

气相色谱-质谱联用测定苯乙烯中的阻聚剂对叔丁基邻苯二酚

陈朝方, 李 忠, 郭 建, 罗玉玮

(珠海出入境检验检疫局, 广东 珠海 519015)

摘要 建立了气相色谱-质谱联用(GC/MS)测定苯乙烯中阻聚剂对叔丁基邻苯二酚含量的方法。苯乙烯样品直接进样,通过毛细管柱(HP-1, 30 m×0.32 mm i. d. ×0.25 μm)分离,由电子轰击(EI)源于选择离子监测(SIM)模式下进行检测。结果表明,对叔丁基邻苯二酚含量在 5 mg/kg~50 mg/kg 时线性关系良好($r^2=0.9987$),回收率高;与美国材料测试标准 ASTM D4590 中的分光光度测量法比较具有操作简便、准确度高的特点。

关键词 气相色谱-质谱联用; 苯乙烯; 对叔丁基邻苯二酚; 阻聚剂

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2002)03-0272-02

Determination of *p*-*tert*-Butylcatechol in Styrene Monomer by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

CHEN Chao-fang, LI Zhong, GUO Jian, LUO Yu-wei

(Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China, Zhuhai 519015, China)

Abstract: An efficient method for the determination of *p*-*tert*-butylcatechol (TBC) in styrene monomer by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) has been established. The sample was injected directly, and separated by gas chromatography with capillary column (HP-1, 30 m×0.32 mm i. d. ×0.25 μm), then determined by a mass-spectrometer with electron impact (EI) at selected ion monitoring (SIM) mode. There was a good linear relationship within the range of 5 mg/kg – 50 mg/kg ($r^2=0.9987$). Compared with the colorimetric determination by a spectrophotometer (ASTM D4590), the method was proved to be fast and accurate.

Key words: gas chromatography/mass spectrometry; styrene; *p*-*tert*-butylcatechol; inhibitor

对叔丁基邻苯二酚(TBC)是苯乙烯单体生产过程中常用的阻聚剂。由于苯乙烯单体放置一段时间后会自动聚合,变成粘稠液体并最终形成固体,因此必须加入阻聚剂以减缓聚合速度,方便运输和存储^[1]。但其含量不能太高,否则影响苯乙烯作为化工原料的质量,一般要求 TBC 的含量控制在 10 mg/kg~15 mg/kg^[2]。目前常用的 TBC 含量测定方法是分光光度法^[3],该法使用的仪器和试剂较简单,可是准备周期长,TBC 和显色剂反应生成产物的稳定时间短(约 5 min),且容易受到样品中其他能与显色剂反应的物质的干扰。因此,我们尝试采用直接进样气相色谱-质谱联用(GC/MS)法测定苯乙烯单体中阻聚剂 TBC 的含量,以克服上述缺点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Finnigan Trace MS/CE Trace 2000 气质联用仪,AS 2000 自动进样器,Xcalibur 软件,HP-1 毛细管柱(30 m×0.32 mm i. d. ×0.25 μm),岛津 UV-

2100 分光光度计,涡旋振荡器。

甲苯、TBC、NaOH、甲醇和正辛醇均为分析纯。

1.2 气质联用条件

进样口温度 250 °C,不分流进样 1 μL,不分流时间 2 min,载气为高纯 He,载气流速为恒流 2.5 mL/min,色谱柱为程序升温:80 °C(2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200 °C $\xrightarrow{30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 °C(1 min),连接杆温度 250 °C,电离方式为电子轰击(EI),电离能量 70 eV,离子源温度 200 °C,发射电流 150 μA,检测器电压 260 V,溶剂延时 6 min,EI 源的工作模式为选择离子监测(SIM),根据测出的 TBC 的质谱图(图 1)确定监测离子的 m/z 为 123,151 和 166。

1.3 标准溶液的配制

准确称取 0.434 g TBC,用甲苯溶解并定容至 500 mL,制得 TBC 含量为 1 000 mg/kg 的母液。分别移取不同体积的母液,用甲苯稀释得到含量为 50 mg/kg,40 mg/kg,30 mg/kg,20 mg/kg,10 mg/kg 等一系列标准溶液。母液避光并放入冰箱保存,可延长使用时间。

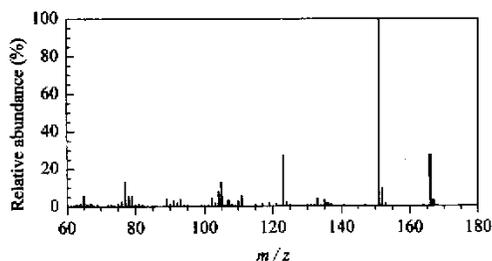


图1 对叔丁基邻苯二酚(TBC)的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of *p*-*tert*-butylcatechol(TBC)

2 结果与讨论

2.1 标准溶液以甲苯为基体对检测结果的影响

一般情况下,为了得到纯苯乙烯,需用100 g/L的NaOH水溶液多次振荡洗涤,以除掉苯乙烯中的TBC^[4],过程繁琐,因此我们使用甲苯配制TBC的标准溶液。

实验中,样品需经HP-1毛细管柱分离,然后由质谱进行检测,因此应该考虑甲苯和苯乙烯两种基体对TBC分离(即保留时间)和质谱检测响应值的影响。表1的数据表明在相同气相色谱条件下,两种基体中的TBC在毛细管柱上的分离和质谱检测效果是一致的。

表1 TBC的保留时间和回收率($n=4$)Table 1 Retention time and recovery of TBC($n=4$)

Matrix	t_R (min)	Added (mg/kg)	Found (mg/kg)	Recovery (%)	RSD (%)
Toluene	9.05	10	9.91 ± 0.45	99.1	4.5
Toluene	9.05	30	31.04 ± 0.96	103.5	3.1
Toluene	9.05	40	39.18 ± 0.98	98.0	2.5
Styrene	9.04	10	9.71 ± 0.52	97.1	5.4
Styrene	9.05	30	30.51 ± 1.22	101.7	4.0
Styrene	9.05	40	41.82 ± 2.20	104.6	2.1

另外,在本实验条件下,测定实际样品时苯乙烯的流出时间为2.8 min~3.0 min,采用6 min的溶剂延时,可避免大部分苯乙烯气体的离子化而直接由真空系统抽掉。对于纯度为99.5%以上的苯乙烯单体来说,分析其中的TBC含量时质谱只需检测约为0.5%的杂质,可以减少对系统的污染。图2是含有TBC的苯乙烯的样品色谱图。

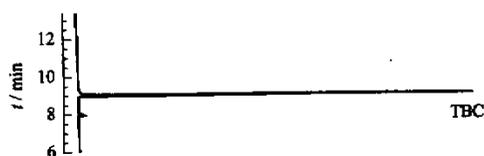


图2 含有TBC的苯乙烯样品的总离子流色谱图

Fig.2 Chromatogram of styrene sample containing *p*-*tert*-butylcatechol(TBC)

Detection on Finnigan Trace MS with electron impact (EI) at selected ion monitoring (SIM) mode.

2.2 工作曲线的考察(线性与检测限)

在“1.2”节所述实验条件下,每一含量的标准溶液进样3次,测量相应的峰面积。色谱峰面积(Y , 响应值)与TBC含量(X , mg/kg)的回归方程为: $Y = 1.958 \times 10^6 X - 3.069 \times 10^6$, $r^2 = 0.9987$ 。TBC含量为5 mg/kg~50 mg/kg时,峰面积与TBC含量呈良好的线性关系。

2.3 回收率及精密度

分别用甲苯和苯乙烯单体作基体,TBC的添加水平为10 mg/kg,30 mg/kg和40 mg/kg,各测定4次,取其平均值,进行回收率测定,结果见表1。

2.4 GC/MS法与分光光度法(ASTM D4590)测定结果的对比

随机选择4个苯乙烯样品,分别采用GC/MS和分光光度法测定其TBC含量,每个样品各测3次,取其平均值进行对比。表2的数据说明两种检测方法得到的结果十分接近。

表2 两种方法测得TBC含量的对比($n=3$)Table 2 Comparison of TBC content determined by two methods($n=3$)

Sample	Content(mg/kg)		Relative deviation (%)
	GC/MS	ASTM D4590	
1	7.70 ± 0.20	8.02 ± 0.27	3.9
2	10.80 ± 0.54	11.43 ± 0.28	5.5
3	23.20 ± 0.89	22.28 ± 0.61	4.1
4	5.76 ± 0.29	6.10 ± 0.34	5.6

3 结论

直接进样GC/MS法测定苯乙烯单体中的TBC,由于先通过毛细管柱进行分离,然后用质谱检测,因此能排除大部分干扰物质的影响。EI源工作在SIM模式,能提供很高的灵敏度和选择性,保证了外标法定量的准确性。与其他方法相比,本方法具有简捷、准确的特点。

参考文献:

- [1] FRANCK H G, STADELHOFER J W. XU Xi-en, YAO Guo-xin, XU Gen-hui, *et al* transl. Industrial Aromatic Chemistry. Beijing: China Petro Chem Press, 1994. 92
弗兰克 斯达德霍夫. 许锡恩,姚国欣,许根慧,等译. 工业芳烃化学. 北京:中国石化出版社,1994. 92
- [2] ASTM D2827-00. Annual Book of ASTM Standards, Vol.06 04. West Conshohocken, USA: ASTM Committee, 2000. 333
- [3] ASTM D4590-95. Annual Book of ASTM Standards, Vol.06 04. West Conshohocken, USA: ASTM Committee, 2000. 405
- [4] ASTM D2120-87. Annual Book of ASTM Standards, Vol.06 03. West Conshohocken, USA: ASTM Committee, 1988. 56