

## ·检测与评价·

## 毛细管柱气相色谱法测定涂料中六亚甲基二异氰酸酯

吴健<sup>1,2</sup>, 李小娟<sup>2</sup>, 周长美<sup>2</sup>, 朱宝立<sup>2\*</sup>

1. 南京医科大学公共卫生学院, 江苏 南京 210000; 2. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009

**摘要:**目的 建立聚氨酯涂料中游离六亚甲基二异氰酸酯的毛细管柱气相色谱法。方法 以 DB-17 色谱柱为分析柱, 采用氢火焰离子化检测器, 通过毛细管柱气相色谱法对市售的两种聚氨酯涂料进行分析。结果 本方法在 0.52 ~ 520  $\mu\text{g/mL}$  范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 0.52  $\mu\text{g/mL}$ , 最低检出浓度为 5  $\text{mg/kg}$  (取样量以 1g 计)。同时该方法具有较高的精密度以及较好的准确度, 其相对标准偏差均小于 5%, 回收率则达到 80% 以上。结论 该方法能够适用于对聚氨酯涂料中游离六亚甲基二异氰酸酯的检测分析。

**关键词:**毛细管柱; 聚氨酯涂料; 六亚甲基二异氰酸酯; 气相色谱法

中图分类号: R135; O657.71

文献标志码: B

文章编号: 1007-1326(2014)04-0229-03

### Determination of hexamethylene diisocyanate in polyurethane coatings by gas chromatography with capillary column

WU Jian<sup>1,2</sup>, LI Xiao-juan<sup>2</sup>, ZHOU Chang-mei<sup>2</sup>, ZHU Bao-li<sup>2\*</sup>

1. School of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing, Jiangsu 210000, China;

2. The Centers for Disease Control and Prevention of Jiangsu, Nanjing, Jiangsu 210000, China

**Abstract:** **Objective** To establish the method for determination of free hexamethylene diisocyanate (HDI) in polyurethane coatings by gas chromatography. **Methods** Two kinds of polyurethane coatings are analyzed by gas chromatography with hydrogen flame ionization detector and the DB-17 column. **Results** There was a good linear relationship of this established method in the range 0.52 to 520  $\mu\text{g/mL}$ . The detection limit was 0.52  $\mu\text{g/mL}$  and the lowest detection concentration was 5  $\text{mg/kg}$  (1 g taken sample). The RSD was less than 5% and the recovery rate reached 80% or more. **Conclusion** The experimental results showed that this method can be used to determine free hexamethylene diisocyanate content in polyurethane coatings.

**Key words:** Capillary column; Polyurethane coatings; Hexamethylene diisocyanate; Gas chromatography

六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)、甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)与二苯基甲烷二异氰酸酯(diphenyl methane 4,4-diisocyanate, MDI)等都属于异氰酸酯类化学物,前者与 TDI 及 MDI 相比,具有直链饱和化学结构,具有优良的耐黄性和高装饰性以及耐化学、保光、快干和抗粉化等一系列性能,在农药、染料、涂料、黏合剂等高分子材料中有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。随着 HDI 的广泛使用, HDI 对人体危害的研究也逐渐展开,聚氨酯涂料中 HDI 的检测方法的研究就显得尤为重要。美国国家职业安全防护协会规定了工作场所中 HDI 的职业接触容许浓度(PC-TWA)为 0.035  $\text{mg/m}^3$ ,日本规定的 HDI 的 PC-TWA 为 0.034  $\text{mg/m}^3$ <sup>[2]</sup>,我国规定的在工作场所中 HDI 的 PC-TWA 为 0.03  $\text{mg/m}^3$ <sup>[3]</sup>。国外对于

HDI 的分析方法的报道在 20 世纪六七十年代就已经出现<sup>[4]</sup>,国内对于 TDI、MDI 等的分析比较成熟<sup>[5]</sup>,但对于 HDI 的分析起步较晚,方法也不够成熟。本文选用 DB-17 气相色谱柱为分析柱,通过选择进样温度、检测器温度以及合适的柱温,对两种聚氨酯涂料进行分析,探讨建立适合于聚氨酯涂料分析的检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 7890 气相色谱仪,配有火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID); DB-17 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )。

试剂: 购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司的六亚甲基二异氰酸酯; 购于南京化学试剂有限公司的乙酸丁酯; 购于国药集团化学试剂有限公司的 5A 分子筛; 市售的聚氨酯漆。

基金项目: 江苏省医学领军人才项目(LJ201130)。

作者简介: 吴健(1979-),男,大学本科,主管技师,主要从事理化检验。

\* 通讯作者: 朱宝立, E-mail: zhubl@jscdc.cn。

## 1.2 气相色谱条件

色谱柱:DB-17 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm); 载气柱流量:氮气(纯度>99.9%),4.0 mL/min;燃气:氢气,40 mL/min;助燃气:空气,300 mL/min;进样口温度:200 ℃;检测器温度:250 ℃;柱温条件:初始温度 100 ℃,保持 2 min 后以 10 ℃/min 的速率升温至 150 ℃;进样量 1 μL;分流比:10:1。

## 1.3 操作步骤

1.3.1 乙酸丁酯的纯化 将 100 g 5A 分子筛放在马弗炉中,500 ℃温度下烘烤 2 h 以上,待炉温降至 100 ℃以下时转移至干燥器中,自然冷却,倒入刚开封的 1 000 mL 乙酸丁酯中,摇匀,静置过夜。

1.3.2 色谱柱的饱和 由于色谱柱中的固定液和衬管中的石英棉对 HDI 具有一定的吸附作用,因此在进样前配制高浓度的 HDI 溶液对柱子进行饱和。取 50 μL HDI 标准物质加入至 1 mL 纯化的乙酸丁酯中,震荡混匀后,取 1 μL 注入气相色谱仪测定 3~5 次,至 HDI 峰面积恒定,再测试实验样品。

1.3.3 标准溶液的配制 准确称取 HDI 标准品 0.052 0 g,定容至 10 mL 容量瓶,配成 5.2 mg/mL 的浓标。再用移液管分别吸取 5.2 mg/mL 的 HDI 标准使用液 0.1、0.2、0.5、1.0 mL,定容至 10 mL 容量瓶,配成标准系列。

1.3.4 样品的处理 称取 1 g 的聚氨酯涂料,用纯化过的乙酸丁酯定容至 10 mL 容量瓶,震荡摇匀后取 1 μL 进样。

1.3.5 样品中游离 HDI 含量的计算 根据样品溶液中游离 HDI 的峰面积,利用标准曲线法,按下面公式计算样品中游离 HDI 的含量:

$$X = 10 C/W$$

式中, $X$ ——样品中游离 HDI 的含量,单位 mg/kg;

$C$ ——样品中游离 HDI 的浓度,单位 μg/mL;

$W$ ——样品的质量,单位 g。

## 2 结果

### 2.1 色谱柱的选择

HDI 是极性化合物,综合考虑它的极性及沸点,选择了中性柱 DB-17 毛细管色谱柱,待测物在该柱子上能很好地分离,没有干扰,峰型也比较好,能够满足检测的需要。

### 2.2 色谱条件的选择

HDI 的沸点比较高,实验中采用程序升温,色谱柱的起始温度太低,待测物与干扰物不能很好分离,有拖尾现象,因此选择 100 ℃的起始柱温,保持 2 min,再以 10 ℃/min 的速率升温至 150 ℃,待测物能较好分离。

标准的出峰时间  $t = 6.241$  min。标准图谱、样品图谱、样品加标图见图 1~图 3。

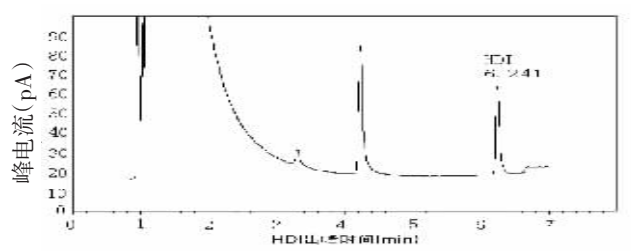


图 1 HDI 的标准图谱

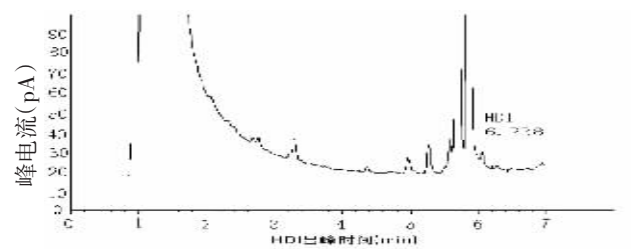


图 2 聚氨酯样品图谱

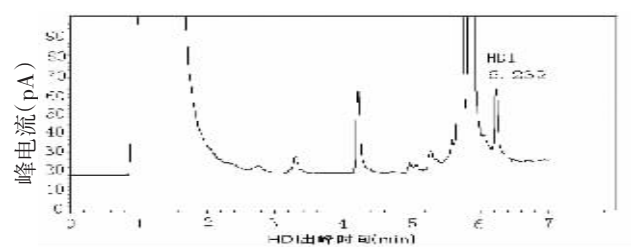


图 3 样品加标图谱

### 2.3 线性范围及检出限

根据配制成的标准系列,取 1 μL 进样,每个标准浓度点平行进样。结果表明,HDI 的浓度在 0~0.52 mg/mL 范围内呈现良好的线性关系,线性回归方程为  $Y = -1.04 + 0.32X$ ,相关系数在 0.999 9 以上,检出限(以 3 倍噪音计)为 0.5 μg/mL。若取样 1 g,最低检出浓度为 5 mg/kg。

### 2.4 精密度试验

取高、中、低三个浓度点平行测定 5 次,以 HDI 色谱峰面积计算相对标准偏差。见表 1。由表可见,HDI 的相对标准偏差(RSD)为 0.7%~3.3%,均小于 5%,满足聚氨酯油漆中游离 HDI 检测的仪器分析要求。

表 1 样品的精密度测定结果( $n = 5$ )

| 浓度<br>(μg/mL) | 响应值 $A$ (pA·S) |      |      |      |      | $A$ (pA·S)<br>平均值 | RSD<br>(%) |
|---------------|----------------|------|------|------|------|-------------------|------------|
|               | 1              | 2    | 3    | 4    | 5    |                   |            |
| 68            | 22.4           | 22.1 | 20.9 | 21.3 | 20.8 | 21.5              | 3.3        |
| 130           | 40.6           | 41.7 | 39.7 | 41.8 | 41.2 | 41.0              | 2.1        |
| 260           | 80.3           | 79.2 | 79.5 | 79.5 | 78.7 | 79.4              | 0.7        |

### 2.5 样品回收率

在聚氨酯漆中分别添加 2 600 μg、(下转第 236 页)

### 3 讨论

通过本次调查,该天然气处理厂存在的主要职业病危害因素有噪声、甲醇和非甲烷总烃,涉及的作业场所包括压缩机厂房、膨胀机厂房、轻烃泵房、锅炉房及空氮站等。结合检测结果及物质的危害程度分析,噪声和甲醇应为天然气处理厂的重点危害因素。噪声危害较大的设备为增压单元、压缩单元的压缩机、冷冻分离单元的丙烷制冷机、膨胀制冷机等,最高达到 92.9 dB(A),压缩岗  $L_{EX,8h}$  为 84.9 dB(A),膨胀岗  $L_{EX,8h}$  为 84.3 dB(A),接近国家职业接触限值 85 dB(A)。甲醇检测结果虽低于最小检出限,但是在进行甲醇加注时,如果管道和储罐质量存在缺陷、腐蚀穿孔、阀门法兰密封不良等情况可造成泄漏,人员大量接触甲醇后可对中枢神经系统产生麻醉作用,引起视神经和视网膜病变。

建议对压缩机厂房、膨胀机厂房巡检点的作业人员加强个人防护,配发有效的防噪耳塞、防噪声耳罩。按《工作场所职业病危害警示标识》(GBZ 158-2003)<sup>[5]</sup>的要求,在压缩机厂房、膨胀机厂房等巡检点设置“噪

声有害”、“戴护听器”;在甲醇罐、甲醇泵等巡检点设置“当心有毒气体”、“注意通风”等职业病危害警示标志。建立职业病危害事故应急救援预案,应包括企业的基本情况、危险目标确定、应急救援机构设置、人员职责划分、报警与通讯联络方式、事故发生后的处理措施、人员紧急疏散、危险区的隔离、检测与抢险救援、受伤人员现场救护、现场保护与清洗消毒、应急救援保障、应急救援终止、应急培训与演练等内容。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ 159-2004 工作场所空气中有毒物质监测的采样规范 [S]. 北京:人民卫生出版社,2006.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素 [S]. 北京:人民卫生出版社,2007.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.2-2007 工作场所有害因素职业接触限值 第2部分:物理因素 [S]. 北京:人民卫生出版社,2007.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GBZ 1-2010 工业企业设计卫生标准 [S]. 北京:人民卫生出版社,2010.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GBZ 158-2003 工作场所职业病危害警示标识 [S]. 北京:人民卫生出版社,2003.

收稿日期:2014-03-31 修回日期:2014-05-26

(上接第 230 页)

1 300  $\mu\text{g}$ 、520  $\mu\text{g}$  三个不同质量的 HDI 进行加标回收率实验,每个加标液测定 5 次,测定加标溶液中 HDI 的含量,由平均值计算加标回收率为 85.2% ~ 89.6%。见表 2。

表 2 样品的回收率测定结果

| 本底<br>( $\mu\text{g}$ ) | 加入<br>量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 测定值( $\mu\text{g}$ ) |        |        |        |        | 平均值<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回收<br>率(%) |
|-------------------------|------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------|------------|
|                         |                              | 第 1 次                | 第 2 次  | 第 3 次  | 第 4 次  | 第 5 次  |                          |            |
| 276.6                   | 520                          | 742.1                | 732.6  | 694.6  | 707.2  | 691.4  | 713.6                    | 89.6       |
| 261.7                   | 1300                         | 1318.2               | 1353.1 | 1289.7 | 1356.2 | 1337.2 | 1330.9                   | 85.2       |
| 293.3                   | 2600                         | 2575.1               | 2540.2 | 2549.7 | 2549.7 | 2524.4 | 2547.8                   | 88.1       |

### 2.6 实际样品的测定

取市售两种聚氨酯油漆,用本文方法对样品中游离 HDI 进行测定。每个样品平行测定,计算其平均值,结果表明两种油漆中均含有游离 HDI。见表 3。通过对实际样品的测定表明该方法能够适用于油漆中游离 HDI 的分析检测。

表 3 聚氨酯油漆中游离 HDI 的含量测定结果 (mg/kg)

| 序号   | 测定值   |       | HDI 含量 |
|------|-------|-------|--------|
|      | 第 1 次 | 第 2 次 |        |
| 样品 1 | 236.8 | 225.5 | 231.1  |
| 样品 2 | 209.8 | 199.9 | 204.8  |

### 3 讨论

采用中性 DB-17 色谱柱,选择适当的色谱条件,使待测物能与溶剂和杂质峰比较好地分离,峰型也没有拖尾。通过对聚氨酯样品的检测以及加标回收率实验,该方法的精密度能满足要求,而且,虽然样品的成分比较复杂,但样品加标回收率仍能达到 80%以上。使用该方法测定涂料中的 HDI,检出限较低,能够检测到 5 mg/kg,很好满足了涂料中较低游离 HDI 含量的检测要求。

### 参考文献

- [1] 钱伯章. 世界聚氨酯及其原料工业的现状与进展 [J]. 国际化工信息, 2002(5):1-3.
- [2] 李涛,张敏,王丹,等. 日本化学物质推荐性容许浓度(2007 年度)[J]. 国外医学卫生学分册,2009,36(6):321-327.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素 [S]. 北京:人民卫生出版社,2010.
- [4] Neubauer N R,Skreckoski G R,White R G,et al. Gas chromatographic determination of free toluene diisocyanate in adducts with trimethylolpropane [J]. Anal Chem,1963,35(11):1647-1649.
- [5] 孙少华. 聚氨酯涂料中游离甲苯二异氰酸酯的气相色谱分析 [J]. 涂料工业,1995(5):36-38.

收稿日期:2014-06-11 修回日期:2014-07-25