

用大气压电喷雾质谱快速鉴定表面活性剂

金燕 陈志峰 王小淳

(上海白猫有限公司技术中心 上海 200231)

摘要 本文介绍了用大气压电喷雾质谱快速鉴定日化产品中表面活性剂的方法。表面活性剂在水溶液中离解成离子或结合水溶液中 Na^+ 而带正电,可用大气压电喷雾质谱对其结构及组成进行鉴定,利用该方法亦可于 5 分钟内鉴定两种或多种混合表面活性剂。

关键词: 表面活性剂 大气压电喷雾质谱

1 前言

表面活性剂具有去污、乳化、渗透、增溶等作用,在日化洗涤产品(洗衣粉、洗洁精、柔软剂)中的应用极广。而大多表面活性剂因具有不易挥发、极性等特点,通常采用液相色谱或离子色谱进行定量分析,其结构定性需采用红外光谱标样对照,而日化产品中大多含有两种或多种表面活性剂,对其结构定性传统方法需采用一系列繁琐的预处理提纯工作(见图 1)。考虑到阴离子表面活性剂在水溶液中离解成负离子,阳离子表面活性剂在水溶液中离解成正离子、非离子表面活性结合流动相中 Na^+ 而带正电,因而可对混合表面活性剂(图 1 * 部分)直接采用大气压电喷雾质谱法(ESI/MS)分析,根据提供的分子量信息对其结构及组成进行鉴定,利用 ESI/MS 正负离子模式可在 5 分钟内同时鉴定日化洗涤产品中两种或多种混合表面活性剂。

2 实验部分

2.1 样品预处理

用大气压电喷雾质谱鉴定表面活性剂的最大优点是快速,样品无需繁琐的预处理。一般日化洗涤产品如:洗衣粉、洗洁精、柔软剂,只需将样品烘干,用乙醇萃取,弃去乙醇不溶物(无机盐),烘干乙醇萃取液得表面活性剂,可直接进行 ESI/MS 分析(省去图 1 * 后实验)。可见 ESI/MS 直接进样分析表面活性剂结构可省去传统繁琐的预处理过程,而且从响应信号强度还可看出表面活性剂的碳链及聚氧乙烯分布情况(如脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐)。

2001 - 12 - 14 收

*作者简价:金燕,女,上海白猫有限公司

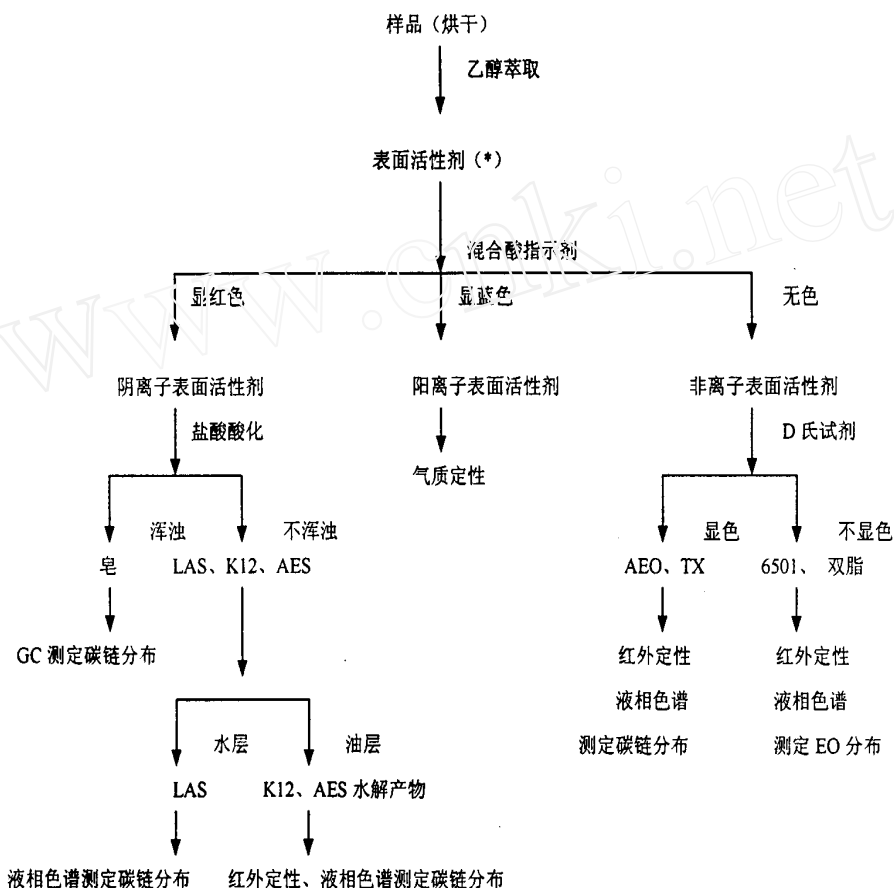


图 1 表面活性剂分析流程图

2.2 实验条件

仪器: WATERS Alliance 2690 HPLC/ ZMD MS System

色谱条件:

流动相: 甲醇: 水 = 9 : 1,

流速: 0.3 mL/min

样品直接引入质谱分析。

质谱条件:

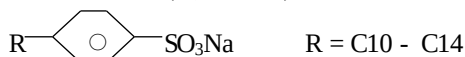
大气压电喷雾电离源, 正/ 负离子方式 (ESI⁺ / ESI⁻), 扫描范围 100—1000, 扫描时间 2 s

毛细管电压: 3 kV, 锥孔电压: 15—30 vvt (观察碎片 50 vvt)

2.3 实验结果

2.3.1 离子表面活性剂

烷基苯磺酸钠 (简称 LAS):



脂肪醇硫酸钠(简称 K_{12}) :

$RO - SO_3Na$ $R = C_{10} - C_{18}$

脂肪酸钠(简称皂) :

$R - COONa$ $R = C_{11} - C_{17}$

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(简称 AES, 其中聚氧乙烯简称 EO) :

$RO - (CH_2CH_2O)_n - SO_3Na$ $R = C_{11} - C_{18}$ $n = 0 - 4$

由阴离子表面活性剂的结构可见:阴离子表面活性剂在水溶液失去 Na^+ 均带负电, 根据分子量信息及质量差 14 (因 $-CH_2-$ 引起), 44 (因 $-CH_2CO-$ 引起), 用 ESI^-/MS 电喷雾直接进样方式可以很方便地将其区分开来。

表 1 $LAS(M^-)$ 碳数与分子量 M^- 的关系

碳数	10	11	12	13	14
M^-	297	311	325	339	353

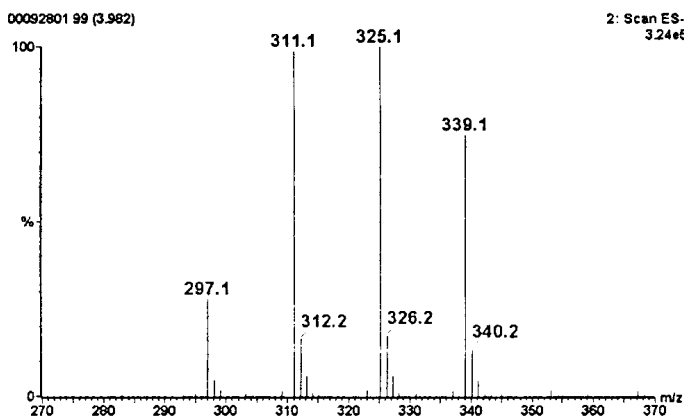
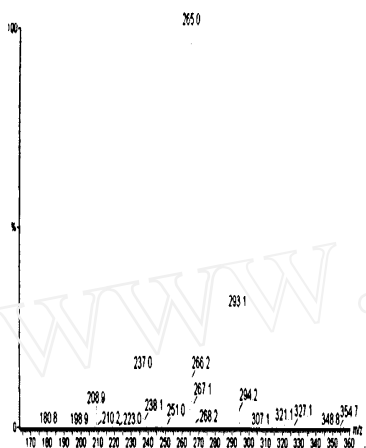
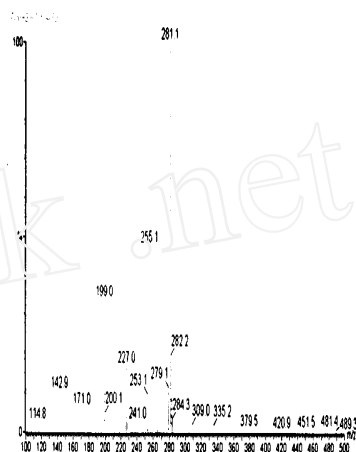


图 2 LAS 样品 ESI^- 质谱图

根据信号响应可见, 该 LAS 样品碳数分布集中有 $C_{10} - C_{13}$ 。

表 2 $K_{12}(M^-)$ 碳数与 M^- 的关系

碳数	10	12	14	16	18
M^-	237	265	293	321	349

图 3 K_{12} 样品 ESI^- 质谱图图 4 皂样品 ESI^- 质谱图

根据图 3 信号响应可见:该 K_{12} 样品碳数分布集中在 $C_{10} - C_{14}$,以 C_{12} 为主。

表 3 皂(M^-) 碳数与 M^- 的关系

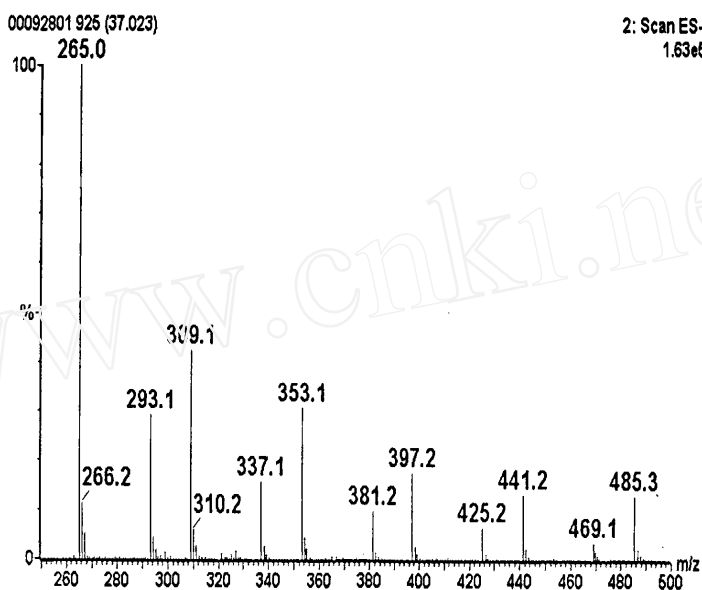
碳数	12	14	16	18(一个双键)	18
M^-	199	227	255	281	283

根据图 4 信号响应可见:该皂样品碳数分布集中在 $C_{12} - C_{18}$,其中以 C_{18} (一个双键)为主。

表 4 AES(M^-) 碳数与 EO 数的关系

EO 数 碳数	0	1	2	3	4
10	237	281	325	369	413
11	251	295	339	383	427
12	265	309	353	397	441
13	279	323	367	411	455
14	293	337	381	425	469
15	307	351	395	439	483
16	321	365	409	453	497
17	335	379	423	467	511
18	349	393	437	481	525

根据图 5 信号响应可见:该 AES 样品碳数分布集中在 C_{12} 及 C_{14} ,EO 分布集中在 0 - 4。

图 5 AES 样品 ESI⁻ 质谱图

2.3.2 阳离子表面活性剂

十二烷基三甲基氯化铵(简称 1231)

十四烷基三甲基氯化铵(简称 1431)

十六烷基三甲基氯化铵(简称 1631)

牛油基、油基三甲基氯化铵(简称 1831,后者为不饱和,含一个双键)

双十烷基二甲基氯化铵(简称 1021)

双牛油基二甲基氯化铵(简称 1821)

豆蔻基二甲基苄基氯化铵(简称 1427)

椰油基二羟乙基甲基氯化铵

椰油基单羟乙基二甲基氯化铵

阳离子结构通式如下:

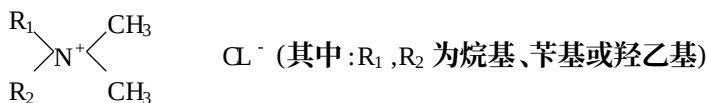


表 5 阳离子的特征离子

阳离子	ESI ⁺ 特征离子
1021	326m/z R ₁ , R ₂ 为双十烷基 494m/z R ₁ , R ₂ 为双十六烷基
1821	522m/z R ₁ , R ₂ 为十六、十八烷 550m/z R ₁ , R ₂ 为双十八烷基

阳离子	ESI + 特征离子
1231	228m/z R1 为十二烷基, R2 为甲基
1431	256m/z R1 为十四烷基, R2 为甲基
1631	284m/z R1 为十六烷基, R2 为甲基
	312m/z R1 为十八烷基, R2 为甲基
1831	310m/z R1 为十八烷基(含一个双键), R2 为甲基
	304m/z R1 为十二烷基, R2 为苄基 212m/z 脱苄基
1427	332m/z R1 为十四烷基, R2 为苄基 240m/z 脱苄基
椰油基羟乙基二甲基	258m/z R1 为十二烷基, R2 为羟乙基
氯化铵	286m/z R1 为十四烷基, R2 为羟乙基
椰油基二羟乙基甲基	258m/z R1 为十二烷基, R2 为羟乙基
氯化铵	288m/z R1 为十二烷基, R2 为羟乙基, 阳离子结构 通式中一个甲基被羟乙基取代

由此可见,阳离子表面活性剂在水溶液失去 Cl^- 均带正电,根据分子量信息,用 ESI^+/MS 电喷雾直接进样方式可以很方便地将其区分开来。

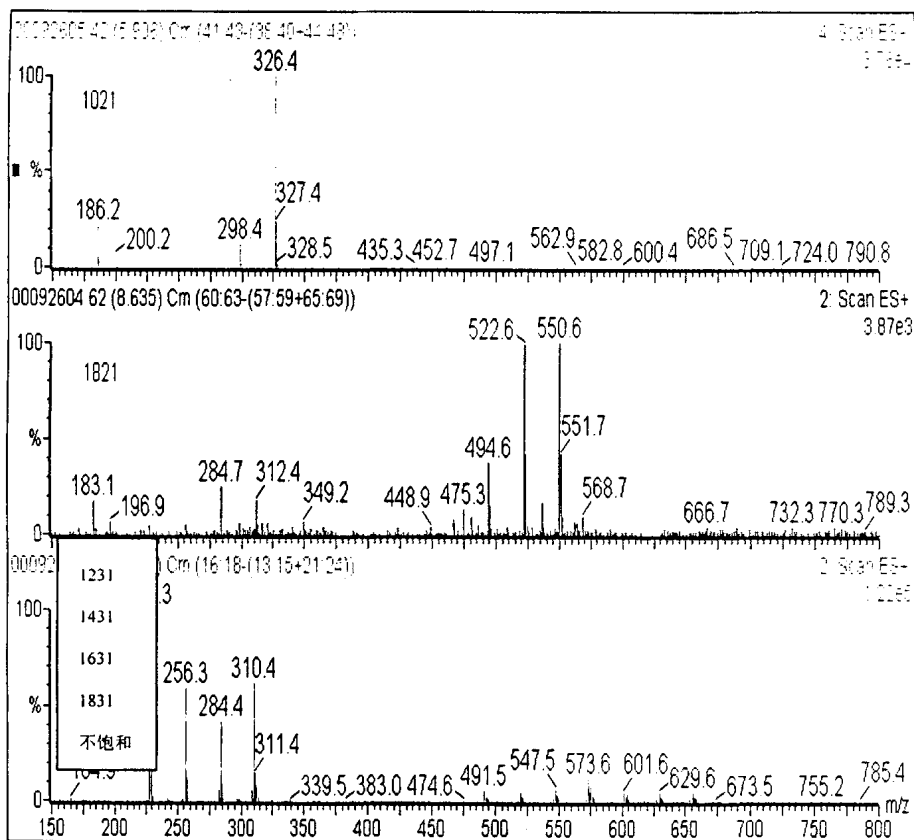


图 6 阳离子 1021(上)、1821(中)、1231 + 1431 + 1631 + 1831(不饱和)混合(下)的 ESI^+

图 6(上)看出:1021 主要为双十烷基二甲基氯化铵(326m/z)。图 6(中)看出:1821 中含有双十六烷基二甲基氯化铵(494m/z)、十六/十八烷基二甲基氯化铵(522m/z)和双十八烷基二甲基氯化铵(550m/z)。

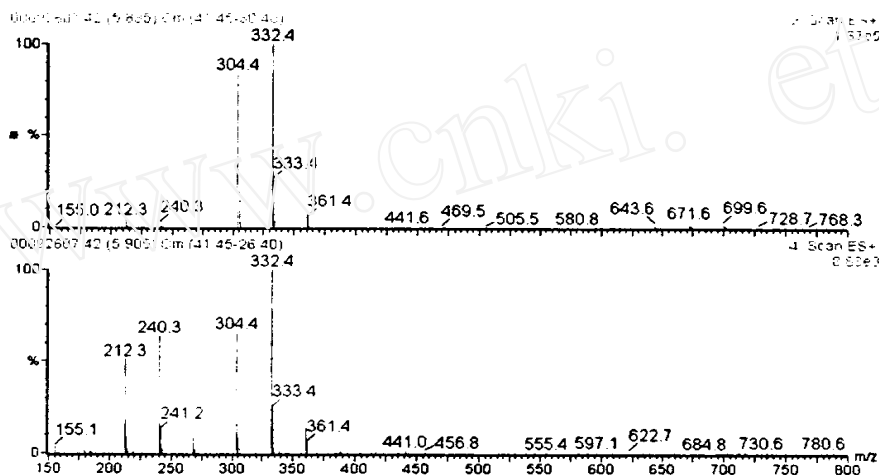


图 7 阳离子 1427 的 ESI 质谱图

图 7(上)是阳离子 1427 在 30V 电离电压的质谱图,图 7(下)是阳离子 1427 在 50V 电离电压的质谱图。图 7 看出 30V 电压,304m/z 和 332m/z 分别对应十二烷基二甲基苄基氯化铵和十四烷基二甲基苄基氯化铵,由于苄基特别容易脱去,50V 的电压会发生苄基脱落,因此质谱中可以看到相应碎片峰 212m/z 和 240m/z。

图 8 是阳离子椰油基羟乙基二甲基氯化铵(上)和椰油基二羟乙基甲基氯化铵(下)的质谱图,从图看出,前者含有十二烷基羟乙基二甲基氯化铵(离子峰 258m/z)和十四烷基羟乙基二甲基氯化铵(离子峰 286m/z),而后者中含有十二烷基羟乙基二甲基氯化铵(离子峰 258m/z)和十二烷基二羟乙基甲基氯化铵(离子峰 288m/z)。

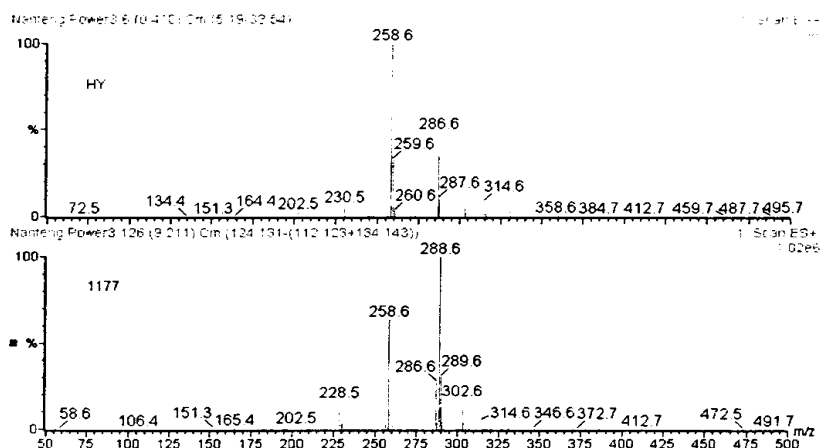


图 8 椰油基羟乙基二甲基氯化铵(上)椰油基二羟乙基甲基氯化铵(下)的 ESI⁺

2.3.3 非离子表面活性剂

脂肪醇聚氧乙烯醚(简称 AEO): $\text{RO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$

壬基酚聚氧乙烯醚(简称 TX): $\text{C}(\text{H}_{19} - \text{ArO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$

聚氧乙烯类非离子表面活性剂的分子量很有规律($\Delta M = 44$),而大气压电喷雾质谱 ESI 是一种软电离质谱,一般只出准分子离子峰,如结合水溶液中 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 而形成 $M+1$ 、 $M+18$ 、 $M+23$ 、 $M+39$ 等,根据所测样品的分子量信息,我们可以判断样品属于 AEO 类, TX 类,并且可以推断碳数和 EO 数分布。图 9 是 TX10 的正相应液相色谱图(图上所示 1-17 为 EO 分布),图 9 可以看出:TX10 为壬基酚聚氧乙烯醚(EO 分布从 1—17)的混合物。

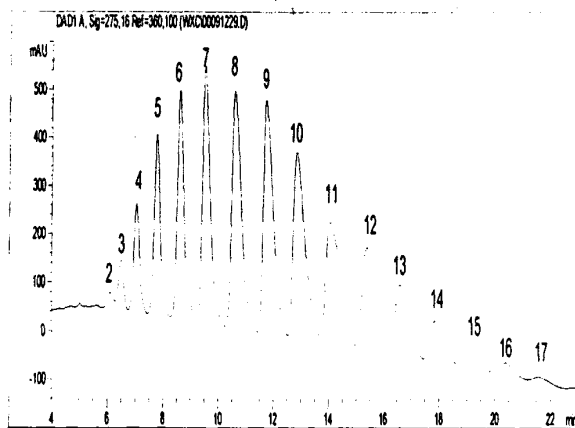


图 9 TX10 的液相色谱图

色谱柱: Waters μ Porasil10 μm , 300 mm $\times$ 3.9 mm i. d A 正己烷 + 1.25 %乙醇 + 0.05 %三乙胺 + 0.02 %乙酸 B 氯仿 + 1.25 %乙醇 + 0.05 %三乙胺 + 0.02 %乙酸 0 min 85 %A :15 %B 25 min 10 %A :90 %B

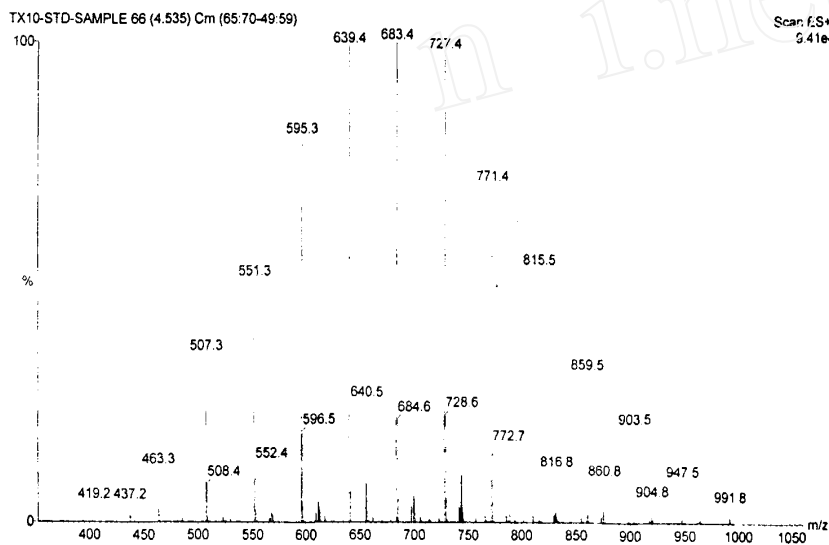
流速: 1 mL/min

UV 检测波长: 275 nm

表 6 壬基酚聚氧乙烯醚(TX) EO 数与分子量关系

EO 数	分子量	EO 数	分子量
1	264	9	616
2	308	10	660
3	352	11	704
4	396	12	748
5	440	13	792
6	484	14	836

EO 数	分子量	EO 数	分子量
7	528	15	880
8	572	16	924

图 10 TX10 的 ESI(+) 质谱图 ($M + Na^+$)

与 TX 类似, AEO 也是一种脂肪醇聚氧乙烯醚(不同碳链, 不同 EO 分布) 表面活性剂的混合物。图 11, 图 12 是分别用反相/ 正相液相色谱对 AEO 不同碳链, 不同 EO 分布的分析。

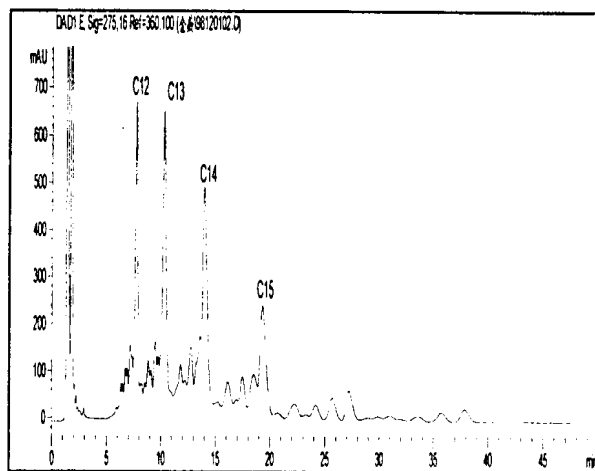


图 11 AEO3 碳链分布液相色谱图

色谱柱: HP hypersil ODS 5 μm , 200 mm $\times$ 4.6 mm i. d 流动相 90 %乙腈 :10 %水
流速: 1 mL/ min
UV 检测波长: 275 nm(样品用异氰酸苯酯衍生化处理)

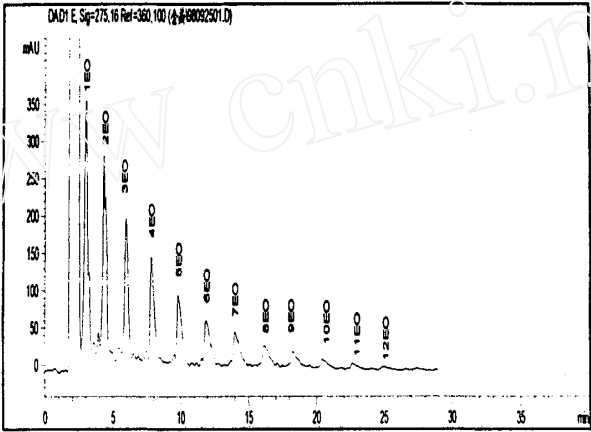


图 12 AEO3 中 EO 分布液相色谱图

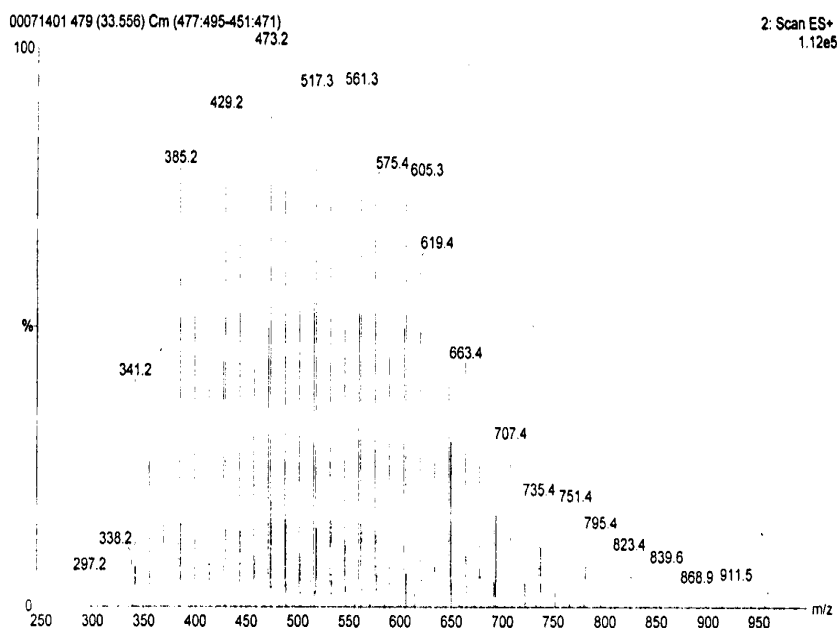
色谱柱: HP hypersil 5 μm $\times$ 200 mm $\times$ 4.6 mm i. d
流动相: A 二氯甲烷 B 异丙醇
梯度洗脱程序: 0 min 97 %A :3 %B 60 min 82 %A :18 %B
流速: 1mL/ min
UV 检测波长: 275 nm(样品用异氰酸苯酯衍生化处理)

图 11、图 12 可以看出: AEO3 为脂肪醇聚氧乙烯醚(碳数分布从 12 —15 ,EO 分布从 1 —12)的混合物。

表 7 脂肪醇聚氧乙烯醚分子量与 EO 数及碳数的关系

碳数 EO 数	11	12	13	14	15
0	172	186	200	214	228
1	216	230	244	258	272
2	260	274	288	302	316
3	304	318	332	346	360
4	348	362	376	390	404
5	392	406	420	434	448
6	436	450	464	478	492
7	480	494	508	522	536
8	524	538	552	566	580
9	568	582	596	610	624

碳数 EO 数	11	12	13	14	15
10	612	626	640	654	668
11	656	670	684	698	712
12	700	714	728	742	756
13	744	758	772	786	800
14	788	802	816	830	844
15	832	846	860	874	888

图 13 AEO3 的 ESI^+ 图 ($\text{M} + \text{Na}^+$)

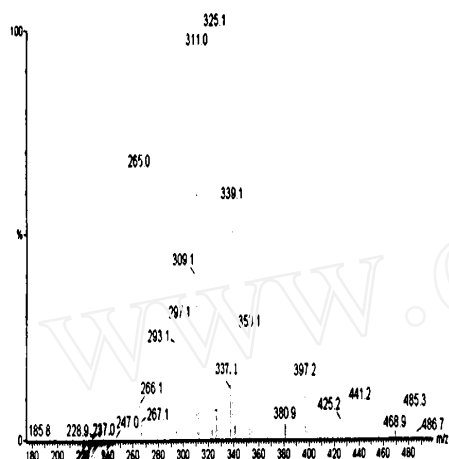
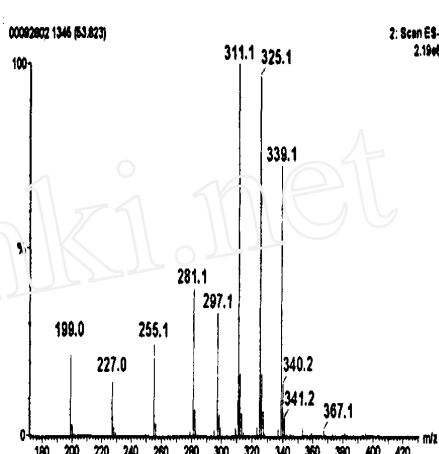
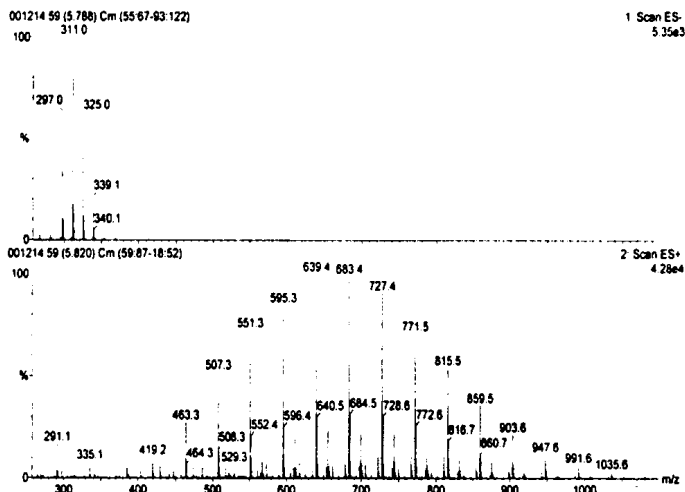
2.3.4 日化产品表面活性剂鉴定

常见清洁剂一般是以两种或多种表面活性剂复配而成,鉴定其结构需繁琐预处理,ESI/MS 使日化产品中表面活性剂结构鉴定在 5 分钟内得以实现。图 14—图 17 是日化产品洗洁精,低泡洗衣粉,羊毛清洗剂,羊毛平滑柔软剂中表面活性剂直接进样的质谱图。

图 14 中 265/293,309/337,353/381,397/425 与图 4(AES)的质谱对应,297,311,325,339 与图 1(LAS)的质谱对应,可以判断该洗洁精阴离子由 AES 与 LAS 组成。

图 15 中 199,227,255,281 与图 4(皂)的质谱对应,297,311,325,339 与图 1(LAS)的质谱对应,可以判断该低泡洗衣粉阴离子由皂与 LAS 组成。

图 16 为羊毛清洗剂中表面活性剂 $\text{ESI}^+ / \text{ESI}^-$ 两种离子模式同时收集的结果,ESI⁻

图 14 洗洁精中表面活性剂 EST^- 质谱图图 15 低泡洗衣粉中表面活性剂 EST^- 质谱图图 16 羊毛清洗剂中表面活性剂 ESI^- (上)/ ESI^+ (下) 质谱图

(图 16 上)为其中阴离子表面活性剂的响应,参照图 1—图 4,发现 297,311,325,339 与图 1 (LAS)的质谱对应,而 ESI^+ (图 16 下)中 463,507,551,595,639,683,727,771,815,859 与图 10 (TX10)的质谱对应,可以判断该羊毛清洗剂由 LAS 与 TX10 组成。

图 17 为羊毛平滑柔软剂中表面活性剂 EST^+ 的结果,其中 284,310,312 对应阳离子 1631,1831 的响应, $M/Z = 473, 517, 561, 605, 649$ 对应图 13 中 AEO(碳数为 12)的 $M + \text{Na}^+$, $M/Z = 489, 533, 577, 621, 665, 709, 753$ 对应 AEO(碳数为 12)的 $M + \text{K}^+$,可以判断该羊毛平滑柔软剂由阳离子 1631,1831,非离子 AEO(碳数为 12)组成。

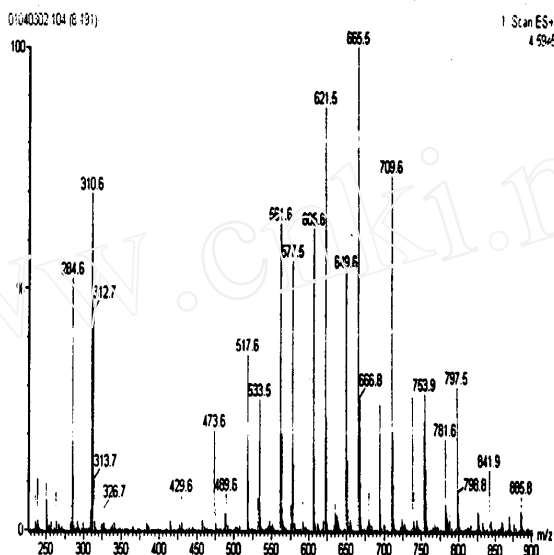


图 17 羊毛平滑柔软剂中表面活性剂 EST^+ 质谱图

3 总结

用 ESI/MS 电喷雾直接进样是一种快速鉴定表面活性性的有效方法,根据其提供质谱信息可准确鉴定一种或多种表面活性剂,这对于洗衣粉、洗洁精、洗衣液、柔软剂等日化产品中表面活性剂的组成剖析极为有效而且方便快捷。

参 考 文 献

- 1 《现代有机质谱技术有应用》中国人民公安大学出版社,1999(8),P121—124
- 2 《质谱学报》2000,Vol. 21,NO. 2,P65—72

Rapid Identification of Surfactants by ESI/ MS

Jin Yan ,Chen Zhi Feng ,Wang Ciao Chun
(Shanghai Whitecat CO. ,Ltd ,Shanghai ,200231 ,China)

Received 2001 - 12 - 14

Abstract

Rapid identification of surfactants in household products by ESI/ MS was discussed in this paper. The structure and composition could be characted by ESi/ MS due to their dissociation as ions or being charged in solution. In addition ,two or more mixed surfactants were identified with- in 5 minutes.

Keywords :surfactant ;atmospheric pressure electrospray ionization/ mass spectra (ESI/ MS)