

有机过氧化物检测方法的研究

胡圣英,黄存影*,王博玉,李庆朝,马振宇,于磊,朱晓华

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:介绍滴定法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法和气相色谱-质谱联用法在有机过氧化物检测中的应用,对比不同检测方法的优缺点。目前,有机过氧化物检测方法方面的研究仍比较浅显,仅选取不同类型样品进行研究,建立的有机过氧化物检测方法不具有普遍适用性。未来应重点开发无需样品前处理、无损、实时、快速、简便、高灵敏度、高分辨率的检测方法,并研究多种检测方法的结合使用。

关键词:有机过氧化物;检测方法;高效液相色谱法;气相色谱-质谱联用法

中图分类号:TQ223.8;O657.7

文章编号:2095-5448(2022)11-0564-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.11.0564



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

有机过氧化物是过氧化氢中的氢原子被烷基、酰基、芳香基等化学有机基团取代而形成的含有一O—O—官能团的有机化合物^[1]。由于有机过氧化物分子中的一O—O—键长且弱,稳定性较差,可在较低温度下发生热裂解而产生自由基,因此有机过氧化物可用作高分子化合物的聚合引发剂、交联剂及降解剂等,是制备高分子材料的关键原料^[2]。

有机过氧化物按分子结构一般可分为过氧化酯、过氧化缩酮、过氧化二碳酸酯、烷基氢过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物和其他有机过氧化物七大类。不同产品根据其应用机理有不同的用途^[3],过氧化苯甲酰常用作不饱和树脂固化剂、苯乙烯引发剂,二烷基过氧化物如过氧化二异丙苯(DCP)、双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIBP)、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)乙烷(DBPH)常用作聚乙烯交联剂、聚丙烯降解剂、苯乙烯引发剂等^[4]。

有机过氧化物化学性质很不稳定,许多纯度高的有机过氧化物都具有爆炸性,分解速率也会

随着反应温度的升高而加快,当温度足够高时还会发生自分解反应。除温度之外,结构、浓度、数量和存在形式达到某临界点也会导致有机过氧化物发生不同表现形式的分解^[5]。

基于生产过程中安全问题以及客户需求,对有机过氧化物的定性和定量分析非常重要。目前我国有机过氧化物研究的制约因素之一是缺乏化学分离、灵敏、有效的分析方法。笔者曾对有机过氧化物分析的碘量法做了一些研究工作并建立了分析方法,该方法已被证明适用于纯品有机过氧化物的测定。本工作介绍几种有机过氧化物检测方法的优缺点和研究进展。

1 滴定法

1.1 氧化还原滴定法

氧化还原反应是基于电子转移的反应,反应机制比较复杂,反应缓慢且经常伴随有副反应,介质对反应的影响也不可忽略^[6]。

碘量法是以碘作为氧化剂,或以碘化物作为还原剂进行氧化还原滴定,从而测定样品含量^[7]。GB/T 32102—2015《有机过氧化物含量的测定 碘量法》^[8]中的方法是:将试样溶解于二氯甲烷和冰乙酸的混合溶液中;加入一定量的饱和碘化钾溶液,有机过氧化物与该溶液反应生成碘;加

作者简介:胡圣英(1995—),女,山东阳谷人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料检测分析工作。

*通信联系人(huangcy492926613@163.com)

入定量的硫代硫酸钠标准溶液,碘被重新还原;记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,按照公式计算,最终得到有机过氧化物的含量,纯度测定结果精确至0.01%。

1.2 电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中指示电极电位的变化确定滴定终点的一种滴定分析方法。在滴定过程中,随着指定滴定剂的加入,溶液中的被测离子浓度会不断发生变化,指示电极电位也会随之相应发生变化。被测离子浓度在化学计量点附近会发生显著变化,指示电极电位也会发生突跃^[6],因此可以确定滴定终点,进而计算结果。

袁兴宽等^[9]利用石墨烯修饰电极能催化还原有机过氧化物的特点,对氢过氧化异丙基苯、氢过氧化叔丁基、过氧化氢、过氧化丁酮等过氧化物的反应机理进行了研究,测定的回收率为97.20%~103.96%。石墨烯修饰电极反应速率较普通电极大幅提高,具有检测线性范围宽、下限低的优点,可用于有机过氧化物的定量检测。

高希^[10]用动电位滴定仪法测定了己内酰胺中的过氧化物含量,从而确定了仪器操作的最佳条件,以醋酸为介质,根据硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗量计算过氧化物含量,加标回收率为91.74%~107.14%,回收率较高,可以得到高准确度的测定结果。

碘量法的滴定终点需要肉眼判定颜色,但每个人对颜色的感知和分辨能力不一样,同时也会受到外界光线和碘量瓶材质等因素的影响,很容易带来视觉方面的误差,影响测定结果的准确度。电位滴定法可自动判定终点,不会受颜色干扰,因此比碘量法简单、快速、精确。但是两种方法都只能反映氧化剂的总含量,在实际分析中通常需要将被测有机过氧化物与其他过氧化物及杂质进行分离。

2 气相色谱法

气相色谱法是利用不同物质在固定相和流动相(气体)分配系数的不同,基于时间的差别将混合物分离成单个组分的色谱分离方法,通常用于对样品组分进行定性和定量^[11]。气相色谱法以气体作为流动相,适用于沸点较低、热稳定性好的

中、低相对分子质量化合物的分析,对多组分、沸点范围宽的样品同样适用,具有分析速度快、灵敏度及选择性高等优点^[12]。

薛勇江等^[13]使用气相色谱法对过氧化新戊酸叔丁酯等10种有机过氧化物进行了研究。结果表明:以聚乙二醇(PEG 6000)、邻苯二甲酸二壬酯和Silicone SE-30为固定相,载气流速为10~100 mL·min⁻¹,可以有效测定过氧化物,定量分析结果准确。

成世安等^[14]采用气相色谱法检测聚丙烯熔喷材料中二叔丁基过氧化物的含量,确定了最佳的分析条件:采用HP-1毛细管柱(50 m×0.32 mm×0.25 μm),柱温为76℃,进样口温度为110℃,火焰离子化检测器温度为240℃。在此条件下测得的数据较为稳定,相对标准偏差(RSD)为0.847%,精密度较高。

冯家雨等^[15]研究了聚丙烯熔喷物中DBPH残留量的气相色谱分析方法。气相色谱面积归一化法分析结果表明,有机过氧化物含量在5.5~205 mg·kg⁻¹内具有较好的线性关系,线性相关因数为0.999 9,方法检出限为10 mg·kg⁻¹,加标回收率为91.4%~100.7%,RSD为0.21%~4.36%,具有较高的精密度和准确度,该方法是有有机过氧化物的一种简单分析方法。

综上所述,气相色谱法对于有机过氧化物含量测定是可行的,但是有机过氧化物性质不稳定,容易分解,在气相色谱分析中必须严格控制温度,同时还要对汽化室、柱温箱、检测器做一定的改进。如果采用基本的装置,常温分解的有机过氧化物不适合用气相色谱法分析。

3 高效液相色谱法

高效液相色谱法以液体为流动相,采用高压输液系统,利用等度或梯度洗脱模式,经过色谱柱分离、检测器检测,最终达到对混合物中的目标物进行分离和定量的目的^[16]。

葛喜慧等^[17]通过高效液相色谱法使用反相C₁₈色谱柱,得到有机过氧化物(过氧化异壬酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯和二叔丁基过氧化物)的标准曲线,然后根据标准曲线,在相同试验条件下获得待测样品中有

机过氧化物的含量。结果表明,采用优选方法和条件能够较准确地测定有机过氧化物含量。

周斌等^[18]采用气相色谱法与液相色谱法分别对氧化苯甲酰含量进行测定,并对测定结果进行了比较。结果表明:气相色谱法的平均回收率为86.8%,变异系数为6.3%,标准曲线相关因数为0.998 8,而液相色谱法的平均回收率为98.7%,变异系数为3.0%,标准曲线相关因数为0.999 9,均优于气相色谱法,且重复性好,测定结果稳定。

F. W. BURTON等^[19]研究一种测定过氧化苯甲酰的高效液相色谱法,苯甲酸和过苯甲酸等降解产物不会对测试产生干扰,该方法简单、准确、稳定性好。

阎露海^[20]采用反相色谱法,对流动相及其配比、检测波长、分析时间以及数据分析方法进行对比,确定了最优试验条件,完成了DCP纯度检测,为进一步改进工艺提供了依据。

王卫等^[21]对测定BIBP缩合液的碘量法和高效液相色谱法进行了对比研究,确定了高效液相色谱法测定条件并对其最佳色谱分离条件进行优化。相比于碘量法,高效液相色谱法是更加适宜的分析方法。

高效液相色谱法适用于70%以上的有机化合物的分析,特别适用于沸点高、相对分子质量大、极性高、热稳定性差的化合物的分离分析。对于性质不稳定、在较高温度下发生分解而无法用气相色谱法分析的部分有机过氧化物,高效液相色谱法具有明显优势。

4 质谱法

质谱法将被测物质离子化,使其成为气态离子混合物,并将离子混合物按照离子的质荷比进行分离,测定各种离子谱峰的强度,从而能够测定物质的质量、含量以及结构。质谱法可用于同位素分析、化合物分析、气体成分分析以及金属和非金属固体样品的超纯痕量分析,是一种快速、有效的分析方法^[22]。

祁利民等^[23]采用质谱法对有机过氧化物进行质谱裂解,进而对裂解过程进行研究,然后通过亚稳离子扫描技术对裂解规律进行验证。该方法为有机过氧化物的快速定性分析提供了坚实的理论

依据。

5 气相色谱-质谱联用(GC/MS)法

GC/MS仪将气相色谱仪和质谱仪联合使用。通过气相色谱法将待测组分分离,适用于有机化合物的定量分析,但对待测组分的定性分析比较困难;质谱法正好弥补色谱法在定性方面的不足,可对待测组分进行有效的定性分析。气相色谱法和质谱法结合被广泛应用于复杂组分或未知物的定性、定量分析,其兼具气相色谱法的高分辨率和质谱法的高灵敏度,还可通过选择离子检测对痕量组分进行定量分析^[24]。

周敏等^[25]研究使用GC/MS仪测定面粉中过氧化苯甲酰的方法,回收率为95.8%~102.5%,说明该方法切实可行。

叶元坚等^[26]使用DB-WAX型色谱柱(60 mm×0.32 mm×0.50 μm),建立了一种通过GC/MS仪检测聚丙烯熔喷料中有机过氧化物(BIPB、DBPH和过氧化二叔丁基中的任意一种或多种)的方法,回收率为81.8%~96.3%,RSD为3.2%~4.8%,由此可以判断该方法具有较高的准确度和稳定性。

6 结语

滴定法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱法和GC/MS法各有优缺点。由于有机过氧化物的化学性质极其不稳定,复杂样品的前处理是一个关键问题,未来应着重研究开发无需样品前处理、无损、实时、快速、简便、高灵敏度、高分辨率的检测方法。多种检测方法的结合可以使样品的信息显示得更加充分,从而提高检测结果的精确度,国内外在相关方面的研究已经有了一定进展^[27-28],而且其在有机过氧化物检测中的可行性也得到了证实,是有机过氧化物检测技术发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 游贤德. 有机过氧化物[J]. 精细石油化工进展, 2000(7): 13-17.
- [2] 游贤德. 国内有机过氧化物制备与应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2000(4): 1-3.
- [3] 翁干友, 史建公. 有机过氧化物的性质、分类及用途[J]. 石化技术, 2001, 8(1): 4.

- [4] 艾佑宏,吴慧敏.有机过氧化物性质和安全性评价[J].工业安全与环保,2006,32(3):48-51.
- [5] 唐小华,惠菲,查飞,等.有机过氧化物的稳定性研究进展[J].应用化工,2019,48(10):180-185.
- [6] 皮以凡.氧化还原滴定法及电位分析法[M].北京:高等教育出版社,1987.
- [7] 古映莹,李丹.高锰酸钾法、碘量法和铈量法测定过氧化氢的比较[J].理化检验(化学分册),2007(9):788-789.
- [8] 全国化学标准化技术委员会.有机过氧化物含量的测定 碘量法:GB/T 32102—2015[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [9] 袁宽亮,杨海浪,刘华俊,等.石墨烯修饰电极检测有机过氧化物的研究[J].武汉纺织大学学报,2013,26(6):4.
- [10] 高希.电位滴定法测定己内酰胺中的过氧化物含量[J].合成纤维工业,2019,42(5):3.
- [11] 孙传经.气相色谱分析原理与技术[M].北京:化学工业出版社,1979.
- [12] 王晓霞,郭允珍.气相色谱法在中药研究中的应用[J].中草药,1990,21(1):37-40.
- [13] 薛勇江,艾亮,俞雪燕,等.过氧化新戊酸叔丁酯的气相色谱分析法[J].当代化工,2006,35(4):4.
- [14] 成世安,张同语.聚丙烯熔喷材料中DTBP含量的气相色谱法测定[J].山东化工,2020,49(15):2.
- [15] 冯家雨,邵强.气相色谱法聚丙烯熔喷专用料中过氧化物残留量的测定[J].当代化工研究,2022(22):21-22.
- [16] 斯奈德.实用高效液相色谱法的建立[M].北京:华文出版社,2001.
- [17] 葛喜慧,姜兴剑,黄起中,等.测定有机过氧化物的含量的方法[P].中国:CN 111189953A,2020-05-22.
- [18] 周斌,彭超.气相色谱法与液相色谱法测定过氧化苯甲酰的比
较[J].粮食与食品工业,2007,14(3):46-47.
- [19] BURTON F W, GADDE R R, MCKENZIE W L. High-pressure liquid chromatographic assay of benzoyl peroxide in dermatological gels and lotions[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2010, 68(3):280-283.
- [20] 阎露海.过氧化二异丙苯纯度的HPLC测定方法[J].高桥石化,2005,20(2):40-43.
- [21] 王卫,阎露海.BIPB缩合液分析方法及高效液相色谱法的优化[J].石化技术,2011,18(1):22-26.
- [22] 丛浦珠,苏克曼.分析化学手册.第九分册:质谱分析[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [23] 祁利民,杨洁.有机过氧化物的质谱分析[J].宁夏工程技术,2003,2(1):50-52.
- [24] 孙文通,黄蓁,邱焯,等.气质联用仪测定汽油中含氧化合物、苯和甲苯的含量[J].质谱学报,2010(1):65-70.
- [25] 周敏,柯春晖,郭柏坤.气相色谱-质谱法快速测定面粉中过氧化苯甲酰[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2.
- [26] 叶元坚,何国山,潘永红,等.聚丙烯熔喷料中有机过氧化物的检测方法[P].中国:CN 112578040A,2021-03-30.
- [27] PENA A J, PACHECO-LONDONO L, FIGUEROA J, et al. Characterization and differentiation of high energy cyclic organic peroxides by GC/FT-IR, GC-MS, FT-IR, and Raman microscopy[C]. Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering, 2005:347-358.
- [28] GRUBER M, KLEIN R, FOXX M. Infrared and thin-layer chromatography determination of benzoyl peroxide degradation products in pharmaceuticals[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2010,58(5):566-569.

收稿日期:2022-07-12

Research on Detection Methods of Organic Peroxides

HU Shengying, HUANG Cunying, WANG Boyu, LI Qingchao, MA Zhenyu, YU Lei, ZHU Xiaohua

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The applications of titration, gas chromatography, high performance liquid chromatography, mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry in the detection of organic peroxides were introduced, and the advantages and disadvantages of different detection methods were compared. At present, the research on organic peroxide detection methods still lacked depth, only a few different types of samples were studied, and the established organic peroxide detection methods did not have universal applicability. In the future, the research and development of non-destructive, real-time, rapid and simple detection methods with high-sensitivity and high-resolution that did not require sample pretreatment, and the combination of multiple detection methods should be focused on.

Key words: organic peroxide; detection method; high performance liquid chromatography; gas chromatography-mass spectrometry