

文章编号: 1006-9941(1999)01-0028-03

甲苯及其硝基衍生物在火焰离子化检测器上重量校正因子的测定

蔡春, 吕春绪

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用正庚烷为标准物质, 测定了甲苯及其硝基衍生物在火焰离子化检测器上的重量校正因子。

关键词: 甲苯; 气相色谱; 硝基衍生物; 重量校正因子

中图分类号: O625.1; O657.71 **文献标识码:** A

1 引言

甲苯是一种极其重要的煤化工和石油化工产品, 用途极为广泛^[1]。甲苯的硝基衍生物也是重要的有机合成中间体, 如一硝基甲苯(MNT)可用作染料、农药、医药及各种助剂的中间体, 二硝基甲苯(DNT)可用于生产二氨基甲苯, 广泛用于聚氨酯、染料等有机合成中, 而三硝基甲苯(TNT)则是一种广泛使用的烈性炸药, 且TNT的还原产物三氨基甲苯还可用于制备芳香族聚酰胺和聚酰亚胺。

对甲苯进行一段、二段和三段硝化反应, 可分别生成多种异构体, 在生产中有必要掌握不同条件下反应生成的异构体比例, 以便对工艺参数进行调整或改进。配有火焰离子化检测器的气相色谱是简便、快速测定甲苯硝基衍生物的手段, 该方法已被广泛使用。色谱定量分析是基于被测物质的量与其峰面积的比例关系, 但是由于同一检测器对不同的物质具有不同的响应值, 因而不能用峰面积来直接计算物质的含量, 需要引入校正因子。本实验测定了甲苯及其硝基衍生物在火焰离子化检测器上的重量校正因子, 采用的标准物质为正庚烷^[2]。

2 实验部分

2.1 仪器

实验中用美国 Varian 公司生产的 SP3700 型气相色谱仪, SE-30 弹性石英毛细管柱, 气体流量: N₂,

30cm³/min; H₂, 30cm³/min; 空气, 280cm³/min。柱前压 80kPa, 进样量 0.2μl。SP4270 自动积分仪, 纸速为 1cm/min, 衰减 AT 为 16。检测温度随硝基衍生物的不同而改变。

2.2 甲苯及其硝基衍生物标样的制备

制备中所用原料除甲苯、3,4-DNT、2,3-DNT、2,5-DNT、3,5-DNT 为市售的色谱纯试剂外, 其余均由实验室制备^[3]。

o-MNT 标样制备: 将 2,4-DNT 用 (NH₄)₂S 选择还原对位硝基, 经重氮化脱氨基即得。

m-MNT 标样制备: 以对甲苯胺为原料, 经乙酰化、硝化、水解、重氮化脱氨基而得。

p-MNT 标样制备: 将工业品 *p*-MNT 用无水乙醇进行多次重结晶, 直至其熔点大于 51.5℃。

2,4-DNT 标样制备: 用混酸硝化 *p*-MNT, 产品水洗后分次以亚硫酸钠溶液精制, 至熔点达 71℃。

2,6-DNT 标样制备: 用 (NH₄)₂S 还原 2,4,6-TNT, 得 4-氨基-2,6-二硝基甲苯, 重氮化脱氨基, 以无水乙醇重结晶至熔点为 65.4℃。

TNT 标样制备: 由工业品 TNT 用无水乙醇进行重结晶, 至熔点为 80.3℃。

3 校正因子的测定

3.1 甲苯及其一硝化产物的校正因子

将甲苯、一硝基甲苯与正庚烷配成一定浓度的溶液, 取 0.2μl 注入色谱仪, 得峰面积分数。测试条件: 进样器温度 220℃, 柱温 160℃, 检测器温度 230℃, 该条件下各组分的保留时间分别为正庚烷,

0.81min; 甲苯, 0.98min; *o*-MNT, 2.14min; *m*-MNT, 2.58min; *p*-MNT, 2.95min。校正因子 f_i 由下式求得:

$$f_i = \frac{\text{配制溶液浓度}(\%)}{\text{峰面积分数}(\%)}$$

重复进样至少三次, 分别计算 f_i 值, 取其平均值。实验结果见表1。

表1 甲苯及其一硝基衍生物的校正因子

Table 1 Correction factor of toluene and its mononitro-derivates

| 待测物质 | 溶液浓度/% | 峰面积分数/% | f_i | \bar{f} |
|---------------|--------|---------|-------|-----------|
| 甲苯 | 44.5 | 47.95 | 0.928 | 0.93 |
| | 37.2 | 39.83 | 0.934 | |
| | 16.7 | 17.90 | 0.933 | |
| <i>o</i> -MNT | 12.73 | 8.90 | 1.43 | 1.44 |
| | 10.20 | 7.05 | 1.45 | |
| | 8.16 | 5.56 | 1.47 | |
| | 6.53 | 4.59 | 1.42 | |
| <i>m</i> -MNT | 12.73 | 8.53 | 1.49 | 1.51 |
| | 10.20 | 6.70 | 1.52 | |
| | 8.16 | 5.38 | 1.52 | |
| | 6.53 | 4.30 | 1.52 | |
| <i>p</i> -MNT | 12.73 | 8.53 | 1.49 | 1.49 |
| | 10.20 | 6.86 | 1.49 | |
| | 8.16 | 5.52 | 1.48 | |
| | 6.53 | 4.38 | 1.49 | |

注: $\bar{f} = (\sum_{i=1}^n f_i) / n$, 下同。

3.2 二硝基甲苯的校正因子

由于二硝基甲苯在正庚烷中溶解度较小, 因此选用甲苯为溶剂配成一定浓度的二硝基甲苯溶液, 其校正因子由下式计算:

$$f_i = \frac{\text{溶液浓度}(\%) \times 0.93}{\text{峰面积分数}(\%)}$$

式中, 0.93 为甲苯的校正因子。

测试条件为: 进样器温度 240℃, 检测器温度 250℃。柱温采用程序升温, 在 160℃ 保持 1min, 以 20℃/min 速度升温至 230℃。在该条件下各组分的保留时间为: 2,6-DNT, 7.28min; 2,4-DNT, 8.16min; 2,5-DNT, 8.13min; 2,3-DNT, 9.12min; 3,5-DNT, 9.04min; 3,4-DNT, 10.21min。实验结果见表2。

3.3 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)校正因子

由于 TNT 在正庚烷中溶解度不大, 因而也在甲苯溶液中加入以测定, 计算方法同二硝基甲苯, 测试温度为: 进样器温度 270℃, 检测器温度 280℃。柱温采用程序升温, 在 160℃ 保持 1min, 然后以 30℃/min 速度升温至 260℃, 该条件下 TNT 的保留时间为 9.58min,

结果见表3。

表2 二硝基甲苯的校正因子

Table 2 Correction factor of dinitrotoluene

| 待测物质 | 溶液浓度/% | 峰面积分数/% | f_i | \bar{f} |
|---------|--------|---------|-------|-----------|
| 2,4-DNT | 10.34 | 4.43 | 2.17 | 2.17 |
| | 8.27 | 3.55 | 2.17 | |
| | 6.62 | 2.84 | 2.17 | |
| | 5.30 | 2.27 | 2.17 | |
| 2,6-DNT | 10.34 | 4.38 | 2.19 | 2.19 |
| | 8.27 | 3.52 | 2.18 | |
| | 6.62 | 2.83 | 2.18 | |
| | 5.30 | 2.24 | 2.20 | |
| 3,4-DNT | 10.34 | 4.40 | 2.19 | 2.19 |
| | 8.27 | 3.52 | 2.18 | |
| | 6.62 | 2.81 | 2.19 | |
| | 5.30 | 2.26 | 2.18 | |
| 2,3-DNT | 10.34 | 4.61 | 2.09 | 2.09 |
| | 8.27 | 3.66 | 2.10 | |
| | 6.62 | 2.88 | 2.11 | |
| | 5.30 | 2.38 | 2.07 | |
| 2,5-DNT | 10.34 | 4.35 | 2.21 | 2.20 |
| | 8.27 | 3.52 | 2.18 | |
| | 6.62 | 2.80 | 2.20 | |
| | 5.30 | 2.23 | 2.21 | |
| 3,5-DNT | 10.34 | 4.50 | 2.14 | 2.14 |
| | 8.27 | 3.61 | 2.13 | |
| | 6.62 | 2.88 | 2.14 | |
| | 5.30 | 2.31 | 2.14 | |

表3 TNT的校正因子

Table 3 correction factor of TNT

| 待测物质 | 溶液浓度/% | 峰面积分数/% | f_i | \bar{f} |
|------|--------|---------|-------|-----------|
| TNT | 18.7 | 5.42 | 3.21 | 3.25 |
| | 13.1 | 3.19 | 3.30 | |
| | 9.17 | 2.10 | 3.28 | |
| | 6.42 | 1.83 | 3.26 | |
| | 4.49 | 1.28 | 3.25 | |

4 结论

测定了甲苯、一硝基甲苯、二硝基甲苯和三硝基甲苯的重量校正因子, 该结果可为甲苯硝化反应工艺条件的调整提供依据。

参考文献

- [1] 施明达. 火炸药, 1996(2): 44.
- [2] 朱明华编. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [3] 孙荣康, 魏运洋. 硝基化合物炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992.

Determination of Weight Correction Factor of Toluene and Its Nitro-derivates on FID

CAI Chun, LA Chun-xu

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The weight correction factors of toluene and its nitro-derivates on flame ionization detector (FID) are determined by using *n*-heptane as a standard. The results can be used as a basis to optimize the toluene nitration conditions

Key words: gas chromatography; nitro-derivates; toluene; weight correction factor

· 欢 迎 订 阅 · 欢 迎 邮 购 ·

《含能材料》

《含能材料》自 1993 年创刊以来,以其良好的质量受到国内外有关方面的好评,在国内外已经享有一定声誉。美国《化学文摘》、《工程索引》、俄罗斯《化学文摘》、国内《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中国化学文献数据库》已经大量收录本刊,并已提供 Internet 网上服务。从 1997 年开始,本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)·理工 B》。

《含能材料》由中国工程物理研究院主办,其办刊宗旨是为从事高级炸药、推进剂和火药、烟火剂和火工品研究的科技人员服务。

《含能材料》的内容包括:关于含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章。

本刊为季刊,每季末月出版,向国内外公开发行人。本刊单价 4.00 元,全年订价 16.00 元。

邮发代号: 62-31

联系电话: (0816)2485399

通讯地址: 成都市 513 信箱 100 分箱

邮 编: 610003

凡未赶上邮局订阅者,请向编辑部邮购。请在汇款单上用正楷写清您的详细地址、邮编、姓名及欲购品种、数量。现供邮购的有: ①本刊各期: 第 1~6 卷各期(1993~1998 年) 4.50 元/本。②合订本: 第 1~3 卷(1993~1995 年)精装合订本,第 4~6 卷(1996~1998 年)精装合订本 60.00 元/本。上述价目包括邮费。