

碳酸二甲酯分析方法述评

1996年唐山市朝阳化工总厂成功产业化酯交换法碳酸二甲酯生产工艺，随后的十几年国内碳酸二甲酯行业得到了突飞猛进的发展，经历了行业从无到有、企业从弱到强、产品从粗到细的发展过程。现在国内生产企业有12家，到今年底产能将达到43.6万吨。

随着行业的发展，碳酸二甲酯产品在国际市场上的影响力越来越大，在国内应用领域越来越宽广。但是，随之而来的问题是：用户使用领域不同对产品质量要求各不相同；本行业缺乏统一的质量标准；各生产企业分析方法不同；从而造成了各生产企业之间、生产企业和客户之间对产品质量产生异议，使生产企业的领导对自己生产的产品质量感到茫然。

为了解决这一问题，我将我们建立和改进碳酸二甲酯产品企业标准的过程和现行的标准以及分析方法向大家汇报一下，力求达到以下目的：在缺乏化工行业标准的情况下使生产企业统一认识、客户更加了解产品质量的本质、减少因为产品质量产生的纠纷。

1996年我在唐山市朝阳化工总厂完成了酯交换法碳酸二甲酯产业化项目，同时根据客户需求，在原光气法碳酸二甲酯产品标准的基础上制定了唐山市朝阳化工总厂的企业标准，指标内容如下：

唐山市朝阳化工总厂企业标准 Q/CH02-1996

指标名称	指标	
	优级品	一级品
碳酸二甲酯[(CH ₃) ₂ CO ₃]的含量%≥	99.5	99.0
水份 %≤	0.1	0.1
酸度(以H ⁺)计 mMol/100g≤	0.10	0.10
不挥发物%≤	0.02	0.02
密度(20℃/20℃)g/cm ³	1.071±0.005	

2003年11月10日根据客户新的要求，企业生产的具体情况和对酯交换法碳酸二甲酯生产工艺的不断改进，更新了企业标准，指标内容如下：

唐山市朝阳化工总厂企业标准 Q/CH02-2003

指标名称	指标	
	优级品	一级品
碳酸二甲酯[(CH ₃) ₂ CO ₃]的含量%≥	99.5	99.0
水份 %≤	0.1	0.1
碱度(以 OH ⁻)计 mMol/100g≤	0.10	0.10
甲醇含量%≤(外标法)	0.1	0.3
不挥发物%≤	0.02	0.02
密度 (20℃/20℃)g/cm ³	1.071±0.005	

指标的修订主要是：

1、将原来的酸度改为了碱度。原因是光气法生产会产生酸性杂质，酯交换法生产用碱性催化剂会产生碱性杂质。

2、按客户要求增加了外标法甲醇含量项目。

以上标准随着 2003 年转让中石油锦西炼油化工总厂和山东王家寨煤矿酯交换法生产技术一并传给了两家。

根据国内外电池液客户的质量需求，2006 年 1 月 1 日由河北新朝阳化工股份有限公司颁布了碳酸二甲酯纯化液标准，指标内容如下：

碳酸二甲酯纯化液标准 Q/XCY06-2006

指标名称	等级指标	
	电池液溶剂	纯化液
碳酸二甲酯[(CH ₃) ₂ CO ₃] %≥	99.99	99.99
水分 ppm≤	30	100
Na ppm≤	5	---
K ppm≤	5	---
Cu ppm≤	5	---
Fe ppm≤	5	---
Pb ppm≤	5	---

2008 年 8 月 1 日由唐山市朝阳化工总厂在 2003 年版本基础上再一次更新了碳酸二甲酯标准并一直沿用至今，指标内容如下：

唐山市朝阳化工总厂企业标准 Q/CH03-2008

项目	指标	
	优级品	一级品
碳酸二甲酯[(CH ₃) ₂ CO]的含量, %≥	99.7	99.5
水分, %≤	0.05	0.10
甲醇含量, %≤(外标法)	0.02	0.05

指标的修订主要项目是:

1、主含量指标: 优级品从 99.5% 提升为 99.7%; 一级品含量从 99.0% 提升为 99.5%。这是应国外部分客户要求修订的, 同时企业生产容易达到。

2、水分含量指标: 优级品从 0.10% 降低为 0.05%; 一级品含量不变。这是应国内胶黏剂行业要求修订的, 同时企业生产容易达到。

3、甲醇含量指标: 优级品从 0.10% 降低为 0.02%; 一级品从 0.30% 降低为 0.05%。这也是应胶黏剂行业要求修订的, 同时企业生产容易达到。

4、去掉了碱度、不挥发物、密度指标: 根据大量的生产分析实践碱度基本没有、不挥发物很低不影响任何领域使用、密度是纯物理指标, 以上指标非常稳定并不影响使用, 去掉后节约了分析仪器和药品、节省了分析时间、减轻了化验人员劳动强度。

现行标准中碳酸二甲酯和甲醇的分析方法:

1.1 气相色谱法测定碳酸二甲酯、甲醇含量

1.1.1 原理

利用几种不同物质(碳酸二甲酯、甲醇等)在流动相和固定相两相间分配系数的不同, 当两相作相对运动时, 试样中各组分就在两相中经过反复多次的分配, 从而使原来分配系数仅有微小差异的各组分能够彼此分离。

1.1.2 试剂

- 氢气: 纯度≥99.999%, 经硅胶、分子筛干燥净化
- 氮气: 纯度≥99.99%, 经硅胶、分子筛干燥净化
- 压缩空气: 经硅胶、分子筛干燥净化
- 甲醇: 色谱纯
- 碳酸二甲酯: 色谱纯

1.1.3 仪器：带氢焰离子化检测器的气相色谱仪(如上分 1102GC 等)。

1.1.4 操作条件

1.1.4.1 色谱柱：毛细柱 $\phi 0.25\text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m} \times 30\text{m}$

1.1.4.2 固定液：SE-54

1.1.4.3 检测器：氢火焰离子化检测器

1.1.4.4 检测器温度：180℃

1.1.4.5 气化温度：180℃

1.1.4.6 柱温：80℃

1.1.4.7 载气：氮气

1.1.4.8 载气流速：30ml/min

1.1.4.9 进样量：0.4 μl

1.1.5 计算方法

1.1.5.1 碳酸二甲酯：面积归一化

1.1.5.2 甲醇：

采用外标法进行校正，由于各厂碳酸二甲酯中甲醇杂质的浓度变化不大，可不必做校正曲线，采用单点校正法分析，即配制一个和被测组分含量接近的标准样，定量进样。由被测组分与外标物组分峰面积比求被测组分含量：

$$X1=E1*A1/A2$$

其中：X1——试样中组分的含量

E1——标准样中组分的含量

A1——试样中组分的峰面积

A2——标样中组分的峰面积

我们对行业内有代表性的五个企业样品在我们的色谱上用以上方法进行了对比，结果如下：

国内某1号企业产品样本

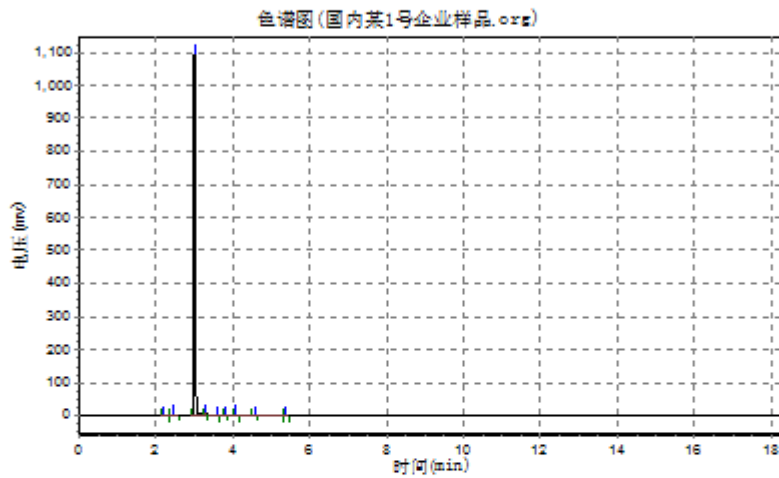
N2000 数据工作站

1

国内某1号企业样品

实验时间: 2011-10-26, 15:23:49
谱图文件: C:\Users\hp\Documents\各企业样品色谱图\国内某1号?
实验者: 杜鹏举
报告时间: 2011-10-26, 15:50:07
积分方法: 面积归一法

检测器: FID
进样器: 分流
温度(°C): 180
载气流量(ml/min): 30
分流比: 1
进样量(μL): 0.4
柱温(°C): 30
进样口温度(°C): 30



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.207	179.379	768.400	0.0155
2		2.457	33.517	201.200	0.0041
3		2.998	1092454.875	4954217.500	99.8701
4		3.282	1399.636	2882.000	0.0581
5		3.607	281.444	515.550	0.0104
6		3.815	656.000	1599.650	0.0322
7		4.065	79.750	159.100	0.0032
8		4.565	78.800	207.450	0.0042
9		5.340	35.889	112.800	0.0023
总计			1095199.291	4960663.650	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

国内某2号企业产品样本

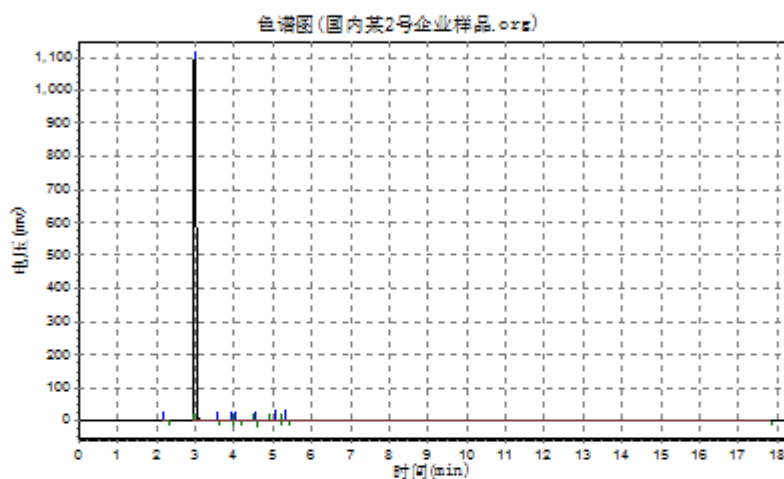
N2000 数据工作站

1

国内某2号企业样品

谱图时间: 2011-10-26, 15:26:03
 保存文件: C:\Users\hp\Documents\各企业样品谱图\国内某2号? 分析者: 杜鹏举
 报告时间: 2011-10-26, 15:42:40
 积分方法: 面积归一法

检测器: 火焰离子化
 进样口: 2100A
 载气: 氮气
 流速: 30 mL/min
 进样量: 0.4 μL
 柱温: 180 °C
 分流比: 1
 分流速度: 300 mL/min
 分流温度: 180 °C
 进样量: 分流
 进样温度: 180 °C



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.173	187.947	454.550	0.0091
2		3.023	1092167.000	5010289.000	99.9496
3		3.582	142.091	300.950	0.0060
4		3.940	34.900	74.100	0.0015
5		4.040	83.368	412.950	0.0082
6		4.540	34.083	84.800	0.0017
7		5.065	165.125	873.906	0.0174
8		5.323	77.469	322.894	0.0064
总计			1092891.984	5012813.150	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

国内某3号企业产品样本

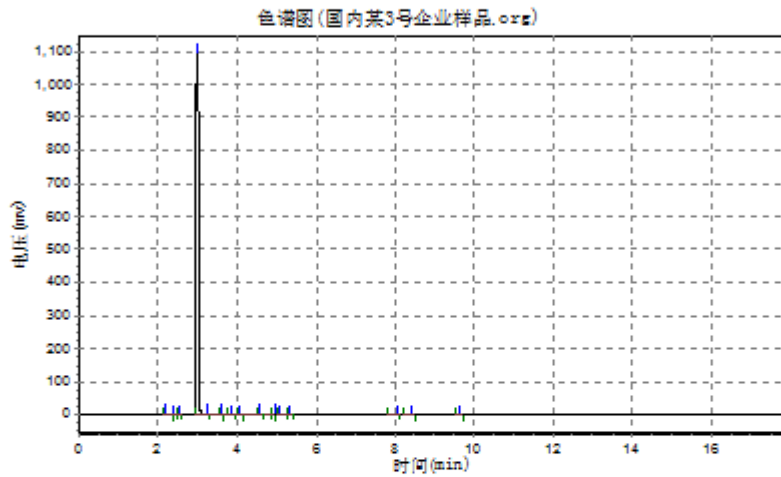
N2000 数据工作站

1

国内某3号企业样品

采样时间: 2011-10-26, 15:27:04
 报告时间: 2011-10-26, 15:43:24
 报告文件: C:\Users\hp\Documents\各企业样品色谱图\国内某3号?
 操作人员: 杜鹏举
 积分方法: 面积归一法

仪器类型: 气相色谱
 仪器型号: GC-2100A
 进样口: 分流进样
 进样量: 0.4 μL
 载气流量: 30 ml/min
 分流比: 300
 柱温: 180 °C
 检测器: FID
 灵敏度: 1
 载气流速: 30 ml/min
 分流比: 300
 柱温: 180 °C
 进样量: 分流
 温度: 180 °C
 进样量: 0.4 μL
 柱温: 180 °C



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.182	1737.016	3579.989	0.0738
2		2.407	90.066	163.815	0.0034
3		2.515	49.311	102.548	0.0021
4		2.990	1092560.000	4840233.000	99.8016
5		3.265	259.500	376.900	0.0078
6		3.590	187.182	360.050	0.0074
7		3.832	518.250	1344.714	0.0277
8		4.048	331.722	890.500	0.0184
9		4.548	41.707	125.531	0.0026
10		4.957	49.921	219.177	0.0045
11		5.073	295.365	1175.363	0.0242
12		5.332	44.778	146.144	0.0030
13		8.048	57.500	301.100	0.0062
14		8.398	122.324	651.600	0.0134
15		9.657	36.600	186.800	0.0039
总计			1096381.242	4849857.230	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

国内某4号企业产品样本

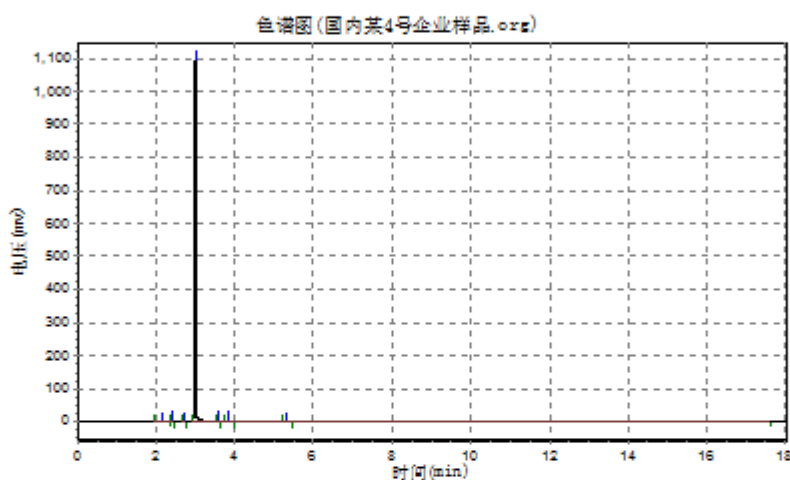
N2000 数据工作站

1

国内某4号企业样品

采样时间: 2011-10-26, 15:28:11
 采样地点: C:\Users\hp\Documents\各企业样品色谱图\国内某4号?
 采样者: 杜朋举
 报告时间: 2011-10-26, 15:44:11
 积分方法: 面积归一法

检测器: 氢火焰离子化检测器
 载气: 氮气
 进样口: 2100A
 分流比: 10:1
 柱温: 180
 进样量: 0.4
 流速: 30
 检测器温度: 300
 柱温: 180
 进样量: 0.4
 流速: 30
 检测器温度: 300
 柱温: 180



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.173	833.082	1904.181	0.0431
2		2.390	42.328	89.520	0.0020
3		2.707	33.500	66.100	0.0015
4		2.998	1091908.000	4411328.000	99.7873
5		3.573	359.909	787.650	0.0178
6		3.815	1387.000	4293.500	0.0971
7		5.290	597.900	2263.000	0.0512
总计			1095161.719	4420731.950	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

国内某5号企业产品样本

N2000 数据工作站

1

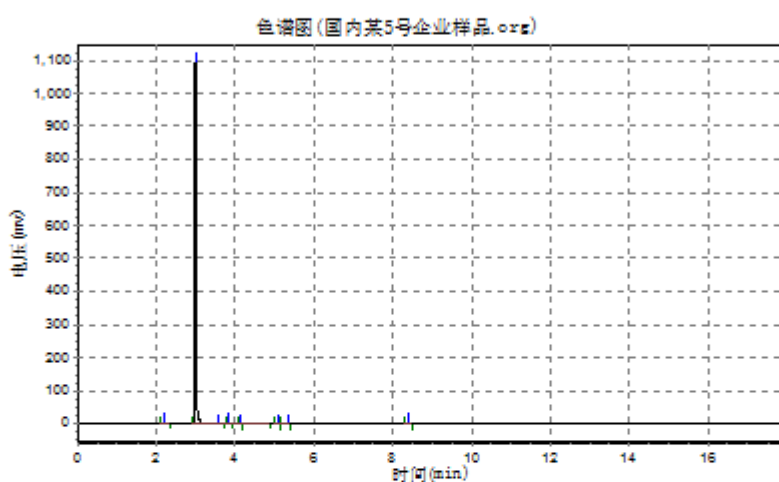
国内某5号企业样品

实验号: 2011-10-26, 15:29:12
 谱图名称: C:\Users\hp\Documents\各企业样品色谱图\国内某5号?
 实验者: 杜勤强
 采样时间: 2011-10-26, 15:44:57
 积分方法: 面积归一法

检测器: FID
 进样量: 1
 进样速度: 30 (ml/min)
 进样温度: 300 (ml/min)
 进样时间: 180 (ml/min)
 进样体积: 0.4 (ml)

检测器: 分流
 温度: 180 (°C)

流速: 30 (ml/min)
 温度: 30 (°C)



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.173	1191.484	2862.600	0.0592
2		3.015	1092336.750	4834316.500	99.9056
3		3.582	151.412	362.000	0.0075
4		3.823	211.231	658.267	0.0136
5		4.107	45.300	113.500	0.0023
6		5.065	58.500	185.300	0.0038
7		5.323	52.533	153.500	0.0032
8		8.398	40.800	230.850	0.0048
总计			1094088.010	4838882.518	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

国内某6号企业产品样本

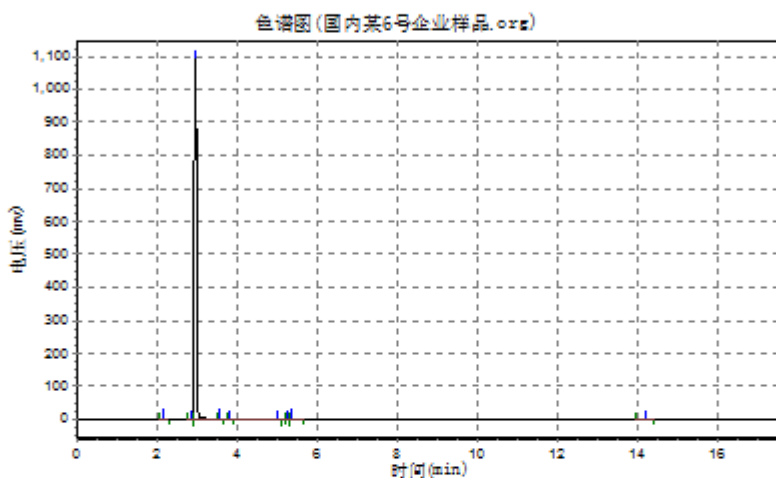
N2000 数据工作站

1

国内某6号企业样品

采样时间: 2011-10-26, 15:29:50
 保存文件: C:\Users\hp\Documents\各企业样品色谱图\国内某6号? 分析者: 杜鹏举
 报告时间: 2011-10-26, 15:46:30
 积分方法: 面积归一法

检测器: 火焰离子化检测器
 进样口: 分流进样
 载气: 氮气
 分流比: 10:1
 柱温: 180
 进样量: 0.4
 柱流量: 30
 柱内径: 0.32
 柱长: 30
 柱型号: 5E-MS
 柱品牌: 惠普



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.157	108.607	332.100	0.0075
2		2.840	46.659	120.549	0.0027
3		2.982	1092603.375	4441023.500	99.7243
4		3.557	771.722	2260.000	0.0507
5		3.790	1369.609	4038.950	0.0907
6		5.023	29.333	77.000	0.0017
7		5.282	45.943	142.634	0.0032
8		5.373	817.340	3891.236	0.0874
9		14.223	151.542	1417.950	0.0318
总计			1095944.131	4453303.918	100.0000

2011-10-26

浙江大学智能信息研究所

色谱纯样品

N2000 数据工作站

1

纯化DMC

实验时间: 2011-10-19, 16:03:39
谱图文件: C:\Users\hp\Documents\各企业DMC样品图谱\纯化DMC.
积分方法: 面积归一法

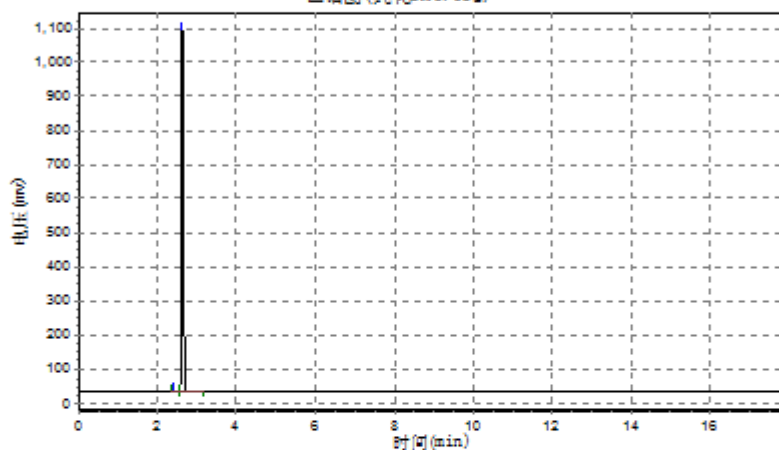
仪器型号: 气相色谱
型号: 2100A
进样量: 0.4
进样速度: 30
进样体积: 0.4

检测器: FID
载气流速: 1
分流比: 30
柱温: 300
柱温: 250

分流器: 分流
温度: 130

进样温度: 80
进样速度: 30

色谱图 (纯化DMC.org)



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.423	37.588	201.261	0.0044
2		2.632	1057968.500	4558398.000	99.9956
总计			1058006.088	4558599.261	100.0000

2011-10-24

浙江大学智能信息研究所

外标法甲醇校准样品 (加入的甲醇样品为 0.02%质量比)

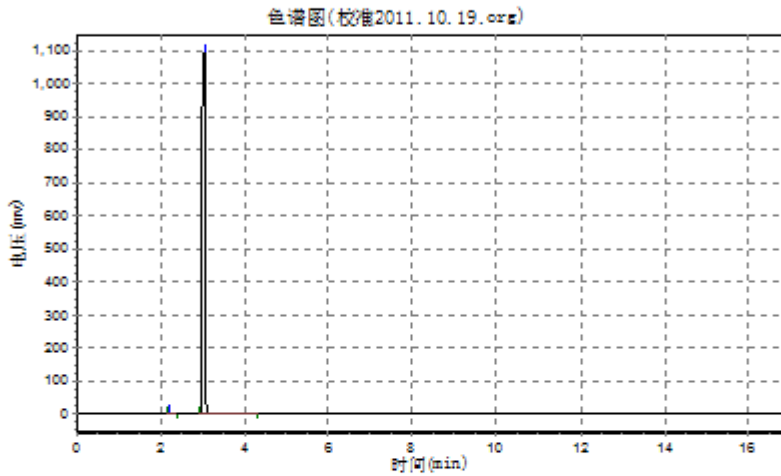
N2000 数据工作站

1

校准2011. 10. 19

实验时间: 2011-10-19, 14:53:24
 谱图文件: C:\Users\hp\Documents\各企业DMC样品图谱\校准2011
 积分者:
 积分时间: 2011-10-24, 16:54:47
 积分方法: 面积归一法

检测器: 气相色谱
 检测器类型: FID
 检测器温度: 2100A
 载气流速: 30 ml/min
 进样量: 0.4 ul
 进样温度: 30
 柱温: 30
 柱流量: 300 ml/min
 柱温: 180
 分流: 分流
 分流温度: 180



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		2.198	2799.692	4914.500	0.0977
2		3.048	1089849.750	5023689.000	99.9023
总计			1092649.442	5028603.500	100.0000

2011-10-24

浙江大学智能信息研究所

结果汇总

样品名称	主含量 % (W)	甲 醇 含 量%(w)	校 准 后 甲 醇 含 量%(w)	主前峰 杂质总 量%(w)	主 后 峰 杂 质 总 量%(w)	甲 醇 浓 度 校 正 因子
1号企业样品	99.8701	0.0155	0.0033	0.0196	0.1103	
2号企业样品	99.9496	0.0091	0.0020	0.0091	0.0413	
3号企业样品	99.8016	0.0738	0.0158	0.0793	0.1191	
4号企业样品	99.7873	0.0431	0.0092	0.0466	0.1661	
5号企业样品	99.9056	0.0592	0.0113	0.0592	0.0352	
6号企业样品	99.7243	0.0075	0.0016	0.0102	0.2655	
纯化液样品	99.9956	0.0044		0.0044	0	
甲醇校正样品	99.9023	0.0977	0.0209	0.0977	0	0.2144

通过以上各企业样品和校准样品的分析得出以下结论：

1、各企业产品都能满足现行应用领域要求，行业生产产品质量都在优级品以上，品质优秀。

2、我们色谱上外标法甲醇浓度的校正因子为 0.2144

3、甲醇含量都能满足现行应用领域要求，各家质量区别主要是主后峰杂质含量的大小

建议：

1、在条件成熟时申请注册化工行业的碳酸二甲酯行业标准

2、各生产企业以满足用户要求为基准，合理生产适当质量的产品，对生产企业是有利的

3、各生产企业要对自己生产的产品质量有信心，只要方法科学、做法正确就会得到准确的结果

4、不同的仪器有不同的校正因子，各家企业必须自己标定，不要为了和另一家企业结果相符而调整色谱条件

服务：为了提高行业内各生产企业的分析水平，以便满足广大客户的质量需求，我公司愿意提供以下服务：免费协助建立科学的分析方法、免费培训化验人员、免费提供校准用 DMC 色谱纯试剂（含

量 $\geq 99.99\%$)、免费分析有疑问的样品。

以上内容属一家之言，欢迎大家商榷！

以上工作得到了以下人员的大力支持：

榆林市云化绿能有限公司化验主任

马东飞

盘锦辽河油田大力集团有限公司化验主任

孙先丽

山东德普化工科技有限公司化验主任

孙庆莲

盘锦辽河油田大力集团有限公司化验工程师

张鹏

在此一并表示感谢！

