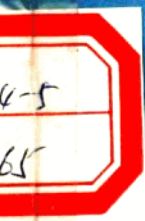


第四届光谱分析学术讨论会 论文集

第四册

(红外光谱、分光光度分析)



光谱实验室编辑部
广西光学学会

一九九〇年十一月 桂林

00-5/65

目 录

- 4-1 红外光谱法直接测定棉籽及棉粕中棉毒素含量的研究 马建华
- 4-2 细叶亚菊挥发油的GC/FTIR研究 安承熙
- 4-3 用红外衰减全反射光谱技术剖析塑料复合膜 朱建平
- 4-4 1,5-二羟基蒽及其稀土配合物的红外光谱分析 曾广斌等
- 4-5 钙钛矿型层形化合物 $(C_{16}H_{23}NH_2)_2MOCl_4$
($M = Cu^{++}, Cd^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}$)
的光谱分析 秦 梅等
- 4-6 利用傅里叶红外衰减圆柱型内反射(GIR)
池附件分析水溶液中样品的应用探索 苏 旭等
- 4-7 用红外光谱法定量测定滑石粉中石棉含量的研究 何伟平等
- 4-8 红外光谱法测定地开石和高岭石的含量(比) 黄爱珍等
- 4-9 关于丁苯共聚物嵌段度的研究 周淑芹
- 4-10 巯基乙酰胺树脂用于 As^{3+} 、 Pb^{2+} 的分析研究 苏致兴等

- 4-11 双显色双波长分光光度法同时测定
 锆和钪的研究
 张贵珠等
- 4-12 双波长分光光度同时测定浆料中聚
 乙烯醇和淀粉
 钱和生等
- 4-13 用 5-Br-PADAT 光度法测定微量钼
 周惠兰等
- 4-14 C_6 烃中双环戊二烯过氧化物的分光光
 度测定
 王兴国等
- 4-15 分光光度法测定一氧化氮和二氧化氮
 气体的研究
 谢桂荣
- 4-16 分光光度法同时测定底泥中微量铜和
 铬
 黄青瑜等
- 4-17 铁箔电解成型电解液中三价铁的快速
 分光光度测定
 颜贻本
- 4-18 $Ru(III)-KIO_4$ —间磺酸偶氮氯磷体
 系流动注射催化光度法测定 $Ru(III)$
 陈兴国等
- 4-19 $Ba(II)-2, 2'$ —联吡啶—间溴偶氮
 羧显色条件的研究
 孙 喈
- 4-20 5-Br-PADAP- IO_4^- - SCN^- 三元
 离子缔合物分光光度测定微量 IO_3^-
 的研究
 赵心伟
- 4-21 Ti^{4+} -STA-PVP 显色体系的研究
 赵心伟等
- 4-22 间氯偶氮—KS 光度法测定纯银中的铅
 刘秦英

Direct Determination of Gossypol in
Cottonseed and Cottonseed Cake by Infrared
Spectroscopic Analysis

红外光谱法直接测定棉籽及

棉粕中棉毒素含量的研究

新疆农科院中心实验室

马建华

摘 要 运用红外光谱定量法测定棉籽及棉粕中棉毒素含量的方法, 不仅免去了传统的前处理, 简便省时, 还防止了预处理带来的被测组份的损失, 效果较好。

关键词 棉毒素; 红外光谱法; 特征峰; 含量测定

棉毒素又名棉酚, 主要存在于棉籽仁的紫红色腺体中。近年来临床试验证明, 它具有抗癌作用和对男性的抗生育作用。

有关棉酚的测定已有文献报导, 但都需进行繁琐的前处理; 标样、试剂用量较大; 周期长。本试验探讨了利用红外光谱法直接测定棉酚含量的方法, 免去了传统的前处理, 简便、快速, 效果较好。

实 验 部 分

一、仪器、药品

美国 PERKIN-ELMER 983 型红外分光光度仪；

配备红外固体压片设备一套；

AD-2 Z 百万分之一电子天平；

溴化钾：分析纯；棉酚标样：美国进口；铁氰化钾：分析纯。

二、试验方法

1. 脱毒棉籽粉的制备：称取棉籽粉 0.5 克左右，加入 50 毫升 70% 丙酮，瓶底布满玻璃珠，振荡 1 小时，用标准玻璃漏斗、单层滤纸过滤。滤渣用 70% 丙酮 15 毫升淋洗三次，自然风干备用。

2. 标准曲线的绘制：精密称取 500 mg 溴化钾，0.3% 左右的铁氰化钾，组成基本混合物，将其在玛瑙研钵中混匀研细，置于干燥器中。然后再精密地分别称取棉毒素标样 0.04、0.08、0.12、0.14、0.20 mg，分别加以上基本混合物至 100 mg，置于玛瑙研钵中，充分混匀，研细，然后压片，置红外分光光度计上自动扫描记录 2200 cm^{-1} — 1200 cm^{-1} 波段光谱。利用基线法分别测定铁氰化钾在 2101 cm^{-1} 、棉毒素在 1230 cm^{-1} 光密度。以称样量之比为横坐标，光密度之比为纵坐标绘制成工作曲线图 1。通过直线回归计算得： $E = 0.0906C - 0.009$ $r = 0.99928$ 。

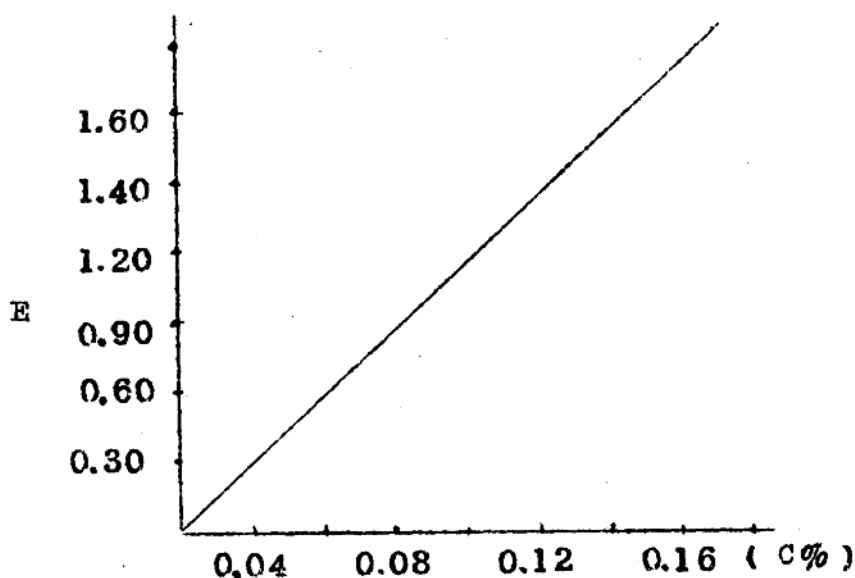


图 1. 棉毒素的工作曲线

3. 测定方法：将溴化钾和 0.3% 左右的铁氰化钾组成基本混合物；精确称取 1—2 mg 样品加基本混合物至 100 mg，充分混匀研细、压片，在仪器上记录 2500—1200 cm^{-1} 波段谱图。棉毒素特征峰为 1230 cm^{-1} ，铁氰化钾特征峰为 2100 cm^{-1} 通过实验基线选择如图 2 所示。利用样品在 2100 cm^{-1} 处的光密

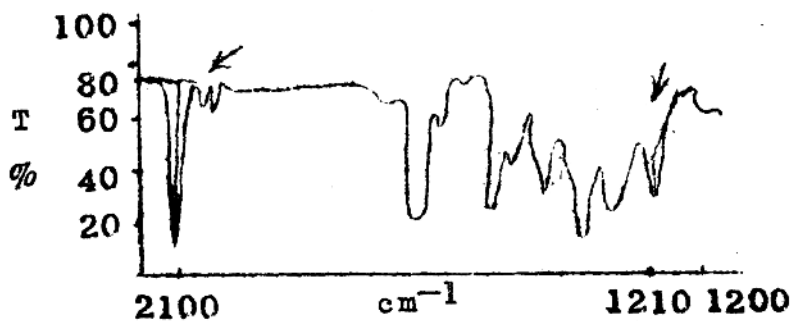


图 2 棉毒素的分析 (基线法)

度与 1250 cm^{-1} 的光密度之比从标准曲线上求出其对应的含量。

三. 实验条件

1. 特征峰的选择依据：棉毒素为 2,2, -双-8-甲酰基-1, 6, 7-三羟基-5-异丙基-3甲基萘。以下仅列示与其有关的 1300 cm^{-1} — 1200 cm^{-1} 波段的红外光谱：

(1) 分别称取浓度为 0.02、0.04、0.08、0.12、0.23、1 mg 的棉毒素标样，分别记录 1200 cm^{-1} — 1300 cm^{-1} 波段图谱（见图 3）。

(2) 棉籽、棉粕在 1200 cm^{-1} — 1300 cm^{-1} 波段吸收（见图 4）。

(3) 脱毒棉籽在 1200 cm^{-1} — 1300 cm^{-1} 波段吸收（见图 5）。

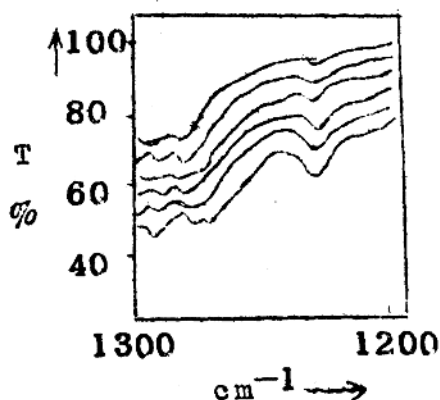


图 3. 棉毒素光谱 (-1210 cm^{-1})
随浓度的变化

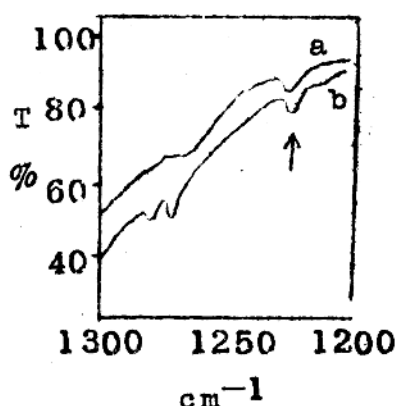


图 4 (a) 棉籽
(b) 棉粕
棉籽、棉粕局部红外光谱

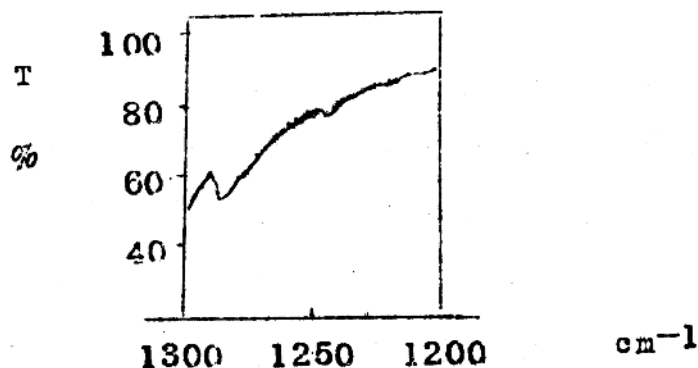


图 5. 脱毒棉籽局部红外光谱

图 3 表明棉毒素在红外吸收波段 1230 cm^{-1} 处有明显吸收, 且其吸收峰强度变化与浓度呈显著正相关。图 4 表明棉籽棉粕也在 1230 cm^{-1} 处均有不同强度的吸收。图 5 表明脱毒棉籽在 1230 cm^{-1} 处无吸收, 从而证明了 1230 cm^{-1} 处吸收峰确为棉毒素吸收峰, 排除了杂质吸收的可能性, 这正是其分子中芳-OH δ_{OH} 振动所产生。因此, 选择并确定 1230 cm^{-1} 吸收峰为棉毒素的特征峰是理想的。

2. 内标量的确定: 通过对铁氰化钾不同浓度的红外扫描证明: 为保证定量中透过率正常范围, 其用量每次为总量的 0.3% 左右为宜。

3. 精密度及回收试验: 精确称取标样 1.873 mg 、内标物铁氰化钾 5.035 mg 、溴化钾 500.2 mg , 充分混匀研细, 每次取混合物 100 mg , 按上述试验步骤, 测得结果见表 1:

表1

重复性校验结果及精度

测定结果 (mg)	平均值 (mg)	标准偏差	变异系数 (C _v %)
0.3731, 0.3791, 0.3561 0.3753, 0.3676	0.3704	0.007916	2.14

回收试验：用添加法按上述试验步骤操作，测得回收率三份，平均值97.4%，见表2：

表2

回收率实验

样品编号	测定含量 (%)	加入标样 (mg)	测定结果 (%)	回收率 (%)
1	0.059	0.08	0.137	97.5
2	0.115	0.08	0.196	101.3
3	0.201	0.14	0.337	93.5

4. 样品实测：用本法对五个不同品种样品进行了分析，结果如表3：

表3

样品测定结果 (%) n=3

编号	I	II	III	IV	V
测定结果	0.11	0.09	0.03	0.21	0.23

结 论

上述试验表明：运用红外光谱定量法测定棉籽及棉粕中棉毒素含量的方法，样品中其它组分不干扰，方法简便、准确，节省试剂，同时还可根据样品特征峰的有无或强弱，直观快速地分别出无毒、高毒、低毒棉籽或棉粕，因此更具有实际应用价值。

参 考 文 献

- 【1】王宗明等：实用红外光谱学，第一版，石油化学工业出版社，北京，1978：346
- 【2】饶国瑛等：分析化学 1989；6：511

Address: Mar Jan-hua, The Center Laboratory
Xinjiang Agricultural Scientific
Academy, Urungi Xinjiang

第四届中国光谱分析学术讨论会论文集

细叶五针样发油的GC/FTIR研究

青海省测试计算中心
安 承 熙

细叶亚菊挥发油的GC/FTIR研究

高原草甸是青藏高原各类草场中的主要类型, 仅青海省就有2.86亿亩, 占全省草场总面积的49%。经考查发现^[1], 细叶亚菊(*Ajaniatenuifolia*)的入侵是高寒人工草场主要牧草, 垂穗披碱草(*Elymus nutans*)退化的主要原因。为了进一步研究生物他感作用与高寒草甸人工草场自然退化现象^[2]。本文用毛细管GC/FTIR研究了细叶亚菊挥发油化学成份, 配合GC/MS鉴定出 α -蒎烯、桉烯、 Δ^2 -萜烯、桉脑、胡薄荷酮、樟脑、萜品烯-4-醇、乙酸松烯醇酯等八种主要成份。

仪器及实验条件:

用配有Varian3700气相色谱仪(北分厂组装)和GC接口的170S×FIR仪(美国Nicolet公司), 色谱柱为长50m的OV101弹性石英毛细管柱, 柱内径0.25mm, 柱初温55℃、终温180℃; 升温速率为5℃/min, 进样口温度250℃; 采用内径1mm, 长100mm的内壁镀金光管, 光管和转输温度200℃; 载气为氮气, 柱前压1.2kg/cm², 尾吹25ml/min, 采用不分流进样, 进样量0.2 μ l, 波数范围4000—700cm⁻¹, 分辨率0.1cm⁻¹。

实验结果与讨论:

1、 本研究所用细叶亚菊挥发油由中国科学院西北高原生物研究所生态室采集提取, 样品用GC/FTIR分析, 其红外重建色谱图见图1 主要成份鉴定结果见表1。

2、 GC/FTIR联用技术在植物化学中的应用在国内还不很广泛, 但随着该技术的发展, 越来越受到分析学家们的重视。特别是对一些含氧化合物、不饱和烃, 以及一些单萜类化合物的鉴定比较可靠, 如能配合GC/MS同时研究天然产物的化

...，可得出更为可靠的定性结果。

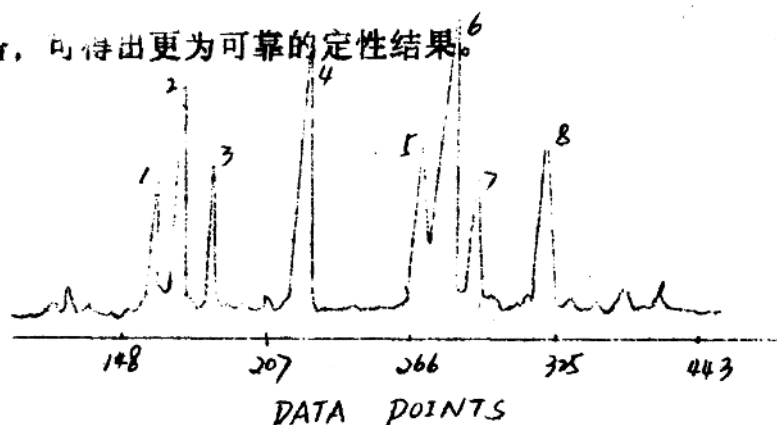


图1. 细叶亚菊挥发油的红外重建色谱图

表1. 细叶亚菊挥发油主要成份鉴定结果

峰 号	化合物名称	分子式	结构式
1	α -蒎烯 α -Pinene	$C_{10}H_{16}$	
2	茨 烯 Camphene	$C_{10}H_{16}$	
3	Δ^3 -萜烯 Δ^3 -Carene	$C_{10}H_{16}$	
4	桉树脑 Eucal	$C_{10}H_{18}O$	
5	胡薄荷酮 Pulegone	$C_{10}H_{16}O$	
6	樟 脑 Camphor	$C_{10}H_{16}O$	
7	萜品烯-4-醇 Terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	
8	乙酸松烯醇酯 Chrysanthemyl acetate	$C_{10}H_{18}O_2$	

参考文献:

1、细叶亚菊入侵与高寒草甸垂穗披碱草人工草场自然退化现象相关性调查

《中国草地》1989年6期

2、生物他感用与高寒人工草场自然退化现象有研究

《生态学报》1989年9卷4期

青海省测试计算中心 安承熙 蔡红梅

一九九〇年四月七日

《用红外衰减全反射光谱技术剖析塑料复合膜》

朱建平

(宁波市化工研究设计院)

一、引言

红外光谱法的用途日趋广泛。其鉴定高分子材料，在总的适应性方面没有任何一种其他方法能够与之匹敌。基于红外衰减全反射技术在理论上的成熟和仪器设备的改进，提高了红外分析取样的多样性，原来很多难度大时课题，例如，测定多层薄膜的组成；测定各种表面涂层等，现在有了解决的办法。

复合膜作为一种新型材料，在国外已经广泛应用于食品包装工业和农田种植方面。复合膜中不仅各层材料充分发挥各自的性能，它的综合性能往往是单种材料所无法比拟的，由于各层厚度仅仅几微米，通过配方的设计、调整，可将某些价格高的树脂使用在条件最苛刻的外层，从而降低了制品的成本，是一种具有很强市场竞争力的产品。

目前，国内已开始有复合膜生产，但产品比较单一，产量不大推广应用受到了很大的限制。增加复合膜的产量，开发新的品种势在必行。但是，与此相关的测定复合膜的组成、剖析未知样品方面工作也未见报道。据此，我们应用了红外衰减全反射技术对之进行了探索，取得了比较满意的结果。

二、实验部分

(1) 基本原理：红外衰减全反射装置(ATR)是利用光线由光密介质射入光疏介质，当入射角大于临界角时，光线将在界面上

发生全反射现象的原理而制成的。作为光疏介质的试样在反射入射光同时吸收了部分能量，从而产生了与普通透射吸收相类似的谱图。一般所用的光密介质多为高折射指数的KRS-5或锗晶体。为获得较强的反射光谱，采用多次内反射。

(2) 仪器：IR-435 岛津产红外分光光度计，内装数据处理机。

主要附件：岛津产衰减全反射装置[ATR]

(3) 实验步骤：将薄膜剪成适当尺寸的小片，固定在固体样品架上，为了使薄膜与MIR板紧密接触，在薄膜外侧衬上一层普通橡皮压紧，注意橡皮应小于薄膜的尺寸，以免橡皮与MIR板接触，影响反射光谱的正确性，参比光路上放置与光路上同样规格的ATR装置，以减少大气和MIR板本身的吸收，考虑到由光射系统本身的缺陷及其光进入和离开MIR板时反射引起的能量损失，开大狭缝宽度为透过光谱扫描条件时的二倍。相应增长扫描时间，以补偿分辨率。

(4) 红外光谱图的说明：试样1# 食品包装膜，试样2# 农用田膜。其中：

图(一)为食品包装膜的正面反射光谱；

图(二)为食品包装膜反面的反射光谱；

图(三)为食品包装膜经溶剂剥离的中间层的反射光谱；

图(四)为农用田膜反面的反射光谱，其正面的反射光谱图与图(一)同。

三、结果与讨论

(1) 红外光谱的解析：图(一)在 2940 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处有 $-\text{CH}_2-$ 亚甲基的强吸收带，在 720 cm^{-1} 和 730 cm^{-1}

处有双峰，是聚乙烯的特征。图（2）除具有亚甲基的强吸收带以外，在 1170 cm^{-1} 和 $840\text{ cm}^{-1} \sim 790\text{ cm}^{-1}$ 两区间内有中等强度的锐峰，显示了 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 骨架振动，是聚丙烯特征。图（3）在 3300 cm^{-1} 处有 $-\text{NH}-$ 基吸收，在 1650 cm^{-1} 处有强的羰基伸缩振动吸收，在 1550 cm^{-1} 处有 $-\text{NH}-$ 的变形振动吸收，是聚酰胺类化合物。图（4）中 1740 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} 三条谱带说明了酯类化合物的存在。

（2）标准谱图的对照：衰减全反射光谱与传统的透过光谱比较，前者的吸收强度随波长的增大而增大，二种光谱之间的差别是显而易见的，在缺乏标准ATR红外光谱图时，利用一般透过光谱资料对照反射光谱 1200 cm^{-1} 以下的红外指纹区显得勉强。而用全反射技术，因省去了繁杂的制膜，只要求试样的表面平整和质软制成标准和合成一定比例的混合物反射光谱是相当简单的。经标样对照，图（3）的聚酰胺品种用 800 cm^{-1} 以下的波数确认为尼龙 ~ 6 ，图（4）是乙烯 $\sim$ 乙酸乙烯酯共聚物。

（3）多层复合膜的溶剂剥离：直接用衰减全反射红外光谱技术可以测定双层复合膜，随着共挤技术的进展，国外已推出多层复合膜。要剖析此类产品，单用反射光谱技术是不够的，图（3）包装膜的中间层光谱是通过二甲苯在加热的条件下剥离了聚乙烯层后，再作衰减全反射光谱测定而获得的。在我们的工作中，也曾用甲酸剥离尼龙层，用碱水解法剥离聚酯层，总之，只要溶剂体系选择得当，剖析多层复合膜是可能的。

（4）与其他技术配合应用的可能性：由于分析仪器和计算机的结合，利用红外差示光谱程序能解决一些简单场合的混合物光谱，但并不意味着在剖析复合膜的过程中完全替代衰减全反射技术，例