

红外光谱法测定柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺的含量

王文波¹, 申书昌¹, 张丽媛², 安红¹

1. 齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006
2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319

摘要 以柠檬酸、乙酸酐、壬基酚聚氧乙烯醚和乙二醇胺为原料, 经过原料精制、中间体和产物的合成等一系列过程, 得到了一种具有防锈、润滑双重性能的水基合成切削液新型添加剂-柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺。采用红外光谱法对合成样品中酰胺进行定量分析, 利用谱图中 1642.39 cm^{-1} 处酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动的特征吸收峰, 选择硫氰酸钾作为内标物, 以朗伯-比尔定律为理论依据, 从而建立了直接红外光谱法测定柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺含量的方法。实验测定内标工作曲线为 $A = 0.0076m + 0.3256$ 相关系数 $r^2 = 0.9997$, 通过对方法重现性和回收率的考查, 得到了较为满意的结果。该法是确定合成柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺产品的反应程度和控制产品质量的一种必要手段, 证明了由柠檬酸合成柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺的工艺路线是可行的。

关键词 红外光谱法; 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺; 含量测定

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)06-1121-03

引言

进入20世纪80年代, 半成型及成型水基金属切削液迅速发展起来, 兼有润滑、防锈性能的添加剂进入了研究阶段^[1]。添加剂的润滑和防锈性能与分子结构有关, 极性基团赋予了吸附性, 可吸附在摩擦副金属表面, 非极性基团则游离于介质中, 起到润滑和防锈作用^[2,3]。

红外光谱法作为一种分析方法在结构分析及含量测定方面有着广泛应用^[4-13]。目前, 测定方法有: 化学法, 主要是以凯氏定氮为基础, 通过氮的转化间接地测定酰胺含量; 高效液相色谱法; 红外光谱法等方法。

我们将脂肪链、苯环、聚乙二醇链、酯基和酰胺基引入到一个分子中^[14-20], 合成了一种新型润滑、防锈添加剂。产品中酰胺的含量直接影响添加剂的性能, 含量的测定对添加剂研究与开发极为重要。本文则采用直接红外光谱法测定了柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺含量, 方法具有快速、准确等特点, 具有一定的推广应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, 有机制备仪一

套; 壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10, 工业级), 硫氰酸钾、柠檬酸、乙二醇胺、乙酸酐、三氯甲烷、冰乙酸均为分析纯。

1.2 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺的合成

1.2.1 柠檬酸酐的制备

称取适量的无水柠檬酸、无水乙酸酐、无水冰乙酸于干燥的四颈瓶中, 控制温度为 35°C 搅拌直至柠檬酸全部溶解成无色透明溶液; 然后用三氯甲烷作为沉淀剂, 提纯产物即可得柠檬酸酐。

1.2.2 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺的合成

取一定量的精制后的壬基酚聚氧乙烯醚和配比量的柠檬酸酐分别加入四颈瓶中, 加热溶化后保温反应, 每隔一定时间取样测定其酸值, 当反应生成酯的酸值达到要求时, 将体系降到适当温度。再向四颈瓶中加入一定量的乙二醇胺, 加热进行酰胺化反应, 控制反应温度合成柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺, 处理后备用。

1.3 标准曲线绘制

准确称取柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺标样与内标物总质量约 0.2 g , 分别按质量比约为 $1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1$ 的比例准确称取柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯乙二醇酰胺标样和内标物质量(准至 $\pm 0.0002\text{ g}$)于玛瑙研钵中, 充分研磨, 注意研磨过程中不要让样品损失。充分混合均匀后, 绘制混合样品的红外光

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511437)资助

作者简介: 王文波, 1963年生, 齐齐哈尔大学化学与化工学院测试中心高级实验师 e-mail: wwb1963@163.com

谱吸收谱图。对每一个混合样品均进行 3 次测定。

2 结果与讨论

2.1 内标物的选择

内标物的选择原则主要有两点,一是内标物和被测样品不能发生化学反应,二是被测样和内标物的特征吸收峰不受其他吸收峰的干扰。根据以上原则,选择了硫氰酸钾作为内标物,内标物和被测样品混合物的红外谱图如图 1。

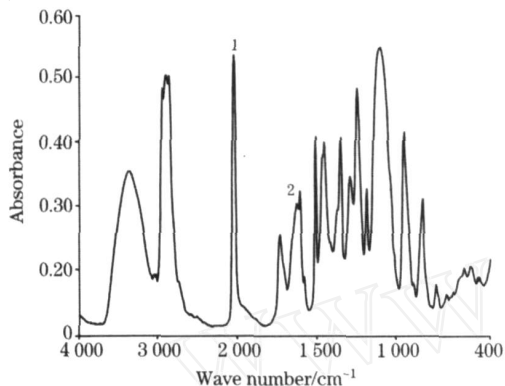


Fig 1 IR spectrum of citric acid mono polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber diethylene glycol dinitrate diglycollic amide

1: Characteristic peak of potassium rhodanate;

2: Characteristic peak of acidamide

2.2 标准曲线和回归方程的确定

采用基线法分别测定 $O=C-N$ 键峰高及内标物特征吸收峰高,算出样品与内标物峰高比,再算出柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺与内标物质量比,作吸光度比-质量比的内标工作曲线。得线性回归方程为: $A = 0.0076m + 0.3256$, 相关系数 $r^2 = 0.9997$ 。

2.3 方法重现性

准确称取一定量柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺样品和内标物(准至 ± 0.0002 g),将二者混匀后,对这一样品进行五次平行测定,然后分别计算出样品中柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的含量。求出平均值、标准偏差及变动系数,结果如表 1,说明方法的精密度比较好。

Table 1 Precisions of the method

样品	酰胺含量/ %	平均值/ %	标准偏差 S	RSD/ %
1	87.08			
2	87.26			
3	86.92	87.07	0.358	0.41
4	87.51			
5	86.56			

2.4 方法回收率

按本实验方法测定了柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺样品中柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的含量,并加标准的柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺进行了验证,结果回收率为 96.36% ~ 101.55% (见表 2),取得了较为满意的结果。

Table 2 Average recovery

样品	原有量(1×10^{-2} g)	标准加入量/ g	检出量/ g	回收率/ %
1	4.1640	0.0110	0.0523	96.36
2	3.2202	0.0194	0.0518	101.03
3	9.7201	0.0193	0.1168	101.55

3 结论

采用直接红外光谱法测定柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺含量是可行的;同时具有快速、方便、准确等特点。红外光谱法是新型防锈、润滑添加剂的研究与开发的有效分析方法。

参 考 文 献

- [1] HU Xian-guo(胡献国). Chemical Industry and Engineering Progress(现代化工), 1999, 19(6): 28.
- [2] GAO Jian, TAO De-hua, ZHANG Jian-hua(高健, 陶德华, 张建华). Chin. J. Chemical World(化学世界), 2001, 42(12): 559.
- [3] MEI Huan-mou, LIU Zhong, et al(梅焕谋, 刘忠, 等). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 1999, (2): 12.
- [4] ZHAO Hong(赵虹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 506.
- [5] ZHANG Xue-qin, LI Yang, HUANG Ling(张雪芹, 李扬, 黄铃). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 229.
- [6] TAN Yan-hua, OU YANG Jian-ming, MA Jie, et al(谭燕华, 欧阳健明, 马洁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 700.
- [7] DONG Bin, SUN Su-qin, ZHOU Hong-tao(董彬, 孙素琴, 周红涛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 232.
- [8] FAN Rui-lan, BIAN Zhan-xi, LI Bao-guo(范瑞兰, 边占喜, 李保国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(10): 866.
- [9] ZHANG Lu-da, QI Xiao-ming, YANG Jin-hua(张录达, 齐小明, 杨金华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 54.
- [10] YAO Jie, XIN Wu, FENG Yu-ying(姚杰, 信武, 冯玉英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 58.
- [11] CHEN Min-zhu, WU Yurong, et al(陈民助, 吴玉蓉, 等). Journal of Sichuan University(Natural Science Edition)(四川大学学报·自然科学版), 1997, 34(6): 872.
- [12] XING Feng-lan, XU Qun, WANG Wen-bo(邢凤兰, 徐群, 王文波). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 823.
- [13] WANG Wen-bo, SHEN Shu-chang, AN Hong(王文波, 申书昌, 安红). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 643.
- [14] ZHANG Dan-yang(张丹阳). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展), 2001, 2(8): 31.
- [15] YAO Zhi-gang, JIANG Shao-wang, WU Xue-jun(姚志钢, 蒋绍旺, 伍学军). Fine Petrochemicals(精细石油化工), 1993, (4): 21.
- [16] GE Hong, SUN Ling-xin, WANG Jun(葛虹, 孙玲新, 王军). Fine Petrochemicals(精细石油化工), 2005, (1): 24.
- [17] HU Jian-li, LI Gang(胡健丽, 李纲). Fine Chemicals(精细化工), 2005, 22(5): 28.
- [18] XU Qun, XING Feng-lan, LIAO Zu-tai(徐群, 邢凤兰, 廖祖态). Fine Chemicals(精细化工), 2002, 19(6): 13.
- [19] Ajrepta, Thiguchi. Journal of Pharmaceutical Sciences. 1969: 1110.
- [20] Sagara, Yasushinge, Kinura Toshiadi. JP6014750. 1994.

Determination of Citric Acid Mono Polyethyleneoxide Nonyl Phenyl Ether Amber Dieylene Glycol dinitrate Diglycollic Amide by IR

WANG Wen-bo¹, SHEN Shu-chang¹, ZHANG Li-yuan², AN Hong¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. College of Foodstuff, Heilongjiang August First Agriculture University, Daqing 163319, China

Abstract In the present paper, citric acid, acetic anhydride, polyethyleneoxide nonyl phenyl ether and diethanolamine were used as raw materials. The raw materials were purified, and the intermediate products were synthesized. Finally, the citric acid mono polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber dieylene glycol dinitrate diglycollic amide was made. The acidamide of the product synthesized was determined by IR. There is a characteristic peak of C=O in acidamide at 1 642.39 cm⁻¹. Using potassium rhodanate as a internal standard, and according to Lambert-Beer law, a method to determine the citric acid mono polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber dieylene glycol dinitrate diglycollic amide was developed. The linear regression equation is $A = 0.0076m + 0.3256$ with a correlation coefficient (r^2) of 0.9989. The experimental results of the precisions and recoveries are satisfied. The method is very necessary for confirming the reaction extent and controlling quality of citric acid mono polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber dieylene glycol dinitrate diglycollic amide. So, the synthesis process conditions were right according to the IR data.

Keywords FTIR; Citric acid polyethyleneoxide ether amber dieylene glycol dinitrate diglycollic amide; Content

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)