

烷基酚聚氧乙烯醚的 MALDI-TOF-MS 研究

熊少武 陈其国 熊少祥 辛斌

(北京质谱中心 中国科学院化学研究所 北京 100080)

烷基酚聚氧乙烯醚是一类使用极为广泛的非离子型表面活性剂，其分子结构为含重复单元数目不同的系列化合物组成的合成高分子化合物，质谱方法能准确地对其进行分子端基、重复单元、分子量分布等结构表征。

基质辅助激光解吸电离飞行时间(MALDI-TOF)质谱是对烷基酚聚氧乙烯醚化合物较为理想的分析方法。其分子离子峰强、分析范围宽、灵敏度高、分辨率好的特点，可以给出数均分子量、重均分子量、分子量分布等数据。本文具体研究了基质、离子化试剂、酸碱性等多种因素对测定结果的影响，实际分析了 7 种烷基酚聚氧乙烯醚化合物样品。

1 实验部分

所用仪器为 BIFLEX III 型 MALDI-TOF 质谱仪 (Bruker Daltonics, Inc.)，氮激光器，激光波长 337nm，采用延时引出 (Delayed extraction) 和反射 (Reflection) 的工作方式，加速电压 19.5 kV，反射电压 20 kV，延时引出电压 14.5~16.5 kV，延时时间为 50~200 ns，正离子检测。

所用烷基酚聚氧乙烯醚样品具有 $R-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_n-H$ 的基本结构，随 R 和 n 的不同，组成不同端基和分子量分布的表面活性剂 (见表 1)。

将适量的基质、离子化试剂、样品溶液混合后，取约 1 微升溶液，滴加在样品靶上，待溶剂挥发、样品结晶后，送入质谱仪，累加 10—50 次单次扫描。

2 结果与讨论

与蛋白质等生物大分子不同，合成高分子化合物一般难以通过加质子使其离子化，往往需要添加碱金属盐或银、铜等过渡金属盐类形成离子络合物，达到离子化的目的。对极性高分子化合物来说，碱金属盐类是比较有效的离子化试剂。所以，选用合适的基质、离子化试剂和样品制备方法，才可以得到较佳的质谱分析结果。因此，实验中用壬基酚聚氧乙烯醚 NP40，系统地研究了不同辅助基质、碱金属离子、pH 及激光强度对质谱分析的影响，比较了所测分子量分布与理论值偏差的大小。

实验表明：烷基酚聚氧乙烯醚化合物在不同的基质和离子化试剂条件下，都可以得到近似于正态分布的系列分子离子峰，反映出该类合成高分子化合物的组成特征。未特意添加碱金属离子化试剂所得的质谱图上，样品均以 $M+Na$ 和 $M+K$ 离子峰同时出现，说明该类化合物对碱金属离子特有的亲和性，使其与环境中无处不在的少量钠、

钾离子作用, 实现离子化。制备样品时特意加入某种具体的碱金属盐作为离子化试剂, 可以增强该种碱金属加合离子峰的强度, 抑制其它加合离子峰的生成和出现, 使质谱图变得简单。加入不同浓度锂、钠、钾盐的实验结果表明: 钠、钾离子对 NP40 具有相近的亲合性, 锂离子的亲合性则较小, 需要使用很高的浓度才能抑制钠钾加合离子峰的出现。

不同基质和激光强度影响的实验结果表明: α -氰基肉桂酸 (CHCA) 是比较理想的辅助基质, 其离子化效率高、所需激光强度小、特别是所测得的样品分子量分布与理论预测值吻合程度高。而使用二羟基苯甲酸 (DHB) 或芥子酸 (SA) 时, 所需激光强度大, 分子量分布测定值偏小, 不能客观地反映样品的全部信息。溶液 pH 值对分析结果的影响不大, 在酸性范围内, 样品仍以相应的离子化试剂离子加合峰出现; 在碱性范围内, 加入碱所带离子的加合峰明显增强, 说明碱溶液不仅调节了溶液的 pH 值, 也起到了离子化试剂的作用。

表 1 列出了 7 种烷基酚聚氧乙烯醚表面活性剂的具体组成, 以及选用 CHCA 为基质, NaCl 为离子化试剂时, 所得的 MALDI-TOF 质谱分析结果。实验测定值与理论计算值基本吻合, 说明 MALDI-TOF 质谱对该类合成高分子化合物的表征是一种比较理想的方法。

表 1 烷基酚聚氧乙烯醚化合物的组成和 MALDI-TOF 质谱分析结果

样品	R	n	分子量	数均分子量 (M _n)	重均分子量 (M _w)	分子量分布 (M _w /M _n)
TX45	C ₈ H ₁₇	4	405	455.58	474.35	1.04
TX100	C ₈ H ₁₇	9~10	646	642.30	642.30	1.00
TX165	C ₈ H ₁₇	16	933	935.27	965.43	1.03
TX405	C ₈ H ₁₇	40	1989	1905.44	1954.44	1.03
NP40	C ₉ H ₁₉	40	2003	2011.48	2054.66	1.02
NP50	C ₉ H ₁₉	50	2443	2359.17	2390.39	1.01
NP70	C ₉ H ₁₉	70	3323	3191.69	3229.30	1.01

Study on the Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry of Alkylphenol Ethoxylate Compounds

Xiong Shaowu, Chen Qiguo, Xiong Shaoxiang, Xin Bin

(Beijing Mass Spectrometry Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)