

研究简报

# 气相色谱-质谱联用等技术鉴定四氯化碳生产中固体堵塞物\*

孙定一 程超仁\* 王宏磊\*\* 李开生\*\*\*

(河南省化学研究所 郑州 450003)

**摘要** 本文采用气相色谱联用等技术,对CCl<sub>4</sub>生产中的固体堵塞物进行了剖析。该固体堵塞物的主要成分和含量为:六氯苯,98.64%;其次还有1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯和1,2,3,4,5,5-六氯-1,3-环戊二烯。

**关键词** 气相色谱-质谱,气-液色谱,四氯化碳,六氯苯,核磁共振谱,红外光谱

## 1 前言

年产1000吨四氯化碳生产装置是郑州农药厂接受某研究院转让技术,以天然气(其中甲烷含量>85%)为原料进行生产。试车中氯化系统及冷凝器的出口等处,常聚集大量黄灰色固体结晶,堵塞管道和装置,导致频繁停车进行清除,迫使生产不能连续进行,收率及经济效益均受到严重影响。因此,排除系统堵塞物,是急待解决的重要问题。

为解决这一问题,我们采用多种仪器对堵塞物的成分及其结构进行了剖析。

## 2 实验部分

### 2.1 气相色谱(GC)分离与定量

首先对固体物质进行溶解度实验,找出一种合适的溶剂,以便先用气相色谱试探。经实验发现该固体物在甲苯或四氢呋喃中,几乎可以全部溶解,故用四氢呋喃溶解样品。在岛津GC-9A气相色谱仪上,采用装入1.5%OV-17+1.5%OV-1涂渍的柱填料的玻璃色谱柱(3mm i.d. × 1m),FID检测,结果见表1。

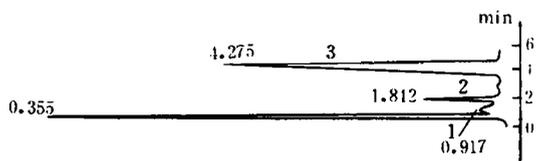


图1 样品气相色谱图

0.355' 为四氢呋喃溶剂峰,定量:面积归一化法。

表1 气相色谱分析结果

峰号	1	2	3
保留时间(min)	0.917	1.842	4.275
浓度(%)	1.57	8.78	89.64

为对其中的重要主组分进行定性,必须对样品进行精制。以四氢呋喃为溶剂,对固体物进行萃取和精制,最后得到一种白色针状结晶,对其进行鉴定。

### 2.2 核磁共振谱的鉴定

在FX-60Q核磁共振仪上作氢谱,改变样品的浓度,均得不到氢谱信号,故认为该样品的分子结构中,可能无氢原子存在,尚需用实验加以证实。

### 2.3 气相色谱-质谱(MS)分离和鉴定

用四氢呋喃溶解固体堵塞物,参考GC条件,在岛津QP-1000型GC-MS上进行分析,所得总离子流图谱与GC图谱基本一致。除溶剂峰外,对其余峰分别进行质量扫描。然后将所得样品各组分的质谱图,进行计算机探索,定性结果见表2。

表2 定性结果

保留时间(s)	分子式	名称	分子量
20	C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	260.76
34	C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub>	1,2,3,4,5,5-六氯-1,3-环戊二烯	272.75
92	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	六氯苯	284.8

### 2.4 红外光谱

仪器:美国PE公司580B红外分光光度计,取

\* 郑州农药厂, \*\* 河南省卫生防疫站, \*\*\* 河南省产品质量监督检验所  
本文收稿日期:1993年4月21日,修回日期:1993年11月19日

白色针状结晶少许,用 KB 压片法作红外光谱,见图 3,与六氯苯标准红外光谱图相比<sup>[1]</sup>,无任何差异,说明白色结晶为六氯苯。

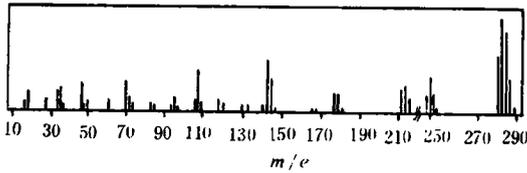


图 2 六氯苯质谱图

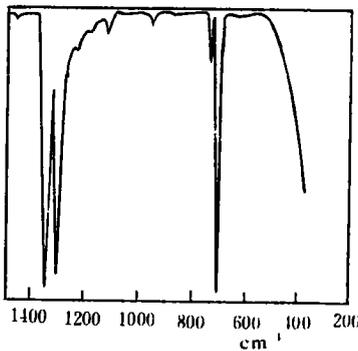


图 3 样品红外光谱图

### 2.5 元素分析

采用意大利 CAROL ERBA 公司 1106 型元素分析仪,对白色针状结晶的测试结果为:C 2.13%, H<sub>2</sub> 0.075%。其中氢的含量,在仪器误差范围之内,故可认为该结晶物中不含氢,与核磁对该样品测试结论一致。即白色结晶物中不含氢原子。

### 2.6 熔点测定

据文献介绍<sup>[2]</sup>六氯苯纯品为无色针状结晶,熔点:226℃,不溶于水,可溶于热苯等有机溶剂中。用美国 PE 公司 DSC-2C.差示扫描量热计,测得结晶熔点:224.3℃。

## 3 结果与讨论

1. 白色结晶为堵塞物的主要组成,其含量接近 90%,通过元素分析和对核磁氢谱无信号,说明,结晶物的分子结构中没有氢原子存在。

2. 结晶物的 MS 和红外光谱的图谱与六氯苯的标准 MS 和红外光谱图对比,完全一致。

3. 结晶物的物理性质(外观、熔点)与文献所载六氯苯的数值相比,基本相符。

通过以上六项指标,可以判定,固体堵塞物的主要成分为六氯苯和少量的 1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯及 1,2,3,4,5,5-六氯-1,3-环戊二烯。

天然气(或称伴生气)的主要成分为甲烷(>85%)和少量的 C<sub>2</sub> 及 C<sub>3</sub>,为何会形成五元环和六元环化合物,查阅国内外有关文献,未曾有报道。形成环的基理有待进一步研究。通过结晶化合物组成的确定,为以天然气作原料生产四氯化碳的工艺改进和完善(如何排除堵塞物)提供了改进的依据。

## 参 考 文 献

- 1 The Sadtler Standard Spectra 440K,1966.
- 2 王 麓主编. 化工辞典. 第二版,北京:化学工业出版社,1985:86

# Study on the Chemical Constituents of the Solid Blocks Formed in the Production of CCl<sub>4</sub> by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Sun Dingyi, Cheng Chaoren, Wang Honglei and Li Kaisheng  
(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou, 450003)

In This paper, the chemical constituents of the solid blocks formed in the pipe-line for the production of CCl<sub>4</sub> have been analysed by GC-MS. The majority of them is hexachlorobenzene (89.14%) and others are 1, 1, 2, 3, 4, 4-hexachloro-1, 3-butadiene and 1, 2, 3, 4, 5, 5-hexachloro-1, 3-cyclopentadiene

**Key words** gas-liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, hexachlorobenzene, CCl<sub>4</sub>, nuclear magnetic resonance spectrometry, infrared spectrometry