

红外光谱法定量测定单烷基苯

秦 日方

(无锡轻工大学中央研究所, 无锡 214036)

摘要 单烷基苯的红外光谱图中,依其烷基的不同,吸收峰也各不相同,但 1030 cm^{-1} 处的吸收却不受取代烷基长短的影响,据此可定量测定单烷基苯的含量。工作曲线的相关系数为 0.976

关键词 单烷基苯; 红外光谱; 定量; 吸收; 振动

中图分类号 O657.313

0 前 言

中国是一个石油大国,怎样充分利用资源,提高石油开采的数量和质量是人们日益关注的问题,一些化学采油法已被应用或正在研究,这些方法所使用的试剂中,大部分均含有重烷基苯磺酸盐成分,它是由重烷基苯磺化而得的。

重烷基苯是生产合成洗涤剂的副产品,含有单烷基苯、二烷基苯及二苯烷等,其中单烷基苯最易磺化^[1],而二烷基苯等其它物质较难磺化。因此,在合成重烷基苯磺酸的过程中,工艺条件的选择主要依据其中单烷基苯的含量;而要测出重烷基苯这一复杂体系中单烷基苯的含量是较为困难的。依据文献资料[2,3],利用红外光谱可对其进行定量测定。

1 材料与方 法

1.1 材 料

红外分光光度计 IR-440 日本岛津仪器公司制;

0.025 mm 固定式 Micro-Cell 日本岛津仪器公司制;

重烷基苯 南京烷基苯厂产品;

甲苯 (A. R.) 东湖塘化工厂产品;

液体石蜡 (C. P.) 江苏洪声化工厂产品

1.2 方 法

以液体石蜡为溶剂,将样品配制成溶液,装入 Micro-Cell 固定式液体槽,选择红外光谱仪的实验条件,扫描,得出红外

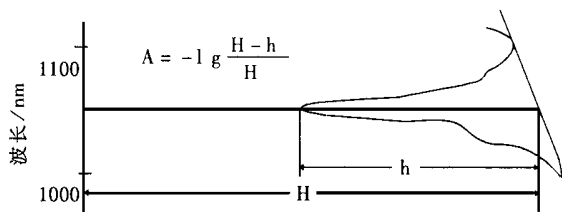


图 1 吸光度求法图

收稿日期: 1997-07-15

第一作者: 秦 日方, 1964年10月生,理学学士,工程师

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

光谱图,选定 1030 cm^{-1} 处峰,按图 1 中峰高求出吸光度并绘制标准工作曲线;相同条件下测定未知浓度的样品的吸光度,由工作曲线求出其含量。

2 结果与讨论

2.1 苯与烷基苯的红外吸收差异

由于苯分子的高度对称性,有一些振动模式不产生偶极矩的变化,因此不具有红外活性,观察不到红外光谱。另外,还有一些振动是简并的,实际上能观察到的苯的红外谱带只有 4 个,即 3090 cm^{-1} 附近苯-氢的伸缩振动吸收带; 1485 cm^{-1} 苯的碳环伸缩振动二度简并振动吸收带; 1037 cm^{-1} 苯-氢的面内弯曲振动吸收带; 670 cm^{-1} 苯-氢的同位相面外弯曲振动吸收带。当苯环上带有烷基时,将会破坏苯分子的对称性。因此,烷基苯的简正振动模式和苯分子的情况并不完全相同。烷基苯 $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 是芳环的 C-H 面内弯曲振动区,在这一光谱范围内,出现一组含有 5~ 6 个中到弱的吸收带;随苯环取代类型的不同,这组吸收带的图像也不同;但因这一频率范围正处在光谱的指纹区,易与分子内其他单键或骨架振动相混淆^[2],所以应根据具体样品具体分析。

2.2 单烷基苯的特征吸收

重烷基苯中烷基苯类型可以通过红外光谱中的特征吸收峰加以定性及定量。在利用红外光谱进行分析的过程中,可以看到烷基苯中烷基基团吸收一般表现在 $1100\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的区域内;同时认为其中 1030 cm^{-1} 和 765 cm^{-1} (也有认为^[4]是 760 cm^{-1}) 为单烷基苯中烷基基团的特征吸收峰^[5],但通过十二烷基苯与甲苯的图谱对比 (见图 2, 3),不难发现仅有 1030 cm^{-1} 处的吸收为两者所共有,同时该吸收峰不会受单烷基苯上烷基链长短的影响。而其他峰的比较出现不一致,则可能是由于烷基链长度不同所致。通过 GC/MS (气相色谱-质谱联用仪) 的分析,重烷基苯中主要含有长碳链的烷基苯^[6]。由此可见,对于单烷基苯的定量主要依赖于其在 1030 cm^{-1} 处的吸收峰强度。

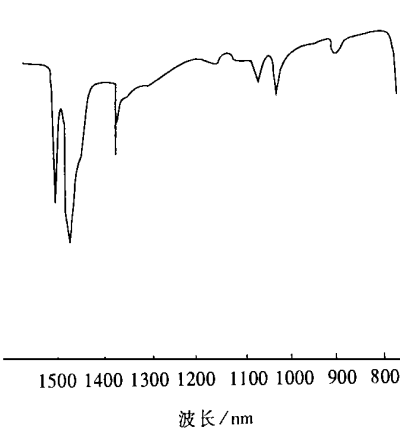


图 2 十二烷基苯红外光谱

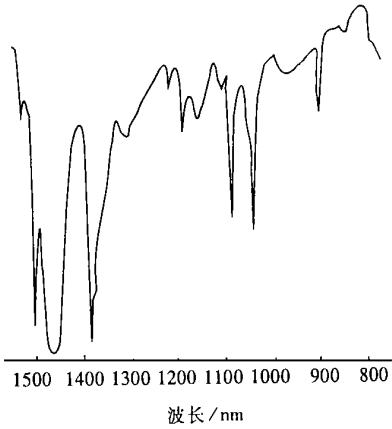


图 3 甲苯红外光谱

2.3 工作曲线的绘制

以液体石蜡为溶剂 (图 4 为石蜡的红外光谱图,在 1030 cm^{-1} 处无吸收),以甲苯为标准样品,配制成不同质量浓度的溶液,按 1.2 方法测定,先扫描得到红外光谱图,再由图 1 求出

吸光度, 所得数据见表 1.

对上述数据进行回归计算, 得回归方程:

$$Y = 1.9873X - 0.0222$$

其中: X 为甲苯含量, Y 为吸光度, 相关系数为 0.976.

根据回归方程绘制出标准工作曲线, 见图 5.

表 1 甲苯含量与相应的吸光度值

样品号	甲苯质量浓度 /g · ml ⁻¹	吸光度
1	0.0960	0.226
2	0.1568	0.250
3	0.1984	0.312
4	0.2635	0.448
5	0.2996	0.647
6	0.3943	0.814
7	0.4815	0.898

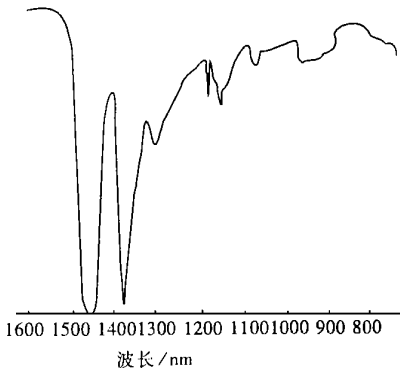


图 4 石蜡红外光谱

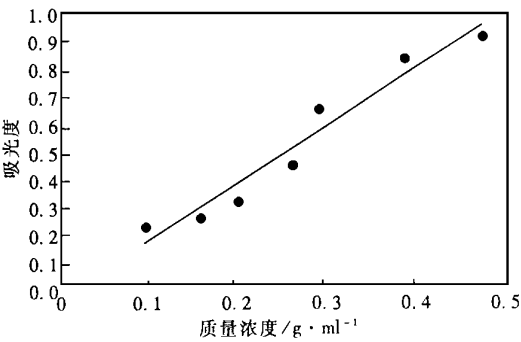


图 5 单烷基苯红外定量工作曲线图

从相关系数和工作曲线看, 方法的精密度不十分理想, 其主要原因是: 所分析的是一个混合体系, 被测因子(甲基)所处的环境较复杂, 溶剂石蜡中的杂质可能对苯环上的甲基产生影响; 涂片时样品量的微小差别(膜的厚薄很难一致); 仪器的工作环境和性能等.

2.4 样品测定

样品同样按 1.2 方法进行测定, 得到重烷基苯的红外光谱图(图 6, 7). 找出其在 1030 cm⁻¹ 处的吸光度, 便可从工作曲线求出其中单烷基苯的含量. 两种样品的测定结果如下: 1 号样品的单烷基苯含量为 27.8%, 2 号样品的单烷基苯含量为 13.2%.

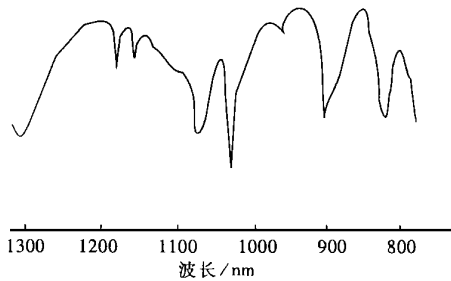


图 6 1号重烷基苯红外光谱图

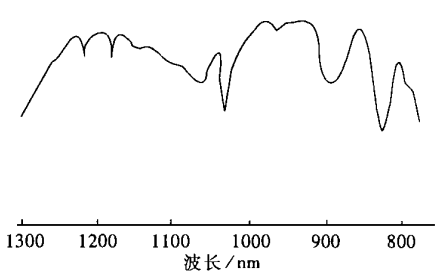


图 7 2号重烷基苯红外光谱图

2.5 回收率实验

用标准加入法进行回收率实验, 从而检验方法的精密度与准确性. 按 1.2 方法进行实验, 测定结果见表 2.

表 2 回收率实验结果

试样含量 /g	加入标准甲苯 /g	实测值 /g		回收率 (%)		标准偏差 (12次)
0.132	0.10	0.228	0.228	95.8	95.9	0.035
		0.237	0.234	104.6	102.0	
0.132	0.20	0.341	0.329	104.5	98.5	
		0.323	0.325	95.5	96.5	
0.132	0.30	0.416	0.423	94.8	97.0	
		0.421	0.419	96.3	95.6	

从结果看,方法的精密度和准确性不是很好,因为所研究的是混合体系,其中不仅含有单烷基苯,而且还含有二烷基苯及多烷基苯,其中单烷基苯的烷基也不尽一致,所以目前该方法不具有很高的精密度,但它作为一种测定技术还是可行的,作者将在今后的工作中进一步研究、完善。

参 考 文 献

1 郑富源. 合成洗涤剂生产技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 136~ 222
2 荆煦瑛. 红外光谱实用指南. 天津: 天津科学技术出版社, 1992. 1~ 107
3 王宗明. 实用红外光谱学. 北京: 石油化学工业出版社, 1978. 1~ 34
4 吴续源. 重烷基苯的红外光谱定量分析. 石油学报, 1988, 4(1): 108~ 113
5 Bilsen Beseril. Determination of the Composition of Post Dodecyl Benzene by IR Spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40: 1871~ 1879
6 Maarse H(荷). 芳香物质研究手册. 徐汝巽译. 北京: 中国轻工业出版社, 1989. 215~ 222

Infra-Red Spectrometric Determination of
Content of Mono-alkylbenzene

Qin Fang

(Centre research and design institute, WuXi University of Light Industry, WuXi 214036)

Abstract The content of Mono-alkylbenzene was determined by means of its characteristic peak of 1030 cm^{-1} , which is independent of the length of the side chain of alkyl in alkylbenzene, in infra-red spectra. The correlation coefficient of calibration curve was found to be 0.976.

Key words infra-red spectrometry; mono-alkylbenzene; quantitative analysis; absorption; vibration

(责任编辑: 秦和平)