

抗氧化性样品的剖析

陶冠军 貂东 祝耀初

(无锡轻工大学中央研究所,无锡 214036)

摘要 从一份抗氧化性样品中分离出三个组分(I、II和III) 组分I 经元素分析和 IR 光谱鉴定证明是双苯胺棉酚,这个鉴定结果和先前的¹HNMR 鉴定结果是一致的。组分II 通过元素分析、质谱和 IR 光谱鉴定证明是三聚氰胺。组分III, IR 光谱鉴定证明是次磷酸二氢钠。分离过程的平均回收率为(97.2±3.2)%。

关键词 抗氧化剂;分离;鉴定

中图分类号 O652.4;O657.313

0 前 言

获得一份具有良好抗氧化性能的未知样(以下简称 A)。唯一的重要信息是它所用材料可能有棉酚。

A 为黄棕色粉末,放大镜下观察其中还夹杂白色的晶体,估计 A 不是单一成分。

经多次实验,找到了一个分离样品 A 各组分的方法。从 A 中分离出三个组分I、II 和III。对各组分先作必要的初步鉴定,获得了一些于结构鉴定很有参考价值的信息。对组分I,曾做过¹HNMR,以确定其是否是棉酚。经与棉酚标样¹HNMR 对照,发现I 并不是期望的棉酚,而是一种棉酚经改性后结构更复杂的化合物——双苯胺棉酚^[1]。用元素分析及 IR 吸收光谱等手段,从另一途径对组分I 结构实施鉴定,其结果正好作了¹HNMR 鉴定结果的佐证。此外对I 还做了质谱分析,但未见到分子离子峰,所以质谱定分子量未能实现。对组分II 和III,因它们的¹HNMR 可供结构解析的信息很少,我们用组分II 的 IR 吸收光谱与文献上化合物的标准 IR 吸收光谱对照以及做组分II 的元素分析和质谱定分子量完成鉴定。组分III,因它是一种典型的无机盐,我们只测定了它的 IR 吸收光谱,通过与标准 IR 图谱对照完成了对它的鉴定。在实现了组分的分离和鉴定的基础上,最后测定了分离过程的平均回收率。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PE2400 元素分析仪(美国 PE 公司), IR440 红外光谱仪(日本岛津公司), TSO-70 色质联用仪(美国), 800 型离心沉淀机(上海手术器械厂), TG328A 光电分析天平(上海天平仪器厂), WL 显微熔点测定仪(厦门教学仪器厂)。实验中使用的试剂氯仿,甲醇,乙醚均为分析

收稿日期: 1997-04-08

第一作者: 陶冠军,男,1963 年 6 月生,工学学士,工程师。课题负责人: 祝耀初

纯,实验用水为去离子水(包括水浴用水)

1.2 组分的分离

分离过程中采用了一些简单的器皿,为避免分出组分的损失,所以对分离过程中凡粘有分出组分的各种器皿,一律要求和分出组分烘干后一起称重,然后洗净所用的各种器皿,烘干后第2次称重,两次重量差即是分出组分的实际重量.经多次试验实践,对样品A的提取分离程序如下:

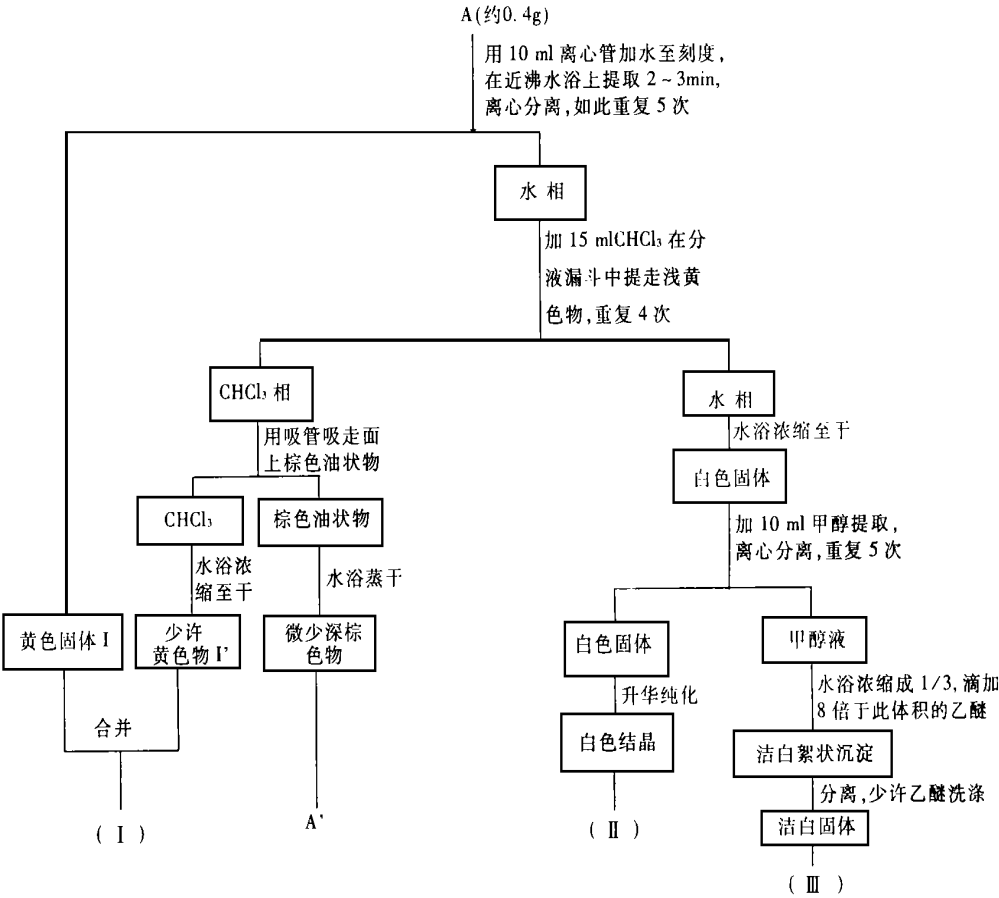


图 1 样品 A 的提取分离程序框图

A'即是残留的 A,数量一般不超过 5 mg,它是提取过程中带入水相后又被萃取入氯仿相的,根据上述所得的组分I、II和III的重量比,把此微少深棕色残留物 A'的量按比例分摊到I、II和III上去,最后获得的即是 A中组分I、II和III的实际重量.

1.3 物料平衡回收率

回收率的实验结果见表 1.

表 1 回收率的数据统计

实验序号	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{X}$ (回收) (%) *	96.1	94.7	100.3	98.7	94.5	99.2	96.5
平均回收率 (%) ($\bar{X} \pm t \frac{S}{n}$) * [2]	97.2 ± 3.2						

* “回收”是指分离出的组分I、II和III的重量之和与称重加入离心管的 A 的重量比.

** 取 99% 置信度.

2 组分的鉴定和讨论

2.1 初步鉴定

组分I ,黄色固体 ,在大多数溶剂中溶解性差;熔点> 250℃ (未校正);灼烧时能烧尽;消化液氮检验放出氨;能使0. 01% KMnO₄溶液迅速褪色; 2, 4-二硝基苯钾试验有红色沉淀。由此推测,组分I 可能是一种含二元酚羟基的类似 Schiff碱型的有机亚胺类化合物^[3]。

组分II ,白色结晶,难溶于水;熔点> 250℃ (未校正);不易燃烧,灼烧时冒难闻的白烟,且呈碱性,白烟遇冷结白霜,示能升华,可能是一种胺类物质。

组分III,洁白粉末,易溶于水;灼烧时能见黄色火苗,且样品燃烧时可听到爆裂声。有酸性气体放出,灼烧留下残渣,示无机盐;原子吸收光谱分析示有大量钠离子,离子色谱检验出磷酸根,示III可能与某磷酸钠盐有关。

2.2 IR吸收光谱鉴定

2.2.1 IR吸收光谱图比较 组分I (包括I ')、II 和III的 IR鉴定图谱分别如图 1图 2和图 3所示。

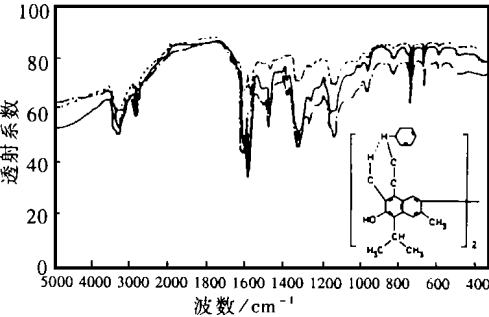


图 2 组分I 鉴定图谱

— 组分I 的 IR光谱; - - - I ' 的 IR光谱;
····· 标样双苯胺棉酚的 IR光谱。

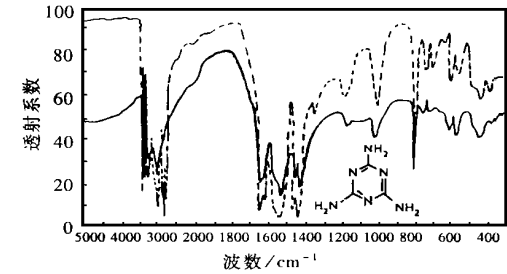


图 3 组分II 鉴定图谱

——组分II 的 IR光谱 (KBr压片测);
- - - 三聚氰胺的标准 IR光谱 (石蜡油研糊法测)。

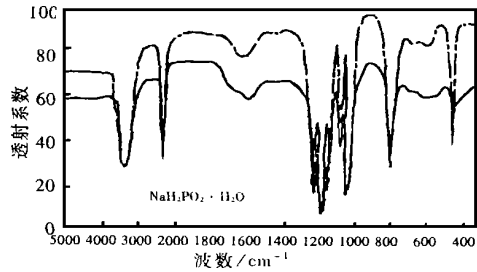


图 4 组分III鉴定图谱

—— 组分III的 IR光谱;
- - - 次磷酸二氢钠的标准 IR光谱。

2.2.2 IR吸收光谱的吸收数据 见表 2

表 2 组分I (包括I ')、II 和III与对照物的 IR吸收

名 称	IR吸收数据 (KBr,ν /cm ⁻¹)
组分I (包括I ')和标样双苯胺棉酚	3340; 2945; 2925; 2855; 1620; 1600; 1590; 1490; 1348; 1150; 755; 685
组分II 和三聚氰胺 (标准 IR图谱)*	3470; 3133; 1654; 1553; 1031; 814; 617; 570; 489; 462
组分III和次磷酸二氢钠 (标准 IR图谱)	3350; 2317; 1690; 1233; 1195; 1160; 1095; 1055; 817; 474

* 三聚氰胺的标准 IR图谱用研糊法测得

从图 1~ 图 3和表 2所列数据可见,组分和对照物 (标准)的光谱图形及吸收数据彼此相吻合,证明组分与相应的对照标准所示是同一化合物,即组分I 是双苯胺棉酚 (分子

式 为 $C_{42}H_{40}N_2O_6$),组分II 为三聚氰胺 (分子式为 $C_3H_6N_6$),组分III为次磷二氢钠 (分子式为 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$).

2.3 组分的元素分析和质谱测定

元素分析数据见表 3.
组分I、II 分子中元素定量测定数据
和对应化合物分子中元素含量的理论
值彼此相一致. 组分I ,质谱测定因看不
到分子离子峰 ,所以测定分子量未能实
现. 组分II 低分辨质谱测得其分子量为 126,和三聚氰胺的分子量理论值 126. 12相符 (测定误
差仅 0. 1%).

表 3 组分I、II 的元素分析结果			%
元 素	组 分		
	I	II	
C	74. 95(75. 43)	28. 03(28. 57)	
H	6. 22(6. 03)	4. 58(4. 80)	
N	4. 35(4. 19)	66. 67(66. 65)	

注: 组分I 括号内数值是双苯胺棉酚分子所含元素量的理论值;
组分II 括号内数值是三聚氰胺分子所含元素量的理论值

3 结 论

抗氧化性未知样 A经合适的程序分离出 3个组分 ,它们分别是双苯胺棉酚 ,三聚氰胺和
次磷酸二氢钠.

参 考 文 献

1 丁绍东. 棉酚制品中一组分的 ¹HNMR 鉴定. 无锡轻工大学学报, 1997; 16(1), 56
2 郑用熙. 分析化学中的数理统计方法. 北京: 科学出版社, 1986
3 [英]威廉·凯勒. 有机定性分析. 黄宪译. 杭州: 浙江科技出版社, 1985

Separation and Identification of Components of an
Antioxygenic Sample

Tao Guanjun Ding Shaodong Zhu Yaochu

(Center Research Institute, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract Three components were separated by a suitable method from an antioxygenic sample. The identifications of IR Spectra etc. prove that the above-mentioned components are dianiline gossypol, melamine and sodium hypophosphite, respectively. The average recovery of the unknown sample are (97. 2± 3. 2)% .
Key-words antioxygen; separation; identification

(责任编辑: 陈 娇)