Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

以PMMA为示例的聚合物端基可靠检测

Kirsten Craven
沃特世公司（英国曼彻斯特）

应用优势

- MS/MS分析能提高可信度
- 端基相关信息可为进一步的化学修饰提供指导
- 元素组成功能有助于判定结果

沃特世解决方案

Xevo® G2 QTof

MassLynx® 软件

关键词

聚合物分析，端基测定，
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）

简介

聚合物的应用极其广泛，包括涂料、化妆品、塑料、纺织品和食品包装等。如此广泛的应用范围需要同样多样化的性能来支持，这些性能可以通过从多个方面改变聚合物而形成，例如链长、终止和起始端基、高分子化学、交联状况，以及生产过程中添加各种添加剂。

近年来，电喷雾（ESI）和基质辅助激光解吸电离（MALDI）对于聚合物分析的重要性日益增加。利用这些质谱电离技术可以收集有关一系列聚合物性质的信息，包括端基分析、主链结构，某些情况下还可以测定平均分子量[1,2]。

准确可靠的端基分析可以为聚合物制造商和聚合物科学研究人员提供有价值的信息。端基相关信息可用于指导下一步合成过程并指示化学修饰能进行到何种程度[3]。

经适当设置，一些合成聚合物（如聚乙二醇）只需溶解和注入就可在ESI模式下实现离子化。而其他聚合物如果在分析之前与盐混合，使其阳离子化（通过与所添加盐的阳离子结合得到一个电荷），可以让分析变得更加容易。聚合物的碎片离子图会受到特定阳离子的影响[2]，因而可以通过MS/MS实验获得结构信息。

本应用纪要以测定聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）为例，介绍了Waters® Xevo G2 QTof如何测定聚合物端基。Xevo G2 QTof是一款混合型四极杆飞行时间质谱仪。四极杆可以选择母离子进行碎片化，从而为分析人员提供更丰富的结构信息和更清晰的谱图，并且提高检出离子来源的可信度。

实验

样品

分别用甲醇配制浓度为1.0 mg/mL的PMMA 4000、LiCl和NaI三种分离溶液。将这些溶液混合并稀释，得到以下溶液：

100 ppm PMMA 4000和
100 ppm LiCl的甲醇溶液

100 ppm PMMA 4000和
100 ppm NaI的甲醇溶液

质谱条件

MS系统：	Xevo G2 QTof
电离模式：	ESI+
质量分析器：	分辨率模式
注射速率：	10 µL/min
采集速率：	每秒1张谱图
毛细管电压：	2.5 kV
样品锥孔电压：	150 V
萃取锥孔电压：	4.0 V
源温度：	150 °C
脱溶剂气温度：	200 °C
锥孔气：	氮气，20 L/h
脱溶剂气：	氮气，600 L/h

LockSpray™条件

化合物：	亮氨酸脑啡肽
质量数：	*m/z* 556.2771
流速：	20 µL/min
毛细管电压：	3.0 kV
碰撞能量：	6.0 V

结果与讨论

图1显示了分别经Li^+和Na^+阳离子化的PMMA 4000。两个谱图中都同时存在单电荷离子和双电荷离子。放大框中显示了两个离子簇的更多详细信息，同位素之间0.5 *m/z*的差异证实这是双电荷离子。我们可以看到，大部分PMMA以$[M + 2Li]^{2+}$和$[M + 2Na]^{2+}$的形式存在。

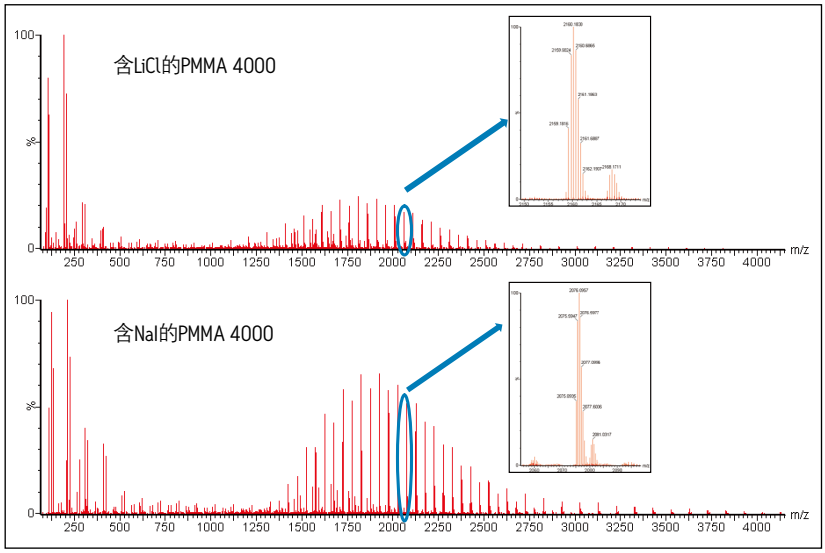


图1. Li^+阳离子化的PMMA 4000（上图）和Na^+阳离子化的PMMA 4000（下图）。

对锂化和钠化PMMA丰富的38-mer低聚离子进行了MS/MS试验，分别为*m/z* 1910和1926。MS/MS实验所得谱图如图2所示。

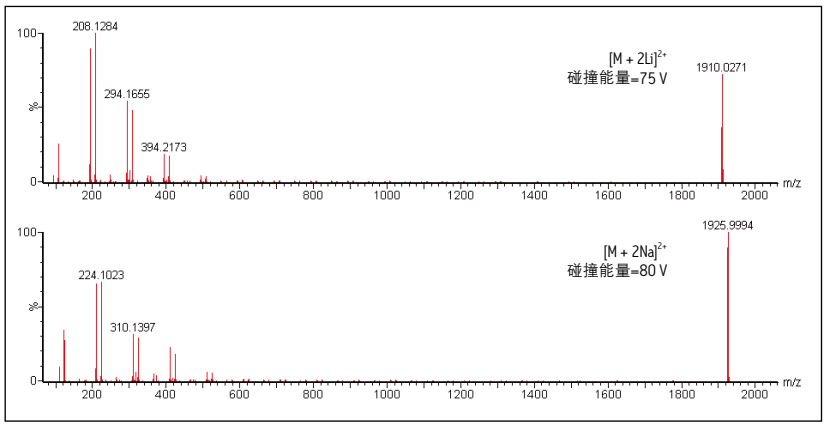


图2. PMMA 4000的MS/MS谱图。锂化和钠化离子所选母离子分别为m/z 1910和1926。

锂化和钠化PMMA的MS/MS结果呈现相同的趋势，均有两组相差100个m/z单位的离子。图3显示了PMMA单体重复单元，其质量数为100 Da。钠化结果比锂化结果高16个m/z 单位，这与两种阳离子的质量数差异一致。

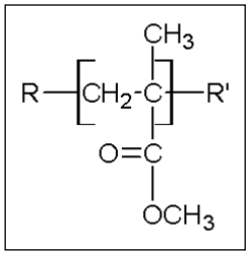
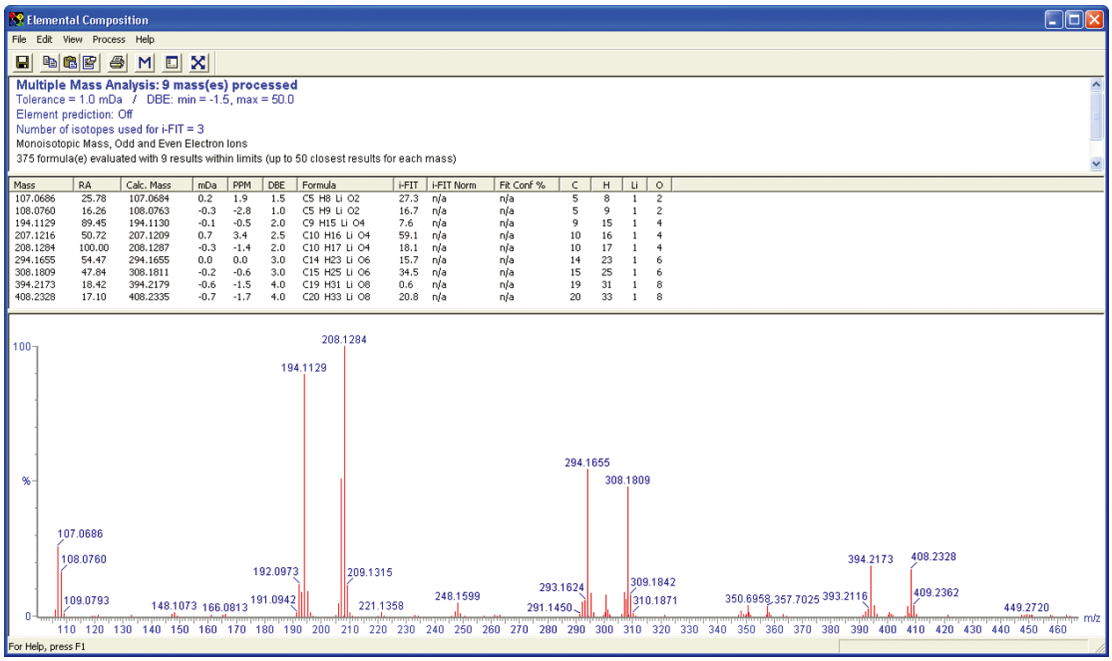


图3. PMMA单体重复单元。

使用MassLynx软件中一个名为元素组成（EleComp）的选件，对锂化PMMA的结果进行了更详细的分析。EleComp可以从Spectrum（谱图）窗口的Tools（工具）下拉列表中找到。图4显示了谱图选定部分中相对丰度高于15%质量数的EleComp结果。EleComp计算出可能产生这些质量数离子的分子化学式。结果表明，目标离子在理论精确质量数的1 mDa范围内。



Mass	RA	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT Norm	Fit Conf %	C	H	Li	O
107.0686	25.78	107.0684	0.2	1.9	1.5	C5 H8 Li O2	27.3	n/a	n/a	5	8	1	2
108.0760	16.26	108.0763	-0.3	-2.8	1.0	C5 H9 Li O2	16.7	n/a	n/a	5	9	1	2
194.1129	89.45	194.1130	-0.1	-0.5	2.0	C9 H15 Li O4	7.6	n/a	n/a	9	15	1	4
207.1216	50.72	207.1209	0.7	3.4	2.5	C10 H16 Li O4	59.1	n/a	n/a	10	16	1	4
208.1284	100.00	208.1287	-0.3	-1.4	2.0	C10 H17 Li O4	18.1	n/a	n/a	10	17	1	4
294.1655	54.47	294.1655	0.0	0.0	3.0	C14 H23 Li O6	15.7	n/a	n/a	14	23	1	6
308.1809	47.84	308.1811	-0.2	-0.6	3.0	C15 H25 Li O6	34.5	n/a	n/a	15	25	1	6
394.2173	18.42	394.2179	-0.6	-1.5	4.0	C19 H31 Li O8	0.6	n/a	n/a	19	31	1	8
408.2328	17.10	408.2335	-0.7	-1.7	4.0	C20 H33 Li O8	20.8	n/a	n/a	20	33	1	8

图4. MS/MS模式下锂化PMMA（38-mer）的元素组成分析结果。图中显示了谱图选定部分内相对丰度高于15%的质量数的结果。

如图5所示，借助此类信息可以列出分子结构。片段命名来自第54届ASMS会议论文集[4]。

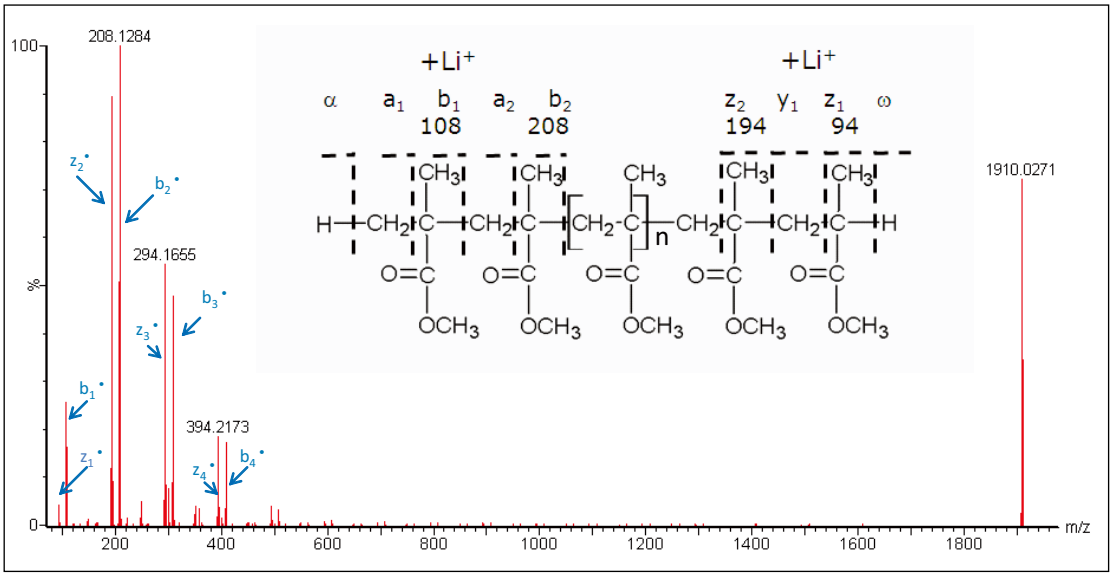


图5. 谱图对应的PMMA端基的结构模型。

结论

- Xevo G2 QTof数据采用一种适合多种聚合物体系的方法成功应用于PMMA 4000端基结构的测定。由于这种测定可以指导下一步合成过程并指示化学改性能进行到何种程度，因而对行业具有很高价值。
- 在MS/MS模式下的QTof操作可以为分析人员提供更丰富的结构信息和更清晰的谱图，并且提高结果的可信度。
- MassLynx软件中的元素组成工具可以快速地为分析人员提供自动化的化学式信息。

参考文献

1. A T Jackson, K Thalassinos, R O John, N McGuire, D Freeman, J H Scrivens. Polymer. 51 (2010) 1418-1424.
2. A T Jackson, S E Slade, J H Scrivens. International Journal of Mass Spectrometry. 238 (2004) 265-277.
3. G Montaudo and R Lattimer. Mass Spectrometry of Polymers. Boca Raton: CRC Press LLC; 2002. 68 p.
4. A T Jackson, R P Lattimer, P C Price, W E Wallace, M J Polce, C Wesdemiotis. Proposal for a common nomenclature of fragment ions in the mass spectra of synthetic polymers. Proceedings of the 54th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Seattle, WA, May 28-June 1, 2006.

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters，Xevo，MassLynx和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。LockSpray是沃特世公司的商标。其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2012 年沃特世公司。印制于中国。2012年3月 720004252ZH AG-PDF

沃特斯中国有限公司
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 6555
成都：028 - 6554 5999
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com