

# 特种液压油添加剂的 GC-MS 定量分析\*

罗 皓, 吴筑平, 杨成对, 刘密新

(清华大学分析中心, 北京 100084)

摘要: 采用选择离子监测(SIM)模式作为气相色谱/质谱法(GC/MS)检测方式测定了某超高压液压油中两种添加剂2, 6-二叔丁基对甲酚的质量比和磷酸三苯酯的质量比。测得的校正因子  $F$  值和添加剂质量比均有较高的精确度。还对 SIM 模式中有关离子的选择作了简单的探讨。

关键词: GC/MS; 2, 6-二叔丁基对甲酚; 磷酸三苯酯; 添加剂

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(1999)06-0553-03

## 1 前言

本文的分析对象是一种特种超高压液压油, 它用于机械加工, 要求在静态下能承受1 400 MPa 的压力。这种液压油为非合成液压油。非合成液压油由以烃类组成的基础油与添加剂调配而成<sup>[2]</sup>。添加剂在油中的质量比很小, 一般为千分之几或更小<sup>[3,4]</sup>。传统的气相色谱法不能解决烃类等主组分干扰问题, 不宜用于分析添加剂的质量比。本文利用气相色谱/质谱法(GC/MS)分析了液压油中添加剂磷酸三苯酯的质量比和2, 6-二叔丁基对甲酚的质量比。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

Perkin-Elmer 公司 TurboMass GC-MS 仪。

### 2.2 试剂与样品配制

(1) 试剂: 磷酸三丁酯、2, 6-二叔丁基对甲酚, 分析纯; 磷酸三苯酯, 化学纯; 基础油, 工业级。

(2) 配制方法: 准确称取0.421 g 的2, 6-二叔丁基对甲酚和0.107 8 g 的磷酸三苯酯加到20.019 1 g 的基础油中, 室温下振摇约4 h, 直至加入的添加剂完全溶解, 配成样品 a; 称取磷酸三丁酯0.996 5 g 加到9.005 5 g 基础油中, 摇匀配成标样; 称标样0.493

7 g、基础油1.206 4 g、样品 a 1.206 4 g 配成样品 b; 称添加剂质量比未知的特种液压油2.990 2 g, 加入标样0.104 4 g 配成样品 X; 进样前将 b 和 X 加入12 g 正己烷冲稀, 取1  $\mu$ L 进样。

### 2.3 实验方法

(1) 色谱条件: 分析柱为 OV101(30 m  $\times$  0.25 mm) 石英毛细管柱; 载气为氦气; 柱温: 100 $^{\circ}$ C 保持2 m in, 再以10  $^{\circ}$ C/m in 速率升至260  $^{\circ}$ C 后保持15 m in; 进样口温度280  $^{\circ}$ C; 接口温度280  $^{\circ}$ C; 离子源温度110  $^{\circ}$ C; 无分流进样保持1 m in 后转换为分流模式, 分流比15:1。

(2) 质谱条件: 灯丝电流70  $\mu$ A; 倍增器电压239 V; 扫描方式为 SIM 方式; 扫描时间0.1 s; 溶剂延时5 m in; SIM 的质荷比 ( $m/z$ ): 磷酸三苯酯为326, 249, 170, 147; 磷酸三丁酯为118, 211, 155; 2, 6-二叔丁基对甲酚为205。

### 2.4 分析方法

(1) 用全扫描方式 ( $m/z$ : 33~450) 分析样品 b<sup>[5,6]</sup>, 找到两种添加剂和标样的保留时间及特征离子, 结果见图1。

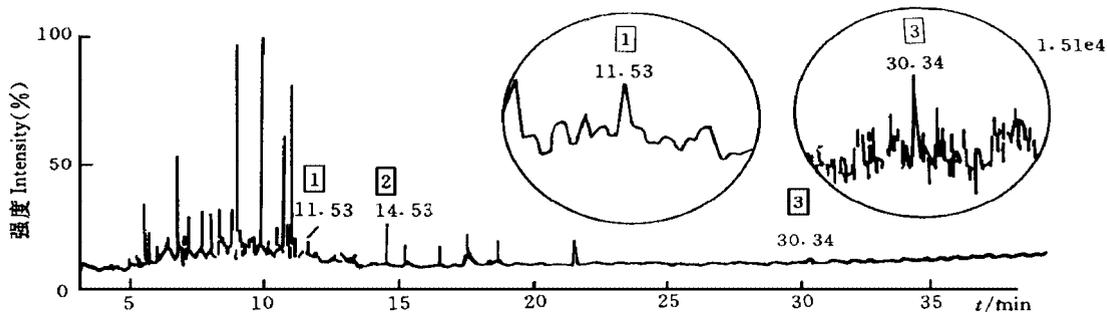


图1 总离子流(TIC)色谱图

Fig. 1 Total ion current(TIC) chromatogram

1, 2, 6-二叔丁基对甲酚, 2. 磷酸三丁酯, 3. 磷酸三苯酯。1. phenol, 2, 6-bis(1, 1-dim ethylethyl)-4-m ethyl, 2. tributyl phosphate, 3. triphenyl phosphate.

\* 收稿日期: 1998-09-13, 修回日期: 1998-12-25

(2) 选取质谱条件中所示的特征离子, 将质谱条件改成 SIM 模式, 进样品 b 为 1  $\mu\text{L}$ , 得选择离子色谱图(见图2), 重复进样5次测定校正因子  $F$ 。

(3) 在相同的 SIM 条件下分析样品 X, 测定特种液压油中添加剂的质量比。

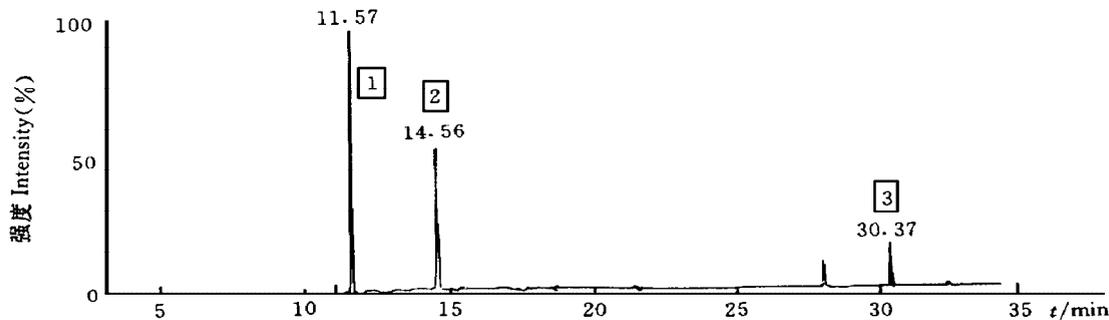


图2 选择离子(SIM)色谱图

Fig. 2 Selected ion monitor(SIM) chromatogram

1. 2, 6-叔丁基对甲酚, 2. 磷酸三丁酯, 3. 磷酸三苯酯。

1. phenol, 2, 6-bis(1, 1-dimethylethyl)-4-methyl, 2. tributyl phosphate, 3. triphenyl phosphate.

### 3 结果计算

#### 3.1 校正因子的测定

根据图2测得的  $A_n$  和  $A_{标}$  由下式可计算校正因子  $F$  (结果如表1): 2, 6-叔丁基对甲酚校正因子  $F_1 = 0.291 \pm 0.014$ ,  $RSD = 4.8(\%)$ ; 磷酸三苯酯校正因子  $F_2 = 0.188 \pm 0.012$ ,  $RSD = 6.4(\%)$ 。

表1 校正因子测定结果

Table 1 Correction factor measured results

进样次数 Injection num ber	峰面积 Peak area			校正因子 Correction factor	
	$A_1$	$A_2$	$A_{标}$	$F_1$	$F_2$
1	9904	25847	17329	0.287	0.191
2	11501	26268	19118	0.302	0.176
3	7032	18637	11769	0.300	0.203
4	8792	24981	16422	0.268	0.195
5	10972	25347	18369	0.300	0.177

表2 添加剂质量比(g/kg)

Table 2 Additive mass ratio (g/kg)

进样次数 Injection num ber	峰面积 Peak area			质量比(g/kg)	
	$A_1$	$A_2$	$A_{标}$	$\omega_1$	$\omega_2$
1	2034948	633264	2760352	0.746	0.150
2	2036976	565059	2483369	0.830	0.149
3	1870404	696982	2718435	0.696	0.168
4	1915988	702796	2806470	0.691	0.164
5	1967132	654676	2679248	0.743	0.160

#### 3.2 测定液压油添加剂的质量比

测定5次加入磷酸三丁酯标液液压油中添加剂的峰面积后, 它们的质量比  $\omega_i$  (g/kg) 可由定量方法

求得, 结果见表2. 2, 6-叔丁基对甲酚的质量比  $\omega_1 = (0.741 \pm 0.056)$  g/kg,  $RSD = 7.6\%$ ; 磷酸三苯酯的质量比  $\omega_2 = (0.158 \pm 0.008)$  g/kg,  $RSD = 5.1\%$ 。

### 4 讨论

本文采用 GC/MS 中选择离子监测方式(SIM)测定了添加剂的质量比, 测定结果都有良好的精确度, 相对误差在5%左右, 与气相色谱法水平相当, 结果的良好重现性证实了仪器的稳定性和方法的可靠性。

在测定校正因子时, 为保证测定的  $F$  值更准确, 所配添加剂油溶液应与要测定的未知样添加剂质量比处于同一水平, 故在准确配制样品 a 后还需用基础油冲稀, 再配制样品 b。

定量分析中分流进样或进样量过小, 结果的重现性均不好, 本文认为应采用无分流进样, 且进样量不小于1  $\mu\text{L}$ 。

本文建立的定量方法中采用选择离子监测(SIM)模式, 通过色谱的保留时间和被检测物质的特征离子质荷比来确定化合物的峰位置, 同时有效地排除了其它高质量比物质的干扰, 避免了峰形不好带来的面积积分不准等不利影响。这一点由图1的总离子色谱图和图2的选择离子色谱图的比较不难看出。

本文采用的是多选择离子监测(MSIM), 对每个化合物可选择一个或几个离子监测, 通过离子间的组合来调节峰形和峰面积。这样既可避免因峰重

叠等因素的影响,又可调节化合物峰与标样峰的面积比,使它们处在相近的水平,避免因峰面积悬殊带来的误差。SIM 模式下峰面积的大小与所选的离子有关系,所以本文测定的校正因子  $F$  数值也与所选离子有关。选择不同的离子进行监测,会得到不同的  $F$  值,但并不影响最后结果的测定。

### 参 考 文 献

1 梁天天,黄亦佳,朱卡琳. 色谱, 1998, 16(3): 271~ 273

- 2 冯明星,李文哲,周立贤等. 液压和液力传动油液. 北京: 中国石化出版社, 1991. 151
- 3 Tom izaw a, H irotaka, Y am adaM icha, T okash ik, M ich ihide. JP07197069
- 4 Puckage, Jam es Stankey. W O9617911 us Appl
- 5 刘学志,刘 玲,苗 靖等. 质谱学报, 1987, 8(4): 64~ 68
- 6 刘 玲,韩海生,刘学志等. 质谱学报, 1995, 16(1): 50~ 53

## Quantitative Determination of Mass Ratio of Additives in Special Super-High Pressure Hydraulic Oil

LUO Hao, Wu Zhu-ping, YANG Cheng-dui, LIU M i-x in

(Analytic Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Two additives, phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl and triphenyl phosphate with mass ratio of less than one thousandth in special super-high pressure hydraulic oil were determined by GC-MS. Tributyl phosphate ester was used as internal standard. The correction factor of each additive was determined before analysis. Each sample was analysed for 5 times to get good precision. It is satisfactory to use SIM as the detecting mode, and the CVs of correction factors and mass ratio were about 5%. The problems of how to select the monitoring ion in SIM mode and the sample size required are discussed in this paper. This method is satisfactory in analyzing low mass ratio constituents in a mixture.

**Key words:** gas chromatography/mass spectrometry; phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl; triphenyl phosphate; additives

## 北京依克曼分析仪器经销中心

主要经销北分、岛津、惠普化学分析仪器及配套产品、备件及易耗品、进口电子天平、水分仪、露点仪、试剂、标样、各种纯气标准气,并代理销售日本大和公司油品规格分析仪器。备现货。本中心负责仪器安装、调试、维修及邮购。欢迎惠顾、垂询。

详细地址:北京市海淀区学院路 20 号

(北京石油化工科学研究院院内)

通讯地址:北京市 911 信箱 邮编:100083

电 话:(010)62318809 BP:(010)68332288-3985

传 真:(010)62318809

经 理:薛海玲 联系人:李高沪 任铁强