

甲基苯胺同分异构体的毛细管色谱分析

秦金平, 卜 群, 马 珂, 陈长林

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘 要:采用三乙醇胺碱性脱活, 研制出了碱性 PEG-20M 高效毛细管色谱柱。该柱对邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺同分异构体显示了很好的色谱分析性能。在选用的色谱条件下, 难分离物质对邻、对甲基苯胺的分离度达 4。具有分离效果好分析速度快的特点。

关键词:邻甲基苯胺; 间甲基苯胺; 对甲基苯胺; 毛细管气相色谱法

中图分类号: O 657.8 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2006)11-653-03

Analysis of Toluidine Isomers by Capillary Gas Chromatography

QIN Jin-ping, BU Qun, MA Ke, CHEN Chang-lin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: A highly efficient alkaline capillary column (PEG-20M) was prepared by alkaline deactivation with triethanolamine. The column had excellent performance in GC analysis of toluidine isomers. The resolution was 4 for the separation of the most difficult isomers such as *o*-toluidine and *p*-toluidine. The method has the advantage of good separation and high speed.

Key words: *o*-toluidine; *m*-toluidine; *p*-toluidine; capillary gas chromatography

甲基苯胺是染料、农药、医药工业的重要原料, 主要由硝基甲苯还原而得^[1]。现有的分析方法利用亚硝酸钠与甲基苯胺进行重氮化反应, 测得总氨基值, 其中主要杂质用纸层析分析, 烦而费时。王江虹等用高效液相色谱对邻甲苯胺进行了分析^[2], 当胺杂质含量低时, 回收率不高, 且操作成本很高。李淑兰采用 2 m5 %PEG-20M(2.5 % KOH) 玻璃填充柱对邻甲苯胺进行了分析^[3]。但由于填充柱柱效低, 邻甲基苯胺和对甲基苯胺不能基线分离。低含量的对甲基苯胺很难测准, 且分析时间长达半小时。Jadwiga 等采用 0.32 mm × 30 m × 0.5 μm CP-Sil 8 CB 毛细管色谱柱测定了尿中经富集后的甲基苯胺, 但峰型拖尾异构体不能基线分离^[4]。在用间甲基苯胺重氮化合成间氯甲苯时, 要求其中的邻、对甲苯胺小

于 0.1 %, 否则会产生邻、对氯甲苯同分异构体杂质而无法提纯。这对分析提出了更高的要求, 本文采用自制的碱性聚乙二醇 - 20000 (PEG-20 M) 高效毛细管色谱柱很好地解决了该体系的分离与分析问题。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-502 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司); JS-3030 型色谱工作站 (大连江申分离科学技术公司); 石英毛细管空柱 (河北省永年锐沅色谱器件有限公司)。

邻甲基苯胺 (分析纯), 间甲基苯胺 (分析纯), 对甲基苯胺 (分析纯), 三乙醇胺 (分析纯), PEG-20M (色谱固定液), 其它试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-11-03; 修回日期: 2006-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (2047047)

作者简介: 秦金平 (1964 ~), 男, 江苏靖江人, 副教授, 研究方向为高效毛细管色谱柱的研制与应用; E-mail: jppqin @keeping.com; Tel:

025-83587170

1.2 碱性 PEG-20M 毛细管色谱柱的研制

邻甲基苯胺中的主要杂质为间甲基苯胺、对甲基苯胺,属同分异构体,沸点相差仅 1~2℃,一般的固定液对他们很难分离。由文献[3]可知,固定液 PEG-20M 对该体系有一定的选择性。市售的 PEG-20M 毛细管色谱柱一般偏弱酸性,对甲基苯胺分离有一定的吸附作用,当杂质含量小于 0.1%,基本上不出峰,且甲基苯胺峰形拖尾。所以自制了 0.32 mm×30 m PEG-20M 碱性毛细管色谱柱。

(1) 先把 0.32 mm×30 m 石英毛细管空柱用丙酮清洗干净,用纳米载体制成 SCOT 柱,动态法涂渍 5% 的三乙醇胺甲醇溶液,用高纯氮气吹干后,两端封住在 280℃ 反应 8 h,用甲醇清洗后,260℃ 用氮气吹干后即得碱性脱活柱。

(2) 把 PEG-20M 配成浓度为 50 mg/mL 的二氯甲烷溶液,加入一定量的交联剂静态法涂渍固定液。于 180℃ 交联反应 2 h,室温下吹干后,再以 5℃/min 程序升温,由 50℃ 升至 220℃,老化 10 h。

1.3 毛细管色谱柱的评价

用丙酮作溶剂配置含有苯胺,邻甲基苯胺,对甲基苯胺,间甲基苯胺的溶液。色谱条件:汽化 230℃,柱温 135℃,检测 135℃,柱前压(N₂) 0.08 MPa,分流比约 200:1,尾吹 25 mL/min,空气流量 300 mL/min,氢气流量 30 mL/min,灵敏度为 10⁴,衰减

为 2, FID 检测。进混合胺溶液 0.2 μL, 色谱图见图 1, 柱效的评价报告见表 1。

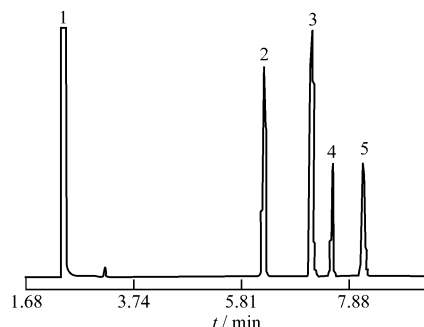


图 1 混合胺的毛细管色谱图

1. 丙酮; 2. 苯胺; 3. 邻甲基苯胺; 4. 对甲基苯胺; 5. 间甲基苯胺

表 1 毛细管色谱柱评价报告

t/min	组分名称	理论塔板数/块	脱尾因子	分离度 ¹⁾
6.343	苯胺	4110	1.00	-
7.291	邻甲基苯胺	4080	1.01	11.40
7.695	对甲基苯胺	3020	0.99	4.06
8.331	间甲基苯胺	3520	0.92	5.81

1) 分离度 ≥1.5 为基线分离。

1.4 甲基苯胺的毛细管色谱分析

高含量的邻甲基苯胺,对甲基苯胺(固体,用丙酮溶解后进样分析)和间甲基苯胺的色谱图见图 2, 色谱条件同 1.3。

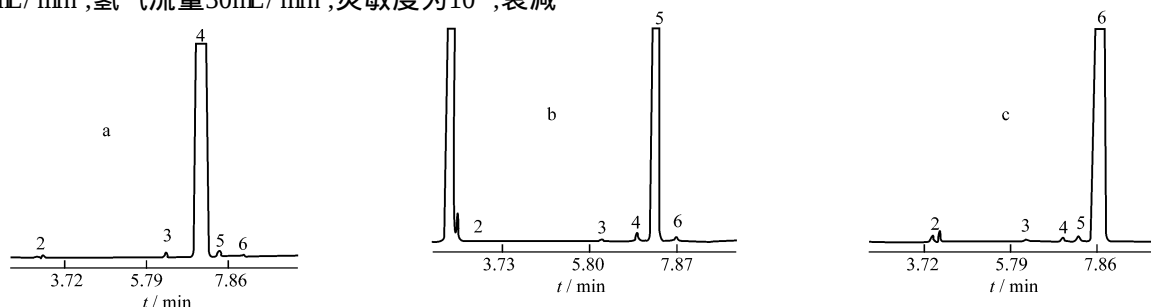


图 2 甲基苯胺的毛细管色谱图

1. 丙酮; 2. 低沸物; 3. 苯胺; 4. 邻甲基苯胺; 5. 对甲基苯胺; 6. 间甲基苯胺。a: 邻甲基苯胺; b: 对甲基苯胺; c: 间甲基苯胺

2 结果与讨论

2.1 色谱柱效

填充柱每米大约由 500~1000 块理论塔板数, 2 m 的填充柱总柱效仅为 1000~2000 块。而自制的 0.32 mm×30 m PEG-20M 碱性毛细管色谱柱, 经测定总柱效可达 90000 块, 分离能力大大提高了, 难分离物质对邻、对甲基苯胺分离度达 4。完全可以解决高含量甲基苯胺由于主峰扩散变宽影响峰后杂质的分离与分析问题。从图 2 可见, 高含量甲基苯胺中的各异构体杂质都得到了基线分离。

2.2 色谱柱的碱性脱活

由于甲基苯胺显碱性, 无论是填充柱还是毛细

管色谱柱都必须处理成碱性才能有效分离和分析, 否则由于柱吸附或酸碱化学反应引起色谱峰拖尾, 痕量胺杂质不出峰。本文选用的碱性试剂三乙醇胺能够与柱内表面的硅羟基缩合反应, 在表面形成一层碱性脱活层。从而使得 PEG-20M 毛细管色谱柱显碱性, 改善了对胺的分离性能。

2.3 定性与定量分析

定性可用标准物对照定性, 定量可采用校正归一法。由于甲基苯胺属同分异构体, 质量校正因子基本相同。所以可以简化成面积归一法定量(质量百分含量)。为了证明这一点, 我们在邻甲基苯胺中

(下转第 657 页)

差均在 1 % 范围内,有很好的可比性。测定结果见表 3。

3.4.2 在采集的不同种废水中加入 COD 标准溶液,分别对 Hach 试剂和自制消解试剂作加标回收的比较试验,测定结果见表 4。

以上实验结果的加标回收率均在 95 % ~ 105 % 之间,两种试剂的测试准确度符合环境监测质量保

证的要求^[4],并且有很好的可比性。

表 3 比较试验/ mg L^{-1}

标样编号	试剂				相对偏差	
	Hach	$\bar{x}$	自制	$\bar{x}$	/ %	
200136(54.5 ±3.6)	54.0	55.8	54.9	55.0	54.2	54.6 0.55
200138(19.8 ±2.2)	19.5	19.9	19.7	19.7	18.9	19.3 2.1

注:编号 200136 样品经过适当稀释后进行测定。

表 4 加标回收试验/ mg L^{-1}

样品名称	Hach 试剂				自制试剂			
	原浓度	加标量	加标后	回收率/ %	原浓度	加标量	加标后	回收率/ %
塘水	32.4	10	42.1	98	30.3	10	39.6	93
生活废水	12.3	10	22.6	103	12.8	10	22.8	100
地表水	11.6	10	21.4	98	11.8	10	21.9	101

4 结 论

4.1 经过多次比对试验和对地表水样品的测试,表明了用自制的消解试剂绘制的工作曲线与仪器内置曲线有一致性,其精密度和准确度结果表明使用重铬酸盐分光光度法替代传统的重铬酸钾回流法对 COD 测定具有操作简便,试剂用量少,且减少了环境污染,采用自制的消解试剂与 Hach 公司专用试剂比较,又有价格便宜,制作简便,因地制宜。因此,在大批量地表水的监测中推广此法是很有益的,大大提高了实验分析的效益比。

4.2 对含氯浓度高(大于 2000 mg/L)的水样,譬如近岸海域的地表水,测定 COD 有正干扰产生,应适量多加硫酸汞消除氯离子的干扰后进行 COD 的测定。

4.3 由于该方法测定时采用反应管作为分光光度的比色使用,因此要保持 DR 反应管的吸光度值 < 0.003,否则应弃去更新使用。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析法[M]. 第 4 版. 北京:中国环境科学出版社. 2002:211-215.

[2] EPA410. 4-1993. Method 410. 4 the determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry[S]. Revision 2, 1993-08. Environmental monitoring systems laeoratory office of research and development, US.

[3] DR/2500 Spectrophotometer procedure manual [Z]. Hach Company, 2002-2004. Printed in the USA.

[4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社. 1994:323-324.

(上接第 654 页)

加入一定量的对、间甲基苯胺,测得回收率见表 2。由表 2 可见,添加回收率 > 99 %,说明面积归一法可以准确测定邻甲基苯胺中的其它胺类杂质。

某化工厂生产的邻甲基苯胺 6 次测定结果是:苯胺平均值 $\bar{x}$ 为 0.04 %,相对标准偏差(RSD)为 8.2 %;邻甲基苯胺 $\bar{x}$ 为 99.45 %,RSD 为 0.05 %;对甲基苯胺 $\bar{x}$ 为 0.17 %,RSD 为 3.1 %;间甲基苯胺 $\bar{x}$ 为 0.14 %,RSD 为 2.8 %。说明重复性比较好。

表 2 回收率测定结果

编号	加入量/ %		测定值/ %		回收率/ %	
	对	间	对	间	对	间
1	0.125	0.131	0.122	0.134	97.6	102.0
2	0.231	0.260	0.235	0.249	102.0	95.8
3	1.210	2.145	1.198	2.150	99.0	100
平均回收率					99.5	99.3

3 结论

采用三乙醇胺作为碱性脱活试剂,成功地研制了 PEG-20M 碱性毛细管色谱柱。该柱对甲基苯胺同分异构体显示了很好的分离性能。解决了普通毛细管色谱柱对痕量胺的吸附问题。和填充柱色谱法比较,具有分析速度快,分离效果好的特点。该法已在多家企业得到了推广应用,柱寿命在一年以上。

参考文献:

[1] 王昌皇. 试论邻甲苯胺系列产品的开发[J]. 湖北化工, 1990, (4): 15-22.

[2] 王江虹,王 跃. 工业邻甲苯胺的高效液相色谱分析[J]. 四川化工, 1994, (2): 30-32.

[3] 李淑兰. 邻甲苯胺的气相色谱分析[J]. 吉化科技, 1997, 5(4): 50-55.

[4] Jadwiga J L, Hassen A H. Gas chromatographic method for the determination of toluidines in spiked urine samples[J]. Journal of Chromatography B, 2000, 738: 427-430.