

# 薄层色谱-光谱联用鉴定金属清洗剂中 非离子表面活性剂组分<sup>①</sup>

王小燕<sup>②</sup> 何清

(温州大学化学与材料工程学院 浙江省温州市茶山高教园区温州大学南校区 325035)

**摘要** 采用薄层色谱法分离了金属清洗剂。以氯仿: 甲醇(8.5:1), 加适量三乙胺体系为展开剂, 碘蒸气显色, 所得斑点清晰、无拖尾, 结果表明金属清洗剂含 6 种组分。采用亚甲基蓝-氯仿法鉴定表面活性剂的离子类型, 该样品中两种组分为阳离子表面活性剂, 4 种组分为非离子表面活性剂。利用红外吸收光谱法、核磁共振波谱法确定了 4 种非离子表面活性剂的分子结构。

**关键词** 表面活性剂; 分离; 薄层色谱; 红外光谱; 核磁共振波谱

中图分类号: O657.7; O657.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2010)04-1277-05

## 1 引言

金属清洗剂被广泛用于金属制品的洗涤, 要求具有良好的去油脂、去污垢能力, 并要求对金属无腐蚀作用, 能起一定的光亮作用。为了达到某种特殊效果, 往往要使用数种不同类型的表面活性剂复配而成。伴随着金属工业的发展, 各种新型的金属清洗剂被不断地开发出来, 因而对其组分的鉴定显得尤为重要。

对于混配物质的分离分析, 一般采用蒸馏法、萃取法、离子交换树脂法、柱色谱法、薄层色谱法、高效液相色谱等<sup>[1-5]</sup>。分离性质接近的多种表面活性剂, 选择合适的分离条件是困难的工作。本研究在文献[6, 7]的基础上, 采用薄层色谱法分离该混合物, 探索了展开剂比例, 使金属清洗剂 6 种组分得以分离。采用染料指示剂法鉴定表面活性剂的离子类型, 并以红外光谱法和核磁共振光谱法确定了 4 种非离子表面活性剂组分的分子结构。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与主要试剂

AVATAR 360 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); AVANCE-300 核磁共振光谱仪(德国 Bruker 公司); 层析缸; 玻璃板。

硅胶 G(青岛海洋化工有限公司); 羧甲基纤维素钠(CMC); 碘; 十二烷基苯磺酸钠(SDS); 酸性亚甲基蓝溶液、中性亚甲基蓝溶液, 其配制方法见文献[8]; 所用试剂均为分析纯。

① 温州大学教改研究资助项目(2009JG014)

② 联系人, 电话: (0577) 86689179; E-mail: wangxy@wzu.edu.cn 或 wangxywz@126.com

作者简介: 王小燕(1963—), 女, 浙江省温州市人, 副教授, 主要从事波谱分析的教学和研究工作。

收稿日期: 2009-09-08; 接受日期: 2009-10-28

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 制板、活化及预展

洗净玻璃板,用丙酮擦拭待用。称取适量硅胶 G 于烧杯中,加入约 4 倍质量的 0.5% CMC 溶液,搅拌均匀,迅速倾倒在玻璃板上,铺平。轻轻振动薄板,使硅胶层均匀,表面平整。晾干后置于 105℃ 恒温烘箱中活化 1h,存于干燥器中备用。

使用前用丙酮:甲醇(1:1)预展,以防吸附剂中的杂质干扰。采用蒸发式展开法,即展开缸上盖留一空隙,使溶剂不断地挥发,让板上的杂质被展至前沿。取出板,晾干,用刮刀除去薄层板前沿杂质,再活化 30min 后置于干燥器中待用。

### 2.2.2 展层与显色

将样品配制成 1% 氯仿溶液。点样后,将薄层板置于已由展开剂预饱和的层析缸中,进行上行一维展层。晾干后,薄层板置于碘缸中显色,呈黄到黄棕色斑点。取出,用针定位,计算各斑点的  $R_f$  值。

### 2.2.3 组分纯品的制备

制备时需采用大玻璃板,铺厚板,用 0.25mL 注射器条状点样。展板按 2.2.2 进行,用小刀将所需样斑刮下,溶于丙酮中。减压抽滤,将滤液干燥,得各组分。

### 2.2.4 染料指示剂法鉴别离子类型

将 2.2.3 制取的各组分,溶于水。据文献[8]采用亚甲蓝-氯仿法鉴定表面活性剂的离子类型。

### 2.2.5 定性分析

用所得纯品做 IR 及  $^1\text{H}$ NMR 谱图,确定各组分结构。

## 3 结果与讨论

### 3.1 展开体系的选择

在展开体系中,占比例较大的溶剂起溶解物质和基本分离作用,选用极性较小的氯仿;而占比例较小的溶剂起调整和改善分离物质的  $R_f$  值,选用极性较大的甲醇。取相同点样量,氯仿:甲醇体积比分别为 6:1、7:1、8:1、9:1 为展开剂 30mL,再加 3 滴三乙胺,进行展开。显色后表明,展开剂中甲醇比例大,各斑点的  $R_f$  值太大,分离效果不好。降低溶剂体系极性,减少甲醇比例,斑点的  $R_f$  值适中。经反复实验,氯仿:甲醇为 8.5:1 溶剂体系 30mL,再加 3 滴三乙胺为展开剂,分离得 6 个清晰斑点,无拖尾现象,见图 1。故确定氯仿:甲醇为 8.5:1,另加少许三乙胺为所选展开体系。

加入三乙胺改性剂,分离效果明显。这是因为被分离的表面活性剂组分含有带孤对电子的杂原子,易与弱酸性的硅胶形成价键,各组分不易被分离。加入三乙胺可使色谱分离在中性或弱碱性条件下进行,这样减少了组分在硅胶板上的吸附,增大难分离物质的分离度。

### 3.2 各组分离子类型的确定

将 1% 原样进行离子类型的检验,表明样品中含阳离子、非离子表面活性剂,不含两性表面活性剂。

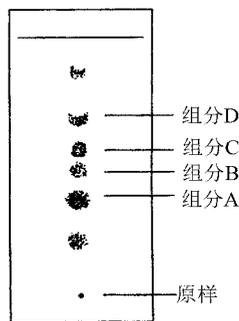


图 1 清洗剂的薄层色谱图

大排列,第1、6斑点的组分出现上层为蓝色乳状水层,下层为无色透明氯仿层,为阳离子表面活性剂;第2—5斑点的组分加入 SDS 后,出现上层为无色乳状水层,下层为蓝色透明氯仿层,确定为非离子表面活性剂。依次记为未知物 A、B、C 和 D。

### 3.3 未知物 A、B、C、D 的光谱分析

分别测定非离子表面活性剂未知物 A、B、C、D 的红外和核磁共振光谱,如图 2—6 所示。阳离子表面活性剂的鉴定另行讨论。

A 组分为白色蜡状固体。在图 2 未知物 A 的红外光谱中,3700—2500 $\text{cm}^{-1}$ 区域的宽散强峰为羧羟基的伸缩振动峰,1710 $\text{cm}^{-1}$ 为羧酸羰基的伸缩振动峰。2954、2918、2849 $\text{cm}^{-1}$ 和 721 $\text{cm}^{-1}$ 显示长链烷基的吸收峰;1466、1430、1410 $\text{cm}^{-1}$ 三个峰显示长链脂肪酸的  $\text{CH}_2$  的伸缩振动;938 $\text{cm}^{-1}$ 为二聚体羧酸特征峰。

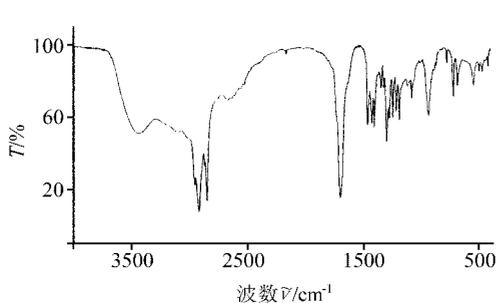


图 2 未知物 A 的红外光谱

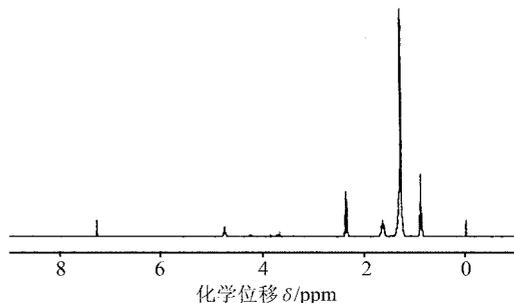


图 3 未知物 A 的核磁共振氢谱

表 1 未知物 A 的核磁共振氢谱中各峰的归属

$\delta$	积分面积	所属基团
0.88	1.36(约为 1.5)	$-\text{CH}_3$
1.26	7.73(约为 8)	$-(\text{CH}_2)_n-$
1.65	1.00	$-\text{CH}_2-$
2.34	0.96(约为 1)	$-\text{CH}_2\text{COO}-$
4.74, 7.26		溶剂峰( $\text{D}_2\text{O}$ , $\text{CDCl}_3$ )

在图 3 未知物 A 的核磁共振氢谱中,各峰的归属见表 1。据不同化学位移谱带的积分面积可计算出脂肪酸碳链的长度为 12。经红外和核磁共振波谱分析,可确定未知物 A 为十二酸(俗名月桂酸),结构式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ 。

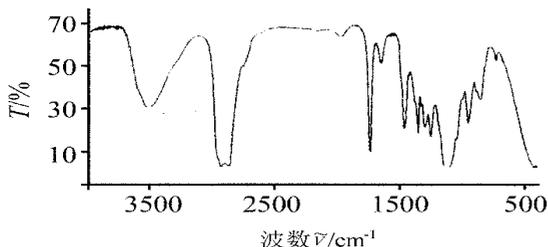


图 4 未知物 B 的红外光谱

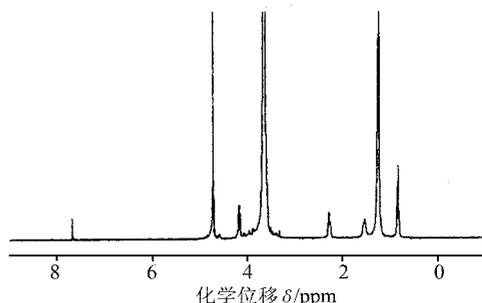


图 5 未知物 B 的核磁共振氢谱

未知物 B 为淡黄色液体。图 4 未知物 B 的红外光谱中,2923、2860、1459 和 722 $\text{cm}^{-1}$ 显示长链烷基的吸收;3501 $\text{cm}^{-1}$ 为  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰;1736 $\text{cm}^{-1}$ 为酯羰基的伸缩振动峰;1350 $\text{cm}^{-1}$ 的中等强度的尖峰为  $-\text{CH}_2-$  非平面摇摆振动;1112 $\text{cm}^{-1}$  的强峰为醚键  $\nu_{\text{as,c-o-c}}$ ,为聚氧乙烯醚典型的特

征峰;  $949\text{cm}^{-1}$  的弱峰为  $\nu_{\text{s.c-o-c}}$ , 中间的一  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ — 的平面摇摆振动出现在  $850\text{cm}^{-1}$ 。可判断未知物 B 为长链脂肪酸酯聚氧乙烯醚。

未知物 C、D 的红外光谱与未知物 B 图 4 类似, 同样出现聚氧乙烯醚的一系列特征峰。未知物 C 只是聚氧乙烯基(EO) 数不同, 亦为长链脂肪酸酯聚氧乙烯醚类。而 D 物在  $1644\text{cm}^{-1}$  处出现中强峰, 为酰胺羰基的伸缩振动特征峰, 故 D 为脂肪酰胺聚氧乙烯醚类。

对未知物 B、C 和 D 核磁共振氢谱(见图 5、6) 进行各峰的归属, 见表 2。

根据各化学位移谱带的积分面积可计算出未知物 B 的脂肪酸碳链长度为 12, EO 数为 12。经红外和核磁共振波谱分析, 未知物 B 为十二酸酯聚氧乙烯醚-12。结构式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H}$ ; 同法可确定未知物 C 为十二酸酯聚氧乙烯醚-42; 未知物 D 为十二烷基酰胺聚氧乙烯醚-15, 结构式为:

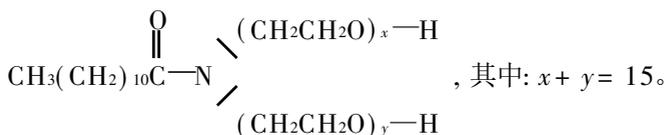


表 2 未知物 B、C 和 D 的核磁共振氢谱中各峰的归属

$\delta$	积分面积			所属基团
	B	C	D	
0.82—0.85	3	3	3	— $\text{CH}_3$
1.22—1.25	16	16	16	— $(\text{CH}_2)_n$ —
1.56—1.66	2	2	2	— $\text{CH}_2$ —
2.27—2.29	2	2	—	— $\text{CH}_2\text{COO}$ —
2.31—2.38	—	—	2	— $\text{CH}_2\text{CO—N}$ —
3.48—3.55	—	—	4	— $\text{CO—N—CH}_2$ —
3.60—3.75	46	166	56	— $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ —
4.10—4.18	2	2	—	— $\text{CH}_2\text{OCO}$ —
4.70	—	—	—	溶剂峰

作为水基金属清洗剂, 既要有极强的去污效果, 又要有很好的水溶性。将不同聚合度的脂肪酸酯聚氧乙烯醚、酰胺聚氧乙烯醚复配在一起, 能更好地清洗各种油污; 清洗剂中加入聚氧乙烯醚数较大的非离子表面活性剂, 如未知物 C, 可达到良好的水溶性能, 使制品清洗高效、光亮。

## 4 结论

对优质金属清洗剂进行薄层色谱分离, 染料指示剂法鉴定离子类型。样品含 2 种阳离子表面活性剂和 4 种非离子表面活性剂。红外光谱、核磁共振氢谱分析, 确定清洗剂的非离子表面活性剂组成为: 十二酸、十二酸酯聚氧乙烯醚-12、十二酸酯聚氧乙烯醚-42 和十二烷基酰胺聚氧乙烯醚-15。

采用薄层色谱-光谱联用方法鉴定各类型的表面活性剂, 方法具有普遍的实用性。避免了 HPLC 耗时、成本高、不能获取组分等缺点。

## 参考文献

[1] 毛培坤. 表面活性剂产品工业分析[M]. 毛培坤译. 北京: 化学工业出版社, 2003. 565. <http://www.c>

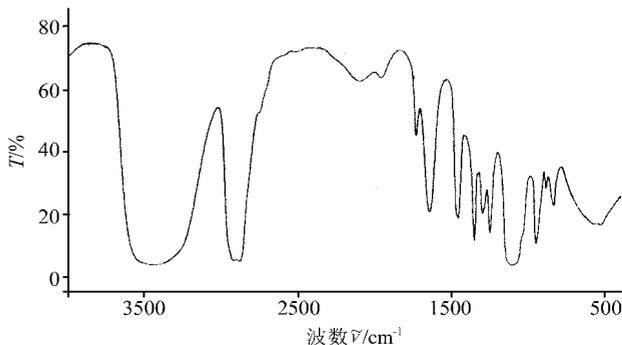


图 6 未知物 D 的红外光谱图

- [2] 北原文野,早野茂夫,原一郎.表面活性剂分析和试验法[M].毛培坤译.北京:轻工业出版社,1982.141.
- [3] 秦勇,纪俊玲,汪媛.烷基酚聚氧乙烯醚的分离与分析[J].日用化学品科学,2008,31(6):21—27.
- [4] 刘方方,曹亚琼,王超.化纤油剂的剖析方法[J].印染助剂,2008,25(5):40—44.
- [5] 董慧茹,毕鹏禹,王英.烷基磷酸酯盐分离技术的研究及波谱表征[J].分析化学,2005,33(5):643—646.
- [6] 彭勤纪,王璧人.波谱分析在精细化工中的应用[M].北京:中国石化出版社,2001.405.
- [7] 吴瑾光,许振华,李琼瑶等.近代傅立叶变换红外光谱技术及应用[M].北京:科学技术文献出版社,1994.
- [8] 董慧茹,柯以侃,王志华.复杂物质剖析技术[M].北京:化学工业出版社,2004.132.

## Identification of Nonionic Surfactants in Cleaning Agent for Metal by Thin Layer Chromatography Spectroscopy

WANG Xiao-Yan HE Qing

(College of Chemistry and Materials Engineering, South Campus, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, P. R. China)

**Abstract** In the separation of cleaning agent for metal by thin layer chromatography, the solution containing chloroform, methanol (mixed in the ratio of 8.5:1) and appropriate amount of triethylamine was used as developing solvent and iodine vapour as colour developing reagent, and the spots were separated clearly, sharply and without trailing. Six kinds of composition were showed in the sample. The ion types of surfactant actives by methylene blue-chloroform method was investigated, and there are two types of cationic surfactants and four types of nonionic ones were in the sample. With infrared and nuclear and magnetic resonance spectroscopy methods, the molecular structure of the four kinds of nonionic surfactant were identified.

**Key words** Surfactant Active; Separation; Thin Layer Chromatography; Infrared Spectroscopy; Nuclear and Magnetic Resonance Spectroscopy

1980多种核心  
期刊从12400  
多种中文期刊  
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编  
北京大学图书馆馆长朱强等主编  
北京大学出版社出版

各学科5500多  
位专家参加了  
审查工作,评议  
指标高达80种

### 《中文核心期刊要目总览》(2008)

#### 化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑),化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析实验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		