

HPLC-MS analysis of alkyl ethoxylates as alkyl ethoxysulfates: a new and reliable approach*

C.R. PRATESI, L. FACCETTI, N. ANDRIOLLO, G. CASSANI

SASOL ITALY S.p.A - RESEARCH & TECHNOLOGY - PADERNO DUGNANO (MI) - ITALY

The characterization of alcohol ethoxylates (AE) has been approached in our laboratory for many years. Both Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) and Electro Spray Ionization (ESI) Mass Spectrometry techniques have been used with pure and derivatized AE. The APCI technique revealed the problem of low sensitivity for lower ethoxymers and showed some thermal degradation with some types of derivatized AE. Better results were obtained with LC-MS in ESI mode with non-derivatized AE but free alcohol and low ethoxymers were again lost because of low sensitivity.

The outcome of all our approaches to have reliable and accurate EO distributions, was to convert alcohol ethoxylates into alcohol ethoxy sulfates (AES) followed by LC-MS analysis in ESI negative ion mode. The mass spectra of AS and AES present only R-OSO₃-ions and all ethoxymers have almost the same molar response, indicating that their responses do not depend on the number of ethoxy units as in the case of underivatized AE. This fact would exclude the need for correcting the response factors with a calibrated standard. This analytical approach was shown to be very helpful in affording full EO distribution of AE and it was shown to be applicable also to propoxylates and to EO-PO copolymers.

ANALISI HPLC-MS DI ALCOLI ETOSSILATI COME ALCOLI ETOSSISOLFATI: UN APPROCCIO NUOVO E ACCURATO

La caratterizzazione degli alcoli etossilati (AE) viene affrontata nel nostro laboratorio da molti anni utilizzando la spettrometria di massa. Per la ionizzazione delle molecole sono state impiegate sia la tecnica APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) sia la tecnica ESI su prodotti tal quali e su prodotti differentemente derivatizzati. La tecnica di ionizzazione APCI si è rivelata scarsamente sensibile verso gli etossilati bassi (alcol libero ed EO1) ed ha mostrato problemi di degradazione termica specialmente con alcuni tipi di derivati degli AE. Migliori risultati sono stati ottenuti con l'utilizzo della sorgente ESI con AE derivatizzati e non derivatizzati ma l'alcol libero ed i bassi EO risultavano ancora fortemente sottostimati per bassa sensibilità.

La conclusione dei nostri sforzi per ottenere distribuzioni degli AE accurate e riproducibili è stata di convertire gli alcoli etossilati (AE) in alcoli etossisolfati (AES) e compiere la loro analisi con la sorgente ESI in modalità di ioni negativi. Gli spettri di massa di alcoli solfati (AS) ed AES presentano solo ioni del tipo R-OSO₃-e tutti gli etossimeri hanno circa la stessa risposta molare indipendentemente dal numero di unità EO presenti (al contrario degli AE non derivatizzati la cui risposta è dipendente dal numero di EO presenti). Questo fatto toglie la necessità di correggere la risposta dei singoli etossimeri e semplifica notevolmente i calcoli delle distribuzioni. Questo approccio analitico si è rivelato molto utile nel fornire distribuzioni totali di alcoli etossilati ed è stato applicato con successo anche all'analisi di alcoli propossilati e a copolimeri EO-PO.