

液相色谱-电喷雾质谱法分析脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠

黄晓兰*, 吴惠勤, 黄芳, 林晓珊, 朱志鑫

(中国广州分析测试中心, 广东 广州 510070)

摘要 : 采用电喷雾质谱(ESI/MS)技术建立了脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)的烷基碳链分布、乙氧基分布及平均EO数、平均相对分子质量的测定方法;采用液相色谱-电喷雾质谱(LC-ESI/MS)测定了AES中的游离十二烷基硫酸钠(SDS)的含量。将本方法应用于实际样品的测定,并与核磁共振法测得的平均EO数进行比较,二者的测定结果相当吻合,从而验证了本法的可靠性。

关键词 : 液相色谱-电喷雾质谱;烷基碳链分布;乙氧基数(EO数);平均相对分子质量;十二烷基硫酸钠(SDS);脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2009)03-0279-04 栏目类别:研究论文

Determination of fatty alcohol polyoxyethylene ether sodium sulphate by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry

HUANG Xiaolan*, WU Huiqin, HUANG Fang, LIN Xiaoshan, ZHU Zhixin

(China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract : A method for the analysis of fatty alcohol polyoxyethylene ether sodium sulphate (AES) by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (LC-ESI/MS) was established. The alkyl carbon number distribution, ethylene oxide number and average relative molecular mass in AES were determined by negative ion mode ESI/MS. Nitrogen nebulizer gas temperature was 325 °C, nitrogen drying gas flow rate was 5.00 L/min, the mass scan range was from m/z 100 to 1000. The free sodium dodecyl sulfate (SDS) in AES was separated on a Zorbax SB-C18 column (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm) with methanol-water (70:30, v/v) as the mobile phase at a flow rate of 0.3 mL/min, and then determined at m/z 265 by LC-MS with ESI in negative ion mode. The method has been applied for the determination of the AES samples, and the average ethylene oxide number was verified by nuclear magnetic resonance spectrum.

Key words : liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (LC-ESI/MS); alkyl carbon number distribution; ethylene oxide number; average relative molecular mass; sodium dodecyl sulfate (SDS); fatty alcohol polyoxyethylene ether sodium sulphate (AES)

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)是一种性能优良的阴离子型表面活性剂,其用量仅次于烷基苯磺酸盐(LAS)。AES具有优良的去污、乳化、润湿、增溶和发泡性能,溶解性好,增稠效果好,配伍性广,抗硬水性强,生物降解度高,对皮肤和眼睛刺激性低微,广泛用于液体洗涤剂如餐具洗涤剂、洗发香波、泡沫浴液、洗手液等。AES也可用于洗衣粉及重垢洗涤剂中,用AES部分取代LAS不仅可以少用或不用磷酸盐,还能减少总活性物质的用量。AES还可作为纺织印染、石油、皮革等行业的润滑剂、助染剂、

清洁剂、发泡剂、脱脂剂等^[1]。

AES中的烷基碳链分布、乙氧基数(EO数)、平均相对分子质量以及游离的十二烷基硫酸钠(SDS)的含量等指标,均对AES的性能如去污力、泡沫和润湿力等有很大的影响^[2,3],因此分析测定AES的烷基碳链分布、EO数、平均相对分子质量以及游离SDS的含量具有重要的意义。

迄今为止极少见AES中烷基碳链分布、EO数、平均相对分子质量测定的报道。金雅凤^[4]采用衍生气相色谱法(GC)测定了AES中烷基碳链分布,

* 通讯联系人:黄晓兰,研究员,主要研究方向为色谱-质谱分析。Tel:(020)87686536, E-mail:wenhxl@126.com.

Lara-Martin 等^[5,6]采用液相色谱-质谱联用(LC-MS)测定了环境样品中 AES 的含量。目前已有较多文献报道检测非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)中的烷基碳链分布、EO 数等^[7-12],主要分析方法有 GC^[7,8]、GC-MS^[9,10]、高效液相色谱(HPLC)^[11]和 LC-MS^[12]。但由于 AEO 难汽化,GC 和 GC-MS 需经衍生化后才能测定^[7,8],或者只能测定低 EO 数的 AEO^[9,10];用高效液相色谱-示差折光检测器可实现按脂肪醇碳链长度和环氧乙烷加成数的分离测定,但需采用对照品进行定性^[11];王小淳等^[12]采用 LC-MS 分析了 AEO 中的碳数及 EO 数的分布,却发现其准分子离子峰强度失真,根据准分子离子峰无法准确判断环氧乙烷聚合度。而且 AEO 属非离子型表面活性剂,其分析方法也不适用于阴离子表面活性剂 AES 的分析。

本文采用液相色谱-电喷雾质谱(LC-ESI/MS)技术建立了测定 AES 中的烷基碳链分布、乙氧基(EO)分布及平均 EO 数($n(\text{EO})$)、平均相对分子质量 M_r 以及游离 SDS 的含量的方法,并与核磁共振法测得的平均 EO 数进行比较,两者相当吻合,表明本法测定结果可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦公司的高效液相色谱/离子阱质谱联用仪:Agilent 1100 HPLC/XCT Trap MSD。

甲醇,HPLC 级;乙酸铵,分析纯;SDS,分析纯;水为二次蒸馏水。AES 对照品 $n(\text{EO})=3$,缩写为 AES₃,由广州蓝月亮有限公司提供。

样品:1009[#],0177[#],0343[#],1609[#],0221[#],0304[#],由广州蓝月亮有限公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 ESI/MS 测定 M_r 、平均 EO 数及烷基碳链分布

取一定量样品,溶于甲醇,过 0.45 μm 滤膜得待测样品溶液。将该溶液以流动注射方式进入质谱仪检测,用于测定平均 M_r 、平均 EO 数及烷基碳链分布。

质谱条件:ESI 离子源,负离子模式(ESI^-);干燥气(N_2)温度 325 $^\circ\text{C}$,流速 5.0 L/min;质量扫描范围 m/z 100 ~ 2 000。

1.2.2 LC-ESI/MS 测定游离的 SDS

准确称取 SDS 对照品 0.050 0 g(精确至 0.000 1 g),用甲醇溶解稀释成质量浓度为 5.00 mg/L 的标准溶液;准确称取 0.500 0 g 样品(精确至 0.000 1 g),用甲醇溶解定容至 100 mL,再稀释 100 倍,经 0.45 μm 滤膜过滤,作为待测溶液。

色谱条件:Zorbax SB C18 色谱柱(150 mm \times 2.1 mm 3.5 μm);甲醇-水(体积比为 70:30)作流动相,流速 0.3 mL/min。

质谱条件:ESI 离子源,负离子模式;干燥气(N_2)温度 350 $^\circ\text{C}$,流速 9.0 L/min;雾化气压力 0.228 MPa;毛细管电压 3 500 V,锥孔电压 -72.1 V,质量扫描范围 m/z 200 ~ 1200,选择离子 m/z 265 作定量离子进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 AES 的质谱特征

AES 的分子结构通式为 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-SO}_3\text{Na}$ 。采用 ESI 正离子电离(ESI^+)模式得到 AES₃ 对照品的质谱图如图 1 所示。由图 1 可看出,ESI⁺ 模式下测定得到的 $n(\text{EO})$ 约为 6,与 AES₃ 对照品的实际 EO 数($n(\text{EO}) \approx 3$)相去甚远。说明 AES 在 ESI⁺ 模式下得到的准分子离子峰强度失真,无法根据准分子离子峰准确判断 AES 中的碳数

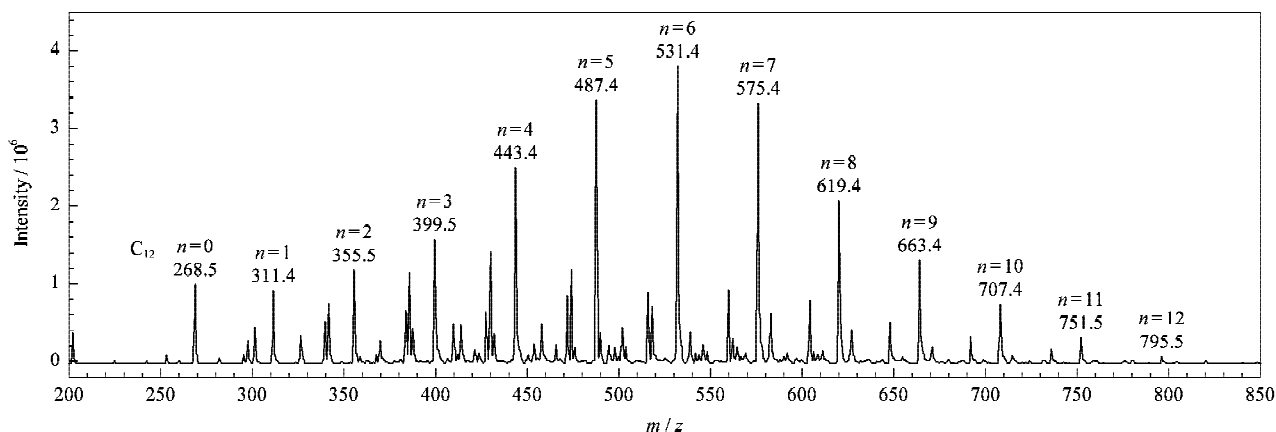


图 1 AES₃ 对照品在正离子模式下的 ESI/MS 谱图

Fig. 1 ESI/MS spectrum of AES₃ in positive ion mode

及 EO 数的分布。

由于 AES 为阴离子型表面活性剂,从理论上推断,AES 较容易脱去钠离子形成脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸根负离子 $[M - Na]^-$,故我们采用 ESI⁻模式,得到了理想的 AES 对照品及样品的质谱图(见图 2 和图 3)。由图 2 和图 3 可以看出,AES 的负离子 ESI/MS 的质谱特征为 2~3 组质量数均相差 44 的一系列离子构成, m/z 44 为 CH_2CH_2O 基团,即由

一系列聚合度不同的乙氧基(EO)的离子构成;每组之间质量数又相差 28, m/z 28 为 C_2H_4 基团,即由一系列相隔 2 个碳数的不同烷基碳数的离子构成。因此,AES 的负离子模式下的 ESI/MS 质谱图具有很明显的规律性,反映出 AES 中的烷基碳数及 EO 数的分布情况,同时根据质谱图中的准分子离子峰还可以准确计算出平均 M_r 及平均 EO 数。

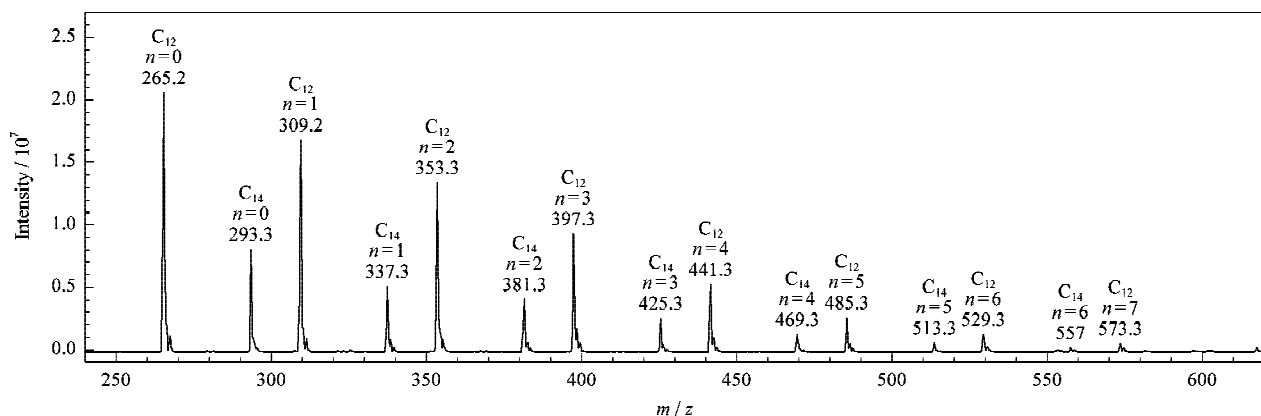


图 2 AES₃ 对照品在负离子模式下的 ESI/MS 谱图

Fig. 2 ESI/MS spectrum of AES₃ in negative ion mode

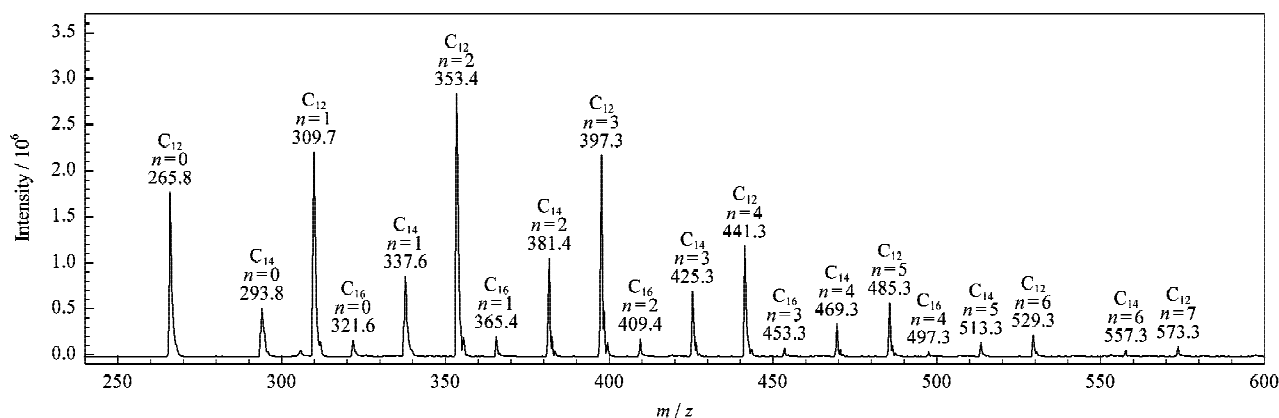


图 3 样品 0221[#]在负离子模式下的 ESI/MS 谱图

Fig. 3 ESI/MS spectrum of sample 0221[#] in negative ion mode

2.2 平均 M_r 的测定

由于准分子离子峰为分子离子脱去钠离子的峰 $[M - Na]^-$,故可由准分子离子峰加上 23 得到各峰所代表的相对分子质量 M_{ri} ,再通过各峰的相对丰度 I_i 计算出 M_{ri} 的加权平均值,求得平均 M_r (用 M 表示):

$$M = \sum (M_{ri} \times I_i) / \sum I_i$$

2.3 烷基碳链分布的测定

由质谱图的准分子离子峰鉴定出烷基碳链长度,并通过它们的相对丰度 I 得到烷基碳链的分布,即:

$$n(C_{12}) : n(C_{14}) : n(C_{16}) = I_{C_{12}} : I_{C_{14}} : I_{C_{16}}$$

2.4 环氧乙烷加成数的测定

首先由 $n(\text{EO}) = 0$ 时不同烷基碳链的相对分子质量 M_{ri} 及其相对丰度 I_{ri} ,求出烷基 R 的加权平均质量数 M_R ,即:

$$M_R = \sum (M_{ri} \times I_{ri}) / \sum I_{ri}$$

环氧乙烷的平均加成数 $n(\text{EO})$ 由 M 减去烷基 R 的加权平均质量数 M_R 及硫酸钠的质量数 119,再除以 CH_2CH_2O 的质量数 44 计算得到,即:

$$n(\text{EO}) = (M - M_R - 119) / 44$$

2.5 游离 SDS 的测定

SDS 对照品在负离子模式下的 ESI/MS 谱图见图 4。SDS 的质谱特征主要为脱去钠离子的

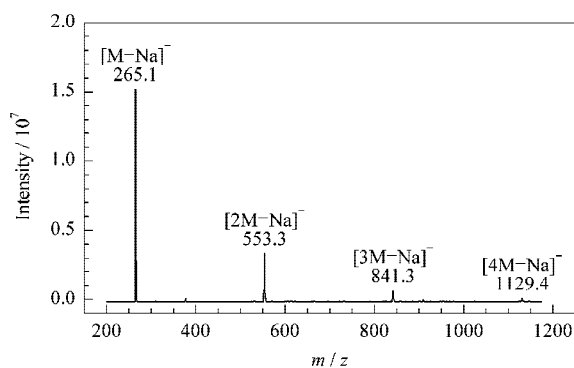


图 4 SDS 对照品在负离子模式下 ESI/MS 谱图
Fig. 4 ESI/MS spectrum of SDS standard in negative ion mode

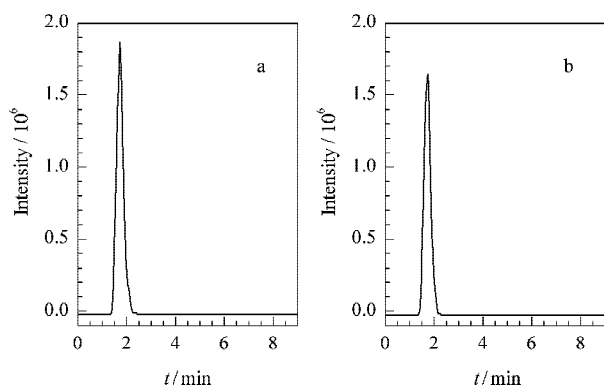


图 5 (a) SDS 对照品及 (b) 样品 0221# 的 LC-ESI/MS SIM 色谱图

Fig. 5 LC-ESI/MS chromatograms of (a) SDS standard and (b) sample 0221# in SIM mode

$[M - Na]^-$ 峰, 以及 SDS 的二聚体、三聚体和四聚体分别脱去钠离子的 $[2M - Na]^-$ 、 $[3M - Na]^-$ 和 $[4M - Na]^-$ 峰, 且强度依次减弱。定量时选择离子丰度最强的峰 m/z 265, 即准分子离子峰 $[M - Na]^-$ 作选择离子监测 (SIM), 通过与 SDS 对照品对照 (见图 5), 外标峰面积法定量。

2.6 实际样品的测定

采用上述方法测定企业送检的多个批次的 AES 样品, 并与核磁共振法 (NMR) 测定的平均 EO 数结果进行比较, 发现二者相当吻合, 从而验证了本法的可靠性。典型样品的测定结果见表 1。

表 1 实际 AES 样品的测定结果及与核磁共振法 (NMR) 测定结果的对比

Table 1 Results of AES samples with ESI/MS and comparison with the results of NMR

Sample No.	Average relative molecular mass (M_r)	Average ethylene oxide number ($n(\text{EO})$)		Alkyl chain distribution/%			Amount of SDS/%
		ESI/MS	NMR	C_{12}	C_{14}	C_{16}	
1009	371.0	2.93	2.95	70.8	26.0	3.2	10.8
0177	372.0	2.95	3.17	71.7	28.3	0	12.5
0343	375.5	3.03	3.12	73.0	27.0	0	13.1
1609	371.0	2.93	3.04	70.2	27.7	2.1	10.6
0221	380.7	3.15	3.13	70.9	21.6	7.5	12.9
0304	387.3	3.30	3.37	58.1	41.9	0	8.32

3 结论

建立了电喷雾质谱测定 AES 的烷基碳链分布、乙氧基 (EO) 分布及平均 EO 数、平均相对分子质量的方法, 并建立了液相色谱-电喷雾质谱测定 AES 中游离 SDS 含量的方法。本方法已应用于实际样品的测定, 结果令人满意。本方法还可推广到其他阴离子表面活性剂如脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸胺、烷基酚聚氧乙烯醚磺酸钠等的测定。

致谢: 本文中的核磁共振测定结果由中国广州分析测试中心核磁组提供, 特此表示感谢!

参考文献:

[1] Gao H Q, Yu W. Detergent & Cosmetics (高欢泉, 于文. 日用化学品科学), 2008, 31(2): 10
[2] Tian C Y, Lu Y, Xu Z D. Chemical Industry of Hebei (田春友, 路遥, 徐志栋. 河北化工), 2006(1): 9

[3] Bei C, Yang X C. Detergent & Cosmetics (贝澄, 杨新长. 日用化学品科学), 2003, 26(6): 28
[4] Jin Y F. Journal of Zhejiang University of Science and Technology (金雅凤. 浙江科技学院学报), 2003, 15(Suppl): 14
[5] Lara-Martin P A, Gomez-Parra A, Gonzalez-Mazo E. J Chromatogr A, 2006, 1114: 205
[6] Lara-Martin P A, Gomez-Parra A, Gonzalez-Mazo E. J Chromatogr A, 2006, 1137: 188
[7] Zhao M, Jin Y F, Wang J, et al. Analysis and Testing Technology and Instruments (赵梅, 金雅凤, 王军, 等. 分析测试技术与仪器), 2003, 9(1): 30
[8] Chen Z F. Detergent & Cosmetics (陈志峰. 日用化学品科学), 2006, 29(8): 21
[9] Wang L Y, Deng Q G, Liu Y, et al. Chemical Industry Times (王丽艳, 邓启刚, 刘燕, 等. 化工时刊), 2001, (9): 37
[10] Deng Q G, Li Y H, Wang L Y. Journal of Qiqihar University: Natural Science Edition (邓启刚, 李颖慧, 王丽艳. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版), 2001, 17(4): 1
[11] Huan Y, Zhuang M H. Chemical World (郇宇, 庄美华. 化学世界), 2003, 44(9): 471
[12] Wang X C, Jin Y. Chinese Journal of Chromatography (王小淳, 金燕. 色谱), 2000, 18(4): 332