整个靶点。取 0.5 μL AgTFA（三氟乙酸银，CAS: 2966-50-9）四氢呋喃溶液（2 mg/mL）点靶，自然干燥。每份样品平行制备 12 个靶点。将靶板送入质谱进行分析。

■ 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的探索优化

对样品测试时的基质与金属盐离子种类、金属盐的溶剂及浓度、样品点样方法进行探索优化，方法及结果详见专利 CN120468270A^[1]，最终的前处理条件确定为，使用枪头挑取肉眼可见少量（体积在 0.1 μL 以内）白凡士林样品涂抹在不锈钢靶板上，用棉签均匀涂抹开，并用新的棉签擦拭去除多余样品。取 0.5 μL AgTFA 四氢呋喃溶液（2 mg/mL）点靶，自然干燥。

2.2 对 5 种厂家来源的白凡士林进行 Ag-LDI-TOF MS 测定

应用 Ag-LDI-TOF MS 法对 5 份来自不同厂家的白凡士林样品进行检测，共测试 60 个靶点，质谱图示例见图 4- 图 5。结果显示，样品的离子峰主要分布在 m/z 1-2000 范围内，质谱图信噪比良好，同一样品的 12 张质谱图重复性较好，不同来源样品的质谱图分布主要高丰度离子整体相似，但亦有显著差别。所有样品均检测到 m/z 107、 m/z 216、 m/z 235、 m/z 323、 m/z 451、 m/z 539、 m/z 667、 m/z 755、 m/z 769、 m/z 971 等离子峰，但相对丰度比例有所不同。5 份白凡士样品的离子分布存在明显差异，例如，样品 D 质谱图中 m/z 235、 m/z 451、 m/z 667 的信号相对较弱，但 m/z 755、 m/z 971、 m/z 1186、 m/z 1402、 m/z 1618、 m/z 1834 等离子峰的质谱信号相比其他厂家更显著；样品 C 与其他样品相比，在 m/z 550-740 之间可以检测到分子量间隔依次相差 14 Da 的离子质谱信号分布，可能对应依次相差 1 个 $-\text{CH}_2-$ 的烷烃，另外样品 C 质谱图中 m/z 769 的信号强度较高；样品 E 中 m/z 389、 m/z 519 的分布相比其他样品更显著；样品 B 检测到较高强度的 m/z 575，该离子在其他样品中含量较低；样品 A 的质谱图中 m/z 235、 m/z 451、 m/z 667 等离子的分布相比其他样品更明显，且能检测到少量 m/z 883 的分布。

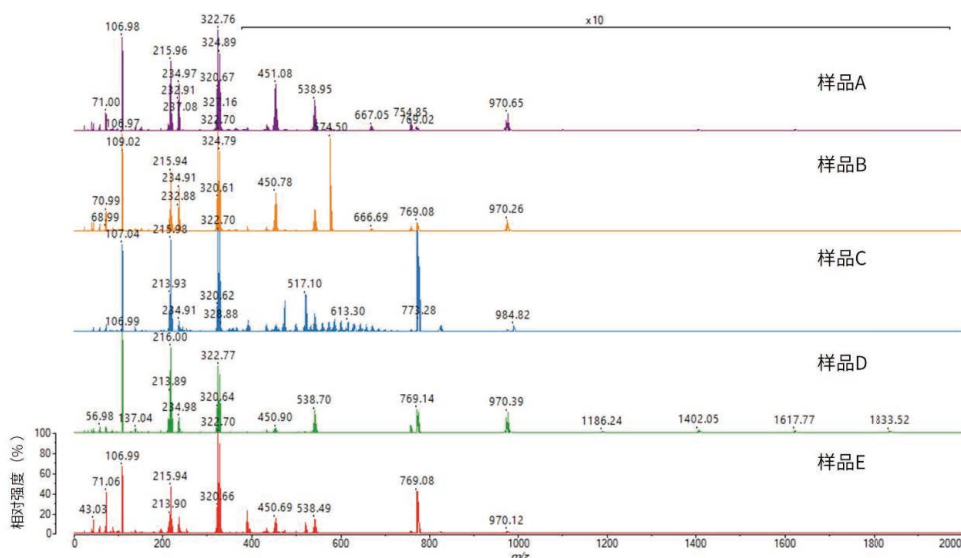


图 1 白凡士林质谱图示例 (m/z 1-2000)

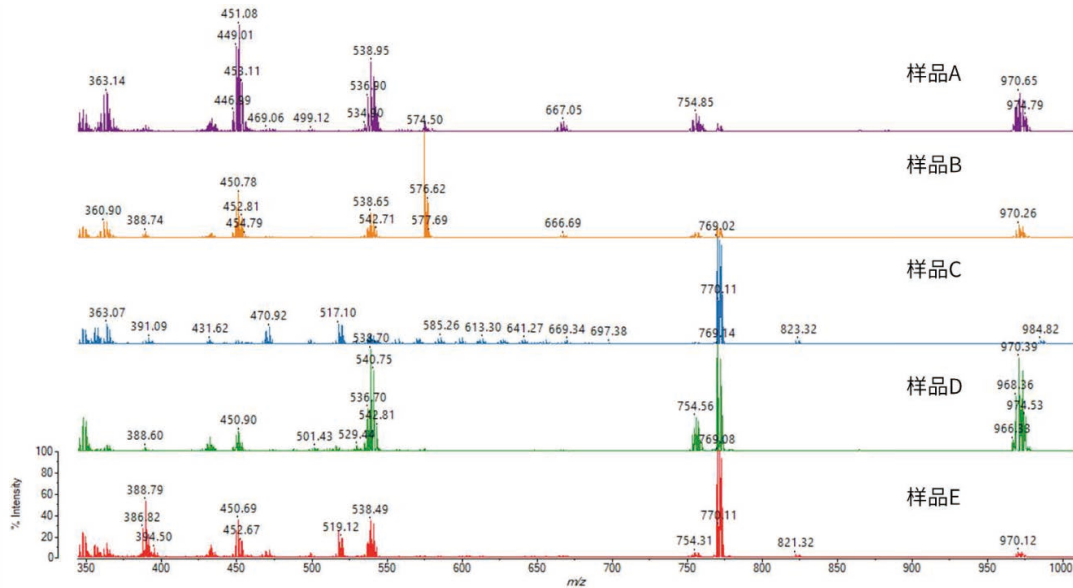


图2 白凡士林质谱图示例的局部放大图 (m/z 350-1000)

2.3 主成分分析 (PCA)

将质谱数据导出为 ASCII 格式文件，使用数据统计软件 eMSTAT Solution 进行 PCA 分析，得分图见图 6。在 PCA 得分图中，横坐标 (PC1) 代表第一主成分，即数据中方差最大的方向；纵坐标 (PC2) 代表第二主成分，是与第一主成分正交且方差次大的方向。PC1 和 PC2 共同反映了数据的主要变异来源。不同样品各聚为一类，完全分开，表明样品质谱图存在显著差异。这表明通过主成分分析，可以有效鉴别不同厂家来源的白凡士林。

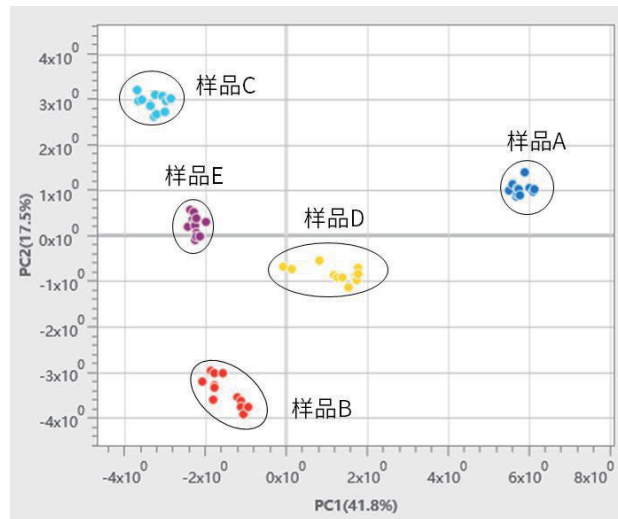


图3 白凡士林 PCA 分析得分图

■ 结论

本文应用银盐辅助激光解吸离子化飞行时间质谱 (Ag-LDI-TOF MS) 分析了药用辅料白凡士林, 通过样品质谱图的比较和统计学分析, 可有效鉴别不同厂家来源的白凡士林。本方法银盐替代传统有机基质, 避免了低分子量区间基质背景峰的干扰, 操作简便、分析速度快、质谱图离子信息丰富, 为白凡士林等药用辅料的质量评价提供了分析思路与参考依据。

参考文献

[1] 顿俊玲、黄志凤、郝红元、刘畅、黄涛宏. 一种基于银盐辅助激光解吸离子化 - 飞行时间质谱快速鉴别不同厂家凡士林的方法. 中国专利, 专利号: CN120468270A。

岛津应用云

