

HPLC/ESI-MS 分析脂肪醇聚氧乙烯醚中 碳链及 EO 数分布^{*}

金 燕 王小淳

(上海白猫有限公司研究所 上海 200231)

[摘要]应用高效液相色谱将脂肪醇聚氧乙烯醚按烷基链长和 EO 数分离后,在线联用电喷雾质谱,根据其一系列准分子离子峰来判断烷基链长和 EO 聚合度,解释了准分子离子峰强度失真的原因。

关键词: 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO) 高效液相色谱-电喷雾质谱联用(LC-ESI-MS)

1 前言

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO),是一类具有良好润湿、去污、乳化、扩散等性能的非离子表面活性剂,耐酸、耐碱、耐硬水,用途广泛,市场需求日益增大。

AEO 是由脂肪醇(亲油基)和环氧乙烷(亲水基)为原料通过逐步加合反应得到的,环氧乙烷加成摩尔数(EO 数)不固定,并按 Flory 型或 Weibull 型分布^[1],平均 EO 数可在 0-30,烷基链长也不同,一般为 C₁₂-C₁₅。高级脂肪醇的环氧乙烷加成数对表面活性剂性质有很大影响。AEO 中碳链长度和 EO 数的分布分析常采用高效液相色谱法(HPLC),用两根不同的色谱柱和相应的淋洗体系使 AEO 按碳链长度或不同 EO 数分开。但是,在无标样的条件下,要对分离得到的各个峰进行鉴定则有困难。由于质谱在定性方面的优势,在分析 AEO 类样品时,人们一直希望并不断探索将最新的 LC-MS 技术应用于其中。K. A. Evans 等先应用液相色谱-热喷雾质谱联用技术(LC-TS-MS)分析了环境样品中的 AEO 类表面活性剂^[2],之后,又应用 LC-ESI-MS 技术对该类样品进行了分析^[3]。C. Crescenzi 等也应用 LC-ESI-MS 方法定量分析了水中聚氧乙烯类非离子表面活性剂的总量^[4]。

本法采用 HPLC/电喷雾质谱在线联用技术分析洗涤剂生产中所用的原料 AEO₃,只需正相色谱或反相色谱一种体系就可全面了解其碳链及 EO 数的分布,简便、快速、可靠,同时为原料的质量控制提供了一种新方法。

2 实验

2.1 实验药品

* 1999-06-25 收

样品: AEO₃ (平均 EO 数 = 3), 由狮子公司提供 (产品代号 Dobanox25c)

二氯甲烷 (色谱纯): Fisher 公司

异丙醇 (A. R.): 宜兴市达华化工有限公司

乙腈 (A. R.): Fisher 公司

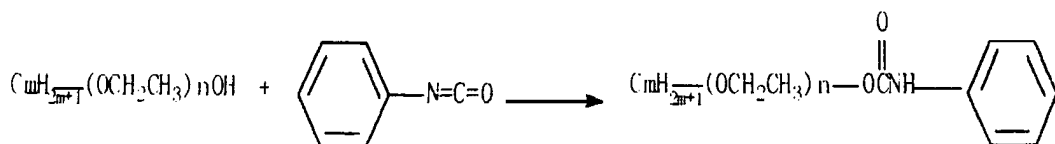
重蒸水: 自制

异氰酸苯酯 (A. R.): 中国医药上海试剂公司

2.2 样品前处理

由于 AEO 型表面活性剂几乎无紫外吸收, 不能用于紫外检测, 而多数表面活性剂液相分离需要进行梯度洗脱, 所以又不能采用示差折光检测器, 因此需要对样品进行预处理。同时试样分子末端的 OH 基, 吸附性较强, 也要求样品预处理以改善色谱峰形。

本法采用异氰酸苯酯对样品进行衍生化^[5]。100 μl AEO₃ 样品中加入 100 μl 异氰酸苯酯, 在 50-60 °C 加热 30 min, 冷却至室温, 用 0.5 ml 含 10% 水的乙腈 (反相色谱) 或 0.5 ml 含 5% 异丙醇的二氯甲烷 (正相色谱) 溶解。反应式如下:



所得衍生化物的经适当稀释后用于液相色谱和质谱分析。

2.3 实验条件

2.3.1 仪器: WATERS Alliance LC/Platform HIMS System

2.3.2 色谱条件:

A 反相色谱

色谱柱: WATERS Symmetry C18, 3.5 μm, 2.1 × 50 mm, 25

流动相: 乙腈: 水 = 9: 1, 0.2 ml/min

流出物直接引入质谱分析。

B 正相色谱

色谱柱: HP Hypersil 5 μm, 4.6 × 200 mm, 25

流动相: 二氯甲烷: 异丙醇 = 97: 3 (0 min) → 82: 18 (60 min), 1 ml/min

流出物经一分流器使进入质谱的流速为 0.2 ml/min。

C 检测器: DAD, 275 nm

2.3.3 质谱条件: 电喷雾, 正离子方式 (ESI⁺), 扫描范围 200-1100, 扫描时间 2.5 s。

3 结果与讨论

3.1 碳链分布分析

利用 C18 反相柱和乙腈: 水 = 9: 1 的流动相可以将 AEO 按碳链长度完全分离。具体条件见 2.3.2A。样品为狮子 AEO₃。分离结果见图 1。

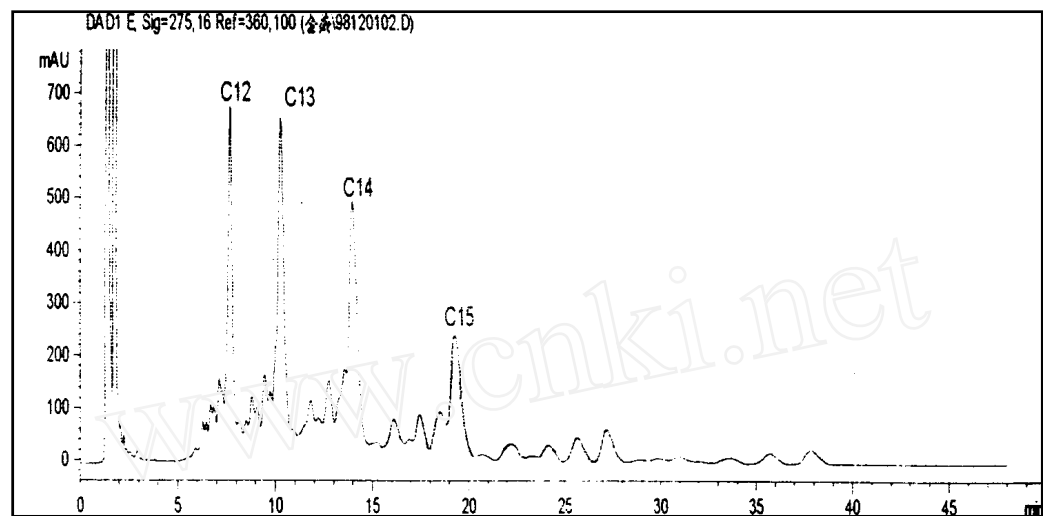


图 1 狮子A EO₃ 碳链分布液相色谱图

图 1 中最先流出的峰为衍生化试剂,HPLC/ESI- MS 联用鉴定随后 4 个峰分别为 C₁₂- EO_n, C₁₃- EO_n, C₁₄- EO_n, C₁₅- EO_n。图 2 为图 1 中 C₁₂- EO_n 流出物的质谱图。

由图 2 可见, 出现了一系列质量数彼此相差 44 的准分子离子峰, 如 m/z 为 417、461、505、549、592、636、680、724、768、812、856, 说明为不同 EO 聚合度的分子(有时相差 43 是由于分子量取整未计小数点后一位而引起)。

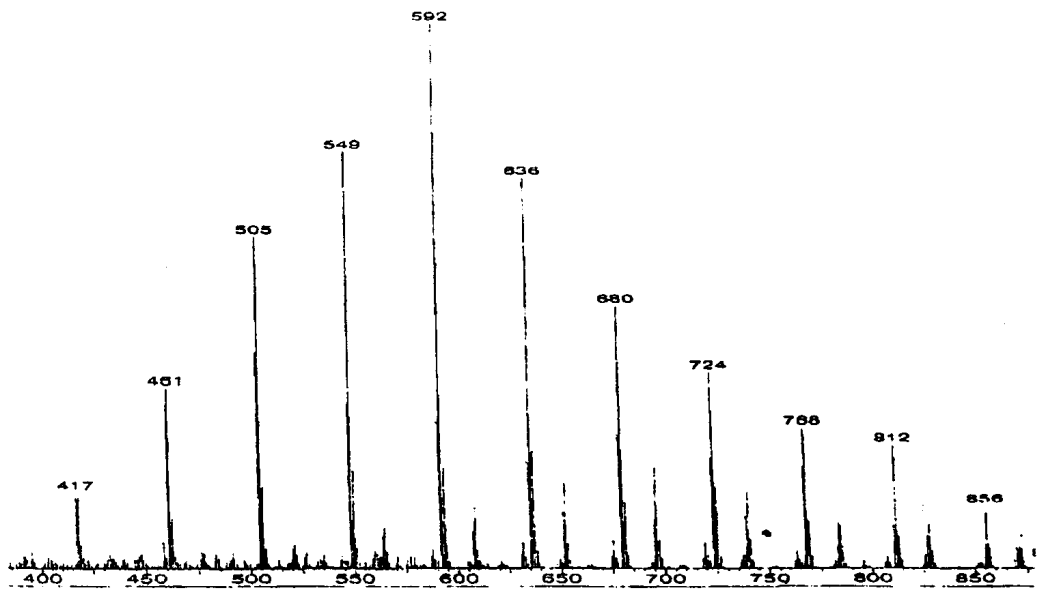


图 2 图 1 中 C₁₂- EO_n 流出物的质谱图

碳链长为 m , EO 数为 n 的 AEO- 异氰酸苯酯衍生物的质量数 M 见表 1。

表 1 AEO- 异氰酸苯酯衍生物的质量数表

$\begin{matrix} n \\ m \end{matrix}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	379	423	467	511	555	599	643	687	731	775	819	863
12	393	437	481	525	569	613	657	701	745	789	833	877
13	407	451	495	539	583	627	671	715	759	803	847	891
14	421	465	509	553	597	641	685	729	773	817	861	905
15	435	479	523	567	611	655	699	743	887	831	875	919
16	449	493	537	581	625	669	713	857	801	845	889	933

对照图 2 和表 1 发现, 图 2 中的系列峰可归属为 $m = 12, n = 2 \sim 12$ 的 AEO 衍生物- Na 加合物的准分子离峰。由于 AEO 类化合物具有容易与某些阳离子形成加合物的性质, 虽然体系中并未加入 Na^+ , 但流动相中存在的微量杂质 Na^+ 已足以使其与之形成加合物。图 2 中各主要峰的具体归属见表 2。表 2 中 M 表示样品衍生物的质量数。

表 2 图 2 中各主要峰的归属

m/z	准分子离子峰类型	n 值
417	$[M + \text{Na}]^+$	2
461	$[M + \text{Na}]^+$	3
505	$[M + \text{Na}]^+$	4
549	$[M + \text{Na}]^+$	5
592	$[M + \text{Na}]^+$	6
636	$[M + \text{Na}]^+$	7
680	$[M + \text{Na}]^+$	8
724	$[M + \text{Na}]^+$	9
768	$[M + \text{Na}]^+$	10
812	$[M + \text{Na}]^+$	11
856	$[M + \text{Na}]^+$	12

以同样方法计算对照可确定, 图 1 中 $\text{C}_{12}\text{-EO}_n (n = 2 \sim 12)$ 后流出物分别为 $\text{C}_{13}\text{-EO}_n (n = 2 \sim 8), \text{C}_{14}\text{-EO}_n (n = 2 \sim 7), \text{C}_{15}\text{-EO}_n (n = 2 \sim 5)$ 。对应于 $\text{C}_{15}\text{-EO}_n (n = 2 \sim 5)$ 的质谱图见图 3。以上结果也可说明, 随着碳链长度的增加, 其 EO 分布变窄。

3.2 EO 分布分析

利用正相硅胶柱和二氯甲烷/异丙醇梯度洗脱体系可以将 AEO₃ 样品按 EO 数完全分离。具体条件见 2.3.2B, 样品为狮子 AEO₃。分离结果见图 4。

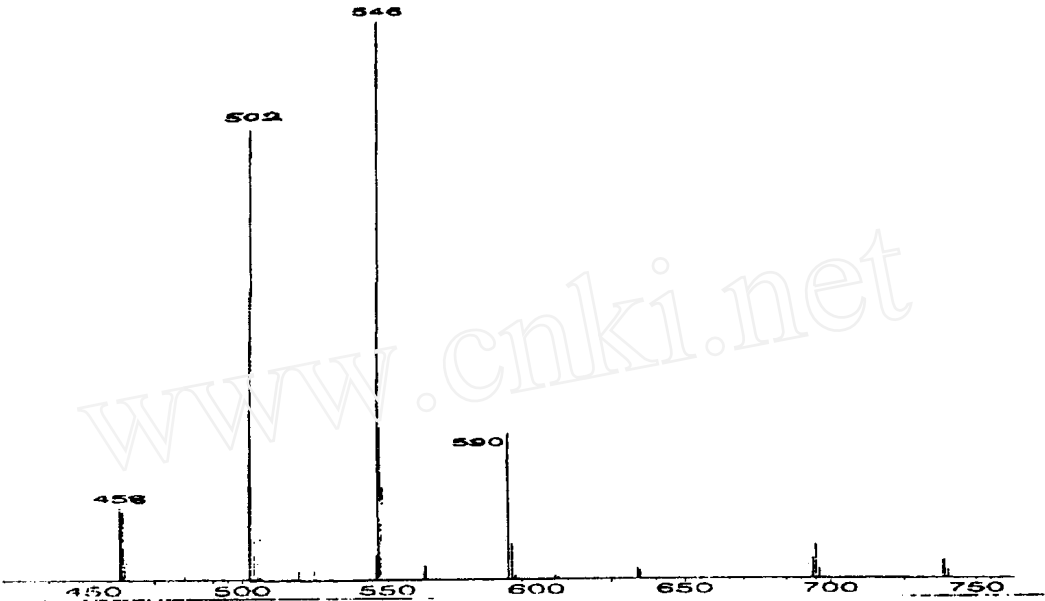


图 3 图 1 中 C₁₅-EO_n 流出物的质谱图

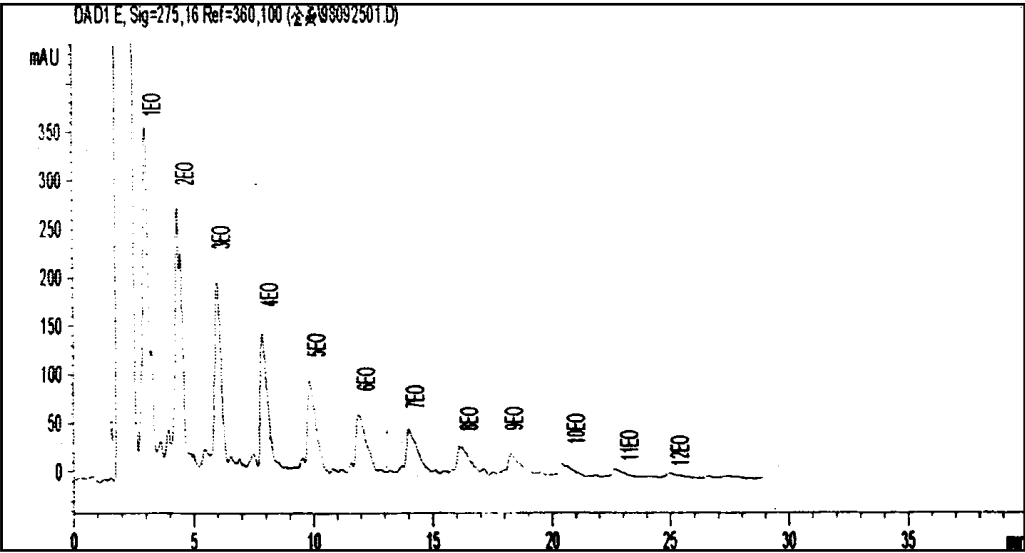


图 4 狮子 A EO 中 EO 分布液相色谱图

图 4 中 7EO 流出物的质谱图见图 5。出现了系列质量数彼此相差 14 的准分子离子峰，如 m/e 为 632、646、660、674。说明是不同碳数的分子所引起。对照表 1，可将系列峰归属为 $n=7, m=12\sim 15$ 的 AEO 衍生物- $(H_2O+H)^+$ 加合物的准分子离子峰。图 5 中各峰的归属见表 3。

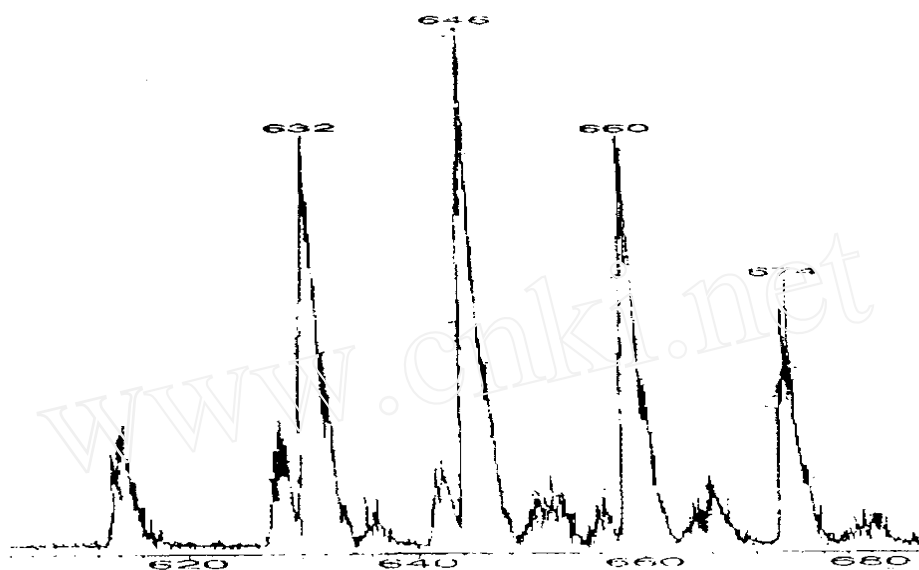
图 5 CmEO₇ 的质谱图

表 3 图 5 中各主要峰的归属

m/z	准分子离子类型	m 值
632	$[M + H_2O + H]^+$	12
646	$[M + H_2O + H]^+$	13
660	$[M + H_2O + H]^+$	14
674	$[M + H_2O + H]^+$	15

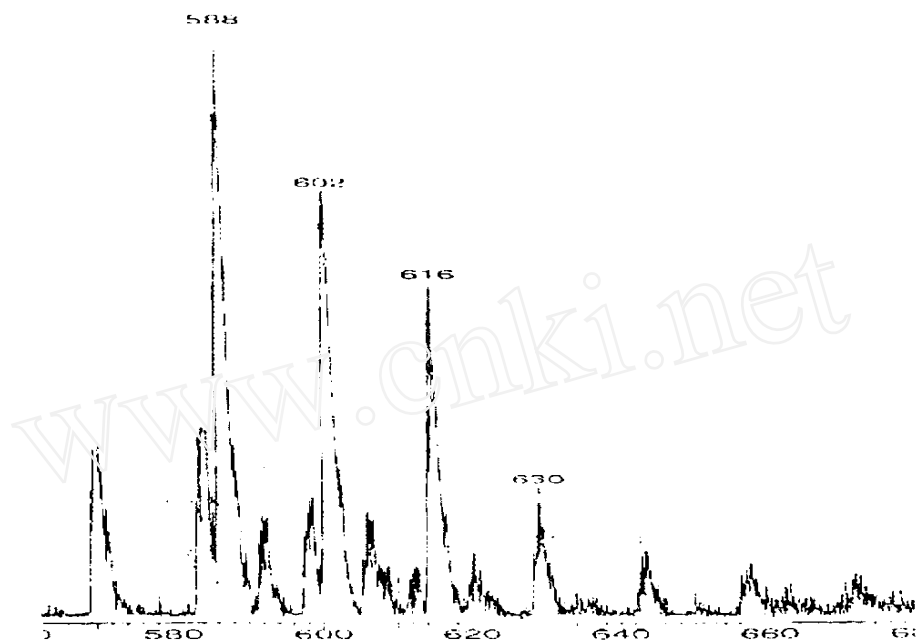
注: M 表示样品衍生物的质量数

用同样方法可确定, 图 4 中各峰分别对应于 EO 数= 1~ 12 的化合物。6EO 的质谱图见图 6。

未加环环氧乙烷的脂肪醇(即 EO = 0)衍生物和多余的衍生化试剂一起流出, 未能单独检测出来。

3.3 离子强度失真的原因

实验所用样品为 AEO₃, 平均 EO 数是 3, 但观察图 2 准分子离子峰的强度, EO 数 n= 6 (m/z= 592) 的峰强度最大, 其次是 n= 5, n= 7 的峰, 而 n= 2, 3 峰强度则相对较小, 这与所用样品的特性明显不符。引起这种失真现象的原因是: 电喷雾质谱检测器对具有不同环环氧乙烷加成数的 AEO 类化合物具有不同的响应值。Carlo Crescenzi 的实验^[4]表明, 对于同样碳数的 AEO 类化合物, 随着 EO 数的增加, 响应值迅速增加, 当 EO 数达到 n= 6 之后, 响应值随 EO 数增加的趋势变缓。这种质谱响应值随 EO 数变化的现象可解释为: (1) 分子与阳离子在电喷雾质谱中形成加合物的能力受分子本身性质和分子中极化点数量的影响。(2) 随着 EO 数的增加, AEO 类化合物和阳离子形成的加合物稳定性增加。

图 6 CmEO₆ 的质谱图

参 考 文 献

- 1 夏纪鼎, 倪永全主编《表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学》, 中国轻工业出版社, 1997, 381- 385
- 2 K A Evans, S T Dubey, L Kravetz, IDzidic, J Gumulka, R Mueller, J R Stork Anal Chem. 1994, Vol 66, 699
- 3 K A Evans, S T Dubey, L Kravetz, SW Evetts, IDzidic, C C Dooyema JAOCS, 1997, Vol 74, no. 7, 765
- 4 C Crescenzi, A DiCorcia, A Marcomini, R Samperi Anal Chem. 1995, Vol 67, 1797
- 5 M C ALLEN, D ELL NDER, JAOCS October 1981, 950

Analysis of the Distribution of AEO' Alkyl Chain and EO Units by HPLC/ESI- MS

Jin Yan, Wang Xiaochun

(Shanghai White Cat Co. Ltd, Shanghai 200231, China)

Received 1999-06-25

Abstract

High performance liquid chromatography (HPLC) is applied to separating aliphatic ethoxylate alcohols (AEO) by carbon numbers and EO units. Coupled with on-line electrospray mass spectrometry, chromatographic peaks are assigned according to their mass spectra. The reason for distortion of the pseudo-molecule-ion intensity is also explained.

Key Words: high performance liquid chromatography - electrospray mass spectrometry, aliphatic ethoxylate alcohol