

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2016.10.012

化学试剂 2016, 38(10) 975~977; 1016

气相色谱法分析二氨基二苯甲烷中的微量水

裴迅, 田景芝, 郑永杰*, 奥奇罗夫·尤里

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 利用气相色谱反吹技术, 针对二氨基二苯甲烷产品的高沸点、多组分、粘度大的特点, 采用热导池检测器, 安装六通阀、锥形阀、电磁阀, 实现气路转换、气路平衡、气路反吹功能。通过实验确定反吹时间及色谱条件, 利用外标法定量分析。实验结果表明, 选用 GDX-102 填充柱(2 m×4 mm), 进样口温度 280 °C, 检测器温度 250 °C, 柱箱温度 100 °C(1.0 min)-60 °C/min-50 °C(2 min), 在 1.0 min 时开启反吹, 保持 4.5 min。水分含量在 0.596~3.706 mg/mL 之间呈良好线性关系, 相关系数为 0.994 6, 水的检出限为 9.43 μg/mL, 定量下限为 26.22 μg/mL, 达到微量级别, 样品加标回收率为 82.82%~118.34%, 精密度变异系数 < 8.53%, 实验验证反吹气路和分析方法的可行性。该方法简便、快捷、准确, 减少大量检测时间, 适用于工业分析。

关键词: 气相色谱; 反吹法; 水分分析; 二氨基二苯甲烷

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2016)10-0975-03

Analyses of Trace Water in Diaminodiphenylmethane by Gas Chromatography PEI Xun, TIAN Jing-zhi, ZHENG Yong-jie*, OCHIROV YURIY (College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China), Huaxue Shiji 2016, 38(10) 975~977; 1016

Abstract: Using the reverse blowing gas chromatography technology, aiming at the high boiling point, multi-component and high viscosity of the diaminodiphenylmethane, the thermal conductivity cell detector was applied. Installing the six valve and cone valve, solenoid valve to realize the function of transformation, balance and reverse blow of the gas path. The time of reverse blow and the chromatography conditions were confirmed by the experiment. Using the external standard method for the quantitative analysis. The GDX-102 column(2 m×4 mm) was used, the temperature of the injection and the detection were set at 280 °C and 250 °C, respectively, the process of oven was from 100 °C(1.0 min) to 250 °C(2 min) (the heating rate was 60 °C/min), and the time of the reverse blow was set at 1.0 min, keeping 4.5 min. The good linearity was obtained when the moisture content ranged from 0.596~3.706 mg/mL, the correlation coefficient was 0.994 6, the detection limit of the water was 9.43 μg/mL, the lower limit of the quantification was 26.22 μg/mL, the recoveries ranged from 82.82%~118.34%, and the relative standard deviations(RSDs) was less than 8.53%. The experiments verified that the gas path of reverse blow and the analysis method were feasible, simple, fast and accurate, which reduced plenty of the detection time and can be applied to industrial analysis.

Key words: gas chromatography; reverse blow; water analysis; diaminodiphenylmethane

二氨基二苯甲烷(MDA)是生产二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的重要原料,它广泛应用于聚氨酯工业中^[1]。MDA现有生产工艺是以苯胺和甲醛为原料^[2,3],合成反应的同时有副产物水生成。因为水在异氰酸酯反应中有扩链剂的作用,1 mol水可消耗大量的异氰酸酯,生成的脲代物会使异氰酸酯的含量降低,使预聚体粘度变大甚至凝胶,形成难以清洗的黏胶状固体聚氨酯脲。且反应生成的CO₂使异氰酸酯产品发泡,大量气体存在甚至会使容器涨罐,无论是对于产品质量还是生产设备,都造成了很大影响。所以,MDA中水的存在对异氰酸酯产物造成严重影响。

据相关文献报道^[4],常见的水分测定方法有干燥失重法、卡尔费休滴定法、甲苯法和气相色谱

法等。利用卡尔费休法测量微量水分时,容易受到环境湿气的干扰,被测样品中的水分含量受样品本身的吸湿性和实验室环境的相对湿度影响很大^[5],对复杂组分的样品,若含有与卡尔费休溶剂发生副反应的物质,会使测定结果偏高;干燥失重法虽然具有过程简单、测量结果重复性好等优点,但该方法的检测很难达到微量级别,并且受到易挥发成分造成的系统误差与样品热稳定性的影响^[6,7];红外光谱法虽然测量快速,但只能分析表

收稿日期: 2016-01-16; 修回日期: 2016-04-13

作者简介: 裴迅(1990-)男,黑龙江齐齐哈尔人,硕士生,主要从事色谱分析研究。

通讯作者: 郑永杰, E-mail: zyj1964@163.com。

面信号,测量结果缺乏代表性,适合在线测量,不适合高准确度定值^[8,9];气相色谱法通常以热导池检测器检测水分含量^[10],其测量结果准确可靠,但常规气相色谱法分析具有沸点高、粘度大等特点,测量多组分体系中的水分含量时,水出峰后,须等待样品中其他组分分析完全,分析效率低,利用反吹方法能节省大量分析时间。

目前,气相色谱反吹技术被广泛应用于工业中的快速分析。庞增义^[11]利用多维色谱反吹系统,实现了车用汽油和航空汽油中苯及甲苯的测定;寇怀江^[12]利用多维气相色谱的反吹技术,通过外标法计算出液态烃中微量水及硫化氢含量;秦仲林等^[13]采用反吹法分析气体中总硫含量,实现了快速分析的效果,降低了硫的最低检测量;李亮等^[14]采用反吹技术改进了蔬菜上残留有机磷农药的检测方法,未完全分离的芳烃被吹出,节省了分析时间;刘卫东等^[15]采用气相色谱反吹法,选用 GDX-102 色谱柱,准确分析糠醛中水分含量。

基于反吹技术的优势,结合工业生产分析过程要求检测时间短、准确度高的特点,安装六通阀、电磁阀实现气路自动反吹功能,优化色谱条件,实现了 MDA 产品中微量水的测定,经过方法测试,效果良好。这种准确、灵敏、快速的水分分析方法,解决了异氰酸酯工业中水分分析的一项难题,目前未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

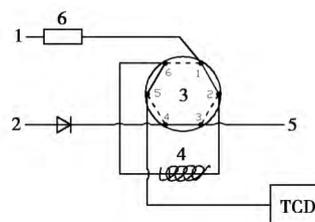
SP-7890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司),AR1140/C 型分析天平(美国 Pine Brook 公司);HGA-2L 型空气发生器、HGH-300E 型氢气发生器、HGN-300E 型氮气发生器(北京汇龙公司);六通阀(北京盛达汇智科技有限公司)。

丙酮(分析纯,山东禹王实业有限公司);二氨基二苯甲烷(分析纯,深圳市力冠化工有限公司);纯净水(自制)。

1.2 反吹气路示意图

对气相色谱仪反吹气路进行改装如下所示。样品气体随载气 I 流入六通阀,在填充柱中进行分离,随之进入 TCD 检测器,当水出峰完毕,切换六通阀的连接状态,使虚线气路部分相连,未分析的组分由载气 I 从填充柱中反向吹出,经 TCD 放

空口排出,同时载气 II 通入 TCD 检测器,以保护检测器并保证气路平衡。



1. 载气 I; 2. 载气 II; 3. 六通阀; 4. 色谱柱; 5. 放空口; 6. 汽化室
反吹气路图(虚线为反吹时内部连接)

Reverse blow diagram

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

为实现对水的快速分析,应选用与水分子吸附能力较弱的多孔聚合物 GDX 系列固定相,使色谱图上水的色谱峰最先流出,结果如图 1 所示。选用 GDX-102(2 m × 4 mm) 填充柱,水的峰型与分离效果良好。

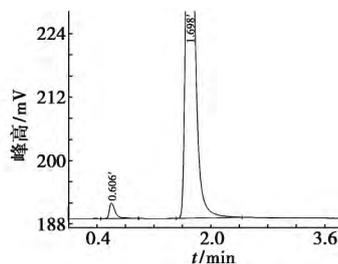


图 1 GDX-102 填充柱分离高浓度基体中微量水的分离效果图

Fig. 1 Separation of the water in high concentration matrix by GDX-102 packed column

2.2 分析条件的确定

对二氨基二苯甲烷产品进行分析,当分析时间到达 1.0 min 时,水出峰完毕。升温,切换六通阀,开启反吹,持续不同时间,关闭后,若检测器中再无峰流出,即反吹完全。

如表 1 所示,反吹持续 4.5 min 时,反吹完全,产品中无残留组分在色谱柱和检测器里,为最佳反吹时间。

表 1 反吹时间实验数据

Tab. 1 Experimental data of reverse blow time

实验序号	1	2	3	4	5	6
反吹时间/min	2	3	4	5	4.5	4.2
是否出峰	是	是	是	否	否	是

结合反吹时间,考虑综合因素对定量分析的影响,对色谱分离条件进行优化,结果见表 2。

表 2 色谱分离条件

参数	条件	参数	条件
进样口温度	280 °C	载气 2(H ₂)	35 mL/min
进样量	0.1 μL	TCD 补充(H ₂)	50 mL/min
TCD 检测器温度	250 °C	TCD 尾吹气(H ₂)	15 mL/min
柱温	100 °C(保持 1.0 min) 60 °C/min- 250 °C(保持 2 min)	六通阀推动气(Air)	400 mL/min
桥流	120 mA	六通阀开启时间	1.0 min
载气 1(H ₂)	35 mL/min	六通阀关闭时间	5.5 min
		进样模式	不分流进样

2.3 标准曲线的绘制

水的标准曲线数据如表 3 所示, 配制不同浓度的微量水标准溶液, 记录峰高信号值。

表 3 水的标准曲线数据^注

序号	加入水质量/g	稀释体积/mL	浓度/(μg·mL ⁻¹)	峰高/ μV
1	0	10	<i>c</i>	744.636
2	0.002 5	10	<i>c</i> + 196	989.833
3	0.005 1	10	<i>c</i> + 510	1 547.116
4	0.010 0	10	<i>c</i> + 1 000	1 813.073
5	0.014 8	10	<i>c</i> + 1 480	2 543.222
6	0.022 0	10	<i>c</i> + 2 200	3 525.511
7	0.031 1	10	<i>c</i> + 3 110	4 667.214

注: *c* 为丙酮溶剂中含水量。

利用标准加入法, 经计算, 丙酮中含水量 $c = 596.642 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。将 *c* 数值带入表 3 中, 以浓度为横坐标, 峰高信号值为纵坐标, 可得水的标准曲线, 如图 2 所示。

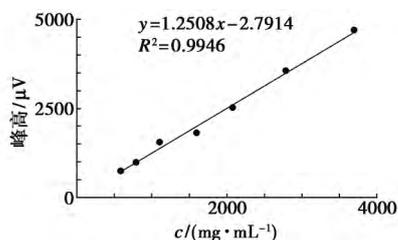


图 2 水的标准曲线

Fig. 2 Water standard curve

可见, 水含量及其测量值的线性关系 $y = 1.2508x - 2.7914$, 相关系数 $R^2 = 0.9946$, 表明浓度在 $0.696 \sim 4.667 \text{ mg}/\text{mL}$ 之间线性及相关性较好。

2.4 灵敏度及检出限

采用外标法定量, 以水的标准曲线及线性方程, 计算该方法对水的灵敏度为 $1\,250.8 \mu\text{V}/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$ 。

在不反吹的情况下, 设定热导池检测器温度

为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 走空白基线 30 min, 测定仪器噪声信号值为 $3 \mu\text{V}$ 。以色谱峰相当于基线噪音强度的 3 倍 (S/N) 计算水的检出限为 $9.43 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。以色谱峰相当于基线噪音强度的 10 倍 ($S/N = 10$) 计算水的定量下限为 $26.22 \mu\text{g}/\text{mL}$, 小于异氰酸酯相关化工企业对水的普遍监测限度 ($100 \mu\text{g}/\text{mL}$)。

2.5 回收率的测定

向水分含量为 $0.735 \text{ mg}/\text{mL}$ 的样品中加入一定质量的水, 分别进行 5 次分析, 利用外标法曲线计算水分含量, 如表 4 所示。经计算得知, 该方法的回收率为 $82.82\% \sim 118.34\%$, 且变异系数 $< 8.75\%$, 对于微量级别的水分而言, 可见该分析方法具有较好的准确性。

表 4 回收率实验结果

序号	1		2		3	
	测定含量	回收率/%	测定含量	回收率/%	测定含量	回收率/%
1	1 190.495	82.82	1 394.835	86.82	1 799.175	107.49
2	1 369.505	115.36	1 595.165	113.18	1 650.825	92.51
3	1 253.688	94.31	1 556.983	108.16	1 698.267	97.30
4	1 385.873	118.34	1 459.348	95.31	1 764.110	103.51
5	1 197.090	84.02	1 513.631	102.45	1 721.009	99.59
平均含量	1 066.108 5		1 253.327 0		1 438.897 6	
标准差	93.267 797 85		79.249 305 54		57.554 256 4	
变异系数/%	8.75		6.32		3.99	

注: 实验 1 添加 5.5 mg 水; 实验 2 添加 7.6 mg 水; 实验 3 添加 9.9 mg 水。

2.6 精密度的测定

精密度实验结果如表 5 所示。将 3 个不同浓度含量的样品分别进样 7 次, 记录峰高, 经过计算, 水分含量在 $1.24 \sim 2.80 \text{ mg}/\text{mL}$ 浓度范围内, 其变异系数为 $3.66\% \sim 8.53\%$, 对于分析微量级别的物质, 变异系数均在合理范围之内, 表明该方法及仪器的精密度良好。

3 结论

气相色谱反吹法分析 MDA 产品中水分含量, 仅用时 5 min, 而采用常规气相色谱方法, 每次分析耗时 20 min 以上, 可见该方法节省了大量的分析时间, 提高了分析效率。与此同时, 待测物中重组分采用反吹不分析的方式, 可增加进样量或配样浓度, 从而提高检测能力。若溶剂中含水量

(下转第 1016 页)

- tion of glycerol into hydroxyacetone over silver catalyst [J]. *Chem. Lett.* 2012 **41**(9): 965-966.
- [7]姚日生,金友华. 一氯丙酮酯化-醇解法制备羟基丙酮 [J]. *湖南化工* 2000 **30**(6): 32-33.
- [8]武建林. 羟基丙酮的合成研究 [J]. *河南化工* 2010 **27**(5): 9-10.
- [9]RAO Y V S ,RANI S S ,CHOUDARY B M. New montmorillonite silylpropylethylenediamine palladium(II) complex in oxidation of terminal olefins [J]. *J. Mol. Catal.* , 1992 **75**(2): 141-146.
- [10]CZEGENI E C ,GABOR P ,AGNES K ,et al. Water-soluble gold(I) -NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes [J]. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2011 **340**(1/2): 1-8.
- [11]DIDIER V ,MOHAMED H. Oxidation by DMSO I. Opening of epoxides into hydroxyketones in presence of KSF clay under microwave irradiation [J]. *Synth. Commun.* , 1995 **25**(20): 3 141-3 144.
- [12]潘振良,沈永雯,梁永民. 有机合成中的高价碘应用 [J]. *化学进展* 2007 **19**(2/3): 303-312.
- [13]潘振良,孙希孟,梁永民. PIDA/PIFA 在有机合成中的应用 [J]. *化学试剂* 2007 **29**(2): 85-87.
- [14]. 潘振良,孙希孟. IBX 在有机合成中的应用研究进展 [J]. *河南化工* 2008 **25**(2): 5-8.
- [15]PAN Zhen-lian, LIU Xue-yuan, LIANG Yong-min. A new useful entry of IBX: the synthesis and structure of α -(2-iodobenzoyloxy) ketones [J]. *Tetrahedron Lett.* , 2004 **45**: 4 101-4 104.

(上接第 977 页)

表 5 精密度实验结果

Tab.5 Precision experiment results ($\mu\text{g/mL}$)

序号	1		2		3	
	峰高/ μV	含量	峰高/ μV	含量	峰高/ μV	含量
1	1 604.415	1 284.942	1 913.75	1 532.252	2 543.222	2 035.507
2	1 547.116	1 239.132	2 101.000	1 681.956	2 599.783	2 080.727
3	1 684.714	1 349.140	1 964.895	1 573.142	2 370.524	1 897.437
4	2 008.641	1 608.116	1 813.073	1 451.762	2 362.455	1 890.986
5	1 757.174	1 407.071	2 047.244	1 638.979	2 515.558	2 013.390
6	1 714.182	1 372.700	2 164.000	1 732.324	2 470.762	1 977.577
7	1 745.008	1 397.345	2 043.506	1 635.990	2 412.223	1 930.775
平均值	1 723.035	1 379.778	2 006.781	1 606.629	2 467.789	1 975.200
标准差	147.073	117.583	7 118.682	3 94.885	1 90.412	5 72.2837
变异系数/%	8.53	8.52	5.91	5.91	3.66	3.66

较大,可用经 5A 分子筛吸水处理后的溶剂稀释样品,以减少测量误差。分析操作过程中应尽量避免待测样品与外界接触而导致的结果误差。该方法简单快捷、高效准确、适用于工业分析,也可以运用到其他含有复杂重组分混合物中的水分测定,如甲苯二胺(TDA)中的水分含量分析,以及适用于其他具有类似分析特性的体系。

参考文献:

- [1]张晓鹏,荆映芝. 4-氨基二苯甲烷催化合成研究进展 [J]. *化学试剂* 2008 **30**(7): 505-508.
- [2]王晨晔,李会泉,曹妍,等. 苯胺与甲醛合成 4-氨基二苯甲烷反应体系的热力学分析 [J]. *化工学报*, 2012 **63**(8): 2 348-2 355.
- [3]KAYASHIMA T ,SUZUKI H ,MAEDA T ,et al. Real-time PCR for rapidly detecting aniline-degrading bacteria in activated sludge [J]. *Chemosphere* 2013 **91**(9): 1 338-1 343.
- [4]谷喜凤,王海峰,刘百军,等. 化学试剂水分测量方法研究进展 [J]. *化学试剂* 2014 **36**(7): 623-628.
- [5]YIP Y ,WONG S ,CHOI S. Assessment of the chemical and enantiomeric purity of organic reference materials [J]. *TrAC Trend Anal. Chem.* 2011 **30**(4): 628-640.
- [6]REDMAN-FUREY N ,POIESZ K ,MILLER J ,et al. An evaluation of primary water standards by TG/DTA and vapor sorption analysis [J]. *J. Therm. Anal. Calorim.* , 2010 **102**(2): 633-639.
- [7]YAZGAN S ,BERNREUTHER A ,ULBERTH F ,et al. Water-an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials [J]. *Food Chem.* 2006 **96**(3): 411-417.
- [8]GROHGAMZ H ,GILDEMYN D ,SKIBSTED E ,et al. Towards a robust water content determination of freeze-dried samples by near-infrared spectroscopy [J]. *Anal. Chim. Acta* 2010 **676**(1): 34-40.
- [9]李璞. 近红外检测技术对药品中水分进行快速测定的研究 [J]. *中国医药导报* 2009 **6**(35): 22-24.
- [10]张孟博. 气相色谱法测定甲醇中微量水的方法 [J]. *甘肃化工* 2004 **18**(1): 45-47.
- [11]庞增义. 一种实用的多维气相色谱反吹系统 [J]. *分析仪器* 2002 **32**(4): 18-19.
- [12]寇怀江. 气相色谱法测定液态烃中微量水及硫化氢 [J]. *石化技术与应用* 2001 **19**(2): 116-118.
- [13]秦仲林,姜瑛,尹相余. 色谱反吹法快速检测天然气中硫化物 [J]. *广西化工* 2000 **131**(13): 34-37.
- [14]李亮,吴春梅,陈健航,等. 反吹-气相色谱法检测蔬菜中的有机磷农药残留 [J]. *色谱* 2010 **28**(7): 724-728.
- [15]刘卫东,赵雪蓉. 气相色谱反吹法测定糠醛中水分含量 [J]. *辽宁化工* 1999 **28**(6): 360-361.