

TDI 聚氨酯塑胶跑道的气相色谱-质谱分析

张 颖

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:采用溶剂萃取,毛细管气相色谱-质谱法分离鉴定了 TDI 聚氨酯塑胶跑道中的有机化合物,用总离子流色谱峰面积归一化方法进行定量。分离出 70 余个色谱峰,鉴定出 53 种化合物,占被测总量的 94.48%。采用热裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS)技术分析了 TDI 聚氨酯塑胶跑道材料,鉴定出 35 种化合物。实验数据为检测聚氨酯塑胶跑道中有害化学物质及产品质量控制提供了科学依据。

关键词:聚氨酯;甲苯二异氰酸酯(TDI);气相色谱-质谱(GC/MS);裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS);分析

中图分类号:O657.63; G804.34 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2005)03-164-04

Analysis of TDI Polyurethane by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Ying

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: Organic compounds in toluene diisocyanate (TDI) polyurethane were extracted with acetone and were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) with capillary column. The quantitative analysis was performed by square peaks obtained with total ion chromatography to normalization. More than seventy peaks were separated, and 53 kinds of compounds were identified, their composition account for 94.48% of the total components. The TDI polyurethane was detected by pyrolysis chromatography-mass spectrometry, 35 kinds of compounds were identified. These data can be applied to the establishment of scientific basis for the detection of harmful chemistries in TDI polyurethane and the control of the products in quality.

Key words: polyurethane; toluene diisocyanate (TDI); gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); pyrolysis chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS); analysis

目前国内铺设的合成跑道多为甲苯二异氰酸酯(TDI)聚氨酯塑胶跑道。TDI 聚氨酯塑胶跑道材料由 A、B 两个组分组成, A 组分是聚醚和 TDI 反应得到的预聚体; B 组分是交联固化剂、催化剂、着色剂、溶剂的混合物, 将两组分按一定比例混合, 固化后得到产物。由于聚氨酯生

产中使用的原料多是有毒有害化学物质, 因此 TDI 聚氨酯塑胶跑道质量的优劣, 对环境和人体健康有较大影响^[1]。

在现行的国家标准中, 仅有对合成跑道施工过程中产生的游离 TDI 不超过 0.7% 的规定, 而有关 TDI 聚氨酯塑胶跑道中有害成分的检

收稿日期: 2005-01-04; 修回日期: 2005-04-14

作者简介: 张颖(1961~), 女(汉), 北京人, 高级工程师, 从事有机质谱研究。E-mail: zhangying@brici.ac.cn

验,国内目前还没有检测标准^[2]。本工作拟采用气相色谱-质谱(GC/MS)测定TDI聚氨酯塑胶跑道中挥发性有机物成分;采用热裂解气相色谱-质谱(Py-GC/MS)技术测定聚氨酯塑胶跑道材料。实验数据为检测聚氨酯塑胶跑道中有毒有害化学物质及产品质量控制提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

HP6890 气相色谱仪:美国安捷伦(Agilent)公司产品;QUATTRO 质谱仪:英国 Micromass 公司产品。PYROJECTOR 热裂解器:澳大利亚 SGE 公司产品。所用试剂及标准样品均为分析纯。

1.2 样品萃取

将样品粉碎成约 1 mm^3 的小颗粒,称取样品 50 g ,放入 500 mL 磨口三角瓶中,加入丙酮 200 mL ,置于 500 mL 回流冷凝器上抽提 12 h ,抽提温度为 $80\sim 85$ 。

1.3 GC/MS 分析条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:BPX-35 石英毛细柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);柱前压 20 kPa ,进样口温度 300 ;程序升温:柱温起始 40 ,以 5 /min 至 100 ,再以 10 /min 至 280 ,恒温 30 min ;分流比 $30:1$,进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV ;离子源温度 200 ;传输线温度 280 ;质量扫描范围 $m/z\ 20\sim 500$;溶剂延迟 2.5 min 。

1.4 Py-GC/MS 分析条件

裂解温度 600 ;BPX-35 石英毛细柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);柱前压 20 kPa ,进样口温度 250 ;程序升温:柱温起始 40 ,以 5 /min 至 150 ,再以 10 /min 至 250 ;EI 离子源;电子能量 70 eV ;离子源温度 200 ;传输线温度 250 ;质量扫描范围 $m/z\ 20\sim 400$ 。

2 结果与讨论

2.1 丙酮提取物的 GC/MS 分析

各色谱峰对应的质谱经计算机谱库检索,结合保留时间定性,共鉴定出 53 种化合物,用峰面积归一化法确定各物质相对含量,分析结果列于表 1。其中游离单体甲苯二异氰酸酯占总量的 3.48% ,质谱图见图 1。甲苯二异氰酸酯为有毒

的致癌物质,可通过吸入其蒸气和气溶胶或食入吸收进体内。据文献报导^[3],该物质刺激眼睛、皮肤和呼吸道,吸入蒸气可引起哮喘反应,过多超过职业接触限值可能导致死亡。多环芳烃类化合物占总量的 16.84% ,此类化合物大都是致癌物质,特别是含硫、含氧等杂环芳烃化合物,对环境污染更为严重,这些杂环芳烃化合物在环境中的热稳定性较高,致癌性强于常规多环芳烃,并具有较强的生物蓄积性^[4]。增塑剂邻苯二甲酸酯类占总量的 32.32% ,该物质可通过吸入、经皮肤和食入吸收到体内,动物实验表明,该物质可能对人类生殖和发育造成毒性影响。操场上铺设的劣质 TDI 聚氨酯塑胶跑道会向大气中释放有毒化学气体,造成环境污染,并对人体造成伤害。因此加强对 TDI 聚氨酯塑胶跑道的质量检测,参照国际标准,尽快出台对合成运动面层材料进行分析研究的环保标准及检验体系是十分必要的。

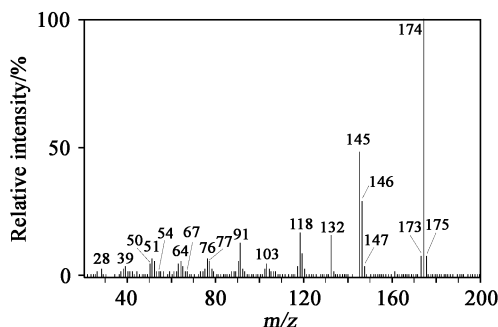


图 1 甲苯二异氰酸酯质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of toluene diisocyanate

2.2 跑道材料的 Py-GC/MS 分析

总离子流图中各峰的质谱图经过库检索和人工解析确定了可能的结构,共鉴定出 35 种化合物,分析结果列于表 2。

从表 2 可以看出,裂解产物包括分子链端断裂形成的反应物分子甲苯二异氰酸酯,醚链断裂形成的醇、酮、呋喃类小分子化合物,烯烃、芳烃类小分子化合物,另外还有增塑剂邻苯二甲酸酯类化合物^[5~7]。TDI 聚氨酯塑胶跑道材料裂解产生的化合物中有相当数量的有毒物质,如芳烃类化合物、甲苯二异氰酸酯等,一旦发生火灾,有毒气体会对生命构成严重威胁。

表 1 提取物的化学组成及其相对含量

Table 1 Chemical components and their relative intensity of the extracted organic compound

No.	Compound	t _R / min	Relative intensity/ %	Similiarty / %	鉴定方法	No.	Compound	t _R / min	Relative intensity/ %	Similiarty / %	鉴定方法
1	benzene	3.08	0.01	96	S + T	28	carbazole	28.02	1.61	89	S
2	4-methyl octane	5.94	0.14	88	S	29	3-methyl phenanthrene	28.19	0.59	89	S
3	1,3-dimethyl benzene	6.84	0.01	93	S + T	30	9-methyl phenanthrene	28.49	0.15	87	S
4	1,4-dimethyl benzene	7.04	0.02	93	S + T	31	9-methyl anthracene	28.60	1.03	85	S
5	1,2-dimethyl benzene	7.87	0.01	95	S + T	32	phenyl naphthalene	29.01	0.61	88	S
6	decane	8.64	0.16	94	S + T	33	2-fluorenamine	29.11	0.09	92	S
7	undecane	11.68	0.30	90	S	34	disopropylbiphenyl	29.49	0.50	77	S
8	2-ethyl hexanoic acid	14.23	1.87	91	S + T	35	pyrene	30.31	6.19	88	S
9	naphthalene	17.30	0.16	87	S + T	36	trimethyl phenanthrene	30.66	0.55	90	S
10	1,2-benzisothiazole	18.83	0.23	91	S	37	hexandropyrene	30.94	0.22	75	S
11	2-methyl naphalene	19.25	0.14	89	S	38	fluoranthrene	31.15	7.87	80	S
12	TDI	19.80	3.48	93	S + T	39	benzonaphthofuran	31.29	0.25	75	S
13	6-amino-2,3-dihydro-indole-2-one	21.31	0.40	85	S	40	1-methyl pyrene	31.48	0.37	80	S
14	4-pyrrolidingl pyridine	21.44	0.28	86	S	41	elcosane	31.85	0.57	85	S
15	butylated hydroxytoluene	21.48	2.79	85	S + T	42	dimethylisopropylphenanthrenecarboxylic acid	32.02	3.75	73	S
16	acenaphthylene	22.25	0.27	88	S	43	4-methyl pyrene	32.24	0.66	88	S
17	heptadecane	22.59	0.22	87	S	44	phenyl naphthalenamine	32.35	1.05	93	S
18	dibenzofuran	23.08	0.51	95	S	45	dinonacyl phthalate	33.50	31.91	92	S + T
19	fluorene	24.06	1.39	90	S	46	benzonaphthothiophene	34.87	0.62	90	S
20	xanthene	24.34	0.17	82	S	47	chrysene	36.17	2.31	90	S
21	4-methyl dibenzofuran	24.56	0.23	88	S	48	triphenylene	36.53	2.93	86	S
22	diphenylamine	24.65	0.14	90	S	49	methyl chrysene	38.52	0.50	82	S
23	dibenzenzothiophene	26.63	0.37	88	S	50	benzo carbazole	39.28	0.29	80	S
24	phenanthrene	26.96	7.58	91	S + T	51	perylene	45.22	2.19	91	S
25	anthracene	27.07	1.43	88	S	52	benzacephenanthrylene	45.55	2.04	90	S
26	acridine	27.40	0.16	75	S	53	benzofluoranthene	49.31	2.84	87	S
27	dibutyl phthalate	27.84	0.32	85	S + T		Total		94.48		

注:S代表谱库检索定性,T代表保留时间定性。

表 2 TDI 聚氨酯塑胶跑道材料裂解物主要组分

Table 2 Main components of the pyrolysis products of TDI polyurethane

类别 Class	数量 Number	裂解物名称 Component
无机物 Inorganic compound	2	一氧化碳 carbonic oxide ,二氧化碳 carbon dioxide
烷烃/ 烯烃类 Alkane/ Alkene	16	丙烯 propene ,丁二烯 butadiene ,异戊二烯 isoprene ,二甲基环丙烷 dimethyl cyclopropane ,环戊烯 cyclopentene ,环戊二烯 cyclopentadiene ,甲基戊烯 methyl pentene ,亚甲基环戊烯 methylene cyclopentene ,甲基戊二烯 methyl pentadiene ,环己二烯 cyclohexadiene ,二甲基环戊烯 dimethyl cyclopentene ,亚甲基基环己烯 methylene cyclohexene ,甲基环己二烯 methyl cyclohexadiene ,甲基丙烯基环己烯 methyl propenyl cyclohexene ,异癸三烯 isodecylthiene ,苧烯 limonene
芳烃类 Aromatic hydrocarbon	7	苯 benzene ,甲苯 toluene ,二甲苯 dimethyl benzene ,三甲苯 trimethyl benzene ,苯乙烯 styrene ,甲基苯乙烯 methyl styrene ,蒽 anthracene
含 N、O、S 化合物 Compound containing N , O , S	10	甲苯-2 ,4-二异氰酸酯 TDI ,乙醛 aldehyde ,甲基二氢呋喃 methyl dihydrofuran ,乙基呋喃 ethylfuran ,甲基噻吩 methyl thiophene ,甲基庚烯醇 methyl heptenol ,1-异丙氧基丙酮-2 1-isopropoxy propanone-2 ,苯并噻唑 benzothiazole ,邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate ,邻苯二甲酸二辛酯 dioctyl phthalate

2.3 毛细管柱的选择

选用 65 %甲基聚硅氧烷 + 35 %苯基聚硅氧烷毛细管柱兼有极性柱和非极性柱的特点 ,对非极性烃类和中等极性的含氧含硫化合物等均有较好的分离效果 ,从而保证了质谱定性的准确性。

参考文献：

[1] 徐培林,张淑珍编著. 聚氨酯材料手册[M]. 化学工业出版社,2002.

[2] 王哲广. 铺设 TDI 聚氨酯塑胶跑道的危害与对策[J]. 环境保护,2004,(3):51~55.

[3] 欧洲共同体委员会,国际化学品安全署合编. 国际

化学品安全卡手册[M]. 化学工业出版社,1995. 692~693.

[4] 周家斌,王铁冠,史 权,等. 大气可吸入颗粒物中含硫和含氧芳烃化合物的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报,2004,25(3):134~140.

[5] 王 英,刘兰珍,朱善农. 基体辅助激光解吸电离飞行时间质谱和热裂解色谱/质谱研究聚酯型聚氨酯链结构[J]. 分析化学,2000,28(10):1267~1270.

[6] Lieberman SA ,Lery EJ. Pyrolysis and GC in Polymer Analysis[M]. Marcel Dekker , 1984.

[7] 高毅飞,王莲芝. 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物裂解色谱质谱研究[J]. 热固性树脂,2001,16(6):23~25.