

系列烷基甲基萘磺酸盐的高效液相色谱和电喷雾离子化质谱分析

赵忠奎, 乔卫红, 付新梅, 李宗石, 程吕柏

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用反相离子对高效液相色谱(HPLC)和电喷雾离子化质谱(ESI-MS)对系列长链烷基甲基萘磺酸盐(AMNS), 包括己基甲基萘磺酸盐、辛基甲基萘磺酸盐、癸基甲基萘磺酸盐、十二烷基甲基萘磺酸盐、十四烷基甲基萘磺酸盐进行分析, 通过液相色谱分离条件的优化, 找到了最佳分析条件。紫外检测波长230 nm, 流动相为甲醇和水混合物, 流速为0.8 mL/min, 采用梯度洗脱方式进行分析。线性梯度: 0~40 min时甲醇-水体积为60:40, 在40~70 min时, 甲醇-水体积比为100:0, 样品分离度高, 分离效果较好。用面积归一化法得到了样品各组分的相对百分含量。HPLC和ESI-MS是快捷、有效和可靠的分析和表征AMNS的方法。

关键词: 高效液相色谱; 电喷雾离子化质谱; 烷基甲基萘磺酸盐; 表征

中图分类号: O657.72 O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2005)03-0010-04

HPLC and ESI-MS Characterization of Alkylmethynaphthalene Sulfonates

ZHAO Zhong_kui, QIAO Wei_hong, FU Xin_mei, LI Zong_shi, CHENG Lü_bai

(State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A series of long chain alkyl methynaphthalene sulfonates (AMNS), including hexyl methynaphthalene sulfonate, octyl methynaphthalene sulfonate, decyl methynaphthalene sulfonate, dodecyl methynaphthalene sulfonate, and tetradecyl methynaphthalene sulfonate, was characterized by high performance liquid chromatography (HPLC) and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). Through a great deal of testing, the analytical conditions were optimized. Detection was carried out at the wavelength of 230 nm. Different composition mixtures of methanol and water were used as eluents with a mobile phase flow rate of 0.8 mL/min. The linear gradient elution was as follows: the volume ratio of methanol to water was 60:40 from 0 to 40 min and 100:0 from 40 to 70 min. By using the optimal analytical conditions, the target compositions were separated satisfactorily. The relative amounts of the constituents were determined by an area normalization method. HPLC and ESI-MS are rapid, effective and reliable for the analysis of AMNS.

Key words: HPLC; ESI-MS; Alkylmethynaphthalene sulfonates; Characterization

烷基甲基萘磺酸盐是一类重要的阴离子表面活性剂, 与许多地区原油可在较宽范围内产生超低界面张力, 从而在三次采油驱油剂的研究和开发中占据重要地位。目前, 烷基萘磺酸盐的合成、表征的相关报道较多^[1~4], 近年来, Schreuder等^[5]利用离子对高效液相色谱对部分萘系磺酸盐, 尤其是不带碳链或短碳链烷基萘磺酸钠进行了分离与表征。目前尚未有烷基甲基萘磺酸盐表面活性剂的分析、表征方面的报道。电喷雾电离质谱(ESI-MS)技术在20世纪90年代初兴起, 对鉴定难挥发甚至不挥发、极性强的、热不稳定的大分子化合物非常有效, 其特征为ESI离子化过程中, 上述化合物很少产生碎片峰, 只呈现试样本身的分子离子峰^[6]。

随着石油炼制品的深度开发, 我国每年都有大量石油萘、甲基萘产出, 并寻求其下游产品的开发。因此, 研究长链烷基甲基萘磺酸盐的分析方法很有必要, 可以为该产品的研究及生产控制提供数据依据。

本文合成一系列纯的长链烷基甲基萘磺酸钠(AMNS), 包括己基甲基萘磺酸钠、辛基甲基萘磺酸钠、癸基甲基萘磺酸钠、十二烷基甲基萘磺酸钠、十四烷基甲基萘磺酸钠。采用ESI-MS对系列产品进行表征。ESI-MS谱比传统的快原子轰击(FAB)质谱方法^[6]少了许多碎片峰, 减少了误认碎片峰为分子

收稿日期: 2004-04-25; 修回日期: 2004-11-28

基金项目: 国家973重点基础研究资助项目(G1999022501)

作者简介: 赵忠奎(1977-), 男, 河南封邱人, 博士研究生, Tel: 0411-88993878, E-mail: zkdlt@163.com

离子峰的可能。负离子 ESI- MS 是快速有效鉴定 AMNS 的方法。并通过其高效液相色谱图, 对烷基甲基萘磺酸钠的烷基碳数与保留时间的关系作了分析, 采用面积归一化法对产品定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP1050 型高效液相色谱仪, 配有 HP_1040 DAD 紫外检测器及自动进样器; HP1100 高效液相色谱/质谱联用系统(美国安捷伦公司), 包括双高压梯度泵、自动进样器、二极管阵列检测器及台式质谱检测器, 配有大气压电喷雾离子源和大气压化学离子源; HP_8453 型紫外光谱仪。

β -甲基萘, 化学纯, 鞍钢焦化厂; 环己烷, 分析纯, 沈阳市试剂三厂; 系列溴代烷, 分析纯, 宜兴方桥东方化工厂; 20% 发烟硫酸, 分析纯; 甲醇, 色谱纯; 四乙基溴化铵, 分析纯, 上海试剂一厂。

1.2 实验方法

1.2.1 AMNS 的制备 在 250 mL 三口烧瓶中加入适量甲基萘和规定量的环己烷, 快速加入预定量的三氯化铝, 用滴液漏斗缓慢加入规定量的溴代烷反应, 反应后的物料经常压蒸馏、多次减压蒸馏得到烷基甲基萘中间体。把适量中间体加入 250 mL 三口烧瓶中, 冰水浴冷却, 搅拌下缓慢滴加 20% 发烟硫酸。滴加完后, 在室温下搅拌约 30 min, 升温至 40~ 50 °C 反应 1.5 h。在搅拌下向烧瓶中滴加一定量水, 分出过量的酸, 得到的油层即为烷基甲基萘磺酸粗品, 采用盐酸溶液处理, 调节盐酸溶液浓度, 实现单、双磺酸的分离, 得到烷基甲基萘单磺酸。用氢氧化钠溶液中和、除盐得到烷基甲基萘磺酸钠。取少量产品, 用甲醇溶解, 以备 HPLC、ESI- MS 分析。

1.2.2 色谱分析方法

色谱柱: HIQ Sil C₁₈ 柱, 250 mm × 4.6 mm; 流动相: 甲醇-水。进样量: 5 μ L, 流动相流速: 0.8 mL/min; 检测波长: UV 230 nm。线性梯度洗脱: 0~ 40 min, 甲醇与水体积比为 60: 40; 40~ 70 min, 甲醇与水体积比为 100: 0。离子对四乙基溴化铵, 质量浓度为 1 g/L。离子源为 API- ES, 质谱扫描范围 m/z 100~ 500。碰撞诱导解离电压: 50 V; 采用负离子模式检测。离子源雾化室参数: 干燥气流速 5.0 L/min; 温度 350 °C, 雾化气(氮气)压力 172.4 kPa, 汽化室温度 350 °C, 电压 3.5 kV。

2 结果与讨论

2.1 系列烷基甲基单磺酸盐的合成

采用 β -甲基萘先烷基化再磺化的路线(图 1)合成系列烷基甲基萘单磺酸盐 AMNS(图 1 中 AMNS 指烷基甲基萘双磺酸盐)。

以气相色谱、气相色谱-质谱联用技术作为烷基化工艺的评价手段, 优化烷基化反应条件, 合成癸基甲基萘中间体^[7-11], 纯度达到 98% 以上。中间体采用发烟硫酸磺化, 采用盐酸溶液洗涤法, 调整酸浓度对烷基甲基萘单、双磺酸进行分离。采用高效液相色谱、电喷雾离子化质谱对单、双磺酸的

分离效果进行评价, 找到合适的盐酸浓度分离烷基甲基萘单、双磺酸。烷基甲基萘磺酸经氢氧化钠溶液中和、无水乙醇多次除盐、活性炭脱色得到高纯度的 AMNS。

2.2 ESI- MS 分析

烷基甲基萘中间体是系列同分异构体的混合物。因此, 中间体磺化后的产物也是同分异构体的混合物, 其相对分子质量是唯一的。ESI- MS 在离子化过程中, 上述化合物很少产生碎片峰, 只呈现样品本身的分子离子峰^[6], 可以用来确定组分。采用负离子模式检测样品, 得到了系列烷基甲基萘磺酸钠表面活性剂阴离子的质谱图, 见图 2。

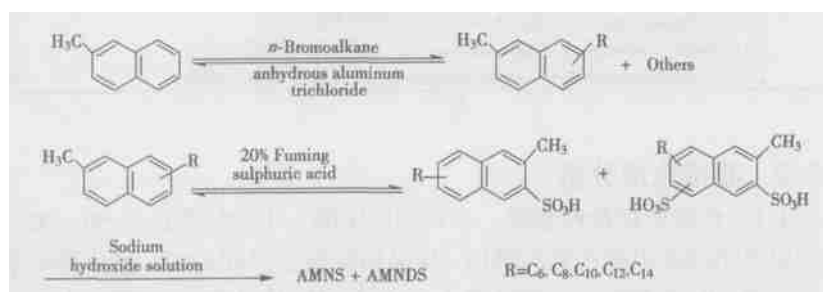


图 1 烷基甲基萘磺酸盐的合成路线

Fig. 1 The route for synthesis of alkyl methyl naphthalene sulfonates

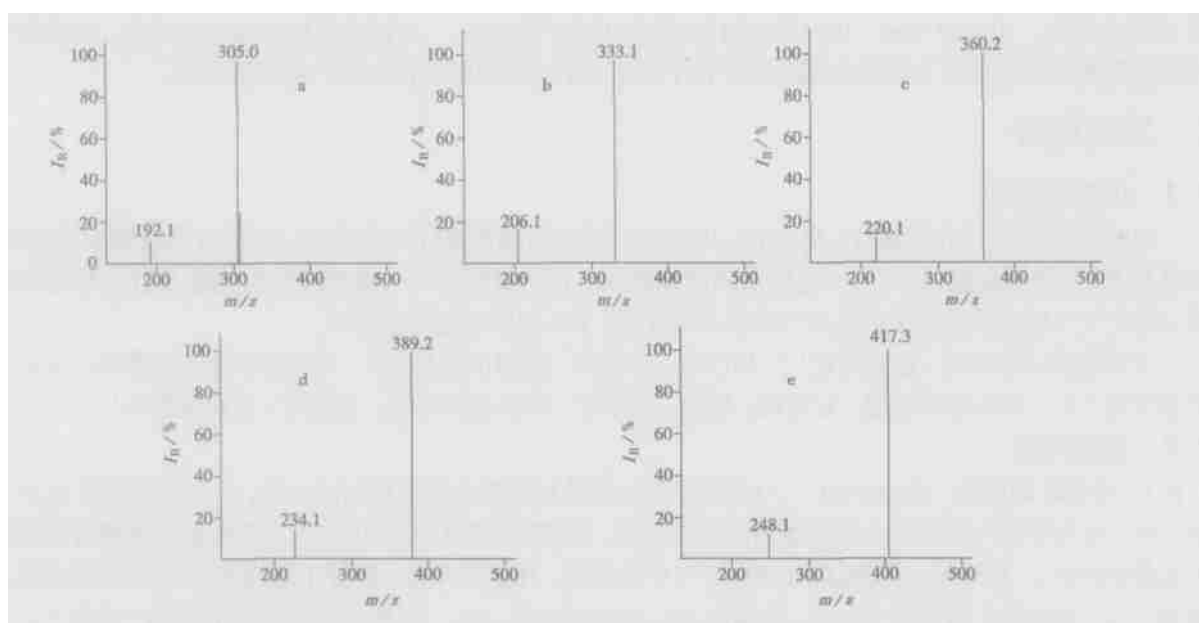


图 2 5 种烷基甲基萘磺酸钠的阴离子电喷雾质谱

Fig. 2 Electrospray ionization mass spectraometry data of five anions of alkylmethyl naphthalene sodium sulfonates
 a. 己基甲基萘磺酸钠 (hexylmethyl naphthalene sodium sulfonate); b. 辛基甲基萘磺酸钠 (octylmethyl naphthalene sodium sulfonate); c. 癸基甲基萘磺酸钠 (decylmethyl naphthalene sodium sulfonate); d. 十二烷基甲基萘磺酸钠 (dodecylmethyl naphthalene sodium sulfonate); e. 十四烷基甲基萘磺酸钠 (tetradecylmethyl naphthalene sodium sulfonate)

从图 2 可以看出, 这 5 种表面活性剂均含有两个分子离子峰, 前者为极性较强的烷基甲基萘双磺酸钠异构体的阴离子的 m/z 值, 后者为极性相对较弱烷基甲基萘单磺酸钠异构体的阴离子的 m/z 值。烷基甲基萘单磺酸钠是我们的目标产物, 表 1 给出了电喷雾质谱检测的 5 种烷基甲基萘单磺酸钠的阴离子的 m/z 值, 与烷基甲基萘单磺酸钠相对分子质量 M_r 减去 Na^+ 的质量数所得的计算值一致。

表 1 5 种烷基甲基萘单磺酸钠的电喷雾质谱数据

Table 1 Electrospray ionization mass spectrometry data for five alkylmethyl naphthalene sodium sulfonates

Compounds	m/z	$M_r - \text{Na}^+$
Hexylmethyl naphthalene sodium sulfonate(己基甲基萘磺酸钠)	305.0	305
Octylmethyl naphthalene sodium sulfonate(辛基甲基萘磺酸钠)	333.1	333
Decylmethyl naphthalene sodium sulfonate(癸基甲基萘磺酸钠)	361.2	361
Dodecylmethyl naphthalene sodium sulfonate(十二烷基甲基萘磺酸钠)	389.2	389
Tetradecylmethyl naphthalene sodium sulfonate(十四烷基甲基萘磺酸钠)	417.3	417

2.3 液相色谱分析

2.3.1 色谱分析条件选择 分别选用甲醇-水的体积比为 50:50、60:40、80:20、100:0 进行试验, 结果表明随着甲醇含量的增加, 样品组分保留时间缩短, 但分离效果不好; 甲醇含量降低, 有利于组分的分离, 但单磺酸分离时间较长。考虑到样品组分极性差别很大, 本文采用梯度洗脱的方法进行液相色谱分析。离子对试剂四乙基溴化铵的浓度对样品的保留值有较大影响。在含量小于 0.8 g/L 时, 不同碳链长度的烷基甲基萘磺酸钠的保留值区间出现重叠, 不利于样品分离; 含量为 0.8~3 g/L 时, 样品有足够大的保留值, 同分异构体之间也得以分离, 可达到较佳的分离效果。同时, 如果离子对浓度有微小的变化不会对样品的保留值有明显的影响; 但离子对浓度不能太大, 否则会产生试剂的凝聚作用, 因此选择四乙基溴化铵质量浓度为 1 g/L。通过在紫外 220~360 nm 波长范围内扫描, 发现在 230 nm 有最大吸收, 故选择 230 nm 作为检测波长。

2.3.2 系列烷基甲基萘磺酸钠的液相色谱 在上述色谱条件下对所得到的系列 AMNS 进行液相色谱分析, 见图 3。

从图 3 可以看出, 烷基甲基萘单、双磺酸盐得到了很好的分离, 分出了两组峰。ESI-MS 显示第一组峰为烷基甲基萘双磺酸盐, 第二组峰为目标产品烷基甲基萘单磺酸盐。由于烷基甲基萘双磺酸盐极性很大, 因此保留时间很短, 且时间区间小, 异构体峰互相重叠。在上述色谱分离条件下, 烷基甲基萘单磺酸盐同分异构体大体上也可以分开, 但由于异构体之间的极性差别太小, 未能达到基线分离。表 2 给出了 5 种 AMNS 在本实验条件下的液相色谱保留时间以及 AMNS 的相对百分含量。

由表 2 可以看出, 烷基甲基萘单磺酸钠的平均保留时间随烷基碳链长度的增加而增大, 而且保留值区间也随碳链长度的增加而增加。表明保留时间除与反相离子对浓度以及流动相极性有关外, 也与芳环侧链烷基的线性度、长度以及其在芳环上连接的位置有关。采用优化的色谱分析条件, 异构体也得到了很好的分离。侧链烷基线性度越好, 磺酸盐的极性就越弱, 与反相柱的相互作用就增大, 从而在液相色谱中的保留时间就越长, 采用流动相梯度洗脱, 仍然可以在较短的时间内分离出来。采用面积归一化法, 可以确定 AMNS 的相对百分含量。

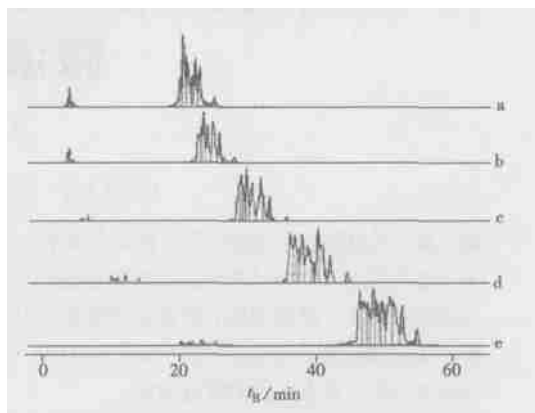


图 3 系列烷基甲基萘磺酸盐的液相色谱图

Fig. 3 HPLC chromatograms of the series of AMNS
a. 己基甲基萘磺酸钠(hexylmethylnaphthalene sodium sulfonate); b. 辛基甲基萘磺酸钠(octylmethylnaphthalene sodium sulfonate); c. 癸基甲基萘磺酸钠(decylmethylnaphthalene sodium sulfonate); d. 十二烷基甲基萘磺酸钠(dodecylmethylnaphthalene sodium sulfonate); e. 十四烷基甲基萘磺酸钠(tetradecylmethylnaphthalene sodium sulfonate)

表 2 系列烷基甲基萘磺酸钠的同分异构体保留时间区间

Table 2 Retention times of the series of AMNS isomers

	Carbon number of alkyl group				
	6	8	10	12	14
Ranges of retention time t_R /min	19.8~25.3	22.5~28.5	27.3~35.8	32.7~43.3	44.3~54.6
Relative content /%	95.7	96.8	97.1	96.7	97.5

参考文献:

- [1] BEAR G R. [J]. J Chromatogr, 1986, 371: 387-402.
- [2] ANGELINO S, PREVOT A, GENNARO M C, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 1999, 845: 257-271.
- [3] REN Suming. [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics(任苏明. [J]. 日用化学工业), 1994, (4): 30-31.
- [4] LIU Lanzhen, WANG Ying, LÜQiang, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis(刘兰珍, 王瑛, 吕强, 等. [J]. 分析测试学报), 2001, 20(3): 65-67.
- [5] SCHERUDER R H, MARTIJN A, KRAATS C V D. [J]. J Chromatogr, 1989, 467: 177-184.
- [6] WEI Xianwen, XU Zheng. [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry(魏先文, 徐正. [J]. 有机化学), 1999, 19(1): 97-103.
- [7] ZHAO Z K, LI Z S, QIAO W H, *et al.* [J]. Tenside Surf Det, 2004, 41(2): 67-71.
- [8] ZHAO Zhongkui, QIAO Weihong, YUAN Bing, *et al.* [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology(赵忠奎, 乔卫红, 袁冰, 等. [J]. 南京理工大学学报), 2004, 28(3): 311-315, 320.
- [9] ZHAO Zhongkui, QIAO Weihong, LI Huamin, *et al.* [J]. Journal of Dalian University of Technology(赵忠奎, 乔卫红, 李化民, 等. [J]. 大连理工大学学报), 2004, 44(1): 39-43.
- [10] ZHAO Zhongkui, QIAO Weihong, WANG Xiuna, *et al.* [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(赵忠奎, 乔卫红, 王秀娜, 等. [J]. 分析化学), 2003, 31(11): 1300-1306.
- [11] ZHAO Zhongkui, QIAO Weihong, WANG Xiuna, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis(赵忠奎, 乔卫红, 王秀娜, 等. [J]. 分析测试学报), 2003, 22(6): 74-77.