

文章编号: 1005-8893(2002)02-0033-03

大口径毛细管气相色谱法测定巯基乙酸异辛酯^{*}

郭登峰, 罗士平

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

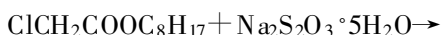
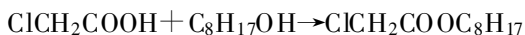
摘要: 研究了以 HP-1 大口径毛细管分离, 不分流进样, 气相色谱法测定巯基乙酸异辛酯的分析方法, 确定了最佳色谱条件。该方法具有操作简单、快速、准确、重现性好等优点。方法的加标回收率在 98.1%~101.4%, 相对标准偏差 R_{sd} 为 0.87%。

关键词: 气相色谱; 大口径毛细管柱; 巯基乙酸异辛酯

中图分类号: O 658/R 9

文献标识码: A

巯基乙酸异辛酯 (Isooctyl Mercaptoacetate) 是一种重要的有机化工原料, 用于生产塑料稳定剂、添加剂等^[1]。生产工艺是由氯乙酸与异辛醇酯化生产氯乙酸异辛酯, 再与硫代硫酸钠反应生产巯基乙酸异辛酯^[2]。



常用的分析方法是碘量法, 该方法每次测定前均需标定标准溶液, 操作繁琐, 干扰因素多, 准确定量较困难。用气相色谱法测定巯基乙酸异辛酯含量尚未见报道。

本文建立了大口径毛细管气相色谱法测定巯基乙酸异辛酯的新方法, 与传统的分析方法相比, 本方法操作简单, 干扰因素少, 定量准确, 分析速度快, 13 min 即可完成样品分析, 为工业生产控制和产品质量检测提供了有效手段。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

9790 型气相色谱仪 (浙江温岭福立分析仪器

有限公司); FID 检测器; WdL-95 气相色谱工作站 (大连化学物理研究所); 10 μL 微量进样器; 色谱柱: HP-1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 30 m \times 0.53 mm (i.d.) \times 2.65 μm (Film Thickness) 熔融石英毛细管柱。

巯基乙酸异辛酯标准品, 含量 > 99% (法国阿托公司); 苯甲酸乙酯、异辛醇、环己烷均为分析纯; 巯基乙酸异辛酯样品 (南通虹桥化工股份有限公司提供)。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱操作条件

色谱柱安装采用不分流进样方式; 柱温: 程序升温, 初始温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 初始时间 4.5 min, 升温速率 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最终温度 260 $^{\circ}\text{C}$, 保持时间 8 min; 进样器温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 高纯氮 (N_2), 柱前压 45.2 kPa, 流速 6 mL/min; 进样量 2 μL 。

1.2.2 标准溶液的配制

准确称取巯基乙酸异辛酯标准品 500 mg (精确到 0.1 mg) 和内标物苯甲酸乙酯 500 mg (均精确到 0.1 mg), 置于 5 mL 容量瓶中, 摇匀后待用。

1.2.3 样品溶液的配制

准确称取内标物苯甲酸乙酯 500 mg, 再准确

* 收稿日期: 2001-09-02

基金项目: 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 郭登峰 (1964-), 男, 江苏南通人, 高级实验师, 主要从事工业分析方向的教学和研究工作。

称取一定量的巯基乙酸异辛酯试样(试样中巯基乙酸异辛酯的质量尽量与内标物质量接近),置于 5 mL 容量瓶中,摇匀后待用。

2 结果和讨论

2.1 色谱柱的选择

样品中除了巯基乙酸异辛酯外,杂质组分有甲苯、异辛醇、双硫醚等,组分较复杂,沸程宽,极性差异大。分别选用 HP-1 大口径毛细管柱, SE-54 交联石英毛细管柱(30 m×0.32 mm (i. d.)×2.65 μm, 分流比 1:30, 进样量 1 μL), OV-17 填充柱(φ3 mm×2 m, 涂渍比例 10%, Chromsorb. w. Mesh 60-80), SE-30 填充柱(φ3 mm×2 m, 涂渍比例 10%, chromsorb W. Mesh: 60-80)进行对照分析。

HP-1 大口径毛细管柱分析,不分流进样,样品各组分及内标物得到有效分离(见图 1: 样品+内标物色谱图),峰形对称,分析结果重现性好,13 min 即可完成样品分析。

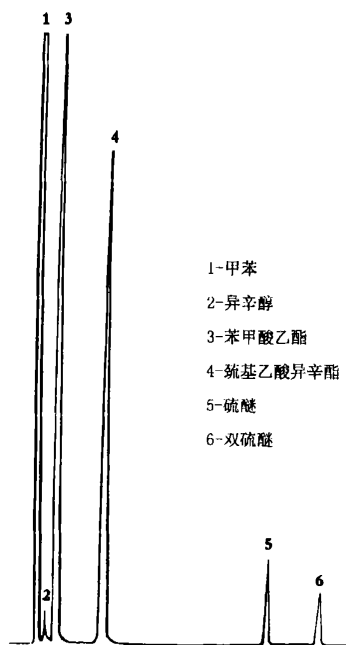


图 1 样品+内标物色谱图

SE-54 交联石英毛细管柱对样品各组分亦能实现有效分离,但由于柱容量小,易发生失真现象^[3],分析结果重现性略差,19 min 才可完成样品分析,分析时间较长。

SE-30、OV-17 填充柱对甲苯、异辛醇、巯基乙酸异辛酯能实现较好分离,但由于气阻较大,

硫醚、双硫醚等高沸物难以流出色谱柱。

实验表明,选用 HP-1 大口径毛细管柱测定巯基乙酸异辛酯,分析时间短,数据准确,重现性好。

2.2 内标物的选择

根据样品的物化性质及分离情况,分别选用乙酸丁酯、苯甲酸乙酯及磷酸三丁酯作内标进样分析,各峰的保留时间见表 1。

表 1 组分的保留时间

编号	化合物名称	保留时间/min
1	甲苯	1.239
2	异辛醇	1.545
3	乙酸丁酯	1.638
4	苯甲酸乙酯	2.146
5	巯基乙酸异辛酯	4.107
6	磷酸三丁酯	5.096
7	硫醚	10.701
8	双硫醚	12.950

从表 1 可以看出,乙酸丁酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯均可与组分峰及杂质峰分开,但乙酸丁酯易挥发,磷酸三丁酯不易得到 99.5% 以上的纯品,故选用苯甲酸乙酯作内标。

2.3 线性相关性测定

配制 5 组巯基乙酸异辛酯标准品与内标物苯甲酸乙酯质量比不同的混合样,在与样品分析相同色谱条件下进样分析,结果见表 2。

表 2 线性测定结果

测定序号	标样质量/g	内标物质量/g	质量比	峰面积比
1	389.7	489.2	0.796 6	0.692 8
2	472.5	473.6	0.997 7	0.874 1
3	506.6	447.1	1.133 0	0.992 8
4	564.8	469.5	1.203 0	1.051 0
5	581.4	461.8	1.259 0	1.101 0

以峰面积比为纵坐标,质量比为横坐标,进行线性回归,其线性回归方程为 $Y = 0.876 8X - 0.002 9$,其线性相关系数为: 0.998 3。

2.4 回收率测定

采用加标回收法。准确称取适量已测定巯基乙酸异辛酯含量的样品,分别加入一定量的巯基乙酸异辛酯标样,进样分析,结果列于表 3,可以看出巯基乙酸异辛酯的回收率为 98.1%~101.4%。

表 3 巯基乙酸异辛酯回收率测定结果 (n=4)

测定序号	本底量/mg	加入量/mg	测定量/mg	回收率/%
1	465.6	342.3	339.1	99.1
2	624.7	438.4	430.0	98.1
3	501.2	572.4	580.4	101.4
4	587.3	482.5	475.2	98.5

2.5 分析方法的精密度测定

对一样品平行测定 4 次, 样品中巯基乙酸异辛酯的含量为 92.15%, 相对标准偏差 R_{sd} 为 0.87%。

3 结 论

(1) 与碘量法测定巯基乙酸异辛酯相比, 本方法干扰因素少, 方法简便, 分析速度快, 数据准确。13 min 即可完成一次测定。而碘量法每次测

定前都需对标准溶液进行标定, 而且 $Na_2S_2O_3$ 、 Na_2SO_3 多硫醚等组份的存在会对测试结果造成干扰, 准确定量困难, 操作较繁琐。

(2) 采用 HP-1 大口径毛细管柱分离, 不分流进样, 测定巯基乙酸异辛酯含量, 避免了细口径毛细管 ($\phi \leq 0.32\text{ mm}$) 色谱分析中的失真现象, 数据重现性较好, 为生产监控和产品质量控制提供了较为理想的分析方法。

参考文献:

[1] MC Graw — Hill. Modern Plastics Encyclopedia [M] . New York: Technical Press 1982 152—160.
[2] 中国化工产品大全 (上册) [M] . 北京: 化学工业出版社, 1999. 642—643.
[3] Milton L. Open Tubular Gas Chromatography [J] . Theory and Practice, 1984 (1): 203—204.

Determination of Isooctyl Mercaptoacetate Using GC with Wide—Bore Capillary Column

GUO Deng—feng, LUO Shi—ping

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A rapid and high performance gas—chromatographic method for the determination of Isooctyl Mercaptoacetate (TGE) has been developed. Ethyl Benzoate was used as the internal standard. Gas—chromatographic analysis was made by using HP—1 wide—bore capillary column and FID detector. Temperature Programming was run from 180 °C to 260 °C; the flow rate of N_2 carrier gas was 40 mL/min. All components and internal standard were separated in 13 mins. The method is simple, rapid and accurate. The results with good linearity ($r=0.9983$) had been obtained, and coefficient of variation was 0.87%. The recoveries of the method were 98.1%—101.4%.

Key words: gas—chromatographic; wide—bore capillary column; Isooctyl Mercaptoacetate