

基于高效液相色谱-电喷雾四级杆飞行时间质谱的 复杂聚醚多元醇分析

裴颖*, 朱雪荣

(亨斯迈化学研发中心(上海)有限公司, 上海 200245)

摘要:聚醚多元醇是目前生产聚氨酯产品的主要原料,其组成与结构将直接影响聚氨酯制品的最终性能。本文采用超高效液相色谱-电喷雾四级杆飞行时间质谱(UPLC-ESI-Q-TOF MS),建立了一个分析复杂聚醚多元醇组成的方法。多元醇样品首先在液相色谱洗脱中实现了各组分的初步分离,然后通过多级质谱进一步研究各组分。多元醇样品1经分析鉴定为山梨醇引发的聚合度 $n_{PO}=6\sim 15$ 的聚氧丙烯醚。多元醇样品2为三种多元醇的混合物,主要成分分别为一缩二乙二醇引发的聚合度 $n_{PO}=2\sim 6$ 、山梨醇引发的聚合度 $n_{PO}=7\sim 15$ 和蔗糖引发的聚合度 $n_{PO}=10\sim 15$ 的聚氧丙烯醚,采用提取离子流图面积积分法求得三者的质量百分比为13.4%、80.3%和6.3%。多元醇样品3经分析鉴定为丙三醇引发的聚合度 $n_{PO}=18\sim 39$ 的聚氧乙醚。通过对二级质谱碎片离子的研究,确认了对这三种聚醚多元醇的结构推测。本文为聚醚多元醇提供了一种简单精确可靠的分析鉴定方法,此方法具有高分辨率高灵敏度的优点,并且可以同时给出定性及定量结果。

关键词:飞行时间质谱;电喷雾电离;聚醚多元醇;起始剂

聚醚多元醇是一种应用广泛的化工原料^[1],大量用于合成革、涂料、粘合剂、弹性体、泡沫塑料、密封剂及石油开发等工业。特别是在聚氨酯工业中,它是生产各类软质硬质泡沫及粘合剂的主要原料^[2]。聚醚多元醇是以多元醇或有机胺作为起始剂,环氧乙烷和环氧丙烷作为单体的聚合物。实际使用的聚醚多元醇,一般是几种多元醇的复配组合,各组分的起始剂、链结构及配比对聚氨酯制品的物理性能均有决定性的影响。因此,聚醚多元醇链结构的分析测试对聚氨酯的合成和材料改性均具有重要的实际价值^[3]。

红外光谱、凝胶渗透色谱、羟值滴定法和核磁共振波谱技术都是分析聚醚多元醇的常用方法。前三种方法对于混合聚醚多元醇分子结构的分析并无太大价值,一般用于质量控制^[4]或相对分子量及分子量分布的测定^[5~8]。核磁共振波谱(NMR)适用于对纯物质进行结构表征,而不是浓度测试,NMR对聚醚多元醇结构分析具有重要的作用,可以获得丰富的结构信息^[9,10],但是NMR对于分析含量较低的物质(如起始剂)并无优势,而且也无法得到样品的精确质量数;特别对于混合多元醇,由于各组分间核磁信号的叠加干扰,有可能会产生误判,如果混合物比较复杂,甚至无法得到可靠信息。

近年来,基于质谱技术对高分子量聚合物进行分析的方法越来越受到重视^[11,12]。电喷雾电离(Electrospray Ionization, ESI)^[13]和飞行时间质谱(Time-of-flight Mass Spectrometry, TOF MS)^[14]技术的进展使得质谱能够分析聚合物的精确相对分子质量,并且根据得到的信息来推测可能的合理分子式。电喷雾电离是最近发展迅速的一种软电离技术^[15],适用于难挥发、中等极性至强极性、热不稳定化合物的分析。ESI被称为无碎片质谱,待测分子未经受外部能量的激发碰撞而裂解,所以没有产生碎片峰,可以得到各组分的分子离子峰,其另一优势就是在电离过程中可以产生多电荷,大大扩展了可分析的样品分子量范围,使得其可以满足大分子聚合物的分析要求。飞行时间质谱拥有灵敏度高、分辨率高等一系列优点^[16],可以得到超高精确度的分子量信息。电喷雾电离与飞行时间质谱联用可以将软电离和超高分辨质谱的优势结合,对未知物的剖析十分有利。

对于较复杂的混合物,电喷雾电离与飞行时间质谱技术联用是一种有效的分析方法。TOF具有超

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.10.006

收稿:2018-03-20;修回:2018-07-13;

作者简介:裴颖,女,分析化学师,研究方向为材料分析;

* 通讯联系人, E-mail: Regena0399@163.com.

高质量精确度的性能,可以从各离子的精确质量拟合出其化学式;通过碰撞诱导裂解(CID)可以得到二级质谱,获得丰富的分子离子结构信息,有利于进一步的成分剖析;获得的质谱峰其响应强度和样品组分在溶液中的浓度成正比,基于此可以计算混合样品中各组分的比例。此方法与传统的聚醚多元醇分析方法相比,具有更高的灵敏度和分辨率、较宽的质量检测范围、分析速度快、定性和定量可以同时进行、可以得到聚合物多方面信息等优势。本工作使用 UPLC-ESI-Q-TOF MS,开发了一种分析复杂聚醚多元醇的方法,通过对质谱数据的解析及计算,获得了样品的结构信息,包括起始剂、重复单元、分子量及其分布,同时通过计算得到了混合聚醚多元醇中各多元醇组分的相对比例。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UPLC-Q-TOF MS 1290/6545 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪:美国安捷伦公司;带安捷伦喷射流技术的电喷雾离子源(AJS-ESI):美国安捷伦公司;LC/MSD MassHunter 工作站:美国安捷伦公司。

未知聚醚多元醇样品:由客户提供;乙腈(色谱级):德国 Merck 公司产品;乙酸铵(质谱级):美国 ACS 公司产品;蒸馏水:实验室自制。

1.2 实验条件

液相色谱条件:安捷伦 1290 UPLC 液相色谱仪;安捷伦 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18(4.6×150mm,5 μ m)液相色谱柱,工作柱温 30℃;流速 1mL/min,在柱后装三通分流附件,1/5 流动相进入质谱,4/5 流动相进废液;流动相为乙腈和 10mmol/L 的乙酸铵水溶液,梯度洗脱,在 15min 内乙腈从 10%变化到 95%,然后保持 10min;进样体积 20 μ L(4 μ L 进入质谱)。

质谱条件:电离模式为 ESI 正模式;干燥气体温度 320℃;干燥气体流速 8L/min;雾化器压力 35psi;鞘气温度 350℃;鞘气流速 11L/min;毛细管电压 4000V;喷嘴电压 1000V;毛细管出口电压 175V;锥孔电压 65V;碰撞池能量 10~70V;一级质谱采集质荷比范围(m/z)100~3000;二级质谱采集质荷比范围(m/z)55~1200。

样品制备:10mg 多元醇样品直接溶解在 10mL 乙腈中,然后用乙腈和水(3:2)混合溶剂稀释 100 倍进样。

2 结果与讨论

2.1 聚醚多元醇样品 1 质谱解析

图 1 为聚醚多元醇样品 1 的总离子流图,在 3~10min 检测到一系列连续的色谱峰,这组峰的质谱见图 2。电喷雾电离的优势就是在电离过程中可以产生多电荷,因此首先要判断离子的电荷态,进而推断分子式。图 2 中各离子的同位素峰质荷比之差都为 1,表明这些离子带单电荷。流动相中加入乙酸铵,是希望可以得到 NH_4^+ 的加合物,但实际上,图 2 中不仅可以观察到 NH_4^+ 的加合离子,还存在 H^+ 和 Na^+ 的加合离子。例如,m/z 705.4625、722.4892、727.4444 就归属于同一个分子的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 和 $[\text{M}+\text{Na}]^+$,主要原因应是分子的质子化以及普遍存在于系统环境中的钠离子。除此之外,在质谱图中我们可以找到一系列 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 的加合离子(A2),如 m/z 664.4469、722.4892、780.5307、838.5727、896.6142、954.6562、1012.6976、1070.7390,同时还存在另外两组与 NH_4^+ 的加合离子相对应的 H^+ (A1)和 Na^+ (A3)的加合离子。同一系列相邻两个离子质荷比相差 58Da,说明该样品是以环氧丙烷(PO)为聚合单体的聚醚多元醇。MassHunter 工作站提供了计算分子式的工具 Formula Calculator,在已知精确质量数及加合电荷的情况下可以自动计算得到最可能的分子式、偏差和不饱和度。例如,m/z 705.4625 $[\text{M}+\text{H}]^+$,分子量应为 704.4558,基于元素组成 C、H、O 和 N,软件给出了可能的分子式 C_{33}

$\text{H}_{68}\text{O}_{15}$, 不饱和度为 0。常用聚醚多元醇起始剂列于表 1 中, 包括它们的分子量、分子式及不饱和度。推断起始剂的方法: 首先根据不饱和度为 0 排除表中的甲苯二胺和蔗糖, 然后用分子量 704.4558 分别减去其他可能起始剂的分子量, 计算差是否是 58 的整数倍。经过计算, 起始剂可能为山梨醇, 用软件计算出的分子式 $\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{O}_{15}$ 进行反推验证, 结果证实前面的推断成立。

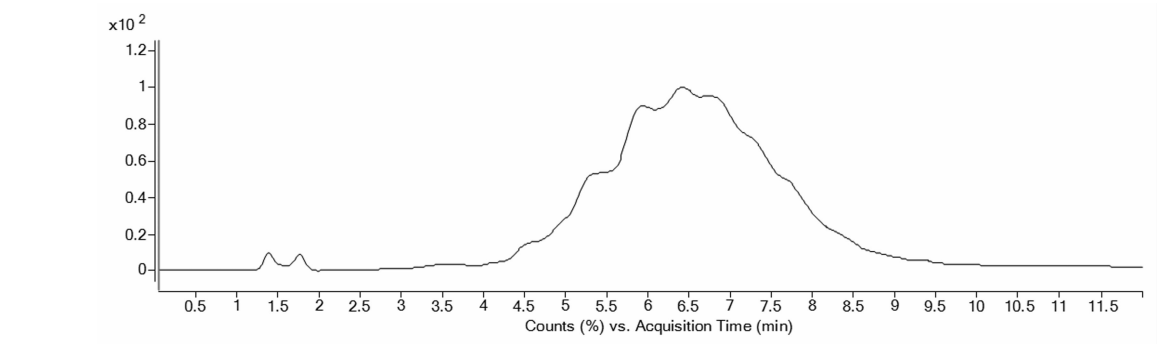


图 1 聚醚多元醇样品 1 的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of the polyether polyol sample 1

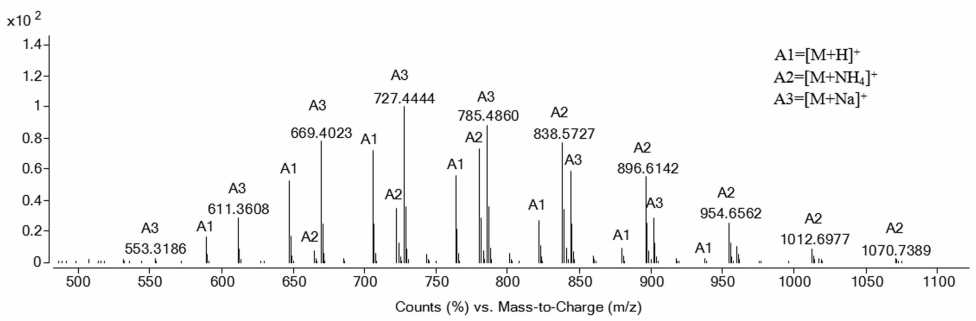


图 2 聚醚多元醇样品 1 的 ESI 质谱图

Figure 2 ESI-MS spectrum of the polyether polyol sample 1

表 1 常用聚醚多元醇起始剂

Table 1 Common initiators of polyether polyol			
起始剂	分子式	M_w	DBE
水	H_2O	18.0	0
乙二醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62.0	0
丙二醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76.1	0
丙三醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92.1	0
一缩二丙二醇	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	134.2	0
一缩二乙二醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	106.1	0
三羟甲基丙烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	134.2	0
三乙醇胺	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	149.1	0
乙二胺	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	60.1	0
甲苯二胺	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	122.1	4
木糖醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$	152.1	0
季四戊醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	136.1	0
二乙烯三胺	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_3$	107.1	0
山梨醇	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	182.1	0
蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342.1	2
EDA			

注: M_w 表示分子量; DBE 表示等效双键数。

为了得到更多的结构信息从而验证前面的推断,选择 m/z 705.4625 作为母离子研究其 MS/MS 二级质谱,见图 3。图右侧菱形标记对应母离子,从右向左可以看到一系列碎片离子峰,通过比较各碎片离子之间及与母离子之间质荷比差值,可以发现各碎片离子都是由母离子脱去不同数量 H_2O 和 PO 形成的。根据脱去 H_2O 的个数可以将这些碎片离子分为 6 组(B0,B1,B2,B3,B4 和 B5),B0 包括 m/z 589.3771、553.3571 等碎片离子(丢失 $58n$),可表示为 $[M+H-nPO]^+$;B1 包括 m/z 629.4101、571.3680、513.3266、455.2842 等碎片离子(丢失 $18+58n$),可表示为 $[M+H-H_2O-nPO]^+$;B2 包括 m/z 495.3155、437.2743、379.2322 等碎片离子(丢失 $36+58n$),可表示为 $[M+H-2H_2O-nPO]^+$;B3 包括 m/z 303.1799、245.1381、187.0962 等离子(丢失 $54+58n$),可表示为 $[M+H-3H_2O-nPO]^+$;B4 包括 m/z 285.1692、227.1277、169.0856 等离子(丢失 $72+58n$),可表示为 $[M+H-4H_2O-nPO]^+$;B5 包括 m/z 209.1172、151.0752 等离子(丢失 $90+58n$),可表示为 $[M+H-5H_2O-nPO]^+$ 。至此,主要碎片离子都已归属完毕,进一步证明母离子 m/z 705.4625 是丙氧基重复单元的多元醇(醇羟基数量大于 5),即山梨醇引发的聚氧丙烯醚多元醇($n_{PO}=9$)的推断成立。

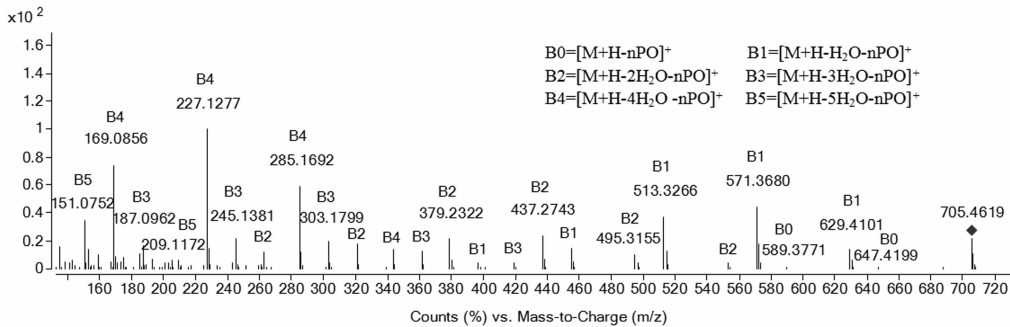


图 3 母离子 m/z 705.4625 的 ESI 二级质谱图
Figure 3 ESI-MS/MS spectrum of the precursor ion m/z 705.4625

山梨醇结构包含 6 个醇羟基,每个醇羟基都可以和不同数量的 PO 键合,例如含有 9 个 PO 的离子 m/z 705.4625,每个醇羟基都有可能键合 0~9 个 PO,因此质谱上的每个离子峰都应该是相同质量数的异构体叠加而成。

经过以上分析,确认样品是以山梨醇为起始剂,环氧丙烷为单体聚合而成的聚氧丙烯醚多元醇,其通式可表示为 $C_6H_{14}O_6(C_3H_6O)_n, n=6\sim15$,分子量范围 530~1052Da。

2.2 混合聚醚多元醇样品 2 质谱解析

图 4 为混合聚醚多元醇样品 2 的总离子流图,2~10min 持续有物质被检测到,图 5 为质谱图。其中各离子同位素峰质荷比之差为 1,表明所有离子都带单电荷。可以在图中找到三组相互间无明显关联的离子,在图 5 中分别标记为组分 a、b 和 c,推断此三组离子来自三种不同物质。

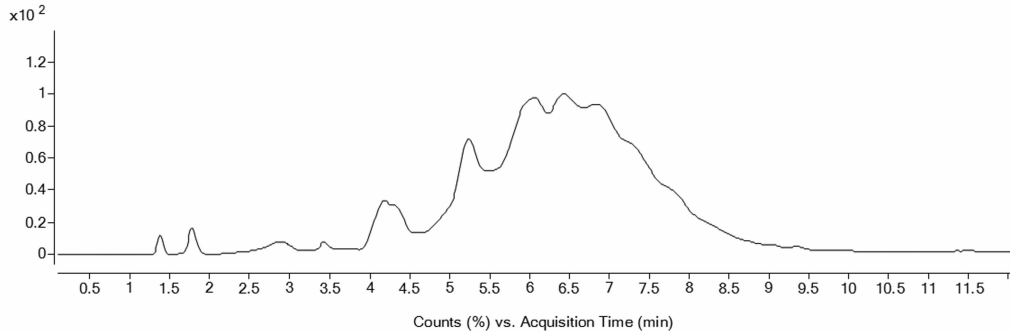


图 4 混合聚醚多元醇的总离子流图
Figure 4 Total ion chromatogram of the mixed polyether polyol

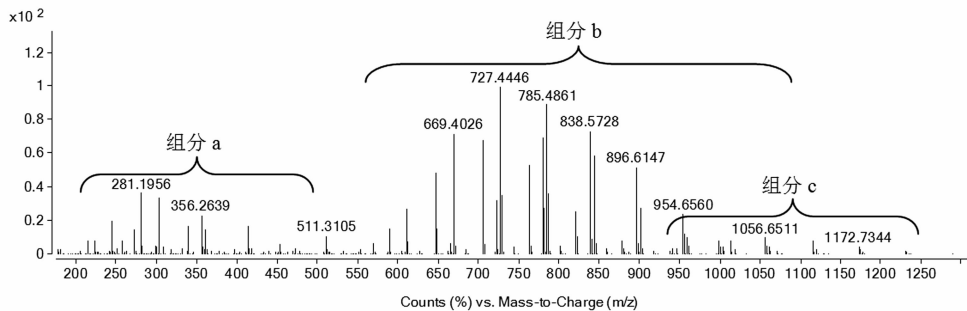


图 5 混合聚醚多元醇的 ESI 质谱图

Figure 5 ESI-MS spectrum of the mixed polyether polyol

2.2.1 组分 a 的质谱解析 图 6(I)为组分 a 质谱,在图上可观察到一系列 $[M+NH_4]^+$ 的加合离子(C2),如 m/z 298. 2217、356. 2639、414. 3061、472. 3473,以及另外两组与 $[M+NH_4]^+$ 加合离子相对应的 H^+ (C1) 和 Na^+ (C3)的加合离子。例如, m/z 281. 1956、298. 2217、303. 1775 分别为对应于同一分子的 H^+ 、 NH_4^+ 和 Na^+ 加合离子。同一系列相邻两个离子质荷比相差 58Da,表明组分 a 是以 PO 为聚合单体的聚醚多元醇。使用工具 Formula Calculator,基于元素组成 C、H、O 和 N,推断出母离子 m/z 281. 1956 $[M+H]^+$ 可能的分子式为 $C_{13}H_{28}O_6$,不饱和度为 0。用 2.1 中的方法推断起始剂,根据不饱和度为 0 排除表 1 中的甲苯二胺和蔗糖,分子量 280. 1886 分别减去其他可能起始剂的分子量,计算差是否是 58 的整数倍。计算结果证明起始剂可能为一缩二乙二醇($n_{PO}=3$),用计算出的分子式 $C_{13}H_{28}O_6$ 进行验证,证实推断成立。

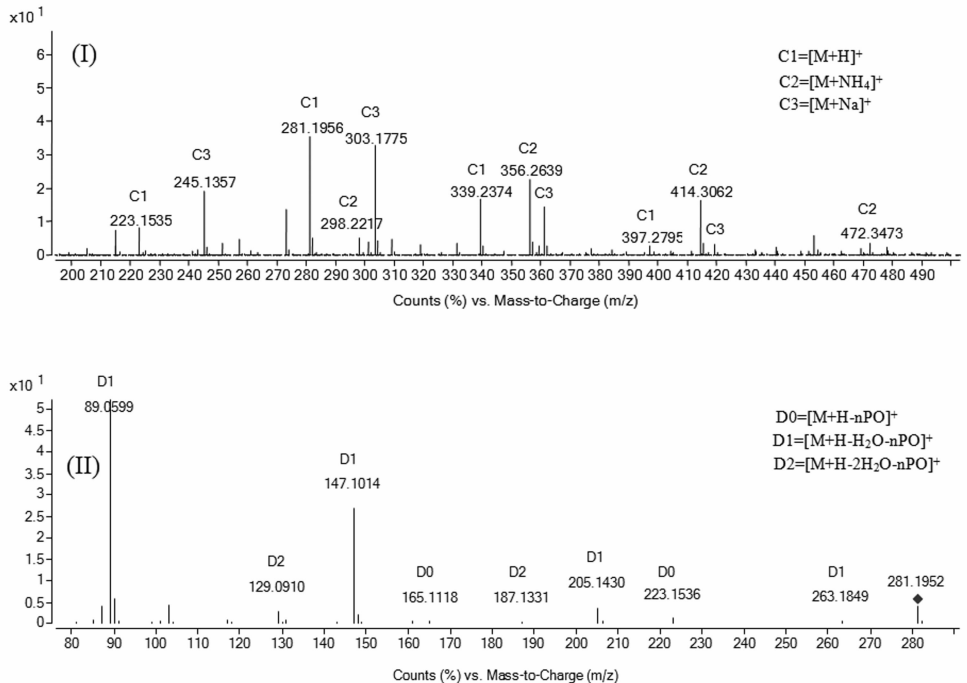


图 6 混合聚醚多元醇中组分 a 的 ESI 一级二级质谱图

(I)组分 a 的一级质谱图;(II)母离子 m/z 281. 1955 二级质谱图

Figure 6 ESI-MS and MS/MS spectra of component a of the mixed polyether polyol
(I)MS spectrum of component a;(II)MS/MS spectrum of precursor ion m/z 281. 1955

同样需要使用二级质谱进一步得到结构信息来验证结论。选择母离子 m/z 281. 1955 做 MS/MS,见图 6(II)。菱形标记为母离子,比较一系列碎片离子与母离子质量差。第一个碎片离子 m/z 263. 1849 为

母离子丢失一分子 H_2O , 然后其进一步连续丢失 1~3 个 PO (58Da) 生成了碎片离子系列 (D1) m/z 205.1430、147.1014、89.0599, 可表示为 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - n\text{PO}]^+$ 。特别是碎片离子 m/z 89.0599 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O} - 3\text{PO}]^+$, 正与前面推断的起始剂一缩二乙二醇丢失一分子 H_2O 后相同, 由此验证起始剂为一缩二乙二醇。另外, 两组低响应的碎片离子 D0 和 D2, 对应于母离子丢失不同数量 H_2O 和 PO 后的离子。离子 (D0) m/z 223.1536、165.1118 可表示为 $[\text{M} + \text{H} - n\text{PO}]^+$ ($n=1\&2$); 离子 (D2) m/z 187.1331、129.0910 可表示为 $[\text{M} + \text{H} - 2\text{H}_2\text{O} - n\text{PO}]^+$ ($n=1\&2$)。

经过上面的分析, 确认组分 a 是以一缩二乙二醇为起始剂, 环氧丙烷为单体聚合而成的聚氧丙烯醚多元醇, 其通式可表示为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$, $n=2\sim6$, 分子量范围 222~454Da。

2.2.2 组分 b 的质谱解析 仔细观察图 5 中组分 b 的质谱图部分, 发现所属离子与 2.1 中样品一完全一致, 因此可以判定组分 b 为以山梨醇为起始剂, 环氧丙烷为单体聚合而成的聚氧丙烯醚多元醇, 其通式可表示为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$, $n=7\sim15$, 分子量范围 588~1052Da。

2.2.3 组分 c 的质谱解析 图 7(I) 为组分 c 质谱, 图中可观察到一系列 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 加合离子 (E1) m/z 940.5676、998.6096、1056.6511、1114.6926、1172.7343、1230.7754, 以及与之相对的一系列 Na^+ (E2) 加合离子 m/z 945.5229、1003.5648、1061.6062、1119.6478、1177.6895、1235.7306。同一系列相邻两个离子质荷比相差 58Da, 说明组分 c 是以 PO 为聚合单体的聚醚多元醇。用与 2.1 中相同的方法步骤, 以母离子 m/z 945.5229 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 为例, 利用工具 Formula Calculator, 推断出其可能的分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{21}$, 不饱和度 2。表 1 中不饱和度为 2 的起始剂只有蔗糖, 用分子量 922.5349 减去蔗糖的分子量, 差值为 58 的整数倍 ($n_{\text{PO}}=10$)。计算结果证明起始剂可能为蔗糖, 用计算出的分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{21}$ 进行验证, 证实推断成立。

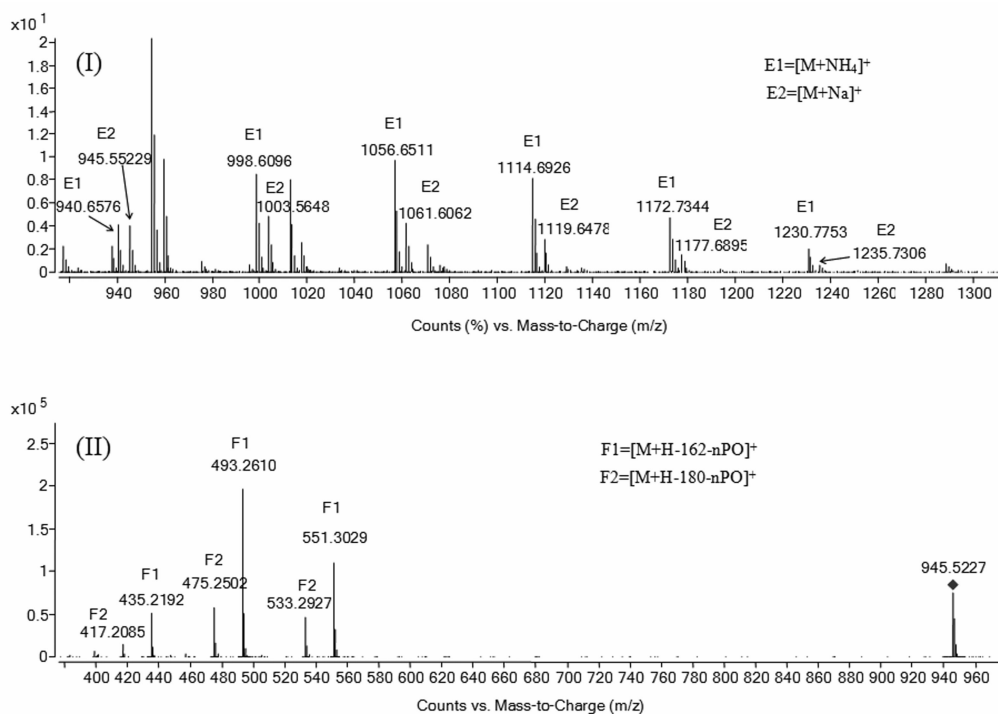


图 7 混合聚醚多元醇中组分 c 的 ESI 一级二级质谱图

(I) 组分 c 的一级质谱图; (II) 母离子 m/z 945.5229 二级质谱图

Figure 7 ESI-MS and MS/MS spectra of component c of the mixed polyether polyol

(I) MS spectrum of component c; (II) MS/MS spectrum of precursor ion m/z 945.5229

为了确认组分 c 的推断, 进一步做二级质谱来获得组分的结构信息。选择母离子 m/z 945.5229 做 MS/MS, 见图 7(II)。图右侧菱形标记为母离子, 比较主要的碎片离子与母离子质量差。第一个碎片离

子 m/z 551.3029 是母离子丢失 162 Da 和 4 个 PO 生成的, 162 Da 很可能是己糖基的中性丢失, 这是典型的多糖糖苷键断裂后形成的特征碎片离子^[17]。进一步连续丢失 PO(58 Da) 生成了碎片离子系列(F1) m/z 493.2610、435.2192, 可表示为 $[M + Na - 162 - nPO]^+$ 。另一组碎片离子(F2) m/z 533.2927、475.2502、417.2085 与相邻 F1 的碎片离子相差 18Da, 可以表示为 $[M + Na - 180 - nPO]^+$, 这也是多糖糖苷键断裂后形成的特征碎片离子^[17], 所以对起始剂的推断是可信的。

通过对一级二级质谱的分析, 可以确认组分 c 是以蔗糖为起始剂, 环氧丙烷为单体聚合而成的聚氧丙烯醚多元醇, 其通式可表示为 $C_{12}H_{22}O_{11}(C_3H_6O)_n$, $n=10\sim15$, 分子量范围 922~1212Da。

2.3 混合聚醚多元醇样品 2 定量分析

电喷雾质谱为浓度型检测器, 质谱图中各离子响应强度正比于其在溶液中的浓度。利用这一特点, 可以对混合聚醚多元醇中各组分进行半定量计算。定量的方法为, 将归属于同一组分的所有离子(包括同位素)提取出来得到此组分的提取离子流图(EIC), 各组分的 EIC 图面积之比正比于其含量。对于混合聚醚多元醇样品二, 分别提取三个组分(a, b, c)的所有离子得到它们的 EIC 图, 如图 8。图 8(I)即为组分 a 的 EIC 图, 通过提取归属于此组分的所有 H^+ 、 NH_4^+ 和 Na^+ 加合离子及同位素离子而得到, 积分面积约为 $Area(a) = 136491036$ 。使用同样的方法提取出组分 b 和 c 的 EIC 图(II 和 III), 积分面积约为 $Area(b) = 818951696$ 和 $Area(c) = 63874601$, 从而我们可以得到混合聚醚多元醇三个组分 a、b 和 c 的比例约为 13.4%、80.3% 和 6.3%。

2.4 聚醚多元醇样品 3 质谱解析

图 9 为聚醚多元醇样品 3 的总离子流图, 在 4~6min 检测到一组连续的色谱峰, 质谱见图 10。仔细观察后可以发现三组带不同电荷数的离子, 同位素峰质荷比之差为 1 的离子带单电荷, 标记为 $M + NH_4$, 同位素峰质荷比之差为 0.5 的离子带双电荷, 标记为 $M + 2NH_4$, 同位素峰质荷比之差为 0.33 的离子带三电荷, 标记为 $M + 3NH_4$ 。经过计算发现, 这三组离子都属于同一种化合物, 只是同一个分子带了不同的电荷数, 比如, m/z 1386.8410、702.4376、459.6283 就分别归属于同一个分子的 $[M + NH_4]^+$ 、 $[M + 2NH_4]^{2+}$ 和 $[M + 3NH_4]^{3+}$ 。带单电荷的离子包括 m/z 1034.6320、1078.6580、1122.6840、1166.7106 等, 带双电荷的离子包括 m/z 570.3593、592.3726、614.3857、636.3988 等, 带三电荷的离子包括 m/z 459.6283、474.3029、488.9787、503.6538 等。以 $M + NH_4$ 系列为例, 相邻两个离子质荷比相差 44Da, 说明该样品是以环氧乙烷(EO)为聚合单体的聚醚多元醇。使用工具 Formula Calculator, 基于元素组成 C、H、O 和 N, 推断出母离子 m/z 1166.7106 $[M + NH_4]^+$ 可能的分子式 $C_{51}H_{104}O_{27}$, 不饱和度为 0。用与 2.1 相同方法推断起始剂, 根据不饱和度为 0 排除表 1 中的甲苯二胺和蔗糖, 分子量 1148.6765 分别减去其他可能起始剂的分子量, 计算差是否是 44 的整数倍。经过计算, 起始剂可能为丙三醇, 用计算出的分子式 $C_{51}H_{104}O_{27}$ 进行验证, 结果证实前面的推断成立。

选择 m/z 1166.7106 作为母离子研究其 MS/MS 二级质谱, 见图 11。图右侧菱形标记对应母离子 $[M + NH_4]^+$, 第一个碎片离子 m/z 1149.6829 为母离子丢失一分子 NH_3 后的加氢离子 $[M + H]^+$ 。由母离子脱去不同数量 H_2O 和 EO 形成 3 组碎片离子(G0, G1 和 G2), G0 包括 m/z 1105.6608、1061.6408 等碎片离子(丢失 44n), 可表示为 $[M + H - nEO]^+$; G1 包括 m/z 867.5132、779.4687、647.3818 等碎片离子(丢失 18+44n), 可表示为 $[M + H - H_2O - nEO]^+$; G2 包括 m/z 541.3201、497.2949、453.2700 等碎片离子(丢失 36+44n), 可表示为 $[M + H - 2H_2O - nEO]^+$ 。另一组碎片离子 G4 则是由母离子脱去丙三醇及不同数量的 EO 形成的, 包括 m/z 397.2428、221.1383、177.1120、133.0857 等离子(丢失 92+44n), 可表示为 $[M + H - Glycerol - nEO]^+$ 。至此, 主要碎片离子都已归属完毕, 进一步证明母离子 m/z 1166.7106 是乙氧基重复单元的多元醇, 即丙三醇引发的聚氧乙烯醚多元醇($n_{EO}=24$)的推断成立。

经过以上分析, 确认样品是以丙三醇为起始剂, 环氧乙烷为单体聚合而成的聚氧乙烯醚多元醇, 其通式可表示为 $C_3H_8O_3(C_2H_4O)_n$, $n=18\sim39$, 分子量范围 884~1809 Da。

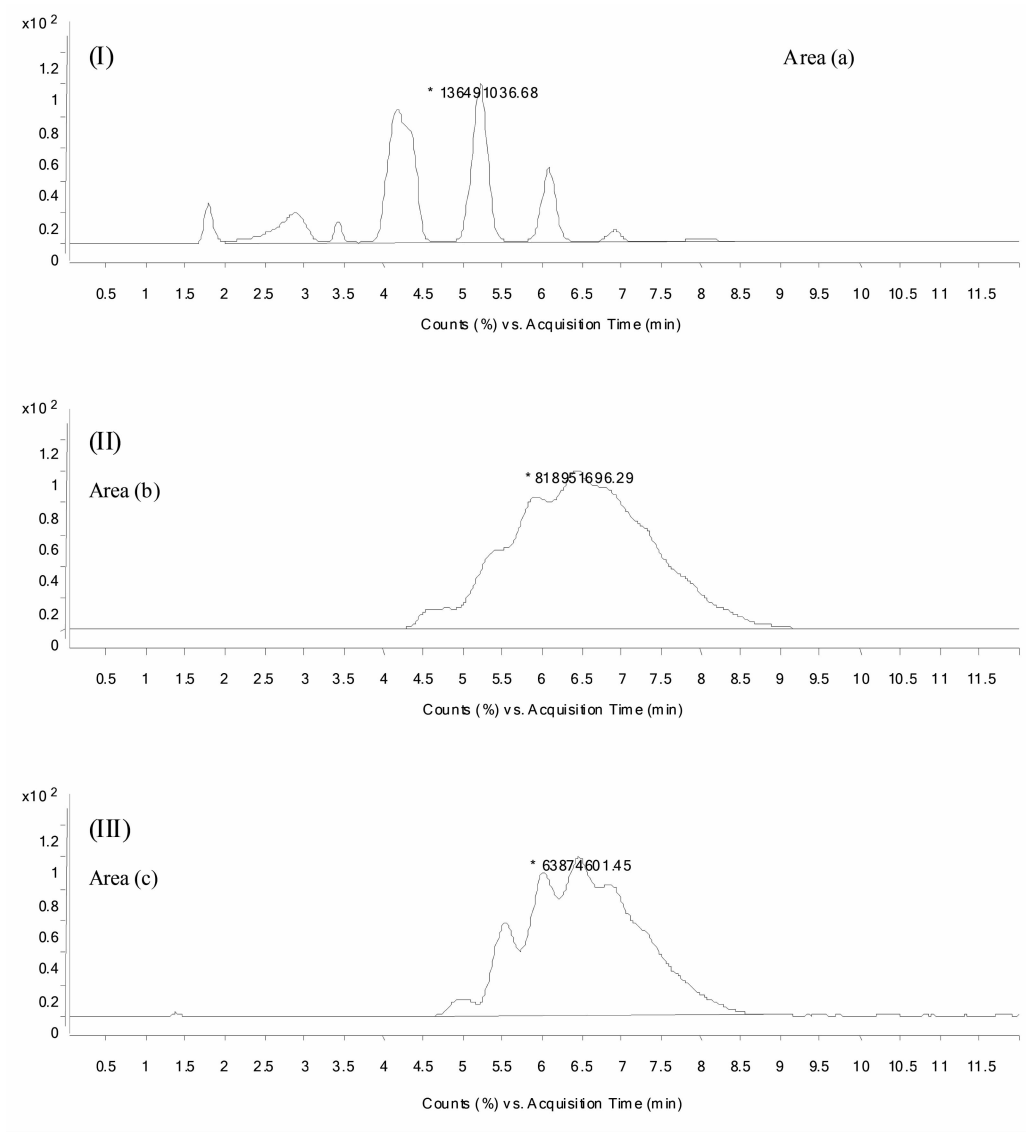


图 8 混合聚醚多元醇中组分 a、b、c 的 EIC 图

(I)组分 a 的 EIC 图;(II)组分 b 的 EIC 图;(III)组分 c 的 EIC 图

Figure 8 EIC chromatogram of components a, b and c in the mixed polyether polyol

(I)EIC chromatogram of component a; (II)EIC chromatogram of component b; (III)EIC chromatogram of component c

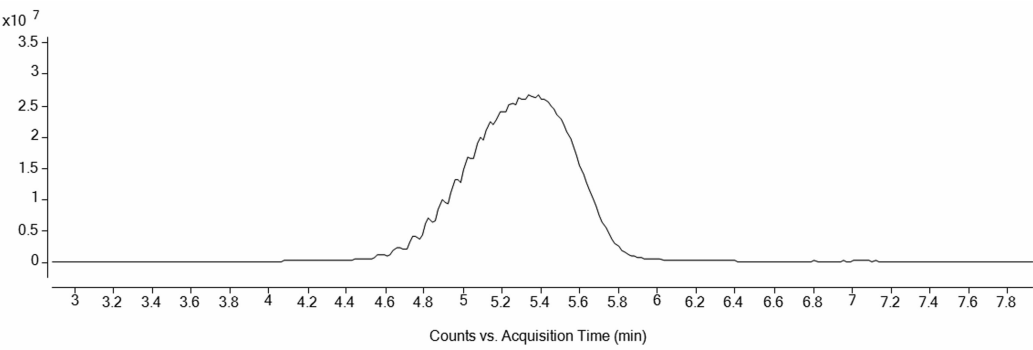


图 9 聚醚多元醇样品 3 的总离子流图

Figure 9 Total ion chromatogram of the polyether polyol sample 3

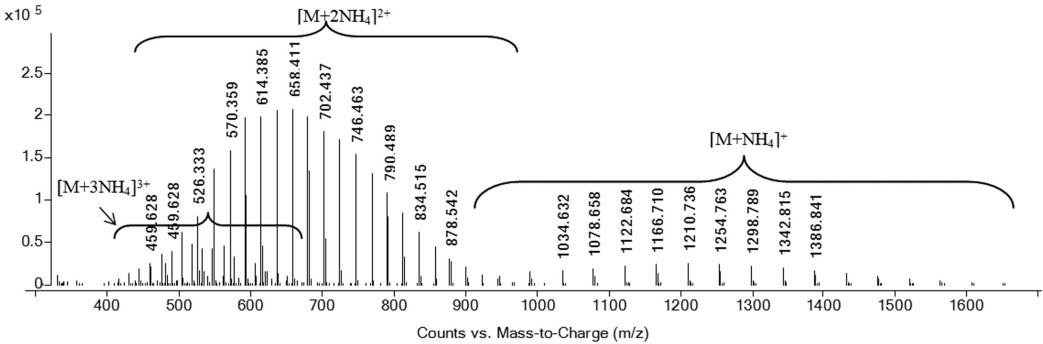


图 10 聚醚多元醇样品 3 的 ESI 质谱图

Figure 10 ESI-MS spectrum of the polyether polyol sample 3

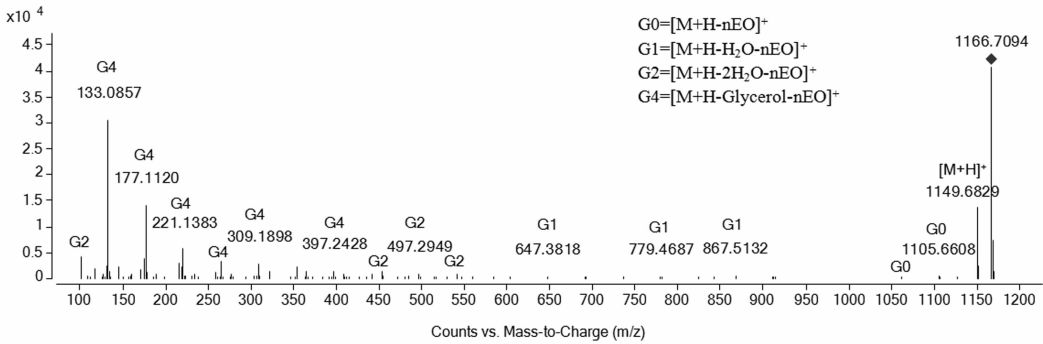


图 11 母离子 m/z 1166.7106 的 ESI 二级质谱图

Figure 11 ESI-MS/MS spectrum of the precursor ion m/z 1166.7106

3 结 论

本文建立了采用 UPLC-ESI-Q-TOF MS 分析未知聚醚多元醇的方法。基于此方法,成功剖析三种聚醚多元醇样品的链结构,进一步使用二级质谱验证对其链结构的推断,最后采用提取离子流图面积积分的方法对混合聚醚多元醇中各组分进行了定量。与其他传统的聚醚多元醇方法相比,此方法样品前处理更简单,可一次性获得分子量和分子结构等多方面信息,并且可以同时定性定量分析。基于 TOF MS 的高分辨特性,使此方法特别适用于核磁共振无法准确表征和解析的复杂混合样品的分析。

参考文献:

[1] 蔡玉环. 福建分析测试,2017, 26(5):44.

[2] 冯疆. 化工中间体,2015, 5:14.

[3] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册. 北京:化学工业出版社,2005: 97.

[4] 龚素华,叶成果,叶乃义,徐恬. 福建分析测试,2005, 14(2):2181.

[5] 王玉鹏,唐佳瑜,李广东. 涂料工业, 2016, 46(5):65.

[6] 李俊玲,李慧,宋亦兰,徐晓玲,王雯霞,庾洪,李斌,陈立义. 有机氟工业, 2017, 1:1.

[7] 杨迪. 现代塑料加工应用, 2005, 17(6):36.

[8] 佟琦宇, 温海. 当代化工, 2005, 34(4):284.

[9] Cross C K, Mackay A C. J Am Oil Chem Soc, 1973, 50:249.

[10] Mathias A, Mellor N. Anal Chem, 1966, 38(3):472.

[11] Koster S, Duursma M C, Boon J J, Heeren R A. J Am Soc Mass Spectr, 2000, 11(6):536.

[12] Jackson C A, Simonsick J W J. Polymers-Basel, 1997, 2(6):661.

- [13] 李佳斌,郝斐然,田芳,张养军. 质谱学报,2013,34(2):65.
- [14] 杨梦瑞,王敏,周剑,汤晓艳,毛雪飞,王彤彤. 分析化学,2016,44(2):315.
- [15] 聂龙辉,王卫国. 分析试验室,2016,36(4):404.
- [16] 王健,胡永华,田振峰,江爱兵,张晓宇,徐迎波,王程辉,潘洋. 分析试验室,2016, 10(35):1236.
- [17] Li J X, Zhu M. J Polym Sci Pol Chem, 2017, 55:255.

Analysis of Complex Polyether Polyol by UPLC-ESI-Q-TOF-MS

PEI Ying*, ZHU Xue-rong

(Huntsman Chemistry R&D Center (Shanghai) Co. Ltd, Shanghai 200245, China)

Abstract: Polyether polyol is the main raw material for polyurethane manufacture at present. Its composition and structure will affect the final performance of polyurethane products directly. In this article, we developed an Ultra Performance Liquid Chromatography-Electrospray ionization-Quadrupole-Time of Flight Mass Spectrometry (UPLC-ESI-Q-TOF MS) method to analyze complex polyether polyol. The polyol samples were first separated in two eluents by HPLC, then investigated by a study of multistage mass spectrometry. The sample 1 was identified to be polyoxypropylene ether initiated by sorbitol ($n_{PO}=6\sim 15$). The main components identified of sample 2 were polyoxypropylene ether initiated by glycol ($n_{PO}=2\sim 6$), sorbitol ($n_{PO}=7\sim 15$) and sucrose ($n_{PO}=10\sim 15$), the weight percentage of the three components is obtained to be 13.4%, 80.3 and 6.3% through the extracted ion chromatogram area integration method. The sample 3 was identified to be polyoxyethylene ether initiated by glycerol ($n_{EO}=18\sim 39$). The deduction for the structure of three complex polyether polyol is validated by the analysis of the MS/MS fragmentation. This article provides a simple, accurate and reliable analysis method for polyether polyol, which contains high resolution and sensitivity, and the qualitative and quantitative results can be obtained at the same time.

Key words: Time-of-flight mass spectrometry; Electrospray ionization; Polyether polyol; Initiator