

质谱分析聚醚类非离子表面活性剂

庞新文 唐学军 侯镜德

(浙江大学中心实验室)

〔摘要〕本文用质谱法研究非离子表面活性剂的断裂规律,从质谱图上一系列主要碎片质量、强度、碎片间的质量间隔和最大质荷比,可以判断表面活性剂的缩合类型,聚合度的大小及非离子表面活性剂的分子量。

国外用质谱法对非离子型表面活性剂进行分析时,多用化学电离(CI)或场解吸(FD)离子源。本工作用一般的电子轰击源(EI)直接进样,同样取得了较好的结果,并对非离子表面活性剂的缩合类型、一系列特征离子及聚合度大小之间的关系等作了讨论。

一、实 验

仪器: Finnigan-MAT4510色-质联用仪。

操作条件: 直接进样,快速升温,扫描时间2秒,电离方式EI源,离子源温度140℃(相当于实际200℃),电子能量40电子伏,电子倍增器电压1250伏,灯丝发射电流0.23毫安。

样品: 聚乙二醇300, 600, 色谱级; 邻苯二甲酸乙二醇酯与环氧乙烷、环氧丙烷的共聚物(合成)。

二、结果和讨论

1. 实验条件的探索

由于考虑到聚醚类非离子型表面活性剂的热稳定性较差,因而选择了直接进样,快速加热的方式将样品送到电离室中离化。

实验采用聚乙二醇300来探索升温速率,当升温速率参数为1.5(相当于80℃/分,图1)与2.5(相当于150℃/分,图2)时,最大的质量碎片均未达到最高的 m/e 值。当升温速率参数选用3.8(相当于230℃/分)时,质谱图上碎片离子最高的 m/e 为327(图3)。当升温速率参数选用4.8(相当于300℃/分)时,所得到的谱图与图3基本一致(最大的 m/e 与重复着44的中性丢失),但由于考虑到尽量减少直接进样探头的氧化以及由于升温速率太快而引起的探头温度难以控制导致部分碎片离子二次裂解所造成的谱图复杂性,我们所选用的升温速率参数为3.8,这样可以得到说明问题的足够离子。

2. 聚乙二醇-600的质谱规律

聚乙二醇-600(图4)的结构式为 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$,其中特征碎片如下

1984年5月15日收

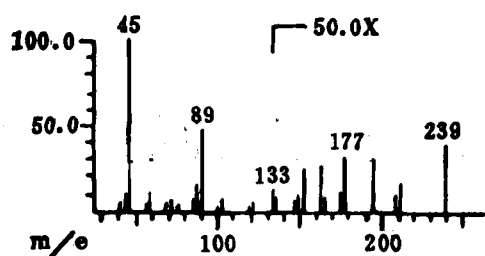


图1. 升温速率1.5

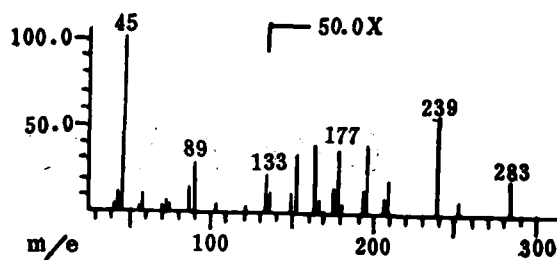


图2. 升温速率2.5

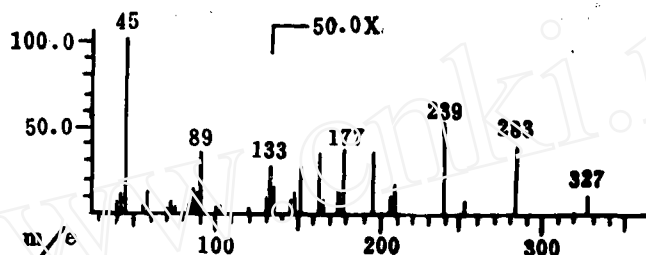


图3. PEG300升温速率3.8时的MS图

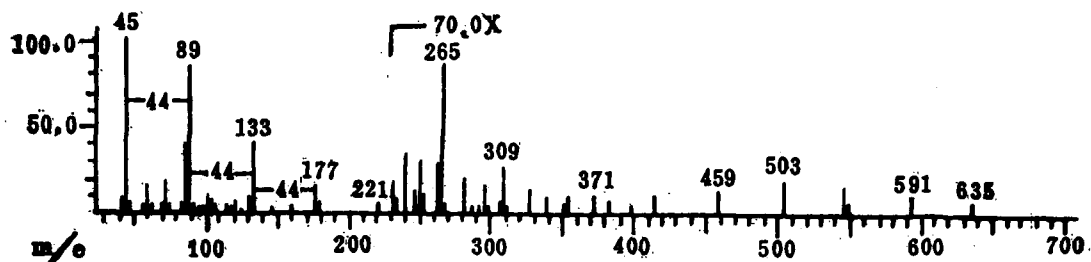


图4. PEG600的MS图

表1: $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 系列离子MS数据

n	相应的MS数据 m/e (%)	丢失CH ₂ 与失水的MS数据	
		丢失CH ₂	丢失H ₂ O
1	45(100)		
2	89(82.98)	75(1.58)	71(3.19)
3	133(41.09)	119(0.98)	115(1.98)
4	177(13.80)	163(0.92)	159(1.03)
5	221(3.69)	207(0.83)	203(0.59)
6	265(1.18)	251(0.39)	247(0.19)
7	309(0.34)	295(0.22)	291(0.04)
8	353(0.20)	339(0.15)	—
9	397(0.05)	383(0.07)	—
10	441(0.03)	427(0.04)	—

(1) $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}^+$ 当其不同的聚合度 n 时丢失亚甲基 (CH_2) 及脱水碎片峰 (表 1)。

(2) $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}^+$

因为属醚类化合物, 所以当聚合度 n 不同时均出现分子离子加 H (即 $M+1$) 的准分子离子峰 (见表 2)。

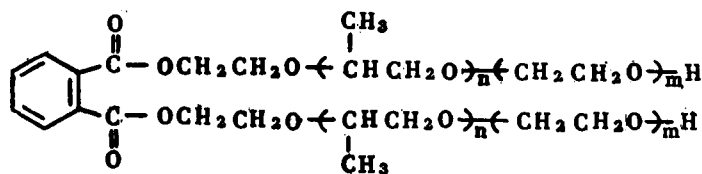
表 2: $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}^+$ 系列离子 MS 数据

n	MS 数据 m/e (%)	n	MS 数据 m/e (%)
1	63(0.05)	8	371(0.17)
2	107(0.39)	9	415(0.17)
3	151(0.39)	10	459(0.18)
4	195(0.44)	11	503(0.16)
5	239(0.38)	12	547(0.15)
6	283(0.27)	13	591(0.06)
7	327(0.18)	14	635(0.02)

从图 4 和表 1 数据可看出对于亲水基团聚氧乙烯基结构 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}^+$ 系列离子, 随着聚合度 n 增大, 其强度逐渐减弱, 且相对丰度最大者为 $n=1$ 。而对于 $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}^+$ 系列的分子离子随着不同的聚合度 n 均出现分子离子加 H (即 $M+1$) 的峰 (表 2), 这就可以很方便测定聚合物的分子量 (即聚合度 n 最大时的 m/e 就是该物质的分子量)。

3. 邻苯二甲酸乙二醇酯与环氧乙烷 (EO)、环氧丙烷 (PO) 的共聚物 (图 5) 断裂规律:

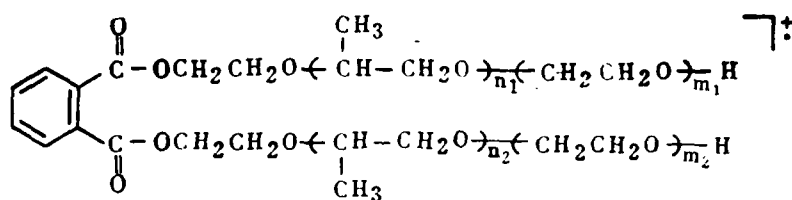
此种聚醚是广泛用在塑料工业中的扩散剂, 其结构式为:



对此物质在质谱图上所表现的特征碎片:

(1) $\text{-(CH-CH}_2\text{O)}_n\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}^+$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

从图 5 可看出当 n, m 改变时, 不但有丰度较大的 C-O 键断裂的 EO, PO 离子碎片, 而且还伴随着相应的丢失亚乙基或次乙基的离子碎片峰, 见表 3。



当 n, m 均为1时, 此时的质量数为458 (谱图5上出现的分子离子峰的 m/e 为 $M-1$ 即为457), 另外从质谱图上还可看出, 当 n_1, n_2 与 m_2 均为1时, m_2 为2时 m/e 等于515的碎片峰。

表3: $\text{-(CH-CH}_2\text{O)}_n\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{H}^+$ 的MS数据

n \ m	m = 0		m = 1	
	MS 数据	丢失 C_2H_4	MS 数据	丢失 C_2H_4
n = 0			45(100.00)	
n = 1	59(60.60)		103(42.26)	75(1.62)
n = 2	117(18.41)	89(82.74)	161(12.55)	133(57.97)
n = 3	175(5.45)	147(15.08)	219(2.72)	191(6.84)
n = 4	233(0.55)	205(2.84)	277(0.4)	249(1.46)

n \ m	m = 2		m = 3		m = 4	
	MS 数据	丢失 C_2H_4	MS 数据	丢失 C_2H_4	MS 数据	丢失 C_2H_4
n = 0	89 (82.74)	61 (0.96)	133 (57.97)	105 (1.62)	177 (18.69)	149 (0.58)
n = 1	147 (15.08)	119 (1.96)	191 (6.84)	163 (0.92)	235 (3.48)	207 (0.68)
n = 2	205 (2.84)	177 (18.69)	249 (1.46)	221 (5.61)	293 (0.74)	265 (3.43)
n = 3	263 (0.66)	235 (3.84)	307 (0.25)	279 (2.05)	351 (0.05)	323 (1.12)
n = 4	321 (0.06)	293 (0.74)	365 (0.03)	337 (0.35)	409 (0.01)	381 (0.25)

本实验表明了对聚氧乙烯类非离子表面活性剂不需要任何处理就可以直接加以分析, 只要选择适当的质谱条件, 特别是升温速率, 对于此类的聚醚, 我们所选择的升温速率参数为4 (相当于250°C/分), 当进样杆温度以这个速率升到280°C~400°C时, 各个化合物的离子

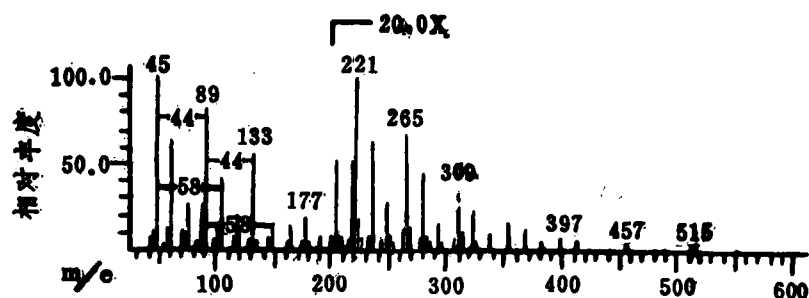


图5 邻苯二甲酸乙二醇酯与EO, PO共聚物的MS图

碎片谱就在这个温度范围内记录下来。并且从重建离子流的出峰温度可以看出, 所测定物质的分子量与出峰温度成正比。

从图4可以看出, 对于聚氧乙烯的均聚物, 这些碎片彼此间有一个44的质量差, 并且在整个质谱图上有规律地重复着 $m/e 44$ 的中性丢失。在图5中说明了对于聚醚类的共聚物(环氧乙烷和环氧丙烷共聚)彼此间有44或58的质量差, 且同样有规律地重复着 $m/e 44$ 和58的中性丢失(44和58分别是环氧乙烷和环氧丙烷的分子量。)

从图4, 图5与以上各表可以看出用该方法可以直接地在谱图上观察到均聚物的分子量, 而对于此类的共聚物来讲只能观察聚合度, 从聚合度的大小可以推算共聚物的分子量。另一方面也可以看出对聚醚类表面活性剂主要的碎片离子都是由于C—O键间的断裂, 而断裂之后所形成的一系列碎片的 m/e 值与相对丰度具有很好的规律性: 即对于均聚物不但重复着同一质量差(44)之外, 同时随着聚合度 n 的增加, 相对丰度显著的降低。而对于共聚物(图5及表3)除了重复着共聚组成的质量差(44与58)之外, 还在质谱图上明显的表现出当 n 不变时, 碎片离子的相对强度随着 m 的增加而显著降低, 同样当 m 不变时, 随着 n 的增加, 相对丰度明显下降。另外在C—O键断裂形成的碎片中, 也伴随着相对强度较低的C—C键断裂的碎片离子。从这一系列的规律, 我们可以较方便的判断表面活性剂离子的类型、聚合度和分子量。

参 考 文 献

1. H.R.Schalter, H.D.Beckey, J.Chromatogr., 83, 315(1973)
2. A.Otsak, H.Shiraishi, Anal.Chem., Vol.50, No14, 2329(1979)

A Mass Spectrometric Method for Analysing Polyether Type of Nonionic Surface Active Agents

Pang Xingweng, Tang Xuejun & Hou Jingde
(Central Laboratory of Zhejiang University, Hangzhou)

Received 10, May 1984

Abstract

Investigations on the EI fragmentation of nonionic surface active agents were reported in this paper. Based on a series of main mass fragmentation peaks, their intensity and the mass interval between ion fragments, the maximum m/e values, the type of condensation, the polymerization degree and the molecular weight of nonionic surface active agents can be determined.