

## MALDI-TOF MS 分析研究合成高分子的综述

何美玉, 何江涛

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)



1965 年毕业于北京大学化学系, 毕业后留校任教。现为北京大学化学与分子工程系教授, 北京大学分析测试中心副主任, 北京质谱中心副主任。曾从事有机化学的教学及有机合成的研究工作。80 年代后, 主要从事有机分析领域的教学与科研, 主讲研究生必修课《质谱学原理与技术》, 本科目获得北京大学教学优秀奖。1984 至 1986 年在维也纳大学有机学院进行访问研究; 1995 年在香港中文大学化学系进行短期合作研究, 主持及参加多项国家自然科学基金项目的研究, 在国内外重要学术期刊发表论文 50 余篇。

**摘要:**扼要介绍了基质辅助激光解吸电离/飞行时间质谱, 在分析合成高分子中的发展历程、基本原理、主要优点及存在的困难; 详细分析了基质、溶剂、盐(阳离子)和样品制样方法等关键因素对实验结果的影响及造成质量歧视的原因; 阐明了这一分析技术在均聚物、混合物、共聚物等合成高分子研究中的应用及展望。

**关键词:**基质辅助激光解吸电离; 合成高分子; 分子量分布; 末端基; 关键因素

**中图分类号:** O571.423; O614.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)01-0043-13

电喷雾电离(ESI), 基质辅助激光解吸电离(MALDI)技术, 和飞行时间质量分析器的出现为分析合成高分子提供了良好的工具。1988 年, Tanaka 等人<sup>[1]</sup>率先报道以含有金属微粒的甘油为基质测定了分子量高达 22,00 Da 的聚乙二醇(PEG)的分子量分布, 接着, Danis 等人<sup>[2]</sup>报道用标准的 MALDI 样品制备方法测定工业高分子聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸, 后者分子量在 30000 Da 以上; 基质辅助激光解吸离子化技术的发明者 Karas M. 和 Hillenkamp F. 于 1992 年报道<sup>[3]</sup>用 MALDI-TOF 测定聚苯乙烯分子量达 70K Da, PEG 分子量达 40K Da, 其结果与 GPC 方法基本一致, 经过短短几年的发展, 直至 1996 年为止, 对 PS 的可测分子量上限已达

1500 KDa<sup>[4]</sup>。

目前, 在分析合成高分子的手段中, 质谱越来越表现出它的重要性。尽管由于以下几个原因使得分析合成高分子比分析生物分子更为复杂。

- ①合成高分子是一个混合物, 不是一个单一分子, 具有分子量分布的特点;
- ②高分子链由于不同的引发和终止机理会形成不同的端基;
- ③在随机共聚物中, 高分子链本身也有一个化学分布;
- ④在嵌段共聚物中, 存在着不同的嵌段长度和顺序;
- ⑤非线性高分子, 如环状、支链和树枝高分子的存在。

收稿日期: 2002-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20075002)

作者简介: 何美玉(1940~), 女(汉族), 广东人, 教授, 有机化学专业

尽管如此,用 MALDI-TOF MS 分析合成高分子,比起其它方法仍然具有更显著的优点:

①样品用量少,耗时短,速度快;

②反射技术和延迟引出技术的应用,使得仪器分辨率大为提高,使单体分析和端基分析成为可能;

③直接测定绝对分子量,而不是相对分子量,精度高于光散射和膜渗透等方法;

④测定分子量时,不依赖标准品或 Mark-Houwink 常数;

⑤由分子量分布可得到聚合反应的链增长常数。

在近年文献中,报道了许多合成高分子的 MALDI-TOF 分析,但绝大部分集中于均聚物。对于卤代高分子、聚烯烃、混合高分子和嵌段共聚物的测定仍然存在一定的困难。

## 1 实验程序及原理

MALDI-TOF MS 仪器结构框图如图 Fig. 1 所示。

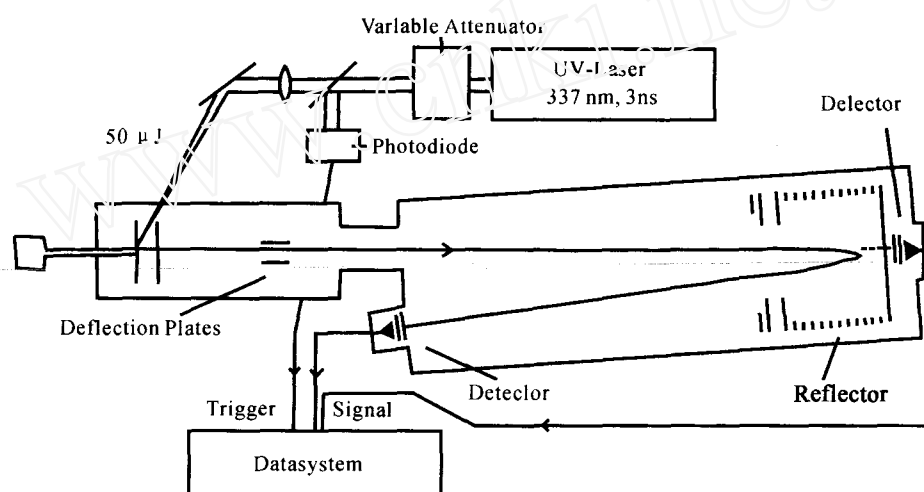


图 1 MALDI-TOF MS 仪器结构框图

用 MALDI-TOF MS 测定合成高分子,大致按下面程序进行:被测高分子样品、基质、盐分别溶解在相同溶剂或不同的溶剂中,将三种溶液按一定比例均匀混合,取出  $1 \mu\text{L}$  点在样品靶上,置空气中自然晾干,然后送入仪器的离子源中进行分析。

### 1.1 MALDI 的工作原理<sup>[5]</sup>

基质对分析物起着溶剂的作用,并且把分析物分子彼此分离开,从而减少了分子间的很强的相互作用力,使分析物簇群形成的可能性减至最小;当激光脉冲照射时,由于基质浓度远高于分析物浓度,确保激光能量大部分被基质吸收而最小限度地直接照射分析物。基质分子吸收的能量转变成固体混合物内基质的电子激发能,瞬间使其由固态转变成气态,形成基质离子。

在中性分析物和激发出的基质离子、质子及金属阳离子之间的碰撞过程中,发生了分析物的离子化,便产生了质子化分子或阳离子化分子。

这过程并不导致高分子发生链断裂。通常只生成分子离子及分子离子的多聚体。离子化后的分子被电场加速进入飞行时间质量分析器而被检测。

### 1.2 飞行时间(Time of flight)质谱仪的工作原理<sup>[6,7]</sup>

飞行时间质谱仪是通过测定具有相同动能的离子在一段无场区里的飞行时间来得到离子的质荷比  $m/z$ 。其基本公式为:

$$m/z = 2eV(t/L)^2$$

其中,  $V$  是加速电压,  $t$  是飞行时间,  $L$  是飞行距离。当加速电压和飞行距离一定时,

$$\text{令 } K = 2eVL^{-2}$$

$$\text{则 } m/z = Kt^2$$

也就是质荷比与时间的平方成正比,只要测定了飞行时间,就可换算成质荷比。在检测时,质荷比小的离子先到达检测器,质荷比大的离子后到达。在通常情况下,离子的飞行时间为微秒数量级。

从 TOF 的检测原理可以看出,其要求所有离子尽可能同时开始飞行。因此它是一种脉冲式的质量检测方式。同样, MALDI 产生离子的方式也是脉冲式的。因此,在所有的质量分析器,例如:飞行时间(TOF)质谱、傅里叶变换离子回旋共振(FT-ICR)质谱、磁质谱、四极杆质谱等中,飞行时间质谱是和 MALDI 相连最广泛的一种,合称为基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(Matrix assisted laser desorption ionization/Time of flight, MALDI-TOF)。

### 1.3 现代的 MALDI-TOF 的工作原理<sup>[7,8]</sup>

早期的 MALDI-TOF 尽管能够分析质量数达数万的大分子,但是它只有数百的分辨率,质谱峰较宽,信噪比不理想,质量测量精度不高。

对于 MALDI-TOF,影响分辨率的主要因素是初始离子的动能分散。这已在 Chait 等人的实验中得到证实<sup>[9]</sup>。目前主要有两个措施来解决这个问题:①静电反射器(Electrostatic Reflector),这个概念最早由 Mamyrin 于 1973 年提出<sup>[10]</sup>,其基本原理是当离子源飞向反射器时,高动能的离子会比低动能的离子更深的穿入反射器。离子被反射后,飞抵离子检测器,高动能的离子飞行的路程就长一些。调节反射器条件就可以使得质量相同而初始动能不同的离子更加一致地达到检测器,实现动能的一级聚焦。Mamyrin 于 1994 年又提出了对离子进行高次聚集的设计方案<sup>[11]</sup>。Cotter 用十分简单的圆筒电极作为反射器实现了 Mamyrin 的设想<sup>[12]</sup>。反射器可以使 MALDI-TOF 的分辨率大大提高。②离子延迟引出(Delay Extraction)<sup>[13~16]</sup>,当激光照射靶的瞬间,若靶电极和与其相对的离子引出电极处于相同的电位,即在两电极之间形成无场区,那么被解吸的离子以不同的初始速度在无场区内运动,经过一段延迟时间后,速度高的离子离靶远,速度低的离子离靶近,然后以脉冲方式在瞬间使靶与引出电极处于不同电位,由此产生的电场把离子引出,经聚焦透镜后飞出离子源。离靶近的离子比离靶远的离子得到更大的加速(因而获得更大的动能),适当选择延迟时间及靶与引出电极间电压差,可以有效地补偿离子的初始动能分散,从而显著地提高线性 TOF 质谱仪的分辨率,飞行距离约 1 m 的线性 TOF 质谱仪的分辨

率可达 2000~3000。这一技术即为“延迟引出”(Delay Extraction)技术或称为“脉冲离子引出”(Pulse Ion Extraction, PIE)。延迟引出技术与离子反射器联合使用可使 MALDI-TOF 质谱仪的分辨率超过一万。

## 2 关键因素

对于基质、溶剂、盐(金属离子)和样品制备方法的选择是 MALDI 分析高聚物成败的关键因素。最优化的条件是使样品分子和基质均匀地形成共结晶,在分析合成高分子时,要达到这个目的并不容易。

### 2.1 基质及其作用

MALDI 方法分析大分子,重要的关键之一是选择合适的基质。第一个尝试用基质去促进激光解吸及电离的是 Karas 及 Hillenkamp<sup>[17]</sup>,他们用的第一个基质是菸酸,试验的样品是氨基酸及多肽,紧接着 Hillenkamp 研究小组<sup>[18]</sup>发展了这种探讨并产生了质量超过 10000 Da 的蛋白质分子离子。随后,人们选择了大量化合物<sup>[19]</sup>做为基质去进行试验。结果表明,效果较佳的基质只有几种。

水溶性合成高分子如聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇经常出现于早期的 MALDI 研究中,这是因为分析多肽的基质也可以应用于它们,对于另外一些高分子,可以从高分子和基质的溶解性中找到一些选择基质的思路。一般来说,选择基质时应使基质与高分子的极性比较一致,彼此之间具有兼容性。然而,选择最佳基质仍然是一个尝试的过程。

#### 2.1.1 应用于 UV-MALDI 的基质

应用于紫外激光较有效的常用基质列于表 1,经常有几种基质可供选择,但是应注意到兼容性和背景的因素。例如,葱三酚和银盐的混合物是分析聚苯乙烯的首选,但是这个混合物过几分钟后就会变质。象 IAA 和维生素 A 酸会发生自身的聚合,会影响几千 Da 范围的谱图。HABA 会有一些质量歧视。对于已有基质的一些物化参数知道的也不多。并且多数是从蛋白质和多肽研究中得到的。所以,一般只有基质的质子亲和数据而没有研究合成高分子所需的金属离子亲和数据。然而,一些有关能量方面的考虑还是可以借

鉴的。

### 2.1.2 应用于红外激光(IR-MALDI)的基质

红外激光,例如 Nd-YAG 激光( $3.27 \mu\text{m}$ , 相当于  $3050 \text{ cm}^{-1}$ )激发 C-H 的伸缩振动。因此,很多应用于 UV-MALDI 的基质也可用于 IR-MALDI。应该注意到红外激光的一些不利之处。首先,由于红外激光有较强的穿透能力,一次红外激光照射能够解吸更多的样品,因此,在一个样品点上获得的质谱图较少。要经常更换激光照射点。第二,红外激光的脉冲较长。对于 YAG 的 OPO 激光是  $10\sim 20 \text{ ns}$ ,而通常的  $\text{N}_2$  紫外激光( $337 \text{ nm}$ )的脉冲是  $3\sim 5 \text{ ns}$ 。这导致了 IR-MALDI 的分辨率较差(低于 UV  $7\sim 20$  倍)。由于离子初速度分布造成的峰宽加大可以通过延迟引出技术得到很好的解决。然而,一般来讲,紫外激光器更适于分析合成高分子。但红外激光器仍可用于一些卤代高分子的分析或在紫外激光下有分解和吸收的高分子的分析。

表 1 UV-MALDI 基质的理化性质<sup>[20]</sup>

Matrix	MW	$\alpha_{\text{film}}(\text{cm}^{-1})$ at 337nm	PA(kJ/mol)
2,5-DHB	154	$0.79 \times 10^5$	—
			$841 \pm 866$
			$854 \pm 14$
			$854 \pm 16$
$\alpha$ -CHCA	154	$0.79 \times 10^5$	—
			$841$
			$933 \pm 9$
			$766 \pm 8$
Sinapinic acid	224	$1.10 \times 10^5$	—
			$887$
			$894 \pm 13$
			$874 \pm 8$
Dithranol	226	—	$874 \pm 8$
IAA	187	—	$900 \pm 16$
HABA	242	—	$943$
			$766 \pm 8$

[注]MW 分子量 PA 质子亲和能  $\alpha_{\text{film}}$

### 2.1.3 基质的作用

基质在 MALDI-TOF MS 方法中的作用主要是:①从激光脉冲中吸收能量;②使被测分子分离成单分子状态。第一个作用要求基质对激光光源有很强的吸收,因此到目前为止文献报道的基质化合物均为含苯环的有机化合物;第二个作用要求基质和被测高分子具有很好的相容性,同时不能有分子间的相互作用。

### 2.2 在 高分子分析中的阳离子化

与 MALDI 分析生物分子相比,合成高分子的离子化在多数情况下是金属离子阳离子化而不是质子化。因此,仅仅优化基质是不够的。而应该与金属离子同时考虑。对于相对于极性较大的高分子,在 MALDI 分析中一般是钾离子化或钠离子化<sup>[21]</sup>。甚至没有刻意加入钠、钾盐。这些阳离子以杂质的形式存在于玻璃容器、溶剂或反应物中,有着较高金属阳离子亲和常数的高分子不需要很高的金属离子浓度。许多具有杂原子的合成高分子,在加钠盐、钾盐后会显示出金属阳离子化,例如聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺等。使用离子延迟引出技术能够使得有更多的时间来阳离子化,显著增加了阳离子化的强度<sup>[22]</sup>。没有杂原子的非极性合成高分子如聚苯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯在加入银盐或铜盐后能够成功的离子化<sup>[23]</sup>。这些金属阳离子与高分子中的双键发生了作用。没有杂原子和双键的合成高分子如聚乙烯和聚丙烯目前仍较难被 MALDI 分析,因为它们的金属阳离子结合能极低<sup>[24]</sup>。

聚苯乙烯的离子化试验过银、锌、铜、钴、铝、钡和铂盐。实验观察到银、铜和钡盐对聚苯乙烯是好的离子化试剂。人们认为阳离子化发生在气相中的离子和分子相互作用,而不是在固态中就已经结合<sup>[25,26]</sup>。银和铜作为离子化试剂的不利之处在于它们的同位素分布使得阳离子化的聚苯乙烯寡聚物准分子离子峰的同位素分布更加复杂。因此,有人建议使用单同位素的阳离子化试剂。如  $^{65}\text{Cu}$  的乙酰丙酮盐<sup>[27]</sup>。

仅有一篇论文研究了阴离子在 MALDI 的作用<sup>[28]</sup>。在文中所有的情况下,阳离子都是钠离子,而聚合物是 PMMA。阴离子是碘、溴和氯。离子化产率按  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  下降,人们认为阴离子会影响气相中阳离子的数量。

### 2.3 样品制备技术

在使用一个特定的样品制备方法时,必须先选择适用于基质、样品和阳离子化盐的溶剂。最理想的情况是使用一种溶剂。这样可以减少样品在靶上结晶时分层的危险。然而,盐类几乎不溶于用于非极性合成高分子的有机溶剂。一般来讲,盐可以先溶于一个中间溶剂如丙醇中,然后再用于基质和样品的溶剂稀释。制备样品时,应

选择适当的溶剂、合适的浓度及配比,才能获得较好的结果。

一个很有前途的样品制备方法是电喷雾沉积<sup>[29]</sup>。比起传统的干点法或薄层法,电喷雾沉积法制得样品的点点之间重复性好,并且信号强度较大,一层式的电喷雾效果更好一些。电喷雾法的优点在于它可以形成小而均匀的结晶体。

对于不溶的高分子样品,如聚氨酯<sup>[30]</sup>和大的多环芳香化合物<sup>[31]</sup>,发展了一种新的制样方法,称为压片法。将样品和基质按一定比例混合后,用球磨机研磨均匀,压成薄片进行 MALDI-TOF 分析。

### 3 质量歧视现象

由 MALDI-TOF 获得的高分子分子量和由 SEC 获得的高分子分子量之间的差别使得几个研究小组去探讨 MALDI MS 中的质量歧视原因。经研究,在 MALDI-TOF MS 中会有两种质量歧视:一方面是样品制备的原因,另一方面是仪器的原因。样品制备方面应选择正确的基质、盐,使用一致的溶剂,优化配比,使用最佳的制样方法来减少质量歧视。

考虑到仪器方面的因素,解吸/离子化、飞行和检测都可能产生歧视。单通道板型检测器的动态范围较小,很容易被低分子量的成份如基质和小分子量的聚合物饱和,特别是当多分散的高分子中有较多的小分子量的聚合物时。对于 PD > 2 的高分子样品来说,它们的分子量分布从几百 Da 到几十万 Da,所以对于多分散的合成高分

子,期望在这么宽的范围内没有质量歧视是不现实的。

在低质量端,因为短的高分子链的离子结合能比较小,又比较易挥发,所以也会发生针对低端高分子链的质量歧视,使得 MALDI-TOF MS 算出的分子量过高<sup>[32]</sup>。另外,激光能量、离子飞行过程中的聚焦情况等等都会产生质量歧视。

总而言之,对于分散度大的高分子, MALDI-TOF MS 不能被认为是一个绝对方法。但对分子量分布较窄的高分子化合物,却是一个很好的方法。

## 4 MALDI-TOF MS 在合成高分子研究中的应用

### 4.1 分子量测定及其分子量分布

用 MALDI-TOF MS 测定合成高分子的分子量,其计算公式<sup>[19]</sup>如下:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i};$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i};$$

$$PD = M_w/M_n$$

其中,  $M_n$  为数均分子量,  $M_w$  为重均分子量, PD 为分布常数。

根据文献报道<sup>[6]</sup>,当分子量的分散度小于 1.2 时,可获得符合 Poisson 分布的质谱图(Fig. 2),所得结果与 GPC 的结果基本一致(表 1)。

表 2 MALDI-TOF 法与 GPC 法所测分子量的比较<sup>[3]</sup>

聚合物	数均分子量 $M_n$	重均分子量 $M_w$	分子量分布 PD	测定方法
PS46000	46,760	47,319	1.01	MALDI-TOF
	42,000	43,500	1.03	GPC
PS70000	73,914	74,518	1.01	MALDI-TOF
	66,000	67500	1.03	GPC
PEG12600	12,426	12,492	1.01	MALDI-TOF
	11,843	12,320	1.04	GPC
PEG23000	22,115	22,190	1.01	MALDI-TOF
	20,240	21,228	1.06	GPC

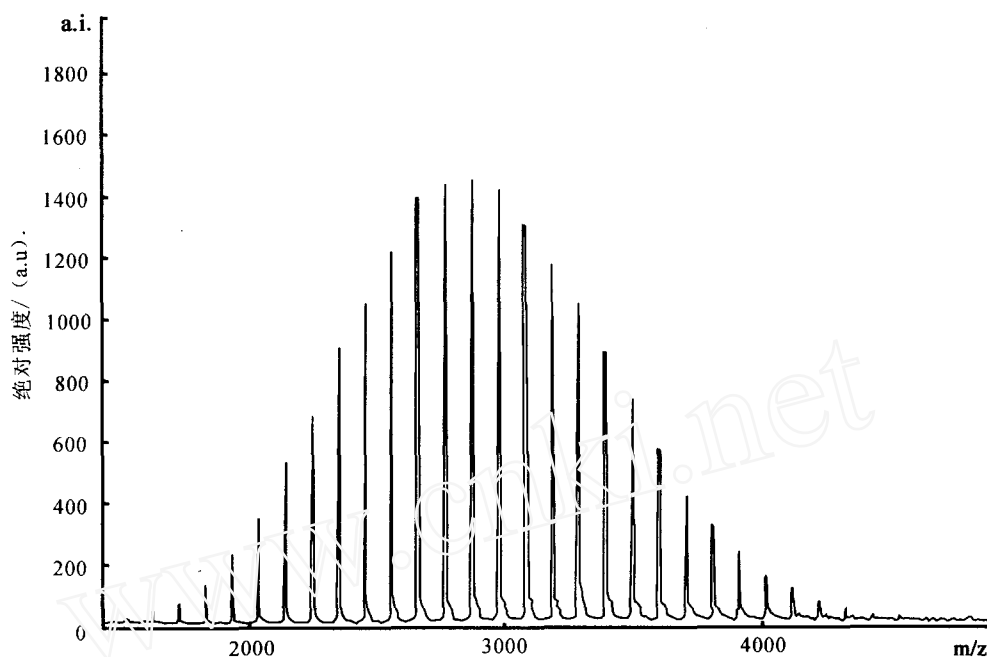
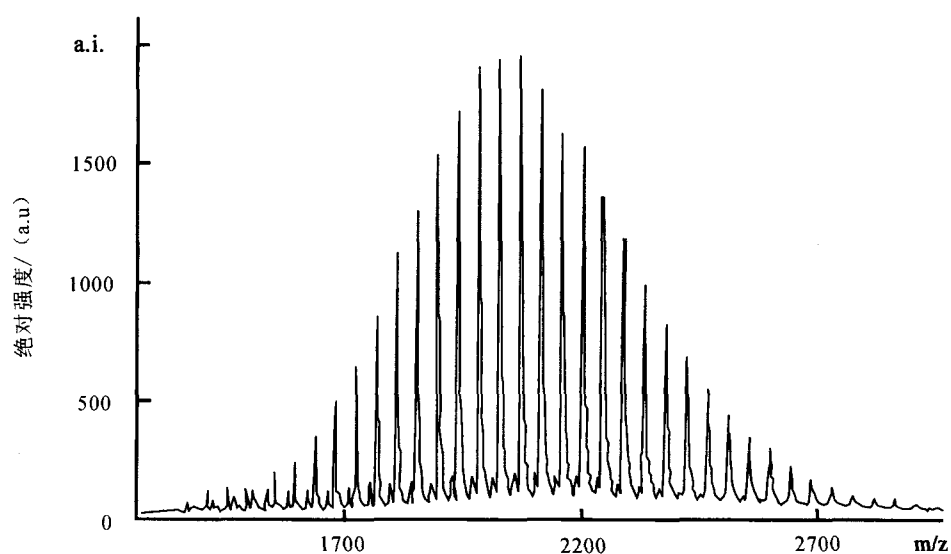


图 2A PS2,800 的 MALDI-TOF 质谱图

图 2B PEG2,000 的 MALDI-TOF 质谱图<sup>[33]</sup>

为了阐明分子量及分子量分布的测定,现举例说明:

例 1 某系列高分子化合物<sup>[35]</sup>,其结构如图 3 所示。

其中 No. 3 在线性模式下, MALDI-TOF 质谱图展示在图 4。

根据图 4,利用上式可以计算出  $M_n = 3406$ ;  $M_w = 4779$ ,  $PD = 1.40$ 。其实,仪器上已设计好程序,应用软件可直接计算  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $PD$ ,不需要手工计算。

利用这方法,获得的这系列高分子化合物的分子量分布列于表 3。

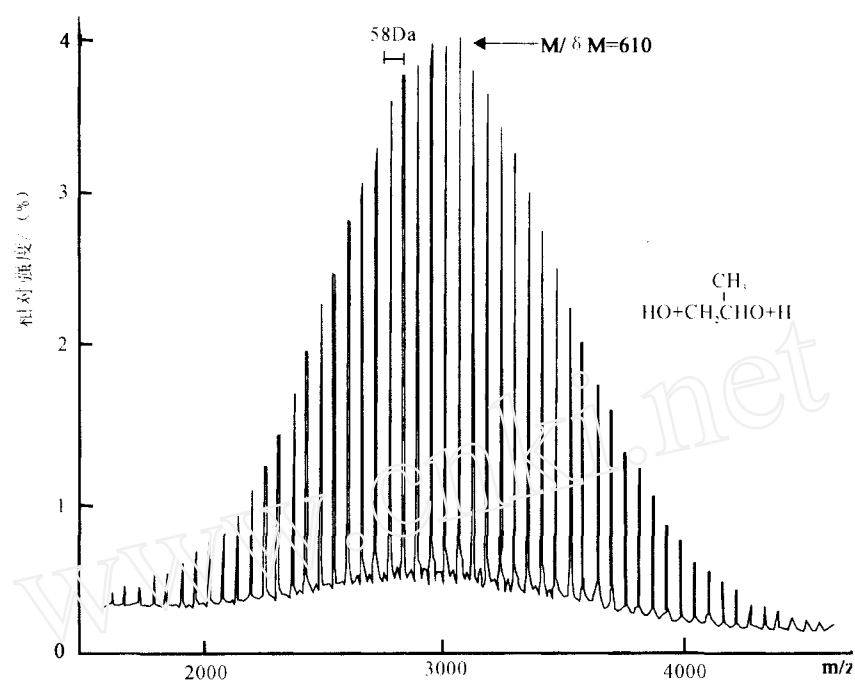
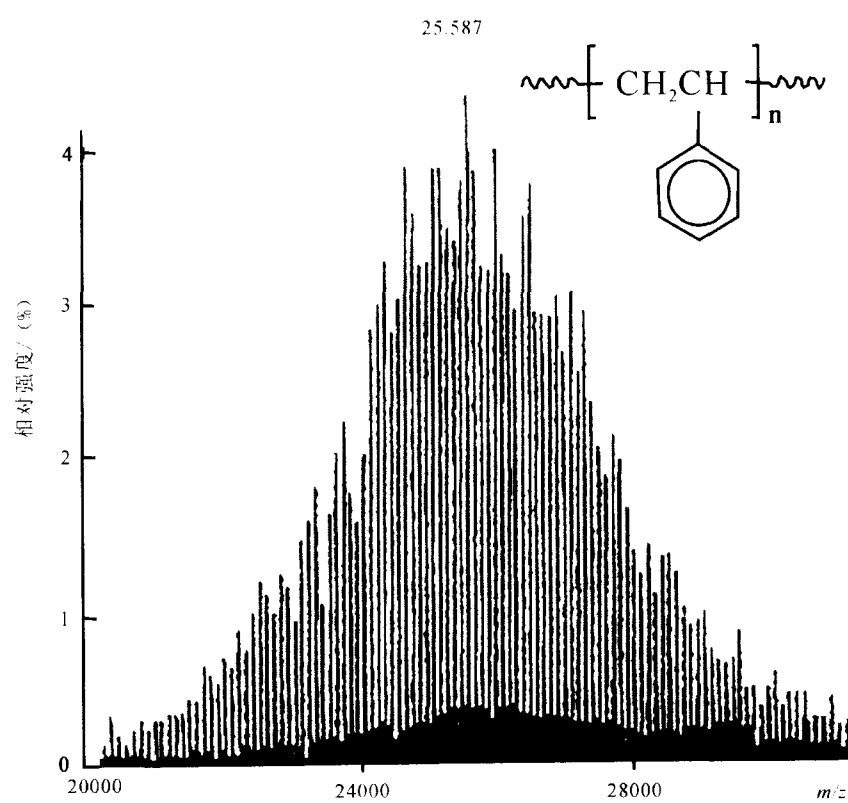
图 2C PPG3-100 的 MALDI-TOF 质谱图<sup>[34]</sup>图 2D PS29k 的 MALDI-TOF 质谱图<sup>[6]</sup>





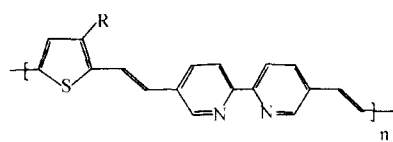
表 3 高分子化合物的分子量

No	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PD
1	1452	1963	1.35
2	3352	4336	1.29
3	3106	4779	1.40
4	2317	2358	1.10
5	3864	3633	1.21
6	2998	3633	1.21

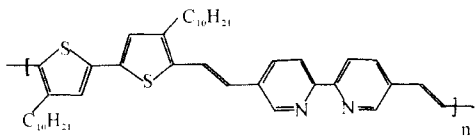
#### 4.2 末端基分析

在装备有静电反射器和延迟引出 (Delay Extraction) 技术的 MALDI-TOF 仪器上, 分辨率可达到 10,000~20,000 (FWHM)。在这种条件下获得的质谱图, 从任一个单分子链的质量数, 结合聚合反应时的有关信息, 可以推断高分子链的末端基结构<sup>[36]</sup>, 现举两例说明:

例 2 含有联吡啶的共轭高分子<sup>[37]</sup>, 它们的结构为下式所示:



(1) R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, (2) R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (3) R=C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>



对于 No. 3 高分子, 在反射模式下, 得到的 MALDI-TOF 质谱图展示在图 5。

选取其  $m/z = 2142.1$  Da 的单同位素峰来计算端基的分子量。它的重复单元的质量是 428.2, 那么,  $2142.1/428.2 = 5$ , 即  $428.2 \times 5 = 2141$ 。这个峰的质荷比等于五个重复单元加上一个离子化时带上的氢原子的分子量。因此可以推测这个系列的高分子为环状高分子, 没有端基。

图 6 是高分子 No. 3,  $n = 5$  时, 环状寡聚物的实验 (左) 和理论计算值 (右) 的同位素分布。A 为  $(C_{28}H_{32}N_2S)_5 + H^+$ ; B 为  $(C_{28}H_{32}N_2S)_5 + Ag^+$ 。由图 6 可见, 两者符合得很好。这证明了推断的结构是环状高分子。

例 3 D. Braun 等<sup>[38]</sup>报道了 4 种类型三噻

聚胺质谱的研究, 推断出末端基结构, 有的还阐明了反应机理。现列出其中一种, 可以推断出含有五种不同的末端基, 其末端基分析结果如图 7 所示。

用 MALDI-TOF MS 分析合成高分子的末端基结构信息的测定方法具有其它任何方法所不能替代的优势。末端基结构信息及其它结构信息为聚合反应机理的阐述, 聚合反应的控制以及产品性能的优化提供了科学的依据, 在分子研究中有重要的意义。

#### 4.3 高分子混合物分析

用 MALDI 分析不同种类的高分子混合物的文章很少, 也许是因为离子化效率的显著不同和其他一些歧视因素。例如: 两种窄分布的标准品 PS10200 和 PMMA9200 分别溶解在 THF 中, 以几种体积比混合<sup>[20]</sup>。接着以 IAA 为基质加甲酸钠或以蒽三酚为基质加三氟乙酸银。在第一套实验方案中, PS 和 PMMA 的体积比从 0:1 增加到 199:1, 基质是 IAA/Na, 也就是对 PMMA 是最优条件。试验结果十分令人惊奇, 甚至 PMMA 是以 0.5% 的不纯物存在于 PS 中, 质谱仍然是 PMMA 的  $[M+Na]^+$  峰为主要峰。在第二套实验中, PS 和 PMMA 的体积比从 1:0 到 1:9, 基质是蒽三酚/Ag, 也就是 PS 的最优化条件。在所有混合物实验中, PMMA 是主要离子, 而 PS 仅以相对于 PMMA 为 10% 的峰出现, 质谱图上主要是 PMMA 的峰。当然。这种有利于 PMMA 的歧视效应也许可以用来检测 PS 中痕量的 PMMA, 但是从这些结果中也可看出, 用 MALDI 分析高分子混合物还要走很远一段路程。

#### 4.4 嵌段型高分子分析

嵌段共聚物之中嵌段和组成分布对于聚合物的最终性能有重要的影响。MALDI-TOF MS 也可以成功地应用于嵌段型高分子的研究。Danis 等人用 MALDI 分析了  $\alpha$ -甲基苯乙烯和乙烯基吡啶的嵌段共聚物<sup>[39]</sup>。Wilezek-Vera 等<sup>[40]</sup>用 MALDI-TOF MS 与 <sup>1</sup>H-NMR 相结合, 对苯乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯嵌段共聚物进行研究, 测定了该共聚物的组成分布和嵌段长度。我们研究组研究了聚乙二醇和聚苯乙烯的嵌段共聚物<sup>[33]</sup>和另外一些嵌段共聚物, 我们认为, 用 MALDI-TOF

MS 研究嵌段共聚物难度较大,有待进一步探讨。

从表中可以看出,对于这类窄分布的高分子化合物,MALDI/TOF 所得结果与 GPC 法所得结果比较接近。但是 MALDI/TOF 法更加迅速、方便,具有显著的优越性。

## 5 结论和展望

①对于  $PD < 1.2$  的窄分布高分子 MALDI-TOF MS 是一种很好的工具。可以获得符合 Possion 分布的图谱,测得的  $M_n$ 、 $M_w$ 、 $PD$  值与 GPC 方法基本一致。

分子量不太大时,在延迟引出技术和反射模

式条件下,可对末端基进行分析,为改善功能高分子材料的结构和性能提供宝贵的信息。

②必须选择合适的基质、溶剂、盐和最优化的样品制备方法,才能获得理想的结果。

③对分散度大的高分子,应与 GPC 联用,会得到更佳的结果。

④对于嵌段型合成高分子,可尝试用 MALDI-TOF/PSD-CID 或其它 MS/MS 技术,对其嵌段位置和嵌段长度进行分析。但在这个方面仍要做大量工作,因为在文献上基本没发现过类似的文章。

致谢

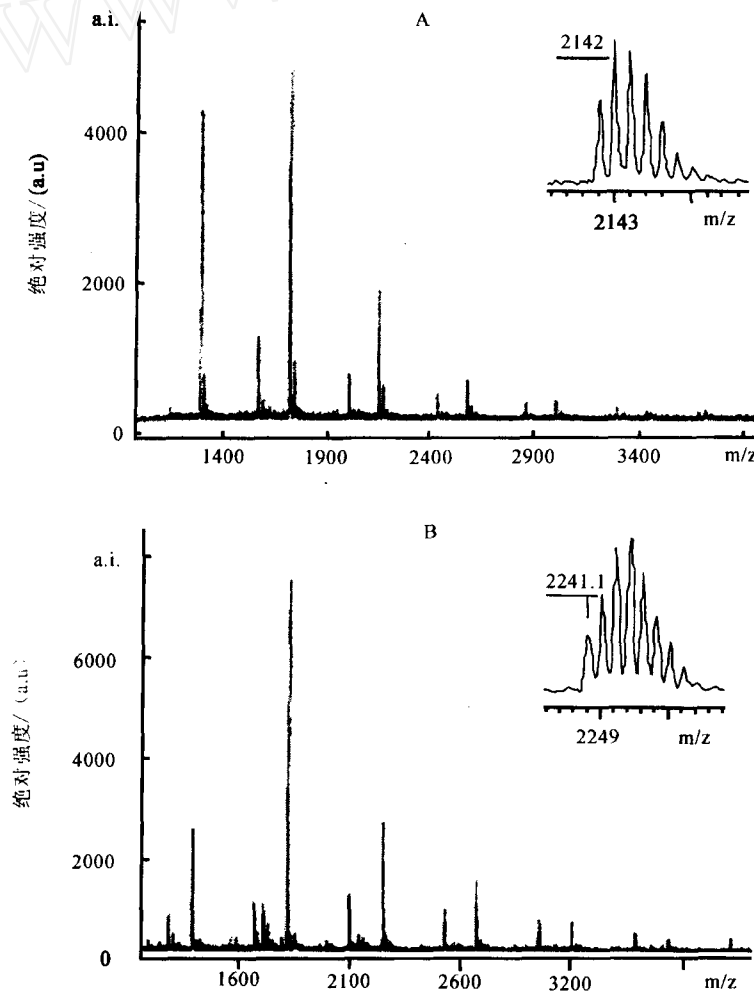


图 5 在反射模式下聚合物 No. 3 的 MALDI-TOF 质谱  
(A) 基质: IAA (B) IAA + AgTFA

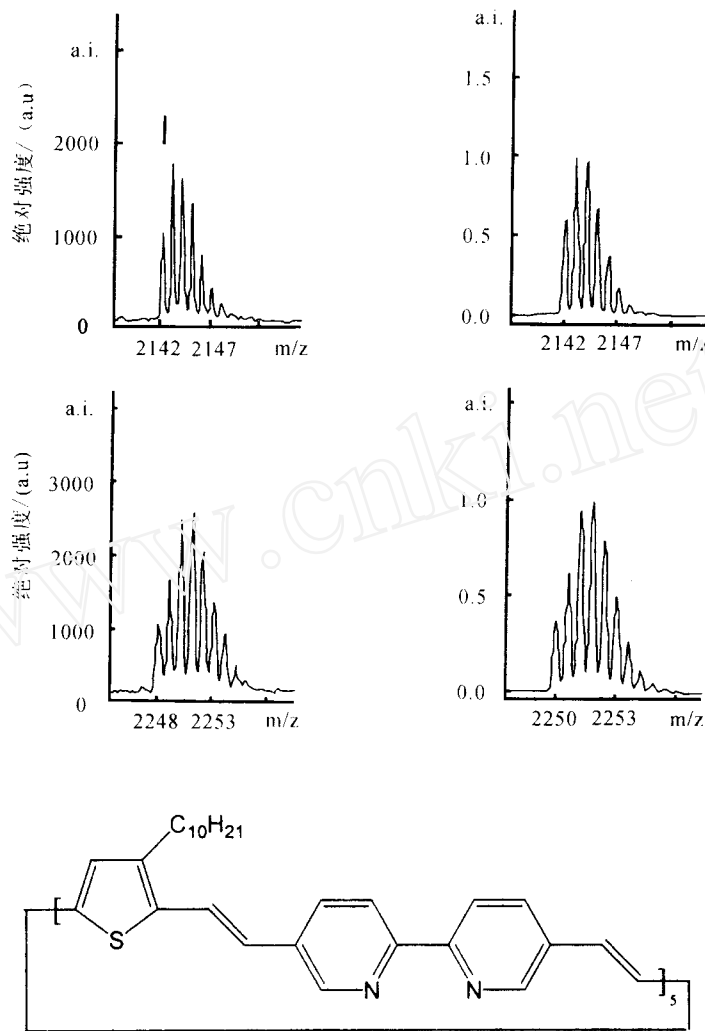


图 6 高分子 No. 3 的  $n=5$  的环状寡聚物的试验(左)和理论(右)同位素分布

A、 $(C_{28}H_{32}N_2S)_5 + H^+$  ; B、 $(C_{28}H_{32}N_2S)_5 + Ag^+$

#### 参考文献:

- [1] Tanaka K, Waki H, Ido Y, et al. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1988, 2:151.
- [2] Danis P O, Karr D E, Mayer F, et al. Org. Mass Spectrom., 1992, 27:843.
- [3] Bahr U, Deppe A, Karas M, et al. Anal. Chem., 1992, 64:2866.
- [4] Schriemer D C, Li L. Anal. Chem., 1996, 68: 2721.
- [5] Fenselau C. Anal. Chem., 1997, 69:661A.
- [6] Wu K J, Odom R W. Anal. Chem., 1998, 70: 456A.
- [7] 何美玉, 王光辉, 熊少祥. 现代仪器, 2001, 1:6.
- [8] 有机质谱专业委员会. 《现代有机质谱技术及应
- 用》, 中国人民公安大学出版社, 1999, 1.
- [9] Beavis R C, Chait B T. Chem Phys. Lett., 1991, 181:479.
- [10] Mamyry B A, Karataev V I, et al. Sov. Phys. JETP, 1973, 37:45.
- [11] Mamyry B A. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1994, 131:1.
- [12] Cornish T J, Cotter R J. Anal. Chem., 1997, 69:4615.
- [13] Colby S M, King T B, Reilly J P. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1994, 8:781.
- [14] Whittal R M, Li L. Anal. Chem., 1995, 67: 1950.
- [15] Brown R S, Lennon J J. Anal. Chem., 1995, 67:

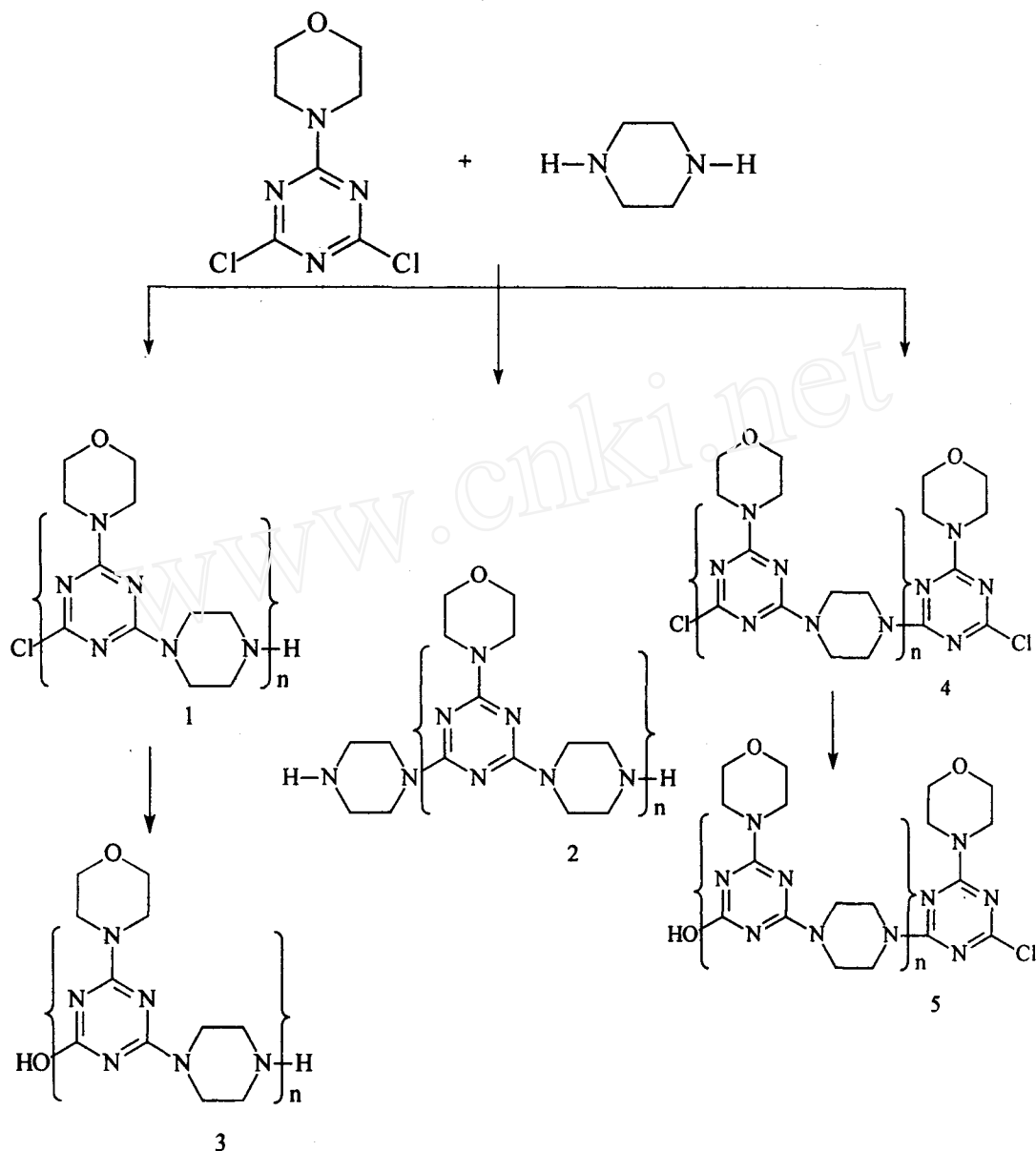


图 7 三嗪聚胺末端基分析结果

- 1998.
- [16] Vestal M L, Juhasz P, Martin S A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1995,9:1044.
- [17] Karas M, Bachmann D, Hillenkamp F. *Anal. Chem.*, 1985,57:2935.
- [18] Karas M, Hillenkamp F. *Anal. Chem.*, 1988, 60:229.
- [19] Hillenkamp F, Michael K, Beavis R C, et al. *Anal. Chem.*, 1991,63:1193A.
- [20] Nielen M W F. *Mass Spectrom. Rev.*, 1996, 18:309.
- [21] Danis P O, Karr D E, Westmoreland D G, et al. *Macromolecules*, 1993,26:6684.
- [22] Mowat I A, Donovan R J, Maier R R J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1997,11:89.
- [23] Mowat I A, Donovan R J. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1995,9:82.
- [24] Reinhold M, Meier R J, Koster C G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*; 1998,12:1962.
- [25] Hoberg A M, Haddleton D M, Derrick P J, Scrivens J H. *Eur. Mass Spectrom.*, 1997, 3: 471.

- [26] Rashidzadeh H, Guo B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1998, 9:724.
- [27] Burgers P C, Terlouw J K. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1998, 12:801.
- [28] Hoberg A M, Haddleton D M, Derrick P J. *Proc 46th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Orlando, FL, 1998*;1075.
- [29] Axelsson J, Hoberg A M, Waterson C, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1997, 11:209.
- [30] Skelton R, Dubois F, Zenobi R. *Anal. Chem.*, 2000, 72:1707.
- [31] Przybilla L, Brand J D, Yoshimura K, et al. *Anal. Chem.*, 2000, 72:4591.
- [32] Barry J E, Carton W J, Pesci K M, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1997, 11:437.
- [33] 何江涛, 何美玉, 李子臣, 等. *Chemical Journal on Internet*. 2001, 3:48.
- [34] Willians J B, Gusev A I, Hercules D M. *Macromolecules*, 1996, 29:8144.
- [35] He My, He JT, Mi Q D, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2000, 14:1806.
- [36] Nielen M W F, Malucha S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1997, 11:1194.
- [37] He JT, He MY, Pei J, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2001, 15:1239.
- [38] Dietrich B, Reza G, Harald P. *Polymer*, 1996, 37:777.
- [39] Danis P O, Waadeil K, Yu Y, et al. *Proc 46th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics, Palm Springs, CA, 1997*:420.
- [40] Wilczek-Vera G, Danis P O, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1996, 29:4036.

## Review of Analysis of Synthetic Polymers by MALDI—TOF MS

HE Mei-yu, HE Jiang-tao

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China*)

**Abstract:** This paper briefly introduces the development, basic principles, main advantages and disadvantages, and difficult in analysis of synthetic polymers by matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. And also discuss the effect of matrix, solvent, cationization salt, and sample preparation technique, critical factors on the experiment results and the cause of mass discrimination. This paper also elucidates the application and future of MALDI—TOF MS in analysis of synthetic polymers such as homopolymers, blends and copolymers.

**Keywords:** matrix assisted laser desorption/ionization; synthetic polymers

=====

(上接第 37 页)

- [3] IDO-14663(1965). (10):1343~1348.
- [4] Kenji Notsu, Hisao Mabusiu, Minoru Ozima. Determination of Nd and Sm in Standard Rocks by "Double Spike" Isotope Dilution Method of the Mass Spectrometry (日文). *分析化学*, 1972, 21
- [5] 张春华, 许怀忠, 黄德杨, 等. 天然钐和浓缩钐同位素丰度比质谱测定. *核动力工程*, 1986, 7(3):84~86.

(下转第 64 页)