

文章编号: 1005-8893(2000)02-0021-03

衍生气相色谱法分析二丁基二氯化锡^{*}

郭登峰¹, 潘剑波¹, 杨建男¹, 顾明兰²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 南通虹桥化工有限公司, 江苏 南通 226024)

摘要: 提出了以乙基溴化镁作为衍生化试剂, 将二丁基二氯化锡转化成低沸点、易汽化的二丁基二乙基锡, 采用四丁基锡作内标, 测定二丁基二氯化锡含量的气相色谱法。方法具有分析速度快、准确度高、重现性好等优点。此方法回收率为 97.2%—100.8%, 相对标准偏差 $R_{s,d}$ 在 0.68% 以内。

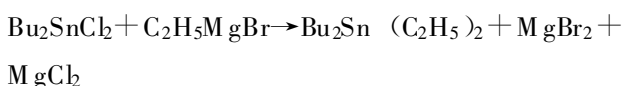
关键词: 衍生; 气相色谱法; 分析; 二丁基二氯化锡

中图分类号: O 658/R 9

文献标识码: A

引言

二丁基二氯化锡是 PVC 塑料稳定剂的重要原料, 其中常存在少量的一丁基三氯化锡和三丁基一氯化锡^[1,2]。我国在有机锡生产上起步较晚, 长期依赖进口, 今年来已有厂家开始研制、开发该产品, 但对二丁基二氯化锡的分析, 大多采用传统的容量分析方法, 准确度和重现性均较差。国内尚未见报道采用气相色谱法定量分析二丁基二氯化锡的含量。由于二丁基二氯化锡极性大、沸点高、难以挥发, 直接进样分析, 分离较差, 且对仪器的腐蚀较严重。本文以乙基溴化镁为衍生化试剂, 与二丁基二氯化锡发生 Grinard 反应, 衍生反应方程式为:



将其转化为低极性、低沸点的二丁基二乙基锡, 以 SE-30 色谱填充柱分离, 在 180℃ 柱温下测定其含量, 取得了较为满意的效果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

9790 型气相色谱仪 (温岭市福立分析仪器有限公司); TCD 检测器; Wd1-95 色谱工作站 (大连化学物理研究所); 不锈钢色谱柱 $\Phi 3\text{ mm} \times 2000\text{ mm}$; SE-30 固定液, 10%; 担体 chromosorb w 粒经: (60—80) 目; 所用试剂镁粉、溴乙烷、乙醚均为分析纯; 内标物四丁基锡 ($>99\%$, 法国进口); 二丁基二氯化锡样品; 二丁基二氯化锡标样 ($>99\%$) 均为南通虹桥化工有限公司提供。

1.2 色谱操作条件

分析二丁基二氯化锡的色谱条件: 汽化温度为 230℃; 柱温为 180℃; 检测室温度为 210℃; 桥流为 180 mA; H_2 作载气, 载气流速 25 mL/min; 输出衰减: 2^4 ; 进样量: 1 μL 。

1.3 衍生物的制备

1.3.1 格氏试剂制备

称取 7 g 镁粉, 置入 250 mL 三口烧瓶中, 用移液管移入乙醚溶液 25 mL, 加入少量碘, 逐渐滴加溴乙烷至镁粉完全溶解。

1.3.2 衍生物的制备

准确称取 0.5 g 二丁基二氯化锡样品, 0.4 g

* 收稿日期: 2000-03-30

作者简介: 郭登峰 (1964—), 男, 江苏南通人, 工程师, 主要从事分析化学方面的研究。

内标物四丁基锡于 10 mL 具塞试管中, 用干燥移液管移取“1.3.1”项制得的 Grinard 试剂 5 mL, 加入具塞试管中, 在 40 °C 水浴, 不断摇动条件下, 反应 20 min, 进行色谱分析。

2 结果和讨论

2.1 分离与定性

样品二丁基二氯化锡加内标的色谱图如图 1 所示, 标样二丁基二氯化锡加内标的色谱图如图 2 所示, 一丁基三氯化锡保留时间为 1.183 min, 二丁基二氯化锡保留时间为 2.103 min, 三丁基氯化锡保留时间为 3.703 min, 四丁基锡的保留时间为 6.237 min。经计算一丁基三氯化锡与二丁基二氯化锡的分离度为 2.34, 二丁基二氯化锡与三丁基氯化锡的分离度为 2.58, 三丁基氯化锡与四丁基锡间分离度为 2.83, 可见, 各组间已完全分离。笔者曾采用 OV-17 色谱柱、PEG-20M 色谱柱进行对照分析, 发现 OV-17 与 PEG-20M 固定液不能对二丁基二氯化锡样品实行有效分离, 且色谱峰拖尾严重。

在图 1 和图 2 中 1 为溶剂 (solve) 0.21 min; 2 为一丁基三氯化锡 (Butyltin trichloride) 1.183 min; 3 为二丁基二氯化锡 (Dibutyltin dichloride) 2.103 min; 4 为三丁基氯化锡 (Tributyltin Chloride) 3.703 min; 5 为四丁基锡 (Tebutyltin) 6.237 min。

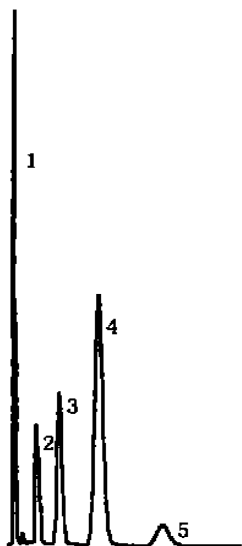


图 1 样品二丁基二氯化锡的色谱图

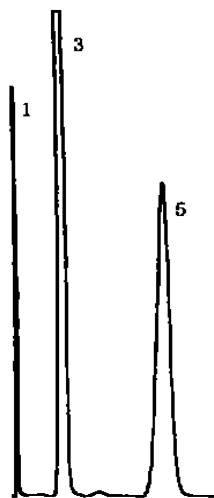


图 2 标样二丁基二氯化锡的色谱图

2.2 分析方法和线性相关性测定

配制 5 个二丁基二氯化锡标准品与内标物四丁基锡质量比不相同的混合样, 其中, 内标物称样量均为 1.016 2 g, 二丁基二氯化锡称样量分别为 1.220 8 g, 1.316 2 g, 1.428 6 g, 1.557 3 g, 1.706 2 g, 在与样品分析相同色谱条件下, 进样分析, 结果见表 1。

表 1 线性相关测定数据

项目	1	2	3	4	5
m_i / m_s	1.201 3	1.295 2	1.405 8	1.531 5	1.679 0
A_i / A_s	1.102 1	1.198 6	1.313 8	1.444 8	1.630 0
m_i	1.220 8	1.316 2	1.428 6	1.557 3	1.706 2
m_s	1.016 2	1.016 2	1.016 2	1.076 2	1.016 2

以二丁基二氯化锡与内标四丁基锡面积比为纵坐标, 以质量比为横坐标, 作图得一直线 (图 3), 其线性回归方程为 $Y = 1.096X - 0.212 7$, 相关系数为 0.998 7。

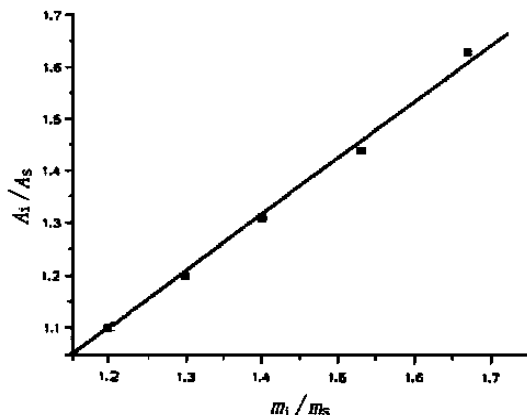


图 3 线性关系图

2.3 分析方法的精密度测定

对同一样品平行测定 4 次，样品中二丁基二氯化锡的含量为 87.62%，相对标准偏差 $R_{s,d}$ 为 0.68%。

2.4 回收率测定

采用标准加入法进行 4 次回收率测定，结果列于表 2，可以看出二丁基二氯化锡的回收率为 97.2%—100.8%。

表 2 二丁基二氯化锡回收率测定结果 (n=4)

编号	本底量/mg	加入量/mg	测定量/mg	回收率/%
1	487.2	195.1	192.3	98.6
2	512.3	410.2	399.6	97.4
3	494.9	595.4	600.4	100.8
4	497.2	782.3	760.1	97.2

3 小 结

采用乙基溴化镁为衍生化试剂，分析速度快且准确，选用 SE—30 填充柱，各组分实现完全分离，峰形对称，线性关系好，应用于生产实践取得较为满意的效果。

参考文献:

[1] 魏文德. 有机化工原料大全 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1999. 1 141.
[2] (德) 根赫特·R, 米勒·H. 塑料添加剂手册 [M] . 成国祥译. 北京: 化学工业出版社, 2000. 230—233.

Derivative Gas Chromatographic Analysis of Bu₂SnCl₂

GUO Deng—feng¹, PAN Jian—bo¹, YANG Jian—nan¹, GU Ming—lang²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Nantong Hongqiao Chemical Industry Co. Ltd, Nangtong 226024, China)

Abstract: A method for the determination of Bu₂SnCl₂ with C₂H₅MgBr derivatization and gas chromatography is described. The Bu₂SnCl₂ were transformed to Bu₂Sn (C₂H₅)₂ and then separated by the SE—30 packed column and detected by TCD. The results showed that coefficients of variation was 0.68%. The method is simple, rapid and reliable for determining Bu₂SnCl₂.

Key words: derivation; gas chromatography; analysis; Bu₂SnCl₂