

LC-MS/MS 法分析抛光液中的烷基酚聚氧乙烯醚成分

LCMSMS-861

摘要：本文建立了三重四极杆液质联用仪检测抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, n=3~16) 成分的方法。烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, n=3~16) 主要指辛基酚聚氧乙烯醚 (OPnEO) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPnEO), 以各成分的保留时间、定性离子进行定性检验, 并基于选定的定量离子采用 MRM 模式进行组校准定量分析, 在 5~800 µg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.99 以上。各组分在 5 µg/L 浓度下信噪比均大于 10.0, 灵敏度良好。对 50.0 µg/L 和 500.0 µg/L 标准品溶液, 连续进样 6 次, 其峰面积重复性结果分别为 1.24% 和 0.73%, 精密度良好。50 µg/L 和 100 µg/L 的加标样回收率考察, 其回收率分别在 90.2%~109.2% 之间和 107.6%~118.4% 之间。本方法适用于抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的测定, 也可为相关从业人员分析检测提供参考。

关键词：三重四极杆液质联用仪 烷基酚聚氧乙烯醚 抛光液

技术特点：

- ❖ 使用 LC-MS/MS 分析抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分。
- ❖ 针对同种多组分定量的情况, 使用组校准的方式进行定量处理。

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 是一种重要的聚氧乙烯型非离子表面活性剂。具有性质稳定、耐酸碱和成本低等特征, 主要用以生产高性能洗涤剂, 是印染助剂中最常用的主要原料之一。APEO 的生物降解性与阴离子表面活性剂和其它非离子表面活性剂相比是最差的。

由于烷基酚聚氧乙烯醚的生物降解性较差, 为了防止该类成分危害人体正常激素分泌, 从而导致精子数量减少, 生殖器官出现异常的情况, 中国在

一些行业中禁止使用 APEO 成分。

烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, n=3~16) 主要指辛基酚聚氧乙烯醚 (OPnEO) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPnEO), 本文使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8045, 建立了一套快速、准确分析抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, n=3~16) 的检测方法, 并用于测定抛光液中 APEO 的含量, 该方法对该行业的适用性强, 可为相关行业应用开发提供依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045, 配置信息如下:

| | | | |
|-------|--------------------------|-----|-------------|
| 系统控制器 | : CBM-20A | 脱气机 | : FCV-11AL |
| 输液泵 | : LC-30AD×2 | 柱温箱 | : CTO-20AC |
| 自动进样器 | : SIL-30AC | 质谱仪 | : LCMS-8045 |
| 色谱工作站 | : Labsolutions Ver. 5.99 | | |

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack Velox C18 (2.1 × 100 mm., 2.7 µm), 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-32009-03)

流动相: A-20 mmol/mL 乙酸铵 - 水溶液; B- 甲醇

| | | | | | | |
|----|--------|--------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| 11 | OP13EO | 796.50 | *779.50 277.20 | -12.0 -24.0 | -21.0 -33.0 | -16.0 -26.0 |
| 12 | OP14EO | 840.60 | *823.50 277.30 | -12.0 -16.0 | -24.0 -34.0 | -30.0 -6.0 |
| 13 | OP15EO | 884.60 | *867.50 277.20 | -18.0 -10.0 | -25.0 -34.0 | -32.0 -14.0 |
| 14 | OP16EO | 928.60 | *277.00 133.20 | -10.0 -34.0 | -40.0 -33.0 | -32.0 -18.0 |
| 15 | NP3EO | 370.30 | *227.10 353.30 | -14.0 -14.0 | -14.0 -10.0 | -22.0 -26.0 |
| 16 | NP4EO | 414.40 | *397.30 271.20 | -12.0 -12.0 | -10.0 -16.0 | -26.0 -28.0 |
| 17 | NP5EO | 458.50 | *441.30 315.20 | -16.0 -16.0 | -14.0 -18.0 | -14.0 -10.0 |
| 18 | NP6EO | 502.50 | *485.30 359.20 | -14.0 -14.0 | -16.0 -19.0 | -22.0 -22.0 |
| 19 | NP7EO | 546.50 | *529.30 291.30 | -20.0 -20.0 | -16.0 -25.0 | -18.0 -18.0 |
| 20 | NP8EO | 590.40 | *573.40 291.20 | -22.0 -30.0 | -19.0 -25.0 | -14.0 -18.0 |
| 21 | NP9EO | 634.50 | *617.40 291.20 | -12.0 -18.0 | -19.0 -29.0 | -26.0 -18.0 |
| 22 | NP10EO | 678.50 | *661.40 291.30 | -20.0 -20.0 | -21.0 -27.0 | -22.0 -38.0 |
| 23 | NP11EO | 722.60 | *705.60 291.30 | -16.0 -16.0 | -18.0 -29.0 | -14.0 -36.0 |
| 24 | NP12EO | 766.50 | *291.30 133.00 | -14.0 -22.0 | -30.0 -30.0 | -5.0 -36.0 |
| 25 | NP13EO | 810.60 | *291.00 133.20 | -20.0 -30.0 | -27.0 -29.0 | -20.0 -34.0 |
| 26 | NP14EO | 854.60 | *291.10 133.10 | -20.0 -16.0 | -41.0 -35.0 | -38.0 -28.0 |
| 27 | NP15EO | 898.60 | *291.00 133.20 | -6.0 -12.0 | -44.0 -31.0 | -22.0 -26.0 |
| 28 | NP16EO | 942.60 | *291.10 133.20 | -10.0 -6.0 | -44.0 -34.0 | -16.0 -34.0 |

* 代表定量离子对。

■ 样品前处理

准确移取滤纸过滤的 0.5 mL 抛光液于离心管内，加入 3 mL 乙酸乙酯溶液，振荡提取 15 min，10000 rap/min 离心 5 min，取上清液 2 mL 于试管内，置于 50°C 氮吹仪下吹干，移取 1 mL 甲醇溶液涡旋振荡充分复溶，经滤膜过滤，上机待测。

APnEO 标准品是含有辛基酚聚氧乙基醚 [OPnEO, C₈H₁₇-C₆H₄-(OC₂H₄)_nOH] (n=3~16) 和壬基酚聚氧乙基醚 [NPnEO, C₉H₁₉-C₆H₄-(OC₂H₄)_nOH] (n=3~16) 的标准品。该类标准品属于混合物，其主要成分为聚氧乙基型非离子表面活性剂，通过丙酮溶液配置高浓度储备液后，以甲醇进行逐级稀释至测试溶液

■ 结果与讨论

3.1 APnEO (n=3~16) 标准溶液谱图

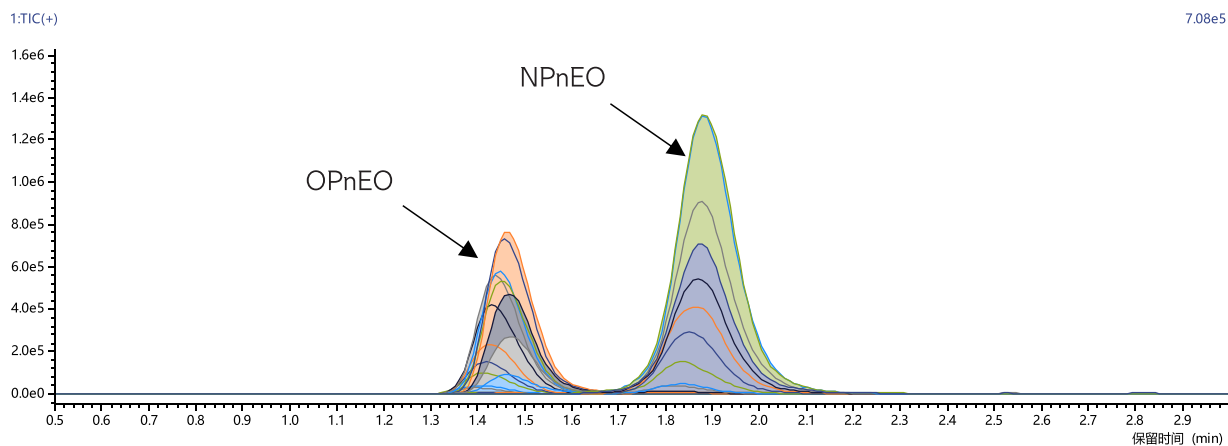
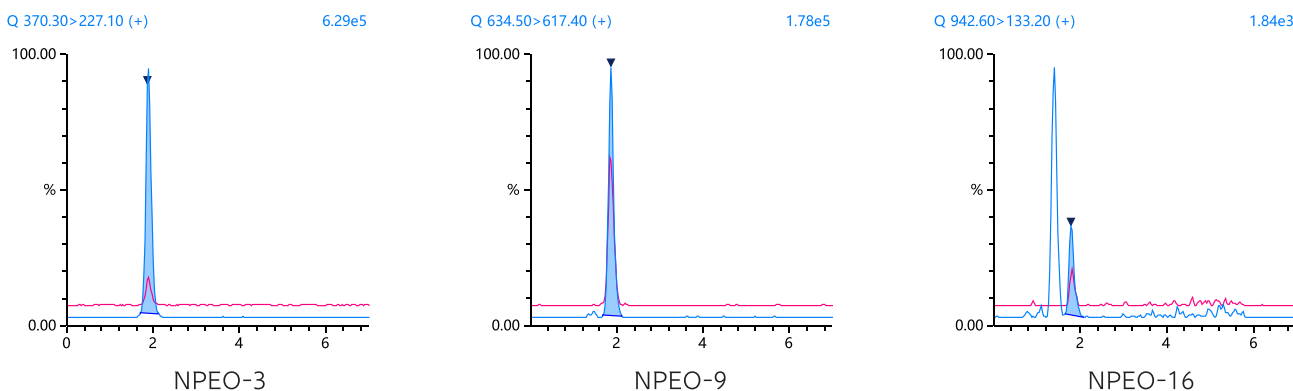


图 1 50.0 µg/L APnEO (n=3~16) 标准溶液 TIC 图

3.2 定性色谱图和检出限

对 5 µg/L 的标准溶液进行分析，其结果显示信噪比均大于 10.0。部分 MRM 色谱图如图 2 所示，APnEO (n=3~16) 各组分信息如表 3 所示：



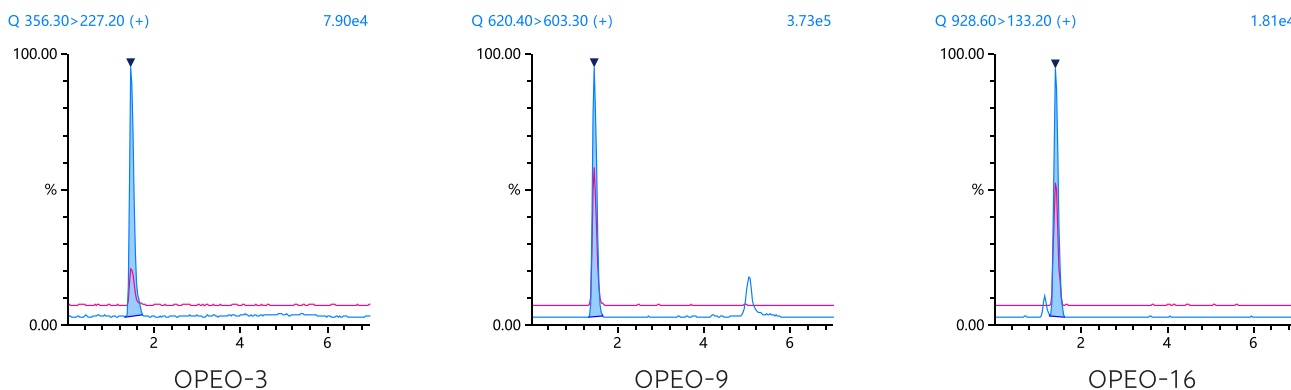


图 2 部分 APnEO (n=3~16) 标准品溶液 MRM 色谱图 (5.0 µg/L)

表 3 APnEO (n=3~16) 各组分信息

| 序号 | 缩写 | 定量离子对 | 保留时间 | S/N 值 |
|----|---------|---------------|-------|---------|
| 1 | OPEO-3 | 356.30>227.20 | 1.490 | 287.34 |
| 2 | OPEO-4 | 400.30>271.20 | 1.491 | 656.80 |
| 3 | OPEO-5 | 444.30>315.20 | 1.491 | 587.33 |
| 4 | OPEO-6 | 488.40>471.30 | 1.491 | 974.69 |
| 5 | OPEO-7 | 532.40>515.30 | 1.471 | 207.30 |
| 6 | OPEO-8 | 576.40>559.30 | 1.471 | 1239.61 |
| 7 | OPEO-9 | 620.40>603.30 | 1.492 | 47.75 |
| 8 | OPEO-10 | 664.50>647.40 | 1.471 | 2106.34 |
| 9 | OPEO-11 | 708.50>691.40 | 1.451 | 952.63 |
| 10 | OPEO-12 | 752.50>735.50 | 1.472 | 1574.76 |
| 11 | OPEO-13 | 796.50>779.50 | 1.451 | 1282.56 |
| 12 | OPEO-14 | 840.60>823.50 | 1.451 | 747.14 |
| 13 | OPEO-15 | 884.60>867.50 | 1.431 | 366.06 |
| 14 | OPEO-16 | 928.60>133.20 | 1.431 | 117.31 |
| 15 | NPEO-3 | 370.30>227.10 | 1.899 | 654.89 |
| 16 | NPEO-4 | 414.40>271.20 | 1.899 | 758.47 |
| 17 | NPEO-5 | 458.50>441.30 | 1.899 | 485.18 |
| 18 | NPEO-6 | 502.50>485.30 | 1.899 | 686.32 |
| 19 | NPEO-7 | 546.50>529.30 | 1.920 | 470.13 |
| 20 | NPEO-8 | 590.40>573.40 | 1.879 | 478.93 |
| 21 | NPEO-9 | 634.50>617.40 | 1.879 | 299.56 |
| 22 | NPEO-10 | 678.50>661.40 | 1.879 | 229.53 |
| 23 | NPEO-11 | 722.60>291.30 | 1.859 | 665.37 |
| 24 | NPEO-12 | 766.50>133.00 | 1.859 | 100.08 |
| 25 | NPEO-13 | 810.60>133.20 | 1.839 | 24.25 |

| | | | | |
|----|---------|---------------|-------|--------|
| 26 | NPEO-14 | 854.60>133.10 | 1.840 | 227.81 |
| 27 | NPEO-15 | 898.60>133.20 | 1.817 | 157.82 |
| 28 | NPEO-16 | 942.60>133.20 | 1.819 | 56.12 |

3.3 校准曲线

用甲醇为稀释基质，将标准品溶液逐级稀释为校准曲线浓度后，进行分析，并以组校准进行定量（通过软件得到分组峰的面积总和，再创建该组的校准曲线以及执行该组的定量）。其结果显示，线性范围在 5 µg/L~800 µg/L 间，其相关系数大于 0.99，准确度在 80.88~118.15 之间，组校准曲线如图 3：

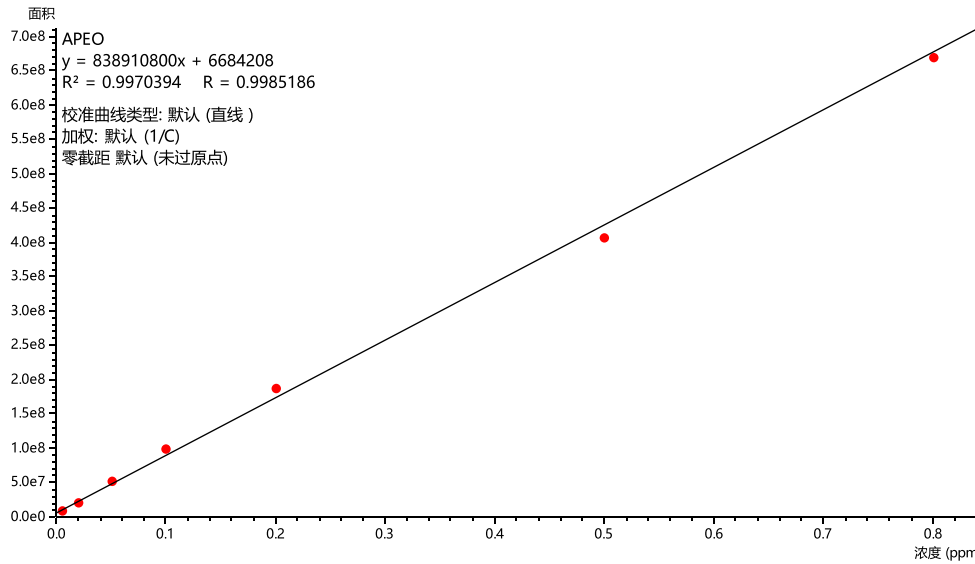


图 3 APnEO (n=3~16) 组校准曲线

3.4 重复性实验

取 50 µg/L 和 500 µg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，其结果显示，峰面积重复性结果分别为 1.24% 和 0.73%，重复性良好，测定结果如表 4 所示：

表 4 标准溶液重复性组结果

| 编号 | 峰面积 (50 µg/L) | 峰面积 (500 µg/L) |
|--------|---------------|----------------|
| 1 | 51,642,425 | 391,575,918 |
| 2 | 52,829,927 | 395,139,237 |
| 3 | 53,487,409 | 398,068,934 |
| 4 | 53,061,063 | 391,317,903 |
| 5 | 53,297,383 | 390,750,824 |
| 6 | 53,114,116 | 391,641,283 |
| 平均值 | 52,905,387 | 393,082,350 |
| RSD(%) | 1.24 | 0.73 |

3.5 加标回收率

分别移取三种阴性抛光液基质 1.0 mL 于试管内，加入标准溶液，经前处理后，制备出样本为 50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品用于回收率考察。结果显示，烷基酚聚氧乙烯醚的回收率分别在 90.2%~109.2% 之间和 107.6%~118.4% 之间，回收率满足测试需求，测定结果如表 5 所示：

表 5 APnEO 回收率结果

| 编号 | 回收率 (50 $\mu\text{g/L}$) | 回收率 (100 $\mu\text{g/L}$) |
|----|---------------------------|----------------------------|
| 1 | 108.8% | 118.4% |
| 2 | 90.2% | 107.6% |
| 3 | 109.2% | 109.4% |

■ 结论

本文利用岛津三重四极杆液相 - 质谱联用仪 LCMS-8045，建立了抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的分析方法。根据各成分的保留时间、定性离子进行定性检验，并基于选定的定量离子对采用 MRM 模式进行定量分析。此外，采用基质加标的方式，对该方法的回收率进行考察，其结果显示，回收率表现良好。本方法适用于抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的测定，也可为相关从业人员分析检测提供参考。

岛津应用云

