

MALDI-TOF-MS 法测定聚丙烯酸钠的分子量

薛艳 李长乐 彭朴

熊少祥 辛斌 王光辉

(中石化石油化工科学研究院 北京 100083) (中国科学院化学研究所 北京 100080)

水溶性聚合物是一类重要的功能高分子,在造纸、医药、轻工、建筑和石油开采中应用广泛,是一种重要的功能高分子助剂,但其分子量和分子量分布的测定比较困难。虽然用凝胶色谱法可以测定,但分子量必须用价格昂贵的标样标定。质谱法可以直接测定样品的分子量,不必使用标准物质。80 年代末发展起来的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)扩展了质谱法的适用范围,通过选择适当的基质和溶剂,能够使带有极性官能团的聚合物顺利解吸,非极性样品也能通过添加离子化试剂的方法促进解吸,使得分子量测定范围提高了几十倍,扩展到数万,聚丙烯酸钠单元中含有多个带负电的羧酸基,离子化方法是测定聚丙烯酸钠的关键,迄今为止,只有个别实验室用 MALDI-TOF-MS 法测定了聚丙烯酸钠。

1 实验

将分析纯的基质芥子酸(SA)溶于丙酮配成基质饱和溶液;将被测样品用丙酮稀释成 1%的丙酮溶液。然后分别取 2 μ L 的基质溶液和样品溶液充分混匀,在干净的不锈钢样品靶上滴加 1 μ L 上述混合液滴,待溶剂自然挥发完全后即得待测样品。

使用 Bruker 公司的 BIFLEXTMIII 型 MALDI-TOF 质谱仪, N₂ 激光器波长 $\lambda=337\text{nm}$,能量衰减: 20-30%;采用延迟引出和线性工作方式,负离子检测;质谱图为 100~200 次扫描信号的累加结果。

2 结果与讨论

把聚丙烯酸钠样品直接加入基质后测试,谱图谱峰严重重叠,无法分辨聚合度不同的 PAANa 的谱峰。聚丙烯酸钠在丙酮中可能以部分电离的状态存在,即使是聚合度 n 完全相同的聚丙烯酸钠分子,由于失去的钠离子个数不同,也会成为分子量不同的聚丙烯酸钠阴离子(被测聚合物中阴离子基团的个数等于解离钠离子的个数),如果考虑到实验所用试剂中还可能存在钾等碱金属离子,被测样品的分子离子峰的数目可能更多。

本文为了解决聚丙烯酸钠的谱图混淆问题,采用强酸性离子交换柱置换聚丙烯酸钠中的钠离子,把聚丙烯酸钠转变成聚丙烯酸后再进行测试。这时即使不加任何基质添加剂也能清楚地观测到不同聚合度的聚丙烯酸的分子离子峰(见下图)。根据所测分

子离子峰的质量数,得到了该样品的分子量和分子量分布: $M_w=2857$, $M_n=3300$, $PD=1.16$ 。按聚丙烯酸钠和聚丙烯酸单元的质量数之比(94/72),即可得到聚丙烯酸钠的 M_w 为 3730,与用粘度法测得的粘均分子量 3200 接近。MALDI-TOF MS 谱的低分子量(1000 以下)谱区由于基质谱峰的干扰,必须切除,因此有可能导致所测分子量偏大。

因为负离子 MALDI-TOF MS 谱图中所示的是 $[M-H]^-$ 分子离子峰。扩展图中的同系列谱峰质量数间隔为 72,与聚丙烯酸单元 $(-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]-)$ 质量数对应。由图还可以确定所测聚丙烯酸钠的端基结构,图中各谱峰可以按质量数分成 3 个系列, $64+72n(\times)$, $80+72n(\circ)$, 和 $36+72n(\blacktriangle)$, 对应的可能端基结构分别为 $\text{H}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n-\text{OH}$ 。

由此可知,利用负离子 MALDI-TOF MS 法,以芥子酸为基质,将聚丙烯酸钠过离子交换树脂柱后再进行测试,可以得到样品的分子量、分子量分布、聚合物单元质量数、端基等信息。此法与凝胶渗透色谱相比具有操作简便、快捷等优点,是一种测定水溶性聚电解质分子量的好方法。

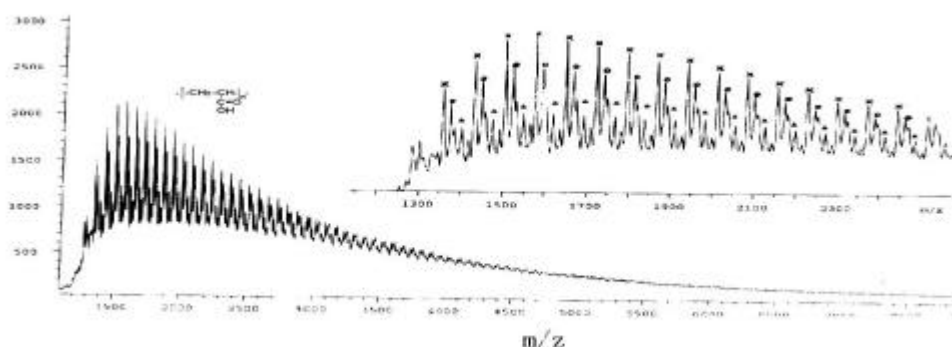


图 1. 聚丙烯酸的负离子 MALDI-TOF 质谱图

Determination of Molecular Weight of Sodium Poly(acrylic acid) by MALDI/TOF Mass Spectrometry

Xue Yan, Li Changle, Peng Pu

Xiong Shaoxiang, Xin Bin, Wang Guanghui

(Research Institute of Petroleum Processing, INOPEC, Beijing 100083, China)

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract

The sodium salt of poly(acrylic acid) has to be converted to poly(acrylic acid) with ion-exchange resin to get clear MALDI/TOF mass spectrum. The average molecular weight, polydispersity and end-group can be determined based on the spectrum.