

SCIEX QTOF系统在聚对苯二甲酸二乙醇酯（PET）解聚反应产物定性分析中的应用

Application of Qualitative Analysis in the Depolymerization Reaction Products of Polyethylene Terephthalate (PET) based on SCIEX QTOF High Resolution Mass Spectrometry

张崇, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Zhang Chong, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用技术中心, 北京;

Key Words: SCIEX QTOF, Polyethylene Terephthalate (PET), Depolymerization Reaction Products, Qualitative Analysis

前言

在高分子材料应用领域, 随着聚对苯二甲酸二乙醇酯 (PET) 用量的增加, 每年排入自然界的固体废弃物PET聚酯也随之急剧增多。然而, 因PET在自然界中难以降解, 非法填埋或焚烧处理都对环境造成巨大的压力, 大量的废PET亟待回收处理。目前, 主要是采用化学法, 将废PET解聚成单体或者其他低聚物, 再进一步加工利用, 从而实现“变废为宝”, 更好的节能减排。在众多化学解聚PET法中, 由于乙二醇解法反应条件温和, 安全性较高, 可以连续化操作, 因此在实际生产中应用广泛。

本实验基于新型高分辨质谱SCIEX QTOF系统, 对PET经乙二醇解法解聚后的反应产物进行了快速准确鉴定, 鉴定流程清晰完整, 可以为相关聚合物的解聚产物分析提供参考方案。

液相方法

色谱柱: Phenomenex Omega Polar C18 (2.1 × 100mm, 2.6 μm)

流速: 0.3ml/min

柱温: 40°C

进样量: 5 μl

梯度洗脱: A相: 水 (2.5mM甲酸铵+0.01%甲酸) B相: 乙腈

表1. 液相梯度

时间	A %	B %
0	98	2
0.5	98	2
1	90	10
19	2	98
22	2	98
22.1	98	2
26	98	2

质谱方法

质谱型号: SCIEX QTOF 系统

CDS自动校正

扫描模式: IDA数据采集模式, DBS开启

扫描范围: 一级m/z 100-2000 二级m/z 50-2000

离子源: ESI源, 正/负模式

离子源参数:

IS电压: 5500/-4500V

气帘气: 30psi

雾化气GS1: 50psi

辅助气GS2: 50psi

源温度TEM: 500°C

碰撞气CAD: 8

实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式，结合智能化的动态背景扣除技术（DBS），在一次进样分析中，采集到大量化合物的高质量有效的高分辨一级和二级质谱信息，为后续定性分析打好数据基础。

应用SCIEX OS软件进行一站式数据处理，结合靶向、半靶向及非靶向定性分析流程，快速、准确、完整的对PET解聚相关产物进行鉴定分析。

实验结果

正负模式下共计鉴定出50余种PET解聚产物，其中，主要解聚产物为PET的最小聚合单元对苯二甲酸乙二醇酯（BHET），及BHET的多聚体。此外，还鉴定到一些解聚副产物，如BHET多聚体脱乙醇基后形成的环内酯，以及BHET多聚体加/减乙醇基后生成的副产物。

所有鉴定得到化合物的一级质量精度均在2ppm以内，同位素偏差小于5%，二级碎片与推测结构式匹配度良好，鉴定结果真实可靠。

数据处理策略示例

1、应用SCIEX OS 软件中Fragment and Neutral Loss功能半靶向搜索目标物

OS 软件中的Fragment and Neutral Loss功能可过滤出能产生特征性离子碎片或中性丢失的色谱峰，从而快速、准确的找到目标物。该功能对于鉴定同一类别的化合物十分高效。

从PET的聚合单元（图1）可知， m/z 149.0233为解聚物特征碎片。如图2所示，使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速过滤化合物，得到该类化合物色谱图后，点击即可看到一级和二级质谱图信息。软件Formula Finder功能可以关联一级和二级质谱图，自动拟合的分子式，链接到SCIEX 本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果。使用该流程可从大量数据中快速识别和鉴定出PET解聚产物。

2、根据PET的最小聚合单元，推导可能产生的多聚体分子式并解析

PET的最小聚合单元为BHET（ $C_{12}H_{14}O_6$ ），实际解聚时可能并未完全，因此可能有BHET二聚体（ $C_{22}H_{22}O_{10}$ ）、三聚体

表2. 部分鉴定结果示例

化合物名称	分子式	保留时间/min	一级质量数偏差/ppm	同位素偏差
BHET脱二乙醇基	$C_8H_6O_4$	3.79	0.3	1.7
BHET脱乙醇基	$C_{10}H_{10}O_5$	4.659	-1	3.4
BHET	$C_{12}H_{14}O_6$	5.5	-1.2	2.1
BHET 加乙醇基脱水-1	$C_{14}H_{16}O_6$	6.17	-0.2	2.6
BHET 加乙醇基脱水-2	$C_{14}H_{16}O_6$	6.444	0	2.5
BHET 加乙醇基脱水-3	$C_{14}H_{16}O_6$	5.912	0.9	2
BHET 加乙醇基脱水-4	$C_{14}H_{16}O_6$	9.124	0.1	3.6
BHET 加乙醇基	$C_{14}H_{18}O_7$	5.859	-0.8	4.8
BHET 加二乙醇基	$C_{16}H_{22}O_8$	6.163	-1.2	3.2
BHET 加三乙醇基	$C_{18}H_{26}O_9$	6.433	-1	3.2
BHET 加四乙醇基	$C_{20}H_{30}O_{10}$	6.673	1.5	1
BHET二聚内酯	$C_{20}H_{16}O_8$	8.997	0.7	4.4
.....				

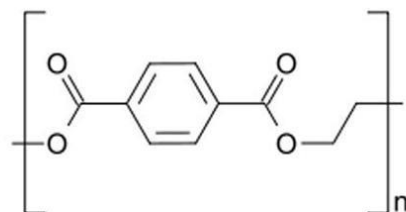


图1. 聚对苯二甲酸乙二醇酯基本组成单元

（ $C_{32}H_{30}O_{14}$ ）、四聚体（ $C_{42}H_{38}O_{18}$ ）等多聚情况，据此推断出可能的多聚体分子式比较有针对性。

如图3所示，将推导的多聚体分子式导入OS软件提峰，结合软件Formula Finder功能关联一级和二级质谱图，自动拟合分子式。共鉴定到最高为BHET五聚体（图4），提示在反应中PET并未解聚完全。

3、采用nonTarget模式进行非靶向提峰，鉴定出部分多聚体衍生物，以此为基础推导并验证出更多相关衍生物。



图5. nonTarget提峰结果示例，提示该化合物和PET相关

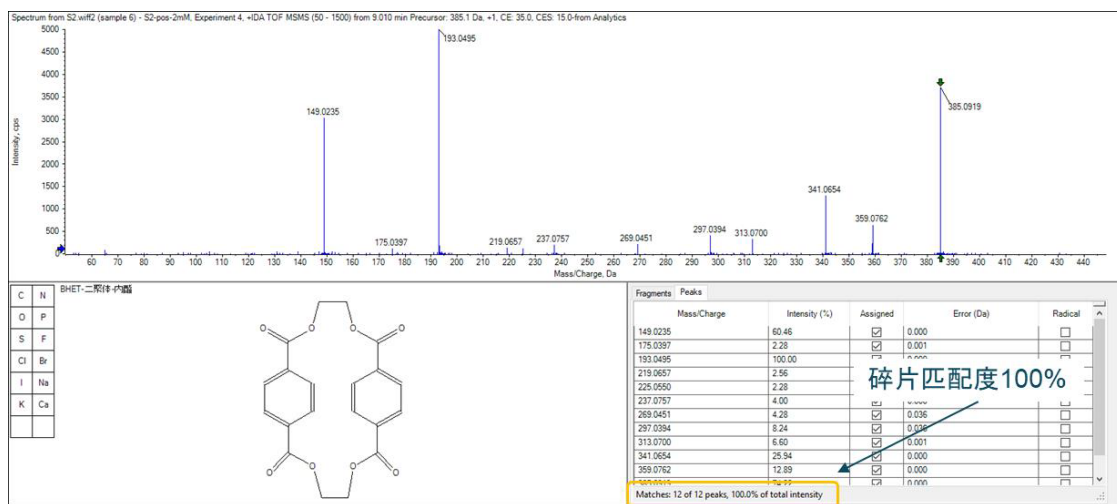


图6. 实测二级碎片与推导的BHET二聚体脱乙醇基内酯结构式的匹配结果

如图5所示，nonTarget模式下，识别到待测样品在9.0分钟的色谱峰，经Formula Finder自动计算得到分子式为C₂₀H₁₆O₈，搜库提示为PET相关化合物。通过分析分子式，推测该化合物可能为BHET二聚体脱去一个乙醇基后形成的内酯结构。将结构式文件导

入OS软件，实测二级碎片和该结构式预测碎片匹配度100%（图6）。据此推断，BHET三聚体、四聚体等均有可能形成类似内酯结构，同时可能有BHET及其多聚体脱乙醇基，或加乙醇基的衍生物。经过预测分子式靶向提峰及结构式验证，鉴定得到多个相关多聚体衍生物（图7）。

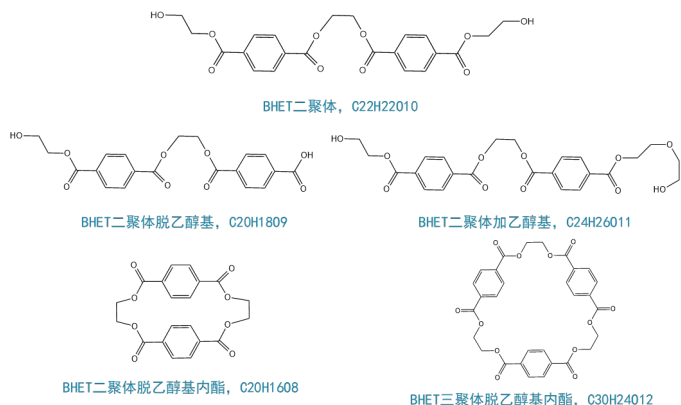


图7. 鉴定出的多聚体衍生物示例

总结

本实验采用SCIEX QTOF系统的IDA+DBS采集技术对PET经乙二醇解法解聚后的反应产物进行分析。IDA+DBS采集技术可以实现一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图，保证在有限时间内高效采集到更全面、准确、有效的质谱信息。

应用OS 软件中的Fragment and Neutral Loss功能可过滤出能产生特征性离子碎片或中性丢失的色谱峰，从而快速、准确的找到目标物，该流程对于鉴定同一类别的化合物十分高效。聚合物是由最小聚合单元经缩聚反应生成的一类化合物，PET最小聚合单元为BHET (C₁₂H₁₄O₆)，解聚反应中可能并不彻底，因此可能存在BHET二聚体、三聚体、四聚体等多聚情况，据此推断出的多聚体分子式十分有针对性。非靶向定性流程是对靶向及半靶向流程的有效补充，可识别到更多色谱峰，结合自动Formula Finder计算分子式，搜索SCIEX本地库或者在线库给出的化合物信息，可以对样品中其他的解聚副产物进行定性。启发对解聚反应中可能存在的副反应进行预测，定性出更多相关解聚副产物。

以上定性流程完整高效，可以为聚合物降解或解聚反应的产物定性分析提供解决方案。

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。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15594-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5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](https://www.sciex.com.cn)