

衰减全反射红外光谱法直接测定丙三醇的含量

唐军^① 李玉杰^a 韩晓强^b 陈朝霞

(新疆大学理化测试中心 乌鲁木齐市 830046)

^a 新疆屯河投资有限公司技术中心 新疆昌吉市 831100)

^b 新疆石油管理局采油工艺研究院 新疆克拉玛依市 834000)

摘要 利用丙三醇($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)在 $1115.9\text{--}994\text{cm}^{-1}$ 处有 C—O 伸缩振动的红外特征吸收峰, 而水在此无吸收峰, 采用衰减全反射红外光谱法, 并用 OPUS 软件进行 ATR 校正来测定水溶液中丙三醇的含量。测定结果表明, 丙三醇的含量与其红外吸收峰高、峰面积在实验浓度范围内皆有良好的线性关系, 峰高和峰面积的校准曲线相关系数分别为 0.997 和 0.998, 操作步骤简单、快速, 测定结果令人满意。

关键词 衰减全反射红外光谱法, 丙三醇。

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)02-0377-03

1 前言

丙三醇俗名甘油。是一种重要的基本有机化工原料, 在涂料工业中用以制造各种醇酸树脂、聚酯和环氧树脂等; 在纺织和印染工业中, 作润滑剂、吸湿剂、防缩、防处理剂, 扩散剂、渗透剂。另外, 丙三醇的粘性和吸潮性好, 并且无毒, 因而在食品、医药和化妆品工业中已得到广泛的应用。

一般情况下, 采用重铬酸钾法、醋酸酯化法、高碘酸氧化法等^[1,2]来测定丙三醇的含量, 操作时间长且繁琐。在此我们用衰减全反射红外光谱法对其进行了定量测定, 实验结果令人满意, 并且方法简单、快速。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

BRUKER EQUINOX-55 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司), 具有多次扫描、多种测试方式的功能; 同时具备计算机谱峰分析软件 OPUS, 可进行谱峰定标、谱峰差减、峰面积及峰高测算等功能。美国 PIKE 公司单次衰减全反射测试附件(HATR), ZnSe 晶体(透光范围 $4000\text{--}650\text{cm}^{-1}$), 晶体折射率 $n_1 = 2.42$, 红外光内反射角 45° 。丙三醇(分析纯)。

2.2 实验原理

当入射光束以入射角 θ 照射到两介质界面上时, 如折射角为 $\varnothing$, 则有 $\sin\theta \sin\varnothing = n_s/n_p$, n_s 为样品的折射率, n_p 为晶体的折射率。当使折射角 $\varnothing = 90^\circ$ 时的入射角 θ 称为临界角 θ_c , 此时有 $\theta_c = \arcsin(n_s/n_p)$ 。全反射现象不完全是在两种介质的界面上进行的, 光束需要进入到样品介质一段距离后才反射回来^[3], 此时在样品中的入射深度 d_p 为:

$$d_p = \lambda / 2\pi [(\sin\theta)^2 - (n_s/n_p)^2]^{1/2}$$

① 联系人, 手机: (0) 13669924387; E-mail: tangjun@xju.edu.cn

作者简介: 唐军(1971—), 男, 新疆博乐市人, 新疆大学工程师, 硕士, 从事仪器分析工作。

收稿日期: 2005-11-24; 接受日期: 2005-12-05

根据 Lambert Beer 定律有: $A = \epsilon b_{eff} C$, 而 $b_{eff} = (M / 4\pi) \lambda$, M 是关于入射深度的函数, 与波长成正比关系, 与浓度无关; C : 特征基团的浓度; ϵ 特征基团的吸光系数。ATR 光谱的反射光的吸光度和其波长成正比, 导致其吸收强度随波长的变化而变化, 这与透射光谱有很大差异。不同波长实质上导致 ATR 谱检测深度的变化。实验中我们采用仪器附带的 OPUS 软件中所提供的 ATR 样品采集程序对 ATR 谱图进行校正, 以消除波长对吸收强度的影响。

2.3 实验方法

用标准丙三醇和蒸馏水分别配制成丙三醇质量百分浓度(m/m) = 20%、40%、60%、80%、100% 的溶液, 分别测定其吸收光谱, 以 1046.7cm^{-1} 处吸收峰的高度 h , 以及吸收光谱在 $1170.2-955.7\text{cm}^{-1}$ 处的多峰面积 α , 绘制校准曲线。然后对样品进行测试, 分别以峰高和多峰面积进行定量分析。

3 结果与讨论

3.1 丙三醇红外光谱

丙三醇结构中含有伯醇和仲醇。在 3287.3cm^{-1} 处有宽而强的多缔合体—OH 的伸缩振动峰, 在 $1115.8-994\text{cm}^{-1}$ 处有丙三醇的 C—O 键对称与反对称的伸缩振动吸收峰^[4]。水的特征吸收峰在 $1580-1780\text{cm}^{-1}$ 处, 可见水的强吸收峰不会覆盖丙三醇的 C—O 伸缩振动吸收峰。图 1 是丙三醇质量百分数分别为 20%—100% 的丙三醇红外吸收光谱图, 随着丙三醇质量百分数含量的增加, 水在 $1580-1780\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰降低, 而在 $1115.8-994\text{cm}^{-1}$ 处丙三醇 C—O 伸缩振动吸收峰升高, 峰面积增加。

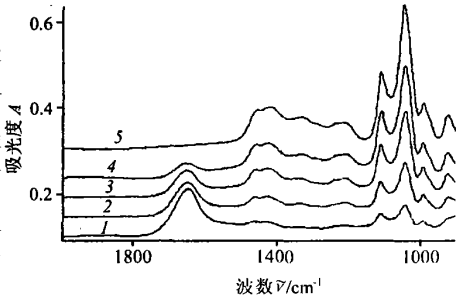


图 1 红外吸收光谱图

m (丙三醇): 1——20%; 2——40%;
3——60%; 4——80%; 5——100%。

3.2 校准曲线

实验选择在 1046cm^{-1} 处的峰高和 $1170.2-955.7\text{cm}^{-1}$ 之间的多峰面积进行定量分析, 研究吸收峰高、吸收峰面积与丙三醇质量百分数之间的变化关系, 其中峰高值、峰面积值、校准曲线方程和相关系数均由红外光谱仪操作软件 OPUS 中的定量分析程序求得。实验结果表明, 丙三醇的质量百分浓度与峰高 h 和峰面积 α 在实验浓度范围内皆有良好的线性关系。线性回归分别为: $h = -0.018 + 0.024C, r = 0.997$; $\alpha = -0.66 + 1.744C, r = 0.998$, 其中 C 为丙三醇的质量百分浓度(%), h 为峰高, α 为峰面积, r 为相关系数。

3.3 方法准确度的测定

取 3 个 250mL 容量瓶, 分别用分析纯的丙三醇和蒸馏水配制丙三醇质量百分数为 10%、40%、70% 的标准溶液, 采用前面的校准曲线, 分别用峰高和峰面积进行定量分析, 每份试样均平行测定 5 次, 结果见表 1。

表 1 准确度的测定 (n= 5)

标准试样号	真实值 (%)	甘油质量百分数测定平均值 (%)		相对误差 (%)	
		峰面积法	峰高法	峰面积法	峰高法
1	10	10.1	10.2	+ 1.00	+ 2.00
2	40	39.7	39.3	- 0.75	- 1.75
3	70	69.5	69.2	- 0.71	- 1.14

3.4 精密度测试

取质量百分数为 75% 的样品进行 5 次平行测定, 分别用峰高和峰面积进行定量分析, 计算相对标准偏差, 结果见如表 2。

表 2 样品分析结果

	峰高法(%)	峰面积法(%)
平均值	74.1	75.3
SD	1.02	0.97
RSD	1.38	1.28

3.5 回收率的测定

在已知浓度的样品溶液中加入已知量标准丙三醇, 进行红外光谱扫描, 计算峰高和峰面积后, 求出溶液中丙三醇质量百分数, 然后计算回收率, 结果见表 2。

表 3 回收率实验

测定次数	峰高法(%)	峰面积法(%)
1	95.10	96.56
2	96.27	97.13
平均值回收率	95.68	96.84

参考文献

[1] Deom(迪安) J A. 分析化学手册[M]. 常文保译. 北京: 科学出版社, 2003. 14—18.
[2] 中华人民共和国国家标准. 化学试剂丙三醇[S]. GB/T 687-94. 北京: 中国标准出版社, 1995. 999—1003.
[3] 钱浩, 祝亚非, 许家瑞. 用衰减全反射傅里叶变换红外光谱定量测定 PEGPE 共混物的表面组成[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(4): 708—713.
[4] 李润卿. 有机结构波谱学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002. 145—151.

Direct Determination of the Content of Glycerin by ATR-FTIR

TANG Jun LI Yu-Jie^a HAN Xiao-Qiang^b CHEN Chao-Xia

(Physics and Chemistry Detect Center, XingJiang University, Urumchi 830046, P. R. China)

^a Technical Center, XingJiang Tunhe Investment Co., Ltd., Changji, Xinjiang 831100, P. R. China)

^b China Research Institute of Oil Extraction Technics, Xingjiang Petroleum Manage Office, Kelamayi, Xinjiang 834000, P. R. China)

Abstract The content of glycerin in aqueous solution was directly determined by ATR-FTIR based on the characteristic peak of 1115.9—994cm⁻¹ in infrared spectra. The linear relationships between the peak height or peak area and the content of glycerin are excellent without the pretreatment for samples with correlation coefficients of 0.997 and 0.998, respectively. This method is simple and rapid with satisfactory results.

Key words ATR-FTIR, Glycerin.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2005 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

- http://www.periodicals.net.cn
- http://www.wanfangdata.com.cn
- http://gpsys.periodicals.net.cn
- http://gps.chinajournal.net.cn