

UV 检测肉桂醛碱性水解馏分组成的研究

曹亚林, 李伟光, 刘雄民, 马丽

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 研究了肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合体系馏分中油水两相组成的对应关系, 实验结果表明, 在常温下苯甲醛 (或肉桂醛) 在水层中和油层中摩尔分数存在良好的对应关系: $x_{\text{苯甲醛水}} = 31.76 \ln x_{\text{苯甲醛油}} - 46.33$, $x_{\text{肉桂醛水}} = 24.03 \ln x_{\text{肉桂醛油}} - 19.17$ 。样品检测时, 只用 UV 检测馏出水层即可得到油层的组成。

关键词: 苯甲醛; 肉桂醛; 紫外分光光度法

中图分类号: O 657.32; TQ 014

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2010)01-0130-03

Study on determination of a alkaline hydrolytic system of cinnamaldehyde by UV

CAO Ya-lin, LI Wei-guang, LIU Xiong-min, MA Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract The research studied the relationship of the component of oil-water phase which was prepared by coupling of a alkaline hydrolysis-water vapor distillation of cinnamaldehyde. The result of this experiment showed that there is the definite relationship of mol percent of benzaldehyde (or cinnamaldehyde) in the water layer with oil layer $x_{\text{BW}} = 31.76 \ln x_{\text{BO}} - 46.33$, $x_{\text{CO}} = 24.03 \ln x_{\text{CW}} - 19.17$. The component of the example can be obtained only using UV to analyze the water layer.

Key words benzaldehyde; cinnamaldehyde; UV

肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合是近来国内肉桂油路线制备天然苯甲醛的趋势^[1-5]。该工艺是在水解反应的同时使体系沸腾, 用水蒸气带出沸点比肉桂醛低的产物苯甲醛, 有利于反应向正方进行并能连续生产, 但耦合工艺条件控制不好如肉桂醛水解速度过慢或水蒸气蒸出速度过快时, 肉桂醛随水蒸气一起蒸出也多, 从而增加分离成本, 因此需要建立一种快速便捷的分析方法进行监控。由于苯甲醛和肉桂醛微溶于水, 蒸出的苯甲醛、肉桂醛和水的混合物会较快的分成水层和油层 (有时也会有乳化现象), 经 GC-MS/GC 分析油层和水层, 苯甲醛和肉桂醛的含量相加一般都超过 97%, 用 UV 分析水中的苯甲醛和肉桂醛的方法^[6]已有文献报道, 通过实验寻找水层和油层中各组分的对应关系, 对蒸出产物进行分析时, 只要对水层进行取样, 用 UV 进行检测, 便可得出油层苯甲醛、肉桂醛的组成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

肉桂醛、苯甲醛、氢氧化钠均为分析纯。

岛津 GC-16A 气相色谱仪; 岛津 GC-MS/QP-5050A 气相色谱-质谱联用仪; 岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计。

1.2 实验方法

苯甲醛、肉桂醛和水的混合液分层后, 用量程为 200 μL 的微量进样器取水层 100 μL 于 100 mL 容量瓶, 迅速用蒸馏水定容至刻度。采用 1 cm 比色皿, 以水溶液作参比, 分别在选定波长处测定苯甲醛和肉桂醛混合液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 油水两相组成对应关系的建立

分别准确称取不同质量比例的苯甲醛和肉桂醛

收稿日期: 2009-11-30 修改稿日期: 2009-12-08

基金项目: 广西自然科学基金项目 (桂科基 0832002); 广西教育厅项目 (桂教科研【2007】34号)

作者简介: 曹亚林 (1983-), 女, 河北保定人, 广西大学硕士研究生, 师从李伟光副教授, 从事生物植物化学工程方面研究。电话: 13737094691, E-mail: caoyalin0704307001@163.com

通讯联系人: 李伟光, 高级工程师。电话: 0771-3270732, E-mail: lwgxq@163.com

于 20 个棕色瓶中,加入 50 mL 的水,摇动,静置,待分层后,在选定波长处测定其吸光度。代入文献 [6] 中苯甲醛和肉桂醛二组分方程: $\rho_{\text{苯甲醛}} = (9.164 \times 10^{-2} \times A_{244} - 8.140 \times 10^{-3} \times A_{302}) \times 106.12$, $\rho_{\text{肉桂醛}} = (4.686 \times 10^{-2} \times A_{302} - 1.421 \times 10^{-3} \times A_{244}) \times 132.16$ 其中 A_{244} , A_{302} 分别为波长 244, 302 nm 下混合物溶液的吸光度,苯甲醛和肉桂醛的质量密度单位为 $\mu\text{g/mL}$,得出水层两组分的质量浓度及摩尔分数。计算剩余油层各组分的摩尔分数。

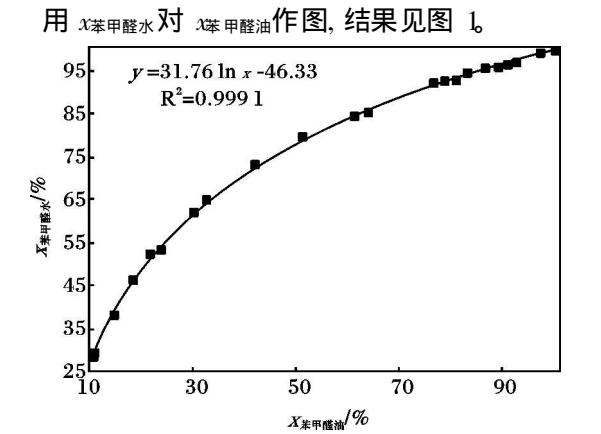


图 1 水层和油层的苯甲醛含量关系图
Fig 1 The relationship of the benzaldehyde in oil layer and water layer

由图 1 可知,随着油层中苯甲醛所占的摩尔百分含量的增加,水层中苯甲醛所占的摩尔百分含量也随之增加,以水层苯甲醛所占的摩尔分数 $x_{\text{苯甲醛水}}$ 对相应的油层苯甲醛的摩尔分数 $x_{\text{苯甲醛油}}$ 进行拟合分析,得拟合方程为: $x_{\text{苯甲醛水}} = 31.76 \ln x_{\text{苯甲醛油}} - 46.33$ 相关系数为 $r = 0.9991$ 。

同理,以油层肉桂醛所占的摩尔分数 $x_{\text{肉桂醛油}}$ 对相应的水层苯甲醛的摩尔分数 $x_{\text{肉桂醛水}}$ 进行拟合分析,得拟合方程为: $x_{\text{肉桂醛油}} = 24.03 \ln x_{\text{肉桂醛水}} - 19.17$ 相关系数为 $r = 0.9990$ 。

实验结果表明,油层各组分的摩尔分数和水层对应组分的摩尔分数呈良好的对数关系;由于苯甲醛在水中的溶解度比肉桂醛大,所以苯甲醛在水中

的摩尔百分数大于油中的,图 1 中的曲线没有从原点开始。

2.2 油水不同体积比例对油水两相组成的影响

该工艺蒸出物中水油的体积比例 ($V_{\text{水}}:V_{\text{油}}$) 不定,大概为 15~40。为此,进行了不同油水配比 ($V_{\text{水}}:V_{\text{油}} \approx 10 \sim 50$) 的实验,改变苯甲醛和肉桂醛的称取总质量,加入水的体积不变,检测标准溶液步骤同上,测量结果见表 1。

表 1 油水不同体积比例的影响
Table 1 The effect of the different scale of volume of water and oil

油层				水层	
质量 /g		摩尔百分含量 /%		摩尔百分含量 /%	
苯甲醛	肉桂醛	苯甲醛	肉桂醛	肉桂醛	苯甲醛
0.2185	0.8129	21.97	78.03	47.92	52.08
0.6260	1.6221	29.69	70.31	36.75	63.25
0.8118	1.4067	38.93	61.07	29.58	70.42
0.7013	2.0064	27.43	72.57	38.83	61.17
2.0802	0.9794	68.65	31.35	10.24	89.76
2.0031	1.7305	55.11	44.89	15.80	84.20
2.6071	2.5992	54.44	45.56	18.35	81.65
3.0052	3.0312	54.32	45.68	17.24	82.76
3.5648	3.6976	53.56	46.44	17.24	82.76
4.1830	4.0297	55.54	44.46	16.28	83.72

由表 1 可知,油层中和水层溶解的苯甲醛和肉桂醛的摩尔百分含量有很好的对应关系,与拟合曲线计算对比,RE(相对误差)小于 4.5%。

2.3 温度的影响

由于温度对苯甲醛和肉桂醛在水中的溶解度有影响,蒸出物经冷凝后一般在常温左右,所以考察了温度范围在 10~34℃对苯甲醛和肉桂醛混合溶液各组分的摩尔百分含量的影响。结果见表 2。

表 2 温度的影响
Table 2 The effect of temperature

标准溶液	摩尔百分含量 /%									RSD /%
	10℃	13℃	16℃	19℃	22℃	25℃	28℃	31℃	34℃	
肉桂醛	20.23	19.83	20.08	20.08	19.76	20.65	19.78	20.24	20.66	1.68
苯甲醛	79.77	80.17	79.92	79.92	80.24	79.35	80.22	79.76	79.34	0.42

由表 2 可知,采用选定波长测定时,肉桂醛的 RSD(相对标准偏差)小于 1.7%;苯甲醛的 RSD 小

于 0.5%, 对检测结果影响不大。

2 4 实际样品 UV 与 GC 的测定比较

表 3 样品分析

Table 3 Analytical result of samples			
样品组成	油层		RE %
	计算值 %	气相检测值 %	
苯甲醛	87.63	88.51	1.00
	93.20	92.02	-1.27
	92.88	93.32	0.47
	83.90	86.54	3.15
	85.40	85.96	0.66
	92.53	91.71	-0.89
肉桂醛	12.31	12.55	1.95
	6.84	6.98	2.05
	7.12	6.88	-3.37
	16.13	15.96	-1.05
	14.56	14.04	-3.57
	7.47	7.52	0.67

称取适量的肉桂醛, 倒入 500 mL 的三口圆底烧瓶中, 加入 1% 的 NaOH 溶液 200 mL, 将圆底烧瓶放入集热式恒温磁力搅拌器中搅拌并加热, 边水解边蒸馏, 回收冷凝液。用分液漏斗对冷凝液进行分层, 水层用微量进样器取 100 μ L 于 100 mL 容量瓶, 迅速用蒸馏水定容至刻度, 用 UV 测定其吸光度, 代入文献 [6] 苯甲醛和肉桂醛二组分方程, 计算各组分的质量浓度及摩尔分数。水层的测量值带入回归方程, 计算油层的摩尔百分含量, 与气相检测的油层组分的摩尔分数比较, 结果见表 3。

由表 3 可知, 通过紫外测定水层溶液, 利用公式计算所得的油层摩尔分数与气相检测值的 RE 小于 4.0%, 表明此拟合方程可以用在肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合制备苯甲醛的样品分析中。

2 5 乳化的影响

肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合制备苯甲醛的蒸出物有时会产生乳化, 试验了产生乳化的蒸出物不同放置时间 (在放置过程中乳化逐渐消失) 水层液的组成变化, 见表 4。

表 4 乳化的影响

Table 4 The effect of emulsification

标准溶液	摩尔百分含量 %									RSD %
	1 min	5 min	10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h	9 h	
肉桂醛	10.01	10.02	10.09	10.13	10.06	9.82	10.85	9.93	10.58	3.26
苯甲醛	89.99	89.98	89.91	89.87	89.94	90.18	89.15	90.07	89.42	0.37

由表 4 可知, 在乳化消失的过程中, 水层肉桂醛的摩尔百分含量的 RSD < 3.3%, 苯甲醛的摩尔百分含量的 RSD < 0.4%, 表明取样时间及乳化对检测结果影响不大。

3 结论

考察了肉桂醛、苯甲醛油水混合物两相组成的对应关系, 建立了用 UV 分析肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合馏出物组成的方法, 当水油体积比例在 10~50 时, 对该检测方法影响 RE (相对误差) 小于 4.5%; 取样温度在 10~34 $^{\circ}$ C 时, 肉桂醛的 RSD (相对标准偏差) < 1.7%, 苯甲醛的 RSD < 0.5%; 取样时间及蒸出物的乳化影响苯甲醛的 RSD < 1.0%; 肉桂醛的 RSD < 3.5%; 用建立的方法检测实际样品与气相色谱检测的结果对比, RE < 4.0%。以上结果表明, 建立的分析方法是准确可靠的, 可以用在肉桂醛碱性水解-水蒸气蒸馏耦合制备苯甲醛的蒸出物检测中。

参考文献:

[1] Pitter, Alan O, Muralidhara R, et al. Process for preparing natural benzaldehyde and acetaldehyde natural benzaldehyde and acetaldehyde compositions products produced thereby and organoleptic utilities therefor US 4727197 [P]. 1988-02-23.

[2] 诸富根, 周山花. 制备苯甲醛的液-液非均相反应过程 [J]. 精细化工, 2002, 19(11): 678-681.

[3] 陈良坦, 黄泰山, 朱建清, 等. 天然苯甲醛制备方法: CN, 200410092062.6 [P]. 2005-07-06.

[4] 周文勇, 叶金大. 天然苯甲醛的制备方法: CN, 200610030173.3 [P]. 2007-02-14.

[5] 陈良坦, 彭渤, 张来英, 等. 胶束催化肉桂油水解制备苯甲醛 [J]. 精细化工, 2007, 24(3): 261-264, 277.

[6] 秦荣欢, 马丽, 刘雄民. 一种同时测定桂油中肉桂醛和苯甲醛双组分的新方法 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 116-118.