

# 聚氨酯涂料中 13 种二异氰酸酯类单体的气相色谱检测方法

韩伟<sup>1 2</sup> 王利兵<sup>\* 3</sup> 赵青<sup>1 2</sup> 李宁涛<sup>1 2</sup> 于艳军<sup>1 2</sup> 贾晓川<sup>1 2</sup>

<sup>1</sup>( 国家质量监督检验检疫总局危险品中心实验室, 天津 300042)

<sup>2</sup>( 天津出入境检验检疫局工业产品安全技术中心, 天津 300042)

<sup>3</sup>( 湖南出入境检验检疫局, 长沙 410004)

**摘 要** 建立了毛细管气相色谱氢火焰离子化法检测涂料中 13 种二异氰酸酯的方法。样品乙酸乙酯溶解提取并过滤, 经过 0.45  $\mu\text{m}$  过滤膜进一步净化。使用中等极性的色谱柱 Rtx<sup>®</sup>-1701( 14% -氰丙基苯基-86% -二甲基硅氧烷, 30 m $\times$ 0.25 mm, 1  $\mu\text{m}$ ) 在梯度升温条件下, 对标准溶液和样品中的二异氰酸酯进行分离。本方法对二异氰酸酯类单体的检出限为 0.05 ~ 10 mg/kg。加标回收率为 56% ~ 104%。RSD 为 1.2% ~ 6.1%。本方法相对简单而且快速, 适用于油漆涂料中二异氰酸酯类化合物的高通量快速检测。

**关键词** 聚氨酯涂料; 二异氰酸酯; 气相色谱法

## 1 引 言

多异氰酸酯类单体是生产聚氨酯涂料的重要原料。目前, 工业上常用的多异氰酸酯单体有 TDI、HDI、IPDI 和 MDI; 此外, 还有一些尚待开发的单体, 如 XDI 和 TMXDI 等( 表 1)<sup>[1]</sup>。使用异氰酸酯单体可提高聚氨酯涂料性能, 但也危害接触这类化合物的人员的健康。异氰酸酯化合物是造成职业哮喘的主要化学物质之一<sup>[2]</sup>。世界各国对聚氨酯商品中异氰酸酯单体的残留量都进行了限定。欧盟指令 2002/371/EC 规定, 纺织品中的聚氨酯弹性纤维、油漆涂层或复合薄膜, 其中的二异氰酸酯向大气的年平均排放量不得高于 5 mg/kg<sup>[3]</sup>; 美国劳工部职业安全卫生管理局( OSHA) 和美国职业安全与卫生研究所( NIOSH) 对 TDI 的安全规定为 0.02 mg/L( TWA); OSHA 对 MDI 规定的安全浓度是 0.02 mg/L, NIOSH 对 MDI 的安全浓度是 0.005 mg/L<sup>[4]</sup>。国家质检总局在 2001 年颁布了 GB 18581 强制性国家标准<sup>[5]</sup>, 对油漆中的 TDI 进行了限定, 并发布了 TDI 的检测标准 GB/T 18446<sup>[6]</sup>。而在实际进出口检测中发现, 除 TDI 以外, 还有其它种类的二异氰酸酯单体, 而且其毒性高于 TDI。目前, 针对聚氨酯涂料中残留的二异氰酸酯的检测的报道较多, 如填充柱 GC 法、毛细管 GC 法和气相 GC/MS 法<sup>[7~10]</sup>; 此外, 采用柱前衍生化反应进行检测的方法亦有报道<sup>[11]</sup>。文献 [12, 13] 分别对涂料中 4 种二异氰酸酯类化合物进行 GC 法分析, 取得了良好的效果。本研究采用毛细管气相色谱对涂料中常用的和处于试验阶段的共 13 种异氰酸酯单体进行检测。结果表明, 本方法能够满足日常进出口聚氨酯涂料中多种二异氰酸酯类化合物的同时检测要求。

## 2 实验部分

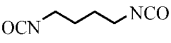
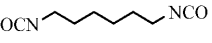
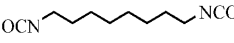
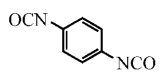
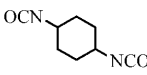
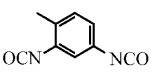
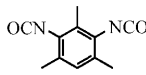
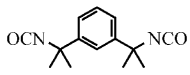
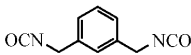
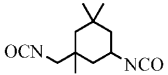
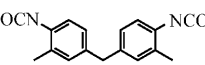
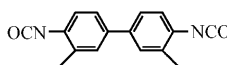
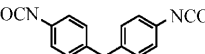
### 2.1 仪器、试剂及样品

GC 2010 气相色谱仪( 岛津公司) 配有氢火焰离子化检测器( FID) 和 AOC-20i 自动进样系统, GC Solution2.3 化学工作站( Shimadzu 公司)。

乙酸乙酯( 99.9% , Tedia 公司); HDI( 99.0% ) 和 MDI( 99.5% ) 购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; PPDI( >98% )、TMXDI( >96% )、DODI( >98% )、IPDI( >98% ) 和 DMDPDI( >98% ) 购自 Tokyo Chemical Industry 公司; XDI( 96% )、CHDI( 97% )、BDI( 97% ) 和 ODI( 98% ) 购自 Acros 公司; TMPDI( 98% ) 购自 AldrichChem. 公司; TDI( 99.5% , 含 2,4-异构体和 2,6-异构体) 和内标乙二醇单丁醚(  $\geq$ 99.5% )

表 1 13 种二异氰酸酯类单体化合物的名称及其结构式

Table 1 Names, molecule structures, and CAS registered numbers of 13 diisocyanates compounds

| 化合物<br>Compound | 1,4-二异氰酸酯丁烷<br>1,4-Diisocyanatogutane<br>(BDI)                                    | 1,6-二异氰酸酯己烷<br>1,6-Diisocyanatohexane<br>(HDI)                                    | 1,8-二异氰酸酯辛烷<br>1,8-Diisocyanatooctane<br>(ODI)                                     | 对苯二异氰酸酯<br>1,4-Diisocyanatobenzene<br>(PDI)                                         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |  |  |  |  |
| 化合物<br>Compound | 1,4-环己烷二异氰酸酯<br>1,4-Diisocyanatocyclohexane<br>(CHDI)                             | 甲苯二异氰酸酯<br>2,4-Diisocyanato-1-methylbenzene<br>(TDI)                              | 2,4,6-三甲基-1,3-苯基二异氰酸酯<br>2,4,6-Triisocyanato-1,3-trimethylbenzene<br>(TMPDI)       | 四甲基苯二亚甲基异氰酸酯<br>1,3-Bis(2-isocyanatopropan-2-yl)benzene<br>(TMXDI)                  |
|                 |  |  |  |  |
| 化合物<br>Compound | 间苯二亚甲基二异氰酸酯<br>1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene<br>(XDI)                          | 异氰酸酯二异氰酸酯<br>5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-3,3-trimethylcyclohexane<br>(IPDI) | 二甲基联苯亚甲基二异氰酸酯<br>Bis(4-isocyanato-3-methylphenyl)methane<br>(DMDPDI)               | 二甲基联苯二异氰酸酯<br>4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylbiphenyl<br>(DODI)                     |
|                 |  |  |  |  |
| 化合物<br>Compound | 二苯基亚甲基二异氰酸酯<br>Bis(4-isocyanatophenyl)methane<br>(MDI)                            |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|                 |  |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |

购自天津市光复精细化工研究所。

聚氨酯油漆样品型号: R21-0014P, C51-0086, G51-0067, E51-0150, Y51-0104, E51-0151, R21-0014P 和 E07-0617P, 抽检自天津口岸, 由美国 Strathmore Products 公司生产。

## 2.2 内标溶液和混合标准溶液的配制

称取 0.0516 g 乙二醇单丁醚于 50 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释并定容, 充分摇匀, 备用。

分别称取 42 ~ 108 mg 不等的 13 种二异氰酸酯化合物于 25 mL 棕色容量瓶中, 加入 1 mL 乙二醇单丁醚内标溶液, 以乙酸乙酯稀释并定容, 充分摇匀, 置于 4 °C 的冰箱中避光保存。根据需要, 用乙酸乙酯稀释上述标准储备溶液, 配制成不同浓度的标准工作溶液。

## 2.3 实验方法

**2.3.1 样品前处理** 样品称量前先充分摇匀, 然后称取约 0.5 g (精确至 0.0002 g) 样品于 5 mL 样品瓶中, 加入 1 mL 乙二醇单丁醚内标溶液和 10 mL 乙酸乙酯, 充分摇匀后密闭保存。样品以 5000 r/min 离心 5 ~ 10 min 后取上层清液, 用 0.45 μm 过滤膜过滤上清液, 待测。

**2.3.2 色谱条件** Rtx®-1701 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm, 14% 氰丙基苯基-86% 二甲基聚硅氧烷); 进样口温度: 160 °C; 进样方式: 分流进样, 分流比为 10; 检测器温度: 260 °C; 柱温程序: 起始温度 150 °C, 保持 5 min, 然后以 4 °C/min 上升到 250 °C, 保持 20 min, 单样分析时间为 50 min。以二异氰酸酯化合物与内标峰面积之比作为校正因子计算样品中二异氰酸酯的含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 分析条件的优化

**3.1.1 色谱柱的选择** 二异氰酸酯类化合物极性较强。综合考虑二异氰酸酯的极性和沸点, 从非极性的 Rtx®-1MS 到中等极性的 Rtx®-1701 色谱柱进行选择。结果表明, 在 Rtx®-1MS 色谱柱上, 极性相当的 IPDI 和 TMXDI 色谱峰部分重叠; 另外, DMDPDI 和 DODI 的色谱峰也部分重叠; 在 Rtx®-5MS 色谱柱上, TDI 与 HDI 的保留时间部分重叠, 而且出现色谱峰拖尾现象。在中等极性的色谱柱 Rtx®-1701 上, 13 种二异氰酸酯和乙二醇单丁醚色谱峰完全分开, 样品的分离度能够满足日常涂料样品的检测。

**3.1.2 内标物的选择** 异氰酸酯检测常用的内标物有异丁醇和直链烷烃。在选定的色谱条件下, 异丁

醇和直链烷烃与待分析的 13 种异氰酸酯类化合物及溶剂的色谱峰部分重叠。本研究以乙二醇单丁醚为内标,乙二醇单丁醚与待测分析化合物的谱峰无重叠;另外,根据样品说明,聚氨酯类油漆中不含有乙二醇单丁醚,不会干扰测定。

**3.1.3 柱温程序的选择** 本实验进样口温度选择 16 ℃,既能保证样品中异氰酸酯单体不发生分解,又可以实现低沸点化合物很好的分离<sup>[3]</sup>,针对 13 种二异氰酸酯单体沸点差别较大以及异氰酸酯单体受热易分解的特点,本研究考察了多种柱温程序。起始温度过低会造成分离时间过长,不利于二异氰酸酯的快速检测。当升温速率为 8 和 15 ℃/min 时,由于升温速率太快,不利于结构较为相似的 IPDI 和 TMXDI、PPDI 和 CHDI 的分离;当升温速率为 4 ℃/min 时,结构相似的单体分离效果较好。图 1 是在选定的色谱条件下 13 种二异氰酸酯单体的色谱图。从图 1 可见,最后流出的 DMDPDI 在 29.6 min 时即已完成。在实际的检测中,将整个柱温程序延长至 50 min,以烧出残留在色谱柱内的异氰酸酯热分解物和高沸点化合物,提高重现性。

由图 2 可见,ODI 在 13.676 min 和 IPDI 在 13.781 min 的色谱峰部分重叠,因此在判定和计算过程中以 ODI 在 12.662 min 和 IPDI 在 13.190 min 的色谱峰为识别峰;另外,对于 TDI 和 CHDI 而言,由于 TDI 在 Rtx®-1701 固定相中存在拖尾现象,造成与 CHDI 分离度较低。针对这种情况,在色谱峰定量和计算时以 TDI 的两个峰(6.235 和 6.374 min)的峰面积和为计算标准,结果较满意(表 2)。

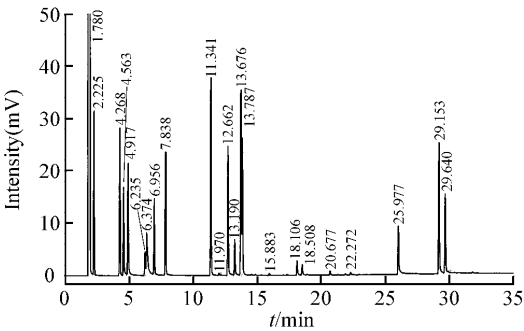


图 1 13 种二异氰酸酯类单体的标准色谱图  
Fig. 1 Standard chromatogram of 13 diisocyanates  
1. 1.780 ,Solvent; 2. 2.225 ,Internal standard; 3. 4.268 ,BDI; 4. 4.563 ,XDI; 5. 4.917 ,PPDI; 6. 6.235 ,6.374 ,TDI; 7. 6.956 ,CHDI; 8. 7.838 ,HDI; 9. 11.341 ,TMPDI; 10. 12.662 ,13.676; ODI; 11. 13.190 ,13.781 ,IPDI; 12. 25.977 ,MDI; 13. 29.153 ,DODI; 14. 29.640 ,DMDPDI.

表 2 13 种二异氰酸酯的线性回归方程、相关系数、回收率、相对标准偏差和检出限

Table 2 Linear equation , recovery , relative standard deviation and LOD for total 13 diisocyanates compounds

| 化合物<br>Name | 线性回归方程<br>linear equation  | 相关系数<br>Coefficient<br>correlation | 添加量<br>Spiked<br>( mg/kg) | 回收率<br>Recovery<br>( % ) | RSD<br>( % n =6) | 检出限<br>LOD<br>( mg/kg) |
|-------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------|------------------------|
| BDI         | $y = 400.5943x - 2131.002$ | 0.9998                             | 5.1                       | 78.0                     | 1.4              | 1.0                    |
| XDI         | $y = 408.5624x - 5026.318$ | 0.9999                             | 20.0                      | 104.0                    | 1.3              | 0.0                    |
| PPDI        | $y = 456.9282x - 4056.968$ | 0.9995                             | 5.0                       | 99.0                     | 2.0              | 2.0                    |
| TDI         | $y = 353.7123x - 5586.606$ | 0.9998                             | 5.0                       | 56.0                     | 5.2              | 1.0                    |
| CHDI        | $y = 460.5111x - 1359.787$ | 0.9997                             | 5.0                       | 77.0                     | 2.5              | 0.5                    |
| HDI         | $y = 456.8937x - 2277.493$ | 0.9996                             | 1.0                       | 71.0                     | 1.5              | 0.2                    |
| TMPDI       | $y = 678.5739x - 1443.310$ | 0.9998                             | 1.0                       | 83.0                     | 1.2              | 0.05                   |
| ODI         | $y = 555.1526x - 2432.646$ | 0.9998                             | 1.0                       | 95.0                     | 1.7              | 0.05                   |
| IPDI        | $y = 515.5295x - 1101.500$ | 0.9999                             | 1.0                       | 66.0                     | 1.2              | 0.2                    |
| TMXDI       | $y = 788.3758x - 1086.862$ | 0.9997                             | 1.0                       | 93.0                     | 1.5              | 0.05                   |
| MDI         | $y = 322.3991x - 6097.392$ | 0.9992                             | 50.0                      | 52.0                     | 6.1              | 10.0                   |
| DODI        | $y = 612.6854x - 5646.351$ | 0.9996                             | 5.0                       | 101.0                    | 4.2              | 1.0                    |
| DMDPDI      | $y = 652.0309x - 3537.156$ | 0.9997                             | 5.0                       | 99.0                     | 3.4              | 1.0                    |

3.2 方法评价

配制浓度为 250 ~0.05 mg/kg 的 13 种二异氰酸酯类单体的系列混合标准溶液。以色谱峰面积为纵坐标( y ),浓度( mg/kg )为横坐标( x ),采用线性回归方法绘制标准曲线。结果表明(见表 2),13 种二异氰酸酯类单体化合物的线性范围不尽相同。其中,CHDI ,HDI ,TMPDI ,ODI ,IPDI 和 TMXDI 在 5 ~0.05 mg/kg 范围内具有良好的线性关系;BDI ,TDI ,DODI ,PPDI 和 DMDPDI 在 1 ~50 mg/kg 范围内具有良好的线性关系;而 XDI 和 MDI 在 10 ~250 mg/kg 范围内具有良好的线性关系,回归方程的相关系数均大于 0.99。

### 3.3 标准加入的回收率

在涂料样品中添加不同质量的二异氰酸酯单体化合物。13 种二异氰酸酯类单体化合物的添加量 (mg/kg)、回收率 (%)、相对标准偏差 (RSD) 和检出限 (LOD) 列于表 2。

由于涂料基质的复杂性,各种二异氰酸酯单体化合物的回收率相差较大。其中,XDI 和 DODI 的回收率超过 100% 这是由于基质效应造成;TDI 和 MDI 的活性较高,在样品的前处理过程中损失较大,回收率较低。

### 3.4 实际样品测定

图 2 是 E07-0617P 型聚氨酯涂料的色谱图。从图 2 可见,聚氨酯涂料的基质较为复杂,这种情况在其它 7 种类型的油漆中均有体现。针对其中 HDI、IPDI 和 MDI 的色谱峰指认较为复杂的情况,本研究参考生产企业提供的 MSDS 数据书,通过在样品中加入相应标准品的方法进行了确认。结果见表 3。该系列型号的聚氨酯涂料均以 TDI 为主要原料,其残余含量约为 0.01%,浓度均超过了欧盟和美国等相关限量标准的要求。另外,G51-0067 和 E07-0617P 油漆中分别含有 0.005% 和 0.01% MDI,E51-0150 漆含有 0.005% HDI 残余量,E51-0151 漆中约有 0.008% IPDI。该检测结果与企业提供的 MSDS 数据 (0.01%) 基本一致,说明本检测方法和结果较为可靠。

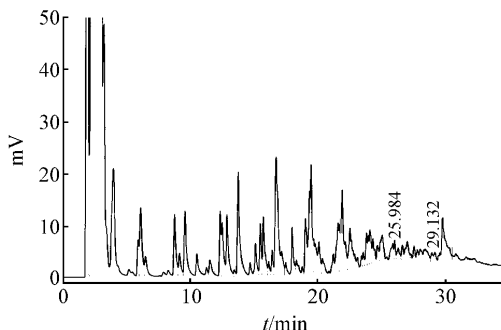


图 2 型号为 E07-0617P 油漆的色谱图

Fig. 2 Typical chromatogram of paint with type of E07-0617P

表 3 8 种型号涂料中二异氰酸酯类单体的检测结果 (mg/kg)

Table 3 Content determination of diisocyanates results for eight types of pains manufactured (mg/kg)

|      | R21-0014P | C51-0086 | G51-0067 | E51-0150 | Y51-0104 | E51-0151 | R21-0014 | PE07-0617P |
|------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|
| TDI  | 120       | 120      | 120      | 100      | 120      | 120      | 120      | 120        |
| HDI  | -         | -        | -        | 53       | -        | -        | -        | -          |
| IPDI | -         | -        | -        | -        | -        | 77       | -        | -          |
| MDI  | -         | -        | 47       | -        | -        | -        | -        | 101        |

与文献 [12,13] 方法相比,本方法在一次性检测异氰酸酯类化合物的种类上有所进步;但由于样品基质较为复杂,4 种二异氰酸酯类化合物 TDI、MDI、IPDI 和 HDI 的回收率有所降低,但平行进样的精密度仍然较好,能够满足生产企业的质量监督和出入境检验检疫标准的基本要求。

## References

- 1 CONG Shu-Feng(丛树枫),YU Lu-Ru(喻露如). *Polyurethane Coating(聚氨酯涂料)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2003: 12~34
- 2 Redlich C A,Karol M H. *International Immunopharmacology*,2002,2(2-3): 213~224
- 3 *Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances PART 1910*. Standard Number: 1910.1000 TABLE Z-1, Limits for Air Contaminants [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992)
- 4 *NIOSH ALERT Preventing Asthma and Death from Diisocyanate Exposure*. Publication No. 96-111 <http://www.cdc.gov/niosh/asthma.html>
- 5 GB 18581-2001, *Indoor Decorating and Refurbishing Materials-Limit of Harmful Substance of Solvent Coatings for Woodenware(室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量)*. National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)
- 6 GB/T 18446-2001. *Standard test method for unreacted toluene diisocyanates in urethane prepolymers and coatings solution by gas chromatography(气相色谱法测定氨基甲酸酯预聚物和涂料溶液中未反应的甲苯二异氰酸酯(TDI)单体)*. National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)

- 7 ZHANG Min(张敏), LEI Xing-Hong(雷兴红). *Journal of Environment and Health*(环境与健康杂志), **2003**, 20(6): 364 ~ 365
- 8 LU Zhi-Gang(卢志刚), ZHAO Jin-Wei(赵金伟), ZHANG Gui-Zhen(张桂珍), ZHANG Jian(张剑), YUAN Min(袁敏). *Environmental Protection of Chemical Industry*(化工环保), **2007**, 27(3): 280 ~ 284
- 9 LI Si-Jiao(李似姣). *Analysis and Testing Technology and Instruments*(分析测试技术与仪器), **2001**, 7(3): 174 ~ 176
- 10 ZHANG Wei-ya(张伟亚), LI Ying(李英), LIU Li(刘丽). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), **2001**, 20(4): 62 ~ 64
- 11 LIANG Ming(梁鸣), JIANG Xiao-Li(姜晓黎), CAI Chun-Ping(蔡春平), WEN Ruo-Rong(翁若荣). *Inspection and Quarantine Science*(检验检疫科学), **2004**, 14(6): 17 ~ 20
- 12 NIU Zeng-Yuan(牛增元), FANG Li-Ping(房丽萍), XUE Qiu-Hong(薛秋红), LIU Xin-Tong(刘心同), SUN Zhong-Song(孙忠松), WANG Ying-Jie(王英杰). *Chinese Journal of Chromatography*(色谱), **2004**, 22(3): 285 ~ 285
- 13 LIANG Zhi(梁峙), XIE Guo-Xiang(谢国祥). *China Paint*(中国涂料), **2006**, 21(4): 30 ~ 32

## Simultaneous Determination of Thirteen Diisocyanates in Polyurethane Paints by Gas Chromatography

HAN Wei<sup>1 2</sup>, WANG Li-Bing<sup>\* 3</sup>, ZHAO Qing<sup>1 2</sup>, LI Ning-Tao<sup>1 2</sup>, YU Yan-Jun<sup>1 2</sup>, JIA Xiao-Chuan<sup>1 2</sup>

<sup>1</sup>(The Hazardous Products Central Laboratory, State General Administration of People's republic of china for Quality Supervision & Inspection and Quarantine, Tianjin 300042)

<sup>2</sup>(Technical Center for Safety of Industrial Products, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042)

<sup>3</sup>(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004)

**Abstract** A method for simultaneous determination of 13 diisocyanates in polyurethane paint by GC (gas chromatography) has been developed. The target determining materials cover not only the diisocyanates which cited and banned in OSHA articles, European directives and State standards, but also the diisocyanates which could be potentially used in industry in the future. The testing sample was obtained by dissolving liquid polyurethane in ethyl acetate, extracting by filtration, and followed by further purification by adopting the 0.45  $\mu\text{m}$  membrane to filtration. A stationary phase of crossbond<sup>®</sup> 14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethyl polysiloxane painted inside the capillary(Rtx<sup>®</sup> -1701 30 m $\times$ 0.25 mm ID $\times$ 1  $\mu\text{m}$  df) was adopted to separate the 13 diisocyanates. With the temperature program, the qualitative analysis was performed by retention time, and quantitative analysis was conducted by the resulted peak areas coupled with internal standard method. Systematical research demonstrated that the limit of detection for each diisocyanates was different, which ranged from 0.05 to 10 mg/kg. The recoveries located at 56% - 104%, as well as the RSD ranged from 1.2 to 6.1%.

**Keywords** Polyurethane paint; Diisocyanates; Gas-chromatography

(Received 30 October 2009; accepted 10 May 2010)