

## SPME-GC/MS 测定丙烯酸丁酯中苯胺

王红卫 侯晋 张爱平 陆彩霞

(南通出入境检验检疫局 南通 226005)

**摘要** 针对进口丙烯酸丁酯中微量污染物所引起的变色反应,建立相应的测试方法,采用气-质联用对样品中的污染物进行定量分析与结构鉴定;运用固相微萃取方法对生色反应的产物进行有效的富集,并进行定性分析;在生色反应发生的条件下,模拟生色反应中三种产物的有机合成反应,确定引起变色的物质。结果表明,引起进口丙烯酸丁酯变色反应的污染物为苯胺所致。在苯胺浓度为 0.30%~3.00% 的范围内,本方法有很好的线性关系,其相关系数  $R=0.9995$ 。

**关键词** 固相微萃取 丙烯酸丁酯 苯胺 生色反应 气相色谱-质谱

丙烯酸丁酯是一种重要的有机化工原料。它与乙烯的共聚物是一种热融性粘合剂,其聚合物能作皮革的防裂剂。丙烯酸丁酯可以用作纤维、橡胶、塑料的高分子单体和用于制造乳化剂、纺织助剂、皮张处理剂、纸张增强剂、丙烯酸酯涂料和有机合成中间体<sup>[1]</sup>。分析化学中作为化学试剂。

2006 年底,南通口岸进口 250 吨货值约 400 万人民币的丙烯酸丁酯。依据合同条款,检验后其品质符合合同要求。然而,多家厂家在使用中均发现,该批货物中加入丙烯酸后立即出现红色,使产品无法正常使用。由于在装卸货港口的检验结果表明,该批货物的各项合同技术指标都符合有关生产的技术要求,进一步对到货港抽取的船舱样、岸罐样、装货港岸罐样、管线样及随船样进行品质分析及工业应用表明,装货港岸罐样、管线样、随船样及到货港所抽取的船舱样与丙烯酸不发生变色反应,而到货港岸罐样却产生变色反应,因此查清货物变色的原因是关系到国际贸易双方的利益及维护中国进出口商品检验公正准确形象的关键所在。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

手动 SPME 进样器,30  $\mu$ m PDMS 涂层萃取头(美国 Supelco 公司);气相色谱-质谱联用仪(5975B,美国 Agilent 公司);微分流系统(3180B,美国 Agilent 公司)。

试验样品:1号样品:到货港船舱样;2号样品:到货港岸罐样;3号样品:随船样;4号样品:研究配制的试验样(2号样品按工艺比例,加入丙烯酸)。其余试剂均为分析纯。玻璃容器和磁力搅拌器用超纯水净化。

#### 1.2 实验步骤

**1.2.1 气相色谱-质谱条件** 色谱条件:HP-5MS(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)毛细管柱;程序升温:起始温度 80  $^{\circ}$ C,保持 1min,以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 180  $^{\circ}$ C,保持 10min;进样口温度:250  $^{\circ}$ C;FID 检测器温度:280  $^{\circ}$ C;载气:高纯氦气;柱流量:1.0 mL/min;进样量:0.2  $\mu$ L;分流比:50:1。质谱条件:接口温度:280  $^{\circ}$ C;电离方式:EI;电子能量 70 eV;扫描离子质量范围  $m/z$  为 30~300。微分流系统:辅助气压力 3.8PSI。

**1.2.2 工作曲线的绘制** 称取 0.6013g 苯胺,用丙烯酸丁酯稀释至 200g,配制工作溶液 0%,0.30%,0.38%,0.60%,1.50%,2.00%,2.40%,3.00%,按 1.2.1 进行分析,每种浓度重复 3 次,取峰面积的平均值,以苯胺含量对峰面积作图,绘制标准曲线。

**1.2.3 固相微萃取** 取 4 号样 3mL 于 4mL 的样品瓶内,用衬有聚四氟乙烯(PTFE)隔垫的瓶盖封口,将样品瓶置于 SPME 操作平台固定,调节 SPME 针头长度及高度使其穿透样品隔垫,插入瓶的空气层,推动手柄使 SPME 的纤维头 1/3 的长度位于液面下方,开动磁力搅拌器,加热至 25 $\pm$ 2  $^{\circ}$ C,萃取 2h,然后缩回纤维头。

**1.2.4 样品测定** 将 1、2 和 3 号样品直接进行 GC-MS 分析;将 SPME 针管插入 GC 进样口,在 250  $^{\circ}$ C 温度热脱附 2min,移去 SPME 针管,进行 GC-MS 分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 样品的色谱-质谱分析

对 1、2 和 3 号样品,按 1.2.1,直接进样分析。

图 1、2 分别为 1、2 号样品的色谱图, 3 号样品的色谱图与 1 号样品一致。比较图 1、2 可以看出, 二者的色谱图在保留时间 4.747 时有明显的差别, 2 号样品在该保留时间有明显的色谱峰而 1 号样品没有, 说明该保留时间的流出物可能为引起变色反应的污染物。

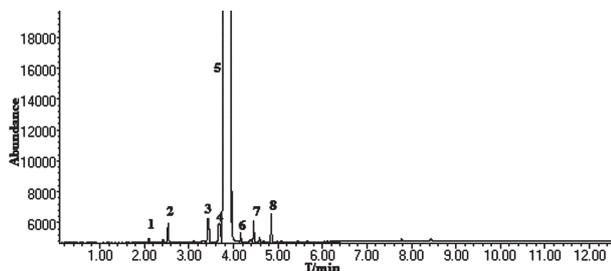


图 1 到货港抽取船舱样的色谱图

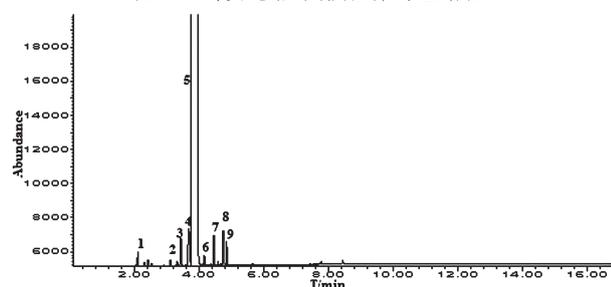


图 2 到货港岸罐样的色谱图

## 2.2 污染物的结构鉴定

试验中的 GC-MS 安装微分流系统, 它的优点在于样品经色谱柱分离后, 以一定的比例同时分流到 FID 和 MSD 两个不同的检测器, 避免定性和定量分析的两次进样。色谱和质谱图中各相应组分出峰的保留时间基本一致, 使得定性分析结果更可靠。对 2 号样品的质谱总离子流图中保留时间为 4.747 组分进行谱库检索, 该组分的分子离子峰  $m/z$ 93 (见图 3), 该物质为苯胺 (匹配度 93), 亦即导致货物变色的污染物很可能为苯胺。为进一步确证, 在购买的丙烯酸丁酯中加入微量的苯胺, 按工艺比例加入丙烯酸, 的确引起变色反应。

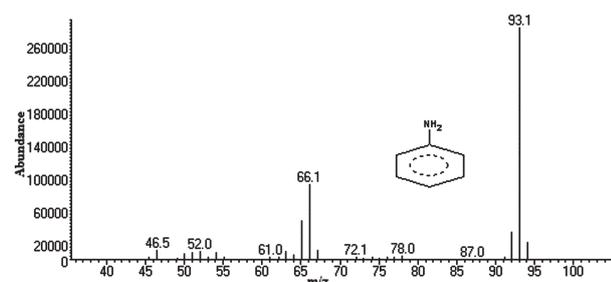


图 3 到货港岸罐样品中苯胺的质谱图

## 2.3 方法的线性关系和定量结果

按 1.2.1, 每种浓度测定 3 次, 计算峰面积的平均值, 并绘制标准曲线, 其线性回归方程为

$Y=1.04 \times 10^6 X - 2.65 \times 10^3$  (以苯胺含量为横坐标, 峰面积为纵坐标), 相关系数  $R=0.9995$ 。经外标法定量, 货物中苯胺的含量为 2.43%。

## 2.4 生色反应样品的色谱-质谱分析

将被苯胺污染的样品, 按照使用单位在工艺中的比例加入适量的丙烯酸, 即生成红色反应物 (4 号样品), 对 4 号样品进行 GC/MS 分析 (见图 4), 除丙烯酸中的杂质外, 图 4 比图 2 多出 3 个峰。经谱库检索后发现: 在 TIC 图中 1 号峰由于生成物质的量太少, 不能进行准确的定性。

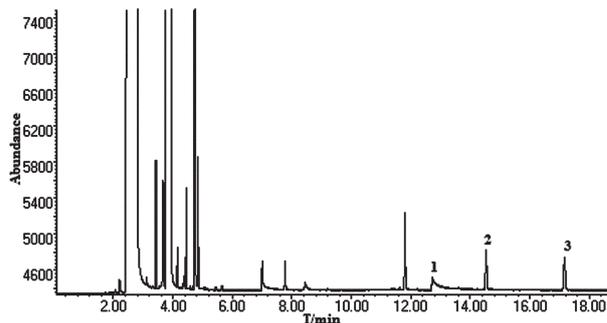


图 4 试验样品的色谱图

## 2.5 生色反应产物的 SPME 富集

试验中对 4 号样品用固相微萃取<sup>[2-4]</sup>方法进行提取, 由于物质与本底在酸碱性、吸附电性及挥发性等物理化学方面的差异, SPME 可以有选择性地吸收目标物, 从而达到富集的效果。图 5 是 4 号样品经固相微萃取提取样品的质谱总离子流图。经固相微萃取提取的样品, 1、2、3 号峰明显增大。试验研究表明, 固相微萃取方法能有效浓缩目标物, 1 号峰能达到质谱结构鉴定所要求的灵敏度。

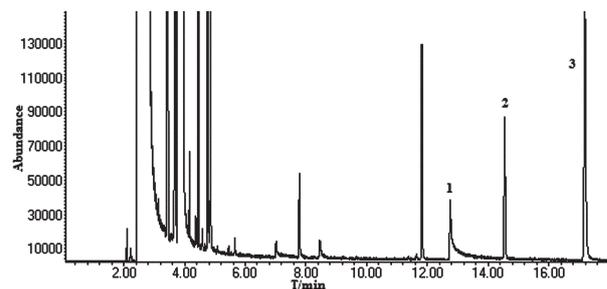


图 5 固相微萃取提取试验样品的质谱总离子流图

## 2.6 生色物的确定

对图 5 中的 1、2、3 号峰进行谱库检索发现: 2、3 号峰分别为苯甲醛和丙烯酸丁酯与苯胺反应的产物, 1 号峰为丙烯酸与苯胺的反应产物, 苯甲醛是丙烯酸中的杂质。试验中模拟生色反应的酸性条件, 进行苯甲醛、丙烯酸丁酯、丙烯酸与苯胺三种有机反应试验, 用质谱进行定性分析, 其中苯甲醛、丙烯酸丁酯与苯胺的反应产物分别与图 5 中 2、3 号

峰相同,且均未产生红色;而丙烯酸与苯胺的反应为红色,反应产物与图5中1号峰相同,1、2和3号峰的质谱图(见图6~8)。由此,可以断定引起进口丙烯酸丁酯变色的原因,是由于其中存在的微量污染物苯胺与丙烯酸发生反应,生成丙烯酰替苯胺类物质,这种物质遇到丙烯酸丁酯或丙烯酸中的对苯二酚类阻聚剂时,表现为粉红色。

### 2.7 生色反应苯胺最小量的试验

将配制的标样储备液成倍稀释,然后分别加入适量的丙烯酸,观察是否显示粉红色。研究发现,引起丙烯酸丁酯变色反应的苯胺最小量为0.5%。

## 3 结论

事后查明:由于船在ULSAN港卸完苯胺后未能将卸货管线清洗干净,管线中残留的苯胺在到达南通港的卸货过程中就不可避免地混到所卸货物中。根据管线容积的残存量及所载货物的比例推算,货物中苯胺的含量应该在2.6%左右,这与色谱分析的结果十分吻合。本文所建立的丙烯酸丁酯中苯胺含量的分析方法具有准确、方便、快速的特点,将固相微萃取应用于未知变色物的富集,简化试验方法。本文报道的变色物质反应机理对进出口商品检验及有关试验的标准方法制定有重要意义。

### 参考文献

- 1 于秀兰,李玉杰,刘积善.空气中丙烯酸丁酯的气相色谱法测定[J],中华劳动卫生职业病杂志,1999,11(6):377~379
- 2 PAWLISZYN J, BELARDI R P. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. Wat Pollut Res J Canada, 1989,24:179~191

## Application of SPME-GC/MS in color producing reaction by aniline in butyl acrylate

Wang Hongwei Hou Jin Zhang Aiping Lu Caixia

(Nantong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nantong Jiangsu 226005)

**Abstract** As for the color changing reaction caused by small amount pollutant in import Butyl Acrylate, the method was developed and analyzed the pollutant on quality and quantity by GC/MS. The productions of color producing reaction were enriched by solid-phase microextraction(SPME) and quantity by GC/MS. Under the condition of the color producing reaction, the organic synthetic reaction of three productions was simulated, the substance of color changing reaction was determined. The results show, the color producing reaction was caused by the pollutant of Aniline in import Butyl Acrylate. The method was in a good liner in 0.30~3.00% of Aniline, the regression coefficient of the method was 0.9995.

**Key words** Solid-phase microextraction Butyl acrylate Aniline Color producing reaction GC-MS

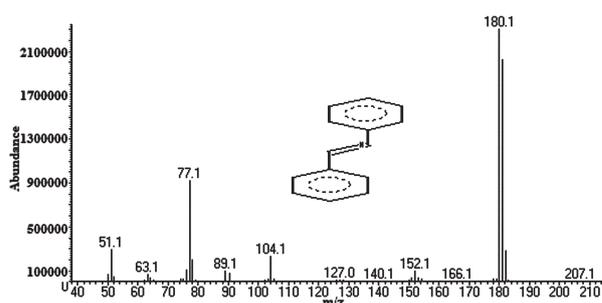


图6 2号峰的质谱图

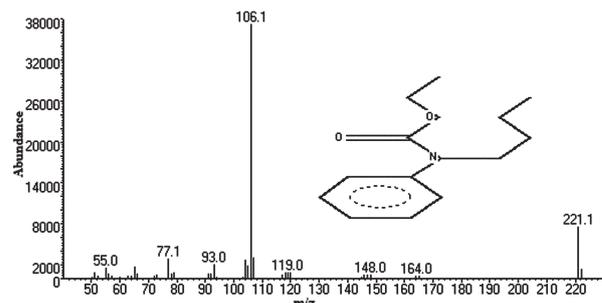


图7 3号峰的质谱图

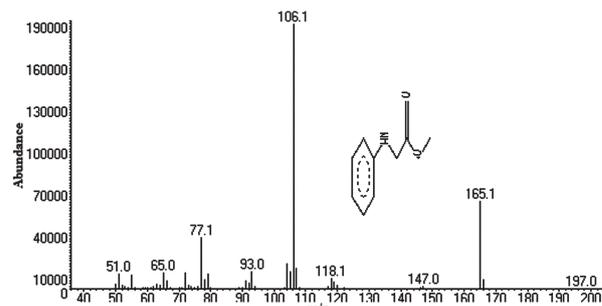


图8 1号峰的质谱图

- 3 钟明,孙成,李想.固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J],环境污染与防治,2006,28(3):233~234
- 4 路鑫,赵欣捷,叶芬等.固相微萃取/气相色谱/质谱联用测定水中的2,4-二硝基苯酚[J],色谱,1999,17(2):131~133