

己二胺中杂质含量的方法开发

王竹青

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江省, 宁波市, 315812)

摘要: 己二胺在生产过程中存在四种比较重要的杂质, 分别为 1, 2-二氨基环己烷、六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺的色谱法、二己三胺。本实验首先通过分析现有的行标与其他生产己二胺厂家现有分析方法, 找出影响工作效率与数据准确度的因素。将分析反式 1, 2-二氨基环己烷的行标 HG/T 3937-2021 分光光度法和目前在运行企业(其他己二胺生产厂家)的现有分析六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺的填充柱色谱法、分析二己三胺的填充柱色谱法三个方法进行分析。再通过试验、探究, 找到一款专门分析胺的碱脱活惰性处理毛细管色谱柱, 即 Agilent J&W CP-Sil 8 CB 胺分析专用柱, 实现了一个方法代替上述的三个方法。在分析时间、操作简便性、数据准确度、设备使用量、安全性等方面都有很大的提高。

关键词: 己二胺; 行标; 分光光度法; 填充柱; 毛细管柱

目录

摘 要.....	1
1. 背景介绍.....	3
1.1. 工艺反应.....	3
1.2. 分析方法.....	3
1.2.1. 方法标准-反式 1, 2-二氨基环己烷	3
1.2.2. （其他己二胺生产厂家）现有分析方法-六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺、二己三胺.....	4
1.2.3. 气相色谱法-毛细管柱.....	4
2. 实施过程.....	5
2.1. 探索与试验.....	5
2.1.1. 基于行标优化.....	5
2.1.2. 现有色谱柱 BD-5MS 柱子的尝试.....	6
2.1.3. 碱脱活色谱柱性能对比.....	6
2.1.4. CP-Sil 8 CB for Amines 柱的分析与优化.....	7
2.1.5. 建立定量曲线.....	8
2.2. 收益分析.....	10
3. 结论.....	11

1. 背景介绍

1.1. 工艺反应

根据工业生产中己二胺由己二腈(ADN)加氢还原制备的过程来看在, 生产过程中会产生六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1,6-二胺、反式 1, 2-二氨基环己烷(反式-1, 2-环己二胺)、二己三胺等高碳有机胺杂质。杂质含量过高, 一方面会影响主组分 1, 6-己二胺的含量, 另一方面杂质含量过高会影响下游产品的反应与质量。

1.2. 分析方法

目前己二胺中六亚甲基亚胺(HMI)、N1-乙基己烷-1,6-二胺(N-EtHMD)、1, 2-二氨基环己烷(反式-1, 2-环己二胺)(DCH)、二己三胺(BHT)四种杂质, 分为分析反式 1, 2-二氨基环己烷的行标 HG/T 3937-2021 和目前在运行企业(其他己二胺生产厂家)的现有分析六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1,6-二胺的色谱法、分析二己三胺的色谱法。

1.2.1. 方法标准-反式 1, 2-二氨基环己烷

根据 HG/T 3937-2021 工业用 1, 6-己二胺, 该标准对己二胺中 1, 2-环己二胺(DCH), 以反式 1, 2-二氨基环己烷, 即反式-1, 2-环己二胺来计。如图一。

HG/T 3937—2021

表 1 技术指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
熔融外观	无色透明液体		
1,6-己二胺, w/%	≥99.90	≥99.80	≥99.70
水溶液(700 g/L)色度/Hazen 单位(铂-钴色号)	≤5		
水, w/%	≤0.05	≤0.20	≤0.30
结晶点/℃	≥40.9	≥40.7	≥40.5
极谱值/[mmol(异丁醛)/t(1,6-己二胺)]	≤100	≤200	≤300
反式 1,2-二氨基环己烷(假二氨基环己烷)含量/(mg/kg)	≤10	≤18	≤30

图一

在该标准中规定, 对于反式 1, 2-二氨基环己烷的分析按照 SH/T 1498.5-1997 标准执

行。以反式 1, 2-二氨基环己烷作为标准物质, 在 PH 值为 9.80, 温度为 25℃的条件下与二甲钴形成络合物, 在波长 355nm 处测量其吸光度, 并绘制工作曲线。行标中的方法存在一定的局限性: 从反应原理上看是样品中所有可与二甲钴形成络合物的组分, 不单单是反式 1, 2-二氨基环己烷, 所以会导致分析数据偏高, 影响数据的准确度。

1.2.2. (其他己二胺生产厂家) 现有分析方法-六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1,6-二胺、二己三胺

对于己二胺中其他杂质在产品与原料中没有体现, 但在工艺生产过程中的样品中比较重要, 会作为工艺反应与调整的参考。根据参考其他己二胺生产厂家现有的分析方法中对六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1,6-二胺与分析二己三胺是两个方法, 主要区别在于程序升温上。色谱柱都为填充柱: $\Phi 3\text{ mm}$ (内径) $\times 1\text{ m}$ (长) 不锈钢柱, 充填剂为阿比松脂 20% (w t) + KOH 5 w t % Diasolid-A (载体)。检测器为 FID (氢火焰离子化检测器)。从仪器配置来看, 以上方法存在一定的局限性, 主要表现在填充柱对于组分的分离效果欠佳, 并且填充柱填料易发生变化, 导致数据不稳定。

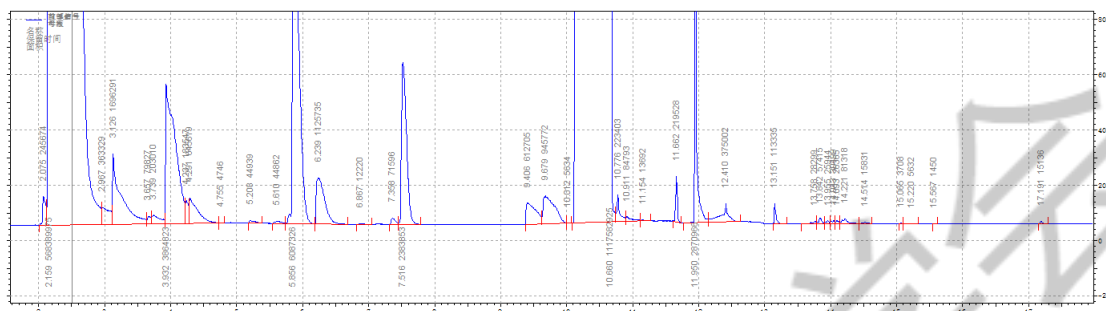
1.2.3. 气相色谱法-毛细管柱

毛细管柱与填充柱相比具有: 分离效能高、分析速度快、样品用量少等特点。特别是惰性处理后的色谱柱, 固定相比较稳定。对于样品中微量组分的分析, 在组分的分离度、检出限、重复稳定性上, 毛细管柱明显好于填充柱。极大提高工作效率与数据准确度。

通过多种的色谱柱的试验选择一款最适合己二胺中所有所需杂质的色谱柱, 再经过不断的调整优化色谱程序升温, 最终实现上述四种杂质、三种方法在一个方法一次运行中全部分析得出。

2.1.2. 现有色谱柱 BD-5MS 柱子的尝试

利用惰性色谱柱 BD-5MS 进行样品分析得到图四的色谱图，从谱图可以看出，杂质峰都有较高的响应，特别是在 1, 2-二氨基环己烷两种形态会分离出来，可以得出样品中各组分在（5%-苯基）-甲基聚硅氧烷固定相的色谱柱中响应较好。但是 BD-5MS 柱不是碱脱活柱，不适用于分析强碱有机物。



图四

2.1.3. 碱脱活色谱柱性能对比

目前安捷伦碱性柱主要有图二中的三种，CP-Wax51, CAM, CP-Sil 8 CB for Amines 三种型号。【2.1.1】中用到的 CAM 柱（碱脱活的聚乙二醇色谱柱），根据图五、图六的性能描述对分析伯胺样品比较好，像己二胺，但是该色谱柱不适合用来分析高碳杂质，并且不建议用溶剂进行冲洗。所以按照行标要求的长期用甲醇进行稀释或者冲洗，会导致色谱柱固定相的不稳定，进而对于微量杂质的外标定量影响比较大，甚至从【2.1.1】中可以看出对于杂质的响应也不太理想。

从三种色谱柱的产品性能可以看出，适用于己二胺中杂质分析的柱子型号为 CP-Sil 8 CB for Amines, Agilent J&W CP-Sil 8 CB 胺分析专用柱是一款碱去活的 5% 苯基聚二甲基硅氧烷色谱柱，由于其具有高热稳定性（高达 350 ° C），对多种胺（尤其是 C3 - C20 胺和醇胺）具有优异的惰性性能。CP-Sil 8 CB for Amines 柱与 BD-5MS 柱相比固定相都为 5% 苯基的甲基硅氧烷，所以 CP-Sil 8 CB for Amines 比较合适。

对比



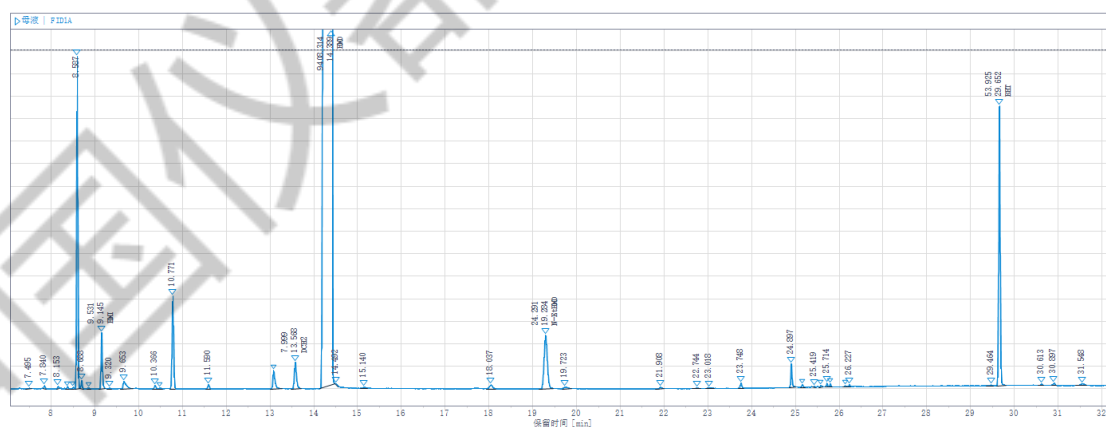
图五

性能对比 >			
产品性能	Agilent J&W CP-Wax 51 胺分析专用柱专为分析 C4-C10 胺、二胺和芳香胺而设计。该色谱柱符合 EPA 方法 607 的要求。	Agilent J&W CAM 是一款聚乙二醇色谱柱，可为伯胺提供出色的峰形。CAM 可替代 HP-Basic Wax。该未经键合和交联，因此不建议使用溶剂冲洗。	Agilent J&W CP-Sil 8 CB 胺分析专用柱是一款碱去活的 5% 苯基聚二甲基硅氧烷色谱柱，由于其具有高热稳定性（高达 350 °C），对多种胺（尤其是 C3-C20 胺和醇胺）具有优异的惰性能。

图六

2.1.4. CP-Sil 8 CB for Amines 柱的分析与优化

利用 CP-Sil 8 CB for Amines 进行运行，通过对程序升温阶段与速率的不断优化，实现 1, 2-二氨基环己烷两种形态的完全分离出来，其他杂质的出峰也比较规则。

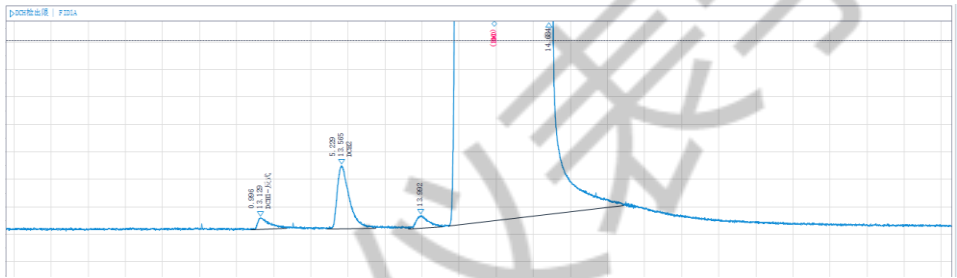


根据 HG/T 3937-2021 工业用 1, 6-己二胺行标中分析反式 1, 2-二氨基环己烷的分光光度计法的线性浓度为图八，最低点为 11.36mg/Kg。利用 CP-Sil 8 CB for Amines 柱进行反式 1, 2-二氨基环己烷的检出限为图九，根据配置浓度与信噪比进行三倍信噪比浓度的计算，检出限为 1 mg/Kg。另外，六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺、二己三胺在优化后的色谱条件下可实现全部响应，满足分析的要求。所以，该优化后的色谱法可实现反式 1, 2-二氨基环己烷的行标 HG/T 3937-2021 和目前在运行企业（其他己二胺生产厂家）的现有分析六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺的色谱法、分析二己三胺的色谱法，三个方法的合三为一。

5.8.2 工作曲线的绘制

按 SH/T 1498.5—1997 中 7.1 方法进行。其中横坐标为反式 1,2-二氨基环己烷（DCH）含量（mg/kg），对应值分别为 0.00 mg/kg、11.36 mg/kg、22.73 mg/kg、34.09 mg/kg、45.45 mg/kg、56.82 mg/kg。

图八



图九

2.1.5. 建立定量曲线

根据分析的指标需求建立不同浓度的外标曲线，如表一、表二、图十。

表一 组分高含量标准配制表								
组分	m1	m2		m3		m4	C	C(mg/kg)
HMI	0.2432	37.2494	0.006529	1	0.006529	35	0.000187	186.5418
	0.2432	37.2494	0.006529	2.5	0.016322	35	0.000466	466.3546
	0.2432	37.2494	0.006529	4	0.026116	35	0.000746	746.1673

	0.2432	37.2494	0.006529	5	0.032645	35	0.000933	932.7092
	0.2432	37.2494	0.006529	6	0.039174	35	0.001119	1119.251
N-EtHMD	0.5083	37.2494	0.013646	1	0.013646	35	0.00039	389.8816
	0.5083	37.2494	0.013646	2.5	0.034115	35	0.000975	974.7041
	0.5083	37.2494	0.013646	4	0.054583	35	0.00156	1559.527
	0.5083	37.2494	0.013646	5	0.068229	35	0.001949	1949.408
	0.5083	37.2494	0.013646	6	0.081875	35	0.002339	2339.29
DCH	0.5054	37.2494	0.013568	1	0.013568	35	0.000388	387.6573
	0.5054	37.2494	0.013568	2.5	0.03392	35	0.000969	969.1431
	0.5054	37.2494	0.013568	4	0.054272	35	0.001551	1550.629
	0.5054	37.2494	0.013568	5	0.06784	35	0.001938	1938.286
	0.5054	37.2494	0.013568	6	0.081408	35	0.002326	2325.944
BHT	1.2552	37.2494	0.033697	1	0.033697	35	0.000963	962.7768
	1.2552	37.2494	0.033697	2.5	0.084243	35	0.002407	2406.942
	1.2552	37.2494	0.033697	4	0.134789	35	0.003851	3851.107
	1.2552	37.2494	0.033697	5	0.168486	35	0.004814	4813.884
	1.2552	37.2494	0.033697	6	0.202183	35	0.005777	5776.661

表一

表二 组分低含量标准配制表							
组分	M1	M2		M3	M4	C	C(mg/kg)
N-EtHMD	0.8	50	0.016	0.1	50	0.000032	32

	0.8	50	0.016	0.3	50	0.000096	96
	0.8	50	0.016	0.5	50	0.00016	160
	0.8	50	0.016	0.7	50	0.000224	224
	0.8	50	0.016	0.9	50	0.000288	288
DCH	0.1	50	0.002	0.1	50	0.000004	4
	0.1	50	0.002	0.3	50	0.000012	12
	0.1	50	0.002	0.5	50	0.00002	20
	0.1	50	0.002	0.7	50	0.000028	28
	0.1	50	0.002	0.9	50	0.000036	36

表二



图十

以上各组分外标曲线浓度满足样品分析指标要求，曲线制作后进行验证，回收率在95%~105%之间。

2.2. 收益分析

新色谱法相比行标或者企业之前的方法优势明显，主要表现在以下几个方面：

(1) 分析时间大大缩短

新三合一的色谱法全过程大约为 40min。而之前分析四种杂质大约共需要 110min。其中 HG/T 3937-2021 工业用 1, 6-己二胺行标中分析反式 1, 2-二氨基环己烷的分光光度计法分析单个样品的时间大约为 50min, 并且一直在手动操作过程中。根据参考其他己二胺生产厂家现有的分析方法中对六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺与分析二己三胺是两个方法共需要运行至少 60min。

(2) 减少仪器设备的数量

新三合一的色谱法只需要一台气相色谱仪的一个进样口, 而之前分析四个杂质需要酸度计、恒温水浴锅、分光光度计、计时器、色谱两个进样口。从上可以看出, 仪器设备数量已经做了极大的降低。

(3) 操作更为简便

新三合一的色谱法只需要直接将样品(己二胺过程样品)取到气相小瓶中进行色谱分析。而反式 1, 2-二氨基环己烷的分析前处理特别繁琐, 取样、恒温、调节 PH、显色、测量等等, 六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺与二己三胺需要分两个方法, 两次色谱分析。

(4) 提升数据准确度

新三合一的色谱法测量的反式 1, 2-二氨基环己烷目标峰明确, 没有其他组分的干扰, 另外三种组分从填充柱到专门分析胺的碱脱活惰性处理色谱柱, 响应更好、更稳定, 极大的提高了数据准确度。

(5) 减少废液与提升安全

新三合一的色谱法只会产生 1.5mL 的样品废液, 而之前分析四种杂质大约共产生 100mL。其中, 反式 1, 2-二氨基环己烷的分光光度计法大约会产生 90ml 的废液。六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1, 6-二胺与二己三胺共约产生 3mL 的废液。

3. 结论

新三合一的色谱法在分析己二胺过程样及产品中的四个杂质时可代替之前的三个方法。之前三个方法即: HG/T 3937-2021 工业用 1, 6-己二胺行标中分析反式 1, 2-二氨基环己烷

的分光光度计法、其他己二胺生产厂家现有的分析方法中对六亚甲基亚胺、N1-乙基己烷-1,6-二胺与分析二己三胺的两个分析方法。

中国仪器仪表学会