

差示扫描量热法测定己内酰胺的纯度

华正江^① 袁丽凤 徐善浩 罗 川

(宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心 浙江省宁波市马园路 9 号 315012)

摘 要 采用差示扫描量热(DSC)仪对己内酰胺标准品进行不同条件下的扫描。基于 Van't Hoff 方程,建立了 DSC 法测定己内酰胺纯度的方法。与气相色谱-卡尔费休法测得的纯度结果相比,偏差不得超过 0.1%,其重复性相对标准偏差小于 0.02% ($n=6$)。DSC 法的准确性和重复性较高,能快速、准确的测定己内酰胺的纯度。

关键词 差示扫描量热法; 己内酰胺; 纯度

中图分类号: O657.99; O657.7⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2011)05-2324-05

1 引言

己内酰胺,分子式 $C_6H_{13}NO$,是一种重要的工业有机原料,主要用于生产聚酰胺-6。常温下,己内酰胺为白色粉末状或结晶状物质,有油性手感,具有吸水性,易溶于水及乙醇、丙酮、氯仿等有机溶剂。用于聚合的己内酰胺有一定的质量要求,尤其是己内酰胺的纯度对聚合质量有很大的影响^[1]。差示扫描量热(DSC)技术是上世纪 80 年代成熟起来的一种新型热分析技术,它是在程序控制温度下,测量输给试样和参比物的功率差与温度关系的一种技术^[2]。目前国内外采用 DSC 法测定结晶小分子化合物纯度的技术已趋成熟,国内及多家 DSC 仪器厂商均有这方面的文献报道^[3-5],该技术与传统的色谱法或容量法测定小分子化合物纯度的结果无明显差异。但由于己内酰胺极易吸水,故水分对己内酰胺的纯度影响很大,因而目前没有成熟的色谱法或容量法对其纯度进行测定,甚至市场上的色谱级己内酰胺亦无纯度标识。本文同时采用差示扫描量热(DSC)法和气相色谱-卡尔费休法对己内酰胺的纯度进行了测定,并对 DSC 法的测定条件进行优化。两种方法的测定结果准确可靠,偏差小。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DSC 823e 型差示扫描量热仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);6890 N 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司);DL 39 型卡尔费休水分测定仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);XS 105DU 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

己内酰胺标准品(美国 Sigma 公司):经气相色谱-卡尔费休法测得的实际纯度大于 99.9%(质量分数);乙醇:色谱纯;己内酰胺应用分析样品(宁波出入境检验检疫局化矿处)。

^① 联系人,电话:(0574) 66890963;手机:(0) 13586650681;E-mail: z. j. hua@sohu.com

作者简介:华正江(1978—),男,江苏省无锡市人,工程师,硕士,主要从事化工产品检测工作。

收稿日期:2010-11-22;接受日期:2010-12-27

2.2 实验条件和方法

差示扫描量热仪检测: 将适量粉末试样快速装入 40 μ L 铝制坩埚压实, 并压盖, 然后放入测试炉中, 并按设定的温度控制程序进行 DSC 扫描, 升温区间: 50—90 $^{\circ}$ C, 氮气气氛, 流量 50mL/min。

卡式炉-卡尔费休联用仪检测: 快速称取 (1.5—2.0g) 试样置于卡式炉专用测定瓶中, 并将瓶口用专用黏合铝箔封死, 置于卡式炉自动进样盘上进行水分测定, 卡式炉温度 180 $^{\circ}$ C, 混合时间 1200s。

气相色谱仪检测: 在 20mL 带盖样品瓶中称取 1.0g 左右待测试样, 加入 10mL 乙醇溶解, 吸取 1 μ L 试样溶液注入气相色谱仪中进行检测, 随同进行乙醇溶剂的空白试验。气相色谱条件: 色谱柱: HP-1 型毛细管色谱柱 (30m $\times$ 0.53mm $\times$ 2.6 μ m, 美国 Agilent 公司); 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 色谱柱温度: 起始温度 80 $^{\circ}$ C 保持 5min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 10min; FID 检测器温度: 260 $^{\circ}$ C; 载气流量 5mL/min; 氢气流速: 30mL/min; 空气流速: 350mL/min; 辅助气流量: 30mL/min。

3 结果与讨论

3.1 原理

在稀溶液体系中, 熔点的降低与不纯物的比例关系可以用 Van't Hoff 方程进行描述。根据 Van't Hoff 方程, 物质试样的熔点(T_m)与纯物质的熔点(T_0) 差为:

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 X}{\Delta H} \quad (1)$$

式中: ΔH —— 纯物质的摩尔熔融焓, J $\cdot$ mol $^{-1}$; X —— 杂质的摩尔分数; T —— 热力学温度, K; R —— 气体常数, 8.314J $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ K $^{-1}$ 。

在熔融过程中, 试样在某一温度 T_s 时熔融部分的分数 F , 可由下式给出:

$$F = \frac{\text{在 } T_s \text{ 时已熔融部分的累积面积}(A_s)}{\text{DSC 熔融曲线下总面积}(A)}$$

假设杂质只溶解在熔融过程所形成的液相中, 其杂质浓度应为:

$$X' = X \times \frac{1}{F}$$

式中, X' —— 熔融过程所形成的液相中杂质的摩尔浓度; X —— 杂质的摩尔分数。

故 $F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s}$, 于是 $T_s = T_0 - \frac{T_0 - T_m}{F}$ 。

因此, 对 $T_s - (1/F)$ 作图, 则斜率为 $-(T_0 - T_m)$, 截距为 T_0 。只要得出试样的 DSC 曲线, 求出几个 T_s 时的熔融分数, 便可计算出试样的杂质含量:

$$X(\text{mol}\%) = \frac{\Delta H}{RT_0^2} \times (T_0 - T_m) \times 100 \quad (2)$$

这里需要指出的是, 其测定结果为摩尔浓度, 由于杂质分子量不可知, 因此, 不能转换为质量浓度。但在纯度超过 99% 的情况下, 杂质的摩尔分子质量对质量分数的结果影响很小。因此, 在没有更好的比较方法的情况下, 将摩尔分数和质量分数的纯度结果进行比较也是很有意义的。

对 $T_s - (1/F)$ 作图, 其线性相关系数不得低于 0.9970。美国药典^[6]规定, 对于特别纯品, $1/F$ 值的取值范围为 50—8, 且各小区的面积总和不得超过总熔融峰面积的 50%。

3.2 DSC 法测定己内酰胺的纯度

对 2 $^{\circ}$ C/min 升温速率下的己内酰胺标准品 DSC 曲线进行纯度分析, 其 67—73 $^{\circ}$ C 间的曲线积分见图 1。图中显示了各个温度点(T_s)对应的积分热焓 H_s , 即在 T_s 时已熔融部分的累积面积 A_s , 总

热焓 $H = 253.90\text{mJ}$, 温度间隔 0.2°C 左右。对于己内酰胺标准品来说, 按照 $1/F = 50\text{—}8$ 的取值范围, 以及各小区的面积总和不超过总熔融峰面积的 50% 的原则, 取线性最好的 7 个连续点进行计算, 并对 $T_s\text{--}(1/F)$ 作图。得到线性方程 $y = 342.76 - 0.0443x$, 线性相关系数为 0.9998 , 故不需要对其进行校正。 ΔH 经 DSC 对己内酰胺标准品进行精确扫描得到其摩尔熔融热为 16184J/mol , 按照式 2 得到己内酰胺标准品的杂质含量:

$$X(\text{mol}\%) = \frac{\Delta H}{RT_0^2} \times (T_0 - T_m) \times 100 = \frac{16184}{8.314 \times 342.76^2} \times 0.0443 \times 100 = 0.073$$

因而, 该标准品的纯度 $P(\text{mol}\%) = 100 - X = 99.93$ 。

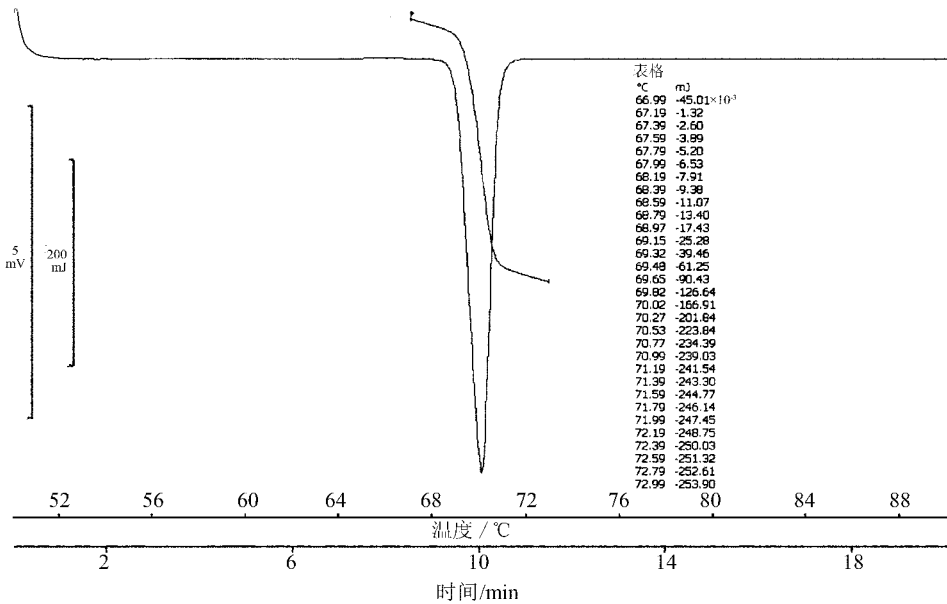


图 1 己内酰胺熔融曲线的积分图

3.3 升温速率对测定己内酰胺纯度的影响

DSC 法测定己内酰胺的纯度受升温速率的影响最大, 升温速率越高, 其 DSC 曲线的峰温越高, 峰面积越大, 峰形也越宽。峰形越宽则会导致 $T_s\text{--}(1/F)$ 曲线的线性越差^[2]。因此, 采用 DSC 法测定己内酰胺纯度的升温速率要低, 考虑到实际操作的现实性及仪器条件的限制, 在其他 DSC 扫描条件均一致的情况下, 分别选择 4 种升温速率对己内酰胺标准品进行扫描。并按照 3.2 节中的方法分别对熔融曲线进行积分, 并对 $T_s\text{--}(1/F)$ 作图, 如图 2 所示。线性方程及纯度结果见表 1。

表 1 不同升温速率下得到的己内酰胺纯度结果

升温速率 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	线性方程	A (K)	B (K)	线性相关系数	纯度 P (mol%)
0.5	$y = 342.48 - 0.0277x$	342.48	0.0277	0.9972	99.95
1	$y = 342.58 - 0.0287x$	342.58	0.0287	0.9991	99.95
2	$y = 342.75 - 0.0445x$	342.75	0.0445	0.9988	99.93
5	$y = 342.95 - 0.0747x$	342.95	0.0747	0.9937	99.88

注: $P = 100 - \frac{\Delta H}{RA^2} \times B \times 100$; ΔH —— 纯己内酰胺的摩尔熔融焓, $16184\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R —— 气体常数, $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

从表 1 中可以看出, 随着升温速率的增大, 线性方程中的 A 值和 B 值同步增大, 纯度则同步减小。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下得到的线性相关系数仅为 0.9937 , 其纯度结果明显小于气相色谱-卡尔费休法测得的结果(大于 99.9%)。尽管 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下得到的线性相关系数达到 0.9972 , 纯

度结果和 1℃/min 升温速率下的结果一致。但在对其熔融曲线进行积分计算, 并对 $T_s-(1/F)$ 作图时, 不能同时满足美国药典^[6]提出的原则。1℃/min 和 2℃/min 升温速率下得到的线性相关系数分别达到了 0.9991 和 0.9988, 两者的纯度结果有略微差异, 依据 DSC 法测定结晶小分子化合物纯度的升温速率要低的原则, 本文选择 1℃/min 的升温速率测定己内酰胺的纯度。

3.4 试样量对测定己内酰胺纯度的影响

采用 DSC 法测定结晶小分子化合物纯度的试样一般只需几毫克, 如试样量过大, 则不易保持热平衡^[2]。采用 1℃/min 的升温速率, 在其他 DSC 扫描条件均一致的情况下, 分别对 5 个不同质量的试样进行扫描。并按照 3.2 节中的方法分别对熔融曲线进行积分, 并对 $T_s-(1/F)$ 作图, 如图 3 所示。线性方程及纯度结果见表 2。

表 2 不同试样量得到的己内酰胺纯度结果

试样质量 (mg)	线性方程	A (K)	B (K)	线性相关系数	纯度 P (mol%)
1.04	$y=342.62-0.0340x$	342.62	0.0340	0.9929	99.94
2.02	$y=342.58-0.0287x$	342.58	0.0287	0.9986	99.95
3.05	$y=342.72-0.0301x$	342.72	0.0301	0.9989	99.95
4.01	$y=342.72-0.0326x$	342.72	0.0326	0.9991	99.95
5.02	$y=342.65-0.0334x$	342.65	0.0334	0.9943	99.94

注: $P=100-\frac{\Delta H}{RA^2} \times B \times 100$; ΔH ——纯己内酰胺的摩尔熔融焓, 16184J·mol⁻¹; R ——气体常数, 8.314J·mol⁻¹·K⁻¹。

从表 2 中可以看出, 5 种试样量得到的纯度结果差异很小, 但 1.04mg 和 5.02mg 试样量得到线性相关系数均低于 0.9970。这是试样量太少, 己内酰胺微量的吸潮以及试样量过多导致 DSC 升温过程中试样不易保持热平衡的缘故。因此, DSC 法测定己内酰胺纯度的试样量在 2.0—4.0mg 之间最合适。

3.5 应用分析样品的纯度测定

对 4 个应用分析样品分别采用 DSC 法和气相色谱-卡尔费休法进行纯度测定, 结果见表 3。气相色谱-卡尔费休法测定己内酰胺纯度的计算公式如下:

$$X(\%) = X_{\text{气相}} \times (100 - X_{\text{水}}) / 100$$

式中: X ——己内酰胺的纯度, %(质量分数); $X_{\text{气相}}$ ——气相色谱法测得的己内酰胺含量, %(质量分数); $X_{\text{水}}$ ——卡式炉-卡尔费休库仑法测得的水分含量, %(质量分数)。

从表 3 中可以看出, 4 个样品的水分含量均在 0.01% 左右, 彼此差异很小, 因为己内酰胺的水分含量主要受颗粒表面积大小的影响, 而 4 个己内酰胺样品均为白色结晶的细小颗粒, 表面积差异

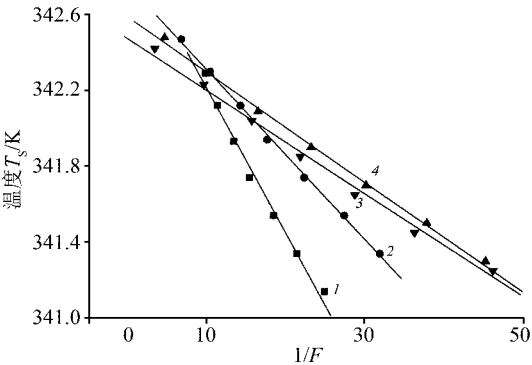


图 2 不同升温速率下己内酰胺熔融曲线的 T_s 和 $1/F$ 关系图
1——5℃/min; 2——2℃/min;
3——0.5℃/min; 4——1℃/min; 。

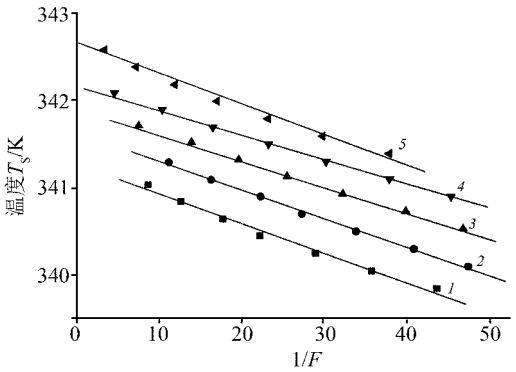


图 3 不同试样量己内酰胺熔融曲线的 T_s 和 $1/F$ 关系图
1——5.02mg; 2——4.01mg; 3——3.05mg;
4——2.02mg; 5——1.04mg。

不大。总的来说,4 个样品气相色谱-卡尔费休法测得的纯度结果要略高于 DSC 法的结果,这可能是样品中低于己内酰胺分子量的杂质占较多的原因。尽管随着样品纯度的降低,两种方法的结果差异有增大的趋势,但上述两种方法得到的纯度结果的偏差均不超过 0.1%,表明 DSC 法测得的纯度结果准确可靠。

表 3 气相色谱-卡尔费休法和 DSC 法测得的己内酰胺纯度结果

样品编号	$X_{\text{气相}}(\%)$	$X_{\text{水}}(\%)$	纯度 $X(\%)$	纯度 $P(\%)$
456	99.88	0.010	99.87	99.77
631	99.91	0.010	99.90	99.81
967	99.93	0.008	99.92	99.83
1176	99.85	0.009	99.84	99.78

注: 纯度 X ——气相色谱-卡尔费休法测得的纯度结果; 纯度 P ——DSC 法测得的纯度结果。

对上述 4 个样品分别进行 6 次独立测试,其重复性标准偏差均小于 0.02mol%, 相对标准偏差均小于 0.02%。

4 结论

综上所述,DSC 法测定己内酰胺纯度的准确性和重复性均较好,该方法相对传统纯度测定法来说,简单、快速、准确,特别适合检验检疫部门的快速定量筛选,也能满足企业对该商品进行质控检测的要求。

参考文献

[1] 李国华, 杨维榕, 张方等编. 己内酰胺生产及应用[M]. 北京: 烃加工出版社, 1988. 6—7.
[2] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 578—582.
[3] 梅特勒-托利多公司. 乙酰对氨苯乙醚+ 4-氨基苯甲酸的纯度确定[J]. 热分析技术(DSC,TGA)在医药行业的应用, 2003. 34—35.
[4] 宋宁慧, 朱红梅, 杨红. 差示扫描量热法测定除草剂绿麦隆的纯度[J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 54—56.
[5] 胡少强, 刘红雨, 李洁等. 间苯二酚二羟乙基醚纯度的差示扫描量热法测定[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 59—61.
[6] Schirmer R E. *Modern Methods the Pharmaceutical Analysis*[M]. Vol. III, Alpharetta: CRC Press, 1982. 139.

Determination of Purity of Caprolactam
by Differential Scanning Calorimetry

HUA Zheng-Jiang YUAN Li-Feng XU Shan-Hao LUO Chuan
(Technology Center for Inspection and Quarantine, Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,
Ningbo, Zhejiang 315012, P. R. China)

Abstract Standard caprolactam was tested by differential scanning calorimetry(DSC) under various conditions. The method for determination of the purity of caprolactam was established by DSC, according to the Van't Hoff equation. Compared with the purity results of gas chromatography-karl fischer method, the obtained deviation was less than 0.1%. The relative standard deviation of repeatability was less than 0.02% ($n=6$) for the DSC method. The DSC method could rapidly and accurately determine the purity of caprolactam with good accuracy and repeatability.

Key words Differential Scanning Calorimetry; Caprolactam; Purity