

烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法

申请号：[200810065365.7](#)

申请日：2008-02-02

申请(专利权)人 [深圳市华测检测技术股份有限公司](#)

地址 [518101广东省深圳市宝安区70区鸿威工业园C栋](#)

发明(设计)人 [杨果](#) [王鑫](#) [何树悠](#) [刘蔷薇](#) [梁圆圆](#) [郭冰](#)

主分类号 [G01N30/02\(2006.01\)I](#)

分类号 [G01N30/02\(2006.01\)I](#) [G01N30/72\(2006.01\)I](#)
[G01N30/54\(2006.01\)I](#) [G01N30/06\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [101256174A](#)

公开(公告)日 [2008-09-03](#)

专利代理机构 [深圳市睿智专利事务所](#)

代理人 [陈鸿荫](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810065365.7

[51] Int. Cl.

G01N 30/02 (2006.01)

G01N 30/72 (2006.01)

G01N 30/54 (2006.01)

G01N 30/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 101256174A

[22] 申请日 2008.2.2

[21] 申请号 200810065365.7

[71] 申请人 深圳市华测检测技术股份有限公司

地址 518101 广东省深圳市宝安区 70 区鸿威
工业园 C 栋

[72] 发明人 杨 果 王 鑫 何树悠 刘蔷薇
梁圆圆 郭 冰

[74] 专利代理机构 深圳市睿智专利事务所

代理人 陈鸿荫

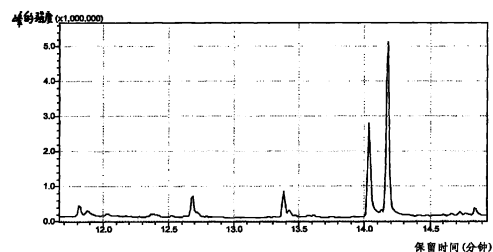
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法

[57] 摘要

烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，包括以下步骤：对所检测样品进行前处理；用气相色谱-质谱联用仪检测，该仪器的进样口温度设定为 180~350℃，载气流速设定为 0.5~2.0 毫升/分钟，色谱柱选择非极性、弱极性 or 强极性柱，接口温度设定为 180~300℃；前处理的样品通过该仪器的进样口进入色谱柱中，进行程序升温，从 40~120℃ 开始，升温至 210~320℃，样品分解产物的各组分被色谱柱分离后再进行质谱检测。采用本发明所述方法具有检测仪器价廉，安全，分析方法准确、快速、干扰小，能使样品中的季铵盐类阳离子表面活性剂在进样口发生裂解、并使裂解产物的各组分进行最优化的分离等特点。



1. 一种烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，包括步骤，
 - ① 利用索氏提取法或超声萃取法对所检测样品进行前处理；其特征在于还包括以下步骤：
 - ② 用气相色谱-质谱联用技术检测烷基季铵盐类阳离子表面活性剂，对所用气相色谱-质谱联用仪的进样口温度设定为 180℃~350℃，载气流速设定为 0.5~2.0 毫升/分钟，色谱柱选择非极性、弱极性或强极性柱，接口温度设定为 180℃~300℃；
 - ③ 令经过前处理的所述样品通过所述气相色谱-质谱联用仪的进样口进入所述色谱柱中，进行程序升温，从 40℃~120℃开始，升温至 210℃~320℃，所述样品分解产物的各组分被所述色谱柱分离；
 - ④ 所述被色谱柱分离的样品分解产物的各组分通过所述气相色谱-质谱联用仪的接口进入质谱检测部分进行质谱检测，所述质谱检测的离子源采用电子轰击源。
2. 根据权利要求 1 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：在所述步骤③中，所述程序升温的最佳方式为，从 40℃~120℃开始，以 5~30℃/分钟的速度升温至 150℃~210℃，保持一段时间；然后再以 5~30℃/分钟的速度升温至 210℃~320℃，保持一段时间。
3. 根据权利要求 2 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：所述保持一段时间为保持 0⁺~10 分钟。
4. 根据权利要求 1 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：所述质谱检测的离子源轰击能量为 70eV，离子源温度设定为 200℃~300℃。
5. 根据权利要求 1 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在

于：对所检测样品进行前处理时,使用的溶剂为苯类、氯代烷烃类、酮类、醇类溶剂，其最佳溶剂为甲苯、苯、丙酮、异丙醇或四氯化碳。

6. 根据权利要求 1 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：对所检测样品进行索氏提取的时间为 1~20 小时。
7. 根据权利要求 6 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：对所检测样品进行索氏提取的最佳时间为 3~10 小时。
8. 根据权利要求 1 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：对所检测样品进行超声萃取的时间为 1~8 小时。
9. 根据权利要求 8 所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：对所检测样品进行超声萃取的最佳时间为 1~4 小时。
10. 根据权利要求 1~9 任一项所述的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，其特征在于：所述烷基季铵盐类阳离子表面活性剂包括单烷基季铵盐类阳离子表面活性剂和双烷基季铵盐类阳离子表面活性剂。

烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法

【技术领域】

本发明涉及烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法，特别是涉及借助气相色谱-质谱联用技术检测烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的方法。

【背景技术】

阳离子表面活性剂目前已广泛地被用作杀菌剂、织物柔软剂、抗静电剂、头发调理剂等方面，是洗涤行业和化妆品行业的重要化工原料之一。疏水基直接连在氮原子上的烷基季铵盐是结构最简单，应用最广泛的一类阳离子表面活性剂。由于烷基季铵盐类阳离子表面活性剂可提供非常优异的静电控制能力、湿梳和干梳性以及深层调理效果和好的添加性，常用于护发素配方中；另外烷基季铵盐类阳离子表面活性剂还具有强烈的协同增效作用，去污、洗涤能力高，具有比一般阳离子表面活性剂更高的杀菌能力，是目前世界上开发势头最强劲的表面活性剂系列之一。根据阳离子部分长链烷基个数的不同，可将烷基季铵盐类阳离子表面活性剂分为单烷基季铵盐和双烷基季铵盐阳离子表面活性剂，常见的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂品种有十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、双十二烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双牛油基二甲基氯化铵和二硬化牛油基二甲基氯化铵等。

研究发现，烷基季铵盐类阳离子表面活性剂在日用化工及某些工业洗涤材料中的大量应用，所排放的废水不仅直接危害水生环境，而且抑制其它有毒物质的降解，加上烷基季铵盐类阳离子表面活性剂具有相当高的毒性，如十六烷基三甲基溴化铵，耗子经口的LD₅₀ (median lethal dose, 半致死剂量) 为0.4克/公斤，另外季铵盐类阳离子表面活性剂对皮肤粘膜有毒性；因此挪威政府颁布禁令，要求从2008年1月1日起禁止在消费产品中使用某些有害物质 (PoHS: Prohibition on Certain Hazardous Substances in Consumer Products)，该禁令中禁止销售和使用三种长链烷基季铵盐类阳离子表面活性剂；为此，有必要对产品中的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂进行定性和定量检测。

大多数烷基季铵盐类阳离子表面活性剂因其具有不易挥发、极性等特点,通常采用液相色谱进行定量分析,如带苯环的季铵盐类表面活性剂在紫外光区可产生吸收,常采用连接 DAD 检测器(二极管阵列检测器)的高效液相色谱方法进行定量分析,但是烷基季铵盐类阳离子表面活性剂没有生色团,因此不能直接用常规的连接 DAD 检测器或荧光检测器的高效液相色谱仪器进行分析;研究表明,采用连接电导检测器的高效液相色谱分析方法可对没有生色团的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂进行定量检测。另外通过加入有机试剂如二溴羧基苯基重氮氨基偶氮苯,在碱性介质中与烷基季铵盐类表面活性剂发生缩合显色反应,然后通过分光光度法进行分析也是一种检测烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的方法;然而,当存在干扰物质时上述这些方法具有定性效果差的缺点。研究表明,采用大气压电喷雾质谱法(ESI/MS)连接高效液相色谱进行分析,根据质谱提供的分子量信息对其结构及组成进行定性,利用高效液相色谱进行定量分析,可准确定性、定量日化洗涤产品中两种或多种混合表面活性剂,此法干扰小,但所用检测仪器价格昂贵。

【发明内容】

本发明要解决的技术问题在于避免上述现有技术的不足之处而提出一种借助常规的气相色谱-质谱联用技术可准确地定性、定量产品中的烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法;该方法具有检测仪器价廉,安全,分析方法准确、快速、干扰小,能使样品中的季铵盐类阳离子表面活性剂在进样口发生裂解、并使裂解产物的各组分进行最优化的分离等特点。

本发明解决所述技术问题采用的技术方案是:

提出一种烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法,包括以下步骤:

- ①利用索氏提取法或超声萃取法对所检测样品进行前处理;
- ②用气相色谱-质谱联用技术检测烷基季铵盐类阳离子表面活性剂,对气相色谱-质谱联用仪的进样口温度设定为 180℃~350℃,载气流速设定为 0.5~2.0 毫升/分钟,色谱柱选择非极性、弱极性或强极性柱,接口温度设定为 180℃~300℃;
- ③令经过前处理的所述样品通过所述气相色谱-质谱联用仪的进样口进入所述色谱柱中,进行程序升温,从 40℃~120℃开始,升温至 210℃~320℃;其程序

升温最佳方式为：从 40℃~120℃开始，以 5~30℃/分钟的速度升温至 150℃~210℃，保持一段时间，该保持一段时间为保持 0⁺~10 分钟；然后再以 5~30℃/分钟的速度升温至 210℃~320℃，保持一段时间，该保持一段时间为保持 0⁺~10 分钟；所述样品分解产物的各组分被所述色谱柱分离；

④所述被色谱柱分离的样品分解产物的各组分通过所述气相色谱-质谱联用仪的接口进入质谱检测部分进行质谱检测，所述质谱检测的离子源采用电子轰击源。

同现有技术相比较，本发明的有益效果在于：

1、采用本发明的气相色谱-质谱联用技术 GC-MS (EI 电离) 进行检测，相比现有技术的连接高效液相色谱的大气压电喷雾质谱法 (ESI/MS)，仪器价廉，安全；相比现有技术的高效液相色谱法和分光光度法，分析方法准确、快速、干扰小；

2、通过选择合适的色谱柱，控制合适的进样口温度、色谱柱温度和接口温度，设定合适的载气流速，能使样品中的季铵盐类阳离子表面活性剂在进样口发生裂解，并使裂解产物的各组分进行最优化的分离。

【附图说明】

图 1a 为本发明实施例 1 所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物的色谱图，该色谱图中的纵坐标代表峰的强度，横坐标代表保留时间，单位为分钟；

图 1b 为本发明实施例 1 所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物氯代十八烷烃的质谱图，该质谱图中的纵坐标代表离子的相对丰度，横坐标代表离子质荷比的数值；

图 1c 为本发明实施例 1 所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物十八烷基二甲胺的质谱图，该质谱图中的纵坐标代表离子的相对丰度，横坐标代表离子质荷比的数值；

图 2a 为本发明实施例 1 所检测的双十八烷基二甲基氯化铵的高浓度段的标准曲线图，该标准曲线图中的纵坐标代表气相色谱峰面积的响应值，横坐标代表双十八烷基二甲基氯化铵的浓度；

图 2b 为本发明实施例 1 所检测的双十八烷基二甲基氯化铵的低浓度段的标准曲线图，该标准曲线图中的纵坐标代表气相色谱峰面积的响应值，横坐标代表双十八烷基二

甲基氯化铵的浓度。

【具体实施方式】

下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

本发明“烷基季铵盐类阳离子表面活性剂的检测方法”，包括如下步骤：

- ①利用索氏提取法或超声萃取法对所检测样品进行前处理时，使用的溶剂为苯类、氯代烷烃类、酮类、醇类溶剂，其最佳溶剂为甲苯、苯、丙酮、异丙醇或四氯化碳；对该样品进行索氏提取的时间为1~20小时，其最佳时间为3~10小时；对该样品进行超声萃取的时间为1~8小时，其最佳时间为1~4小时；
- ②用气相色谱-质谱联用技术检测烷基季铵盐类阳离子表面活性剂，对气相色谱-质谱联用仪的进样口温度设定为180℃~350℃，载气流速设定为0.5~2.0毫升/分钟，色谱柱选择非极性、弱极性或极性柱，接口温度设定为180℃~300℃；
- ③令经过前处理的所述样品通过所述气相色谱-质谱联用仪的进样口进入所述色谱柱中，进行程序升温，从40℃~120℃开始，升温至210℃~320℃；其程序升温最佳方式为：从40℃~120℃开始，以5~30℃/分钟的速度升温至150℃~210℃，保持一段时间，该保持一段时间为保持0⁺~10分钟；然后再以5~30℃/分钟的速度升温至210℃~320℃，保持一段时间，该保持一段时间为保持0⁺~10分钟；所述样品分解产物的各组分被所述色谱柱分离；
- ④所述被色谱柱分离的样品分解产物的各组分通过所述气相色谱-质谱联用仪的接口进入质谱检测部分进行质谱检测，所述质谱检测的离子源采用电子轰击源；所述质谱检测的离子源轰击能量为70eV，离子源温度设定为200℃~300℃。

实验条件：应用岛津公司生产的GCMS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪进行检测，所用试剂均为色谱纯，色谱柱选用日本岛津公司生产的DB-5型色谱柱。气相色谱-质谱联用仪进样口温度设定为180℃~350℃；接口温度设定为180℃~300℃；载气为氦气，流速0.5~2.0毫升/分钟；色谱柱温度控制采用程序升温的模式，从40℃~120℃开始，以5~30℃/分钟的速度升温至150℃~210℃，保持一段时间，该保持一段时间为保持0⁺~10分钟，然后再以5~30℃/分钟的速度升温至210℃~320℃，保持一段时间，该保

持一段时间为保持 0^+ ~ 10 分钟;质谱检测的离子源采用电子轰击源(EI 源),离子源轰击能量为 70eV,离子源温度为 200°C ~ 300°C ;进样量 1~2 微升。计算机系统记录色谱和质谱图形,以季铵盐类阳离子表面活性剂分解产物的峰面积作为目标物的响应值,对该样品进行定性和定量分析。应用上述试验条件所作的具体实施例如下:

实施例 1

以异丙醇为溶剂,配制双十八烷基二甲基氯化铵系列标准溶液,按上述实验条件进行气相色谱-质谱联用仪 GC-MS 分析检测,其中气相色谱-质谱联用仪进样口温度设定为 300°C ;接口温度设定为 250°C ;载气为氦气,流速 1 毫升/分钟;色谱柱温度控制采用程序升温的模式,从 40°C 开始,以 10°C /分钟的速度升温至 210°C ,保持 2 分钟,然后再以 20°C /分钟的速度升温至 320°C ,保持 2 分钟;质谱检测的离子源采用电子轰击源(EI 源),离子源轰击能量为 70eV,离子源温度为 250°C ;进样量 1 微升。图 1a 为所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物的色谱图,该色谱图中的纵坐标代表峰的强度,横坐标代表保留时间;图 1b 为所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物氯代十八烷烃的质谱图,该质谱图中的纵坐标代表离子的相对丰度,横坐标代表离子质荷比的数值;图 1c 为所检测的双十八烷基二甲基氯化铵分解产物十八烷基二甲胺的质谱图,该质谱图中的纵坐标代表离子的相对丰度,横坐标代表离子质荷比的数值;其中保留时间在 14.033 处的色谱峰为分解产物氯代十八烷烃的色谱峰,保留时间在 14.175 处的色谱峰为分解产物十八烷基二甲胺的色谱峰;选择此两处的峰作为定性峰,选择色谱峰响应值较高的 14.175 处的色谱峰作为定量峰,以峰面积对浓度作图,根据标准溶液的 3 次平行测量结果,建立双十八烷基二甲基氯化铵的标准曲线,如图 2a 和 2b 所示,图 2a 为所检测的双十八烷基二甲基氯化铵的高浓度段[浓度范围 $1 \sim 20 \mu\text{g/ml}$]的标准曲线图,该标准曲线图中的纵坐标代表气相色谱峰面积的相应值,横坐标代表双十八烷基二甲基氯化铵的浓度;图 2b 为所检测的双十八烷基二甲基氯化铵的低浓度段[浓度范围 $50 \sim 1000 \text{ ng/ml}$]的标准曲线图,该标准曲线图中的纵坐标代表气相色谱峰面积的相应值,横坐标代表双十八烷基二甲基氯化铵的浓度;参见图 2a,所得标准曲线在高浓度段的函数关系为 $Y = 438478.3X - 174937.2$,其线性相关系数为 $R^2 = 0.9996754$;参见图 2b,在低浓度段的函数关系为 $Y = 390689.7X - 9287.381$,其线性相关系数为 $R^2 = 0.9998512$;其中 Y 代表双十八烷基二甲基氯化铵的浓度, X 代表气相色谱峰面积

的响应值;这表明该标准曲线具有较好的线性相关性。利用该气相色谱-质谱联用仪检测的仪器检出限达到 30 ng/ml, 定量限达到 50 ng/ml。

实施例 2

准确称取 0.5 克护发素样品于锥形瓶内, 加入适量的异丙醇至圆底烧瓶内, 放置于超声波场内, 室温超声萃取 2 小时。如此萃取三次, 合并萃取液至圆底烧瓶内, 旋转蒸发浓缩萃取液, 用异丙醇定容至 50 毫升容量瓶内, 取 10 毫升, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 取母液进行气相色谱-质谱联用测试。对该样品作了三个平行样品, 试验编号分别为 A、B 和 C, 分析结果见表 1, 并对第一个平行样品 (试验编号 A) 重复测定 5 次, 分析结果见表 2。由表 1 知, 平行样的相对标准偏差 (RSD) 为 3.29%。由表 2 知, 重复测试的相对标准偏差为 0.85%。

表 1 该护发素样品中双十八烷基二甲基氯化铵的测试含量

材质	护发素		
实验编号	A	B	C
测试样品浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	565.03	581.72	544.64
平均值	563.79		
RSD%	3.29		

表 2 该护发素样品测试重复性

次数 编号 ($\mu\text{g/ml}$)	1	2	3	4	5	平均值	RSD%
A	565.03	570.66	563.79	558.21	560.09	563.55	0.85

实施例 3

将实施例 1 中的标准溶液加入到实施例 2 中的护发素样品中, 按照上述样品前处理方法和仪器分析检测方法进行实验。对该样品作四个加标含量, 每个加标含量的样品作 3 次平行测量取平均值, 根据实际加入量和实测结果, 计算该样品的加标回收率, 实验结果见表 3。由表 3 可知, 样品的加标回收率在 95%~105%之间。

表 3 该样品的加标回收率

材质	护发素			
加入量/ μg	10	25	250	500
实际测量的平均值/ μg	9.87	24.42	253.78	510.11
回收率 %	98.70	97.68	101.51	102.02

实施例 4

用与上述双十八烷基二甲基氯化铵相同的检测方法进行其它单长链烷基季铵盐类和双长链烷基季铵盐类的相关测试, 其系列标准溶液的线性相关性 $R^2 > 0.999$, 平行样的相对标准偏差 $< 5\%$, 重复测试的相对标准偏差 $< 4\%$, 样品的加标回收率均达到 85%-120%之间, 表明所用测试方法适用于长链烷基季铵盐类的测试。

以上所述实施例仅表达了本发明的优选实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制; 应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围; 因此, 凡跟本发明权利要求范围所做的均等变化与修饰, 均应属于本发明权利要求的涵盖范围。

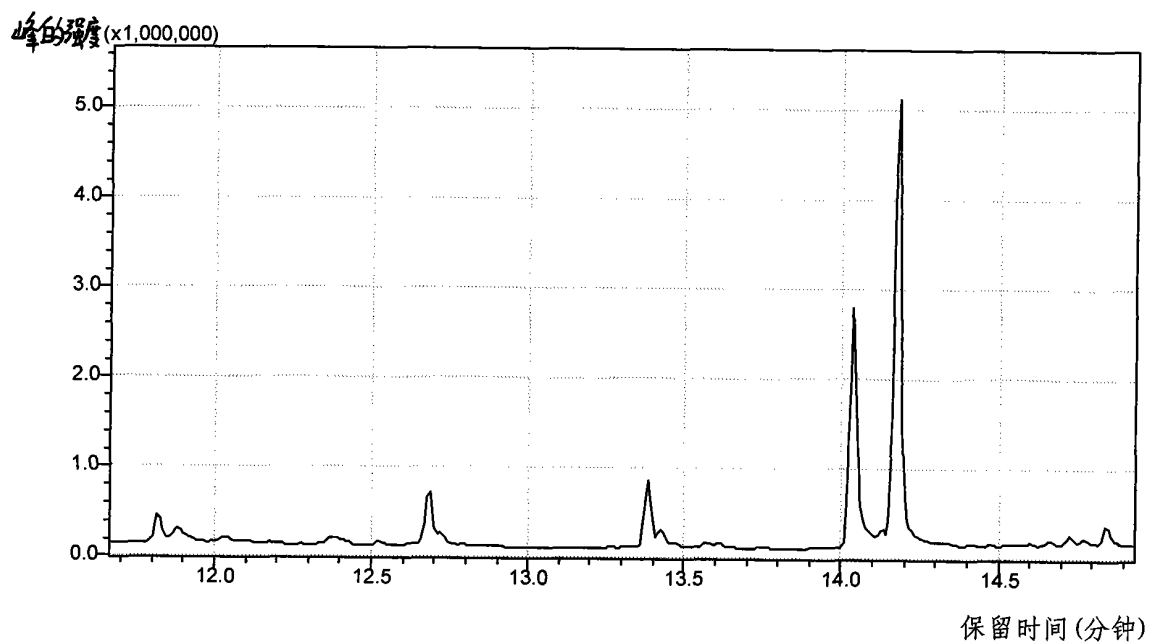


图 1a

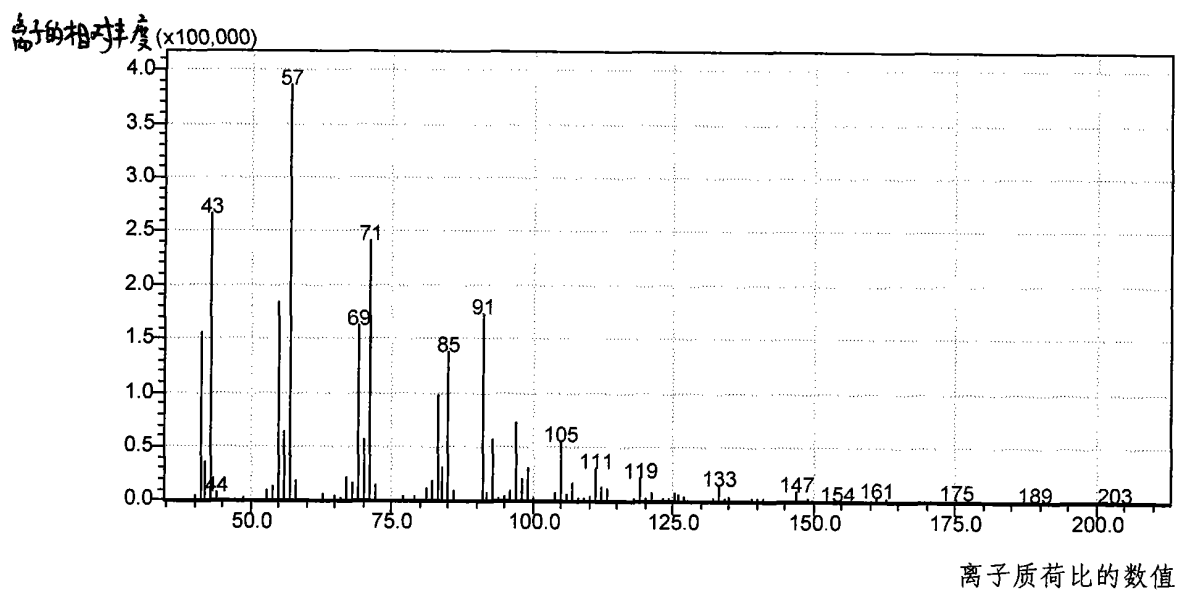


图 1b

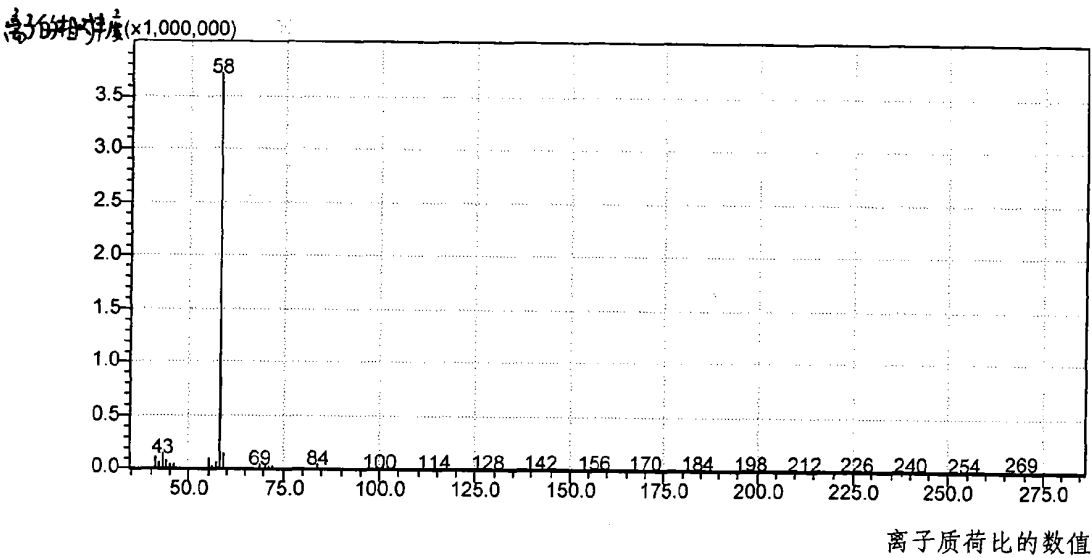


图 1c

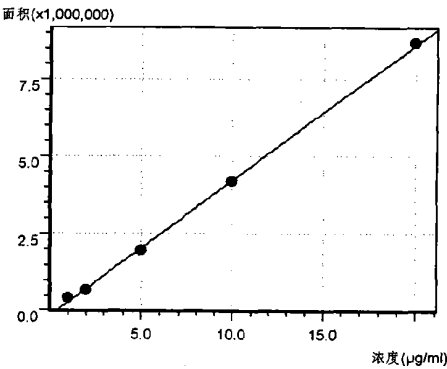


图 2a

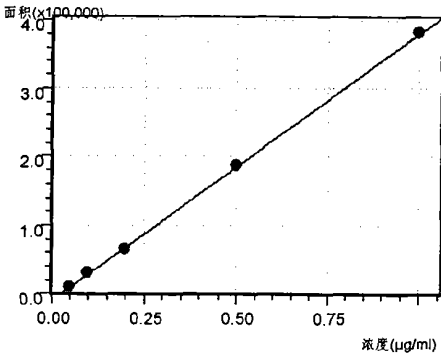


图 2b