

# 甲基苯基氯硅烷和苯基三氯硅烷混合物的 GC - MS 分析

蒋可志, 蒋剑雄, 来国桥, 邬继荣, 倪 勇, 邱化玉

(杭州师范学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310036)

**摘 要:** 使用 GC - MS 分析热缩合法生产的氯硅烷粗单体时, 发现甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷在 HP-5 毛细管柱上难以得到有效的分离。采用过量甲醇对粗产品氯硅烷进行甲氧基化后, 甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷相应的甲氧基化产物在色谱柱上能得到有效的分离, 可为其色谱分析提供依据。

**关键词:** 甲基苯基二氯硅烷; 苯基三氯硅烷; 气相色谱 - 质谱; 甲氧基化

**中图分类号:** O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2006)03 - 0106 - 03

## Analysis of the Mixture of Methylphenyldichlorosilane and Phenyltrichlorosilane by GC - MS

J IANG Ke-zhi, J IANG Jian-xiong, LA I Guo-qiao, WU Ji-rong, NI Yong, Q U Hua-yu

(Key Lab of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education,  
Hangzhou Teachers College, Hangzhou 310036, China)

**Abstract:** The GC - MS result showed that the methylphenyldichlorosilane ( $\text{MePhSiCl}_2$ ), produced by the hot condensation method, contained phenyltrichlorosilane ( $\text{PhSiCl}_3$ ) impurity. Since their molecular structures are similar and their boiling points are proximate, they could not be separated effectively on the HP-5 capillary column. It was found that by adding excessive methanol to methoxylate the chlorine atom on the crude chlorosilane, the methoxy derivatives formed from  $\text{MePhSiCl}_2$  and  $\text{PhSiCl}_3$  could then be well separated on the same capillary column.

**Key words:** Methylphenyldichlorosilane; Phenyltrichlorosilane; GC - MS; Methoxylation

甲基苯基二氯硅烷 ( $\text{MePhSiCl}_2$ ) 是制备甲基苯基聚硅氧烷 (硅油、硅橡胶及硅树脂) 以及其它有机硅烷的原料<sup>[1]</sup>。采用热缩合法制取的  $\text{MePhSiCl}_2$  含有苯基三氯硅烷 ( $\text{PhSiCl}_3$ ) 等杂质, 严重影响甲基苯基二氯硅烷产品的后续加工<sup>[1-2]</sup>。而  $\text{PhSiCl}_3$  和  $\text{MePhSiCl}_2$  的沸点非常接近, 分子结构也很类似, 故采用通常的气相色谱法很难将它们分离<sup>[1,3,4]</sup>。此外, 氯硅烷化学性质非常活泼, 遇水就能迅速水解聚合, 释放出腐蚀性的 HCl 气体<sup>[1]</sup>, 因此氯硅烷在进行气相色谱分析时易发生聚合影响测试的准确性, 同时也非常容易堵塞或损坏进样针。

本文利用氯硅烷活泼的化学性质, 先将其和甲醇反应生成化学性质相对稳定的苯基甲氧基硅烷, 然后进行 GC - MS 分析, 发现甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷相应的甲氧基化产物在色谱柱上能得到有效的分离, 解决了苯基氯硅烷直接使用气相色谱难以分离的困难。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

Trace 2000 GC/DSQ MS 气质联用仪 (美国热电公司, 配有 NIST V2.0 谱库); 甲基苯基二氯硅烷样品 (由本实验室合成); 无水甲醇、无水硫酸钠 (分析纯, 杭州化学试剂有限公司)。

### 1.2 GC - MS 的分析条件

气化室温度 260 , HP-5 色谱柱 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 恒流流速 (He): 1.0 mL/min, 柱温程序升温: 初温 50 , 停留 1 min, 然后以 15 /min 升至 240 , 停留 10 min, 接口温度 250 ,

收稿日期: 2005 - 06 - 06; 修回日期: 2005 - 08 - 30

基金项目: 国家 "863" 项目资助 (2003AA305650)

作者简介: 蒋可志 (1980 - ), 男, 浙江永嘉人, 助理研究员, 硕士; 来国桥, 联系人, Tel: 0571 - 28868081, E - mail: gqilai@hztc.edu.cn

E 源: 70 eV, 200 , 检测器电压 350 V, 扫描频率 2 次 /s, 质量范围: 35 ~ 650 u. 进样量为 1  $\mu$ L.

### 1.3 苯基氯硅烷甲醇醇解反应

将无水硫酸钠加入无水甲醇 (水分含量小于 0.05%), 以去除试剂中的残留水分。移取 1.0 mL 的除水甲醇于 2.0 mL 的样品瓶中, 再加入 20  $\mu$ L 的甲基苯基二氯硅烷混合物样品, 密封混合均匀, 由于氯硅烷的醇解速度非常快<sup>[1]</sup>, 室温约半小时后, 即可进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯基氯硅烷的直接 GC-MS 分析

图 1 为甲基苯基氯硅烷—合成粗品的气质联用总离子流图。保留时间为 7.02 min 的色谱峰 (其质谱图见图 2) 在 NIST 谱库匹配不到化合物。在图 2 中, 其特征离子存在 A、A+2 和 A+4 的同位素峰, 从其同位素峰的强度比表明分子含多个氯原子<sup>[5]</sup>。其中, 单一同位素峰在  $m/z$  210 的离子含有 3 个 Cl 原子, 而单一同位素峰在  $m/z$  190 和 175 的离子各含 2 个 Cl 原子。再根据本样品的信息可得,  $m/z$  210 离子为苯基三氯硅烷分子离子, 而  $m/z$  190 离子为甲基苯基二氯硅烷分子离子,  $m/z$  175 离子为前二者分别丢失 1 个 Cl·自由基和 CH<sub>3</sub>·自由基而形成的碎片离子。通过 NIST 谱库 (V2.0) 查询甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷的标准谱图, 证实图 2 的谱峰就是甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷混合物的质谱图。

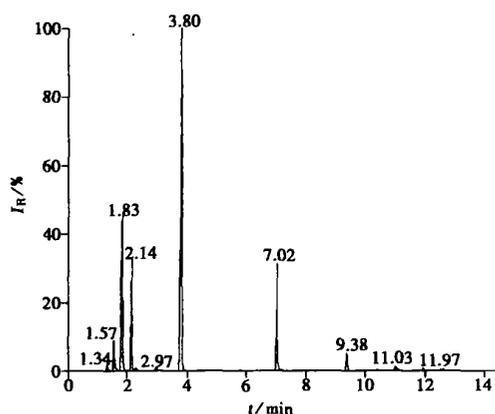


图 1 某苯基氯硅烷单体的气质联用总离子流图  
Fig. 1 Total ion chromatogram of a mixture containing methylphenyldichlorosilane

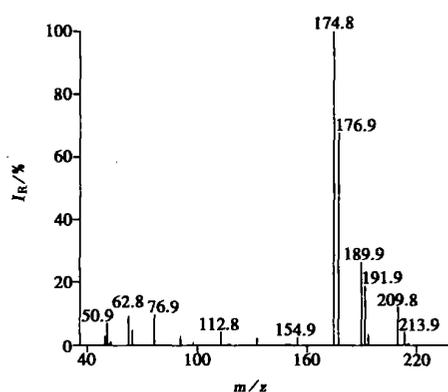


图 2 图 1 中保留时间为 7.02 min 处峰的质谱图  
Fig. 2 Mass spectra of the peak with RT 7.02 min in Fig. 1

上述实验表明甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷在 HP-5 毛细柱上很难得到分离。我们改

变分析条件并试用了其它毛细管柱, 也没有实现这两个化合物的分离。

### 2.2 甲氧基化苯基氯硅烷的 GC-MS 分析

硅上的氯很容易跟羟基反应, 由于使用大量的甲醇 (1 mL) 溶解少许的氯硅烷样品 (20  $\mu$ L), 故所有 Si-Cl 都被甲氧基化。甲氧基化后的 GC-MS 总离子流图 (见图 3) 的主要峰和合成粗产品的主要峰 (图 1) 几乎一一对应。通过 NIST 谱库检索, 将总离子流图中主要谱峰归属及其面积归一含量列于表 1 中。

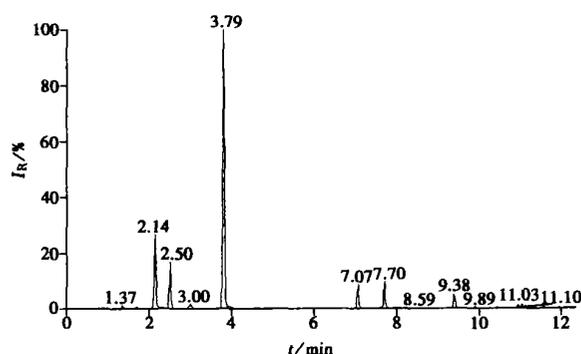


图 3 苯基氯硅烷单体甲醇醇解后的气质联用总离子流图  
Fig. 3 Total ion chromatogram of the mixture in methanol

表 1 苯基氯硅烷单体甲醇醇解后的气质分析结果  
Table 1 GC - MS result of the mixture after methoxylation

| Compound                                    | Retention time | Relative content/% | Match | R. Match |
|---|----------------|--------------------|-------|----------|
|   | $t_R$ /min     |                    |       |          |
| Hydrochloride (氯化氢)                         | 1.37           | 1.13               | 859   | 859      |
| Methyl-dimethoxy-silane (甲基二甲氧基硅烷)          | 1.70           | 0.43               | 832   | 832      |
| Benzene (苯)                                 | 2.14           | 15.35              | 962   | 962      |
| Methyl-trimethoxy-silane (甲基三甲氧基硅烷)         | 2.50           | 9.30               | 892   | 892      |
| Toluene (甲苯)                                | 3.00           | 1.30               | 859   | 859      |
| Chlorobenzene (氯苯)                          | 3.79           | 55.17              | 847   | 847      |
| Methyl-phenyl-dimethoxy-silane (甲基苯基二甲氧基硅烷) | 7.07           | 4.97               | 864   | 870      |
| Phenyl-trimethoxy-silane (苯基三甲氧基硅烷)         | 7.70           | 5.81               | 861   | 861      |
| Biphenyl (联苯)                               | 9.38           | 3.17               | 827   | 827      |
| 4-Chloro-biphenyl (4 氯代联苯)                  | 10.43          | 0.23               | 813   | 832      |
| 3-Chloro-biphenyl (3 氯代联苯)                  | 11.03          | 1.64               | 846   | 821      |
| Dichloro-biphenyl (二氯联苯)                    | 11.95          | 0.22               | 796   | 812      |
| Dichloro-biphenyl (二氯联苯)                    | 12.54          | 0.23               | 801   | 806      |
| Dichloro-biphenyl (二氯联苯)                    | 12.64          | 0.31               | 810   | 798      |

表 1 结果显示, 样品中不存在部分甲氧基化的氯硅烷, 所有的氯硅键都已经被甲氧基化, 对氯硅烷的含量分析非常有利。并且, 甲基苯基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷在谱图中已经得到完全分离, 其保留时间分别是 7.07 和 7.70 min。因此, 甲氧基化法解决了甲基苯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷在普通毛细管色谱柱分离的问题, 为其定量分析提供了依据。

#### 参考文献:

- [1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 94 - 124.
- [2] 陈建强. 苯基氯硅烷的研究及其应用 [J]. 浙江化工, 2003, 34(5): 9 - 10.
- [3] 来国桥, 傅水玉. 毛细管气相色谱法测定苯基氯硅烷 [J]. 有机硅材料, 2002, 16(6): 18 - 21.
- [4] 张荣泉, 李乐庆, 毛玉金, 等. 苯基氯硅烷毛细管色谱分析法 [J]. 有机硅材料及其应用, 1998, 5: 12 - 13.
- [5] 麦克拉弗蒂 FW. 质谱解析 [M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 1980: 15 - 30.

## 仪器信息网最新消息

本网 VIP 会员中心 (<http://www.instrument.com.cn/vip>) 全面改版完成, 本次改版不但以全新的页面与广大网友见面, 而且还新增了服务和功能, 以使 VIP 会员能够对自己在仪器信息网的活动进行集中管理, 新增功能如下:

订单管理。VIP 可以在这里对自己的“购书订单”、“培训帐户”(暂未开通)、“《仪器快讯》浏览”等进行管理; 我的仪器展。VIP 可以收藏自己感兴趣的仪器产品和仪器厂家, 并且可以管理自己给仪器厂商的留言; 资料管理。VIP 可以在这里上传文章资料, 并且对已上传的资料进行管理;

求购信息。VIP 可以在这里发布求购信息, 并且对已发布的求购信息进行管理, 如删除过期的求购信息; 二手仪器。VIP 可以在这里发布二手仪器信息, 并且对已发布的二手仪器信息进行管理, 如删除过期的二手仪器信息; 简历管理。VIP 可以在这里上传简历、修改简历, 查看到最新招聘信息, 并可以收藏自己感兴趣的职位; 站内短信。VIP 可以随时收发站内短信, 就象用 OUTLOOK 管理自己的 Email 一样方便; 我的论坛。VIP 可以定制感兴趣的论坛、查看自己感兴趣的最新 200 帖、查看自己发表过的帖子、管理自己发表的求助帖和悬赏帖、管理自己在论坛上上传的附件。

VIP 会员可在以下位置登录 (或注册): 1) 仪器信息网首页 (<http://www.instrument.com.cn>) 左上角的“VIP 会员服务专区”; 2) 网上仪器展览首页 (<http://www.netshow.com.cn>) 右上角的“VIP 用户区”; 3) VIP 中心首页 (<http://www.instrument.com.cn/vip>)。

大家在使用过程中如果感到有任何不便, 或者还有需要增加的功能, 请与本网 VIP 会员客服中心联系。电话 010 - 51654077 - 23、22、16, 或发 Email 至 [VIP@instrument.com.cn](mailto:VIP@instrument.com.cn)。