

文章编号:1009-038X(2001)05-0540-03

磷酸酯表面活性剂中微量 无机磷的实时测定

吉红念¹, 徐法权², 季安国³, 刘俊康¹, 陈烨璞¹, 殷福珊¹

(1. 江南大学 化学材料与工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 无锡新威机械集团有限公司, 江苏 无锡 214062; 3. 山东省间县技术监督局, 山东 间县 276500)

摘要: 利用磷钼酸蓝离心分光光度法, 对磷酸酯表面活性剂中的微量无机磷进行直接测定, 该方法在大量有机磷酸酯存在时对无机磷的测定无干扰, 样品无需预处理, 回收率为 95%~103%。可监测反应釜中的磷化剂含量, 适用于对生产过程的实时监控。

关键词: 磷酸酯表面活性剂; 无机磷; 离心分光光度法;

中图分类号: O 657.98

文献标识码: A

Real Time Determination of Inorganic Phosphates in Organophosphates Surfactants

JI Hong-nian¹, XU Fa-quan², JI An-guo³, LIU Jun-kang¹, CHEN Ye-pu¹, YIN Fu-shan¹

(1. School of Chemical Material and Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Wuxi Xinwei Mechanical Corporation Ltd., Wuxi 214062, China; 3. Technical Supervision Bureau of Shandong Province, LU 276500, China)

Abstract: A method for direct determination of microamount of inorganic phosphates in organophosphate esters was studied in this paper. By centrifugation and spectrophotometric detection of the amount of phosphorylating agents, a on-line control on the production of phosphates surfactants was proposed. The method was rapid and convenient without any sample pretreatment. The recovery rate was between 95%~103%.

Key words: organophosphates; inorganic phosphates; centrifugation spectrophotometry

磷酸酯类表面活性剂具有良好的水溶性、平滑性、乳化性、防锈性及分散性能, 广泛用于纺织、机械、石化及日用化学品等工业领域。

目前, 市场上多采用磷化剂与含羟基的长碳链脂肪物酯化工艺合成有机磷^[1,2]。其中磷酸酯的含量直接影响到制品的表面活性及应用性能^[3]。从使用属性看, 其组成中磷酸含量要尽可能低^[4]。测定

磷含量的方法有重量法、容量法、AAS法等。作者采用磷钼酸蓝离心分光光度法, 可实现有机磷酸酯中无机磷的直接测定, 通过测定无机磷的含量, 可监测反应釜中的磷化剂含量, 从而实现对生产过程的实时监控。

收稿日期: 2001-04-06; **修订日期:** 2001-09-05。

基金项目: 马来西亚国家棕榈油研究院国际合作项目资助课题。

作者简介: 吉红念(1969-), 女, 江苏东台人, 理学硕士, 讲师。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

KH₂PO₄ 储备液(含磷 0.10 mg/mL)自行配 制;磷标准溶液(含磷 10 μg/mL)由储备液稀释而 得;C18 磷酸酯 自行合成;H₂SO₄ 溶液、 (NH₄)₂MoO₄ 溶液、抗坏血酸溶液等试剂均为分析 纯.

1.2 实验方法

于 50 mL 容量瓶中依次加入 4 mL 26% H₂SO₄ 溶液,3 mL (NH₄)₂MoO₄ 溶液,一定体积磷标准溶 液,1 mL 5% 的抗坏血酸溶液,60 ℃ 水浴加热 10 min,冷却后定容,用 722 分光光度计于 720 nm 处 测定吸光度值^[5].

2 结果与讨论

2.1 测定条件

2.1.1 酸度影响 分别加入硫酸溶液 2、4、6、8、 10 mL,加水定容至 10 mL,室温下保持 5 min 时, 可观察到酸度较小的体系已显蓝色,而酸度较高的 体系颜色变浅.说明酸度较高时,磷的显色受到抑 制,显色反应不完全,使结果偏低.

2.1.2 其它条件的选择 抗坏血酸溶液用量在 0.5 ~2.5 mL,(NH₄)₂MoO₄ 用量 1.5~4.0 mL 对吸光 度无影响.根据试验结果选定 (NH₄)₂MoO₄ 溶液 3 mL、抗坏血酸溶液 1 mL,加热时间 10 min 为测 定条件.

2.2 回收率与干扰离子

在 50 mL 容量瓶中,对自合成的十六醇磷酸单 酯进行回收试验.称取含无机磷的磷酸酯样品 1.0000 g 于 100 mL 烧杯中,加水 50 mL 加热,待样 品乳化后转入 100 mL 容量瓶定容.分别吸取 1 mL 转入 100 mL 容量瓶定容,再取 5 mL 转入另一 50 mL 容量瓶,加入不同含量的无机磷标准溶液发生 显色反应.溶液转入 50 mL 离心管,在 3 200 r/min 速度下离心 5 min,此时有机磷生成深兰色沉淀,取 上清液到比色皿中用于无机磷的测定.实验结果均 为 5 次实验的平均值.表 1 为回收率实验结果.

结果表明,本方法回收率在 95%~103% 之间, 说明大量的有机磷对微量无机磷的测定不产生干 扰.标准加入法工作曲线的回归方程为 $A = 0.3339c + 0.0565$, 相关系数 $R = 0.9983$.实际生产 中使用三氯氧磷磷化剂时,体系中会产生大量氯离

子.为此,试验了 Cl⁻¹ 对测定的影响,结果见表 2.

表 1 回收率试验

Tab.1 Tests of recovery					
加入 量/μg	测得 量/μg	回收 率/%	加入 量/μg	测得 量/μg	回收 率/%
0	42.5	/	30	74.7	103
10	52.6	100	35	76.3	98
20	59.4	95	40	85.0	103

表 2 2% 的 NaCl 溶液添加量对测定的影响

Tab.2 The effect of amount of NaCl on absorbance			
V(NaCl)/mL	吸光度 A	V(NaCl)/mL	吸光度 A
0	0.351	1.0	0.348
0.5	0.349	2.0	0.350

注:50 mL 试液中磷含量为 0.4 μg/mL

结果说明,大量 Cl⁻¹ 不干扰测定,可在反应过 程中随时取样,直接分析.

2.3 样品测定

在单磷酸酯的合成过程中,分别取不同时间反 应釜中的混合样品 1.0000 g 用于测定,样品处理同 加入回收试验.样品分析结果见图 1.

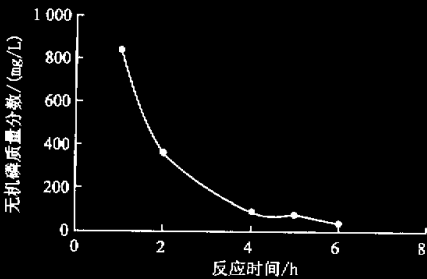


图 1 反应过程中无机磷含量的实时测定结果

Fig.1 Results of inorganic phosphates during the reaction

随着反应的进行,无机磷含量不断降低.反应 1 h 后,磷化剂三氯氧磷的转化率 达 61%,4 h 后转化率 已达 95.7%,确定在生产中反应时间为 4 h.

另外,比较了本方法与电位滴定法^[6]的测定 结果,从表 3 可知,二者吻合很好.

表 3 不同方法对反应过程中无机磷含量的测定结果比较

Tab.3 Comparison of results of inorganic phosphates deter- mined by two different methods					
			mg/g		
反应时 间/h	分光 光度法	滴定法	反应时 间/h	分光 光度法	滴定法
1	840	8320	5	80	83
2	365	360	6	36	35
4	87	92			

3 结 论

采用磷钼酸蓝高速离心分光光度法,样品无需

预处理即可实现大量的有机磷酸酯中微量无机磷的直接测定。有机磷对测定无干扰,方法重现性好,简便快速,可实现三氯氧磷法单磷酸酯生产过程的监控分析。

参考文献:

- [1] 胡卫东,严春艳.磷酸酯表面活性剂的合成[J].表面活性剂工业,1997,15(4):28~31.
- [2] 王清成,张欢.多聚磷酸法烷基磷酸酯的合成研究[J].精细化工,1998,15:46~50.
- [3] 魏少华,李国威,唐亚文,张俊松.混合磷酸酯的表面活性[J].南京师大学报(自然科学版),1999,22(1):52~55.
- [4] ANTHONG J. Chemical property and application of organophosphates[J]. 日用化学译丛,1987,(2):19~22.
- [5] 武汉大学主编.分析化学实验[M].北京:高等教育出版社,1988.
- [6] 赵丽萍,赵丽杰.电位滴定法测定十二烷基磷酸酯[J].广西化工,2000,29(2),46~49.

(责任编辑:朱明)

(上接第539页)

见表1.发酵前期(0~16 h), K_{La} 均为 220 h^{-1} .

表1 不同 K_{La} 值对发酵产酸的影响

Tab.1 Effect of different K_{La} on fermentation

K_{La} 值/ h^{-1}	初糖 质量 浓度/ (g/L)	发酵 时间/ h	菌浓/ (g/L)	残糖 质量 浓度/ (g/L)	L-异亮 氨酸质 量浓度/ (g/L)
220	137.4	82	16.9	9	17.1
358	137.7	72	17.7	7	23.5
548	138.1	73	17.2	8	22.7

2.2 L-异亮氨酸分批发酵进程曲线

从图4可看出,0~12 h为菌体生长延滞期,此时菌体耗糖速率较慢,主要用于长菌,基本不产酸;13~32 h为菌体对数生长期,此时单位细胞的生长速率达到并保持最大值,耗糖速率明显加快,并开始产L-异亮氨酸;33~40 h为菌体减速生长,41~

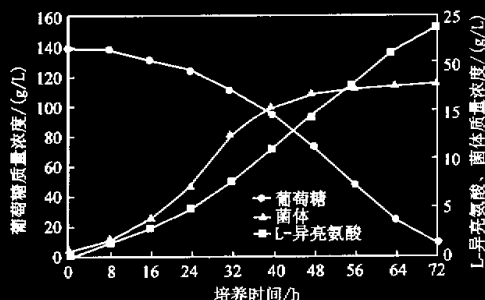


图4 L-异亮氨酸发酵进程曲线

Fig.4 Time curve of L-isoleucine fermentation

64 h进入菌体稳态生长,此间耗糖速率较快,L-异亮氨酸大量合成;65~72 h为菌体衰减生长,此间耗糖速率减慢,直至分批发酵结束。由此可认为L-异亮氨酸发酵属于部分偶联型发酵。

参考文献:

- [1] 张伟国. L-异亮氨酸产生菌选育的研究[J]. 氨基酸和生物资源, 1996, 18(3): 1~5.
- [2] 无锡轻工业学院编. 工业发酵分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1980.
- [3] 潘家秀. 蛋白质化学研究技术[M]. 北京: 科学出版社, 1962.
- [4] 俞俊棠, 唐孝宣主编. 生物工艺学[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1992.

(责任编辑:朱明)