

### 特点描述

- ◆ LCMS-9030 具有高质量精度的特点，可对表面活性剂化合物清单中的表面活性剂进行广泛筛选。
- ◆ 通过对不同聚合度的表面活性剂连续检测，可以预测和识别表面活性剂的结构信息，如烷基链和聚氧乙烯基团。
- ◆ 用窄  $m/z$  窗口的提取离子色谱 (XIC) 图，噪声低，干扰峰小。

### ■ 引言

表面活性剂具有独特的化学结构，同一聚合物分子中既有亲水分子，又有疏水分子。由于具有这些优异的特性，表面活性剂被广泛应用于各种产品中，从厨房和洗衣房洗涤剂等产品到食品、药品、化妆品、杀虫剂、粘合剂和混凝土添加剂。

尽管表面活性剂应用广泛，但含有表面活性剂的产品也涉及到许多事故和事件，如食品和饮料污染或误食，以及医护人员静脉注射液污染等。在确定这些事故的原因时，表面活性剂的分析可以成为确定污染原因的有效工具。然而，由于表面活性剂种类繁多，这种分析本质上需要广泛而全面的分析技术。此外，即使是同一种表面活性剂，也可能以不同链长的多种化合物形式存在，因此必须进行连续检测。在这种情况下，使用高分辨率 LC-MS 进行定向筛选非常适合表面活性剂分析。

本期应用介绍了使用 LCMS-9030 四极杆 - 飞行时间质谱 (QTOF) (图 1) 对添加了表面活性剂的茶饮料综合分析结果。

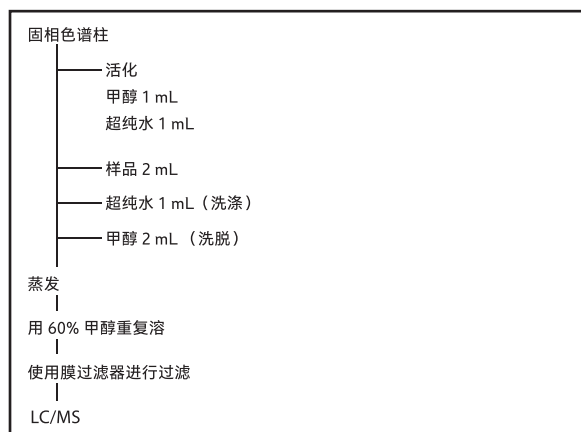


图 2 样品预处理程序



图 1 Nexera™ X3 和 LCMS-9030

### ■ 样品

样品的制备方法是在市售每 0.5 mL 茶饮料中添加 2 mg 商用洗涤剂和 2 mL 超纯水。使用了两种洗洁精 (a 和 b) 和一种洗衣粉。

样品经过固相萃取，然后按照参考文献<sup>1,2</sup>中描述的程序蒸发。) 然后，用 60% 的甲醇对样品复溶，并用孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的膜过滤器过滤，所得滤液用作 LC/MS 样品。样品预处理程序如图 2 所示。固相萃取小柱填料为苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物。

### ■ 分析条件

HPLC 和 MS 条件如表 1 所示。

表 1 分析条件

超高效液相色谱 (Nexera™ X3 系统)

色谱柱:	L- 柱 2 ODS (150 mmL $\times$ 1.5 mm I.D., 5.0 $\mu\text{m}$ , 化学品评估和研究所)
流动相 A:	甲醇: 10 mM 醋酸铵 - 水 (50:50, v/v)
流动相 B:	甲醇: 10 mM 醋酸铵 - 水 (95:5, v/v)
梯度程序:	B 浓度 40% (0 min)-100% (20 min)-100% (40 min) -40% (40.01-50 min)
流速:	0.1 mL/min
柱温:	25°C
进样量:	3 $\mu\text{L}$

MS (LCMS-9030)

离子化:	ESI (正离子模式和负离子模式)
TOF-MS:	$m/z$ 100-1000
雾化气流量:	3.0 L/min
干燥气流量:	10.0 L/min
加热气流量:	10.0 L/min
DL 温度:	250°C
加热模块温度:	400°C
接口温度:	300°C

## ■ 表面活性剂化合物清单

大多数表面活性剂都有各种疏水烷基链，因为这些烷基链来自高级醇、脂肪酸以及从动物、植物和石油中提取的油。家用洗涤剂中常用的聚氧乙烯烷基醚（POEAE）表面活性剂是通过高级醇与环氧乙烷的加成聚合（加成反应）制得的。众所周知，聚氧乙烯和其他具有亲水性分子的聚合物基团在聚合物合成过程中产生的聚合度范围广泛。图 3 显示了典型表面活性剂 POEAE、烷基氧化胺（AO）、烷基乙氧基硫酸盐（AES）和烷基硫酸盐（AS）的结构。目前市场上有许多具有不同烷基链和聚合度的表面活性剂。

表 2 和表 3 分别为正离子模式和负离子模式分析的典型表面活性剂化合物。用于正离子模式（POEAE、AO 等）和负离子模式（AES、AS 等）分析的表面活性剂化合物清单是从总共 800 多种数据库注册化合物中选取的。表中的化合物命名法为烷基链碳数和聚氧乙烯基数。例如，在“聚氧乙烯烷基醚（POEAE.C10 EO6）”中，C10 表示 10 个烷基链碳，EO6 表示 6 个聚氧乙烯基团。

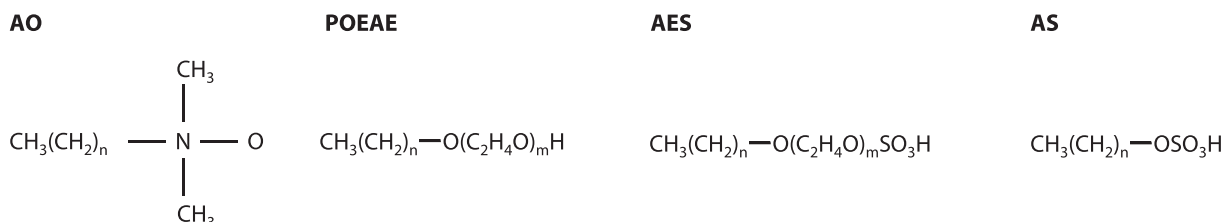


图 3 表面活性剂结构

表 2 用于正离子模式分析的表面活性剂化合物部分清单

化合物	分子式	选择离子	m/z
烷基二甲基氧化胺 (C8)	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	174.1852/191.2118
烷基二甲基氧化胺 (C9)	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	188.2009/205.2274
烷基二甲基氧化胺 (C10)	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	202.2165/219.2431
烷基二甲基氧化胺 (C11)	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	216.2322/233.2587
烷基二甲基氧化胺 (C12)	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	230.2478/247.2744
烷基二甲基氧化胺 (C13)	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	244.2635/261.2900
烷基二甲基氧化胺 (C14)	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	258.2791/275.3057
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO6)	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	423.3316/440.3582
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO7)	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>8</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	467.3579/484.3844
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO8)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	511.3841/528.4106
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO9)	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	555.4103/572.4368
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO10)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	599.4365/616.4630
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO11)	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>12</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	643.4627/660.4893
聚氧乙烯烷基醚 (POEAE.C10 EO12)	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	[M+H] <sup>+</sup> / [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	687.4889/704.5155

表 3 用于负离子模式分析的表面活性剂化合物部分清单

化合物	分子式	选型	m/z
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO1)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	309.1741
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO2)	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	353.2033
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO3)	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>7</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	397.2266
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO4)	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	441.2528
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO5)	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	485.2790
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO6)	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	529.3052
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO7)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	573.3314
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO8)	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>12</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	617.3576
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO9)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>13</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	661.3838
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO10)	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	705.4101
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO11)	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>15</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	749.4363
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO12)	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> O <sub>16</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	793.4625
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO13)	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> O <sub>17</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	837.4887
聚氧乙烯烷基醚硫酸盐 (AES.C12 EO14)	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub> S	[M-H] <sup>-</sup>	881.5149

## ■ 使用 LCMS-9030 分析表面活性剂

使用 LCMS-9030 对添加了洗涤剂的预处理茶样品进行分析。使用 LabSolutions Insight Explore™ 软件和已有化合物清单进行了筛选分析，结果成功检测出了包括 POEAE、AO 和 AES 在内的多种表面活性剂。以下是对添加了洗洁精 A 的茶样品中 POEAE.C10 EO<sub>m</sub> (含 10 个烷基链碳和 m 个聚氧乙烯基团) 的正离子模式分析结果，以及对添加了洗洁精 B 的茶样品中 AES.C12 EO<sub>m</sub> (含 12 个烷基链碳和 m 个聚氧乙烯基团) 的负离子模式分析结果。图 4 (A) 是对未添加或添加了洗洁精 A 的预处理茶叶样品进行正离子模式分析得到的总离子流色谱图 (TICC) 和 POEAE.C10 EO<sub>m</sub> 提取离子色谱图 (XIC)。图 4 (B) 显示了洗洁精 A 提取样品在 14-15 分钟保留时间下的峰 (A) 的质谱。XIC 萃取范围为 ±5 ppm。图 4 (A) 显示，在添加了洗洁精 A 的样品中成功检测到了 POEAE.C10 EO<sub>m</sub> 峰，但在未添加洗洁精的样品中未检测到。

通过重复 XIC 得到的扩展色谱图显示，POEAE.C10 EO<sub>m</sub> 峰被连续检测到。图 4 (B) 中的质谱显示了 15 个 m/z 44 间隔的质谱图，来自聚氧乙烯基团。结果表明，餐具洗涤剂 A 含有 POEAE.C10 EO<sub>m</sub>，聚氧乙烯基团的数量分布在整个烷基链区域。

同样，图 5 显示了添加了洗洁精 B 和洗衣粉的样品的负离子模式 TICC 以及 AES.C12 EO<sub>m</sub> 的 XIC。图 5 显示，在添加了洗洁精 B 的样品中成功检测到了 AES.C12 EO<sub>m</sub> 峰，但在添加了洗衣粉的样品中没有检测到。图 5 中通过重复 XIC 得到的扩展色谱图显示，AES.C12 EO<sub>m</sub> 峰被连续检测到。表 4 总结了在每种洗涤剂中检测到的不同类型的表面活性剂。分析结果与相关洗涤剂产品标签上所列的表面活性剂一致，表明该技术能够分析不同类型的表面活性剂。

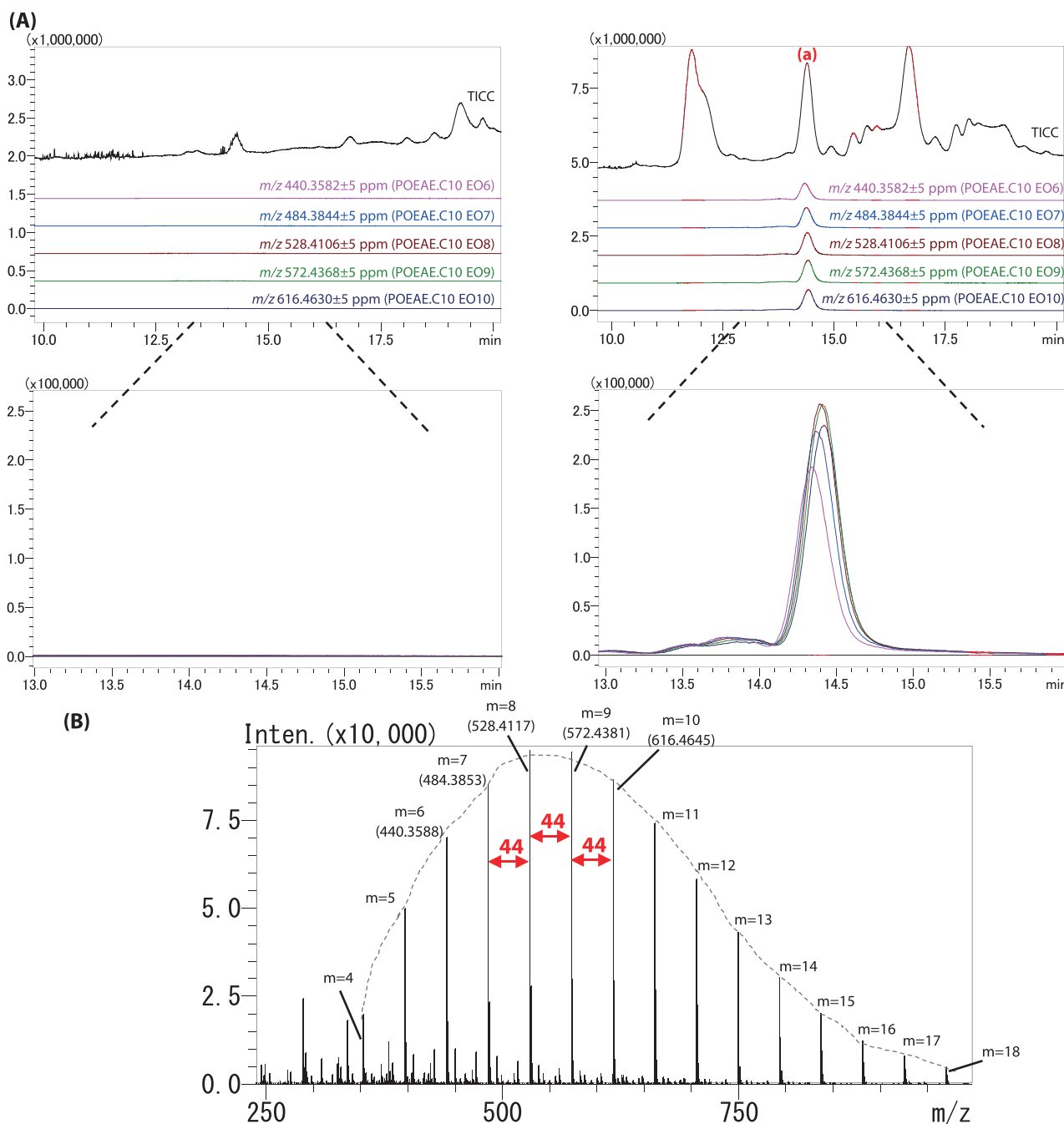


图 4(A) 未添加 (左) 和添加 (右) 洗洁精 A 的 POEAE.C10EO<sub>m</sub> 样品的 TIC 和 XIC，以及 (B) 峰 (a) 的质谱。

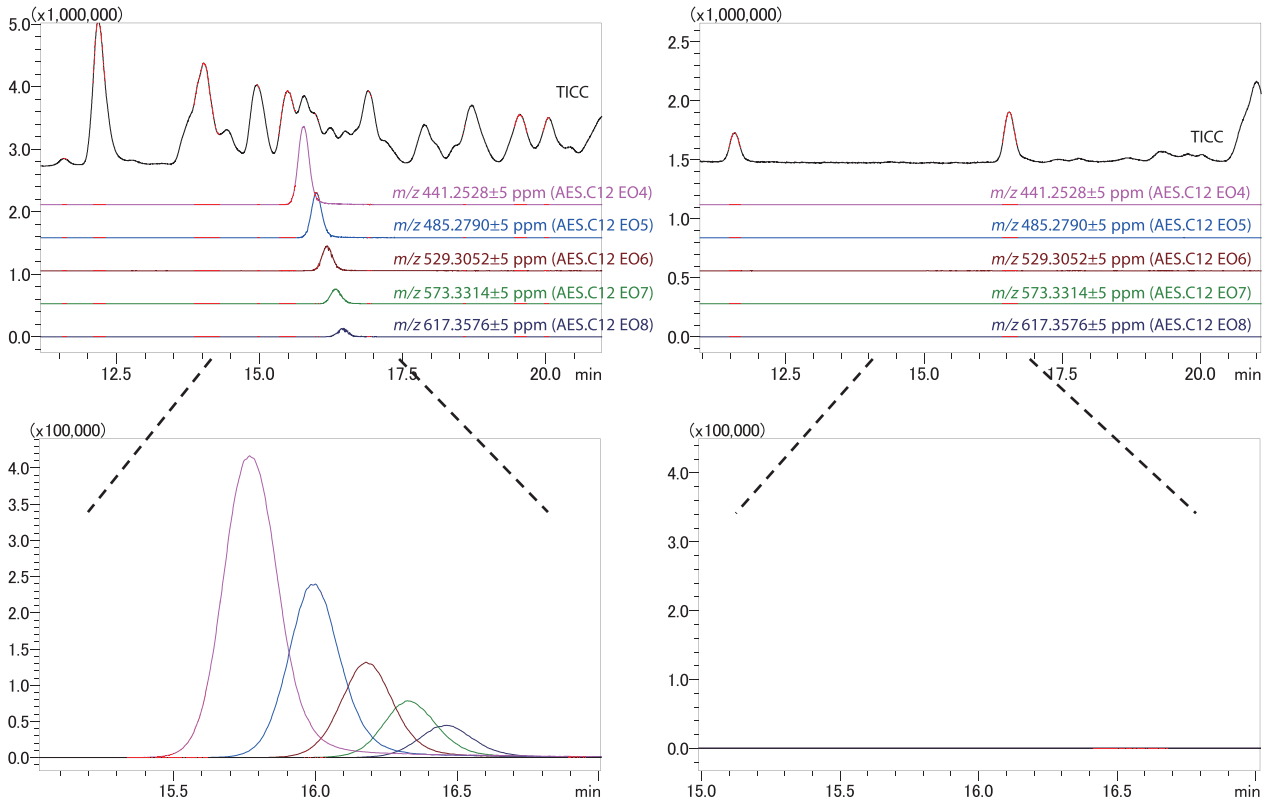


图 5 添加了洗洁精 B (左) 和洗衣粉 (右) 的样品的 TICC 和 AES.C12 EOm 的 XIC

表 4 在每种洗涤剂中检测到的表面活性剂

添加洗涤剂	表面活性剂			
	POEAE	AO	AES	AS
洗洁精 A	○	○	○	
洗洁精 B	○	○	○	○
洗衣粉	○	○		

注：黑色和红色圆圈分别表示使用正离子和负离子模式检测到的表面活性剂。

## ■ 结论

本案例研究介绍了 LCMS-9030 系统如何分析添加了洗涤剂的茶叶中的表面活性剂。利用正离子模式或负离子模式分析，该系统可连续检测因聚氧乙烯基聚合度不同而链长不同的表面活性剂。研究结果还表明，LCMS-9030 系统可用于分析不同类型的表面活性剂。本案例研究中描述的分析技术简化了对样品中所含表面活性剂类型的预测和识别。

## 参考文献

- 1) Nakano S, Kamata H, Sasaki K, Shima N, Kamata T, Matsuta S, Kakehashi H, Nishioka H, Miki A, Tsuchihashi H, Katagi M. Development of the Exact Mass Database of Surfactants and Its Forensic Application. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 67, 2 (2019).
- 2) Adachi Y, Takahashi T. Simultaneous Extraction of Surfactants for Product Tampering Case involving Dishwashing Detergents. *Jpn J Forensic Sci Technol.*, 12 45 (2007).

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

## 免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2024 年 7 月