

固相萃取 SPE 联合

UPLC-QTOF-MS 鉴定聚合物乳液中表面活性剂结构

Determination of surfactant chemical structure in polymer emulsions with SPE and UPLC-QTOF-MS

瞿新营 (汉高股份有限公司, 上海 200000)

Qu Xinying (Henkel Co., Ltd., Shanghai 200000)

摘要: 建立了固相萃取联合超高效液相色谱质谱 (UPLC-QTOF-MS) 联用技术鉴定水性胶黏剂及乳液原料中的表面活性剂结构鉴定的方法。聚合物乳液样品经过稀释以及离心处理, 然后采用固相萃取技术获取表面活性剂纯化浓缩液, 固相萃取的条件及萃取效率得到了优化, 最终选用了聚苯乙烯 / 二乙烯苯高聚物填料的 SPE 柱, 建立了一般乳液中表面活性剂的固相萃取流程, 获得的萃取液经过 UPLC-QTOF-MS 测定获得表面活性剂的质谱信息来解析表面活性剂种类, 并与标准物质的质谱信息比对最终确认表面活性剂的结构。

关键词: 固相萃取; 表面活性剂; 乳液; 超高效液相色谱质谱

Abstract: Solid phase extraction combined UPLC-QTOF-MS method was successfully developed to detect the chemical structure of surfactants in water-based polymer emulsions, especially water-based adhesives and its polymer emulsions. The water based polymer emulsion was firstly diluted with LCMS water and the polymer precipitation was removed with centrifugation. Then the water solution was processed with SPE technique. The SPE column type was optimized and finally polystyrene/Divinylbenzene adsorbent was selected. And the procedure for surfactants concentration and purification from water based polymer emulsions was created, then the solution sample was tested with UPLC-QTOF-MS, and thus the surfactant chemical structure was determined, also surfactant standards were compared to make a verification.

Key words: solid phase extraction; Surfactant; emulsion; UPLC-QTOF-MS

0 引言

水性胶黏剂以高分子聚合物或树脂为主要原料, 以水为溶剂, 相对溶剂胶具有低气味的优点^[1-3]。近年来, 随着环保需求升级, 水性胶黏剂的应用越来越广泛的应用在木材、纺织、包装、医疗、酒瓶标签、纸吸管等领域^[4-7]。

水性胶黏剂的原料比如苯丙乳液、聚醋酸乙烯乳液、聚乙烯-醋酸乙酯乳液、聚丙烯酸乳液等在合成过程中一般需要加入一定量的表面活性剂作为稳定剂^[8], 因为这些原料中表面活性剂一方面会影响水性胶黏剂最终的性能, 另外表面活性剂在国家法规中有使用限制, 因此明确乳液中表面活性剂的种类至关重要。

一般的聚合物乳液比较粘稠, 有些乳液的固含量甚至高达 50% 以上, 而且乳液比较稳定, 这样导致离心、物理化学破乳等方法很难获得澄清的表面活性剂溶液样品, 不能直接用于高效液相色谱-质谱的检测, 另外如果破乳过程中引入无机盐等杂质也会影响测试。

固相萃取 (solid phase extraction, SPE) 是一种基于

液固分离萃取原理的样品分离纯化技术^[9-12], 较常用的方法是使液体样品通过柱子吸附材料, 保留其中被测物, 再选用适当强度溶剂冲洗去杂质, 然后用少量良溶剂洗脱被测物, 主要用于从各类复杂的基质中提取目标分析物, 使目标物在色谱分析前达到浓缩或纯化的目的。经过三十几年的发展固相萃取发展迅速, 已经广泛应用在医药, 水样、土壤、食品, 石化和农业等诸多领域。本文尝试用固相萃取技术将聚合物乳液中的表面活性剂分离浓缩, 然后浓缩样品溶液成功地用 UPLC-QTOF-MS 测定了表面活性剂的结构。相比传统乳液分离方法, 固相萃取可以获得纯度较高的浓缩液, 而且操作流程简单方便。

1 仪器与试剂

Waters UPLC XEVO G2 QTOF 液质联用仪, Mettler Toledo XS205 电子天平, ThermoFisher 161971 Sorvall ST16 台式离心机; 达姆 MTS 135C 多管漩涡振荡器, 表面活性剂标样 (BASF), 2mL 一次性针筒 (上海安普实验科技股份有限公司), RP-10 小柱 (Agela, 填料为聚苯

乙烯/二乙烯苯, 粒度 40 μm , 交换容量为 0.3g/1cc); Cleanert ODS C18 (封端, 规格: 100mg/mL), Cleanert ODS C18-N (未封端, 规格: 100mg/mL), 水 (Fisher, LCMS 级别), 甲醇、乙腈 (上海安普实验科技股份有限公司, LCMS 级别)。

2 固相萃取实验

常规的固相萃取流程包含以下四个主要步骤: 活化, 除去柱子内填料里的杂质, 并使填料溶剂化创造一定的溶剂环境; 上样, 将样品用一定的溶剂溶解, 转移入柱并使得分析物尽量吸附于吸附剂上; 淋洗, 采用强度稍弱的溶剂冲洗以除去吸附于填料上的杂质; 洗脱, 用少量合适溶剂尽可能完全地将分析物洗脱下来并收集^[1, 2, 5]。

由于乳液比较粘稠, 首先用 LCMS 水获得稀释液, 取 1g 乳液并加入 24g 水, 振荡器摇匀大约 60min。将稀释液静置过夜, 然后离心 (10000rpm, 10min) 获取上清液, 底部沉淀再用 25g 水分散并震荡摇匀 60~100min, 重复上述离心过程收集合并上清液。用 LCMS 水活化固相萃取柱, 本实验考察了三种萃取柱 RP-10 小柱, Cleanert ODS C18 (封端) 和 Cleanert ODS C18-N (未封端), 采用同样的活化处理后, 取相同量的样品上清液上样, 然后再分别用 30mL LCMS 水冲洗小柱, 最后用 2mL 甲醇快速冲洗柱子并收集溶液。

因为处理过程中会用到一次性注射器等耗材, 用以上相同的流程收集了一个空白样溶液作为参比, 以识别样品处理过程中引入的杂质。

3 定性鉴定方法

①优化得到的液相条件: 色谱柱: ACQUITY UPLC HSST3 柱 (1.8 μm , 2.1*100mm); 流动相: a. 乙腈; b. Fisher LCMS 级别水 (10mol/L 甲酸), 梯度洗脱 (0~5min, 70%A $\rightarrow$ 99%A; 5~12min, 99%A; 12~15min, 99%A $\rightarrow$ 70%A; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.3mL $\cdot$ min⁻¹; 进样量: 1 μL 。②质谱条件: 离子源为 ESI 源; 正离子检测方式; 源压: 3.0kV; 一级锥孔电压: 35V; 二级锥孔电压: 4.0V; 源温: 120 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂温度: 550 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气流速: 800L/h; 一级质谱全扫描, 扫描范围: 50~1200m/z。

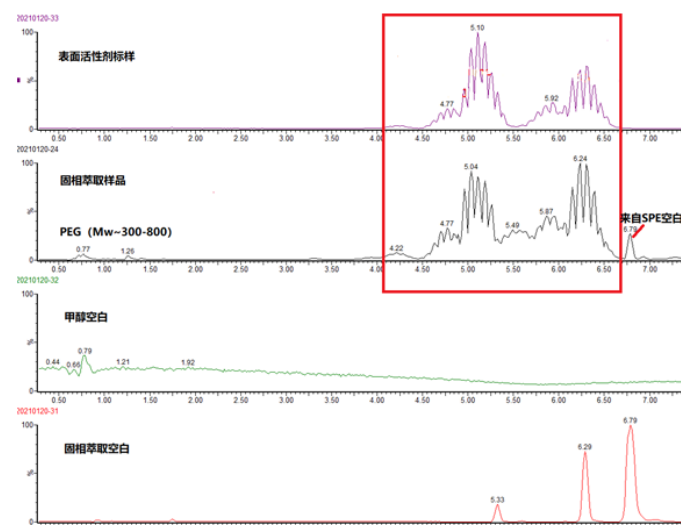
4 结果与讨论

4.1 定性检测结果

同时将固相萃取空白样品、甲醇溶剂空白样品、RP-10 柱萃取的聚合物乳液原料浓缩甲醇溶液以及表面活性剂标准样品在采用全扫描模式采集数据, 采集到的一级质谱结果如图 1 所示。聚合物乳液中的表面活性剂经过鉴定为十二醇、十三醇聚氧乙烯醚为主的非离子表面活性剂, 分子量分布大约在 400~900, 十二醇、十三醇聚氧乙烯醚的质谱分布如图 2 及图 3 所示。

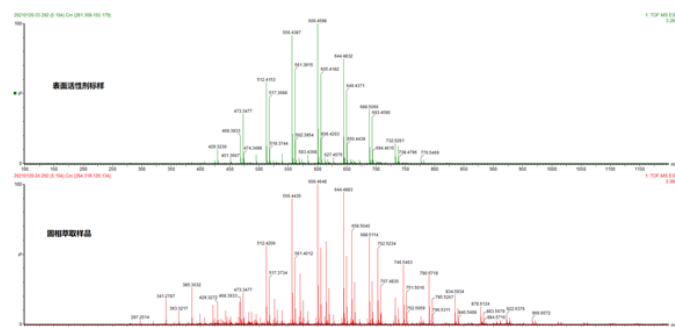
样品溶液的质谱分布信号与表面活性剂的标准液基

本一致。因此, 经过验证这个方法可以用来鉴定聚合物乳液中表面活性剂的化学类型及结构。



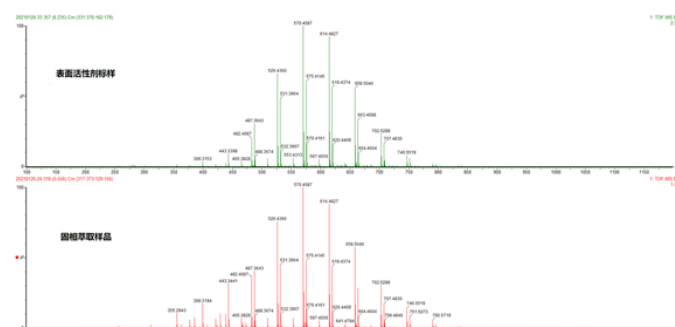
(固相萃取空白样品, 甲醇溶剂空白样品, 聚合物乳液原料固相萃取溶液与表面活性剂标准样品)

图 1 聚合物乳液原料中表面活性剂 LCMS 扫描图谱



(聚合物乳液原料固相萃取溶液与表面活性剂标准样品)

图 2 聚合物乳液原料中表面活性剂中十二醇聚氧乙烯醚质谱图



(聚合物乳液原料固相萃取溶液与表面活性剂标准样品)

图 3 聚合物乳液原料中表面活性剂中十三醇聚氧乙烯醚质谱图

4.2 固相萃取流程优化

4.2.1 洗脱溶剂的选择

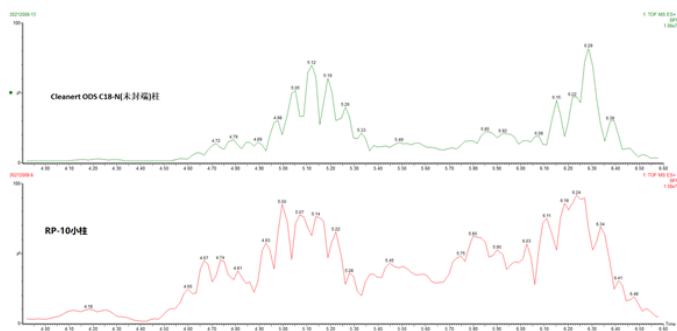
极性溶剂比如甲醇、乙腈、乙醇被用作洗脱溶剂, 分别取 10mL 经过稀释和离心处理的聚合物乳液上样固相萃取柱, 收集的溶液经过 UPLC-QTOF-MS 检测, 发

现对于三种固相萃取柱 RP-10 小柱、Cleanert ODS C18 (封端)、Cleanert ODS C18-N (未封端), 三种洗脱液的检测信号强度差异不大, 所需要测洗脱溶剂体积也无明显差异, 可能因为表面活性剂的极性不是特别强, 导致洗脱溶剂的选择性差异减弱。为了便于浓缩以及考虑溶剂的经济性, 后续的实验均选择甲醇为洗脱溶剂。

4.2.2 固相萃取柱的选择

目前常见的固相萃取柱种类按照填料类型主要为 4 类^[13]: 第一类键合硅胶, 一般是在硅胶表面的硅醇基上键合不同的官能团, 本文采用的 Cleanert ODS C18 (封端格) 和 Cleanert ODS C18-N (未封端) 属于这一类。第二类是高分子聚合物基, 本文采用的 RP-10 柱即是聚苯乙烯/二乙烯苯基的填料, 第三类是吸附型, 比如硅酸镁、石墨化碳、氧化铝等, 第四类是特殊专用柱, 比如 DNPH-Silica 可用于空气中醛酮类化合物检测专用。

乳液中表面活性剂主要分为阴离子型、阳离子型及非离子型, 这些表面活性剂均具有一定的水溶性, 本文选用反相柱 Cleanert ODS C18 (封端)、Cleanert ODS C18-N (未封端) 以及 RP-10 三类固相萃取柱, 并用相比较方式考察了不同柱子对表面活性剂的收集效果。将相同浓度及相同量的乳液上清液经过固相萃取过程并分别收集甲醇溶液, 甲醇溶液进一步用 70% 乙腈/水溶液稀释 10 倍, 经过 UPLC-QTOF-MS 测定, 根据质谱特征峰的信号强度, 最终确认 RP-10 柱的收集效果最好, Cleanert ODS C18 (封端) 柱效果次之、Cleanert ODS C18-N (未封端) 效果最差。RP-10 小柱和 Cleanert ODS C18-N (未封端) 柱的对比结果如图 4 所示。Cleanert ODS C18-N (未封端) 有裸露的羟基, 一方面极性过大导致表面活性剂的吸附量少, 另外一方面极性羟基吸附的表面活性剂成分不容易被洗脱下来。最终选择了聚苯乙烯/二乙烯苯材料的固相萃取柱, 不仅表面活性剂的收集效果好, 而且耐酸碱性和化学稳定性也优于其他两种类型的固相萃取柱, 可以更灵活地拓展应用。



(RP-10 小柱和 Cleanert ODS C18-N (未封端) 柱的对比结果)

图 4 聚合物乳液原料中表面活性剂 LCMS 扫描图谱

5 结语

随着环保需求的提高, 水性乳液材料越来越广泛的

应用。其中表面活性剂种类繁多, 为了满足环保及安全要求, 聚合物水性乳液中的表面活性剂种类鉴定很有必要。本文采用固相萃取联合超高效液相色谱质谱 (UPLC-QTOF-MS) 联用技术鉴定了水性胶黏剂及乳液原料中的表面活性剂结构及种类。聚合物乳液样品首先经过稀释以及离心处理, 去除聚合物沉淀的溶液再经过固相萃取处理获取表面活性剂纯化浓缩液, 经过系统的考察, 最终选用了聚苯乙烯/二乙烯苯高聚物填料的 SPE 柱, 建立的固相萃取流程可以适用于从大部分水性聚合物乳液中分离浓缩表面活性剂, 联合 UPLC-QTOF-MS 测定获得表面活性剂的质谱信息来鉴定表面活性剂结构和种类。

参考文献:

- [1] 张玉龙. 水性胶黏剂: 制备配方应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:124.
- [2] 陈琦. 水性聚氨酯胶黏剂进展 [J]. 中国胶黏剂, 2002, 11(4):43-47.
- [3] 唐晓红. 水性胶黏剂的应用研究进展 [J]. 河南教育学院学报 (自然科学版), 2017, 26(2):8-12.
- [4] 吕玲. 水性胶黏剂能否分得软包装市场的一杯羹 [J]. 印刷技术, 2013(14):10-12.
- [5] 李满林. 水性氯丁胶乳的改性方法及其应用 [J]. 云南化工, 2019, 46(5):139-141.
- [6] 冯庆民, 杨振翔. 水基胶黏剂的研究与应用进展 [J]. 广州化工, 2009, 37(7):15-18.
- [7] 张凯, 沈慧芳, 张心亚等. 乙烯基单体乳液接枝改性氯丁胶乳的制备及其机理 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2009, 37(03):19-24.
- [8] 田翠, 赵守佳, 张秀超. 非 APEO 类乳化剂在醋酸乙烯酯乳液聚合中的应用 [J]. 化工技术与开发, 2016(09):12-16.
- [9] 姚磊明, 陆光汉, 吴晓刚等. 固相微萃取及其在环境分析中的应用 [J]. 环境科学与技术, 1999, 85(2):23-25.
- [10] 王勇, 曾洁. 固相萃取技术-HPLC 测定复方甘草片中吗啡的含量 [J]. 色谱, 1998, 16:229-231.
- [11] 赵进英, 李金旭. 固相萃取技术及其在环境分析中的应用 [J]. 化学工程师, 2002, 9(3):29-31.
- [12] 李存法, 何金环. 固相萃取技术及其应用 [J]. 天中学刊, 2005, 20(5):13-16.
- [13] 刘俊亭. 新一代萃取分离技术-固相微萃取 [J]. 色谱, 1997, 15(2):118-119.

作者简介:

瞿新营 (1983-), 女, 汉族, 上海市闵行区人, 浙江大学, 博士学历, 生物化工, 从事胶黏剂产品开发, 胶黏剂行业分析测试工作十多年, 参与研发多种高性能胶黏剂工作。