

基于高分辨质谱的OLED有机硼酸类材料杂质分析与表征

Application of High-Resolution Mass Spectrometry in Impurity Profiling of Organic Boronic Acid Materials for OLEDs

李广宁，孙小杰，杨总，刘冰洁

Li Guangning, Sun Xiaojie, Yangzong, Liu Bingjie

Key words: Organoboronic acids, OLED, Impurity Profiling, X500R

引言

有机发光二极管（OLED）显示技术基于有机材料的电致发光机制，实现自发光像素的高对比度与色彩调控。其核心结构包括阳极、有机功能层（空穴/电子传输层及发光层）和阴极，通过电场激发分子跃迁发射光子。随着显示领域的迅猛演进，MicroLED等新兴技术虽展现亮度与能效潜力，但OLED凭借柔性、广视角及快速响应特性，在消费电子与可穿戴设备中仍主导市场。

主流主动矩阵OLED（Active Matrix Organic Light Emitting Diode，简称AMOLED）采用薄膜晶体管阵列驱动，提升动态范围与分辨率。有机功能材料须满足严苛电学、光学及热稳定性要求，单一化合物难以全面适配，故工业实践常混合多种单体（如发射体、传输材料与宿主）并掺入添加剂，优化能级匹配与器件寿命。此类复合体系中，有机硼酸类化合物作为Suzuki-Miyaura偶联关键中间体，广泛构建共轭结构；然其合成易引入痕量杂质（如金属离子、氧化副产物及硼化衍生物），这些杂质可诱导能级偏移、荧光淬灭及退化机制，致外部量子效率（EQE）锐减、操作寿命（LT50）缩短，严重制约OLED性能与商业化。

传统有机硼酸类杂质表征依赖气相色谱-质谱联用（GC-MS），但其电子轰击（EI）硬电离模式对硼酸类不稳定Lewis酸结构难产完整分子离子峰（ M^+ ），从而导致结构确证的准确性受限。为此，我们引入液相色谱-质谱联用（LC-MS）技术，借助电喷雾离子化（ESI）软电离实现高效分离与 m/z 确证，高分辨率质谱的精确分子式推断，以及SCIEX线上数据库及SCIEX OS软件质谱解析相关功能进行定性鉴定，可显著提升痕量杂质鉴定效率，缩短AMOLED材料组分解析周期，确保纯度控制的可靠性和产业优化

本实验具有特点如下：

1. 使用ESI源进行液晶单体分析，通过优化流动相，使其在较“柔和”的条件下电离，可有效提高分析所需的灵敏度并获得化合物的准分子离子特征信息。
2. 有机硼酸类物质由于含有硼元素，因此具有特殊的同位素分布，飞行时间质谱（TOF-MS）相较其他类型质量分析器，能够更好表征具有特殊同位素分布的化合物，特别是在要求高通量、快速扫描的杂质分析中。利用SCIEX OS软件对特殊元素的同位素分布进行快速筛选，可快速准确发现含有该类元素的化合物。
3. SCIEX OS软件的高效的Formula Pane功能可快速帮助分析高精度质谱采集的化合物二级质谱信息，并对疑似结构进行佐证，提高化合物表征的准确性。



SCIEX X500R 系统

1. 实验方法

1.1. 样品处理

取适量样品甲醇稀释后上机分析。

1.2. 液相色谱条件

色谱柱：C18色谱柱 (2.1×100 mm, $1.7 \mu\text{m}$)

流速： 0.4 mL/min

柱温： 40°C

A相：水（含 2 mM 甲酸铵及 0.01% 甲酸，正模式）/水（负模式）

B相：甲醇

Time [min]	Flow [mL/min]	B.Conc [%]
0.0	0.3	10
1	0.3	10
5	0.3	20
13	0.3	90
17.5	0.3	90
17.6	0.3	10
20	0.3	10

1.3. 质谱条件

扫描模式：分别采用正负两种模式对待测样品进行扫描

离子源：ESI

源温： 450°C

质谱参数：

Parameter	TOF MS (Survey)	CID MS/MS
Start Mass	100	50
Stop Mass	1000	1000
Accumulation time (sec)	0.15	0.08
Maximum IDA Candidates	10	
CE (volts)	10	35 ± 15

2. 数据分析与结果讨论

2.1. 有机硼酸类化合物的主成分及杂质概览

SCIEX X500R QTOF采集数据后，通过OS软件进行数据浏览对比，叠加样品和溶剂空白的总离子流（TIC）图。同时对比两个TIC可以看到：有机硼酸类化合物的主成分4-丙基苯硼酸在电喷雾模式下可以很好的离子化，并且能看到部分明显的杂质峰。

通过对主成分4-丙基苯硼酸的分析发现，液质联用技术采集的数据质量偏差仅为 0.4 ppm ，且其实测同位素丰度比约为 $24:100:10$ ，与4-丙基苯硼酸（分子式： $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BO}_2$ ）的理论同位素分布高度吻合。

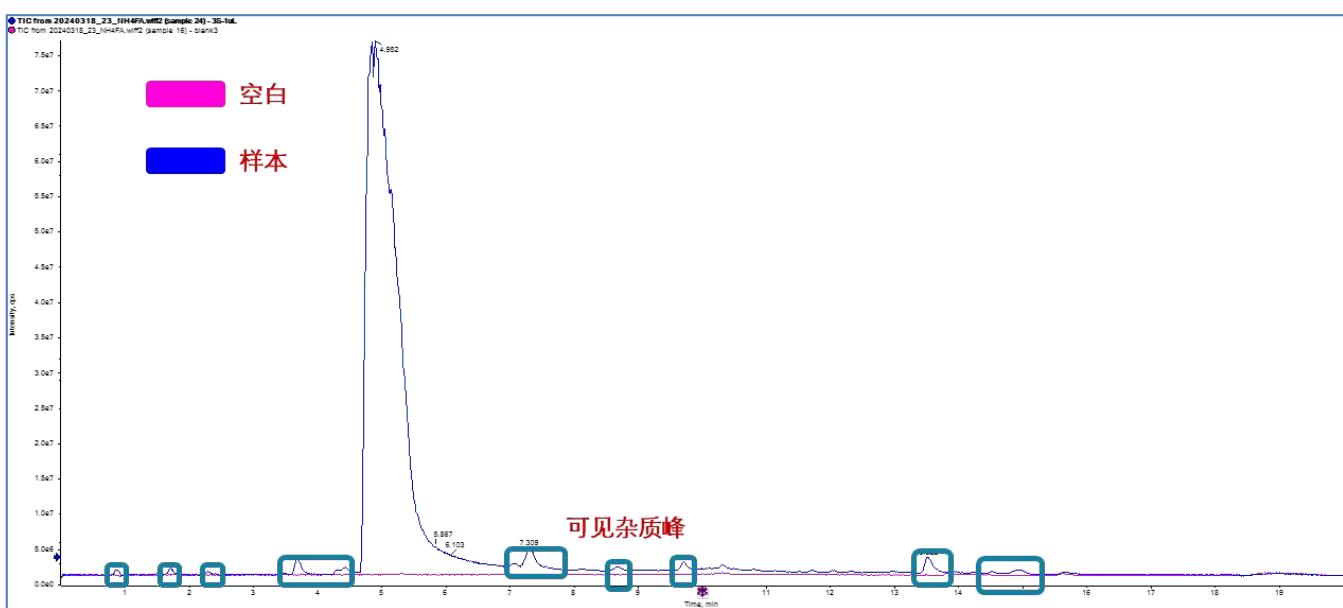


图1. 负模式下有机硼酸类主成分及其杂质的总离子流色谱图

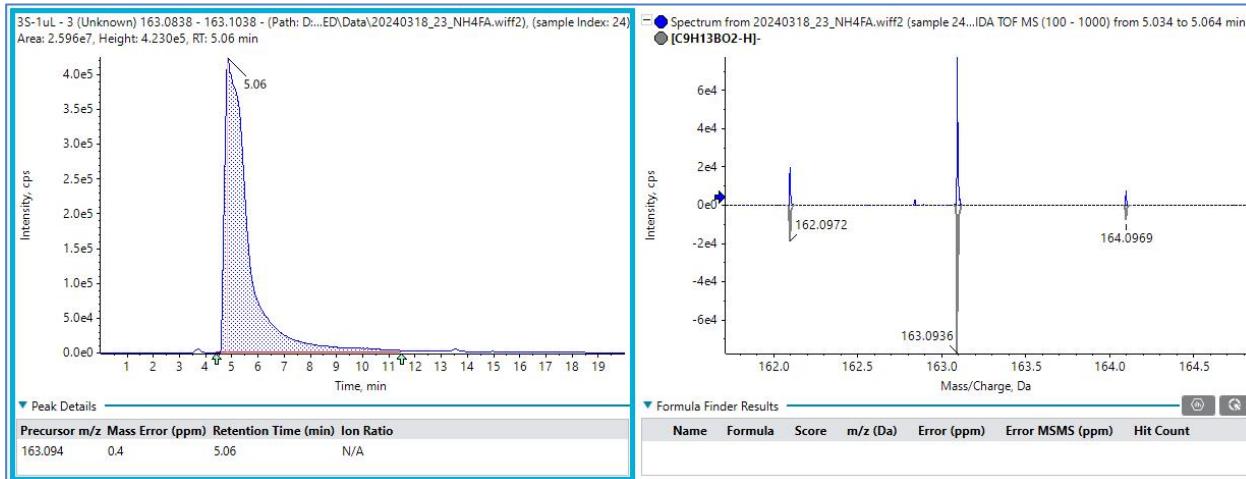


图2. 有机硼酸类主成分的色谱图及其一级质谱图

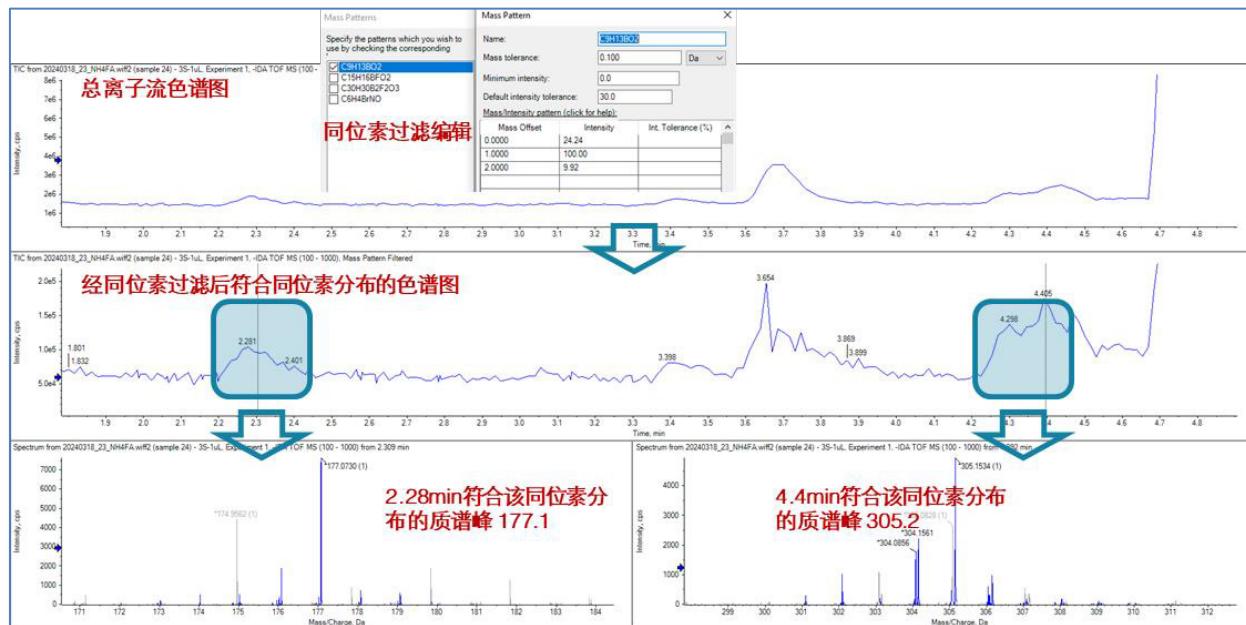


图3. 通过SCIEX OS同位素过滤功能快速发现相关杂质

2.2. 有机硼酸类杂质的快速发现及结构认证

由于B元素在自然界中具有独特的同位素分布特征，可借助SCIEX OS软件中的同位素分布筛选功能，快速筛选含有该类元素的化合物。具体操作中，可以主峰 $C_9H_{13}BO_2$ 作为同位素过滤条件，查找同位素分布模式相近的类似杂质。同样的方法也适用于筛选含有一个或多个B元素或卤族元素的相关化合物杂质。

化合物的精细结构鉴定依赖于高分辨率二级质谱 (MS/MS) 提供的碎片信息。借助SCIEX高分辨质谱扫描速度快的优势，可充分采集痕量化合物的二级碎片谱图。进一步利用SCIEX OS软件中的Formula Pane功能，可辅助用户自动匹配潜在结构对应的质谱峰（图3），从而显著提升鉴定结果的准确性和可靠性。该综合分析流程不仅提高了未知化合物的鉴定效率，也进一步确保了数据的科学性与精确度。

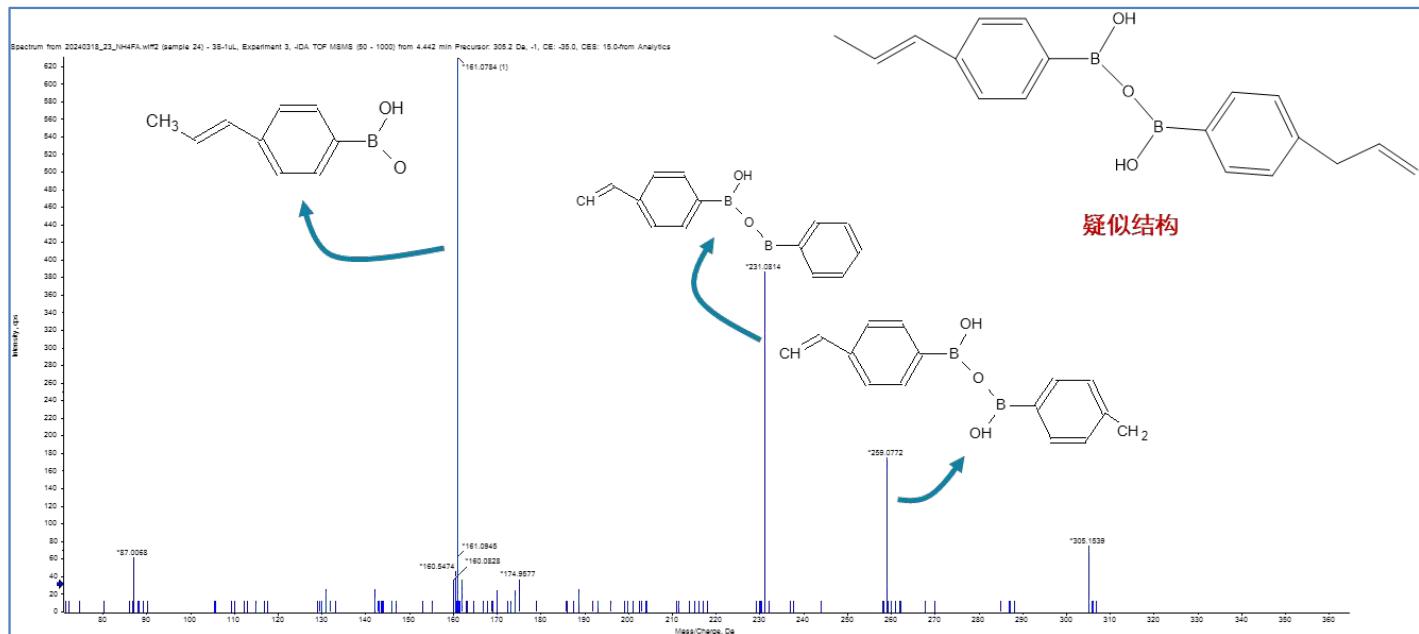


图4. 有机硼酸杂质的疑似结构推测

使用X500R高分辨质谱结合元素过滤功能鉴定有机硼酸类样品杂质，共鉴定到20种含B元素的单体化合物，化合物分子量在100~500Da之间，所有化合物质量偏差均<2ppm，化合物详细信息见表1。

化合物	分子式	加合方式	保留时间 (min)	质荷比	质量偏差 (ppm)	化合物	分子式	加合方式	保留时间 (min)	质荷比	质量偏差 (ppm)
杂质1	C ₉ H ₁₃ BO ₃	[M-H] ⁻	1.71	179.0887	0.5	杂质11	C ₁₆ H ₁₄ B ₂ O ₃	[M-H] ⁻	9.7	275.1062	1.1
杂质2	C ₉ H ₁₁ BO ₃	[M-H] ⁻	2.29	177.073	0.1	杂质12	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	[M-H] ⁻	11.16	269.1547	1.1
杂质3	C ₁₆ H ₂₀ B ₂ O ₃	[M-H] ⁻	3.67	281.1532	1	杂质13	C ₁₈ H ₂₃ BO ₂	[M-H] ⁻	12.04	281.1722	0.9
杂质4	C ₁₀ H ₁₅ BO ₃	[M-H] ⁻	3.43	193.1043	0.2	杂质14	C ₁₈ H ₂₂ O	[M-H] ⁻	12.26	253.1598	0.1
杂质5	C ₉ H ₁₂ O ₂	[M-H] ⁻	3.43	151.0765	1.2	杂质15	C ₂₈ H ₃₃ BO ₄	[M-H] ⁻	12.37	443.2404	0.5
杂质6	C ₁₈ H ₂₀ B ₂ O ₃	[M-H] ⁻	4.4	305.1532	0.1	杂质16	C ₂₄ H ₃₅ BO ₃	[M-H] ⁻	12.96	381.2611	0.6
杂质7	C ₁₉ H ₂₆ B ₂ O ₃	[M-H] ⁻	7.1	323.2002	0.5	杂质17	C ₂₅ H ₃₇ BO ₃	[M-H] ⁻	13	395.2768	0.7
杂质8	C ₁₉ H ₁₇ BO ₄	[M-H] ⁻	7.31	319.1151	0.6	杂质18	C ₂₀ H ₂₅ BO ₄	[M-H] ⁻	13.5	339.1777	0.3
杂质9	C ₁₉ H ₂₆ B ₂ O ₅	[M-H] ⁻	8.15	355.1901	0.2	杂质19	C ₁₅ H ₂₄ B ₂ O ₃	[M-H] ⁻	14.5	273.1844	0.2
杂质10	C ₁₁ H ₁₇ BO ₂	[M-H] ⁻	8.7	191.1251	0.3	杂质20	C ₂₅ H ₂₉ BO ₄	[M-H] ⁻	14.9	403.2091	0.7

3. 小结

本文采用SCIEX X500R QTOF系统，对某提纯工艺所得有机硼酸样品中可能存在的杂质成分进行了分析。该系统结合Turbo V™离子源，具有出色的抗干扰能力，尤其适用于复杂基质中的杂质成分分析。X500R系统兼具超快扫描速度（二级质谱采集速度可达100Hz）和高灵敏度、高分辨率，只需单针进样即可获得复杂基质样品中目标物的全面、高质量的一级和二级质谱数据，一级质谱质量精度均小于2 ppm。借助SCIEX OS软件的同位素筛查功能，可快速识别含特定元素的杂质；进一步利用二级质谱图及软件自动谱图解析功能，能够高效、准确地对杂质进行定性。该工作流程不仅适用于提纯工艺中的化合物鉴定与杂质分析，也可用于化学工艺配方的系统解析，为生产企业提升产品收益与工艺效率提供了强有力的技术支撑。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-37048-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017
官方微信：[SCIEX-China](#)