

顶空-气相色谱-质谱法测定 改性聚硫橡胶中挥发性成分

王国庆¹, 彩倩杰¹, 刘云¹, 孙晓丽¹, 刘应凡¹, 刘绍文²

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州裕昌实业有限公司, 河南 郑州 450123)

摘要: 采用顶空-气相色谱-质谱法对改性聚硫橡胶样品中的挥发性成分进行分析, 利用正交试验法对样品量、进样量、进样口温度等气相色谱(GC)条件进行了优化, 并进一步对顶空(HS)进样时平衡温度和平衡时间进行优化. 结果表明, 在样品量 0.1 g, 进样量 1.0 mL, 进样口温度 250 °C 的 GC 条件下, 采用平衡温度 90 °C, 平衡时间 20 min 的 HS 条件, 利用质谱谱库匹配检索结合文献资料定性, 确认改性聚硫橡胶中有环硫乙烷、巯基乙醇、二丁醚、邻苯二甲酸二丁酯 4 种挥发性成分. 以乙二醇为内标物, 定量确认了 6 种不同生产工艺条件下改性聚硫橡胶产品中的 4 种主要挥发性成分的相对含量为 0~3.633 1 mg/g, 测定方法相对标准偏差为 2.52%~6.56%, 重复性较好.

关键词: 顶空-气相色谱-质谱法; 改性聚硫橡胶; 挥发性成分

中图分类号: O657; TQ333.94 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2015.02.001

Determination of volatile components of modified polysulfide rubber through headspace-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Guo-qing¹, CAI Qian-jie¹, LIU Yun¹, SUN Xiao-li¹, LIU Ying-fan¹, LIU Shao-wen²

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Yuchang Industrial Co., Ltd. Zhengzhou 450123, China)

Abstract: The volatile components in modified polysulfide rubber were analyzed by headspace-gas chromatography-mass spectrometry. The sample amount, injection volume, inlet temperature of gas chromatography (GC) conditions were optimized using the orthogonal test method, and the equilibrium temperature and equilibrium time of the headspace (HS) sampling were optimized. The results showed that under such GC conditions as sample amount of 0.1 g, injection volume of 1.0 mL, the inlet temperature of 250 °C, using such HS conditions as equilibrium temperature of 90 °C, equilibrium time of 20 min, and combination of NIST MS Library search and literature retrieval, 4 kinds of volatile compounds, which recognized as the thiirane, mercaptoethanol, two butyl ether and dibutyl phthalate were identified. Using ethylene glycol as the internal standard, the 4 kinds of main volatile components relative content of the modified polysulfide rubber products from 6 different production conditions were located in 0~3.633 1 mg/g with the relative

收稿日期: 2014-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21075113, 21171150)

作者简介: 王国庆(1965—), 男, 河南省汤阴县人, 郑州轻工业学院教授, 博士, 主要研究方向为光谱色谱分析与化学计量学.

standard error (RSD) was 2.52% ~ 6.56%. This method had good repeatability.

Key words: headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); modified polysulfide rubber; volatile component

0 引言

改性聚硫橡胶是一种新型的多硫聚合物,由聚醚、二异氰酸酯和巯基醇化合物反应生成^[1-2],具有耐老化、耐水、耐油、耐低温及耐紫外光照射等优异性能^[3].但现有工艺条件生产出来的改性聚硫橡胶产品有较大的气味,对环境和人类健康产生不良影响,因此研究其中挥发性成分(气味来源),建立改性聚硫橡胶生产质控分析标准,改进生产工艺条件,有助于降低该产品的有害气味.

目前,对挥发性成分的测定常采用顶空-气相色谱-质谱法(HS-GC-MS)和顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱法(HS-SPME-GC-MS)^[4],但SPME的前处理较为复杂,仅适用于微量成分的分析,且对其核心装置萃取纤维涂层的要求较高,价格昂贵^[5-6].本文拟采用直接顶空进样技术对改性聚硫橡胶样品进行处理,通过优化气相色谱条件及顶空进样条件^[7-9],以乙二醇为内标物,采用HS-GC-MS对样品中主要挥发性成分进行定量分析^[10],从而达到前处理简单、人为误差小的目的.该法能较为准确方便地检测不同工艺条件下改性聚硫橡胶样品中的挥发性成分,进而为调整改进其生产工艺条件、降低有害气味提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:乙二醇(分析纯),天津市瑞金特化学品有限公司产;改性聚硫橡胶样品,添加剂样品,郑州裕昌实业有限公司产.

仪器:ISQ四级杆GC-MS联用仪配置Triplus自动进样器,美国ThermoFisher公司产;HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国Agilent J&W提供.

1.2 GC条件优化

称取0.5 g改性聚硫橡胶样品,在进样口温度为250 °C,进样量为1.0 mL的顶空条件下进行顶空萃取,待其达到平衡后直接进样进行GC-MS分析.以检测到的总物质数和峰面积,以及4种主要挥发性

成分的峰面积数为考察指标,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验对样品量、进样量、进样口温度等条件进行优化.正交试验如表1所示.

表1 正交试验表

实验序号	样品量/g	进样量/mL	进样口温度/°C
1	0.1	0.1	100
2	0.1	0.5	200
3	0.1	1.0	250
4	0.5	0.1	200
5	0.5	0.5	250
6	0.5	1.0	150
7	1.0	0.1	250
8	1.0	0.5	150
9	1.0	1.0	200

1.3 HS-GC-MS测试条件

HS:称取0.1 g改性聚硫橡胶样品于10 mL顶空瓶中,立刻用硅橡胶隔垫密封压紧,铝盖封口,当温度达90 °C时,进样器自动将装有样品的顶空瓶放在加热器中加热,预热20 min,然后取顶空气体1.0 mL,自动进行GC-MS分析.

GC:采用弹性石英毛细管柱,经反复试验确认升温程序为初始温度40 °C,保持5 min,以10 °C/min的速率升温至150 °C,再以20 °C/min的速率升温至280 °C,保持5 min;进样口温度250 °C,载气He,流量2.0 mL/min,分流比50:1.

MS:离子源为电子轰击离子源,离子化电压70 eV,离子传输管温度280 °C,离子源温度250 °C,质谱扫描范围33~500 amu.

2 结果与讨论

2.1 HS-GC-MS测试条件优化

2.1.1 GC条件优化 结合表1,通过NIST 2011质谱图库检索和文献资料,从改性聚硫橡胶产品中定性确认了4种主要挥发性成分,分别为环硫乙烷、巯基乙醇、二丁醚、邻苯二甲酸二丁酯,不同试验条件下4种挥发性成分的相对峰面积变化结果如图1所示.

由图1可以看出,在第3组及第9组条件下4种挥发性成分的相对峰面积变化较大,但在第9组试验时称取样品量较大,有可能达到过饱和,影

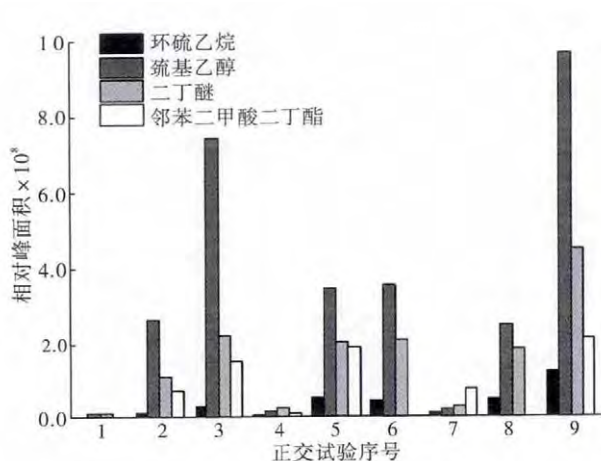


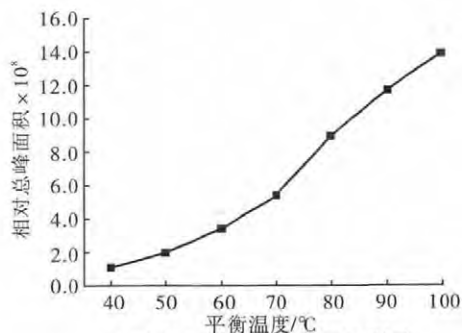
图1 正交试验中4种挥发性成分的相对峰面积变化图

响其他因素的考察.因此,选择第3组试验条件,即样品量 0.1 g,进样量 1.0 mL,进样口温度 250 °C 作为实际分析时的 GC 条件.

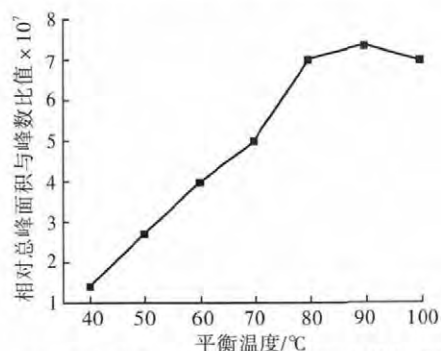
2.1.2 HS 条件优化 1) 平衡温度的选择.在固定预热时间为 30 min 的条件下,将平衡温度设定在 40 ~ 100 °C 之间,取 40 °C,50 °C,60 °C,70 °C,80 °C,90 °C,100 °C 共 7 个水平. HS 条件优化依据 GC-MS 总离子流图(TIC)经面积归一化法计算得到的相对总峰面积与峰数的比值,同时选取 4 个相对峰面积最大的化合物为标准.相对总峰面积及其与峰数比值随平衡温度的变化如图 2 所示,4 种挥发性成分的相对峰面积随平衡温度的变化趋势如图 3 所示.

图 2a) 中的相对总峰面积是由一些相对强度较大的主要峰决定的,可以反映出在不同平衡条件下主要物质的变化情况;图 2b) 中的相对总峰面积与峰数的比值主要反映平衡条件对所检测物质出峰数的影响,使优化过程能考虑到那些含量较少的成分.由此可以看出,当平衡温度在 40 ~ 90 °C 之间时,随着温度的升高,两者升高趋势显著;当平衡温度高于 90 °C 时,相对总峰面积与峰数比值随平衡温度的升高开始呈下降趋势,而相对总峰面积随平衡温度的升高还进一步上升,这说明在 90 °C 时,改性聚硫橡胶中挥发性成分已基本挥发完全,此时已具有较高的萃取效率,即温度继续升高对萃取效率不会再有显著的影响.

由图 3 可以看出,随着平衡温度的升高,4 种挥发性成分的含量基本呈逐渐增加的趋势,当平衡温度高于 90 °C 时,巯基乙醇的含量变化较小,而环硫乙烷和二丁醚含量开始呈下降趋势.考虑到温度过



a) 对相对总峰值面积的影响



b) 对相对总峰值面积与峰数比值的影响

图2 平衡温度对相对总峰面积和相对总峰面积与峰数比值的影响

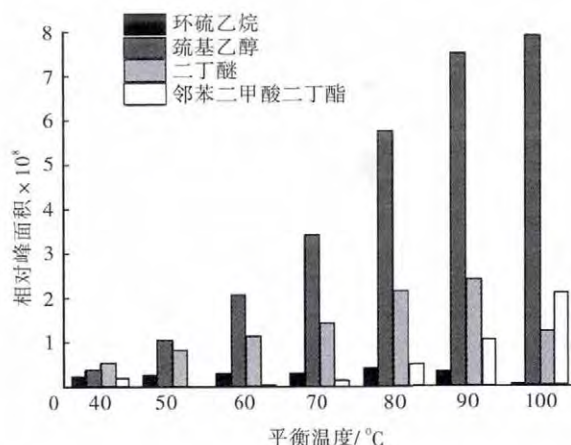


图3 平衡温度对4种挥发性成分相对峰面积的影响

高时会增加副反应,从而影响分析结果的可靠性,因此选择 90 °C 为 HS 的平衡温度.

2) 平衡时间的选择.对改性聚硫橡胶样品在顶空瓶中达到平衡所需时间进行考察.平衡温度为 90 °C 时,不同平衡时间(5 min,10 min,15 min,20 min 和 30 min)对 4 种挥发性成分平衡的影响如图 4 所示.由图 4 可以看出,随着平衡时间的延长,各成分的相对总峰面积逐渐增大,当平衡时间大于 20 min 时,各成分的相对总峰面积趋于稳定,分配基本达到平衡,且加热时间较长会使一些不稳定的挥

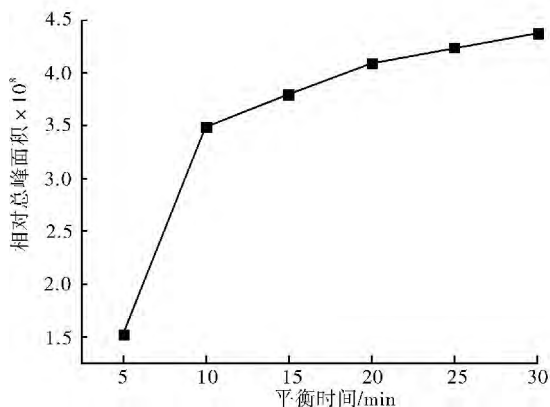


图4 平衡时间对4种挥发性成分对相对总峰面积的影响

挥发性成分发生氧化、分解等副反应,故选择平衡时间为20 min.

2.1.3 方法的精密度分析 在上述方法下,取同一加标的改性聚硫橡胶样品,选取相对含量最大的4个化合物为指标,对试验方法的精密度进行考察,3次平行测定4个化合物相对峰面积的相对标准偏差分别为:环硫乙烷4.67%,巯基乙醇6.56%,二丁醚2.52%,邻苯二甲酸二丁酯3.12%.4个化合物相对峰面积的最大相对标准偏差小于10%,说明该分析方法具有较好的重复性.

2.2 实际样品定量分析

按上述条件分别对6个不同工艺条件生产的改性聚硫橡胶样品分析2次,图5为最优条件下改性聚硫橡胶成分的典型GC-MS总离子流图.

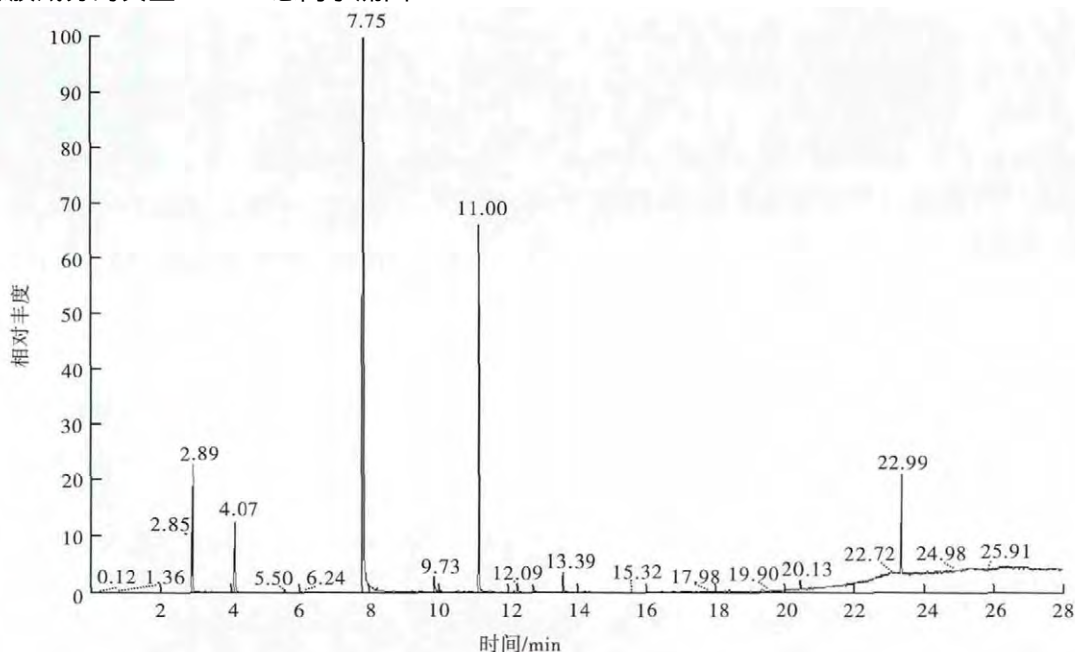


图5 改性聚硫橡胶成分的典型GC-MS总离子流图

以乙二醇为内标物,对6种不同工艺条件下的改性聚硫橡胶样品中4种主要的挥发性成分进行定量分析,其结果见表2.

表2 6种不同工艺条件下改性聚硫橡胶样品中4种挥发性成分的相对含量 mg · g⁻¹

样品编号	环硫乙烷	巯基乙醇	二丁醚	邻苯二甲酸二丁酯
1	1.001 7	1.300 5	0.000 0	0.030 6
2	2.397 6	2.278 6	3.633 1	0.280 1
3	1.472 6	1.315 4	3.043 8	0.307 9
4	0.760 6	0.531 4	0.039 9	0.285 1
5	0.258 2	1.051 6	1.186 3	0.223 0
6	0.179 8	0.602 6	0.311 8	0.336 7

由表2可知,不同生产工艺条件下4种主要挥发性成分含量不同,结合图5可得:工艺1条件下二丁醚和邻苯二甲酸二丁酯的含量处于较低水平;工艺2条件下产生较多的环硫乙烷、巯基乙醇和二丁醚,这些挥发性成分均具有特殊的气味;工艺3条件下产生的二丁醚含量较高,环硫乙烷及巯基乙醇的含量处于中等水平;工艺4条件下,挥发性成分含量总体上处于较低水平;工艺5条件下产生较少的环硫乙烷,而巯基乙醇、二丁醚、邻苯二甲酸二丁酯含量处于中等水平;工艺6条件下环硫乙烷和巯基乙醇的含量均处于较低水平.

上述试验结果说明,不同工艺条件下生产的改性聚硫橡胶样品中的挥发性成分含量不同,通过分析各样品中挥发性成分的含量,适当调节生产工艺

条件,如控制反应温度、催化时间、反应时间和各组分的比例,从而优化生产工艺条件,可以得到不同性能、适合不同使用领域的改性聚硫橡胶产品。

3 结论

本文采用 HS-GC-MS 法分析改性聚硫橡胶样品中的挥发性成分,利用正交试验法对样品量、进样量、进样口温度等 GC 条件进行优化,并进一步对 HS 进样时平衡温度和平衡时间进行优化,得到最优 GC 条件为:样品量 0.1 g,进样量 1.0 mL,进样口温度 250 °C;适宜 HS 条件为:平衡温度 90 °C,平衡时间 20 min. 利用质谱谱库匹配检索结合文献资料定性,确认改性聚硫橡胶中有环硫乙烷、巯基乙醇、二丁醚、邻苯二甲酸二丁酯 4 种挥发性成分. 以乙二醇为内标物,定量确认了 6 种不同生产工艺条件下改性聚硫橡胶产品中的 4 种主要挥发性成分的相对含量为 0 ~ 3.633 1 mg/g,该测定方法相对标准偏差为 2.52% ~ 6.56%. 该法重复性较好,能够快速有效地分析改性聚硫橡胶中的挥发性成分,无需溶剂提取,整个过程高度自动化. 不同生产工艺条件下 4 种主要挥发性成分的相对含量不同,据此能够开展基于挥发性成分残留的改性聚硫橡胶样品的生产过程及工艺条件的优化,从而降低改性聚硫橡胶中的有害气味。

参考文献:

[1] 张宪武,赫萍,石阳秋. 改性聚硫橡胶合成研究[J].

弹性体,1999,9(1):19.

- [2] 王绍民,朱佳虹. 国内外液态聚硫橡胶生产现状及应用进展[J]. 化工新型材料,2000,28(8):10.
- [3] Usmani A M. Chemistry and technology of polysulfide sealants[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1982,19(2):165.
- [4] 周珊,赵立文,马腾蛟,等. 固相微萃取(SPME)技术基本理论及应用进展[J]. 现代科学仪器,2006(2):86.
- [5] 孙雨安,孙敏青,王国庆,等. 基于顶空固相微萃取 GC-MS 分析不同蜂蜜的挥发性成分[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2013,41(5):75.
- [6] Wei J F, Yin Z H, Kang W Y. Volatiles from flowers of *Photinia serrulata* by HS-SPME-GC-MS[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2013,49(2):354.
- [7] 王昊阳,郭寅龙,张正行,等. 自动化静态顶空-气相色谱-质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J]. 分析测试学报,2004,23(1):9.
- [8] 王茜茜,易起达,袁建,等. 顶空-气质联用分析一级菜籽油储藏期间挥发性成分变化[J]. 食品科技,2013(1):187.
- [9] Nie S P, Huang J G, Zhang Y N, et al. Analysis of furan in heat-processed foods in China by automated headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS)[J]. Food Control, 2013,30(1):62.
- [10] 陈宝生. 内标法定量分析水中半挥发性有机物[J]. 质谱学报,1993,14(2):54.