

气相色谱-质谱法测定回收环己烷中杂质含量

栗晶^①

(湖南巴陵石化技术中心 湖南省岳阳市云溪区 414014)

摘 要 建立了气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定环己烷中乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯含量的方法。环己烷直接进样,通过毛细管柱 DB-5, 30m×0.25mm×0.5μm 分离,由电子轰击源(EI)选择离子监测(SIM)模式下进行检测。结果表明,杂质的校准曲线相关系数均在 0.9974—0.9996,相对标准偏差为 4.6%—8.9%,回收率为 93.3%—105.0%。

关键词 气相色谱-质谱, 乙二醇二乙醚, 邻甲基苯甲酸甲酯, 五甲基二乙烯三胺, 邻苯二甲酸二甲酯, 环己烷。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)03-0297-05

1 前言

SEBS 生产中使用大量的环己烷作溶剂^[1]。如果将废的环己烷溶剂回收,经提纯后循环使用,不仅可以减少环境污染,还可以降低生产成本,提高生产效益^[2-4]。然而回收的环己烷中杂质成分非常复杂,不仅含有芳香烃,还包括 SEBS 生产中所用的引发剂、活性剂、催化剂等,如四氢呋喃、甲苯、乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯。特别是乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯的含量对于环己烷的再生有重大的影响。所以必须准确测定这些物质的含量。由于这些物质的沸程范围宽,极性相差较大,含量较低,用单纯的气相色谱法,氢火焰离子化检测器测定,定量的误差大,而且不能在同一根色谱柱上一次得到分析结果。本文选用气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定环己烷中乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯含量,既可用色谱保留时间又可用质谱的质荷比确定化合物的峰,这对于复杂样品中低浓度化合物的分析有非常高的专属性。用选择离子法(SIM)为目标化合物工作方式,可消除干扰,提高检测灵敏度 1—2 个数量级。该方法简便、快速、准确。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

日本岛津公司 5050AGC-MS 联用仪;

四氢呋喃、甲苯、乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯,均为分析纯;环己烷,工业级。

① 联系人,电话: (0730) 8492168; 手机: (0) 13627306585; E-mail: guojingy@163.com

作者简介: 栗晶(1971—),女,湖南省长沙县人,工程师,主要从事分析测试工作。

收稿日期: 2007-05-10; 接受日期: 2007-12-24

2. 2 气相色谱-质谱分析条件

色谱条件: 石英毛细管柱 DB-5 30m ×0. 25mm i. d. ×0. 5μm, 载气: He; 分流进样 1μL, 进样口压力: 40kPa, 柱流速为 1. 0mL/min, 分流比: 40 : 1; 柱温 50℃, 保持 5min, 以 10℃/min 至 190℃, 停留 5min; 进样口温度: 260℃, 接口温度: 230℃, 氦气流速为 2. 0mL/min, 质谱条件: 电离方式为电子轰击 (EI), 电子能量为 70eV, 接口温度: 230℃; 选择离子检测的质量数如表 1 所示。

2. 3 标液的配制

将乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯分别按表 2 配制成系列浓度, 用工业环己烷作为稀释剂。

2. 4 样品的测试

在选定的色谱条件下, 直接进样, 用外标校准曲线法定量。

3 结果与讨论

3. 1 色谱柱及色谱条件的选择

将样品在 DB-5MS 柱上分析时, 4 个杂质组分与其他的基体达到基线分离, 保留时间分别: 在 DB-1 柱上杂质与其他组分的保留时间较接近, 定量时可能互相干扰也不利于 SIM 作质谱分析, 因此本文选择 DB-5MS 柱作分析柱, 此时, 4 个组分与基体分离效果好, 见图 1。从图 1 可以看出, DB-5MS 对样品分离效果最佳。

3. 2 质谱方法的设定

将标液进行 GC/MS 全扫描方式, 得到 4 组分子质子图, 见图 3。从图 3 可以看到各物质的特征离子峰。

根据选择离子窗口越小, 灵敏度越高的原则, 本文选用表 1 所示的离子为选择离子, 对其进行监测, 见图 2。从图 2 中可以看出 SIM 方式与 Scan 相比, 信噪比大大提高, 杂质干扰大幅度减少, 灵敏度增加 2 个数量级。

3. 3 线性范围

将配制的标液在选定的色谱-质谱条件进行分

表 1 目标化合物的开始收集时间和监测离子

化合物	保留时间 (t/min)	监测离子 (m/Z)
乙二醇二乙醚	6.34	59, 31, 59
邻甲基苯甲酸甲酯	11.76	72, 58, 72
五甲基二乙烯三胺	12.03	119, 91, 119
邻苯二甲酸二甲酯	15.73	163, 77, 163

表 2 标样的配制 (μg · g⁻¹)

化合物	1#	2#	3#	4#
乙二醇二乙醚	5	10	15	20
邻甲基苯甲酸甲酯	5	10	15	20
五甲基二乙烯三胺	5	10	15	20
邻苯二甲酸二甲酯	5	10	15	20

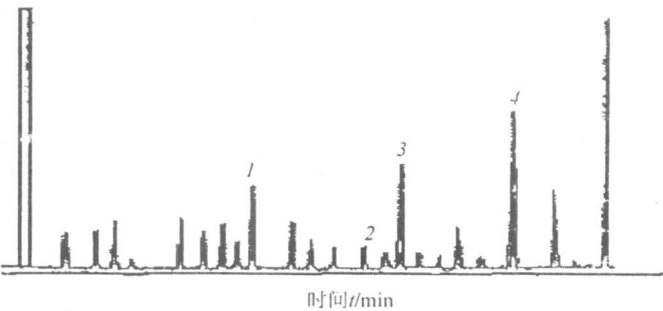


图 1 环己烷(图) 总离子流图

1——乙二醇二乙醚; 2——五甲基二乙烯三胺;
3——邻甲基苯甲酸甲酯; 4——邻苯二甲酸二甲酯。

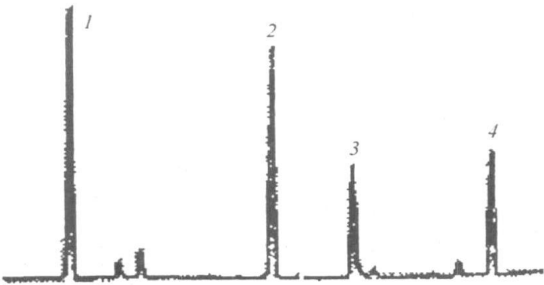


图 2 环己烷选择离子(SIM)总离子流图

1——乙二醇二乙醚; 2——五甲基二乙烯三胺;
3——邻甲基苯甲酸甲酯; 4——邻苯二甲酸二甲酯。

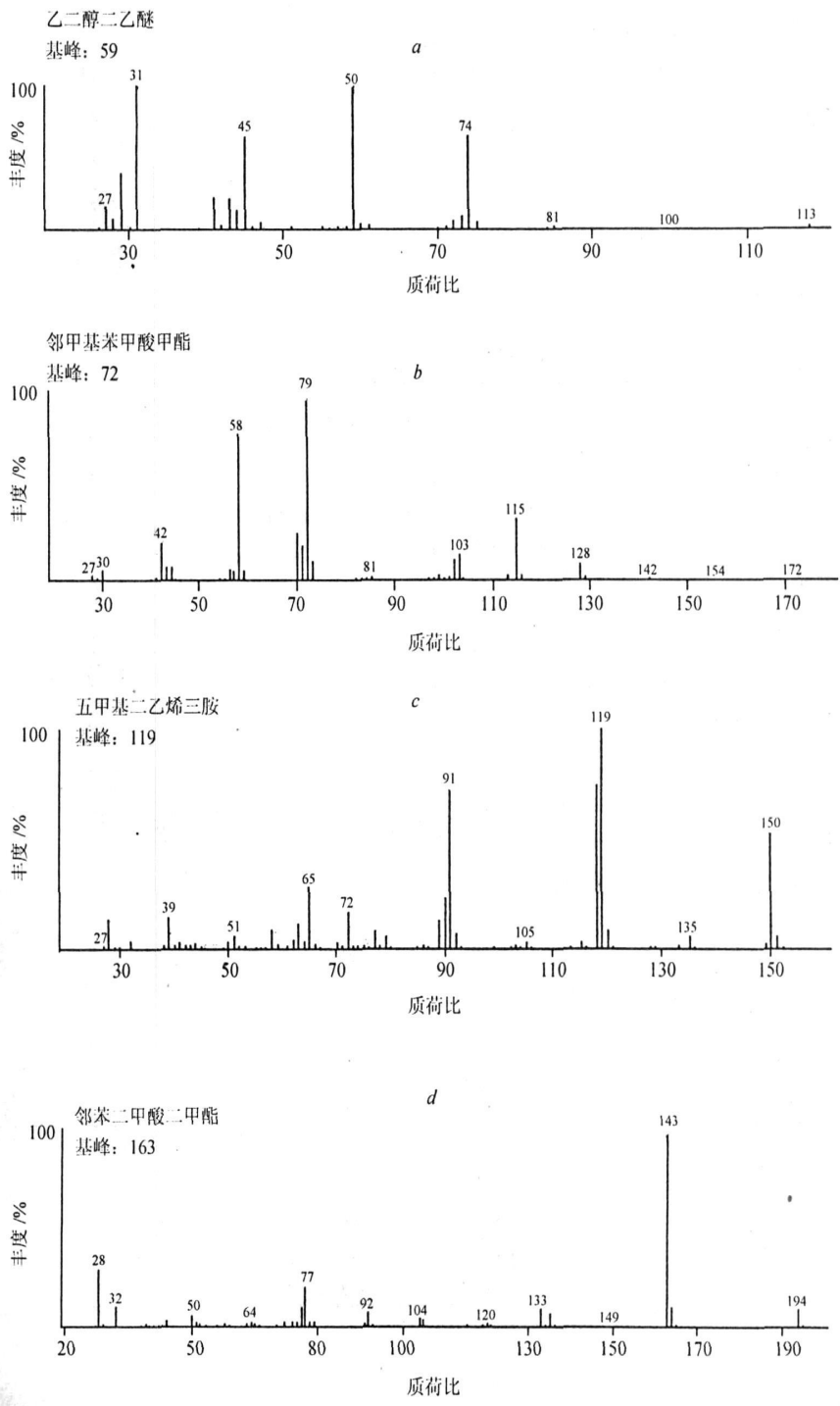


图 3 样品的 GC-MS-SIM 图

析, 结果表明, 在 $0-50 \times 10^{-6} \text{ g}$ 内各物质的线性相关性都很好, 检出限均达 $30 \times 10^{-9} \text{ g}$ 左右。比气相色谱高 2 个数量级。

乙二醇二乙醚的线性回归方程为: $y = 20473.6x + 6660.5, r = 0.9987$

邻甲基苯甲酸甲酯线性回归方程为: $y=25430.4x-4442, r=0.9996$
五甲基二乙烯三胺线性回归方程为: $y=50422.4x+8500, r=0.9984$
邻苯二甲酸二甲酯线性回归方程为: $y=6058x-4500, r=0.9974$
各物质的校准曲线见图 4。

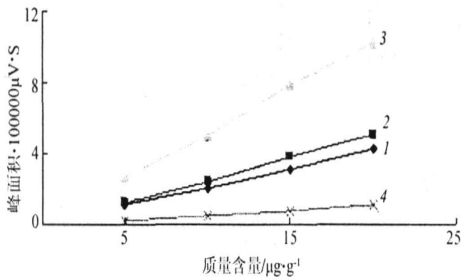


图 4 各物质的校准曲线
1——乙二醇二乙醚; 2——邻苯基苯甲酸甲酯;
3——五甲基二乙烯三胺; 4——邻苯二甲酸二甲酯。

3.4 回收率实验

在已知含量的样品中准确加入适量的乙二醇二乙醚、邻甲基苯甲酸甲酯、五甲基二乙烯三胺、邻苯二甲酸二甲酯,按操作步骤测定其含量,计算回收率,结果见表3。从表3可看出,各物质的加标回收率均达到分析的要求。

表 3 回收率实验

化合物	本底值 (μg)	加入值 (μg)	加标后测定值 (μg)	回收率 (%)
乙二醇二乙醚	2.1	3.0	4.9	93.3
	6.7	7.0	13.5	97.1
	24.8	25.0	49.5	98.8
邻甲基苯甲酸甲酯		25.0	49.9	96.8
	25.7	20.0	45.5	99.0
		25.0	50.3	98.4
五甲基二乙烯三胺		25.0	50.6	99.6
		24	82.4	97.4
	59.0	48.0	104.5	94.8
邻苯二甲酸二甲酯		65.6	121.8	95.7
	1.4	2.0	3.5	105.0
	3.8	4.0	7.7	97.5
	9.6	10.0	19.5	99.0

3.5 精密度实验

取样品在选定的条件进行精密度实验,结果见表4。

表 4 精密度实验

化合物	含量(ppm)	平均值(ppm)	RSD(%)
乙二醇二乙醚	4.7, 4.4, 3.9, 4.8, 5.1, 4.6	4.6	8.9
邻甲基苯甲酸甲酯	46.9, 47.3, 49.9, 50.6, 46.3, 52.8	49.0	5.2
五甲基二乙烯三胺	7.9, 8.7, 7.7, 8.1, 7.9, 8.4	8.1	4.6
邻苯二甲酸二甲酯	17.5, 16.9, 18.2, 19.0, 18.5, 19.9	18.3	5.8

参考文献

[1] 邓彦波. SEBS 新型热塑性弹性体[J]. 甘肃化工, 2004, (3): 7—11.
[2] 卢扬, 王德充. 环己烷和抽余油对丁二烯聚合的影响[J]. 合成橡胶工业, 1996, (1): 25—27.
[3] 周淑芹, 丁勇. 废环己烷的回收再利用[J]. 现代化农业, 1996, (4): 39.
[4] 任桂兰, 盖红辉. 废液中环己烷的回收[J]. 吉林化工学院学报, 2006, (7): 31—32.

Determination of Foreign Substance in Recovered Cyclohexane by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

SU Jing

(Technology Center of Baling Petrochemical Co. Ltd., Yueyang, Hunan 414014, P. R. China)

Abstract A method for the determination of 1, 2-diethoxy-ethane, dimethyl phthalate *N*-(2-(dimethylamino) ethyl)-*N*, *N*-trimethyl-1, 2-ethandimine, 2-methyl-methyl-ester benzoic acid in recovered cyclohexane by gas chromatography-mass spectrometry was been established. The samples were separated with a capillary column of DB-5MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.5 μ m. The measurement was performed by gas chromatography-mass spectrometry in the selective ion monitoring mode with direct injection. The correlation coefficients of calibration curve for foreign substance were 0.9974—0.9996, the relative standard deviation were 4.6%—8.9%, the recovery ratios were 93.3%—105.0%.

Key words GC-MS, 1, 2-Diethoxy Ethane, *N*-(2-(Dimethylamino) Ethyl)-*N*, *N*, *N*-Trimethyl-1, 2-Ethandimine, 2-Methyl-Methyl-Ester Benzoic Acid, Cyclohexane.

欢迎订阅 《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》,周开亿等编,科学出版社1991年出版,16开,158页,附有67个国家和地区的彩色邮票(复印件,下同)176枚,每册10元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》,周开亿主编,《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本),16开,64页,附有77个国家和地区的彩色邮票314枚,每册30元。买3送1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》,周开亿主编,《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本(珍藏本),16开,196页,附有91个国家和地区的彩色邮票533枚,每册70元。买3送1。
4. 《邮票上的杰出科学家》,周开亿主编,《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本(珍藏本),16开,240页,附有104个国家和地区的彩色邮票515枚,每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095。

过期 《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2004, 2005, 2006及以前)的期刊,凡同行中有需要者均可免费赠送,但邮费自付,每6本(不同期)为1个单元,约重~2.5kg,收邮费(可用邮票支付)15元,含挂号费。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址,同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095

《光谱实验室》编辑部