

# 用红外光谱法测定环烷酸纯度的研究

努尔古丽, 张 萍, 海热古丽, 罗桃香

(克拉玛依石化公司炼油化工研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘 要:** 环烷酸是一类带有碳环结构的一元羧酸, 是以各种不同分子量的一元羧酸的混合物存在于石油中. 将石油各馏分精炼过程的碱洗废液, 经过酸处理, 就制得工业环烷酸. 工业环烷酸中环烷酸含量是环烷酸最重要的一个理化指标, 在红外光谱上, 环烷酸的羧基在  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近有一极强的特征吸收峰, 并且吸收不受样品中其它组分的干扰. 因此, 红外光谱是快速准确测定工业环烷酸中环烷酸含量较为理想的方法.

**关键词:** 红外光谱法; 减四环烷酸; 纯度

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2008)04-0226-04

环烷酸是一类带有碳环结构的一元羧酸. 存在于石油中, 石油各馏分精炼过程的碱洗废液, 经过酸处理, 再将生成的有机相精馏, 就制得工业环烷酸<sup>[1, 2]</sup>. 环烷酸是各种不同分子量的一元羧酸的混合物. 环烷酸分子结构上的主要特点是: 分子链中有一个环戊基(可以有双环基结构), 在环的不同位置可以链有烷基, 羧基一般不于环直接相连. 另外工业环烷酸中还含有脂肪酸、酚和中性油等成分. 因为工业环烷酸从石油馏分中提取出来的, 所以常常也将环烷酸叫做石油酸, 环烷酸绝大部分存在于柴油馏分中, 近年来也对减一、减二、减三以及减四酸进行回收和开发研究. 对于工业环烷酸, 应测定其酸值、环烷酸含量和非皂化物含量. 测定环烷酸含量时还需要测定纯酸值, 纯酸值是得到环烷酸含量时的重要参数之一, 另一方面也表明精制程度. 对于纯酸值和环烷酸含量的分析, 可根据 SH/T0092-91 标准方法, 方法中详细介绍了测定步骤, 但在测定工业减四环烷酸纯酸值过程中却存在有许多问题, 另外测定过程繁琐、时间长, 对环境污染较大. 因此建立一套快速准确可行的环烷酸含量测定方法显得尤为重要. 在红外光谱上, 羧基在  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近有一极强的特征吸收峰<sup>[3]</sup>, 并且次吸收不受样品组分中其官能团的干扰. 因此,

红外光谱是测定工业环烷酸中环烷酸含量较为理想的方法.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

公司成品减四酸、生物所提供的不同原料和不同工艺条件下的酸样, 皂化剂(碱浓度 20~40 g/L; 乙醇浓度 60%~70%)、10% 硝酸溶液、二次蒸馏水、酚酞指示液、甲基橙指示液、乙醇、四氯化碳、二氯甲烷(均为分析纯).

### 1.2 环烷酸标准对照样品的制备

称取工业环烷酸样 5~10 g 于 200 mL 烧杯中, 加入几滴酚酞指示液, 再加入 100 mL 氢氧化钾乙醇水溶液充分搅拌溶解, 直到呈现出明显的碱性反应为止, 并移入到分液漏斗中, 向分液漏斗中加 30 mL 石油醚, 抽提样品中的矿物油, 反复进行 3~4 次, 收集下层乙醇水皂液于另一个分液漏斗中, 加几滴甲基橙指示液, 在不断搅拌下, 加 10% 硝酸水溶液, 使之呈明显的酸性反应, 加入 15 mL 二氯甲烷摇动几下, 放气体后静止分层, 弃去水层. 将下层环烷酸二氯甲烷溶液用蒸馏水洗涤至中性, 将中和好的环烷酸二氯甲烷溶液放在电热板上, 在 60~80 °C 下赶走大部分溶剂, 再置于电吹风烘箱中, 在 60~80 °C 下烘 30 min 后, 得到环烷酸标准对照样品.

收稿日期: 2008-08-15; 修订日期: 2008-10-17.

作者简介: 努尔古丽(1967-), 女, 工程师, 主要从事液相色谱、红外、紫外在石油分析中应用研究.

### 1.3 环烷酸待测样品溶液的配制

称取一定量的酸样(称准至 0.000 4 g), 并配制成一定体积的四氯化碳待测样品溶液。

### 1.4 标准溶液的配制

将环烷酸标准对照样品当作环烷酸标准物, 配制相应的环烷酸母液。取一定量的该母液, 配制一系列环烷酸标准溶液, 其浓度分别为: 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.5、5.0、5.5 g/L。

### 1.5 样品红外光谱测定

利用 VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), 有漫反射积分附件, 0.1 mm 固定样品池, 附带 OPUS 数据处理应用软件。光谱测定的主要工作参数为: 分辨率  $2.0\text{ cm}^{-1}$ , 样品和背景扫描次数 32, 检测器 DTGS, 扫描谱区范围  $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 采用背景扣除法和单边、单向采集数据方法。在上述规定的红外光谱测定条件下, 先对纯四氯化碳进行背景扫描, 扣除四氯化碳和吸收

池在  $4\,000\sim 40\text{ cm}^{-1}$  波段的红外吸收, 然后分别收集每一个标准系列溶液和酸样品溶液的红外光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环烷酸样品的红外光谱分析

环烷酸是各种不同分子量的一元羧酸的混合物。环烷酸分子结构上的主要特点是: 分子链中有一个或多个环基结构, 在环的不同位置上链有烷基, 羧基一般不于环直接相连, 其通式为:  $R-C_nH_{2n-1}COOR$ 。从红外谱图(见图 1)中  $3\,200\sim 2\,500$ 、 $1\,708$ 、 $1\,500\sim 930\text{ cm}^{-1}$  特征吸收谱带不难看出, 这是典型的一元羧酸类化合物, 无二元及多元酸, 从峰形来看, 主要是五元环或六元环环烷一元酸, 根据  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  处吸收很不明显可推断芳香酸含量非常低, 未见羟基酸和烯酸的吸收峰。而  $722\text{ cm}^{-1}$  周围无明显吸收也说明这些羧酸中与羧基相连的亚甲基不多于 4 个, 其常见的结构为:

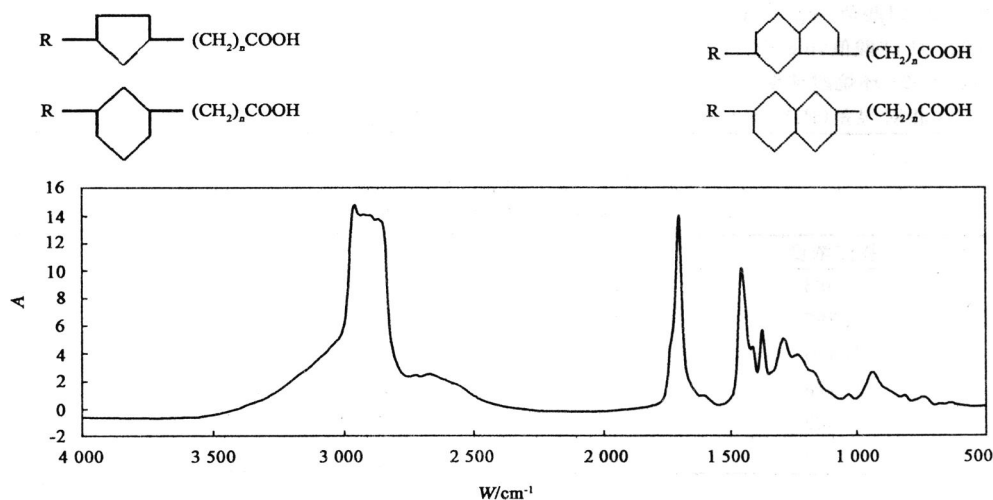


图 1 精制环烷酸的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of refined naphthenic acid

### 2.2 标准工作曲线的建立及样品分析

根据朗伯-比尔定律, 在红外光谱中, 任一波长的吸收强度(吸光度)与样品中各组分的浓度成正比。因此, 利用环烷酸羧基在  $1\,709\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰, 应用 OPUS 数据处理软件, 对标准系列样品红外光谱进行处理, 得到环烷酸浓度与其羧基吸收峰面积的标准工作曲线, 然后根据样品溶液的特征峰面积得到环烷酸含量。其曲线方程式:  $Y = 0.10581 + 2.1656X - 0.091799 \times X^2$  (其中 Y 为质

量浓度 g/L、X 为吸光强度), 相关因子: 0.999 8。

### 2.3 方法精密度的验证及回收率试验

在本方法规定的测定条件下, 对减四成品酸和生物室酸样分别进行 8 次环烷酸含量分析, 测定结果的准确性用 SH/T0092-91 标准方法测定结果对比和加标回收率的方法来验证。结果见表 1 和表 2。从表中可以看出, 测定结果相对标准偏差 RSD 均小于 1.0%, 极差(%) 小于标准偏差 S 的 3 倍, 加标回收率在  $100 \pm 5\%$  ( $n=6$ ) 之间。

2.4 实际样品测定和与 SH/ T0092-91 方法测定结果的比较

应用本方法对生物所所提供的不同原料和不同

工艺条件下的工业酸样进行环烷酸含量测定, 并与 SH/ T0092-91 方法测定结果进行比较, 测定结果见表 3. 从表 3 中可以看出, 在 2 种方法测定结果中

表 1 红外光谱法环烷酸纯度测定结果重复性和准确性试验

| Table 1 Repetition and accuracy test |            |            |
|--------------------------------------|------------|------------|
| 红外光谱法石油酸含量测定结果                       | 生物室减四酸样/ % | 公司减四成品酸/ % |
| 1                                    | 65.0       | 70.7       |
| 2                                    | 63.4       | 70.6       |
| 3                                    | 63.8       | 70.7       |
| 4                                    | 64.4       | 71.4       |
| 5                                    | 63.7       | 71.8       |
| 6                                    | 64.5       | 71.6       |
| 7                                    | 64.0       | 69.9       |
| 8                                    | 64.0       | 71.4       |
| 平均值/ %                               | 64.10      | 71.01      |
| 标准偏差, S                              | 0.509 9    | 0.640 2    |
| 相对标准偏差( RSD)/ %                      | 0.80       | 0.90       |
| 3S                                   | 1.530      | 1.920      |
| 极差/ %                                | 1.600      | 1.900      |
| SH/ T0092-91 粗酸值/ mg KOH/ g          | 90.1       | 104.0      |
| SH/ T0092-91 纯酸值, mg KOH/ g          | 142.6      | 146.8      |
| SH/ T0092-91 环烷酸纯度/ %                | 63.2       | 70.8       |
| 两种方法相对误差( RD)/ %                     | 1.42       | 0.30       |

表 2 加标回收率 试验结果

| Table 2 Recovery test |       |       |       |       | g/L    |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 序号                    | 基体浓度  | 加标量   | 实测值   | 回收量   | 回收率/ % |
| 1                     | 1.983 | 1.514 | 3.332 | 1.549 | 102.3  |
| 2                     | 0.897 | 0.876 | 1.823 | 0.886 | 101.1  |
| 3                     | 1.449 | 1.484 | 2.906 | 1.457 | 98.2   |
| 4                     | 1.478 | 1.707 | 3.189 | 1.711 | 100.2  |
| 5                     | 3.688 | 1.573 | 5.201 | 1.513 | 96.2   |
| 6                     | 3.688 | 1.840 | 5.485 | 1.797 | 97.7   |

表 3 实际样品测定及与 SH/T0092-91 方法测定结果的比较

| Table 3 Test results by different methods |                    |                  |                  |                             | g/L          |
|-------------------------------------------|--------------------|------------------|------------------|-----------------------------|--------------|
| 样品名称                                      | 环烷酸纯度/ %<br>( 红外法) | 粗酸值 mg<br>KOH/ g | 纯酸值 mg<br>KOH/ g | 环烷酸纯度/ %<br>(SH/ T0092-9 法) | 两结果相差<br>/ % |
| 1023-1 酸                                  | 54.1               | 73.2             | 137.4            | 53.3                        | 0.8          |
| 1023-2 酸                                  | 61.1               | 84.1             | 139.2            | 59.7                        | 1.4          |
| 1023-3 酸                                  | 66.1               | 91.7             | 137.5            | 66.7                        | 0.6          |
| 1023-4 酸                                  | 67.9               | 92.0             | 137.4            | 67.0                        | 0.9          |
| 1101-1 酸                                  | 52.6               | 72.7             | 137.1            | 53.0                        | 0.4          |
| 1101-2 酸                                  | 56.0               | 81.0             | 142.6            | 56.8                        | 0.8          |
| 1101-3 酸                                  | 54.5               | 78.8             | 142.6            | 55.2                        | 0.7          |
| 1101-4 酸                                  | 56.0               | 80.4             | 141.6            | 56.8                        | 0.8          |
| 1101-5 酸                                  | 58.0               | 84.6             | 142.9            | 59.2                        | 1.2          |
| H0277                                     | 32.8               | 49.3             | 155.3            | 31.7                        | 1.1          |

最大差异 1.1%.

### 3 结论

(1) 为提高红外定量的准确性, 用固定式微量液体槽, 以使样品注入量误差最小.

(2) 用  $\text{CCl}_4$  作溶剂, 可使环烷酸充分溶解在其中, 而且  $\text{CCl}_4$  的吸收峰对环烷酸羧基  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰不产生干扰.

(3) 用 SH/T 0092-91 方法, 可以得到高纯度的精制环烷酸, 并可以当作对照样品.

(4) 环烷酸羧基在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与环烷酸浓度有良好的相关性, 曲线相关因子: 0.9998, 方程:  $Y = 0.10581 + 2.1656X - 0.091799 \times X^2$  (其中

$Y$  为质量浓度  $\text{g/L}$ ,  $X$  为吸光强度).

(5) 本方法分析环烷酸含量测定结果的相对标准偏差  $RSD$  均小于 1.0%, 极差 (%) 小于标准偏差  $S$  的 3 倍, 加标回收率在  $100 \pm 5\%$  ( $n=6$ ) 范围内.

#### 参考文献:

- [1] 李凌阁, 冯志安. 轻柴油馏份中环烷酸含量的测定及提取方法[J]. 石油化工, 1986, 15(7): 429-432.
- [2] 赵兰文. 胜利原油减一线油溶剂抽提分离石油酸[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(4): 34-35.
- [3] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

## The Method of Determination of Naphthenate Purity by Infrared Spectrometry

NUER Gur li, ZHANG Ping, HAIRE Gur li, LUO Tao-xiang

(Petrochemical Research Institute

of PetroChina Karamay Petrochemical Company, Karamay 834000, China)

**Abstract:** Naphthenate is a kind of monocarboxylic acid with carbon ring structure, and, it consists in crude oil as monocarboxylic acid that has different molecular weight. The caustic treated effluent from the cut fraction in the crude oil is treated by acid, then, industrial naphthenate is prepared. The purity of naphthenate in the industrial naphthenate is a most important standard used to estimate the property of naphthenate. In the graph by infrared spectrometry determination method, the carboxyl exists in the  $1700\text{ cm}^{-1}$  with significant high peak. That exclusive peak won't be interfered with the other groups in the sample. Therefore, the infrared spectrometry method is perfect to determine the purity of naphthenate in industrial naphthenate.

**Key words:** infrared spectrometry method; VGO 4 naphthenat; purity

**Classifying number:** 0657.32