

裂解气相色谱/质谱联用仪分析RT培司的杂质

董彩玉,苍飞飞,吕佳萍

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:采用裂解气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)仪分析RT培司(对氨基二苯胺)所含的杂质。结果表明:将RT培司和疑似杂质的导热油样品直接进样,通过GC谱峰的保留时间和MS谱的特征离子推断RT培司样品中的杂质为导热油。RT培司生产过程应避免此类物质的污染,以提高产品纯度。

关键词:裂解气相色谱/质谱联用;RT培司;对氨基二苯胺;导热油;纯度

中图分类号:TQ246.3;O675.6/7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)05-43-04

RT培司,化学名为对氨基二苯胺,又名4-氨基二苯胺或N-苯基对苯二胺,分子式为 $C_{12}H_{12}N_2$ ^[1],主要用于生产橡胶防老剂4020,4010NA,4010和688等。目前发达国家轮胎工业中防老剂4010NA和4020用量占防老剂总用量的70%以上,可以说对苯二胺类防老剂的生产领域就是RT培司的市场^[2-3]。此外,RT培司在染料、纺织和印刷等领域均有广泛应用^[4-6]。

我国橡胶助剂质量参差不齐,业界越来越重视橡胶助剂及其原材料的检测^[7-13]。RT培司的纯度对对苯二胺类防老剂的质量影响很大,HG/T 4231—2011《4-氨基二苯胺》规定RT培司产品的纯度不小于0.985。虽然有时RT培司纯度达到甚至高于标准要求,但却不能满足高品质对苯二胺类防老剂的生产需要。全球防老剂4010NA和4020的生产企业都将提高产品质量的重点放在提高RT培司的纯度上。

本工作通过裂解气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)仪分析RT培司的杂质,解决RT培司有效成分质量分数较大时用气相色谱(GC)方法等常规技术难以分析其杂质的问题,并确认RT培司中杂质来源,以利于提高RT培司的纯度。

1 实验

1.1 试样与试剂

RT培司(有效成分质量分数不小于0.990)

作者简介:董彩玉(1982—),女,河北唐山人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶和原材料理化性能测试和成分分析工作。

和导热油,由RT培司生产企业提供;二氯甲烷,色谱纯,市售品。

1.2 主要仪器

双击式PY-2020iD型热裂解仪,日本Frontier公司产品;Agilent 7890A/5975C型GC/MS联用仪,美国安捷伦科技有限公司产品。

1.3 进样方式

1.3.1 RT培司试样溶解进样

取一定量RT培司试样置于试管中,倒入适量溶剂超声溶解。吸取一定量溶液,注射进已去活不锈钢小试样杯中,挥发完溶剂,小心插入挂钩并将其调整成竖直状,悬挂于裂解器中。

1.3.2 RT培司试样直接进样

用试样杯挂钩底部蘸取少量RT培司试样,将挂钩放入已去活不锈钢小试样杯中,小心插入并将挂钩调整成竖直状,悬挂于裂解器中。

1.3.3 导热油试样直接进样

用试样杯挂钩底部蘸取少量导热油试样,将挂钩放入已去活不锈钢小试样杯中,小心插入并将挂钩调整成竖直状,悬挂于裂解器中。

1.4 仪器操作条件

1.4.1 热裂解仪

裂解温度为300℃,与GC单元的接口温度为280℃,惰性气氛为高纯氦气。

1.4.2 GC/MS联用仪

1.4.2.1 GC单元

色谱柱为Frontier UA5-30M-0.25F型超合金毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为

高纯氮气,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,气化温度为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,GC与MS单元接口温度为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,柱箱升温程序从 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 15 min 。

1.4.2.2 MS单元

电子轰击(EI)离子源,电子能量为 70 eV ,离子源温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$,四极杆温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$;离子扫描采用全扫描方式,扫描范围为 $35 \sim 400 \text{ amu}$ 。

1.5 谱图采集

试样经热裂解仪进入GC单元分离,再经MS单元检测,得到总离子流色谱(TIC)和MS谱。每个试样至少重复测定2次。

2 结果与讨论

RT培司试样的有效成分质量分数不小于 0.990 ,用常规GC方法难以确认杂质。如果先检测疑似杂质的导热油试样,很可能污染Py-GC/MS系统,因此拟先检测RT培司试样,再检测导热油试样。

2.1 RT培司试样溶解进样

二氯甲烷极性较弱,而RT培司的极性较强,二氯甲烷可以溶解较少的RT培司。RT培司试样溶解进样的TIC谱如图1所示。从图1仅可以清楚地看出RT培司有效成分的谱峰,而杂质谱峰不明显,推测是因为RT培司和杂质在二氯甲烷中的溶解性不同而导致二者比例失真所致。

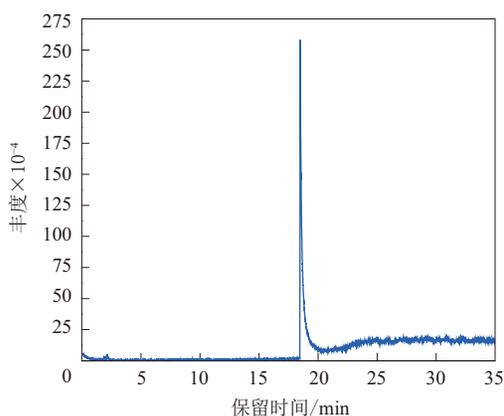


图1 RT培司试样溶解进样的TIC谱

2.2 RT培司试样直接进样

鉴于上述问题,采用RT培司试样直接进样。RT培司试样直接进样的TIC谱如图2所示,从图2可以看出,在保留时间 $20 \sim 25 \text{ min}$ 处有清晰的杂质谱峰。

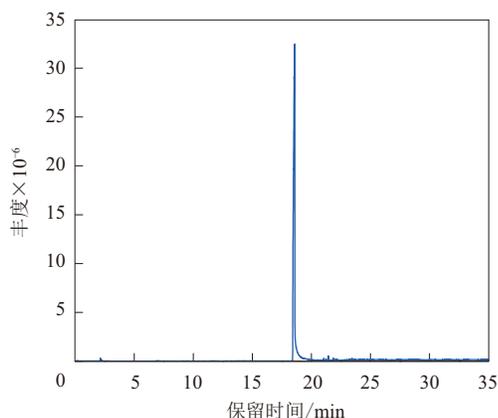
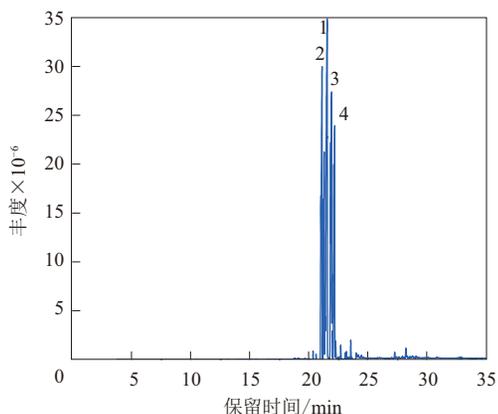


图2 RT培司试样直接进样的TIC谱

2.3 导热油试样直接进样

企业怀疑RT培司试样纯度降低是生产中导热油泄漏所致,但一直没有可靠证据。导热油试样直接进样的TIC谱如图3所示。从图3可以看出,在保留时间 $20 \sim 25 \text{ min}$ 处有一簇谱峰(4种主要组分),该保留时间与图2中杂质谱峰的保留时间一致。



1~4分别为主要组分1~4谱峰。

图3 导热油试样直接进样的TIC谱

导热油试样4种主要组分的MS谱如图4所示。从图4(a)~(d)可以看出,导热油试样4种主要组分主要的特征离子质核比为 $167, 179, 181$ 和 272 ,各组分比较相似,根据质核比和专业分析,可以推断为导热油组分为含有苯环的化合物。

2.4 RT培司杂质与导热油TIC对比

将导热油特征离子与RT培司特征离子的TIC谱进行对比,如图5所示。从图5可以看出,图5(a)和(b)在保留时间 $20 \sim 25 \text{ min}$ 时各谱峰的保留时间和丰度基本一致,可以确认RT培司样品的杂质为导热油。

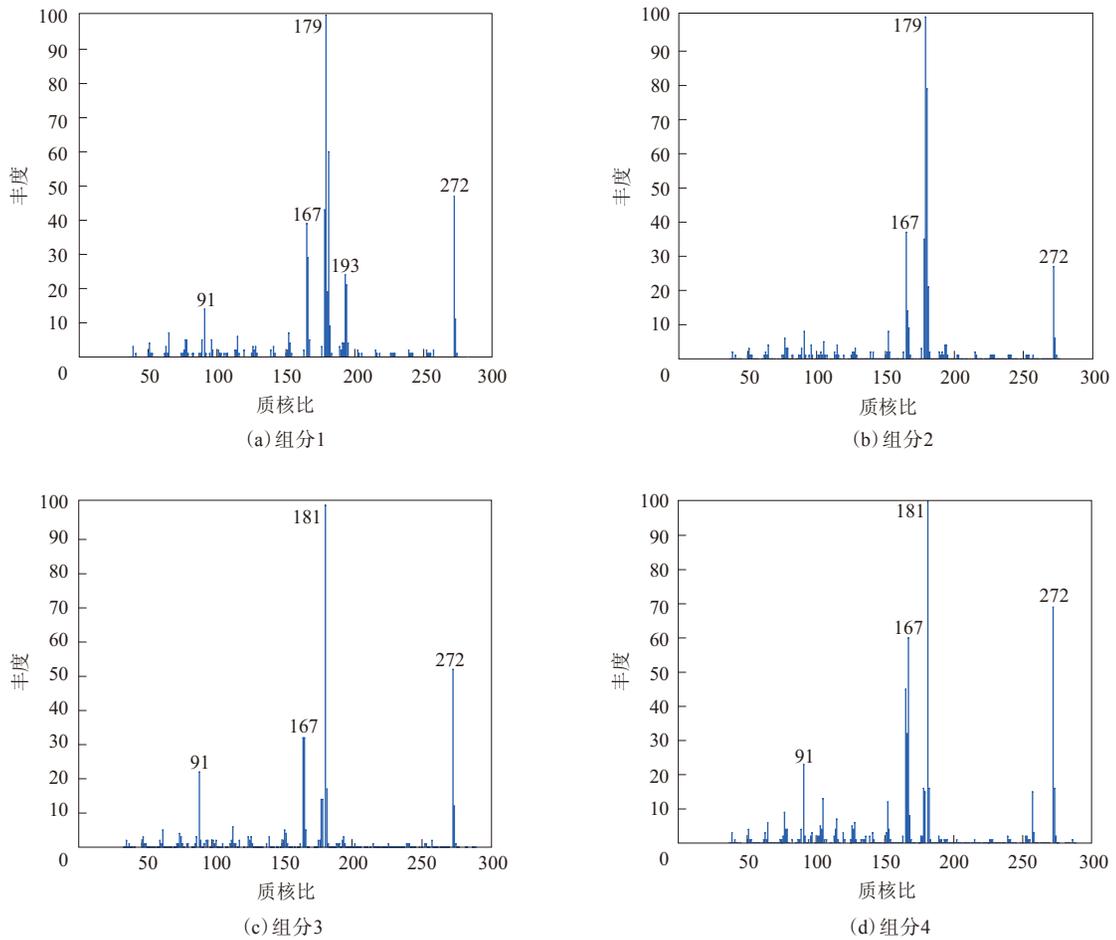
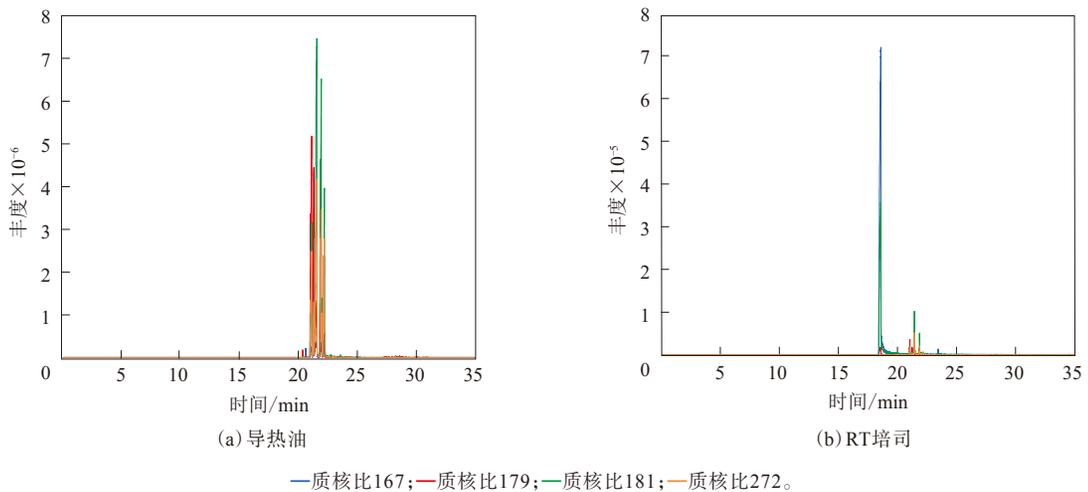


图4 导热油试样4种主要组分的MS谱



—质核比167; —质核比179; —质核比181; —质核比272。

图5 导热油特征离子与RT培司特征离子的TIC谱

3 结论

(1) Py-GC/MS联用仪可以解决RT培司有效

成分质量分数较大时用GC方法等常规技术难以分析其杂质的问题。

(2) 采用Py-GC/MS联用仪可以直接进样,既

可节省溶剂,又可避免试样各组分在溶剂中溶解度差异对测试结果的影响。

(3) Py-GC/MS联用仪不仅可以根椐GC谱的保留时间和谱峰相对强度对物质进行定性分析,而且可以通过MS谱进一步确认,结果准确可靠。

(4) RT培司试样中的杂质来源于导热油。RT培司生产过程中应避免此类物质的污染,以提高产品纯度。

参考文献:

- [1] 聂天明,邱辉强,徐国耀. RT培司的合成工艺概述[J]. 化工生产与技术,1995,2(1):11-15.
- [2] 崔怀松. RT培司市场现状与生产技术发展[J]. 化工管理,2014(15):80.
- [3] 江镇海.对氨基二苯胺技术及市场发展方向[J].上海化工,2012(9):30-31.
- [4] 谢恩,宋晶丹,马良. RT培司生产工艺技术及市场前景[J]. 广东化工,2010(7):80-86.
- [5] 吴惠,袁源,丁克鸿. 4-氨基二苯胺合成工艺的比较研究[J]. 山东化工,2013(12):24-27.
- [6] 余传文. 合成RT培司工艺技术进展[J]. 江苏化工,2002(5):27-30,36.
- [7] 李海燕,李淑娟. 硫化胶中防焦剂CTP的高效液相色谱检测法[J]. 橡胶科技,2014,12(2):46-48.
- [8] 岳敏,李海燕,李爽. 原子吸收光谱法在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2013,60(1):49-51.
- [9] 李淑娟,范山鹰,孙清. 高效液相色谱法测定间苯二酚-甲醛粘合树脂中游离间苯二酚含量[J]. 轮胎工业,2013,33(8):494-497.
- [10] 李淑娟,孙清,范山鹰. 橡胶助剂检测技术概述[J]. 橡胶科技,2013,11(11):44-46.
- [11] 苍飞飞,董彩玉. 裂解气相色谱/质谱联用分析防老剂DTPD[J]. 橡胶科技,2014,12(5):45-47.
- [12] 李淑娟. 橡胶助剂结构和组分分析[J]. 橡胶科技,2014,12(10):47-50.
- [13] 苍飞飞,董彩玉,李淑娟,等. 改性无机填料成分剖析研究[J]. 橡胶科技,2013,11(4):41-45.

收稿日期:2015-12-26

Analysis of Impurities in RT Base by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

DONG Caiyu, CANG Feifei, LYU Jiaping

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The impurity in the RT base (*p*-aminodiphenylamine) was analyzed by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) method. The RT base and suspected impurity, heat conducting oil, were tested by direct sampling, respectively. The retention times indicated in GC peaks and characteristic ions in MS spectral showed that the impurity in RT base was heat conducting oil. The contamination of oil in RT base should be avoided in the production process in order to improve product purity.

Key words: pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; RT base; *p*-aminodiphenylamine; conducting oil; purity

2016年美国轮胎出货量将超过3.15亿条

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

据美国橡胶制造商协会(RMA)预测报告,进入2016年以来,美国经济稳步改善,燃油价格走低,有利于轮胎出货量增长,预计2016年美国轮胎出货量将超过3.15亿条,同比增长0.7%,其中替换乘用车轮胎出货量将达到2.068亿条,同比增长0.3%,将创新纪录。2016年,原配乘用车

胎和轻型载重轮胎出货量增长率将达到新高,其中原配乘用车轮胎出货量同比将增长2.7%,达到5110万条;原配轻型载重轮胎出货量同比将增长1.8%,达到450万条;替换轻型载重轮胎出货量同比将增长0.3%,达到2920万条;替换重型载重轮胎出货量同比将增长1.1%,达到1810万条。

(宇虹)