

GC/MS 法测定甲苯选择性氧化产物的组成

戴俊台¹ 王雪平¹ 曹志广² 于广欣¹

(1. 石家庄炼化化工股份有限公司 石家庄 050032)

(2. 石家庄化纤有限责任公司 石家庄 050032)

摘要 利用气相色谱/质谱法对甲苯选择性氧化产物的组成进行测定,在选定的仪器操作条件下,样品中各组分分离良好,对其中的 13 种组分进行鉴定。结果表明,甲苯选择性氧化产物主要为苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸及苯甲酸苄酯等。

关键词 气相色谱/质谱法 甲苯 氧化产物

在甲苯氧化单元中,甲苯与空气在催化剂醋酸钴的作用下生成苯甲醛、苯甲醇和苯甲酸等多种反应产物,其中苯甲醛是医药、染料、香料的中间体,用以调和皂用香精、食用香精等;苯甲醇是极有用的定香剂,用于配制香皂、日用化妆香精,在工业化学品生产中也具有广泛的用途;苯甲酸和它的钠盐是食品的重要防腐剂,苯甲酸在合成树脂方面可用于醇酸树脂和聚酰胺树脂的改性,也可用于生产聚酯纤维的原料对苯二甲酸,苯甲酸还广泛用作制药和染料的中间体,用于制造增塑剂和香料¹。甲苯氧化单元的主要产品为苯甲酸。苯甲酸即可作为甲苯法生产己内酰胺工艺的中间体,又可直接作为产品销售。为适应市场需要,提高企业的经济效益,在生产苯甲酸的同时多产苯甲醛、苯甲醇等具有高附加值的产品,提高苯甲醛和苯甲醇的选择性,选择环境友好催化剂,采用液相甲苯催化氧化法,优化实验条件,进行甲苯选择性氧化实验。利用气相色谱法测定甲苯氧化产物中的苯甲醛和苯甲酸曾有报道²,但利用气相色谱/质谱法同时测定多种甲苯氧化产物的方法未见报道。本研究利用气相色谱/质谱联用仪,摸索操作条件,对甲苯氧化产物中的 13 种组分进行定性定量。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

Agilent 6890N 5973N 气相色谱-质谱联用仪,包括 6890N 气相色谱仪(带分流/不分流毛细管进样系统、电子压力控制及 8 盘位自动进样器)、质量选择检测器 MSD、数据处理系统(MSD 化学工作站软件,配标准质谱数据库)。1 μ L 微量进样器。

1.2 试剂

丙酮,优级纯;乙酸、苯甲醛、苯甲酸甲酯、甲酸

苯甲酯、乙酸苯甲酯、苯甲醇、2-甲基联苯、2,2'-二甲基联苯、联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯、苯甲酸、苯甲酸苄酯、2-硝基甲苯标准样品,均为色谱纯。

1.3 分析条件

载气:高纯氮;恒流进样,流量:1 mL/min。色谱柱:HP INNOWAX, 60m \times 0.25mm \times 0.25 μ m。柱温程序:初始温度 80 $^{\circ}$ C,以 8 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 220 $^{\circ}$ C,稳定 10 min。进样口温度:270 $^{\circ}$ C。四极杆温度:150 $^{\circ}$ C。离子源温度³:230 $^{\circ}$ C。电离方式:EI。采集方式:SCAN。质量扫描范围:15~400 amu。电子倍增电压:1820v。进样方式:分流进样;分流比为 100:1。进样量:0.2 μ L。

1.4 仪器调谐

调谐就是调节质谱仪的操作参数使其满足使用性能要求。采用全氟三丁胺(PFIBA)作仪器自动调谐(最大灵敏度调谐),使其离子丰度满足要求,仪器的分辨率和灵敏度达到最佳匹配,使所测试的样品数据具有良好的准确性和重复性。

2 结果与讨论

样品经分析测试后,由计算机进行检索,样品中各组分的质谱图与标准质谱图对照定性,用内标法定量⁴。选择 2-硝基甲苯作为内标物,即能与样品互溶,又能与所有组分完全分离。质谱数据采集采用总离子流模式,定量分析采用选择离子模式,这样即可以有效排除与目标组分难于分离的杂质的影响,又可以得到更高的灵敏度和更低的检出限。各组分用于定量的特征离子质荷比(见表 1)。典型的甲苯选择性氧化产物的总离子流色谱图(见图 1),定性定量结果(见表 2)。从图 1 可以看出,样品中各组分在上述分析条件下能得到良好的分离。从表 2 的分析结果可以看出,反应产物中苯甲醛占 23.6%、

苯甲醇占 1.89%、苯甲酸占 18.26%、苯甲酸苯酯占 0.78%，还有少量的其它副产物。样品组分中除苯甲酸甲酯和 3-甲基联苯的匹配度小于 90 外，其它组分的匹配度均大于或等于 90，定性结果准确可靠。

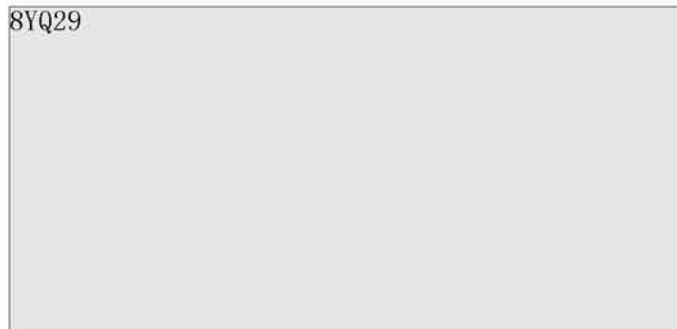


图 1 典型的甲苯选择性氧化产物的总离子流色谱图

表 1 样品组分用于定量的特征离子质荷比

组分名称	乙酸	苯甲醛	苯甲酸甲酯	甲酸苯甲酯	乙酸苯甲酯	内标(2-硝基甲苯) IS	苯甲醇
质荷比 (m/z)	43,60	77,106	105,136	91,136	91,108	65,120	79,108

组分名称	2-甲基联苯	2,2'-二甲基联苯	联苯	4-甲基联苯	3-甲基联苯	苯甲酸	苯甲酸苯酯
质荷比 (m/z)	153,168	167,182	154	153,167	167,168	105,122	105,212

表 2 甲苯选择性氧化产物的定性定量结果

序号	保留时间/min	化合物名称	分子量	质量百分含量 /m%	匹配度
1	14.12	乙酸	60	0.16	91
2	15.99	苯甲醛	106	2.36	96
3	17.57	苯甲酸甲酯	136	0.08	82
4	19.65	甲酸苯甲酯	136	0.26	97
5	20.51	乙酸苯甲酯	150	0.51	97
6	21.96	内标(2-硝基甲苯) IS	137		97
7	23.73	苯甲醇	108	1.89	90
8	24.74	2-甲基联苯	168	0.09	98
9	26.54	2,2'-二甲基联苯	182	0.01	92
10	28.00	联苯	154	0.03	93
11	28.27	4-甲基联苯	168	0.09	90
12	28.53	3-甲基联苯	168	0.03	81
13	35.32	苯甲酸	122	18.26	95
14	41.82	苯甲酸苯酯	212	0.78	97

参考文献

- 1 常思规. 精细有机化学品技术手册, 上册. 北京: 科学出版社, 1993
- 2 刘敬兰, 周鸿鹏, 陈连文等. 色谱, 1996, 1(14):64
- 3 MSDHardware Agilent Science and Technology Company Limited
- 4 李浩春主编. 分析化学手册(第二版) 第五分册. 气相色谱分析, 北京: 化学工业出版社, 1999

Determination of selected oxidization products of toluene by GC/MS

Dai Junta¹ Wang Xueping¹ Cao Zhiguang² Yu Guangxin¹

(1. Shijiazhuang Refining Chemical Company Limited, Shijiazhuang 050032)

(2. Shijiazhuang Chem-fiber Company, Shijiazhuang 050032)

Abstract The composition of oxidation product of toluene have been determined by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) In selected operating conditions, the components of sample are separated well. The analytical results have shown that products mainly consisted of benzaldehyde, benzyl alcohol, benzoic acid and benzyl benzoate etc

Key words Gas chromatography/mass spectrometry Toluene Oxidization Composition

(上接第 26 页)

Rapid determination carbohydrates in euchsaena mexicana schrad and sorghum sudanense by HPLC

Gu Shubo Fan Guanghua Zhang Xiaoyan

(College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Taian Shandong 271018)

Abstract A rapid method for the determination of carbohydrates in Euchsaena mexicana Schrad and Sorghum sudanense by high-performance liquid chromatography is described. The chromatography was carried out on a Sugar-Pak I (300mm × 6.5mm i.d.) at 90°C, using deionized water(0.0001M Calcium EDTA) and refractive index detector. The correlation coefficients were above 0.9998. The recovery rate of determination were 98.7%~103.2% and the precision were 2.67%~3.10%. The result of determination showed the content of carbohydrates is diverse firm different rotations

Key words HPLC Euchsaena mexicana schrad and sorghum sudanense Sucrose Glucose Fructose Mannose