

# 多维气质联用技术 (MDGCMS) 在有机化工合成领域中的应用举例

GCMS-161

**摘要:** 应用岛津多维气质联用仪 (MDGCMS-QP2010 Plus) 建立了烷基苯及二甲苯化工合成产品的分析方法, 并结合化工合成领域分析要求及多维气质联用仪的特点, 简单阐述了多维气质联用技术在有机化工合成领域中的应用。

**关键词:** MDGCMS-QP2010 Plus 烷基苯 二甲苯 化工合成

有机化工研发中, 合成产物的定性与定量对反应机理推断、工艺选择与参数优化等方面起着重要作用。该类分析不同于环保、食品等领域对方法检出限要求较高, 但同分异构体的产物组成特点, 甚至标准品的缺失常为分析工作带来较大困难, 需要结合更多维度来辅助定性。

多维色谱技术是上世纪 60 年代发展起来的技术, 在异构体分离方面有着明显的优势。多维气相色谱原理是将两根极性不同的色谱柱串联, 通过压力差将在一维色谱柱上未得到有效分离的化合物切换至二维进行二次分离。岛津多维切割技术 (Multi Dean Switch) 可实现

任意的多重切割而保留时间不发生漂移。另外, 双柱箱系统的使用、气相检测器与质谱检测器的任意组合, 将大大提高多维色谱的分离定性能力。

截至目前, 多维气质联用技术主要应用于石油、食品、烟草、香精等行业, 集中在复杂基质中性质相近的物质 (同分异构体等) 分离定性。而国内公开发表的相关文献不足 80 篇, 主要集中在石油行业, 有机化工合成领域应用报道较少。本文通过两个简单例子来阐述多维气质联用技术在有机合成领域中的应用。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津多维气质联用仪: MDGCMS-QP2010 Plus

### 1.2 直链烷基苯

烷基苯, 洗涤剂用表面活性剂原料之一, 有直链与支链之分。支链烷基苯 (硬性烷基苯) 不易被微生物分解, 污染环境。直链烷基苯 (软性烷基苯), 易被降解,

已成为洗涤剂生产中最重要原料。因此, 直链烷基苯的构成及支链烷基苯的含量是影响品质的重要指标。

应用 MDGCMS, 将一维分不开的烷基苯异构体切割到二维进一步分离; 另外, 采用不分流模式, 避开主体成分, 对微量杂质进行切割, 可提高二维质谱检测器的响应, 实现在线富集与净化。仪器参数见表 1。

表 1 仪器分析条件

分析仪器	MDGCMS-QP2010 Plus: GC-2010 Plus、Multi Deans Switching 切割系统、GCMS-QP2010 Plus、MDGCsolution 色谱工作站
一维分析条件	色谱柱: Rtx-5(30m, 0.25mm ID, 0.25 $\mu$ m df) 升温程序: 初始柱温 110 $^{\circ}$ C, 8 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C 保持 5min 进样口温度 280 $^{\circ}$ C、分流进样 (200: 1, 开启载气节省功能, 5: 1)、恒压进样 (159.0kPa)、进样量 1 $\mu$ L FID 温度 300 $^{\circ}$ C, 尾吹为氦气, 流速为 10mL/min, 氢气: 空气=40: 400; Switching 压力为 100kPa
二维分析条件	色谱柱: Rtx-Wax (30m, 0.25mm ID, 0.25 $\mu$ m df) 升温程序: 初始柱温 60 $^{\circ}$ C, 保持 12min, 5 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C 保持 10min. 离子源温度 230 $^{\circ}$ C、接口温度 250 $^{\circ}$ C、检测器电压相对于调谐结果 +0.1kV 扫描范围: 35~500

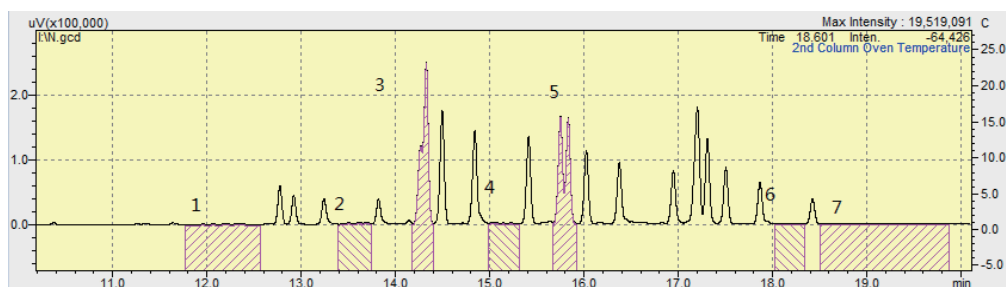


图 1 一维 GC 谱图

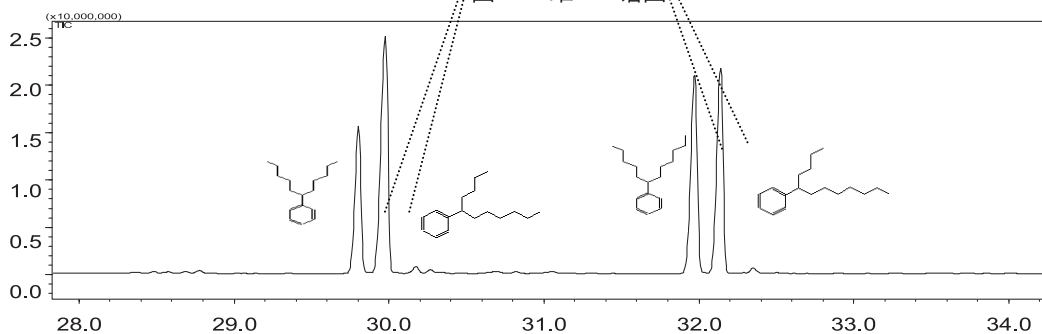


图 2 3、5 区域二维 TIC 图

如图 1 所示，根据一维分离情况，设置切割时间，将粉红色区域切换到二维上继续分离（1、2、4、6、7 区域为随机选取的杂质峰；3、5 为直链烷基苯主体成分），见图 2、3。

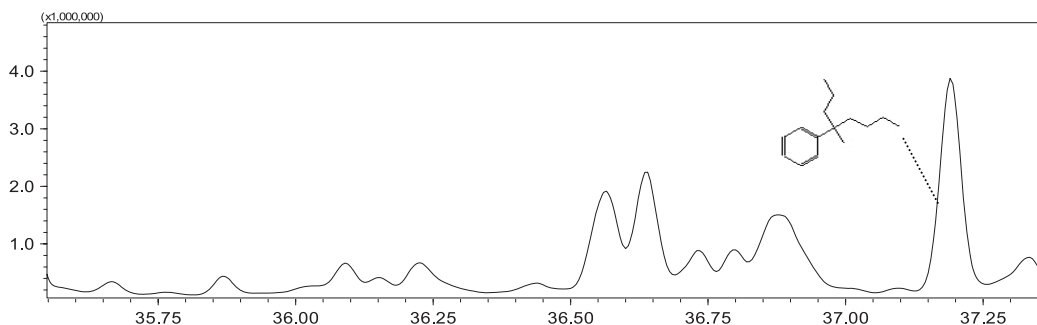


图 3 部分杂质二维 TIC 图

## 1.2 二甲苯

二甲苯是重要的化工原料，有邻、间、对及乙苯四种异构体。混合二甲苯除了遵循 GB3407-90 外，根据产品中芳烃组分含量的不同分为异构级二甲苯和溶剂级二甲苯。异构级二甲苯主要用来生产邻/对二甲苯，以生产 PTA、PA 纤维等；溶剂级二甲苯主要用作油漆涂料的溶剂、固化剂、染料、油墨等的生产。

据文献报道，分离二甲苯异构体的主流方法是采用 wax 等强极性色谱柱。但通过 MDGCMS 试验发现（仪器参数见表 2），异丙苯与邻二甲苯在 Rtx-wax 柱上保留时间有重叠（图 4、5），且两者除响应较低的分子离子峰不同外，其余特征碎片离子相差不大。因此，采用 MDGCMS 测定二甲苯，即可完全分离二甲苯异构体（图 6），也可避免可能的共流出现象导致定量测定不准确。

表 2 仪器分析条件

分析仪器	MDGCMS-QP2010 Plus; GC-2010 Plus、Multi Deans Switching 切割系统、GCMS-QP2010 Plus、MDGCsolution 色谱工作站
一维分析条件	色谱柱: Rtx-5 (30m,0.25mm ID, 0.25 $\mu$ m df) 升温程序: 初始柱温40 $^{\circ}$ C, 保持1min, 8 $^{\circ}$ C/min升至150 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C保持1min 进样口温度230 $^{\circ}$ C、分流进样(200:1, 开启载气节省功能, 5:1)、恒压进样(98.6kPa)、进样量1 $\mu$ L FID温度300 $^{\circ}$ C, 尾吹为氦气, 流速为10mL/min, 氦气: 空气=40: 400; Switching压力为50kPa
二维分析条件	色谱柱: Rtx-Wax (30m,0.25mm ID,0.25 $\mu$ m df) 升温程序: 初始柱温40 $^{\circ}$ C, 保持12min, 10 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C保持11min. 离子源温度230 $^{\circ}$ C、接口温度250 $^{\circ}$ C、检测器电压相对于调谐结果+0.0kV 扫描范围:45~500

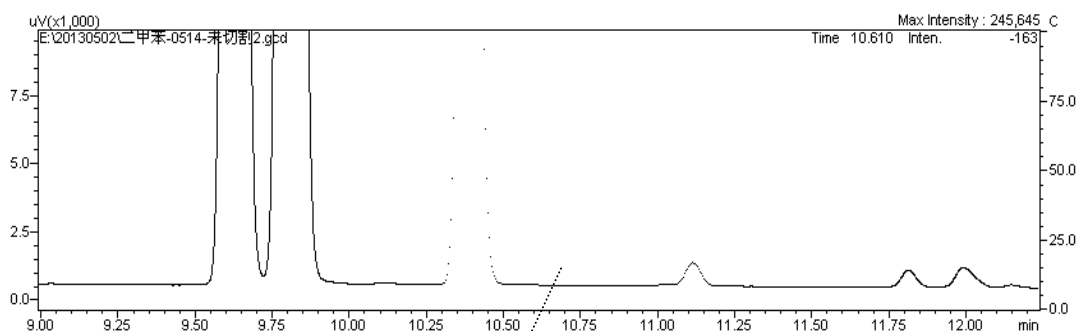


图 4 一维 GC 图

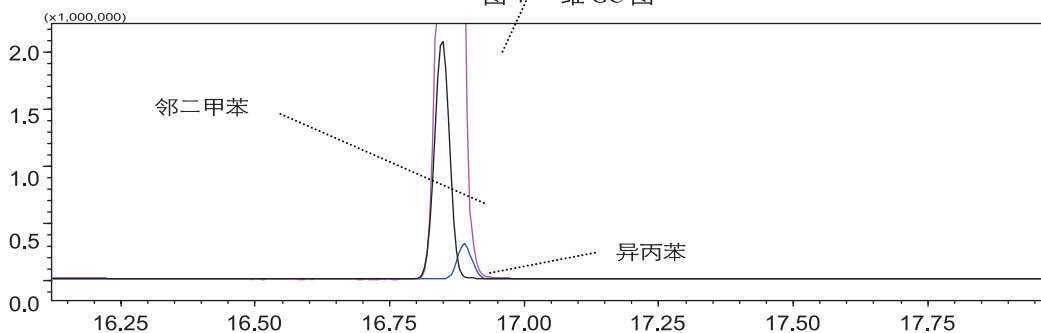


图 5 切割区域二维 TIC 图

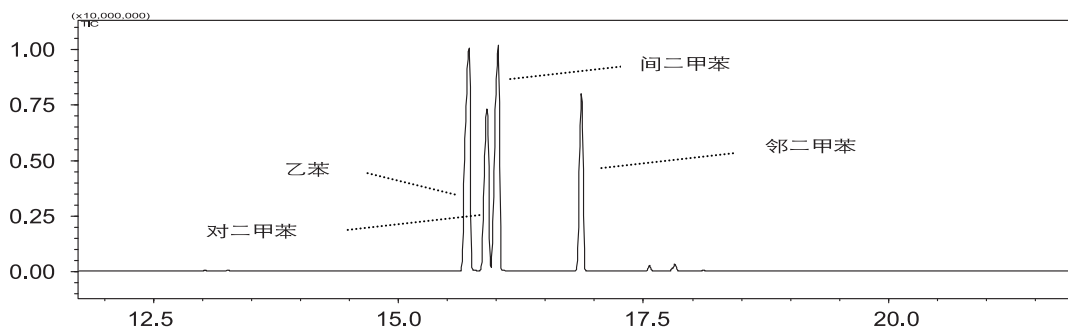


图 6 切割后二维 TIC 图

## 结论

本文结合有机化工合成领域分析要求及多维气质联用技术特点, 利用岛津多维气质联用仪 (MDGCMS-QP2010 Plus) 分析了烷基苯及二甲苯化工合成产品, 简单阐述了多维气质联用技术在有机化工合成领域中的应用。