

# 采用 Agilent Poroshell 120 HILIC 色谱柱 快速分析烷基酚聚氧乙烯醚类化合物

## 应用简讯

### 环境

### 作者

米健秋

安捷伦科技（中国）有限公司

### 前言

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 是一类非离子表面活性剂, 具有良好的润湿、渗透、乳化、分散、增溶和洗涤作用, 广泛应用于洗涤剂、个人护理的日用化工、纺织、造纸、石油、冶金、农药、制药、印刷、合成橡胶、合成树脂、塑料等行业。在 APEO 中, 壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO) 的应用最多, 占 80% 以上; 其次是辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEO), 占 15% 以上; 十二烷基聚氧乙烯醚 (DPEO) 和二壬基酚聚氧乙烯醚 (DNPEO) 各占 1% 左右。

APEO 的生产过程中副产物以及最终代谢产物都具有很强的毒性, 并可通过各种途径进入环境。美国环境保护署 (EPA) 在 1997 年提出了 70 种属环境激素的化学物质, 其中就有 NPEO 和 OPEO。也有报道指出其代谢物 NPEO1 和 NPEO2 具有类似于 NPEO 的雌性激素效应。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, NPEO 的最初生物降解率只有 4%, 而根据欧盟规定环保型表面活性剂的最初生物降解率必须在 80% 以上。由于 APEO 的生物降解性较差, 有些国家和地区已开始限制其用量, 中国洗衣粉国标 GB/T 13171-2004 已禁止 APEO 的使用。

### 烷基酚聚氧乙烯醚类化合物分析

APEO 类化合物包含不同聚合度的同系物以及多种同分异构体的混合物, 传统的正相色谱方法可以将其不同链长的组分有效分离, 但由于其不能与质谱兼容使其应用受到局限。而反相色谱分析 APEO 时各组分存在明显共流出, 不能够得到有效分离。本文尝试采用 Agilent Poroshell 120 HILIC 色谱柱, 配合 Agilent 1290/6460 LC/QQQ 联用系统, 对不同 EO 链长的 APEO 组分实现了完美分离, 液相色谱和质谱条件如表 1 和表 2 所示。



Agilent Technologies

APEO 在较高浓度时会形成二聚体，为了对各组分进行准确定量，样品需要用合适的溶剂稀释至相对较低的浓度（一般为 10 ppm 以下）。稀释用的溶剂可以采用乙腈，以避免 HILIC 模式下的溶剂效应。因此，本文采用乙腈将标准品稀释至合适浓度，过滤后

参数	条件
色谱柱	Agilent Poroshell 120 HILIC, 2.1 x 100 mm, 2.7 μm
进样量	3 μL
柱温	25 °C
流动相	A: H <sub>2</sub> O 含 10 mM 甲酸铵 B: 乙腈
流速	0.5 mL/min
梯度洗脱	0 min 99% B; 7 min 85% B; 8 min 70% B
停止时间	10 min
后运行时间	20 min

表 3. APEO 各组分质量数列表

化合物名称	质量数	化合物名称	质量数
NP20EO	1118	OP20EO	1104
NP19EO	1074	OP19EO	1060
NP18EO	1030	OP18EO	1016
NP17EO	986	OP17EO	972
NP16EO	942	OP16EO	928
NP15EO	898	OP15EO	884
NP14EO	854	OP14EO	840
NP13EO	810	OP13EO	796
NP12EO	766	OP12EO	752
NP11EO	722	OP11EO	708
NP10EO	678	OP10EO	664
NP9EO	634	OP9EO	620
NP8EO	590	OP8EO	576
NP7EO	546	OP7EO	532
NP6EO	502	OP6EO	488
NP5EO	458	OP5EO	444
NP4EO	414	OP4EO	400
NP3EO	370	OP3EO	356

直接进样。此外，APEO 为醚类化合物，在溶液中容易与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 Na<sup>+</sup> 等形成加合离子。为了实现定量的准确性，本实验中在流动相 A 中加入一定浓度的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，以促进加合离子的形成，提升质谱灵敏度，并保证定量的重现性。

参数	条件
离子源	Agilent Jetstream (AJS) 喷射流离子源
离子化模式	正离子模式
干燥气温度	325 °C
干燥气流量	5 L/min
鞘气温度	350 °C
鞘气流量	12 L/min
喷雾压力	40 psi
毛细管电压	4000 V
选择离子监测模式	MS2 SIM
碎裂电压	135V
碰撞电压	7 V
驻留时间	20 s

根据表 3 所示的 APEO 各组分质量数列表，分别提取 OPEO 和 NPEO 的提取离子流图 (EIC)。如图 1 和图 2 所示，APEO 中不同聚合单元的组分在 HILIC 模式下得到了快速有效的分离，主要组分均在 7 分钟之内完成分离。本文所用 Agilent Poroshell 120 HILIC 色谱柱采用了 Agilent 独有的 Poroshell 实心薄壳多空层固定相填料技术，在获得与亚二微米色谱柱相近的极高柱效的同时，其反压只有同规格亚二微米色谱柱的 60% 左右。即使在本文所述 2.5 倍基准流速 (2.1 mm 内径色谱柱的基准流速为 0.2 mL/min) 的情况下，其柱压仅为 210 bar 左右，完全兼容常规液相色谱仪器。Poroshell 色谱柱的使用，在保持足够高分离度的同时，使得整个分离的速度大幅度提升。

文中所采用的提取离子流监测模式，可以方便的去掉样品中基质的干扰，并获得较高的灵敏度。各组分在 EIC 中基本以单峰形式存在 (其中 NPEO 的少数组分由于存在同分异构体，显示为相邻的两个峰)，便于在实际应用中通过不同组分对应的提取离子峰面积对 3 ~ 20 个聚合单元的组分进行准确定量。如果需要进一步确认，可以采用多重反应监测模式 (MRM)。

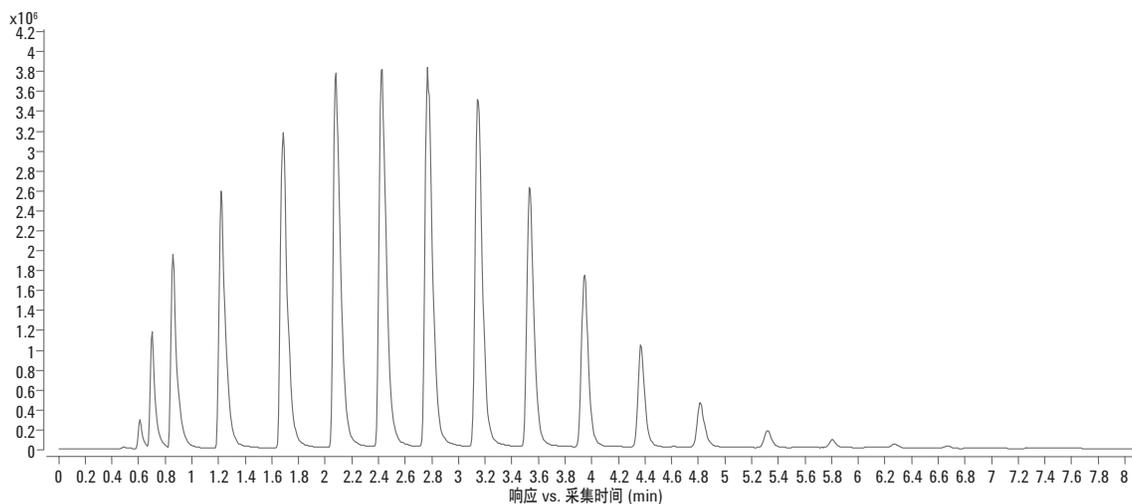


图 1. OPEO 的提取离子流图

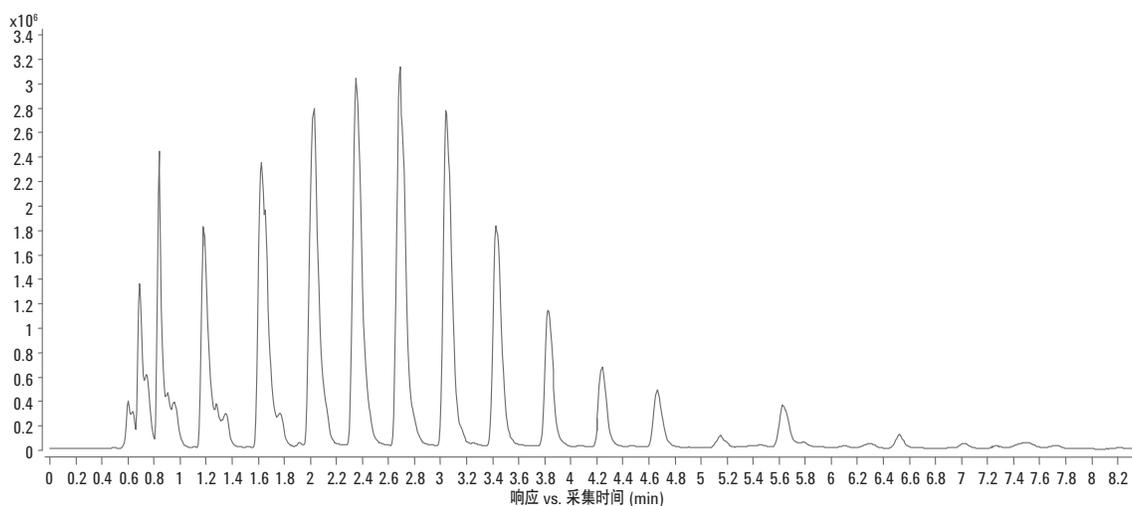


图 2. NPEO 的提取离子流图

本文使用 Agilent Poroshell HILIC 色谱柱，配合液相色谱 - 三重串联四极杆质谱联用技术，建立了针对烷基酚聚氧乙烯醚类化合物的快速分离分析方法。该方法能够在 7 分钟内对 3 ~ 20 个聚合单元的 APEO 类化合物进行出色分离，且能够去除样品中基质的干扰，便于准确定量分析。该方法对于分析环境水体及土壤中的 APEO 类化合物有着实际的应用意义。

## 耗材订购信息

Poroshell 120 HILIC 色谱柱：2.1 x 100 mm, 2.7  $\mu$ m, 部件号 695775-901

查找当地的安捷伦客户中心：

**[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)**

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

**[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)**

在线询价：

**[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)**

**[www.agilent.com.cn](http://www.agilent.com.cn)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016年01月15日，中国印刷

5991-6574CHCN



**Agilent Technologies**