

DIN 55674**DIN**

ICS 83.080.01

**Synthetische Polymere –
Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung von polymeren
Spezies durch matrixunterstützte
Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie**

Synthetic Polymers –
Determination of molecular mass and molecular mass distribution of polymers by matrix
assisted laser desorption/ionization-time-of-flight-mass spectrometry

Polymères synthétiques –
Détermination de la masse molaire et de la distribution des masses molaires des
polymères par spectrométrie de masse utilisant la désorption-ionisation laser assistée par
matrice à temps de vol

Gesamtumfang 14 Seiten

Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN
Normenausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	3
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien	5
6 Geräte.....	5
7 Probenahme	7
8 Durchführung	7
9 Datenerfassung und Auswertung	9
10 Auswertung	11
11 Präzision	11
12 Prüfbericht.....	12
Anhang A (normativ) Kalibriersubstanzen	13
Literaturhinweise	14

Bilder

Bild 1 — Schema eines MALDI-TOF-Massenspektrometers	6
Bild 2 — Ermittlung des Signal-Rausch-Verhältnisses	9

Tabellen

Tabelle A.1 — Kalibriersubstanzen	13
---	----

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitskreis 2.3 „Gelpermeationschromatographie“ im Arbeitsausschuss 2 „Lackrohstoffe“ des Normenausschusses Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN ausgearbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt das allgemeine Verfahren zur Bestimmung der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung von

- Polystyrol (PS),
- Polymethylmethacrylat (PMMA),
- Polyethylenglykol (PEG) und
- Polydimethylsiloxan (PDMS)

in einem Molmassenbereich von 500 g/mol bis 20 000 g/mol durch die matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) fest. Die mittleren Molmassen und Massenverteilungen werden über eine Kalibrierkurve berechnet, die mit Hilfe von synthetischen und/oder Biopolymeren erstellt wird. Daher handelt es sich um eine relative Methode.

ANMERKUNG Der untere Molmassenbereich ist abhängig vom Dampfdruck der Substanz.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN EN ISO 1513, *Lacke und Anstrichstoffe — Vorprüfung und Vorbereitung von Proben für weitere Prüfungen*

DIN EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokumentes gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie MALDI-TOF-MS

massenspektrometrische Technik, bei der die Trennung auf unterschiedlichen Flugzeiten von Polymerionen mit unterschiedlichem Masse/Ladungsverhältnis in einem feldfreien Flugrohr beruht

ANMERKUNG Die Polymerionen werden durch einen Laserpuls desorbiert, ionisiert und in einem Hochspannungsfeld beschleunigt. Die Ionisation erfolgt durch Laseranregung einer Polymerprobe, die in eine Matrix eingebettet wurde. Die Matrix muss in der Lage sein, Laserenergie aufzunehmen, leicht zu verdampfen und die aufgenommene Energie auf die Polymermoleküle zu übertragen.

3.2

Molmasse **M**

Summe der Atommassen

ANMERKUNG Die Molmasse wird häufig auch als Molekulargewicht bezeichnet.

3.3

Molmassenmittelwerte einer VerteilungANMERKUNG Es gibt unterschiedliche Arten von Molmassenmittelwerten, die durch die folgenden Gleichungen definiert werden. Dabei ist N_i die Anzahl der Moleküle einer Art i mit der Molmasse M_i und der Masse m_i nach

$$m_i = N_i \times M_i \quad \text{und} \quad z_i = \frac{m_i \times M_i}{\sum m_i}$$

3.3.1

Zahlenmittelwert der Molmasse **M_n**

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (1)$$

3.3.2

Gewichtsmittelwert der Molmasse **M_w**

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n N_i \times M_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (2)$$

3.3.3

Z-Mittelwert der Molmasse **M_z**

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i^2)} = \frac{\sum_{i=1}^n (m_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n m_i \times M_i} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n z_i} \quad (3)$$

4 Kurzbeschreibung

Der MALDI-Prozess umfasst den Abtrag und die Ionisation eines Analyten, der in einer Matrix aus niedermolekularen, organischen Molekülen (zumeist organische Säuren) eingebettet ist. Die Matrix muss in der Lage sein, die eingestrahlte Laserstrahlung zu absorbieren. Zur Ionisation des Analyten darf zusätzlich ein Metallsalz hinzugefügt werden.

Ein Polymer wird mit der Matrix vermischt und gemeinsam auf dem Target abgeschieden. Die Desorption dieser Mischung erfolgt mit einem kurzen UV-Laserpuls, wobei die Laserenergie auf die Matrixmoleküle übertragen wird. Dies geschieht durch Absorption der Laserenergie durch die Matrixmoleküle. Die Laseranregung führt zur Verdampfung der Moleküle. Analyt- und Matrixmoleküle verlassen dabei die

Targetoberfläche in einer gasförmigen Wolke. Auf Grund der sehr kurzen Zeitspanne (Nanosekunden) der Verdampfung unterliegt die Probe meist keiner Zersetzung oder Fragmentierung. In Abhängigkeit von der Art des zu untersuchenden Polymers werden meist Kationen gebildet. Es sind jedoch auch andere Arten der Ionisation (Bildung von Anionen) bekannt. Die gebildeten Polymerionen werden in einem Hochspannungsfeld beschleunigt und driften anschließend in einem feldfreien Flugrohr in Richtung des Detektors, der am Ende der Flugstrecke angebracht ist. In Abhängigkeit von der Masse der Polymerionen werden unterschiedliche Flugzeiten gemessen. Aus dieser Zeitverteilung kann man nach Kalibrierung mit Standards bekannter Molmasse die Massenverteilung bestimmen.

5 Reagenzien

5.1 Matrix

Die zur Untersuchung der im Abschnitt 1 aufgeführten Polymere empfohlenen Matrices sind 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB, Gentisinsäure) und 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol). Deren Reinheit sollte mindestens 97 % betragen. Sie sollten im Kühlschrank aufbewahrt und erst kurz vor Gebrauch auf Raumtemperatur erwärmt werden.

5.2 Lösemittel

Das empfohlene Lösemittel ist Tetrahydrofuran (THF), das mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT) in einer Konzentration von etwa 0,25 g/l stabilisiert ist und in dunklen Glasbehältnissen aufbewahrt werden muss. Unstabilisiertes THF darf ebenfalls genutzt werden, wenn es in dunklen Glasbehältnissen unter Inertgas aufbewahrt wird.

ANMERKUNG 1 In Abhängigkeit von der Löslichkeit der Polymere können auch Toluol und Aceton verwendet werden. Der Reinheitsgrad sollte mindestens p.A.-Qualität sein.

ANMERKUNG 2 Die Aufbewahrung von unstabilisiertem THF unter Umgebungsluft führt zur Bildung von Peroxiden, die unter gewissen Umständen (z. B. bei Einengen des Lösemittels) explosiv zerfallen können. Eine Reaktion der Polymere mit Peroxiden oder anderen Zersetzungsprodukten muss ausgeschlossen werden.

5.3 Salze

Auf Grund ihrer Löslichkeit in THF und Toluol werden Lithium-, Natrium-, Kalium- bzw. Silbertrifluoracetat verwendet. Darüber hinaus darf eine ethanolische Lösung von Silbernitrat (AgNO_3) verwendet werden. Es sollte generell das Lösemittel verwendet werden, in dem auch Polymer und Matrix gelöst wurden. Für die Verwendung von Silbernitrat sollten spezielle Sicherheitsaspekte beachtet werden.

5.4 Molmassenstandards

Die Kalibrierung des Massenspektrometers erfolgt mit Biopolymeren und/oder synthetischen Polymeren mit bekannten Wiederholeinheiten und definierten Endgruppen. Die Molmasse der Standards muss im Bereich der zu untersuchenden Probe liegen. Für die Kalibrierung wird die jeweilige Software des Massenspektrometers verwendet.

ANMERKUNG Empfohlene Biopolymere und deren Molmassen sind im Anhang A aufgeführt.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Das Schema eines MALDI-TOF-Massenspektrometers ist in Bild 1 dargestellt.