

GC/MS 与红外光谱法快速分析纺丝油剂中酯类助剂成分

陈晓红, 任三香, 陆慧宁

(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘要:运用气相色谱-质谱联用技术和红外光谱法建立一种直接分析混合物体系纺丝油剂中酯类成分的方法。采用氢氧化钾-甲醇溶液酯交换法直接衍生纺丝油剂中的酯类化合物, 通过气相色谱-质谱联用技术对其中的有机酸甲酯和交换出来的游离脂肪醇等进行快速定性分析, 结合样品的红外光谱信息, 快速鉴定混合物体系中酯类助剂成分。该方法操作简单、快捷, 结合红外光谱结构特征性强的优势, 适合混合物中特定目标物的结构分析。

关键词:气相色谱-质谱联用; 红外光谱; 酯交换衍生法; 纺丝油剂

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2007)03-158-03

Fast Determination of Ester Constituents from Finishing Agent by GC/MS and FTIR

CHEN Xiao-hong, REN San-xiang, LU Hui-ning

(Instrumentation Analysis and Research Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A fast analysis method for qualitative analysis of ester components in finishing agent was established by GC/MS and FTIR without separating the mixture. The ester components from finishing agent were derived using KOH-CH₃OH esterifying agent. The constituents and contents of the combined methyl ester of the organic acid and the fatty alcohol were analyzed by GC/MS. This results and the infrared spectroscopy information of ester components in finishing agent sample were used to determine the number and possible identity of the ester components on finish mixture. The method is rapid, simple and adapts to determine the given components in the mixture.

Key words: GC/MS; FTIR; esterifying; finishing agent

合成纤维纺丝油剂是纺织工业中的重要助剂, 其作用是在拉丝和纺织过程中, 喷涂在纤维表面上形成一层油膜, 以增加纤维的集束性、抗静电性、平滑性和抱合性, 减少加工过程出现纤维磨损和毛丝、断丝。纺丝油多选用有机酸脂肪醇/多元醇酯作为活性的主成分, 起润滑作用, 决

定了油剂的摩擦性能、高温润滑性和集束性能。选用的酯类化合物结构的差异决定了纺丝油的性能^[1]。

本工作尝试建立一种简单快速的分析方法, 对酯类成分的化学结构进行分析确定。采用酯交换衍生化-气相色谱-质谱法同时确定酯类成

分中脂肪酸和脂肪醇结构,同时借助红外光谱技术分析混合物体系中基团的特征指纹吸收,以确定混合物体系中酯类成分结构。采用柱层析分离法分离酯类组分并确定其结构来校验该方法的可靠性和准确性。

1 试验部分

1.1 主要仪器

Voyager 气相色谱-质谱联用仪:美国 Finnigan 公司产品;EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪:德国 Bruker 公司产品。

1.2 试剂和样品

无水甲醇、甲苯、无水乙醚、氢氧化钾均为分析纯;涤纶纺丝油样品从日本进口。

1.3 样品预处理

1.3.1 脱水 称取 10 g 样品放入 100 mL 圆底烧瓶中,加入 30 mL 甲苯,接上分水器和回流冷凝管,加热回流 3 h 至分水器中水层体积不再增加,上层甲苯层清澈。记录水层体积,保留样品甲苯溶液待处理^[2]。

1.3.2 酯交换反应 样品的衍生化采用氢氧化钾-甲醇法处理。对样品甲苯溶液参照文献^[3]的实验条件进行酯交换化反应。

1.4 气相色谱-质谱联用分析实验条件

1.4.1 色谱条件 SE-54 石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);分流比 15:1;升温程序:柱初温 80 ℃保持 2 min,以 12 ℃·min⁻¹升至 210 ℃,保持 8 min;进样口温度 250 ℃;载气(He)流速 1.0 mL·min⁻¹。

1.4.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;源温 230 ℃,接口温度 230 ℃;电子能量 70 eV;光电倍增器电压 330 V;质量扫描范围 m/z 20~500。标准谱库为美国 Libtx 和 Nist 谱库。相对含量的确定采用峰面积归一化法。

1.5 红外光谱分析实验条件

1.5.1 样品的柱色谱分离条件 玻璃色谱柱(1.5×40 cm)100~120 目硅胶填充,洗脱液分别为石油醚、氯仿、乙醚-氯仿、乙醇-氯仿、乙醇,洗脱收集各流出组分,经薄层色谱检测纯度后测定其红外光谱图。

1.5.2 红外光谱分析条件 DTGS 检测器,光谱分辨率为 4 cm⁻¹,测量范围 4 000~400 cm⁻¹。采用 OPUS 5.5 软件进行谱图数据处理,谱图定性联机检索数据库为 Bruker IR 数据

库。

取样品原液和柱色谱提纯得到的酯类成分,采用 KBr 晶片涂膜法测定其红外光谱图。样品扫描 6 次,测定结果示于图 1 和图 2。

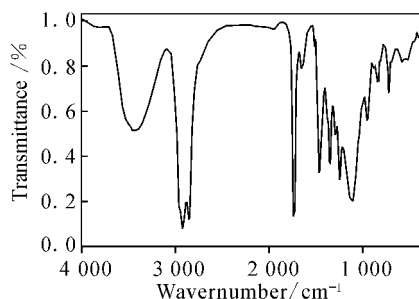


图1 纺丝油的红外光谱图

Fig. 1 The FTIR spectrum of finishing agent

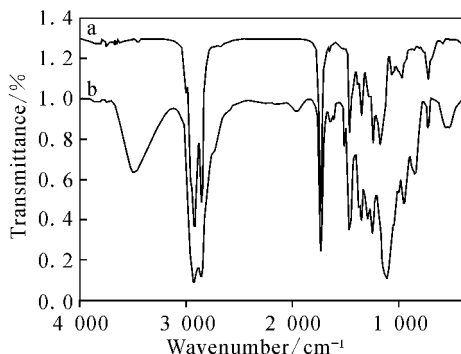


图2 纺丝油分离酯类成分的红外光谱图

a—氯仿洗脱组分;b—氯仿-2 醇洗脱组分

Fig. 2 The FTIR spectrum of esters in finishing agent

a—Eluted fractions by chloroform;

b—Eluted fractions by chloroform-ethanol

2 结果与讨论

2.1 实验结果分析

脱水后纺丝油的红外光谱图示于图 1,主要特征吸收峰分别为 1738 cm⁻¹(酯羰基 C=O 的伸缩振动),1 245 cm⁻¹(酯基 C—O—C 的伸缩振动),925、854、460 cm⁻¹(甲基和亚甲基的伸缩和弯曲振动),其光谱特征符合酯类化合物的特征。谱图中还出现了 1 350 cm⁻¹(亚甲基的剪式振动)、1 111 cm⁻¹、952 cm⁻¹(C—O—C 的对称伸缩振动),843 cm⁻¹(—CH₂—CH₂—O—的面外摇摆),显示为聚氧乙基醚结构^[4-5]特征,吸收峰 720 cm⁻¹(—CH₂—的面外摇摆)与结构中含长链脂肪烷基有关。仅凭红外光谱不足确定酯类化合物的结构,因此对纺丝油剂脱水

样品做酯交换化处理,用气相色谱-质谱联用分析,其结果示于图 3,主要成分的定性结果和相对含量列于表 1。

酯类在氢氧化钾-甲醇衍生条件下,进行酯交换反应转化为相应有机酸甲酯,醇则被替代而游离,从纺丝油衍生物的 GC/MS 分析检出有机酸甲酯是 3,3-巯基二丙酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯,其中以巯基二丙酸甲酯为主。用 GC/MS 分析的结果及其相对含量与检出长链脂肪醇的相对含量相接近,可以确定纺丝油剂中酯类主要成分的结构是 C 14~16 脂肪醇巯基二丙酸双酯。GC/MS 分析检出的低含量油酸甲酯和硬脂酸甲酯,推测应是由另一酯类化合物酯交换所产生,结合样品的红外光谱图中有聚氧乙基醚结构的特征吸收,分析推断纺丝油中还含有油酸/硬脂酸聚乙二醇酯类。为确证该结论,采用经柱色谱分离涤纶纺丝油中的酯类组分,分离提纯得到的两种酯类化合物,其红外谱图经谱库检索确定其结构,示于图 2。柱色谱分离由氯仿洗脱的组分是低极性的脂肪醇巯基二丙酸双酯(图 2a),由极性溶剂氯仿/乙醇洗脱的组分是脂肪酸聚乙二醇酯^[6](图 2b)。以上分析结果说明,用 GC/MS 分析与红外光谱的结构特征信息结合的方法,可快速准确的确定纺丝油混合体系中酯结构。

2.2 实验条件选择探讨

由于纺丝油剂中常含有表面活性剂或多元

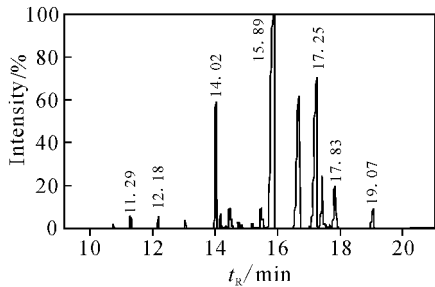


图 3 纺丝油甲酯化成分的总离子流图
Fig.3 Total ion current of finishing agent derivatives

醇胺等化合物,所含少量水份会影响衍生化反应进行,在样品衍生化制备前,纺丝油样品须经过脱水过程。本工作尝试多种方法除水,实验结果表明,采用甲苯共沸回流脱水是最佳方法。既可彻底去除水分,又确保含有不饱和结构的化合物不会发生变化,后续的衍生化反应和气相定量分析易于控制。

样品经酯交换后,替换游离出来的多元醇、多元醇胺不能同时由 GC/MS 分析检测。对于酯结构的判断需结合红外光谱信息谨慎进行,如能同时确定其结构,可以更迅速地分析酯类结构。检测多元醇可考虑对其羟基进行衍生,该方法的实验条件正在研究中。

表 1 纺丝油甲酯衍生化产物的 GC/MS 分析结果

Table 1 The analysis results of GC/MS of finishing agent derivatives

保留时间 t_R /min	化合物 Compound	相对含量 Relative content/%	匹配度 Similarity/%
14.01	十四烷醇 1-Tetradecanol	6.2	865
15.89	3,3'-巯基二丙酸二甲酯 3,3'-Thiodipropionate-dimethyl	44.52	823
16.68	十六烷醇 1-Hexadecanol	18.28	834
17.22	11-十六碳烯醇 11-Hexadecen-1-ol	22.22	863
17.42	硬脂酸甲酯 Methyl Stearate	2.59	847
17.83	油酸甲酯 Methyl oleate	4.21	779
19.07	9-十六碳烷烯醇 9-Hexadecen-1-ol	1.98	879

3 结 论

通过酯交换衍生-气相色谱-质谱分析法可以快速确定纺丝油剂酯类成分中有机酸和脂肪

醇的结构片断。同时结合红外光谱图所提供的样品混合物体系中化合物基团结构信息特征,
(下转第 164 页)

(3)挥发油和微量元素成分是中药化学成分的重要组成部分,中药的功效是所含多种成分协同作用的结果,药材的道地性与生长环境有着密切的关系。本工作采用 GC/MS 和 ICP-MS 技术测定了特殊生长环境的药用耐盐植物柽柳中的挥发油和无机元素的组成,为滨海湿地药用植物的开发利用和药源评价提供了科学依据。

表 2 柽柳中无机元素及含量

Table 2 Analysis of inorganic elements from *Tamarix chinensis* Lour. by ICP-MS

元素 Element	含量 Content/ (mg · kg ⁻¹)	元素 Element	含量 Content/ (mg · kg ⁻¹)
K	8 529.0	Ga	8.613
Na	6 463.5	Mn	8.265
Ca	2 299.5	V	6.765
Mg	2 200.5	Se	4.039 5
P	783.0	Ba	3.486
Ce	400.04	Pb	2.404 5
Fe	241.05	Sr	0.489 6
Al	141.735	Mo	0.356 6
La	81.78	As	0.155 4
B	25.83	Th	0.154 1
Zn	17.595	Co	0.087 3
Ni	11.4525	Cd	0.048 4
Cu	10.855 5	Hg	0.028
Cr	9.864		

参考文献:

[1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2005.

[2] NASREEN F, NAVAID U Z. Pharmacological and toxicological studies of Icterene, a herbal formulation of *Tamarix pakistanica*, prepared by Hamdard Laboratories (Waqf) Pakistan, in rodents[J]. Proc Pakistan Congr Zool, 1993, 13: 185-194.

[3] 赵润洲,孙仕银,陈发奎,等. 西河柳药理作用的研究[J]. 中草药,1995, 26 (2): 85.

[4] 牟欣,许志,刘安,等. 柽柳研究现状及进展[J]. 国医论坛,2002, 17(1): 53-54.

[5] 姜岩清,左春旭. 柽柳化学成分的研究[J]. 药学报,1988, 23(10): 749-755.

[6] 张秀尧,凌罗庆,毛泉明. 西河柳化学成分的研究[J]. 中草药,1989, 20(8): 4-5.

[7] 张秀尧,凌罗庆,毛泉明. 西河柳化学成分的研究(II) [J]. 中草药,1991,22(7): 299-230.

[8] LI S, DAI S J, CHEN R Y, et al. Triterpenoids from the stems of *Myricaria paniculata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2005, 7(3): 253-257.

[9] 吉力,徐植灵,潘炯光,等. 西河柳挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国药学杂志,1997, 22 (6): 360-362.

(上接第 160 页)

可确定混合体系中酯的结构是脂肪醇巯基二丙酸双酯和脂肪酸聚乙二醇酯,这与该油剂所具有的高耐热性能相符。采用此方法操作简单,无需对样品进行全分离而直接鉴定主活性成分(酯),准确度高,适合混合物中特定目标物的结构分析,缩短分析周期,是一种简单、准确、快捷的复杂体系结构分析方法。

参考文献:

[1] 孙锦霞,王扶伟. 合成纤维油剂[J]. 印染助剂, 1996,13(5):27-33.

[2] 解如阜,高世伟. 纺织助剂实用分析[M]. 北京:纺织工业出版社, 1990, 169-171.

[3] 沈小婉. 色谱法在食品分析中的应用[M]. 北京:北京大学出版社,1992, 57-59.

[4] 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,2001:387-397.

[5] DIANA L. HANSEN. Spouses collection of infrared spectra, Book III surface active agents[M]. USA:Sprousee Scientific Sysyems INC. 1988, 511-512.