

毛细管气相色谱法测定三聚氰酸三烯丙酯中丙烯醇的含量

蒋 琴

(南京大学 现代分析中心, 江苏 南京 210093)

摘 要: 建立了毛细管气相色谱测定三聚氰酸三烯丙酯中丙烯醇含量的方法. 采用 $25\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ FFAP 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器, 内标标准曲线法 (正丁醇作内标物) 定量. 方法简便、快速、准确, 测定的相对标准偏差为 $0.6\% \sim 1.97\%$, 平均回收率为 $97.1\% \sim 100.7\%$.

关键词: 毛细管气相色谱; 三聚氰酸三烯丙酯; 丙烯醇

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2009)01-0051-04

三聚氰酸三烯丙酯又名氰尿酸三烯丙酯、2,4,6-三(烯丙氧基)均三嗪^[1], 简称 TAC. TAC 是三官能团三嗪类单体, 可用于聚合物的改性和用作交联剂, 也是重要的有机合成中间体. 常用作橡胶和塑料的助交联剂和辐射交联助剂, 能显著提高塑料制品的强度、刚性和耐热性, 是制备高性能不饱和聚酯、丙烯酸系列树脂制品的新型交联剂. TAC 的合成方法之一是由三聚氰氯与丙烯醇在碱性条件下反应制得^[2-3], 产品中往往含有少量的丙烯醇原料. 残留的丙烯醇会影响后续产品的质量, 所以必须对其含量进行严格限制. 对于出口的 TAC 产品, 国外客户对产品质量要求较高, 主含量要求达到 99.0% 以上, 丙烯醇残留量不得超过 0.0050%. 因此, 丙烯醇的限量是 TAC 产品质量控制的关键指标之一. 目前, 有国外文献报道用 GC/MS 分析生产 TAC 原料的纯度^[4], 用二维 GC/MS 测定橡胶中的 TAC^[5], 而国内的相关研究较少, 有关 TAC 中丙烯醇的分析方法尚未见详细报道. 本文结合生产实际需要, 建立了一种操作简便、定量准确的毛细管气相色谱测定 TAC 中丙烯醇含量的方法, 这对生产过程控制丙烯醇杂质的含量, 保证 TAC 产品质量的稳定性具有重要意义.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 6890 气相色谱仪配氢火焰离子化检测器 (FID), 7683 自动进样器, HP 化学工作站 (美国安捷伦科技有限公司); FFAP 弹性石英毛细管柱 ($25\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 美国 Supelco 公司).

试剂: 丙烯醇对照品 (纯度大于 99.5%), TAC 样品 (以上由南京永宏化工有限公司提供); 乙酸乙酯为 HPLC 级, 正丁醇为色谱纯.

1.2 气相色谱条件

色谱柱: FFAP 毛细管柱, 载气 N_2 , 检测器 FID, 汽化室温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$; 柱温: 程序升温, 初始温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 4 min 以 $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 16 min 载气流速 (柱流速): $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 氢气流速: $35\text{ mL}/\text{min}$ 空气流速: $350\text{ mL}/\text{min}$ 分流比: 20:1, 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$

2 结果与讨论

2.1 色谱分离条件的选择^[6]

2.1.1 色谱柱的选择

分别采用乙醇、丙酮、氯仿和乙酸乙酯为溶剂,

配制丙烯醇对照品溶液,考察丙烯醇在 HP-5 和 FFAP 两种不同极性毛细管柱上的分离状况。发现在 HP-5 色谱柱上,丙烯醇与溶剂及溶剂杂质的分离效果不理想。丙烯醇在氯仿、乙酸乙酯色谱峰前出峰,有溶剂杂质干扰;在乙醇、丙酮色谱峰之后出峰,又相距太近。由于丙烯醇的沸点较低,极性较强,与弱极性固定相之间的作用力较弱,所以在 HP-5 色谱柱上的保留时间较短,不易与溶剂及其杂质分离。而在极性强的 FFAP 色谱柱上,丙烯醇色谱峰均位于溶剂峰之后,且与溶剂及其杂质有良好的分离度。又因为乙酸乙酯色谱峰峰形好,毒性小,故选乙酸乙酯为样品分析的溶剂。应尽可能选择纯度高的溶剂,以减少溶剂杂质对丙烯醇测定的干扰。

2.1.2 载气流速(柱流速)的选择

采用不同的载气流速: 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 和 1.4

mL/min, 分析丙烯醇对照品,考察载气流速的变化对柱效的影响。实验表明,最佳载气流速 1.0 mL/min

2.1.3 柱温的选择

在最佳载气流速下,分别设置柱温为: 60, 70, 80, 90, 95 和 100 °C, 分析丙烯醇对照品,考察柱温变化对柱效及分离度的影响。在满足分离度的情况下,适当提高柱温,可使丙烯醇色谱峰柱效高,峰形好,出峰快,故选择初始柱温为 95 °C。又因为 TAC 的沸点高,FFAP 毛细管柱的最高使用温度相对较低,柱温采用程序升温方式,载气流速(柱流速)采用恒流模式,分析 TAC 样品约需 30 min,时间较长。有条件的仪器可采用程序升温方式,使 TAC 色谱峰及随后的主要杂质峰能尽快流出色谱柱,以缩短分析时间。丙烯醇对照品的色谱图见图 1, TAC 样品的色谱图见图 2。

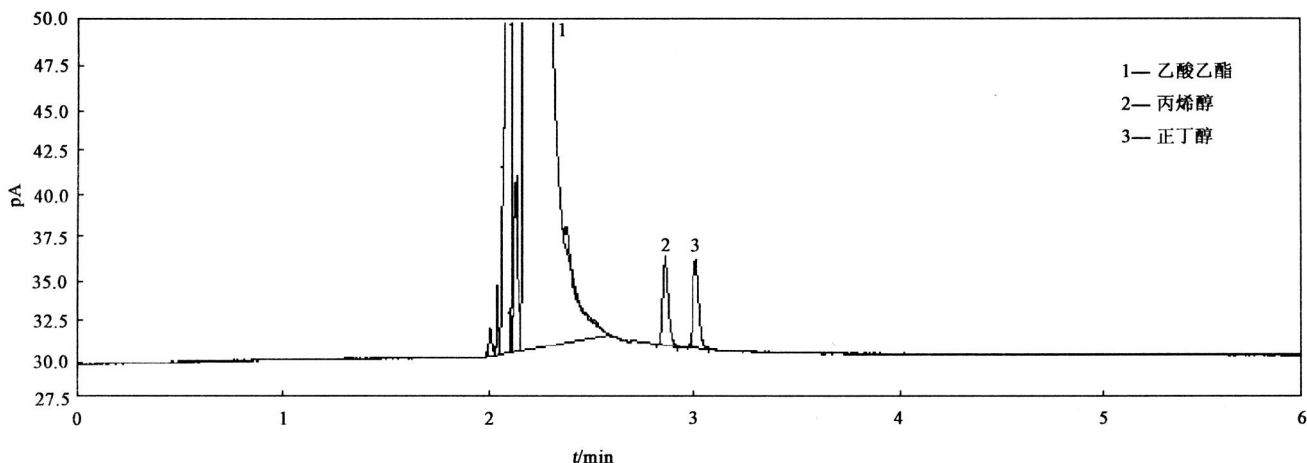


图 1 丙烯醇标样色谱图

Fig.1 Chromatogram of allyl alcohol standard solution

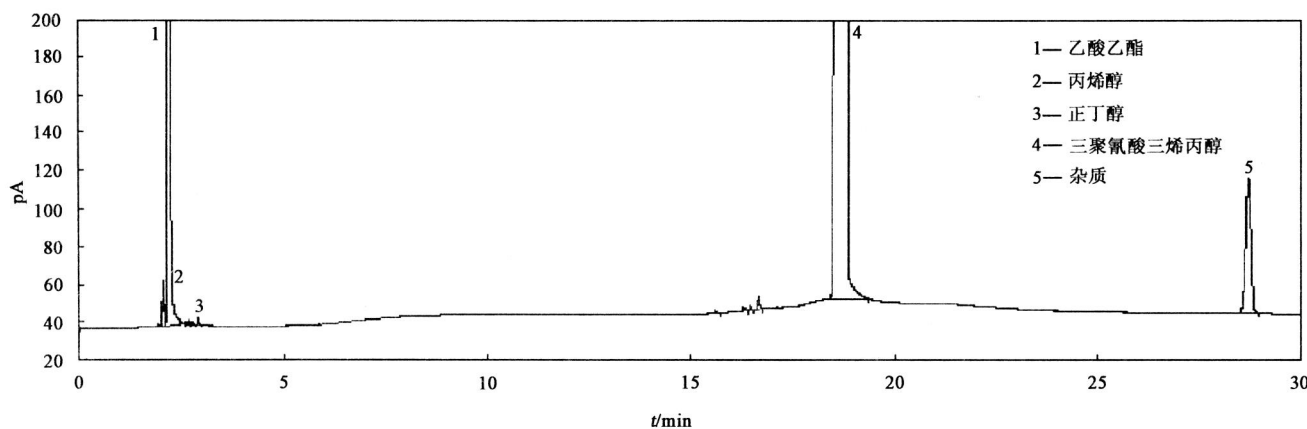


图 2 TAC 样品色谱图

Fig.2 Chromatogram of TAC sample

2 1 4 内标物的选择

因为丙烯醇分子结构中具有羟基官能团, 故选醇类为内标物, 在 1 2 色谱条件下, 考察了正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇作内标物的状况, 实验表明正丁醇作内标物最合适, 它与丙烯醇色谱峰靠近, 又能完全分离, 无干扰峰.

2 2 标准曲线及检出限

丙烯醇标准储备液的配制: 准确称量丙烯醇对照品 0 1 g 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释并定容至刻度, 摇匀备用.

正丁醇内标物溶液的配制: 准确称量正丁醇标样 0 125 g 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释并定容至刻度, 振荡均匀. 精确移取 2 0 mL 置于另一 50 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容, 得正丁醇浓度为 100 μg/mL 的内标液.

系列标准溶液的配制: 将上述丙烯醇标准储备液逐级稀释至所需浓度, 精密量取适量稀释液于 10 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 内标液, 用乙酸乙酯定容, 配成丙烯醇的质量浓度分别为 2 5、5 0、10 0、15 0、20 0 和 30 0 μg/mL 的系列标准溶液, 充分摇匀后, 进样分析.

每个标准溶液测定 3 次, 取平均值计算. 以丙烯醇与正丁醇内标物峰面积之比为纵坐标对应丙烯醇与内标物质量浓度之比为横坐标, 绘制标准曲线, 见图 3 得线性回归方程为 $Y = 0.995775X + 0.000295395$ 相关系数 r 为 0 999 8. 可见, 丙烯醇

浓度在 2 5~ 30 0 μg/mL 范围内呈现出良好的线性关系. 取连续稀释的标准溶液进样测定, 在信噪比 $S/N \geq 3$ 时, 测得丙烯醇检出限为 0 31 μg/mL.

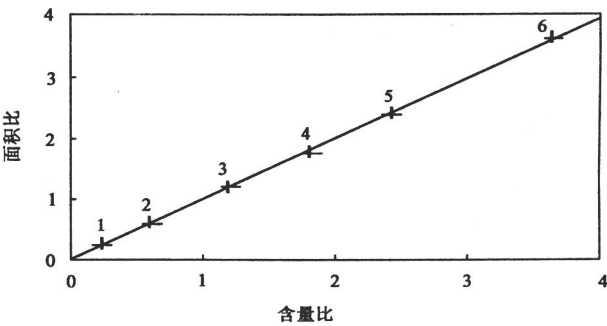


图 3 校准曲线
Fig 3 Calibration curve

2 3 精密度

连续测定丙烯醇浓度为 10 μg/mL 的标准溶液 8 次, 得丙烯醇与正丁醇内标物峰面积之比为: 1. 21、1. 20、1. 19、1. 21、1. 20、1. 19、1. 20 和 1. 21, 相对标准偏差 (RSD) 为 0 70%.

2 4 回收率测定

准确称量已知丙烯醇浓度的 TAC 产品 5 份分别置于 10 mL 容量瓶中, 再加入 1 mL 内标液及适量低、中、高浓度的丙烯醇标准储备液的稀释液, 用乙酸乙酯定容至刻度. 做 6 次平行分析, 比较不同加标浓度下的回收率, 结果见表 1.

表 1 丙烯醇回收率
Table 1 Results of recovery

样品含量 / (μg/mL)	加入量 / (μg/mL)	测得含量 (n = 6) / (μg/mL)	平均回收率 / %	RSD (n = 6) / %
6 86	5 88	12 78 12 66 12 75 12 68 12 70 12 58	99 2	1 22
6 26	11 8	18 19 17 89 17 85 17 87 17 76 17 95	98 8	1 25
6 22	2 36	8 51 8 47 8 50 8 59 8 47 8 53	97 1	1 97
3 94	11 9	15 79 15 97 15 98 15 96 15 93 15 87	100 7	0 61
3 84	29 7	33 24 33 22 32 95 32 96 32 80 32 12	97 8	1 42

2 5 样品测定

称取不同批号的样品 2 g 分别置于 10 mL 容量瓶中 (若样品为结晶体, 先用热水浴溶化后再取样), 加入 1 mL 内标液, 用乙酸乙酯定容, 按 1 2 色谱条件进样测定, 分析完成后, HP 工作站自动给出分析结果. TAC 样品中丙烯醇含量的测定结果见表 2.

此外, 用该分析条件测定, 可同时得到 TAC 产品的纯度. 采用气相色谱面积百分比法扣除乙酸乙酯及内标物峰面积后计算 TAC 的含量, 也可用 OV-225 毛细管柱分析 TAC 含量, 有一主要杂质峰位于 TAC 色谱峰之后 (见图 2). 而在 HP-5 弱极性毛细管柱上, 未分离出该杂质峰, 测定的 TAC 含量明显偏高.

表 2 TAC 产品中丙烯醇含量的测定结果
Table 2 Results of sample detem ination

样品编号	丙烯醇含量 (n= 2) /%	样品编号	丙烯醇含量 (n= 2) /%	样品编号	丙烯醇含量 (n= 2) /%
1	0.001 0	3	0.002 0	5	0.003 6
2	0.002 9	4	0.001 3	6	0.001 1

3 结论

本文建立了毛细管气相色谱测定 TAC 中丙烯醇含量的方法. 用该方法笔者近年分析了大量的 TAC 产品, 实际应用效果良好, 丙烯醇的残留量均可控制在 0.005 0% 以下, 符合国外客户对该产品的质量要求, 保证了产品质量的稳定性. 本方法操作简单, 结果准确可靠, 可用作工厂企业对该产品的质量

参考文献:

[1] 张育川. 氰尿酸三烯丙酯 [J]. 精细与专用化学品, 2001, (12): 21.

[2] 张亨. 三聚氰酸三烯丙酯的合成 [J]. 塑料助剂, 2003 (4): 16- 18.

[3] 潘慈珍. 丙烯醇的开发与应用 [J]. 氯碱工业, 1997, (1): 36- 39.

[4] Mark Kasznia k, John Vordebnueggen Runaway chemical reaction exposes community to highly toxic chemicals[J]. Journal of Hazardous M aterials, 2008, 159(1): 2- 12.

[5] M artin Forrest, Steve Holding, Donna Howells. The use of two- dimensional GC- MS for the identification and quantification of low molecular weight compounds from high performance elastomers [J]. Polymer Testing 2006, 25(1): 63- 74.

[6] 许国旺. 现代实用气相色谱法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 139- 150.

Analysis of Allyl Alcohol in Triallyl Cyanurate by Capillary Column Gas Chromatography

JIANG Q in

(Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract A capillary column gas chromatographic method for the determination of allyl alcohol in triallyl cyanurate is described. The analysis was performed on an FFAP capillary column with GC- FID, using an internal standard method with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ as the internal standard. The average recoveries ranged from 97.1% ~ 100.7% with a relative standard deviations between 0.6% ~ 1.97%. The method is simple, rapid and accurate with high reproducibility.

Key words capillary gas chromatography; triallyl cyanurate; allyl alcohol

Classifying number: O657.33