脂肪醇聚氧乙烯醚的电喷雾质谱分析

吴惠勤，黄晓兰，黄　芳，林晓珊，朱志鑫，邓　欣，马叶芬

（中国广州分析测试中心，广东省化学危害应急检测技术重点实验室，　广东 广州 510070）

Analysis of Fatty Alcohol Polyoxyethylene Ether by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

WU Hui-qin, HUANG Xiao-lan, HUANG Fang, LIN Xiao-shan, ZHU Zhi-xin, DENG Xin, MA Ye-fen

(*Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China*)

Abstract: The mass spectrum rule of the fatty alcohol polyoxyethylene ether(AEO) with different number ethoxy(EO) was discussed by electrospray ionization mass spectrometry(ESI-MS). The main peak of AEO is $[M+Na]^+$ peak, and the response value differ with number of EO. The ionization efficiency is low when the number of EO is high and low, and the ion strength is disproportionate to the concentration of sample, so the value of the number of EO detected should be revised as it is not consistent with actual number. The dimer $+Na^+$ peak of and trimer$+Na^+$ peak will appear when the concentration of the sample injected or the intensity of the trap ion is high.

Key words: ESI-MS; AEO; number of EO; distribution of ethoxy

中图分类号：O 657.63　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1004-2997（2008）增刊-110-03

脂肪醇聚氧乙烯醚（AEO）是一类常用的非离子型表面活性剂，广泛应用于日化产品及工业中，AEO 主要通过脂肪醇与环氧乙烷（EO）反应合成，产品的性能与平均聚合度（EO 数）、加成数分布（EO 分布）、碳链长度有关。 由于工艺条件不同，EO 数分布有较大差别，即使平均聚合度相同，产品性能也有区别。为了保证洗涤用品的质量稳定，必须控制 EO 数及 EO 分布。严格控制 AEO 的质量，必须有可靠的测定方法，然而，目前国内外尚无标准测定方法。赵梅等[1]，朱志荣[2]采用衍生化气相色谱法，高温气相色谱法测定 AEO 疏水基分布及 EO 数；倪燕君[3]采用液相色谱法测定 AEO 分子量分布：这两种方法均需要标准品。也可采用核磁共振法测定 EO 数[4]，但只能得到平均 EO 数，不能给出 EO 分布数据。彭勤纪等[5]采用核磁共振、质谱方法测定 AEO_8 的 EO 数分布，从最高峰的质量数推断出 EO 数。金燕等[6]以异氰酸苯酯对 AEO 衍生化后，采用液相色谱-质谱法测定 AEO 的 EO 数及其分布，并发现衍生物的离子强度有失真现象。本工作采用电喷雾质谱法研究不同 EO 数的 AEO 质谱规律，AEO 以$[M+Na]^+$峰为主，EO 数不同，响应值不同。低 EO 数及高 EO 数时，离子化效率低，各离子强度与样品浓度不成线性关系，实测的 EO 数与样品不符，需加以修正。当进样样品浓度过高或离子阱的离子强度过大时，产生二聚体、三聚体的加钠峰。

作者简介：吴惠勤（1961~），男（汉族），广东恩平人，研究员，从事有机质谱分析研究。E-mail：wu_hui_qin@tom.com

UnRegistered

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

1100 LC/Trap-XCT MSD 液相色谱-离子阱质谱联用仪：美国 Agilent 公司产品；AEO_3、AEO_7、AEO_9：广州浪奇股份有限公司提供；甲醇（分析纯）：广州化学试剂厂产品。

1.2　测定方法

电喷雾（ESI）正离子电离模式；干燥气（N_2）温度 325 ℃；雾化气（N_2）压力 1.03×10^5 Pa；干燥气（N_2）流量 8.00 L·min^{-1}；电喷雾电压 3 500 V；Skimmer 电压 40.0 V；毛细管出口电压 110 V；质量扫描范围 *m*/*z* 100～1 000。

样品溶于甲醇，以流动注射方式进入质谱分析。

2　结果与讨论

2.1　AEO 的 ESI 质谱特征

采用 ESI 正离子电离模式得到 AEO_7 的质谱图，示于图 1。脂肪醇聚氧乙烯醚的结构式为 $RO(CH_2CH_2O)_nH$，以$[M+Na]^+$准分子离子峰为主，出现一系列质量数相差 44 的峰，将它们的峰顶连起来，成正态分布，最大值对应的 *n* 值为 EO 平均值，最小值为 *n*＝1 时$[M+Na]^+$峰，由此可确定碳链的长度。图 1 中除了最高的峰外，还有一组强度弱的峰，将它们的峰顶连起来，也成正态分布，这是由多 2 个碳原子的醇构成的。工业品 AEO 通常由十二、十四醇组成，以前者为主，计算出 *n*=7 时 *m*/*z* 517、545 丰度比，即为十二、十四醇的比例。

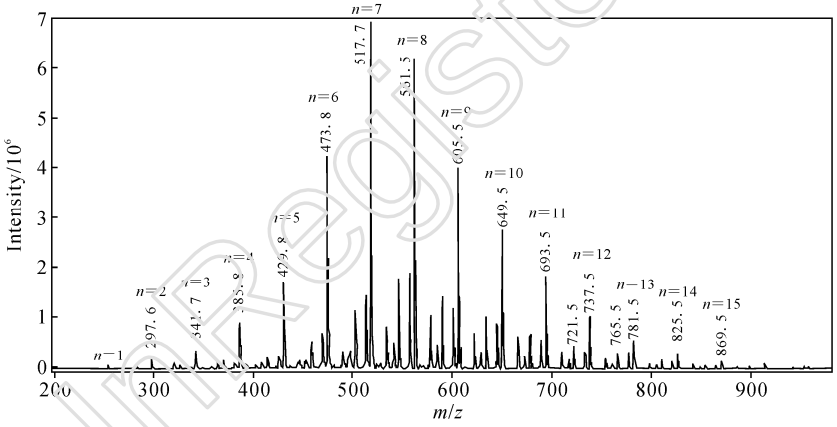

图 1　AEO_7 的 ESI-MS 质谱图

Fig.1　ESI-MS mass spectrum of AEO_7

2.2　EO 数分布规律

研究不同 EO 数的 AEO 标准样品发现，当 EO＝7 时，实测 EO 数与样品真实值相同，将它们的峰顶连起来，曲线成正态分布；当 EO＝3 时，实测 EO 数为 5，大于样品真实值；当 EO＝9 时，实测 EO 数为 8，小于样品真实值：这是由于不同 EO 数的 AEO 离子化效率不同所致，其原因有待进一步研究。可见，用 ESI-MS 测得的 EO 数并不一定是样品的真实值，应引起我们的注意。

2.3　样品浓度的影响

对配制的不同浓度样品进行测定时发现：当样品浓度较高时，质谱图中除一系列$[M+Na]^+$准分子离子峰外，还有质量更高的$[2M+Na]^+$峰，这是由于样品浓度高，离子阱的离子强度大，离子、分子碰撞产生聚合体所致，因此测定过程中控制适当的浓度是必要的。

2.4　离子化参数的影响

实验过程中发现：当 TIC 流的强度过高时(大于 10^7 Agilent 1100LC/Trap-XCT MSD)，得到的 EO 数分布图不成正态分布，出现二聚体、三聚体等峰，与 Mac.accu time 参数有关，其数值大时进入离子阱的离子数太多，相互碰撞产生二聚体、三聚体等复杂的离子，在解析谱图应注意。

UnRegistered

3 结论

ESI-MS 法可直接测得 AEO 的 EO 数及 EO 分布，但是不同 EO 数的 AEO 其响应值不同，实测的 EO 数及 EO 分布是不准确的，不能直接反映样品的真实值，测定值需加以修正或用其他方法辅助来确定准确值。

表 1 十二~十四醇的 AEO_7 主要峰归属

Table 1 The assignment of AEO_7 main peaks from dodecanol to tetradecyl alcohol

m/z	准分子离子峰$[M+Na]^+$	*n* 值	丰度值/%	相对含量/%
253	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)$ H＋Na	1	1.0	0.18
281	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)$ H＋Na		—	—
297	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2H$＋Na	2	1.8	0.32
325	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_2H$＋Na		—	—
341	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3H$＋Na	3	5.2	0.93
369	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_3H$＋Na		1.1	0.20
385	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$＋Na	4	12.8	2.30
413	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_4H$＋Na		2.4	0.43
429	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5H$＋Na	5	25.0	4.49
457	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_5H$＋Na		5.1	0.92
473	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$＋Na	6	61.3	11.02
501	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_6H$＋Na		16.6	2.98
517	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7H$＋Na	7	100	17.97
545	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_7H$＋Na		25.9	4.65
561	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$＋Na	8	89.3	16.05
589	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_8H$＋Na		20.6	3.70
605	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$＋Na	9	58.0	10.42
633	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_9H$＋Na		14.8	2.66
649	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$＋Na	10	40.1	7.21
677	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{10}H$＋Na		9.3	1.67
693	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{11}H$＋Na	11	26.5	4.76
721	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{11}H$＋Na		5.3	0.95
737	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{12}H$＋Na	12	14.7	2.64
765	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{12}H$＋Na		2.8	0.50
781	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{13}H$＋Na	13	8.0	1.44
809	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{13}H$＋Na		1.6	0.29
825	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{14}H$＋Na	14	4.2	0.75
853	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{14}H$＋Na		0.8	0.14
869	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{15}H$＋Na	15	2.3	0.41
897	$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_{15}H$＋Na		—	—

Unregistered

参考文献：

[1] 赵 梅, 金雅凤, 王 军, 等. 衍生化气相色谱法测定脂肪醇聚氧乙烯醚疏水基分布及 EO 数[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(1): 30-33.

[2] 朱志荣. 脂肪醇聚氧乙烯醚的高温气相色谱法分析[J]. 色谱, 2000, 18(2): 138-141.

[3] 倪燕君, 薛 虹, 刘凤琴, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚分子量分布的高效液相色谱法分析[J]. 中国现代应用药学杂志, 2002, 19(6): 499-501.

[4] 王 瑛, 李培基. 聚氧乙烯烷基醇醚硫酸钠的鉴定与表征[J]. 精细化工, 1988, 5(6): 17-20.

[5] 彭勤纪, 张 蓉, 靳 琨, 等. 典型表面活性剂结构和组成的波谱表征——脂肪醇聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚的波谱[J]. 分析测试学报, 2001, 20(6): 36-39.

[6] 金 燕, 王晓淳. HPLC/ESI-MS 分析脂肪醇聚氧乙烯醚中碳链及 EO 数分布[J]. 质谱学报, 2000, 21(2):65-72.