

# PY-GCMS 定性定量分析橡胶样品组成

## GCMS-249

**摘要：** 本文利用 PY-3030D 热裂解进样器结合岛津公司的 GCMS-QP2020 气质联用仪配备检测器分流装置，一路进质谱检测器进行定性分析，一路进 FID 检测器进行定量分析，参照 GB/T 29613.2-2014，对橡胶样品的组成比例进行测定。实验证实 PY-3030D 热裂解进样器和 GCMS-QP2020 的检测器分流装置，可以完全满足该标准的检测要求，并能准确定性各橡胶样品的成分组成。

**关键词：** 橡胶 热裂解 检测器分流装置 GB/T 29613.2-2014

GB/T 29613.2-2014 《橡胶裂解气相色谱分析法第 2 部分：苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯比率的测定》，主要用于测定橡胶中各物质的组成，该标准于 2014 年 12 月 22 日发布，将于 2015 年 6 月 1 日实施。该标准中规定橡胶样品经索氏提取去除掉小分子的添加剂，然后利用热裂解裂解橡胶后进 GC-FID 分析各物质组成。索氏提取虽然可以减少后续分析对橡胶的影响，但需要时间较长，大大降低了分析的效率；FID 虽然可以准确定量各物质含量，但定性能力差，无法满足橡胶样品复杂的裂解物分析。

基于标准的不足，本文利用 PY-3030D 的热裂解的双步裂解模式并结合样品选择器，先将低沸点的小分子添加剂通过样品选择器直接从进样口排出，减少干扰；橡胶样品裂解物直接导入到仪器里进行分析。在色谱柱末端连接检测器分流装置一部分进入到 MS 检测器进行定性分析，一部分进入到 FID 进行准确定量，可以弥补单纯使用 FID 定性差的问题。该方法方便、快捷，且可完全满足标准的分析要求，更有利于橡胶企业产品的快速质量控制。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 气质联用仪配备检测器分流装置 (FID/MS)

PY-3030D 热裂解配备样品选择器

#### 1.2 分析条件

PY-3030D 分析条件：

分析模式：Double-Shot

TD：100℃\_20℃/min\_300℃ (2 min)

PY：500℃ (0.2 min)

接口温度：320℃

样品选择器：12 min 之前的全部通过进样口排出不进入仪器分析；后续样品进入仪器分析

GCMS 分析条件：

进样口：320℃

色谱柱：Rtx-1 60 m×0.32 mm×0.25 μm

#### 1.3 样品前处理

称取约 0.2 mg 样品于热裂解进样器进样杯中，直接上机测试。

柱温程序：40℃ (1 min)\_5℃/min\_120℃\_20℃/  
min\_300℃ (10 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：16.3 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：50:1

FID 温度：310℃

离子源温度：230℃

接口温度：280℃

采集模式：SCAN

质量范围：29~300 amu

## 结果讨论

### 2.1 丁二烯、异戊二烯标样色谱

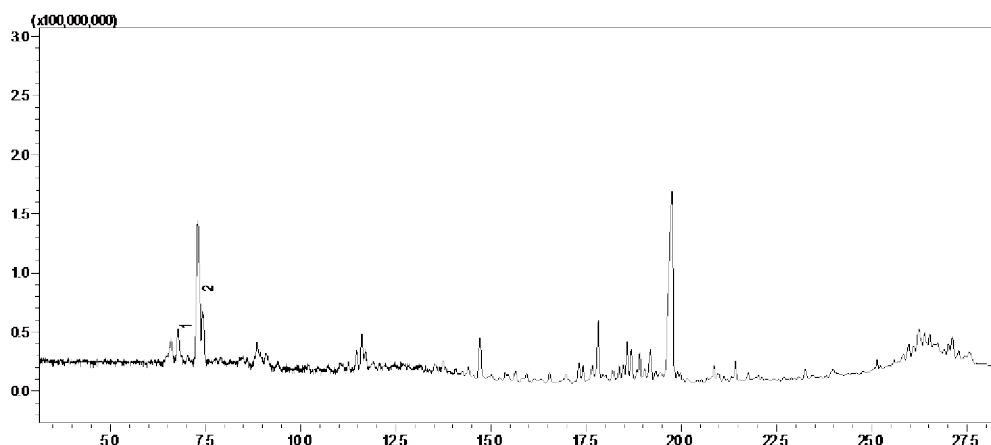


图1 stdD 样品裂解后的TIC图

对 stdD 样品裂解后的谱图与 NIST 谱库进行检索，其检索结果见表 1。

表1 橡胶stdD样品裂解物检索结果

No.	保留时 (min)	化合物名称	CAS 号	相似度
1	6.780	丁二烯	106-99-0	96
2	7.355	异戊二烯	78-79-5	95

数据文件名:std4-1.gcd

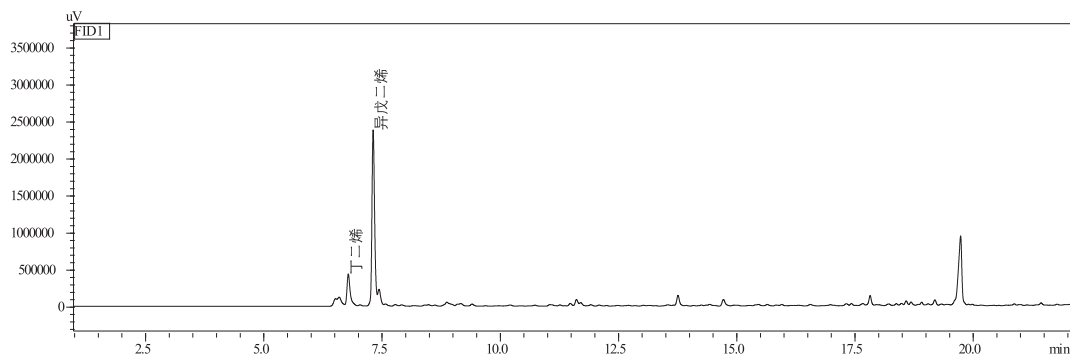


图2 stdD 样品裂解后的GC-FID图

### 2.2 标准曲线

按照标准方法，分别以 std A、std B、std C、std D、std E 及 std F 样品裂解物中的丁二烯以及异戊二烯按照面积归一化法计算各组分的面积百分比 (%) 作为横坐标，以标样中各物质的实际含量 (%) 作为纵坐标建立标准曲线，两组参数列于表 2，其标准曲线图 2，所得方程、截距与斜率及相关系数列于表 3。

表2 标样各组分含量及面积比

No.	样品	项目	丁二烯	异戊二烯
1	StdA	面积%	2.71	97.29
		含量%	0	100
2	StdB	面积%	7.09	92.91
		含量%	10	90
3	StdC	面积%	12.23	87.77
		含量%	20	80
4	StdD	面积%	18.19	81.81
		含量%	30	70
5	Std E	面积%	24.90	75.10
		含量%	40	60
6	Std F	面积%	33.19	66.81
		含量%	50	50

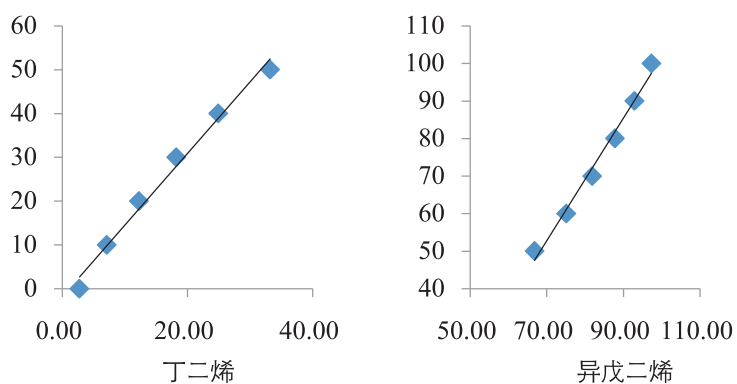


图1 两种组分的标准曲线图

表3 两种组分线性方程参数

No.	组分名称	线性方程	相关系数 R
1	丁二烯	$y=1.6322x-1.7461$	0.9939
2	异戊二烯	$y=1.6322x-61.475$	0.9939

### 2.3 实际样品测定

取橡胶样品按照上述条件进行测定，其裂解图见图 4 及图 5，图 4 用于确定组分，图 5 用于准确定量，按照面积归一化法计算各物质面积百分比，代入入上述标准曲线中计算，得到各组分含量计算结果见表 4。

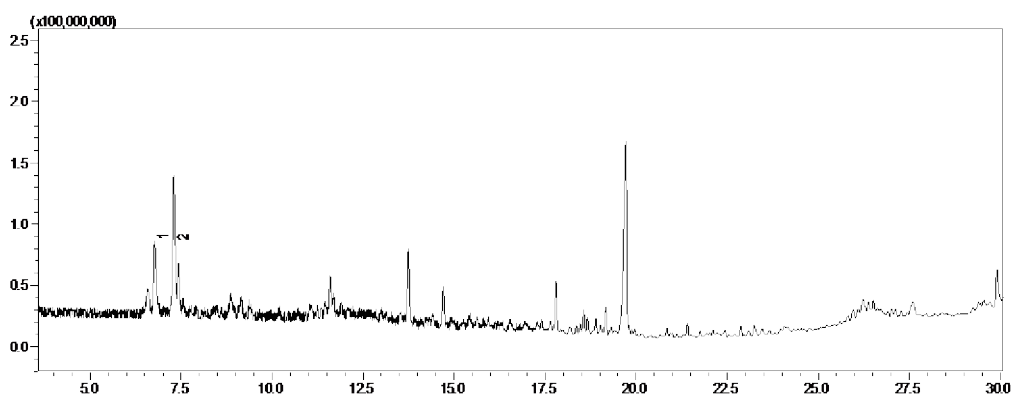


图4 样品裂解后的TIC图

数据文件名:sample1-2.gcd

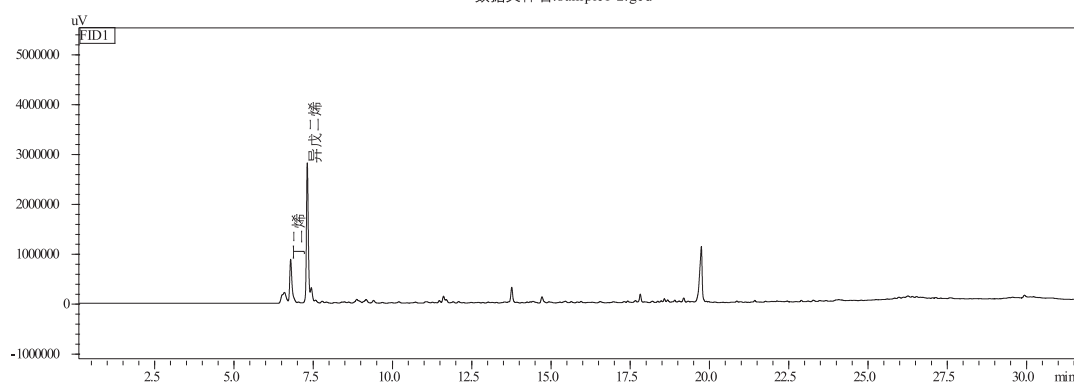


图5 样品裂解后的GC-FID图

表4 样品测试结果

No.	项目	丁二烯	异戊二烯
1	面积%	28.24	71.76
2	含量%	44.35	55.65

计算出来的丁二烯：异戊二烯比例为 44.35：55.65，而该橡胶样品中天然胶与丁二烯橡胶的比例为 55:45，天然橡胶主成分为异戊二烯，丁二烯橡胶主成分为丁二烯，可以由计算出来结果与实际配方一致，可用于橡胶成品日常快速的质量控制。

## ■ 结论

利用 PY-3030D 热裂解进样器结合岛津公司的 GCMS-QP2020 气质联用仪，参照 GB/T 29613.2-2014 对橡胶中的各组成进行测定。不仅节约了分析时间，且更加准确地进行定性定量分析，该方法方便、快捷，且可完全满足标准的分析要求，可以作为橡胶企业日常质量的快速控制。