

顶空气相色谱-质谱法测定橡胶防老剂4020中的甲基异丁基酮和苯胺

张清智,吕延延,黄艳军,吴爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:通过优化不同的平衡条件,建立了顶空气相色谱-质谱法测定防老剂4020中甲基异丁基酮和苯胺的方法。结果表明:在称样量为0.5 g、顶空自动进样器的平衡温度为160 ℃、平衡时间为90 min的条件下,甲基异丁基酮和苯胺质量浓度线性关系良好,相关因数分别为0.995和0.989;方法检出限均为1 mg·kg⁻¹;回收率为90%~110%,相对标准偏差为4.4%~8.0%。

关键词:防老剂4020;甲基异丁基酮;苯胺;顶空气相色谱-质谱法

中图分类号:TQ330.38⁺2;O657.7⁺1;O657.63

文章编号:2095-5448(2019)00-0000-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.00.0000

N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基对苯二胺(防老剂4020)属于对苯二胺类防老剂,广泛应用于轮胎和电缆等中。因其优异的耐臭氧、耐氧化、耐热和耐屈挠龟裂性能等,防老剂4020已替代防老剂4010NA成为轮胎胶料中最常用的耐臭氧老化和耐屈挠龟裂防老剂^[1-4]。

无论是采用高压法还是常压法,苯胺和甲基异丁基酮均是防老剂4020生产中用量较大的原材料^[5]。苯胺属于高毒性物质,可以经过皮肤、消化道和呼吸道等途径进入人体。短时间内摄入较大剂量苯胺可以导致急性中毒,长期接触还会引起肝癌或膀胱癌。鉴于苯胺的危害性,美国环保局(EPA)将其列为优先控制的129种污染物之一,我国也将其列入优先控制污染物黑名单。甲基异丁基酮是透明液体,可通过呼吸道或皮肤吸收,从而产生麻醉和刺激作用,引起恶心、呕吐、食欲不振、腹泻等症状。

目前关于苯胺类物质的检测方法主要集中于液体样品,有荧光光谱法、液相色谱法^[6]、高效液相色谱-紫外检测法、高效液相色谱-荧光检测法^[7]、

液相色谱-串联质谱法^[8-9]、气相色谱-氢火焰离子法、气相色谱-电子捕获检测法和气相色谱-质谱法等。甲基异丁基酮的主要检测方法为气相色谱法和气相色谱-质谱法。关于防老剂4020中苯胺和甲基异丁基酮的检测鲜见报道。

本工作通过顶空气相色谱-质谱法,分析了防老剂4020在特定温度下的挥发物,同时对苯胺和甲基异丁基酮进行了定量分析,期望通过防老剂4020的相关检测对生产绿色环保轮胎提供技术支持。

1 实验

1.1 主要仪器

7000C型气相色谱-质谱联用仪和7697A型顶空自动进样器,安捷伦科技有限公司产品;CPA225D型电子天平,梅特勒公司产品;移液器,10~100 μL和100~1 000 μL,德国Eppendorf公司产品;20 mL专用顶空瓶。

1.2 试剂

丙酮(色谱纯),TEDIA公司产品;苯胺(纯度为99%,色谱纯)和甲基异丁基酮标准品(纯度为98%),Aladdin公司产品。

1.3 仪器工作条件

顶空进样器:加热炉温度为160 ℃,保持90

作者简介:张清智(1980—),男,山东青岛人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事化学分析测试工作。

E-mail:zhangqingzhi2000@163.com

min, 定量环温度为165℃, 传输线温度为170℃, 定量环1 mL。

气相色谱: DB-5毛细管柱, 60 m(柱长) × 0.25 mm(内径) × 0.25 μm(膜厚); 色谱柱升温程序: 初始温度为50℃, 保持3 min, 以12℃·min⁻¹的速率加热到280℃, 恒温10 min; 进样口温度为280℃; 分流比为20:1。

质谱条件: 传输线温度为280℃; 电离方式为EI, 电子能量为70 eV, 离子源温度为230℃; 扫描范围为30~450 amu。

1.4 标准曲线绘制

用丙酮配制浓度分别为0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 g·L⁻¹的苯胺、甲基异丁基酮标准溶液, 备用。用微量注射器分别吸取(2±0.02) μL标准溶液, 注入20 mL顶空瓶中, 然后立即用聚四氟乙烯瓶盖密封顶空瓶。顶空瓶在160℃下经90 min的恒温处理后进行气相色谱-质谱测试。绘制苯胺或甲基异丁基酮峰面积(X)对含量(Y)的标准曲线。

1.5 样品准备

准确称取研磨碎的0.5 g(精确至0.001 g)样品, 置于20 mL专用顶空瓶中, 用密封钳密闭。

2 结果与讨论

2.1 160℃下防老剂4020挥发物定性分析

在上述条件下分析了防老剂4020在160℃下的挥发物。图1为防老剂4020挥发物的总离子流谱, 通过NIST数据库进行检索匹配, 鉴定了面积百分比含量大于1%的7种有机挥发物, 定性分析结果如表1所示。

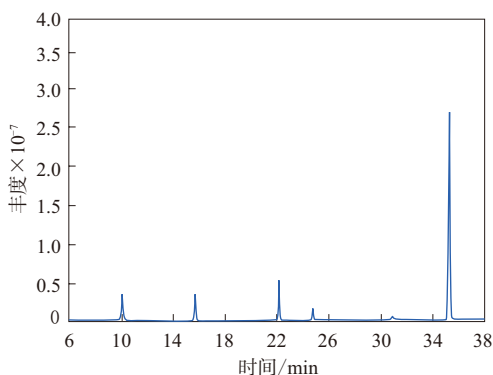


图1 防老剂4020挥发物的总离子流谱

表1 防老剂4020有机挥发物定性分析结果

序号	保留时间/min	分子式	有机物名称	CAS号
1	5.162	C ₄ H ₈ O ₂	1-甲氧基-2-丙酮	5878-19-3
2	5.963	C ₄ H ₈ O	2-甲基丙醛	78-84-2
3	10.093	C ₆ H ₁₂ O	甲基异丁基酮	108-10-1
4	10.428	C ₆ H ₁₃ N	1,3-二甲基丁胺	108-09-8
5	15.719	C ₆ H ₇ N	苯胺	62-53-3
6	24.754	C ₁₂ H ₁₁ N	二苯胺	122-39-4
7	35.241	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	防老剂4020	793-24-8

2.2 顶空样品处理方法优化

顶空自动进样器的平衡温度、平衡时间、样品质量都会影响顶空分析结果。为了达到最佳的顶空采样结果, 对以上几个影响因素逐一进行优化。

2.2.1 平衡温度

在顶空分析中, 气相中各组分的相平衡受温度的影响非常明显, 被测组分的响应值(峰面积)与其在顶空瓶内上方空间气体分压成正比。本试验在平衡时间为90 min的条件下, 取样0.5 g, 分别设定平衡温度为100, 120, 140, 160, 180℃, 考察平衡温度对防老剂4020的甲基异丁基酮和苯胺挥发量的影响, 结果如图2所示。

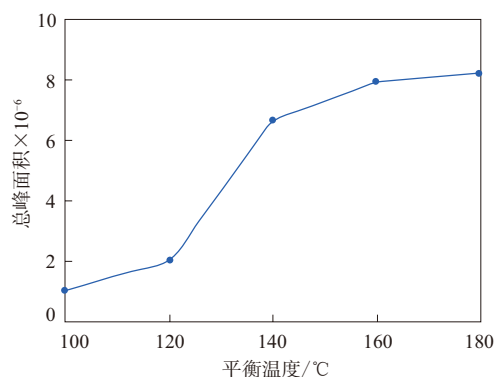


图2 平衡温度对甲基异丁基酮和苯胺挥发量的影响

从图2可以看出, 在平衡温度为160℃时, 甲基异丁基酮和苯胺的总峰面积趋于稳定, 且橡胶硫化温度也在160℃左右, 因此选定160℃为最佳的平衡温度。

2.2.2 平衡时间

顶空瓶中各有机挥发物组分达到相平衡的时间与各组分从样品基质扩散出来的速率有直接的关系, 平衡时间会影响顶空样品挥发物的总量。本试验在平衡温度为160℃的条件下, 取样0.5 g, 分别设定平衡时间为10, 30, 60, 90, 120 min, 考察

平衡时间对防老剂4020的甲基异丁基酮和苯胺挥发量的影响,结果如图3所示。

从图3可以看出,当加热平衡时间超过90 min时,甲基异丁基酮和苯胺总挥发量基本不变,说明样品中的可挥发有机物在160℃下平衡90 min时基本达到气固两相平衡,因此选定160℃下平衡90 min为最优条件。

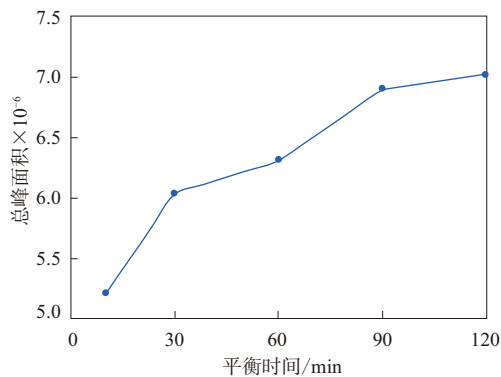


图3 平衡时间对甲基异丁基酮和苯胺挥发量的影响

2.2.3 样品质量

样品质量越大,挥发出的有机物越多。由于防老剂4020具有挥发性,样品量过大会导致设备信号饱和,因此称取不同质量(0.1~1.0 g)样品,计算单位质量下样品挥发的甲基异丁基酮和苯胺的面积总和,如图4所示。

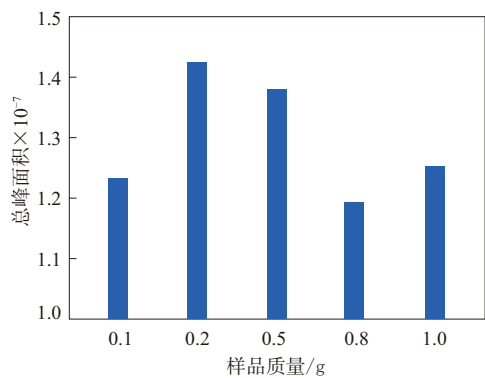


图4 样品质量对甲基异丁基酮和苯胺挥发量的影响

从图4可以看出,样品质量在0.2~0.5 g时,单位质量样品挥发的甲基异丁基酮和苯胺的量较大。考虑到仪器响应值和重现性等因素,样品质量最佳范围为0.2~0.5 g。

2.3 标准曲线绘制

分别绘制甲基异丁基酮和苯胺的峰面积(X)

对含量(Y)的标准曲线,如表2所示。

表2 甲基异丁基酮和苯胺线性回归方程及相关因数

挥发物	线性回归方程	相关因数	检出限/(mg·kg ⁻¹)
甲基异丁基酮	$Y=51.32X+60.03$	0.995	1
苯胺	$Y=122.6X+267.9$	0.989	1

在相同操作条件下,同时将甲基异丁基酮和苯胺的混合标准溶液添加到不含有甲基异丁基酮、苯胺的粉末样品中,使得添加的浓度均为1 mg·kg⁻¹,测得信噪比均大于10,因此,确定本方法的检出限为1 mg·kg⁻¹。

2.4 回收率和精密度

通过向不含甲基异丁基酮和苯胺的粉末样品中分别添加一定量的甲基异丁基酮和苯胺,检测两者的回收率及精密度,结果如表3和4所示。

表3 甲基异丁基酮回收率和精密度

批次	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均测定值/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差(n=6)/%
1	5	4.9	98	5.7
2	20	20.8	104	5.9
3	50	51.2	102	4.4

表4 苯胺回收率和精密度

批次	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均测定值/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差(n=6)/%
1	5	4.9	98	5.8
2	20	21.0	105	8.0
3	50	51.3	103	5.5

从表3和4可以看出,甲基异丁基酮和苯胺的回收率为90%~110%。平行测定6次的相对标准偏差均小于10%。说明该方法的回收率和精密度较高,分析结果准确、可靠。

2.5 样品含量测定

按照上述方法对不同厂家的防老剂4020中的甲基异丁基酮和苯胺含量进行检测,结果见表5。

表5 防老剂4020实际样品甲基异丁基酮和

样 品	苯胺含量测定结果	
	mg·kg ⁻¹	
样 品	甲基异丁基酮	苯胺
样品1	34.2	3.8
样品2	34.9	3.6
样品3	55.9	2.9
样品4	68.5	1.5

3 结论

目前各厂家生产的防老剂4020纯度均较高,仅仅通过纯度、外观、灰分质量分数等常规理化指标无法分辨其优劣^[10]。通过测定甲基异丁基酮和苯胺的含量,在某种程度上可以推断防老剂4020的生产工艺和产品质量。本工作通过对防老剂4020中甲基异丁基酮和苯胺顶空条件的研究,建立了防老剂4020中甲基异丁基酮和苯胺的顶空气相色谱-质谱检测方法。甲基异丁基酮和苯胺的回收率为90%~110%,相对标准偏差为4.4%~8.0%,方法检出限为1 mg·kg⁻¹。该方法的检测限较低,回收率、灵敏度和精密度较高。

参考文献:

[1] 陈慧. 防老剂4020-80在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2013, 11(7): 32-35.

- [2] 惠炳国,王爱萍,王振太,等. 优化型防老剂4020在全钢载重汽车子午线轮胎胎冠胶中的应用研究[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8(17): 11-14.
- [3] 梁克民,王凤娟,潘世伟. 常压合成防老剂4020的工业生产工艺[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(6): 339-341.
- [4] 朱书魁,郭旭东,王海波. 橡胶防老剂4020/4010NA及中间体合成技术[J]. 沈阳化工, 1999, 3: 30-32.
- [5] 袁俊盛. 新型橡胶防老剂4020[J]. 合成橡胶工业, 1982, 2: 72-73.
- [6] 王超,吕怡兵,滕恩江,等. 超高压液相色谱荧光检测法快速测定水中痕量苯胺与联苯胺[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 32-37.
- [7] 薛科社,董发昕. 高效液相色谱-荧光检测法测定环境水中的苯胺和苯酚[J]. 分析试验室, 2004, 23(9): 36-38.
- [8] 邹玉林,陈勇,吕桂宾,等. 液相色谱-质谱法测定水中的苯胺[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(5): 649-651.
- [9] 贺德春,赵波,唐才明,等. 液相色谱-串联质谱法快速测定水及鱼肉中的苯胺[J]. 色谱, 2014, 32(9): 926-929.
- [10] 蒋凝. 气相色谱法测定防老剂4020的纯度[J]. 化学工业与工程技术, 2007(S1): 295-297.

收稿日期: 2018-08-23

Determination of Methyl Isobutyl Ketone and Aniline in Antioxidant 4020 by Head Space Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Qingzhi, LYU Yanyan, HUANG Yanjun, WU Aiqin

(Stone Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: The method for the determination of methyl isobutyl ketone and aniline in antioxidant 4020 by head space gas chromatography-mass spectrometry was established through optimizing different equilibrium conditions. The results showed that when the amount of samples was 0.5 g, the equilibrium temperature of head space autosampler was 160 °C and the balance time was 90 min, good linearity in mass concentration range of methyl isobutyl ketone and aniline could be obtained, the relevant factor was 0.995 and 0.989, respectively. The detection limit of the method was all 1 mg·kg⁻¹, the recovery was 90%~110%, and the relative standard deviation was 4.4%~8.0%.

Key words: antioxidant 4020; methyl isobutyl ketone; aniline; head space gas chromatography-mass spectrometry