

二溴海因消毒剂增溶性的研究

徐丽君 陆依梦 崔正刚^①

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 二溴海因(DBDMH)是一种高效广谱消毒杀菌剂,但其在水中的溶解度很小,只能以固体形成储存和使用。在一些场合使用液态制剂可能更为方便,为此本文研究了提高二溴海因在水中的溶解度的可行性。结果表明,二溴海因在一些含氧和含氮溶剂如乙醇、二甲基甲酰胺、乙腈等溶剂中有较大的溶解度,但除乙腈外,在所试验的其他常用溶剂中皆不稳定。二溴海因在乙腈-水二元混合溶剂尤其是具有共沸组成的混合溶剂中具有良好的溶解性和稳定性。尿素能显著增加二溴海因在水中的溶解度,即具有明显的增溶作用,但二溴海因在该体系中的稳定性不佳。

关键词 二溴海因, 增溶, 乙腈, 尿素, 紫外光谱, 高效液相色谱。

中图分类号: O657.7⁺ 2; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)06-1044-05

1 引言

1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲,简称二溴海因(DBDMH),是一种广谱、高效、低毒的消毒杀菌剂^[1-7]。其杀菌机理包括在水中释放出次溴酸的氧化作用,次溴酸分解形成新生态氧的氧化作用,以及释放出活化溴干扰细菌细胞的代谢作用等^[8-12]。二溴海因在有效杀菌浓度下对鱼类及试验动物显示良好的安全性^[13,14],完成杀菌作用后自身被降解为5,5-二甲基海因,并能进一步被光、氧、微生物等分解为氨和二氧化碳,从而无残留污染^[11,12]。基于这些优良性质,二溴海因广泛用于饮用水、游泳池、水产养殖以及环境、家庭及公共场所的消毒^[12]以及用作保鲜剂^[15,16]。

然而二溴海因在水中溶解度很小(20℃时约2.2g/L),而且不溶于非极性溶剂。虽然其在醇、酮以及胺类等极性溶剂中有较大的溶解度,但溶解后溶液发红,即不稳定。为此二溴海因只能以粉剂储存和使用。近来刘腊芹^[17]等制备了具有缓释性能的二溴海因/二氧化硅复合粒子,秦娟等^[18]通过添加助溶剂使二溴海因在水中的溶解度增加了一倍左右。然而在一些应用场合,希望能提供浓度更高的液态制剂,为此本文研究了二溴海因在水中的增溶性能。

2 实验部分

2.1 实验材料

粉状二溴海因(含量≥98%,理论溴含量55.9%,无锡美华化工有限公司);尿素,分析纯(含量99%,无锡市民丰试剂厂);无水乙醇、乙腈、碘化钾、浓硫酸以及硫代硫酸钠皆为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司);实验用水为超纯水。紫外吸收光谱使用TU-1901双光束紫外-可见分光光度计测量(北京谱析通用)。HPLC使用515泵(美国Waters公司),2487双波长紫外检测器(美国

① 联系人,电话:(0510)89021351;E-mail: cuizhenggang@hotmail.com

作者简介:徐丽君(1983—),女,山东省淄博市人,硕士研究生,主要从事胶体和表面活性剂的研究工作。

收稿日期:2008-06-06;接受日期:2008-06-17

Waters 公司), 250×4.6mm C18 柱, 5μm(Lichrospher)。

2.2 实验方法

2.2.1 溶解性试验

在 10mL 具塞试管中加入 5mL 溶剂和 0.5g 二溴海因, 在 25℃ 下观察溶解状况。若二溴海因明显溶解且溶液不发红, 则进一步测定溶液中的有效溴含量。

2.2.2 有效溴含量测定

在碘量瓶内称入 2g 碘化钾, 加入 125mL 水溶解, 然后称取二溴海因样品 0.15g(精确至 0.0001g)置于该碘量瓶中, 充分搅拌使样品完全溶解。加 2mol/L 硫酸溶液 20mL, 迅速加盖水封, 置暗处 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入淀粉指示剂继续滴定至蓝色消失, 记录耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积, 同时做空白试验。按下式计算样品的有效溴含量^[4]:

$$\text{有效溴含量 (wt. \%)} = \frac{(V - V_0) \times C \times 0.03995}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V 和 V_0 ——分别为样品和空白滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度 (mol/L); m ——称取的二溴海因样品的质量 (g)。

2.2.3 二溴海因在溶液中的稳定性测定

将二溴海因溶于溶剂中至过饱和, 一天后分出上层清液测定有效溴含量, 作为初始有效溴含量。然后在一定条件下存放一定时间后再次测定有效溴含量。定义二溴海因的稳定度为:

$$\text{稳定度} = \frac{\text{存放后有效溴含量}}{\text{初始有效溴含量}} \times 100\% \quad (2)$$

2.2.4 二溴海因溶液的紫外吸收光谱测定

对新配和存放 24h 后二溴海因溶液进行紫外扫描(TU-1901 型紫外分光光度计, 北京谱析通用), 波长范围为 190—500nm, 观察溶液吸收光谱的变化。

2.2.5 二溴海因溶液的高效液相色谱(HPLC)分离实验

室温下对二溴海因溶液进行 HPLC 实验(Waters 515 泵+ Waters 2487 双波长紫外检测器, 250×4.6 Lichrospher C18 柱, 硅胶粒径 5μm), 流动相为体积比 20/80 的乙腈-水混合物, 流速 1.0mL·min⁻¹。

除非特别指明, 实验通常在室温(20—25℃)下进行。

3 结果和讨论

3.1 二溴海因在各种溶剂中的溶解性及稳定性

我们试验了四类溶剂。第一类为非极性溶剂, 如甲苯和正己烷, 结果是基本不溶(二溴海因晶体沉于试管底部)。第二类是含氮化合物, 包括二甲基甲酰胺, 四氢呋喃, 吡啶, 二甲基吡啶和乙腈。结果表明, 二溴海因在这类溶剂中有较大的溶解度。但除乙腈外, 在其他溶剂中皆不稳定, 24h 内溶液发红或变黑。第三类为含氧溶剂, 包括醇、醚、酮、酯类, 如乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、二氧六环、乙二醇、甘油、聚乙二醇以及脂肪醇聚氧乙烯醚等。结果表明, 在这些溶剂或化合物中二溴海因或多或少能溶解一些, 但不稳定(24h 内溶液普遍发红)。第四类溶剂为水-极性有机溶剂二元混合物, 如乙醇-水, 丙酮-水, 乙腈-水, 乙二醇-水, 聚乙二醇-水以及脂肪醇聚氧乙烯醚-水体系。结果表明, 除乙腈-水体系外, 在其他体系中不是溶解度太小就是不稳定。例如在乙醇-水体系中, 二溴海因溶解度较大, 但 0.5h 内即分解完毕。图 1 和图 2 分别为二溴海因的乙醇、水和乙腈-水溶液的紫外吸收光

谱。从图1 可见,二溴海因溶于乙醇时新鲜溶液在209nm 处显示一个单峰,但等溶液变黄(浓度高时变红)时,该单峰变窄,而在 266nm 处出现一个新峰,预示有分解产物产生。当溶液变成无色时,新峰基本消失,紫外光谱趋近于海因的紫外光谱。相应地有效溴含量降至零。这表明二溴海因溶于乙醇后发生了快速分解,其最终分解产物之一是海因,但其他过渡产物尚需分析。图2 表明,二溴海因溶于水其中其紫外吸收光谱在24h 内发生了明显的变化,最大吸收波长从191nm 移到195nm,最大吸收值也增加了。而二溴海因溶于乙腈中24h 内紫外吸收光谱基本无变化。因此除乙腈-水体系外,其他体系难以应用于制备二溴海因水剂,除非能解决稳定性问题。

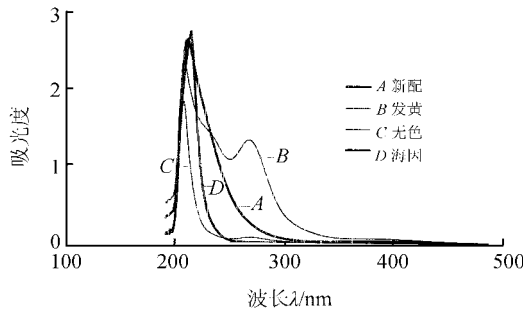


图 1 二溴海因乙醇溶液($0.08\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的紫外吸收光谱,乙醇作参比。海因浓度 $0.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

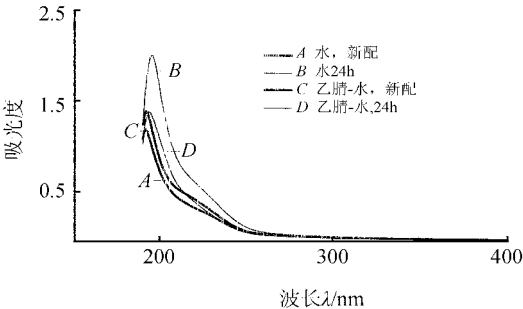


图 2 二溴海因溶于水($0.03\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 80/20(V/V) 的乙腈-水混合物中($0.01\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的紫外吸收光谱,相应溶剂作参比。

3. 2 二溴海因在乙腈-水混合溶剂中的增溶

基于上述发现我们对二溴海因在乙腈-水混合物中的增溶进行了进一步研究。乙腈能与水混溶,并能形成共沸物(乙腈质量分数为84%,或略体积效应,相应的体积分数87.2%)。室温下将二溴海因溶于不同体积比的乙腈-水混合溶剂中,达到过饱和,1 天后分出上层清液,测定有效溴含量,并于15 天后再次测定,结果如图3 所示。图3 表明,二溴海因溶于纯水和纯乙腈中,最大有效溴含量分别为0.113%和7.92%,溶于混合溶剂中有效溴含量随混合溶剂中乙腈含量的增加而增加。当乙腈的体积分数小于0.65 时,实测有效溴含量小于按加和规则获得的计算值,而当体积分数大于0.65 时,实测有效溴含量则大于计算值。尤其共沸组成的混合物对二溴海因具有最大的增溶作用,有效溴含量可达9.04%,相应的溶解度为 $162\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,显示出明显的协同效应。图3 还表明,15 天后二溴海因的稳定性在90% 以上,平均值为94%,表明在乙腈-水混合溶剂中,二溴海因具有良好的稳定性。

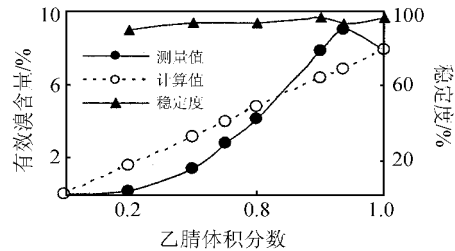


图 3 室温下乙腈-水混合溶剂对二溴海因的增溶作用及二溴海因的稳定性

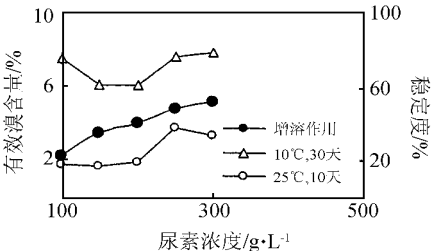


图 4 室温下尿素水溶液对二溴海因的增溶作用及二溴海因的稳定性

3.3 二溴海因在尿素-水体系中的增溶

尿素是一种水溶助长性物质, 通常能提高有机物在水中的溶解度。室温下在10mL 水中加入不同量的尿素, 获得不同浓度的尿素水溶液, 然后分别加入约 0. 8g 二溴海因(过饱和), 使充分溶解, 24h 后分出上层清液, 测定有效溴含量, 结果如图4 所示。从图4 可见二溴海因在尿素水溶液的溶解度随尿素含量的增加而显著增加, 当尿素浓度达到 300g/L 时, 有效溴含量可达 5. 2%, 相应的二溴海因溶解度为9. 3%。显然尿素对二溴海因有明显的增溶作用。然而二溴海因在尿素水溶液中的稳定度不佳(见图4)。25℃下放置 10 天后的稳定度仅为 20%—40%。另一方面低温似乎有利于提高稳定度, 例如 10℃下放置 30 天, 稳定度仍可达 60%—80%。但这一稳定度难以满足实用要求。

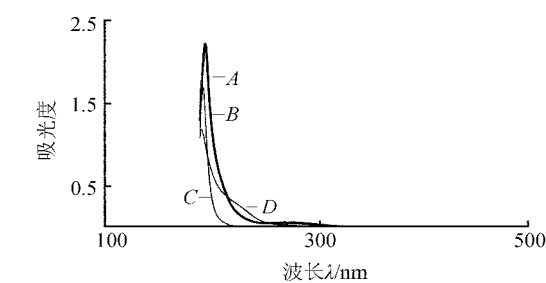


图 5 室温下二溴海因溶于尿素水溶液、水和尿素溶于水的紫外吸收光谱图, 都以水作参比。二溴海因和尿素的浓度分别为 0. 04 和 0. 3g · L⁻¹。
A——二溴海因溶于尿素水溶液, 新配;
B——二溴海因溶于尿素水溶液, 24h;
C——尿素溶于水;
D——二溴海因溶于水, 新配。

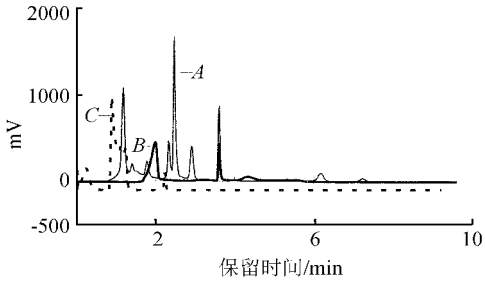


图 6 二溴海因溶于尿素-水溶液(A), 尿素溶于水(B)和二溴海因溶于水(C)三体系的高效液相色谱图。
流动相: 20/ 80(V/V) 乙腈-水混合溶剂,
流速: 1. 0mL · min⁻¹。
二溴海因和尿素的浓度皆为 0. 3g · L⁻¹。

鉴于二溴海因的溶解度随尿素含量的增加而增加, 我们推测二溴海因可能与尿素形成了某种络合物。为了加以证实, 我们比较了尿素水溶液, 二溴海因水溶液和二溴海因-尿素-水溶液的紫外吸收光谱, 如图5 所示, 但没有发现显著差异。可能络合物的紫外吸收光谱与二溴海因的相近。进而我们又比较了上述体系的高效液相色谱图, 如图6 所示。结果表明, 以20/ 80(V/V) 乙腈-水混合物作流动相, 二溴海因溶于尿素水溶液与尿素水溶液和二溴海因水溶液的液相色谱图有显著差异, 表明可能有络合物生成, 但其具体组成和结构以及二溴海因在尿素水溶液中为何不稳定尚需进一步研究。

4 结论

二溴海因在含氧和含氮溶剂中有较大的溶解度, 但除乙腈外, 在所试验的其他溶剂中皆不稳定。二溴海因在乙腈-水二元混合溶剂尤其是具有共沸组成的混合溶剂中具有良好的溶解性和稳定性。尿素对二溴海因有明显的增溶作用, 但该体系仅在低温(10℃以下) 下有一定的稳定性, 在室温下即不稳定。

致 谢 作者感谢无锡美化化工有限公司提供了 试验样品。

参考文献

[1] 陈荣凤, 薛广波, 顾春英, 李华. 二溴二甲基乙内酰脲的消毒杀菌作用[J]. 疾病控制杂志, 2001, 5(1): 15—17.

- [2] 姜霞, 李月平, 郭金铭, 韩艳淑. 二溴海因消毒剂消毒性能的试验研究[J]. 中国消毒学杂志, 2005, 22(4): 422—424.
- [3] 陈越英, 徐燕, 谈智, 王晓蕾, 周品众. 二溴海因对水中细菌杀灭效果观察[J]. 中国消毒学杂志, 2006, 23(5): 429—431.
- [4] 马玉林, 王荷生, 陈继平. 二溴海因对医疗污水消毒后用比色法测定有效溴残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(6): 693.
- [5] 王晓蕾, 谈智, 徐燕, 陈越英, 吴小成. 二溴海因消毒粉消毒性能的试验研究[J]. 中国消毒学杂志, 2006, 23(2): 150—152.
- [6] 朱莉勤. 二溴海因复方消毒剂杀灭微生物效果的试验观察[J]. 医学动物防制, 2006, 22(4): 299—230.
- [7] 马玉林, 王荷生, 沈惠芬. 二溴海因废液用于医疗污水消毒的效益分析[J]. 医学动物防制, 2007, 23(11): 868.
- [8] 陈荣凤, 薛广波. 二溴二甲基乙酰胺消毒机理的实验室研究[J]. 南方护理学报, 2002, 9(5): 69—71.
- [9] 白雪媛, 杨桢楠, 王永生. 海因类化合物的药理作用进展[J]. 中成药, 2006, 8(10): 1512—1514.
- [10] 张红梅, 常宏宏, 魏文珑. 新型杀菌消毒剂二溴海因[J]. 精细与专用化学品, 2003, (14): 13—14.
- [11] 魏文珑, 温艳珍, 李彦威, 卢建军, 高志伟. 海因类杀菌剂的研究进展[J]. 山西化工, 2005, 25(1): 11—14.
- [12] 陈常森, 李西标, 邵柏, 黄佳礼. 二溴海因消毒剂的杀菌原理与应用[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2007, 30(4): 122—124.
- [13] 房英春, 关智博, 肖友红, 田春. 二溴海因对白云山鱼的急性毒性试验[J]. 北京水产, 2007, (6): 8—9.
- [14] 张明月, 郑爱英, 张静, 赵春红. 二溴海因消毒剂亚急性毒性试验[J]. 中国消毒学杂志, 2007, 24(3): 240—242.
- [15] 李焰, 陈祖兴, 黄锦霞, 徐章煌. 新型二溴二甲海因复合保鲜剂的研制[J]. 精细化工, 2001, 18(5): 307—309.
- [16] 秦娟, 陈枫, 崔群, 姚虎卿. 卤代海因复合保鲜剂对蜜桔的保鲜实验[J]. 生物加工过程, 2005, 3(2): 19—22.
- [17] 刘腊芹, 华兆哲, 王重辉, 陈坚. 二溴海因/二氧化硅复合粒子的制备及其杀菌性能评价[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(5): 55—59.
- [18] 秦娟, 崔群, 朱跃钊, 胡婷, 姚虎卿. 溴代海因水溶液制剂及杀菌效果研究[J]. 南京工业大学学报, 2005, 27(4): 22—26.

Study on the Solubilization of *N,N*-Dibromo-5, 5-Dimethylhydantoin

XU Li-Jun LU Yi-Meng CUI Zheng-Gang

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract *N,N*-dibromo-5, 5-dimethylhydantoin (DBDMH) is a highly efficient broad-spectrum sanitizers. However, currently it can only be used and stored in the solid state due to its lower solubility in water. In some circumstances liquid state may be more attractive than solid ones. The possibility of solubilizing DBDMH in water was studied in this paper. The DBDMH has a good solubility in solvents containing oxygen and nitrogen, such as ethanol, dimethyl formamide and acetonitrile, but is not stable once dissolved in solvents tested except in acetonitrile. DBDMH was found to have a good solubility and stability in binary mixtures of acetonitrile-water, especially in the mixture with azeotropic composition. The solubility of DBDMH in water can be greatly increased by adding urea. In this system, however, DBDMH shows poor stability.

Key words *N,N*-Dibromo-5, 5-Dimethylhydantoin, Solubilization, Acetonitrile, Urea, UV-Spectrum, HPLC.

2009 年《光谱实验室》征订启事

《光谱实验室》2009 年订价与 2007、2008 年相同:

双月刊, 16 开, 每册 256 页, 单月 25 日出版, 每份年订价为 240 元(1—6 期); 零售价为: 第 1 期 70 元/本, 其余 40 元/本。

欲订阅的读者请到当地邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可直接通过邮局汇款向本编辑部联络处订阅。

地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095, 电话: (010) 62452937。

《光谱实验室》编辑部

2008 年 9 月 25 日