

岛津技术报告：阴离子·两性离子·非离子表面活性剂的LC/MS/MS同时分析

1. 前言

表面活性剂用于洗涤剂、洗发精、牙膏等许多家庭用品之中。表面活性剂根据亲水基的化学性质，分为阴离子系、阳离子系、非离子系、两性离子系，洗涤用合成洗涤剂多使用阴离子系、非离子系。含在洗涤排水中的表面活性剂有可能造成土壤、水质等环境污染，因此，需要高精度地测定表面活性剂。以往多是以不同的测定方法分别检测各离子系的表面活性剂。本报告介绍使用三重四级质谱仪LCMS-8040同时分析具有代表性的阴离子、两性离子、非离子表面活性剂的实例。

2. 分析方法

根据广泛使用的程度，作为分析对象，阴离子表面活性剂选择了linear alkylbenzene sulfonate（以下称LAS、C10-C14），两性离子表面活性剂选择了甜菜碱型的EMPIGEN BB Detergent（以下称Betaine、C10、C12、C14），非离子表面活性剂选择了heptaethylenegly coldodecylether（以下称HEDE）。结构式如图1所示。

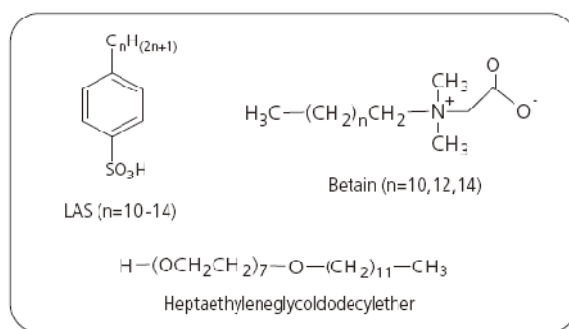


Fig. 1 各种表面活性剂的结构式

分析条件如Table 1所示。另外，为了探讨定量用方法，对于各化合物进行了MS测定以及MRM (Multiple Reaction Monitoring) 的最优化。其结果，LAS都以ESI负离子模式 (M-H)⁻检出，作为最适合的Transition得到碎片离子m/z183 (Table 2)。Betaine都以ESI正离子模式 (M+H)⁺检出，作为最适合的Transition得到碎片离子m/z 104。HEDE都以ESI正离子模式检出，作为最适合Transition得到m/z 133。

Table 1 分析条件

Column	: YMC TriartC8 100 mm x 2.0 mm, 1.9 μm (2.0 x 100 mm, 1.9 μm)
Mobile Phase A	: 10 mM Ammonium acetate
Mobile Phase B	: 10 mM Ammonium acetate / Acetonitrile/ isopropanol (1/4/5)
Time Program	: B conc.75% (0 min) - 95% (1.5-3min) - 75% (3.01-5 min)
Flow Rate	: 0.3 mL / min
Injection Volume	: 10 μL
Column Temperature	: 40°C
Probe Voltage	: +4.5 kV (ESI-positive mode), -3.5 kV (ESI-negative mode)
DL Temperature	: 250°C
Block Heater Temperature	: 400°C
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min
Drying Gas Flow	: 15 L/min
DL Voltage / Qarray Voltage	: Using default values

Table 2 9种表面活性剂的MRMTransition

Compound	Polarity	MRM transition
LAS C10	-	297.15 > 182.60
LAS C11	-	311.20 > 182.60
LAS C12	-	325.20 > 182.70
LAS C13	-	339.20 > 182.60
LAS C14	-	353.40 > 182.60
Betain C10	+	271.95 > 103.80
Betain C12	+	300.00 > 103.70
Betain C14	+	328.20 > 103.70
HEDE	+	495.30 > 133.15

3. 结果

3-1. 9种表面活性剂（标准品）的分析

9种表面活性剂（各成分5 ppb）的MRM色谱图如图Fig. 2所示。9种表面活性剂在2.5分钟内分离，包括柱平衡在内为5分钟以内，检测灵敏度良好。

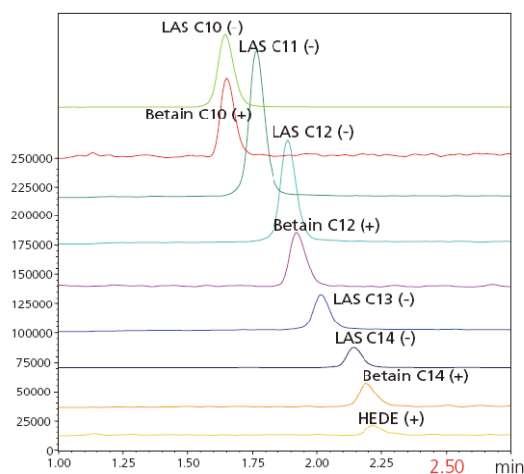


Fig. 2 9种表面活性剂的MRM色谱图

在此次选择的化合物中，尽管检测模式包括正离子和负离子这两种模式，但都实现了ppb水平的高灵敏度检测。可知在对正负两性化合物极性同时分析时，15 msec的超高速正负离子化切换非常有效。并检查了各成分工作曲线的线性。所有成分都具有 $R > 0.99$ 的良好线性。

Table 3 9种表面活性剂的工作曲线线性

Compound	Polarity	MRM transition
LAS C10	1-500 ppb	0.998
LAS C11	1-500 ppb	0.999
LAS C12	1-500 ppb	0.997
LAS C13	1-500 ppb	0.999
LAS C14	0.5-100 ppb	0.998
Betain C10	1-100 ppb	0.999
Betain C12	1-100 ppb	0.999
Betain C14	1-100 ppb	0.999
HEDE	1-100 ppb	0.999

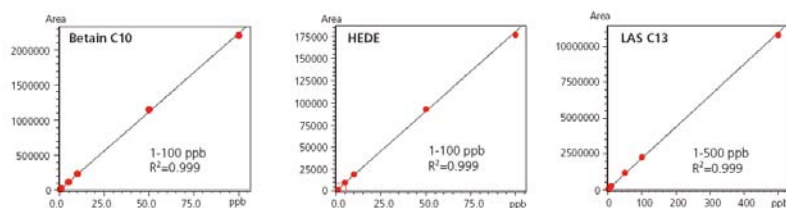


Fig. 3 代表性的工作曲线 (Betain C10, HEDE, LAS C13)

3-2. 家庭用品中所含表面活性剂的分析

对于市售的厨房用洗涤剂、液体肥皂中所含的表面活性剂进行了定量分析。

将厨房用洗涤剂、液体肥皂稀释到1000倍后（稀释溶剂：水/乙醇=3/7），以0.2 μm的过滤器进行过滤，然后进行了LC/MS/MS。Fig. 4与Fig. 5表示MRM色谱图。在1000倍稀释的厨房用洗涤剂中含有LAS C12、C13约5~6 ppb。因此，稀释前的液体肥皂中含有约5~6 ppm的LAS C12、C13。而在厨房用洗涤剂中含有约40 ppm的LAS C10、C11、C12、C13以及约75 ppm的HEDE。

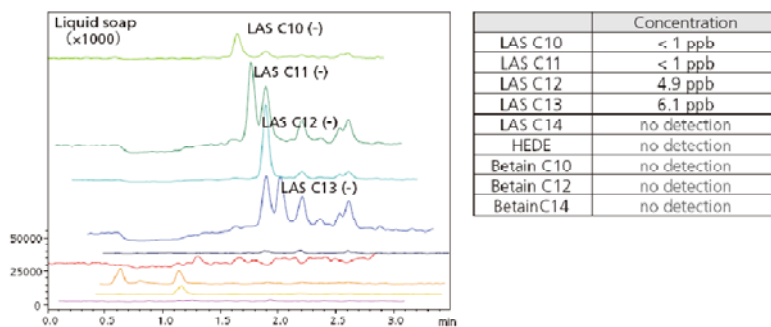


Fig. 4 液体肥皂的测定结果（1000倍稀释）

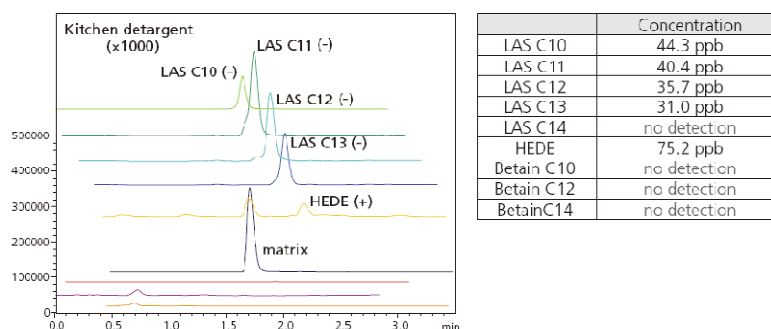


Fig. 5 厨房用洗涤剂的测定结果（1000倍稀释）

4. 结论

具有代表性的9种阴离子、两性离子、非离子表面活性剂成分在2.5分钟内得到了高分离。尽管此次选择的化合物包括正离子和负离子两种类型，但所有化合物都可以高灵敏度地检出。显示在多种表面活性剂的同时分析中，正负离子化切换的高速性能是重要因素。确认到本方法可有效地应用于厨房用洗涤剂、液体洗涤剂中所含表面活性剂的定量分析。