

化纤残渣的 GC/MS 鉴定

诸培奋 黄厚今 潘铁英 陈燕萍
(华东理工大学分析测试中心 上海 200237)

[摘要]本文就以对苯二甲酸二甲酯为原料生产涤纶纤维的合成化纤残渣进行了 GC/MS 分析,得到 15 个组份的分析鉴定结果及总离子流图的相关归一化的含量,特别是对其中邻苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯三种异构体的确认进行了讨论。

关键词:化纤 残渣 GC/MS 分析

以对苯二甲酸甲酯为原料生产化纤产品的残渣是一种深棕色的随室温升高而软化的固体,通常把它们作为沥清铺路。为了对这种残渣进行再利用,本工作选用 GC/MS 为主要的定性手段检出了 15 种化合物的结构。优先考虑再利用的苯二甲酸二甲酯的 3 种异构体,它们分别有驱蚊、避蚊和可作为气相色谱固定液等用途^[1],又由于它们沸点非常接近,难以区分^[1],故作为重点研究并结合核磁共振等方法进行证明,用 GC 归一化法作为参考定量。本工作的目的主要是对化纤残渣的再利用提供依据。

1 实验

1.1 主要分析仪器及实验条件

仪器:PEQMASS-910 GC/MS。

气相色谱条件:色谱柱 SE-54 30m×0.25mm;柱温 起始 50℃,停留 2min,以速率 5℃/min 升到 280℃,气化温度 280℃,进样量 0.025μL。

质谱条件:离子化方式 EI;电离电压 70eV;离子源温度 200℃;质量范围 10~300。

1.2 溶剂:氯仿

2 结果与讨论

按上述实验条件对化纤残渣进行 GC/MS 分析,结果见表 1 和表 2。

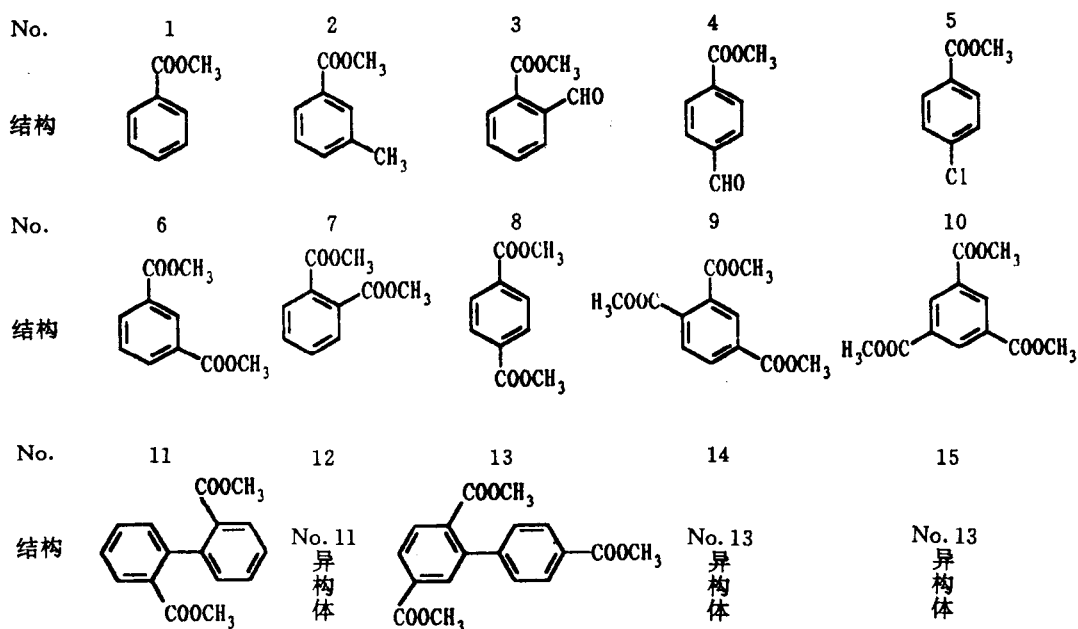
表 2 中序号 6、7、8 的化合物为苯二甲酸二甲酯的同分异构体,沸点分别为 282℃(间)、283.7℃(邻)、284℃(对)。由于它们的沸点接近,色谱分离不很完全,SE-54 的固定液极性较小,如果按沸点顺序来判断,应该是间苯二甲酸甲酯先出峰,邻苯二甲酸甲酯次之,对苯二甲酸甲酯最后。然而对于邻苯二甲酸二甲酯应该有一个形成苯酐的重排反应,

1996-02-12 收

表 1 化纤残渣的 GC/MS 的分析数据

No.	化合物名称	分子式	分子量	归一化定量(%)
1	苯甲酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₂	136	0.45
2	3-甲基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.36
3	2-甲酰基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₈ O ₃	164	1.04
4	4-甲酰基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₈ O ₃	164	0.70
5	4-氯甲基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₈ ClO ₂	184	0.62
6	间苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	0.92
7	对苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	15.36
8	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	0.64
9	1,2,3-三甲基苯甲酸甲酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	232	2.47
10	1,3,5-三甲基苯甲酸甲酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	252	3.44
11	联苯 2,2'-甲酰二甲酯	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	270	2.43
12	No11 异构体	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	270	8.85
13	联苯 2,4',5-三甲酸甲酯	C ₁₄ H ₁₀ O ₆	326	8.39
14	No14 异构体			33.47
15	No14 异构体			5.69

表 2 15 种化合物的结构



有高度特征的 m/z 149 为基峰^[2],而在按沸点为出峰顺序的邻苯二甲酸二甲酯的质谱图上却没有此特征。再对照标准谱上的邻苯二甲酸二甲酯也没有此特征, m/z 149 丰度很弱^[4]。显然按沸点顺序排列不能确认这三种异构体。用标样对照由于出峰时间只差 0.02 秒左右,分离也不完全,以此确认工作量大,难度也大。如采用色谱和红外联用仪,由于该

类化合物的沸点较高,光管难以承受。对此,采用质谱的选择离子检测,三个峰中最后一个 m/z 149 较大,从而判断以极性大小比较而言,三个峰的中间一个峰 m/z 149 丰度稍高,可能是以极性大小为出峰顺序。为了进一步证实,对该样品进行了核磁共振的氢谱测定。检测结果对照标准谱图可见,由于三种异构体上的氢有明显不同的化学环境,它们化学位移的区别十分清楚,其积分高度表明对苯二甲酸二甲酯含量最高,与表 1、2 一致。此外,三甲基苯甲酸甲酯和联苯三甲酸三甲酯目前不作为再利用的化合物,故本文未对此异构体进行推断。综合各实验推断:除上述结构外,该化纤残渣中还有少量上述各类多聚体高沸点的化合物。

致谢 本文得到上海氯碱总公司金至祥先生提供的实验帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 张思规. 精细有机化学品技术手册,北京:科学出版社,1991. 772~773
- 2 F W McLafferty. INTERPRETATION OF MASS SPECTRA, Academic Press, 1980. 89, 207
- 3 S R Heller. EPA/NIH MASS SPECTRAL DATA BASE, Washington D C. 1978. 1090—1091
- 4 SADTLER STANDARD N M R. United States of America, 1980. 3242, 10379, 89

GC/MS Analysis of Chemical Fibre Remnants

Zhu Peifen, Huang Houjin, Pan Tieying, Chen Yanping
(Analysis and Research Centre, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Received 1996-02-12

Abstract

Remnants of synthesis polyester fibre were analyzed by GC/MS. The qualitative and quantified analysis results of fifteen compounds were listed in the paper. Particularly, three isomer, dimethyl *p*-phthalate, dinethyl *m*-phthalate, dinethyl phthalate were confirmed.

Key Words: chemical fibre, remnant, GC/MS analysis