

SCIEX高分辨在不同合成工艺的聚丁二酸丁二醇酯树脂中杂质定性分析的应用

Application of Qualitative Analysis in the Impurities of Poly(butylene succinate) with Different Synthetic Processes based on SCIEX High Resolution Mass Spectrometry

陈慧敏, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Chen Huimin, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX, China

Key words: Impurity; QTOF; Poly(butylene succinate); PBS; Resin; X500R

引言

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是目前世界公认的综合性能最好的降解塑料品种, 产品可完全生物降解为二氧化碳和水, 属新型环保材料。与其他可生物降解聚酯材料相比, PBS具有良好的力学性能、耐热性、可加工性能和较低廉的价格, 具有广泛的应用和良好的发展前景。PBS用途极为广泛, 可用于包装、餐具、农用薄膜、生物医用高分子材料等领域。对于食品级和非食品级的PBS树脂国标有着不同的杂质溶出量要求, 通过杂质定性分析可以帮助进行合成工艺的研究和改进, 从而满足国标要求。

本文通过X500R QTOF系统采用对某食品级和非食品级的PBS树脂进行浸出物的定性鉴定。使用SCIEX OS软件对PBS树脂浸出液完成数据采集和数据分析工作, 发现和鉴定两种PBS树脂的主要差异杂质成分从而帮助合成工艺的改进。

1. 实验条件

质谱系统: SCIEX X500R QTOF系统;

扫描方式: ESI+/-TOF MS-IDA-12TOF MS/MS; 动态背景扣除开启; 扫描范围: 一级m/z 60-1500 Da, 二级m/z 30-1500 Da;

喷雾电压IS: 5500 V/-4500 V 源温度 TEM: 500 °C



SCIEX X500R QTOF 系统

气帘气 CUR: 30 psi

碰撞气 CAD: 7

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 50 psi

2. 实验结果

两种树脂浸出液中发现响应较高的156个杂质 (由于成分较多, 只分析响应较高的峰), 其中大部分为寡聚物及相关产物 (聚合单元为丁二酸丁二醇酯), 另外存在其他一些化合物如磷酸酯类。通过比较峰面积发现, 非食品级树脂浸出液中大部分杂质含量高于食品级树脂浸出液, 但21个杂质为食品级树脂浸出液中含量更高。所有鉴定得到化合物的一级质量精度均在2 ppm以内, 同位素偏差小于5%。对部分化合物进行结构确证二级碎片与推测结构式匹配度良好, 鉴定结果真实可靠。

3. 数据分析策略

3.1 食品级和非食品级PBS树脂浸出液数据的初步浏览

SCIEX X500R QTOF采集数据后，通过OS软件进行数据浏览对比，叠加正负模式下食品级PBS和非食品级PBS的总离子流（TIC）图，仅从TIC即可发现样品中色谱峰较多且响应高，因此关注重点为含量高的杂质成分。同时对比两个TIC可以初步得出结论：大部分主要杂质成分在食品级和非食品级PBS中均含有，非食品级PBS浸出液中含量更高。

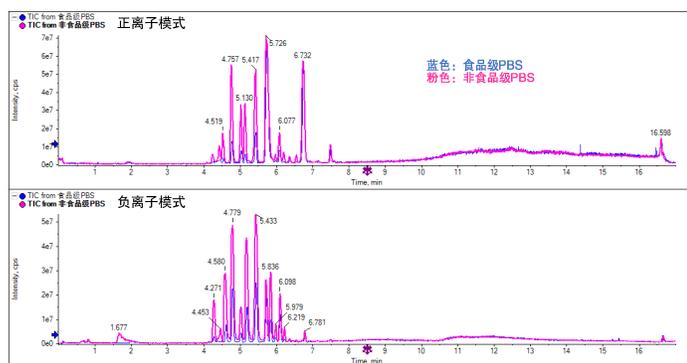


图1. 正负模式下食品级PBS和非食品级PBS浸出液样品的总离子流（TIC）图

3.2 预测可能的成分以及靶向分析

PBS的结构简式是 $H-[O(CH_2)_4OOC(CH_2)_2CO]_n-OH$ ，结构式如图2. 最小聚合单元为丁二酸丁二醇酯（ $C_8H_{12}O_4$ ），因此其浸出液中很可能会检测到丁二酸丁二醇酯及二聚体三聚体等寡聚体，并且分子式相差一个聚合单元 $C_8H_{12}O_4$ 。利用SCIEX OS软件通过一级质量精度、同位素分布快速进行化合物一级鉴定。并通过结构式和碎片进行结构确证。结果表明丁二酸丁二醇酯及二聚体三聚体四聚体均有显著的色谱峰，且一级质荷比偏差小于2ppm，实测同位素分布也与理论同位素分布吻合，SCIEX OS软件红绿灯式筛查结果可以帮助快速进行结果判定（见图3）。从四个不同聚合度的化合物保留时间分别是4.2 min、4.8 min、5.4 min、6.0 min中发现，该聚合物聚合度每加一保留时间增加0.6 min。以丁二酸丁二醇酯二聚体为例，利用Fragment pane功能对其二级碎片进行解析，发现这类聚合物特征碎片 $m/z173$ 和 $m/z101$ 。它们分别代表着丁二酸丁二醇酯结构和丁二酸结构，这类聚合物的二级质谱图中均含有该碎片，借助这两个碎片判断是否其他化合物是否含有相关基团。另外借助Formula Finder功能推测元素组成，从丁二酸丁二醇酯四聚体加胺峰的二级质谱图中可以看出显著相差一个和多个聚合单元 $C_8H_{12}O_4$ 以及丁二酸基团 $C_4H_4O_3$ 的碎片，明确该聚合物的的碎裂规律，见图4。

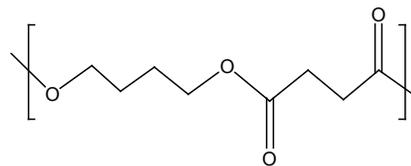


图2. 聚丁二酸丁二醇酯（PBS）的结构式

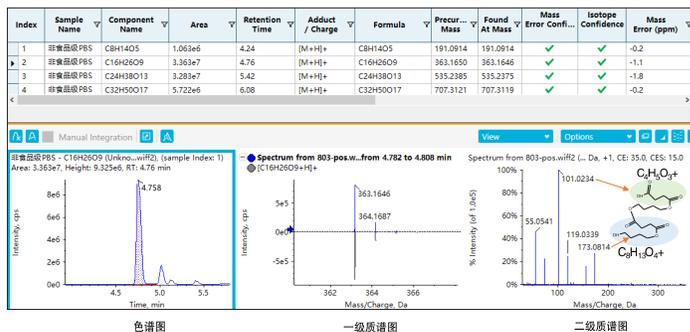


图3. 红绿灯式筛查结果显示以及丁二酸丁二醇酯二聚体的色谱图、一级质谱图和二级质谱图

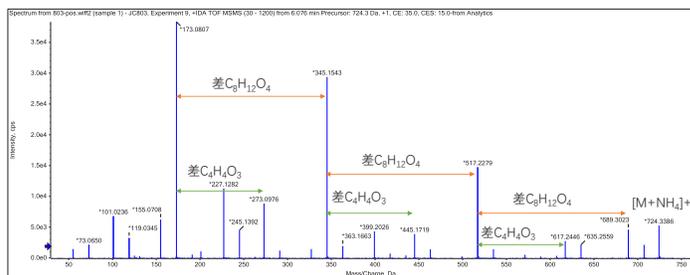


图4. 丁二酸丁二醇酯四聚体 $[M+NH_4]^+$ 的二级质谱图

3.3 主要杂质成分的发现和鉴定

利用SCIEX OS软件采用NonTarget模式进行非靶向分析，由于非食品级PBS样品中杂质成分更复杂因此以10%乙醇溶剂为对照先对其进行定性分析。由于杂质成分较多，按照峰面积排序从高到低后对这些差异化合物进行定性分析，鉴定出部分寡聚体，以此为基础推导出聚合度更高的相关化合物并验证。非靶向批量处理后，软件显示所有提峰结果并自动积分得到峰面积以及预测得到分子式，并自动进行数据库检索。

如图5所示,以磷酸二苯酯为例,与食品级PBS样品相比非食品级PBS样品中有明显色谱峰,预测得到分子式 $C_{12}H_{11}O_4P$ 并且实测二级质谱图(上)成功匹配到数据库中磷酸二苯酯二级质谱图,匹配得分100分。对于在数据库中检索不到二级谱图进行二级确证的其他化合物尤其是寡聚物,借助之前得到的丁二酸丁二醇酯寡聚物碎片规律,成功发现并确证多个相关寡聚物以及环状寡聚物例如丁二酸丁二醇酯加丁二醇基、丁二酸丁二醇酯加丁二酸基等。另外防止漏掉食品级PBS样品中含量更高的杂质,以非食品级PBS为对照对食品级PBS样品中含量更高的化合物色谱峰进行鉴定。最终一共鉴定到156个差异化合物,其中21个在食品级PBS样品中含量更高的部分化合物见表1。

4. 总结

本文使用SCIEX X500R QTOF系统分析了不同合成工艺得到的PBS树脂中可能存在的杂质成分及含量差异。由于X500R超快扫描速度兼顾灵敏度和分辨率,一针进样即可得到复杂基质样品中待测物的全面的高质量一级与二级质谱数据,且一级质量精度均小于2 ppm。并且利用SCIEX OS软件配合一级质谱、同位素分布和二级质谱图可快速准确地提供定性结果。X500R QTOF系统采集的数据保证得到全面丰富的鉴定结果,得到树脂材料的上百种杂质鉴定结果,对合成工艺的改进提供有意义的参考。

表1. 部分食品级PBS样品中含量更高的杂质成分

序号	保留时间 (min)	分子式	峰面积 (cps,非食品级PBS)	峰面积 (cps,食品级PBS)
1	4.5	$C_{16}H_{26}O_{10}$	2.40E+04	1.15E+05
2	4.32	$C_{12}H_{18}O_9$	未检出	4.30E+04
3	4.61	$C_{15}H_{22}O_6$	1.86E+04	6.52E+04
4	6.13	$C_{28}H_{40}O_{16}$	未检出	5.60E+04
5	4.17	$C_7H_8O_5$	未检出	2.91E+04
6	4.44	$C_{17}H_{26}O_{11}$	未检出	1.14E+04
...

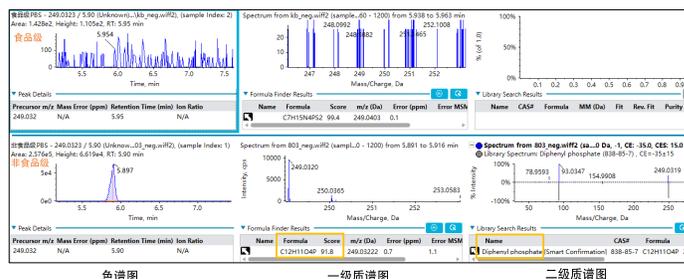


图5.非食品级样品中鉴定到的磷酸二苯酯的色谱图、一级质谱图和二级质谱图(与食品级PBS样品比对)

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. 或在美利和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15810-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)