

PGC - MS 鉴别乙烯 - 辛烯共聚物

吴惠勤, 黄晓兰, 黄芳, 林晓珊

(中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 乙烯 - 辛烯共聚物与聚乙烯性能、价格差别很大, 但无鉴别二者的检验方法。我们采用裂解气相色谱 - 质谱 (PGC - MS) 方法研究这两种聚合物的热裂解产物的组成, 发现两者裂解产物的成分相同, 均为不同碳数的烷烃、烯烃化合物; 但含量有区别, 主要区别在辛烯。乙烯 - 辛烯共聚物裂解产物中辛烯 (C_8) 的相对含量明显高于聚乙烯, C_8 峰可作为鉴别乙烯 - 辛烯共聚物的特征峰, 据此建立了鉴别两种聚合物的方法, 并在进出口商品检验中得到很好的应用。

关键词: PGC - MS; 乙烯 - 辛烯共聚物; 聚乙烯; 鉴别

中图分类号: O657.63; O632.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2005)02 - 0045 - 03

Identification of Ethylene - Octene Copolymer by Pyrolysis GC - MS

WU Hui-qin, HUANG Xiao-lan, HUANG Fang, LIN Xiao-shan

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, China National Analysis Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A new method for the identification of ethylene - octene copolymer and polyethylene by pyrolysis GC - MS, which could not be distinguished before, was established. The major pyrolysis products were C_6 - C_{25} olefine and alkane. The results showed that the chemical constituents of pyrolysis products were similar, but their relative contents were different. The content of octene in ethylene - octene copolymer was higher than that in polyethylene. The octene peak was used as the characteristic peak to identify ethylene - octene copolymer, and its relative content was used for the determination of octene proportion in the copolymer. This method is rapid, simple and has been applied in the identification of ethylene - octene copolymer and polyethylene.

Key words: PGC - MS; Ethylene - octene copolymer; Polyethylene; Identification

高分子材料在日常生活中的应用越来越广泛, 不同材料的性能、价格、用途等均不同。我国加入 WTO, 市场向国外开放, 高分子材料的进口量日益增加, 不同的高分子材料价格不同, 货物的税值也不同, 如何正确鉴定货物品名非常重要。乙烯 - 辛烯共聚物与聚乙烯的外观稍有差别, 但两者的红外光谱图相同, 亦无其他检测方法将它们区分开。有些进口商借机将乙烯 - 辛烯共聚物申报为聚乙烯, 前者的价格为后者的 3 倍, 高价低报, 偷逃关税, 造成国家财产的巨大损失。因此, 尽快建立鉴别乙烯 - 辛烯共聚物的方法意义重大。

裂解气相色谱 - 质谱 (PGC - MS) 是鉴别高分子的有效方法^[1], 我们采用此法研究了乙烯 - 辛烯共聚物与聚乙烯热裂解产物的组成, 发现两者裂解产物成分相同, 均为不同碳数的烷烃、烯烃化合物; 但其总离子流图全貌上有区别, 表现在乙烯 - 辛烯共聚物裂解产物中辛烯的相对含量明显高于聚乙烯中辛烯的含量。据此, 在国内首先建立了鉴别乙烯 - 辛烯共聚物与聚乙烯的方法, 为商品检验提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP 6890GC/5973MSD 气相色谱 - 质谱联用仪, 日本岛津公司 PYR-2A 管式裂解器。

聚乙烯、乙烯 - 辛烯共聚物对照品及样品, 由广州进出口商品检验检疫局提供。

1.2 实验条件

1.2.1 裂解条件

裂解温度 600 , 裂解时间为 6 s, 样品用量 0.1 mg。

收稿日期: 2004 - 05 - 12; 修回日期: 2004 - 12 - 25

基金项目: 国家科技部分析测试新技术新方法资助项目 (科[2002 - 49])

作者简介: 吴惠勤 (1961 -), 男, 广东恩平人, 研究员, Tel: 020 - 87686536, E-mail: wu_hui_qin@163.net

1.2.2 GC 条件 色谱柱 HP-5MS: 30 m × 0.25 mm, 柱温 50 , 8 /min 程序升温至 240 , 保持 10 min, 进样口温度 250 , 载气 He, 柱前压 60 kPa, 分流比 50 :1。

1.2.3 MS 条件 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 29~400 u, 四极杆温度 150 , 离子源温度 230 , 电子倍增器电压 1 500 V, GC-MS 接口温度 280 , 检索谱库为 Wiley 275.1。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯及乙烯-辛烯共聚物裂解气相色谱-质谱

聚乙烯及乙烯-辛烯共聚物的裂解气相色谱-质谱的总离子流图见图 1, 经计算机检索和人工解析与标准谱图^[2]核对, 共鉴定了 60 个组分, 分别确定了各组分的化学结构, 并用面积归一化法测定各组分的相对含量, 结果见表 1。

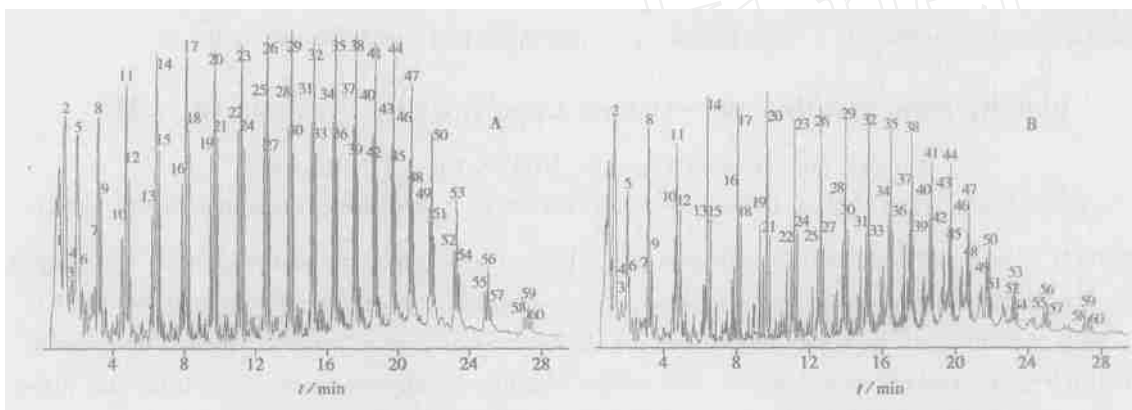


图 1 聚乙烯(A)及乙烯-辛烯共聚物(B)裂解色谱-质谱总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the pyrolysis products of polyethylene (A) and ethylene-octene copolymer (B)

表 1 聚乙烯及乙烯-辛烯共聚物裂解产物的组成及相对含量

Table 1 The pyrolysis products and their relative contents of ethylene-octene copolymer and polyethylene

Peak No	Pyrolysis products	Formula	M _r	Relative contents / %	
				Polyethylene	Ethylene-octene copolymer
1	1,5- Hexadiene (1,5- 己二烯)	C ₆ H ₁₀	82	1.11	1.95
2	1- Hexene (1- 己烯)	C ₆ H ₁₂	84	6.25	9.64
3	Hexane (正己烷)	C ₆ H ₁₄	86	1.37	1.15
4	1,6- Heptdiene (1,6- 庚二烯)	C ₇ H ₁₂	96	0.52	0.59
5	1- Heptene (1- 庚烯)	C ₇ H ₁₄	98	5.39	3.77
6	Heptane (正庚烷)	C ₇ H ₁₆	100	0.95	1.18
7	1,7- Octadiene (1,7- 辛二烯)	C ₈ H ₁₄	110	0.89	0.47
8	1- Octene (1- 辛烯)	C ₈ H ₁₆	112	2.94	4.15
9	Octane (正辛烷)	C ₈ H ₁₈	114	1.69	1.63
10	1,8- Nonadiene (1,8- 壬二烯)	C ₉ H ₁₆	126	1.38	1.41
11	1- Nonene (1- 壬烯)	C ₉ H ₁₈	128	2.82	2.58
12	Nonane (正壬烷)	C ₉ H ₂₀	130	1.03	1.87
13	1,9- Decadiene (1,9- 癸二烯)	C ₁₀ H ₁₈	138	1.04	0.76
14	1- Decene (1- 癸烯)	C ₁₀ H ₂₀	140	3.87	4.24
15	Decane (正癸烷)	C ₁₀ H ₂₂	142	1.21	1.26
16	1,10- Undecadiene (1,10- 十一碳二烯)	C ₁₁ H ₂₀	152	1.03	0.70
17	1- Undecene (1- 十一烯)	C ₁₁ H ₂₂	154	3.41	3.24
18	Undecane (正十一烷)	C ₁₁ H ₂₄	156	1.33	1.07
19	1,11- Dodecadiene (1,11- 十二碳二烯)	C ₁₂ H ₂₂	166	1.19	0.83
20	1- Dodecene (1- 十二烯)	C ₁₂ H ₂₄	168	2.96	3.66
21	Dodecane (正十二烷)	C ₁₂ H ₂₆	170	1.18	0.92
22	1,12- Tridecadiene (1,12- 十三碳二烯)	C ₁₃ H ₂₄	180	1.39	1.15
23	1- Tridecene (1- 十三烯)	C ₁₃ H ₂₆	182	2.81	2.80
24	Tridecane (正十三烷)	C ₁₃ H ₂₈	184	1.05	1.03
25	1,13- Tetradecadiene (1,13- 十四碳二烯)	C ₁₄ H ₂₆	194	1.70	1.01
26	1- Tetradecene (1- 十四烯)	C ₁₄ H ₂₈	196	3.02	2.57
27	Tetradecane (正十四烷)	C ₁₄ H ₃₀	198	0.99	1.13
28	1,14- Pentadecadiene (1,14- 十五碳二烯)	C ₁₅ H ₂₈	208	1.64	1.09

(续表 1)

Peak No	Pyrolysis products	Formula	M_r	Relative contents / %	
				Polyethylene	Ethylene - octene copolymer
29	1- Pentadecene (1- 十五烯)	$C_{15}H_{30}$	210	2.86	2.56
30	Pentadecane (正十五烷)	$C_{15}H_{32}$	212	1.04	1.32
31	1,15- Hexadecadiene (1,15- 十六碳二烯)	$C_{16}H_{30}$	222	1.73	1.75
32	1- Hexadecene (1- 十六烯)	$C_{16}H_{32}$	224	2.61	2.70
33	Hexadecane (正十六烷)	$C_{16}H_{34}$	226	1.06	1.05
34	1,16- Heptadecadiene (1,16- 十七碳二烯)	$C_{17}H_{32}$	236	1.71	2.87
35	1- Heptadecene (1- 十七烯)	$C_{17}H_{34}$	238	2.51	2.35
36	Heptadecane (正十七烷)	$C_{17}H_{36}$	240	1.18	1.44
37	1,17- Octadecadiene (1,17- 十八碳二烯)	$C_{18}H_{34}$	250	1.62	1.70
38	1- Octadecene (1- 十八烯)	$C_{18}H_{36}$	252	2.45	2.43
39	Octadecane (正十八烷)	$C_{18}H_{38}$	254	0.86	0.87
40	1,18- Nonadecadiene (1,18- 十九碳二烯)	$C_{19}H_{36}$	264	1.47	1.72
41	1- Nonadecene (1- 十九烯)	$C_{19}H_{38}$	266	2.19	2.01
42	Nonadecane (正十九烷)	$C_{19}H_{40}$	268	1.03	0.96
43	1,19- Eicosadiene (1,19- 二十碳二烯)	$C_{20}H_{38}$	278	1.71	1.37
44	1- Eicosene (1- 二十烯)	$C_{20}H_{40}$	280	1.96	1.91
45	Eicosane (正二十烷)	$C_{20}H_{42}$	282	0.83	0.80
46	1,20- Heneicosadiene (1,20- 二十一碳二烯)	$C_{21}H_{40}$	292	1.70	1.39
47	1- Heneicosene (1- 二十一烯)	$C_{21}H_{42}$	294	1.83	1.56
48	Heneicosane (正二十一烷)	$C_{21}H_{44}$	296	0.80	0.77
49	1,21- Docosadiene (1,21- 二十二碳二烯)	$C_{22}H_{42}$	306	1.20	0.94
50	1- Docosene (1- 二十二烯)	$C_{22}H_{44}$	308	1.74	1.27
51	Docosane (正二十二烷)	$C_{22}H_{46}$	310	0.73	0.59
52	1,22- Tricosadiene (1,22- 二十三碳二烯)	$C_{23}H_{44}$	320	1.06	0.90
53	1- Tricosene (1- 二十三烯)	$C_{23}H_{46}$	322	1.42	1.04
54	Tricosane (正二十三烷)	$C_{23}H_{48}$	324	1.12	0.54
55	1,23- Tetracosadiene (1,23- 二十四碳二烯)	$C_{24}H_{46}$	334	0.69	0.75
56	1- Tetracosene (1- 二十四烯)	$C_{24}H_{48}$	336	0.93	0.79
57	Tetracosane (正二十四烷)	$C_{24}H_{50}$	338	0.55	0.44
58	1,24- Pentacosadiene (1,24- 二十五碳二烯)	$C_{25}H_{48}$	348	0.40	0.47
59	1- Pentacosene (1- 二十五烯)	$C_{25}H_{50}$	350	0.48	0.53
60	Pentacosane (正二十五烷)	$C_{25}H_{52}$	352	0.37	0.36

从图 1 及表 1 的结果可见, 乙烯- 辛烯共聚物与聚乙烯裂解产物的化学成分相同, 均为不同碳数的烷烃、烯烃及双烯化合物。碳数从 $C_6 \sim C_{25}$ 每个碳数为一组峰, 每组峰质量数相差 14 ($-\text{CH}_2$), 每组峰 3 个, 最前峰为含 2 个双键的烯烃(基峰 m/z 55), 中间的最高峰为含 1 个双键的烯烃(基峰 m/z 55), 后面的峰为饱和烃(基峰 m/z 57)。

2.2 聚乙烯与乙烯- 辛烯共聚物的鉴别

虽然乙烯- 辛烯共聚物与聚乙烯裂解产物的化学成分相同, 但是我们通过比较分析大量样品, 发现如果将每组峰最高峰的峰顶连接起来观察, 两者的总离子流图的全貌有区别。主要区别在 C_8 峰(辛烯)上, 乙烯- 辛烯共聚物的 C_8 峰(辛烯)强度明显高于聚乙烯(见图 1A 中峰 8), 可将 C_8 峰作为鉴别乙烯- 辛烯共聚物的特征峰。将裂解谱图中 C_7 、 C_8 、 C_9 (图中峰 5、8、11) 3 个峰的峰尖连接起来, 如果在一条直线上, 即为聚乙烯; 而如果 C_8 峰高出直线, 即为乙烯- 辛烯共聚物。

2.3 乙烯- 辛烯共聚物中辛烯的含量

收集多个不同比例的乙烯- 辛烯共聚物, 其乙烯- 辛烯质量比分别为 90 10、80 20、75 25、70 30、65 35 等, 通过对这些共聚物的 PGC- MS 谱图的研究, 总结出这样一条规律: 乙烯- 辛烯共聚物在 $C_7 \sim C_9$ 峰尖画一直线, C_8 峰峰尖在直线之上明显高出, 高出部分与直线下部分之高度比值约为辛烯在乙烯- 辛烯共聚物中的含量。

2.4 方法的应用

在此之前还没有区别乙烯- 辛烯共聚物与聚乙烯的检验方法。由于二者的价格相差很大(乙烯- 辛烯共聚物单价约 3 000 美元/吨, 聚乙烯约 1 000 美元/吨, 税率 45%), 货主将乙烯- 辛烯共聚物报成“聚乙烯”, 企图采用虚假申报的手段, 偷逃关税。我们建立该方法以后, 自 2002 年起广州出入境检验

(下转第 50 页)

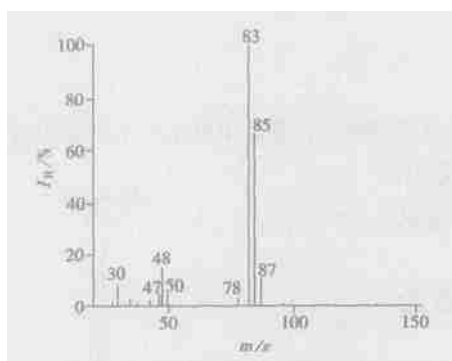


图 3 二氯甲烷溶剂中新生化合物的 EI 质谱图

Fig. 3 EI mass spectra of new chemical in dichloromethane

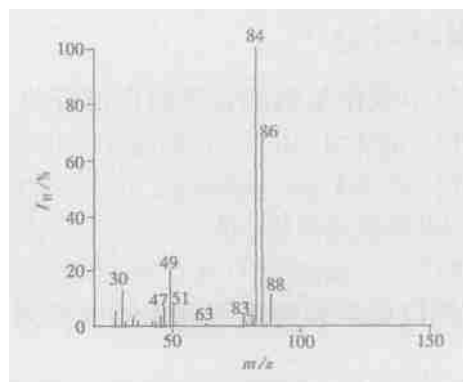
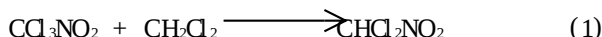


图 4 氘代二氯甲烷溶剂中新生化合物的 EI 质谱图

Fig. 4 EI mass spectra of new chemical in deuterated dichloromethane

由以上讨论可知,氯化苦的二氯甲烷溶液在用 GC-MS 分析时会发生变化,生成新的化合物,主要是因为高温气化区,部分氯化苦会与溶剂发生反应,其中氯化苦分子中的 1 个 Cl 被 H 所取代,反应式见式(1),反应程度与进样口温度有密切关系。



2.4 不同化学电离方式结果比较

氯化苦具有强的电子亲和势,适宜进行负离子化学电离检测。负离子化学电离(NCI)排除了非目标类化合物及溶剂的干扰,降低了化学背景和噪声^[3-5],是一种具有高灵敏度和选择性的方法。本文对 1 ng/μL 氯化苦溶液分别进行正离子化学电离(PCI)和负离子化学电离检测。结果显示:以 PCI 方式测定未见氯化苦的色谱峰,以 NCI 检测有很强的氯化苦色谱峰,并见明显反应产物的峰。对于氯化苦来说,负离子方式检测有更高的灵敏度。图 5 是 1 ng/μL 氯化苦溶液以负离子化学电离方式检测的总离子流色谱图。

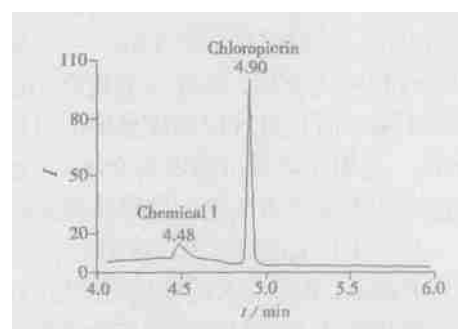


图 5 1 ng/μL 氯化苦溶液负离子化学电离方式检测的总离子流色谱图

Fig. 5 Total ion current chromatogram of 1 ng/μL chloropicrin solution in NCI mode

参考文献:

- [1] KAMPITI A A, STEPANOU E G. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 857: 217 - 229.
- [2] CANCHO B, RENTURA F, GALCERAN M T. [J]. J Chromatogr, A, 2002, 943: 1 - 13.
- [3] OEHME M, STÖCKL D, KNÖPEL H. [J]. Anal Chem, 1986, 58: 554 - 558.
- [4] HUNT D F, CROW F W. [J]. Anal Chem, 1978, 50: 1781 - 1784.
- [5] OEHME M. [J]. Anal Chem, 1983, 55: 2290 - 2295.

(上接第 47 页)

检疫局、广东顺德出入境检验检疫局的此类进口商品全部送我中心检验,前后共检测 70 多批样品,货物重量 2 500 多吨,货值约 750 万美元,为国家减少税收损失 225 万美元。现在已经在一定程度上杜绝了此类虚假申报情况的发生。该方法已被商品检验部门采用来鉴别乙烯-辛烯共聚物与聚乙烯。

参考文献:

- [1] WU Huiqin, ZHANG Guiying, HE Jianqiang, et al. [J]. Journal of Instrumental Analysis(吴惠勤,张桂英,何建强,等. [J]. 分析测试学报), 1999, 18(2): 45 - 46.
- [2] MCLAFFERTY F W, STAUFFER D B. the Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. USA: A Wiley - Interscience Publication, 1989.