

固体进样法气相色谱-质谱分析表面活性剂

赵素丽*, 吴征, 江彩英

(上海石化科技开发公司应用技术研究中心, 上海 200540)

摘要:采用气相色谱质谱电子轰击技术以固体直接进样方法成功地对表面活性剂进行了分离定性, 测定了表面活性剂中各个成分的加成环氧乙烷数, 定出了各个组分的分子量。

关键词:固体进样法; 气相色谱-质谱联用; 电子轰击; 表面活性剂

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2002)04-0240-05

本文用气相色谱-质谱分析了一种新型防雾滴剂, 该滴剂属于非离子表面活性剂。深入了解该防雾滴剂的结构对于合成具有更高效防雾效果防雾滴剂有着重要的意义。常用于表面活性剂分析的电离方法有场解吸质谱方法(FDMS)、快原子轰击质谱法(FABMS)和电喷雾液相色谱-质谱法(LC-MS)^[1]。也有文献报道用化学电离法(CI)^[2]和电子轰击电离方法(EI)^[3]。因为这两种方法的电离能力比较弱, 但是通过设置一定的温度条件, 也可以较好地进行定性分析。质谱分析表面活性剂的结构已经成为一种常规的方法。

分析所用的进样器是固体进样杆直接进样。固体直接进样是气相色谱进样器的改进, 通过直接进样杆将样品直接送入进样器。该方法对于固体样品中的痕量挥发性成分的检测起到很重要的作用。这方面的工作文献报道较少, Ding等人^[4~6]做了一系列的工作。本文将固体进样器应用于粘稠液体从而解决了进样困难等一些实际问题。本文以固体直接进样方法用气相色谱-质谱技术成功地实现了样品中挥发性成分的分离, 并且对成分进行了较为准确的定性。同时由于固体直接进样时样品不需要溶剂溶解而不会给系统带来额外杂质, 消除了酸碱物质对色谱柱的腐蚀和其它物质的干扰, 保证了分析的可靠性, 避免了高沸点化合物在衬管中的沉积。

1 实验部分

1.1 进样方式

取适量粘稠样品于样品微量瓶中, 将微量瓶小心地放进固体进样杆。再将液体进样器转换为固体进样器。设定分析条件, 将进样杆放入进样器, 等待一定时间, 再将进样杆取出, 开始进行分析。

1.2 GC/MS 条件

仪器型号: 瓦里安 saturn2000;

柱温: 100 (1 min) → 250 (10 min), 5 / min;

进样器温度: 280 ;

接口温度: 180 ;

离子源温度: 150 ;

真空泵: 分子涡轮泵;

电离方式: EI 全扫描;

扫描时间: 1.62 s

激发电压: 10 μ amps

质量范围: 40 ~ 650 m/z;

背景: 10 m/z;

电子倍增器的电压: 0 + / - .

1.3 样品介绍

样品的原料母体 R 的结构为带有负电子基团的一长链烷烃, 分子量为 232。环氧乙烷(EO)是合成聚醚类表面活性剂的重要原料, 加成以后的分子式为 $R-(OCH_2-CH_2)_n-OH$ 。样品来源于专门研究防雾滴剂的课题组, 命名为 Fe, 其中的每个组分按 Fe1-n 命名。

作者简介: 赵素丽, 女, 26岁, 分析化学理学硕士, 现主要从事色-质联用的分析工作。

* 通讯联系人。 收稿日期: 2002-10-19; 收到修改稿日期: 2002-11-27。

2 结果与讨论

2. 1 样品进样方式的选择

由于防雾滴剂样品属于比较粘稠的液体,很难用注射器吸注,常温下又很难溶于甲醇和乙醇,不适合液体进样器进样,所以采用固体进样杆,将样品直接转移进微量瓶进行分析. 样品加入量要适当控制.

2. 2 程序升温条件的选择

实验了几种升温速率,速度太快,达不到基线分离,速度太慢电离效果不好. 最后选择 5 /min 的

速率,达到了理想的分离效果和每种组分的最大质荷比(m/z).

2. 3 总离子流图和相对含量分析结果

样品 Fe 分析的总离子流图(TIC)见图 1. 由总离子流图可以看出各个组分分离效果比较好,能达到基线分离,但有拖尾现象. 质谱定性的准确性在很大程度上依赖于组分的分离程度,分离好定性就准确. 本实验中良好的基线分离为质谱定性提供了有力的保障.

各组分含量见表 1,Fe1-8 代表各个组分,各个组分总含量达 95 %以上.

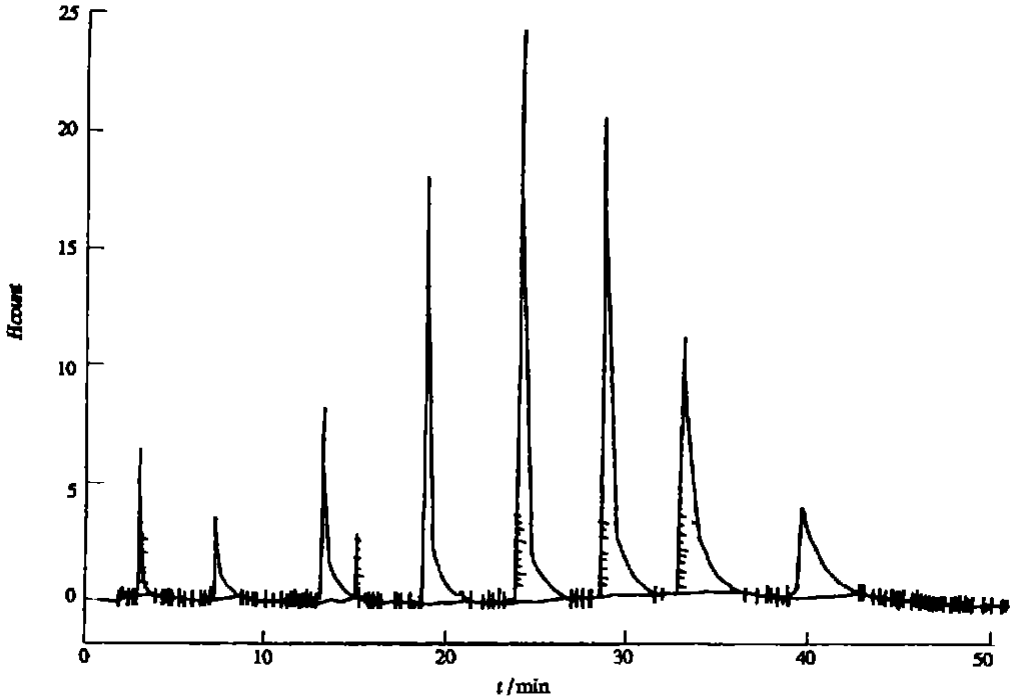


图 1 喷雾式防雾滴剂各个组分的总离子流图(TIC)
Fig. 1 The total ion chromatogram of constituents in surface active agent

表 1 EO 加成物防雾滴剂的各个组分的保留时间和含量表
Table 1 The retention time and constituents of surface active agent

组 分	保留时间(min)	相对含量(%)
Fe1	3. 309	1. 596
Fe2	7. 298	2. 840
Fe3	13. 207	7. 885
Fe4	18. 903	14. 75
Fe5	24. 163	22. 32
Fe6	28. 891	22. 09
Fe7	33. 252	20. 48
Fe8	39. 258	2. 800

2. 4 质谱分析

图 2 是 Fe1-8 的质谱图. TIC 图中的每个峰可同时给出对应的质谱碎片.

从图 2 可以看出 m/e 259 是一个比较强的峰, 另外还有一个 m/e 303 的碎片,两者之间相差一个 EO 结构单元,即质量数相差 44. 还出现了质量数为 277 碎片,应该是原料分子量($M + 44$)的质量碎片. 可以推断该化合物具有两种断裂方式. 据文献报道聚醚类化合物当聚合度不同时均出现分子离子加氢(即 $M + 1$)的准分子离子峰^[7]. 如果原料化合物加成 2 个环氧乙烷单元,分子式为 $RO-(CH_2-CH_2-O)_2-H$,准分子离子分子量应为 321,失去一个中

性分子 H_2O , 生成 303 的离子碎片. 与实验结果相符; 另外, 它直接失去一个 EO 碎片, 产生 m/e 277 的质量碎片, 与结果符合. 所以推断正确, 该加成后化合物分子量应为 320, 加成 EO 数为 2. 没有出现分子离子说明在电子轰击条件下, 此化合物几乎完全击碎. 该化合物的两种断裂方式是, 第一种: $(M+1-44)$, 即准分子离子直接失去 44 碎片, 谱图上表现为 m/e 277 比较明显; 第二种: $(M+1-18-44)$, 即准分子离子先失去一个中性小分子 H_2O , 再失去 44 碎片, 谱图上表现为 303, 259 两个碎片峰.

从图 3 可推断出该化合物的准分子量应该为

$(347+18)$ 或 $(321+44)$, 即 365, 分子量应该为 364, 加成 EO 数为 3. 从图上可以看出, m/e 259 是基峰, 说明 $[\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]^+$ 是一个比较稳定的离子碎片. 同时证实了两种断裂方式存在, 也同时可以明显地看出该化合物加成了 3 分子 EO.

从 1, 2 的规律可以推断图 4 中 Fe3 的准分子量为 $391+18=409$, 分子量应为 408, 加成 4 个环氧乙烷. 谱图上的碎片也证明了这一点. m/e 259 本身带有一个环氧乙烷加成基团, 从这张图上可以明显地看出加成数为 4.

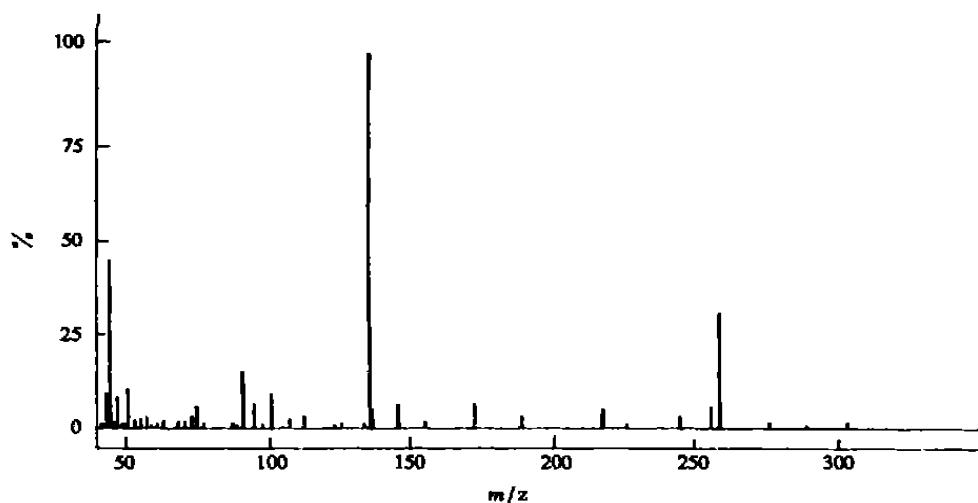


图 2 Fe1 的质谱图

Fig. 2 The mass spectrogram of Fe1

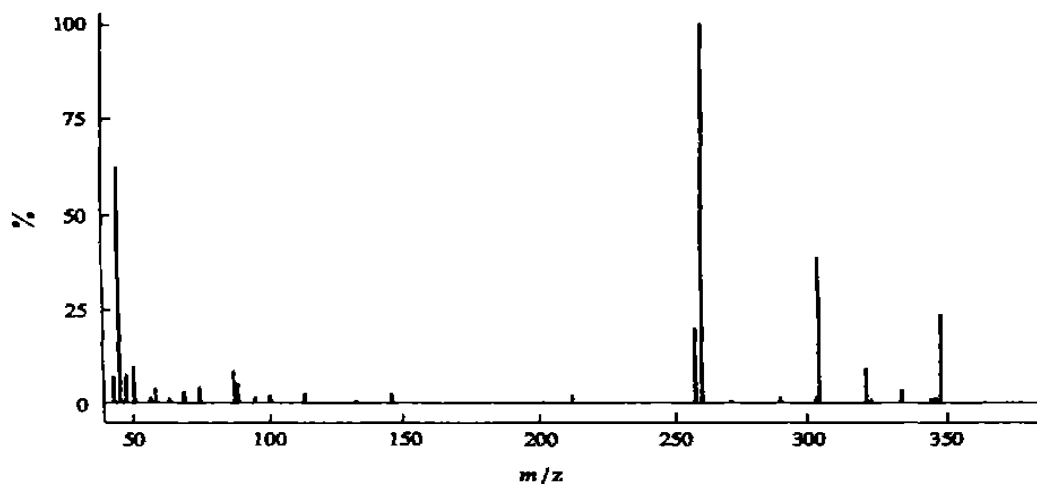


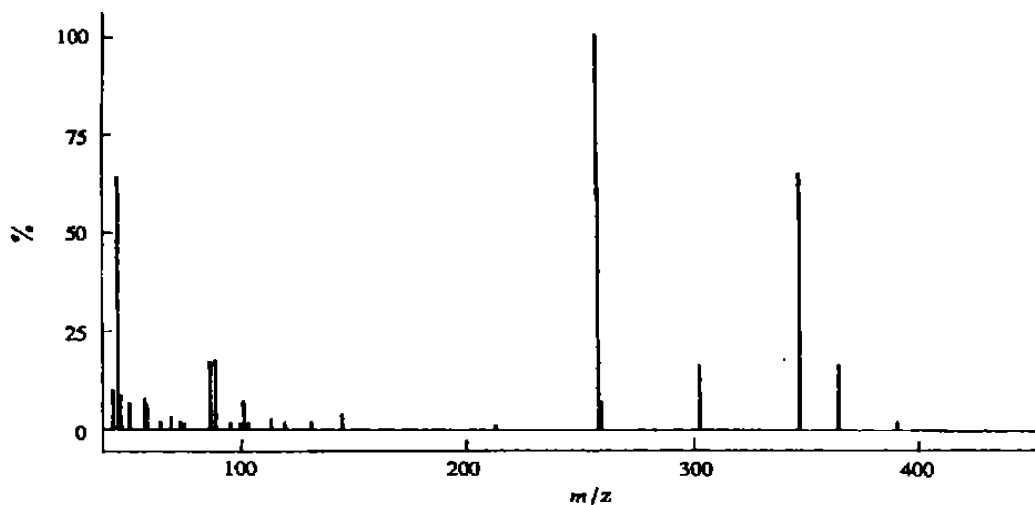
图 3 Fe2 的质谱图

Fig. 3 The mass spectrogram of fe2

从质谱图和以上的推理可以判定 Fe4-8 的加成环氧乙烷数依次为 5、6、7、8。分子量为 452、496、540、584、628,而质谱图给出的信息也说明了这一点。

从图 5 可以看出,从加成第 5 个环氧乙烷开始,

(M + 1) 峰开始明显出现,说明随着分子量的增大,容易出现分子离子峰。也更好地证明了两种断裂方式的存在。



(5) 根据加成物的特点可以定出化合物的分子量,加成 EO 数量.

(6) 随着 EO 加成数的增多,(M + 1) 峰的丰度随着增大,可以在质谱图上直接观察到.

参考文献:

- [1] 王敬尊,瞿慧生. 复杂样品的综合分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000,6.
- [2] Schalter H R, Beckey H D. Potentiality of the coupling of liquid chromatography and field desorption mass spectrometry[J]. J. Chromatogr., 1973, 83:315-330.
- [3] Otsak A, Shiraishi H. Determination of poly (oxyethylene) alkylphenylether nonionic surfactants in water at trace levels by reversed phase adsorption liquid chromatography and field desorption mass spectrometry[J]. Anal. Chem., 1979, 50(14):2329-2333.
- [4] Ding W H, John C H. Application of pressurized liquid extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry to determine 4-nonyl phenols in sediments[J]. J. Chromatogr. A, 2000, 738:57-65.
- [5] Ding W H, Chen C T. Analysis of nonylphenol polyethoxycarboxylates and their related metabolites by on-line derivatization and ion-trap gas chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr. A., 1999, 862:113-120.
- [6] Ding W H, Ting S. Analysis of nonylphenol polyethoxycarboxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap mass spectrometry with electron impact and chemical ionization[J]. J. Chromatogr. A., 1998, 824:79-90.
- [7] 庞新文,唐学军,侯镜德. 质谱分析非离子表面活性剂[J]. 质谱学报,1984,7(2):45-49.

Analysis of One Kind of Surface Active Agents Using Chromato Probe by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHAO Su-li, WU Zheng, JIANG Cai-ying

(Technology company of SINOPEC Shanghai Petrochemical Co., Ltd, 上海 200540, China)

Abstract: A method by using chromatographic probe to analyze one kind of high viscous active agent was proposed. The result is satisfactory. Investigation on the EI fragmentation were reported. Based on a series of main mass fragmentation and the mass interval between ion fragments, the molecular weight of each component in this type of surface active agent and the number of EO that were added was determined.

Key words: solid injection; gas chromatography-mass spectrometry; electron impact ionization; surface active agent

Classifying number: O657.33