

## 分析测试

# 气质联用法分析丙烯腈和丙烯酸甲酯中对羟基苯甲醚

楚艳杰<sup>1</sup>,袁航<sup>2</sup>,张善营<sup>3</sup>,刘文涛<sup>1,4</sup>,刘浩<sup>1\*</sup>,朱诚身<sup>1</sup>

(1.郑州大学材料科学与工程学院,河南郑州450001;

2.郑州大学现代分析与基因测序中心,河南郑州450001;

3.郑州四维特种材料有限责任公司,河南郑州450199;

4.河南省先进尼龙材料及应用重点实验室(郑州大学),河南郑州450001)

**摘要:**建立了一种测定工业丙烯腈和丙烯酸甲酯中微量阻聚剂对羟基苯甲醚(MEHQ)的气质联用法,利用SH-RXI-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)型毛细管柱分离、质谱检测器(EI)检测、外标标准曲线法定量。MEHQ的加标回收率为99.4%~101.9%,相对误差为0.1%~6.7%,检出限低至0.024 mg/L,具有较高的灵敏度;目标化合物MEHQ在0.400~80.000 mg/L范围内有较好的线性关系,线性相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。不同日测量结果的相对标准偏差均低于3.0%,具有较好的准确度和精密性。该方法已成功应用于工业用丙烯腈和丙烯酸甲酯中微量MEHQ的检测,同时保证测试人员的安全。

**关键词:**气质联用法;丙烯腈;丙烯酸甲酯;对羟基苯甲醚;安全;灵敏

中图分类号:O652

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0230-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.048

## Analysis of *p*-hydroxyanisole in acrylonitrile and methyl acrylate by GC-MS

CHU Yan-jie<sup>1</sup>, YUAN Hang<sup>2</sup>, ZHANG Shan-ying<sup>3</sup>, LIU Wen-tao<sup>1,4</sup>, LIU Hao<sup>1\*</sup>, ZHU Cheng-shen<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2.Modern Analysis and Gene Sequencing Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3.Zhengzhou Siwei Special Materials Co., Ltd., Zhengzhou 450199, China; 4.Henan Provincial

Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications (Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A gas chromatography-mass spectrometry method is established for the determination of trace *p*-hydroxyanisole polymerization inhibitor in industrial acrylonitrile and methyl acrylate. In which, a SH-RXI-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) type capillary column is used for separation, mass detection (EI) is used for detection, and external standard curve method is used for quantification. Standard recoveries of *p*-hydroxyanisole (MEHQ) are in the range of 99.4%~101.9%, the relative error is in the range of 0.1%~6.7%, the detection limit is as low as 0.024 mg·L<sup>-1</sup>, and the sensitivity is high. Target compound MEHQ shows a good linear relationship in the range of 0.400~80.000 mg·L<sup>-1</sup>, with a linear correlation coefficient of  $R^2 \geq 0.999$ . The relative standard deviations of the measurement results on different days are all lower than 3.0%, which has good accuracy and precision. This method has been successfully applied to the detection of trace MEHQ in industrial acrylonitrile and methyl acrylate, while ensuring the safety of testers.

**Key words:** GC-MS; acrylonitrile; methyl acrylate; *p*-hydroxyanisole; safety; sensitive

丙烯腈和丙烯酸甲酯是生产聚丙烯腈基碳纤维的重要有机化工原料,其中丙烯腈占聚合单体总质量的95%以上,而丙烯酸甲酯是重要的共聚单体,可以延缓PAN聚合物在后续碳化、石墨化过程中的集中放热<sup>[1-5]</sup>。由于丙烯腈和丙烯酸甲酯具有不稳定的双键结构,易发生自聚、共聚、水解等,因此在生产丙烯腈和丙烯酸甲酯时一般会加入微量对羟基苯甲醚(MEHQ)作为阻聚剂,来防止生产、储存和运输

过程中丙烯腈和丙烯酸甲酯的自聚<sup>[6-9]</sup>。

国家标准 GB/T 7717.15—1994 和 GB/T 1750.5—1998 中采用分光光度法测定工业用丙烯腈和丙烯酸甲酯中 MEHQ 的含量。丙烯腈是剧毒品和可疑致癌物,GB/T 7717.15—1994 测定方法需要通过萃取分离、蒸馏等复杂前处理,测试人员长期接触大量丙烯腈,方法的定量限为 5 mg/kg;而 GB/T 1750.5—1998 测定方法需用致癌物亚硝酸

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2020-09-17

基金项目:国家重点研发计划(2018YFD0400702)

作者简介:楚艳杰(1990-),女,硕士生;刘浩(1982-),男,博士,副教授,研究方向为碳纤维材料、材料的微观力学分析,通讯联系人, hliu@zhu.edu.cn。

钠<sup>[10-13]</sup>。惠希东等<sup>[6]</sup>和彭振磊等<sup>[7]</sup>采用气相色谱法在一定程度上对国家方法的安全性和便捷性有了一定提升,但是灵敏度还有待提高。因此,开发更为便捷、安全、灵敏度高的分析方法在丙烯腈中对羟基苯甲醚的检测尤为重要。

气质联用法具有专一、灵敏度高等特点,在生物化学分析中对低含量成分有广泛的应用。应用最广泛的离子源是电子轰击源(electron impact ionization, EI),有机物被电子流(70 eV)轰击,形成带正电荷的分子离子( $M^+$ )而进一步被监测到。EI源的使用一般有SCAN和SIM 2种监测状态,其有机物鉴定具有谱图重现性较好、监测灵敏度高、分析过程简便快速、不需要标准样品等优点,且有数量非常庞大的标准谱库可供鉴定,标准谱库也在增加完善。利用SIM模式来监测分析物质成分时,仅有选定质量的离子片段被质谱仪监测,排除基质干扰,准确性更好、灵敏度更高,在低含量成分分析中应用更广泛<sup>[14-21]</sup>。本文中结合气质联用仪准确、快速、灵敏度高的优势,将其应用于丙烯腈和丙烯酸甲酯中对羟基苯甲醚的分析,开发出一种准确、快速、便捷的MEHQ定量分析方法,且该方法能显著减少分析人员和丙烯腈和丙烯酸甲酯的直接接触,具有安全和可推广性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

岛津公司气相色谱-质谱联用仪 GCMS-2010Ultra, 备有自动进样器。SH-RXI-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 日本岛津仪器公司)。

色谱级乙醇, 阿达玛斯试剂有限公司; 对羟基苯甲醚, 上海凇恩科技发展有限公司; 丙烯腈, 郑州四维特种材料有限责任公司; 丙烯酸腈, 成都艾科达化学试剂有限公司; 丙烯酸甲酯, 上海泰坦科技股份有限公司; 丙烯酸甲酯, 上海麦克林生化科技有限公司; 丙烯酸甲酯, 天津市福晨化学试剂厂。

### 1.2 仪器分析条件

色谱条件: 进样口温度 260℃, 进样量 1 μL, 分流比为 15:1, 吹扫流量 1.00 mL/min, 恒线速度模式, 250.0 kPa 高压进样 1.00 min, 柱流量 4.67 mL/min; 1.00 min 后压力 134.4 kPa, 总流量 34.6 mL/min, 1.00 min 后柱流量 2.10 mL/min; 柱温箱初始温度 70℃, 以 30℃/min 升温至 180℃ 保持 3.00 min。

质谱条件: 离子源 EI 源 250℃, 接口温度

260℃, 溶剂延迟时间 3.00 min, 检测器电压 1.20 kV, SIM 碎片离子选择:  $m/z = 81$ ,  $m/z = 109$ ,  $m/z = 124$  的碎片离子强度如图 1, 以基峰 109 作为定量峰。工作站: GCMSsolution, 质谱库: NIST. 14。

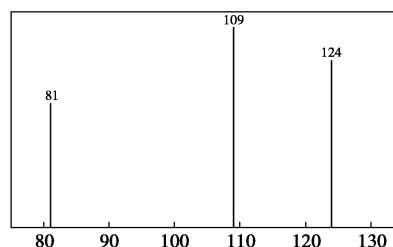


图 1 对羟基苯甲醚在 EI 源作用下的不同  $m/z$  的碎片离子峰

### 1.3 标准溶液溶剂的选择

由于丙烯腈是剧毒物, 丙烯酸甲酯对皮肤和呼吸道也有较强的刺激, 长期接触对分析测试人员的皮肤和呼吸道都会造成严重损害。使用过程存在严重安全隐患。无水乙醇和丙烯腈及丙烯酸甲酯的沸点接近, 乙醇与丙烯腈和丙烯酸甲酯的挥发性相近, 在配制标准溶液时用乙醇代替丙烯腈和丙烯酸甲酯更能保证测试人员人身安全。

### 1.4 定量方法的选择及标准溶液配制

MEHQ 的分子质量大, 沸点高, 若选用的毛细管柱选择不匹配, 会导致保留时间过长, 或者分离度不达标, 而且可能会出现色谱峰不对称, 峰前伸或峰拖尾等实验现象。通过实验考察了不同极性、不同规格的毛细管柱, MEHQ 在气质联用仪中谱图, 选用弱极性色谱柱 SH-RXI-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 效果较好, 其 60 mg/L 的气相色谱图和对应的离子峰强度如图 2 所示, 可以看出 MEHQ 保留时间在 3.22 min。

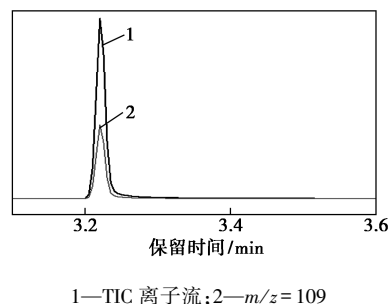


图 2 60.0 mg/L MEHQ 的气相色谱图

在色谱条件中, 柱温、进样量、分流比及载气流量都会影响阻聚剂的分离和检测灵敏度。柱温箱温度过低会导致出峰时间长久, 峰形宽化。进样量过

大又会影响离子源检测灵敏度,出现平头峰。载气流速太慢或太快都不利于对称峰的出现。经条件优化,色谱条件和质谱条件选用 1.2 中所述参数。

准确称取一定质量的 MEHQ,用乙醇定容,配成 800.0 mg/L 的 MEHQ 标准储备液。准确移取上述储备液用乙醇定容,配制成系列浓度 0.4、0.8、8.0、16.0、32.0、40.0、48.0、80.0 mg/L 标准溶液,以备后续检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性方程及检出限

在优化的色谱-质谱条件下,对 MEHQ 进行 3 次重复分析。将测得的 MEHQ 的平均峰面积与质量浓度进行线性回归,标准曲线如图 3 所示,回归方程为  $y = 86\ 294.96x - 58\ 870.90$ ,其中  $R^2 = 0.999$  ( $y$  为 109 基峰的平均峰面积, $x$  为阻聚剂 MEHQ 的质量浓度)。结果表明,MEHQ 在 0.4~80 mg/L 浓度范围内  $m/z = 109$  基峰面积与浓度具有良好的线性关系。因此,丙烯腈和丙烯酸甲酯中 MEHQ 的含量可以通过标准曲线外标法来定量,标准溶液的质量浓度和对应峰面积如表 1 所示。

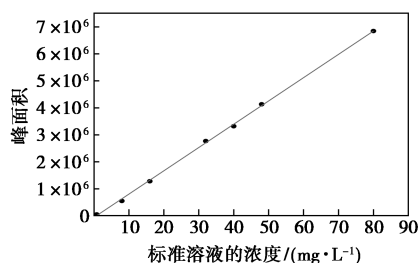


图 3 外标标准曲线法测定 MEHQ 的标准曲线

表 1 标准溶液质量浓度及其对应的基峰面积

标准溶液质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	基峰面积	标准溶液质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	基峰面积
0.4	21742.67	32.0	2768152.00
0.8	51508.67	40.0	3317219.00
8.0	549313.00	48.0	4131140.00
16.0	1280006.00	80.0	6843577.00

1.2 条件下,对阻聚剂的检测灵敏度进行考察。选择 0.050 mg/L 标准溶液进行分析。用 3 倍的噪音比计算 MEHQ 的检测限为 0.024 mg/L,远低于彭振磊等<sup>[7]</sup>用气相色谱法进行检测 MEHQ 的检测限 0.12 mg/kg 以及 GB/T 7717.15—1994<sup>[11]</sup>中的检测限 5 mg/kg。

### 2.2 准确度和精密度试验

已知 MEHQ 乙醇溶液的浓度,用 2.1 中所采用的标准曲线外标法每个样品重复 3 次,测得上述 MEHQ 溶液的浓度及 RSD 值,结果如表 2 所示,可知 2.1 中方法重复性较好。

表 2 已知浓度 MEHQ 溶液分析

MEHQ	理论值/(mg·L <sup>-1</sup> )	实测值/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差/%
1	80	79.99	2.55
2	64	60.71	2.61
3	48	48.55	2.10
4	40	39.12	2.10
5	32	32.76	1.78
6	20	21.37	2.55
7	16	15.51	1.59
8	4	4.06	1.74

### 2.3 工业丙烯腈和丙烯酸甲酯中 MEHQ 的含量及其回收率和精密度试验

利用该方法对国内不同厂家的丙烯腈和丙烯酸甲酯中的 MEHQ 进行检测,采用外标标准曲线法进行定量分析,并在不同的日期内测定日间精密度。从测试结果可以看出,气相色谱-质谱联用法可以准确地测定丙烯腈和丙烯酸甲酯中的微量阻聚剂含量。

以丙烯腈和丙烯酸甲酯作为本底,添加 MEHQ 标准溶液,进行回收率实验。每个添加平行测定 3 次,目标化合物的加标回收率 99.4%~101.9%,相对标准偏差为 0.21%~1.42%,如表 3 所示,说明该方法的准确度和日内精密度良好。测定丙烯腈和丙烯酸甲酯中目标化合物含量,每个样品每日重复 6 次,重复测定 6 d,相对标准偏差 0.66%~2.75%,进而说明该方法的日间精密度良好,具体数值如表 4 所示。

表 3 MEHQ 的加标回收率

背景质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	加标质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/%	相对标准偏差/%
35.05	10	100.2	0.97
35.05	40	101.9	0.42
35.05	60	100.2	0.34
26.89	10	99.8	1.42
26.89	40	99.4	0.35
26.89	60	99.4	0.21

表4 工业用丙烯腈和丙烯酸甲酯中MEHQ的含量

待测样	质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准 偏差/%	待测样	质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准 偏差/%
AN-1-1	38.32	1.26	MA-1-1	34.12	2.75
AN-1-2	37.45	1.24	MA-1-2	35.05	2.42
AN-1-3	38.70	0.35	MA-1-3	34.30	0.72
AN-1-4	39.08	0.90	MA-1-4	34.19	1.65
AN-1-5	38.55	1.72	MA-1-5	34.07	1.88
AN-1-6	38.91	2.11	MA-1-6	34.43	1.79
AN-2-1	44.03	2.05	MA-2-1	30.02	1.37
AN-2-2	42.51	0.96	MA-2-2	30.70	1.56
AN-2-3	43.00	1.93	MA-2-3	29.63	0.98
AN-2-4	43.41	0.42	MA-2-4	29.30	0.66
AN-2-5	42.46	1.52	MA-2-5	29.62	1.97
AN-2-6	42.75	1.13	MA-2-6	28.47	1.25
AN-3-1	27.13	1.39	MA-3-1	32.96	0.74
AN-3-2	26.89	1.35	MA-3-2	34.53	2.46
AN-3-3	27.71	1.77	MA-3-3	34.00	2.42
AN-3-4	26.71	1.12	MA-3-4	33.98	1.46
AN-3-5	27.15	1.45	MA-3-5	34.48	0.78
AN-3-6	28.06	1.79	MA-3-6	33.42	2.27

注:AN-1 郑州四维特种材料有限责任公司;AN-2、AN-3 成都艾科达化学试剂有限公司不同批次产品;MA-1 上海麦克林生化科技有限公司;MA-2 上海泰坦科技股份有限公司;MA-3 天津市福晨化学试剂厂。

### 3 结论

(1)建立了测定工业用丙烯腈和丙烯酸甲酯中微量阻聚剂 MEHQ 的气质联用法,采用 SH-RX1-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)型毛细管柱,色谱柱初始温度是 70℃,之后以 30℃/min 升温至 180℃保持 3 min,250 kPa 高压进样 1 min,柱流量 4.67 mL/min,1 min 之后色谱柱流量是 2.10 mL/min,分流比为 15:1 的分离条件,能够对 MEHQ 快速检测,MEHQ 的保留时间是 3.22 min。

(2)所建立的气相色谱-质谱联用法采用外标标准曲线法对目标化合物 MEHQ 定量分析,MEHQ 检出限为 0.024 mg/L,低于已有方案的检出限,MEHQ 的加标回收率为 99.4%~101.9%,考察其日内精密度和日间精密密度均低于 5%。

(3)采用气质联用法测定丙烯腈和丙烯酸甲酯中阻聚剂对羟基苯甲醚含量,具有简便、准确、快速、环保的特点,能降低丙烯腈和丙烯酸甲酯与测试人员接触的机会,有广泛的应用性。

### 参考文献

- [1] 王成国,朱波.聚丙烯腈基碳纤维[M].北京:科学出版社,2011.
- [2] 蔡小平.聚丙烯腈基碳纤维生产技术[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [3] 吕永根.高性能碳纤维[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [4] 贺福.碳纤维及石墨纤维[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 王浩静,张淑斌.PAN 基碳纤维的生产与应用[M].北京:科学出版社,2016.
- [6] 惠希东,李锋,许崇龙,等.毛细管气相色谱法分析丙烯腈中阻聚剂(MEHQ)的含量[J].检验检疫学刊,2006,16(1):25-27.
- [7] 彭振磊,王川,刘朝霞,等.气相色谱法测定工业丙烯腈中微量对羟基苯甲醚和对苯二酚[J].石油化工,2017,(8):98-102.
- [8] 韩国梁.丙烯腈阻聚剂简介[J].兰化科技,1990,(1):25-30.
- [9] 金耀琴,严盛宏.仿丙烯腈生产过程研究 ZC-01 阻聚剂的阻聚效果[J].石化技术与应用,2004,22(1):35-37.
- [10] 全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会.GB/T 7717.1—2008.工业用丙烯腈 第1部分:规格[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [11] 全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会.GB/T 7717.15—1994.工业用丙烯腈 第15部分:对羟基苯甲醚含量的测定 分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1994.
- [12] 全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会.GB/T 17529.1—2008.工业用丙烯酸及酯[S].北京:中国标准出版社,1994.
- [13] 全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会.GB/T 17530.5—1998.工业丙烯酸及酯中阻聚剂的测定[S].北京:中国标准出版社,1998.
- [14] 武开业.气相色谱质谱联用仪的原理及分类[J].科技视界,2014,(26):270.
- [15] Santos F J, Galceran M T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1000(1/2):125-151.
- [16] Khairy, Mohammed A. Assessment of priority phenolic compounds in sediments from an extremely polluted coastal wetland (Lake Maryut, Egypt) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(1):441-455.
- [17] Zhao R S, Cheng C G, Yuan J P, et al. Sensitive measurement of ultratrace phenols in natural water by purge- and -trap with in situ acetylation coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(2):687-694.
- [18] Zhang X L, Ze L, Yang Z, et al. Mutual prediction of retention times in a variety of operating modes in temperature programmed gas chromatography [J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2017, 14(1):591-597.
- [19] 林海, 廖建萌, 李春雄, 等. 气相色谱-质谱法测定汽油中醇类、醚类和酯类添加剂[J]. 冶金分析, 2016, 36(6):50-54.
- [20] 胡华勇, 胡军, 邓正新, 等. 气相色谱质谱法测定饮用水源中 60 种半挥发性有机物[J]. 冶金分析, 2011, 31(6):71-76.
- [21] 崔晓晨, 李秋兰, 孟祥铭. 对气相色谱质谱联用仪使用过程中存在问题的探讨[J]. 山东工业技术, 2015, (5):148-148. ■