

## 氢醌-双( $\beta$ -羟乙基)醚工业品中相关杂质的 气相色谱-飞行时间质谱定性研究

李丹妮<sup>1</sup>, 练鸿振<sup>1,\*</sup>, 徐拥军<sup>2</sup>

(1. 教育部生命分析化学重点实验室, 南京大学现代分析中心, 南京大学化学系, 江苏 南京 210093;

2. 南通泰利达化工有限公司, 江苏 南通 226521)

**摘要:** 建立了气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOFMS)法测定聚氨酯扩链剂氢醌-双( $\beta$ -羟乙基)醚(HQEE)工业品中相关杂质的方法。以50mg HQEE溶解于约50mL异丙醇中,选用HP-5毛细管柱(30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25  $\mu$ m)进行分离并对其中所含相关杂质进行了定性研究,通过色谱保留值和质谱图的信息推断出HQEE样品中主要杂质。结果表明:样品中三个主要杂质均可被准确定性为HQEE的同系物,相对分子质量分别为154、242和286。根据合成工艺路线推测出杂质的结构。考察了样品合成过程中环氧乙烷的用量。该方法可及时解决HQEE产品在合成工艺中出现的问题,有效控制并提高产品的质量。

**关键词:** 氢醌-双( $\beta$ -羟乙基)醚; 气相色谱-飞行时间质谱(GC-TOFMS); 扩链剂; 杂质; 定性分析

**中图分类号:** O 657.63; O 625.461 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)04-229-03

## Identification of the Impurities in Hydroquinone Bis(2-hydroxyethyl) ether Industrial Products by Gas Chromatography-Time of Flight Mass Spectrometry

LIDan-ni<sup>1</sup>, LIAN Hong-zhen<sup>1</sup>, XU Yong-jun<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Center of Materials Analysis,

Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Nantong Tailida Chemicals Co. Ltd., Nantong 226521, China)

**Abstract:** A method for identification of the interrelated impurities in some kind of chain extender for polyurethane, hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether (HQEE) industrial products by gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC-TOFMS) was developed. 50mg HQEE samples was dissolved in 50mL isopropyl alcohol, and injected into HP-5 capillary column (30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25  $\mu$ m). Three peaks from the total ion current chromatogram of HQEE samples were qualitatively confirmed by comparing with the retention time and MS spectrum of HQEE standard. The results showed that three main impurities were accurately identified to be homologous compounds with the relative molecular mass of 154, 242 and 286, respectively. Under selected GC/TOFMS conditions, all components were fully separated. According to the synthesis process, the structures of the three impurities were proposed. The practical amount of ethylene oxide in the sample synthesis was in-

收稿日期: 2004-07-06; 修回日期: 2004-11-12

作者简介: 李丹妮(1978~), 女(汉族), 江苏扬州人, 在读硕士研究生。E-mail: yuredanny@hotmail.com

\* 通讯作者: 练鸿振(1963~), 男(汉族), 江苏扬州人, 博士, 副教授, 从事精细化学品分析研究。E-mail: hzlian@nju.edu.cn



investigated. The method will help to effectively control and improve product quality in HQEE synthesis.

**Key words:** hydroquinone bis (2-hydroxyethyl) ether; gas chromatography-time of flight mass spectrometry; chain extender; impurities; qualitative analysis

氢醌-双( $\beta$ -羟乙基)醚(Hydroquinone bis (2-hydroxyethyl) ether, HQEE)系一种含芳香核的直链对称结构的二元醇。传统合成方式是在加压下以氢氧化钠为催化剂对苯二酚与环氧乙烷进行反应<sup>[1]</sup>,或在常压下采用威廉姆逊醚方法进行合成<sup>[2]</sup>。HQEE是一种无毒的扩链剂,用其扩链生成的聚氨酯(PU)弹性体具有优良的物理力学性能,如强度高、回弹性好、压缩永久变形低、滞后损失少,且水解稳定性明显优于一般聚氨酯弹性体,尤其在较高温度下,仍能够保持较高的拉伸强度及回弹性<sup>[3]</sup>。严格控制HQEE产品的质量,是后续材料优良性能的保证。目前尚未见HQEE质量控制分析的相关文献报道。本工作拟首次采用气相色谱-飞行时间质谱(GC/TOFMS)技术对HQEE产品中的杂质进行定性和鉴定,旨在为提高HQEE产品的质量提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪:英国Micromass GCT公司产品;飞行时间质谱仪(TOFMS):英国Micromass公司产品,配备美国安捷伦(Agilent)公司Agilent 6890气相色谱仪。

### 1.2 主要试剂及样品

异丙醇:分析纯;HQEE标样及样品:南通泰利达化工有限公司提供,标样经过红外光谱(IR)、质谱(MS)、核磁共振谱(<sup>1</sup>HNMR)表征,并与标准谱图比较,结构确认示于图1。

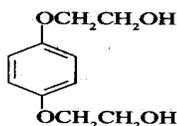


图1 HQEE的结构

Fig 1 Geometric structure of HQEE

实验中HQEE样品的合成工艺选择加压下氢氧化钠为催化剂,环氧乙烷与对苯二酚进行反应。通过人为控制环氧乙烷与对苯二酚的反应摩

尔比,得到含有不同杂质的HQEE产品。样品1和样品2分别为反应中控制环氧乙烷与对苯二酚摩尔比小于2和大于2的产品。

### 1.3 样品配制

分别精确称取50 mg HQEE样品至50 mL容量瓶中,加入约40 mL异丙醇,振摇溶解。若不溶,可置入80 °C水浴中,促使样品完全溶解,冷却至室温后再用异丙醇定容至刻度。同法配制HQEE标样溶液。

### 1.4 实验条件

**1.4.1 色谱条件** 美国安捷伦(Agilent)公司HP-5毛细管柱(30 m × 0.25 mm),固定相液膜厚度0.25 μm;进样口温度300 °C;升温程序:起始温度40 °C,保持10 min,以10 °C/min升温至280 °C;载气(He)流速1.2 mL/min,分流比50:1;接口温度240 °C;进样量1.0 μL。

**1.4.2 质谱条件** 电子轰击(EI)离子源;离子源温度220 °C;电子能量70 eV;质量扫描范围m/z 40~800。

## 2 结果与讨论

### 2.1 总离子流图

取配制的HQEE样品溶液1.0 μL,直接进样进行GC/TOFMS分析。HQEE样品1和样品2的总离子流色谱图(TIC)分别示于图2、图3。

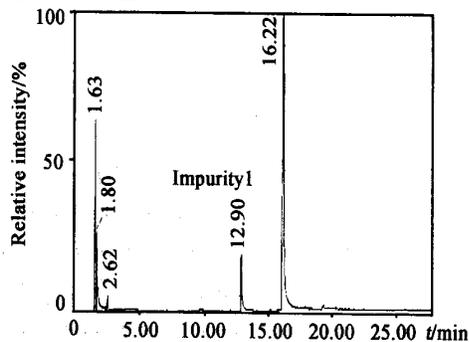


图2 HQEE样品1的总离子流色谱图

Fig 2 TIC of HQEE sample 1<sup>#</sup> by GC/MS

### 2.2 质谱测定

与HQEE标样的GC/TOFMS分析结果进行比对,样品中保留时间 $t_R = 16$  min的色谱峰

确定为 HQEE 峰(图 4)。样品中杂质 1、杂质 2 和杂质 3 质谱数据列于表 1。

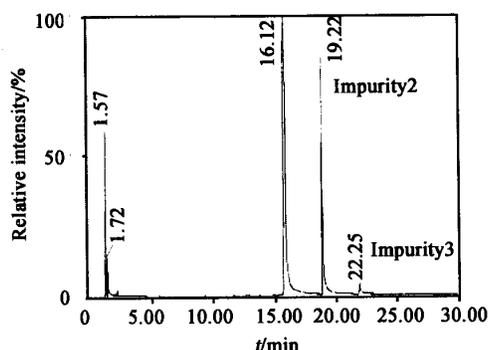


图 3 HQEE 样品 2 的总离子流色谱图

Fig 3 TIC of HQEE sample 2<sup>#</sup> by GC/MS

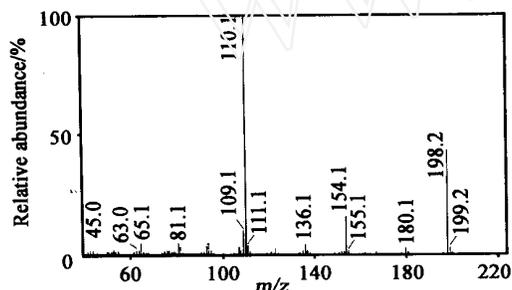


图 4 HQEE 色谱峰质谱图( $t_R = 16.12/16.22$  min)

Fig 4 Mass spectrum of HQEE in sample

表 1 HQEE 样品分析结果

Table 1 Analysis results of HQEE samples by GC/TOFMS

Chromatographic peak	$t_R$ /min	$m/z$	Relative molecular mass	Molecular formula
Impurity 1	12.90	154, 110, 45	154	$C_8H_{10}O_3$
HQEE	16.12	198, 154, 110, 45	198	$C_{10}H_{14}O_4$
Impurity 2	19.22	242, 224, 206, 154, 110, 45	242	$C_{12}H_{18}O_5$
Impurity 3	22.25	286, 268, 250, 198, 110, 89, 45	286	$C_{14}H_{22}O_6$

### 3 结论

实验证明,在 HQEE 样品中,不同批号的产品由于合成工艺中的条件波动,其中杂质含量不完全相同。根据合成路线的一致性,结合 GC/MS 的分析手段,杂质可以被准确定性。本工作涉及的样品 1 在合成过程中环氧乙烷用量不足,而样品 2 中环氧乙烷用量过多,实验结果很好地给予印证。采用 GC/MS 技术可以及时解决合成 HQEE 产品工艺中出现的问题,正确选择环氧乙烷的用量,从而有效控制并提高产品的质量。

由图 2 可见,样品 1 中出现了  $t_R = 12.90$  min 即杂质 1 峰,质谱信息显示杂质 1 为  $m/z$  154,并同时出现  $m/z$  110 ( $154 - 44$ ) ( $HOC_6H_4OH$ )和  $m/z$  45 ( $CH_2CH_2OH$ )的特征碎片峰。样品 2 中出现与样品 1 中不同的杂质峰  $t_R = 19.22$  min 的杂质 2 峰,由质谱图得出杂质 2 为  $m/z$  242,同时出现  $m/z$  224 ( $242 - 18$ )、 $m/z$  206 ( $242 - 18 - 18$ )、 $m/z$  154 ( $242 - 88$ )、 $m/z$  110 ( $242 - 154 - 44$ )和  $m/z$  45 等特征碎片峰。出现在  $t_R = 22.25$  min 的杂质 3 峰,质谱图同时出现  $m/z$  286、 $m/z$  268 ( $286 - 18$ )、 $m/z$  250 ( $286 - 18 - 18$ )、 $m/z$  198 ( $286 - 88$ )、 $m/z$  110 ( $286 - 88 - 88$ )、 $m/z$  89 ( $CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ )和  $m/z$  45 等特征碎片峰,可推测杂质 3 为  $m/z$  286。根据合成工艺路线推测出样品中杂质 1、杂质 2 和杂质 3 的结构分别示于图 5。GC/TOFMS 的分析结果列于表 1。

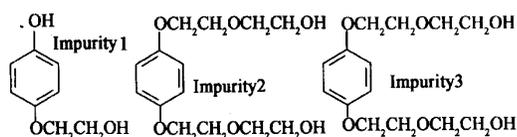


图 5 样品中杂质 1、杂质 2 和杂质 3 的结构

Fig 5 Geometric structures of impurity 1, impurity 2 and impurity 3 in samples

### 参考文献

- [1] Motoyama Yoshio, Isaka Toshiyuki, Teranishi Kiyoshi. 1,4-Bis(2-hydroxyalkoxy)benzenes[P]. Japan: Kokai 76, 149, 233 (C1 C07C43/26), 1976.12.22
- [2] 曹雯君. 氢醌双羟乙基醚的常压合成[J]. 浙江化工, 1999, 30(4): 8~9
- [3] 查刘生, 吴明元, 杨建军, 等. 对苯二酚-双( $\beta$ -羟乙基)醚扩链聚醚型聚氨酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 163~164