

月桂酸甲酯乙氧基化物中的聚乙二醇和月桂酸甲酯的同时测定

刘 燕

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 200540)

摘 要:使用 C_8 键合硅胶色谱柱、示差折光检测器的反相液相色谱法同时测定了月桂酸甲酯乙氧基化物中的聚乙二醇和月桂酸甲酯的含量,通过优化流动相配比实现了月桂酸甲酯乙氧基化物同聚乙二醇和月桂酸甲酯的完全分离,方法简便快速,适用于产品的质量控制和工艺研究。

关键词:反相液相色谱法; 月桂酸甲酯乙氧基化物; 聚乙二醇

中图分类号: O 657.7 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2007)10-600-03

Determination of Polyethylene Glycol and Lauric Acid Methyl Ester in Lauric Acid Methyl Ester Ethoxylate

LIU Yan

(SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 200540, China)

Abstract: A method was developed to determine the amount of polyethylene glycol and methyl laurate in lauric acid methyl ester ethoxylate by reverse-phase liquid chromatography with a C_8 -bonded column and a differential refractive index detector. The mobile phase composition was optimized to separate polyethylene glycol and lauric acid methyl ester from lauric acid methyl ester ethoxylate completely. The method is simple and fast. It is useful for product control.

Key words: reverse-phase liquid chromatography; lauric acid methyl ester ethoxylate; polyethylene glycol

脂肪酸甲酯乙氧基化物(MEE)是一种新型的聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂,与常用的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)相比,具有原料易得价格便宜、泡沫低易清洗、易生物降解等优点,尤其是环氧乙烷(EO)分布窄的 MEE 的性能更佳,极有可能代替 AEO 成为洗涤剂行业中广为使用的性能优良的表面活性剂^[1,2]。在合适的催化剂作用下,MEE 可由脂肪酸甲酯与环氧乙烷直接反应制得,由于反应过程中会有聚乙二醇生成,还有部分脂肪酸甲酯未参与反应,而聚乙二醇和未反应的脂肪酸甲酯均会对 MEE 产品的性质和外观产生较大的影响。本课题组自行研制了一种 MEE 催化剂,并以月桂酸甲酯为原料在该催化剂的作用下合成了月桂酸甲酯乙氧基化物。聚乙二醇和未反应的脂肪酸甲酯的含量是评

价 MEE 产品的重要质量指标,也是考察催化剂性能的重要指标。因此,建立一种测定月桂酸甲酯乙氧基化物中的聚乙二醇和月桂酸甲酯含量的方法对于科研和生产具有十分重要的指导意义。

对于 MEE 中未反应的脂肪酸甲酯含量的测定有一些报道^[3~5],但是这些方法由于样品前处理较复杂,需要特殊的实验设备而使其应用受到限制。本文以高效液相色谱法为手段,通过改变流动相的配比,使聚乙二醇和未反应的月桂酸甲酯与月桂酸甲酯乙氧基化物得到了完全的分离,可同时测定聚乙二醇和未反应的月桂酸甲酯的含量,方法简便快速,无需特殊的样品前处理。该方法鲜见文献报道。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

收稿日期:2006-12-28;修回日期:2007-08-22

作者简介:刘 燕(1975~),女,湖北武汉人,硕士,工程师,主要从事仪器分析工作。Tel:13816285776, E-mail:liuyan669@sina.com。

美国 Waters 公司高效液相色谱仪:HPLC 515 泵,2410 示差折光检测器,Millenium 32 色谱数据管理系统,色谱柱:Symmetry C₈ 5 μm ,3.9 $\times$ 150 mm;超声波清洗器(上海杰理科技有限公司)。

乙腈:色谱纯(上海试剂一厂);纯水:经日本 SIBATA PP 101 型纯水发生器制备并经 0.45 μm 滤膜过滤;聚乙二醇:平均相对分子质量为 400 左右,Clariant 公司;月桂酸甲酯:分析纯;月桂酸甲酯乙氧基化物:平均加成数为 8,由本课题组合成。

1.2 试液的配制

标准溶液的配制:分别称取 5.0000 g 聚乙二醇和 5.0000 g 月桂酸甲酯,用流动相溶液溶解后转入 100 mL 容量瓶中,用流动相溶液定容。

混合标准溶液的配制:分别量取上述聚乙二醇和月桂酸甲酯标准溶液各 20 mL 至 50 mL 容量瓶中,用流动相溶液定容,配成含聚乙二醇和月桂酸甲酯各 20 mg/mL 的混合标准溶液;分别量取该混合标准溶液 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 至 25 mL 容量瓶中,用流动相溶液定容,配成含聚乙二醇和月桂酸甲酯各 0.8 mg/mL、1.6 mg/mL、4.0 mg/mL、8.0 mg/mL 的混合标准溶液。

样品溶液的配制及处理:准确称取月桂酸甲酯乙氧基化物 5 g 左右(聚乙二醇和月桂酸甲酯含量

低时可适量多称),用流动相溶液稀释至 25 mL,用 0.45 μm 的针式过滤器过滤,再经超声波脱气后进入样分析。

1.3 色谱条件

流动相为乙腈-水体系,体积比为 85:15,配好的流动相经超声波脱气后使用,流速:1.0 mL/min;柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样量:5 μL ;检测器:示差折光检测器。

2 结果与讨论

2.1 检测器的选择

如果使用灵敏度高的紫外检测器检测没有紫外吸收的月桂酸甲酯乙氧基化物、聚乙二醇及月桂酸甲酯,则需要繁琐衍生化处理。由于样品中的聚乙二醇及月桂酸甲酯的含量不是很低,采用示差折光检测器就可检测,因此选择示差折光检测器。

2.2 流动相的选择

采用纯乙腈做流动相时各组分难以分离,在乙腈中加入一定比例的水后,分离效果有所改善。实验证明,采用乙腈/水 = 85/15 (v/v) 做流动相时,聚乙二醇、月桂酸甲酯与月桂酸甲酯乙氧基化物获得了满意的基线分离,且分析时间控制在 10 min 以内;当流动相中水的比例增大时会延长分析时间,因此,最终选择乙腈/水 = 85/15 (v/v) 做为流动相。用标样的保留时间对照定性,样品分析以谱图见图 1。

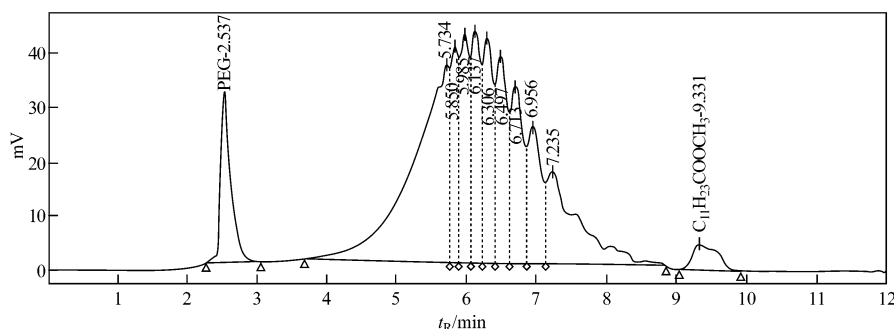


图 1 样品色谱图

2.3 线性关系

在前述色谱条件下,取工作曲线之标准溶液 5 μL (定量管体积) 进样分析。分别以聚乙二醇和月桂酸甲酯的峰面积为纵坐标,以对应浓度 (mg/mL) 为横坐标进行线性回归,得直线方程分别为 $y = 26511.37x + 39305.7$ 、 $y = 20254.63x + 242.16$ 相关系数分别为 0.999916、0.999378。

2.4 样品测定与精密度

取 3 批 (S_1 、 S_2 、 S_3) 由本课题组合成的样品,按前述样品溶液处理方法制成测试液,每批产品测定 5 次,结果列于表 1。

表 1 样品测定与测定结果的精密度 ($n = 5$)

组分名	样品名	平均值/ $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$	RSD/ %
聚乙二醇	S_1	1.81	1.95
	S_2	2.33	2.20
	S_3	0.87	2.93
月桂酸甲酯	S_1	2.40	1.31
	S_2	3.57	1.47
	S_3	0.95	2.88

2.5 回收率试验

在上述 S_1 的样品试液中分别加入与近于同一水平聚乙二醇和月桂酸甲酯标准品溶液后,在前述

色谱条件下进行样品加标回收率,结果见表 2。

表 2 样品加标回收率测定结果($n=3$)

组分名	原测定值 (g/100 g)	标准加入 (g/100 g)	实测值 (g/100 g)	回收率 (%)
聚乙二醇	1.81	1.92	3.67	96.8
月桂酸甲酯	2.40	1.92	4.29	98.4

3 结 语

本文用高效液相色谱法实现了月桂酸甲酯乙氧基化物同聚乙二醇和月桂酸甲酯的良好分离,样品不需要进行复杂的前处理,方法精密度与回收率令人满意。该方法简便快捷、经济适用,适用于产品的质量控制和工艺研究。

(上接第 599 页)

20 /min)和温度区间(室温 ~ 500)内,从 DTG 曲线上可以检出粉状聚苯乙烯磺酸钠的第一个峰对应于脱水反应;第二个峰对应于脱磺酸基和聚苯乙烯磺酸钠本体的热分解过程。但是用 TG 法不能分别检出粉状聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂的脱磺酸基和苯乙烯-二乙烯苯共聚物的热分解反应^[1]。

(2) 从上面的回归直线方程式及其参数可以见到:回归方程的线性良好;SD 值较小;在 95 %置信度下,得到粉状聚苯乙烯磺酸钠的热分解反应的分解活化能的置信区间 < $\pm 2.5\%$,这一精度远高于作者过去用相同仪器、相同方法处理代森锰锌得到的结果^[8]。因此,说明用一个表观热分解反应,并用相应的活化能和指前因子来表征粉状聚苯乙烯磺酸钠在 390 ~ 500 之间这样复杂的热分解反应是合理的。

(3) 从图 1 中 475 残重可知,在低于该温度时,仅进行聚苯乙烯磺酸钠热分解反应的第一阶段。

6 结论

在升温速度为 2.5 ~ 10 /min 的条件下,在 390 ~ 500 的温度区间内,用 TG 法只能检出粉状聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂的一个失重台阶。

对应于该失重台阶,可以用一个表观热分解反应,并用相应的活化能和指前因子来表征其在此温度区间所出现的复杂的热分解反应。该反应仅是聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂复杂的热分解反应的

参考文献:

- [1] 张岱山,王锡英,胡慧明,等.月桂酸甲酯乙氧基化物的合成工艺及所用催化剂的研究[J].精细石油化工,2002,(3):20-22.
- [2] 刘 方.聚乙二醇月桂酸甲酯的制备及其在化纤油剂中的应用[J].中南林学院学报,1999,19(1):79-80.
- [3] 马利静,周卯星,王宏斌,等.脂肪酸甲酯乙氧基化物中未反应的脂肪酸甲酯的测定[J].日用化学工业,2004,34(2):119-120,132.
- [4] 罗 毅,孙永强,田春花,等.脂肪酸甲酯乙氧基化物的物化性能研究[J].日用化学工业,2001,31(5):5-7.
- [5] 马利静,周卯星,冯 瑜,等.脂肪酸甲酯乙氧基化物的气相色谱分析[J].色谱,2004,22(1):84-86.

第一阶段。

测定了这一热分解反应的表现活化能: $E_a = 287 \pm 7$ kJ/mol,指前因子: $Z_a = (2.14 \pm 0.06) \times 10^{20}$ /min (95 %置信度)。

参考文献:

- [1] Bothe N, Döscher F, Klein J, et al. Thermal stability of sulphonated styrene - divinylbenzene resins [J]. Polymer, 1979,20:850-854.
- [2] The Japanese Pharmacopoeia. Sodium polystyrene sulfonate. Fourteenth Edition[S].
- [3] The United States. Sodium polystyrene sulfonate. USP 27 [S].
- [4] 江苏工业学院.一种浅色高纯聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂的制备方法[P].CN:101036896,2006-09-19.
- [5] 江苏工业学院.浅色高纯聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂的制备方法[P].CN:1830567,2006-09-13.
- [6] 江苏工业学院.聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂的纯化方法[P].CN:1824387,2006-08-30.
- [7] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001:65,109.
- [8] 戎红仁,宗封琦,储秋生,等.用热重法研究代森锰锌的非等温热分解动力学[J].化学世界,2005,46(12):729-731.