

一种织物用除臭剂的组分分析

刘叶凤^{1,2,3}, 李廷芬¹, 赵顺莉¹

(1. 四川理工学院化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 3. 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:介绍了对组分未知除臭剂样品进行组分分析的方法及其过程。针对一种商用高效但配方未知的织物用除臭剂,先采用适当的方法和手段对该除臭剂进行预处理和分离,然后采用X射线荧光分析、红外光谱分析、综合热分析、气相色谱-质谱联用分析等分析测试方法对该未知除臭剂的元素组成、综合热变化、有机物和无机物组分分别进行了分析。结果表明:该除臭剂样品中主要有碳和氢等元素,还有部分氧、氮、溴、氯、硅、铝、铁、硫等元素;其主要组分包括乙醇、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基乙基溴化铵、油酸、十八烷基三甲基氯化铵、月桂酰胺丙基氧化胺、单油酸甘油酯、水、硫酸亚铁、纳米二氧化硅载银抗菌粉、碱式氯化铝等。它是一种复合型除臭剂。

关键词:除臭剂;污染;臭味;组分分析;配方分析

中图分类号:TQ39;X13

文献标志码:A

引言

随着工业和经济的不断发展,我国的环境污染问题已日趋严重^[1-4],恶臭问题日益突出,对人类的健康有着重大影响。恶臭除了影响人的嗅觉,还能引起人们心理不愉快,引发身体上的不适,比如:使人呼吸不畅、失眠、头晕脑胀、烦躁不安、恶心、嗅觉失调,甚至把人熏倒^[5-9]。因此人们对除臭剂的需求不断增长,出现了各种类型的除臭剂^[10-14]。

为了满足生产和生活等各种除臭需求,需要开发新的高效的除臭剂。然而,许多高效的除臭剂是企业的机密,未在市场上流通,其配方根本不会公之于众,其中,对未知除臭剂的组分分析就是比较关键的工作。尽管国内外已对除臭技术和除臭剂的配方、制备、复配、性能

研究等开展了大量工作^[11,15-19],然而,除张彦凤等^[20]采用高效液相色谱法测定了某生物除臭剂中4种已知有机酸的含量外,由于各种原因,对未知除臭剂的配方分析尚未见公开报道。故特对组分未知除臭剂样品进行组分分析的方法及其过程进行阐述,以给相关技术人员提供一定的示范指导和经验借鉴。

1 实验部分

1.1 材料

高效除臭剂:某厂家提供,外观为乳白色粘稠状可流动液体,有一定芳香气味,成分未知。

1.2 方法

采用X射线荧光分析检测样品中所含的元素,然后采用红外光谱分析检测样品中的有机物官能团,接着通

收稿日期:2017-05-15

基金项目:国家留学基金项目(201508515017);四川矿产资源研究中心项目(SCKCZY2016-YB07);四川理工学院项目(2014RC20);过程装备与控制工程四川省高校重点实验室项目(GK201406)

作者简介:刘叶凤(1982-),男,湖南武冈人,讲师,博士,主要从事精细化工、化工工艺与矿物利用方面的研究,(E-mail)yfengliu@tju.edu.cn

过热重分析测试样品的挥发温度及裂解温度,再将经过离心分离后所得物质分别采用气相色谱-质谱联用等技术分析检测其有机物组成。对水分等个别特殊物质单独设计检测方案。

1.2.1 样品预处理

取一部分样品过滤后用离心机(TD4A型台式低速离心机,英泰离心机厂,转速:2000 r/min)离心分离,获得上层黄色澄清液和下层乳白色凝胶状物质。

1.2.2 X射线荧光光谱分析

由于X射线荧光光谱分析供样要求为固体或接近固体,将样品置于40℃鼓风干燥箱(DHG-9070B型电热恒温鼓风干燥箱,上海琅玕实验设备有限公司)中烘干到一定程度,再进行X射线荧光光谱分析。使用X射线荧光光谱仪(S4 Explorer型,德国Bruker AXS公司),75 μm端窗,Rh靶光管;40 kV高压发生器,电流40 mA,样品室和光谱室自动真空,双向准直器转换器,IAI人工智能分析,内部水冷系统,SPECTRA plus分析软件及专家系统,交互及自动寻峰以及元素识别。

1.2.3 红外光谱分析

采用溶液法。将适量样品溶于三氯甲烷配制成浓度约为5%的溶液,用玻璃毛细管吸取少量的三氯甲烷(载样品用)滴在空白的溴化钾圆片上进行测量。采用NICOLET 6700型傅立叶变换红外光谱仪(美国Thermo Scientific公司),光谱范围4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹;分辨率0.4 cm⁻¹;峰-峰噪声值小于8.68×10⁻⁶ AU。

1.2.4 综合热分析

取少量样品于表面皿上,在40℃鼓风干燥箱中干燥24 h后,取9.235 mg干燥后的样品进行综合热分析。用STA 409PC型综合热分析仪(德国耐驰公司)测试。测量温度范围:30℃~1100℃;测试气氛:氮气;升温速率:10℃/min。

1.2.5 气质联用分析

取1 mL离心分离所得的上层清液与19 mL丙酮混合制成溶液。将溶液移入气相色谱(TSQ 8000型三重四级杆气质联用仪,美国热电(Thermo)公司)进样瓶中,向气相色谱-质谱联用仪进样。测试条件:升温程序:在40℃恒定1 min,然后以20℃/min的升温速率升温到80℃,恒温3 min,接着以4℃/min的升温速率升温到280℃,恒温5 min;色谱柱型号和规格:TG-MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm。

1.2.6 样品中水分的测定

从该除臭剂性状考察,其中水分含量应该占较高比重。前述分析过程很多都进行了烘干操作,不能测定出样品中真实的含水量。所以需要单独分析样品中的含水量。

将85.1759 g干燥的硅胶放入干燥器内,然后将5.1362 g样品平铺于8×8 cm的薄膜上,放入干燥器中干燥,盖上干燥剂盖子,密封,5天后待变色硅胶颜色不再变化(硅胶足量)再将硅胶全部取出称重。用干燥后所得硅胶质量减去刚开始的硅胶质量即为所取质量样品中的含水量。

2 结果与分析

2.1 X射线荧光光谱分析

由表1可知,该样品中主要有碳和氢等元素,占97%以上;其次为溴、氯元素,各占1%左右;再次是硅、铝、铁、硫等元素,含量较少。由于X射线荧光光谱分析只能分析11号(即Na,包含在内)以后的元素,而碳和氢是以CH₂的形式被识别出来,不能排除11号以前的元素(包括Li、N、O等元素)存在的可能性。

表1 X射线荧光光谱分析数据

分子	含量/%
Al	0.0974
Br	1.063
CH ₂	97.5627
Cl	1.07
S	0.0039
Fe	0.006
Si	0.197

2.2 红外光谱分析

样品红外光谱图如图1所示。在波数3441.72 cm⁻¹、2922.42 cm⁻¹、2854.91 cm⁻¹、1741.99 cm⁻¹、1630.63 cm⁻¹等众多位置出现了特征吸收峰。

根据图1,并查阅化合物官能团红外特征吸收峰表,得到该除臭剂样品中所含的基团及振动见表2。由表2可知,该样品中含有酰胺类以及烃类物质,并且含有卤代烃、醇或醚类等物质,有部分物质含有不饱和键。

表2 样品中含有的基团振动

波数/cm ⁻¹	基团振动	波数/cm ⁻¹	基团振动
3441.72	伯胺 NH 或仲胺 C-N 或醇酚类 OH	1406.64	酰胺 C-N
2922.42	烷烃 CH	1097.55	醇酚类 OH 或醚 C-O-C
2854.91	烷烃 CH	819.55	胺类 NH
1741.99	醛或酯类 C=O	720.08	氯化物 C-X
1630.63	烯烃 C=C	563.59	溴化物 C-X

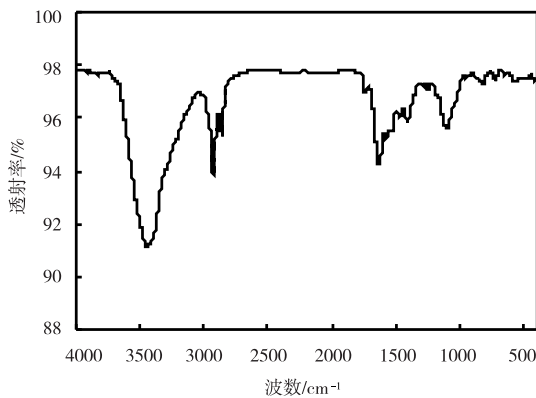


图1 样品红外光谱分析图

2.3 综合热分析

样品综合热分析结果如图2所示。由图2可知,从室温升温到100℃,热重(TG)曲线变化较小,质量减少约0.4%,DSC曲线上出现较小的吸热峰,代表样品中有少量物质吸热挥发。从100℃升温到194℃,TG曲线变化较小,质量减少约1.6%,热补偿(DSC)曲线上有少量的放热,这对应样品中有部分物质吸热挥发。此后一直到363℃,TG曲线急速减小,至此,总质量减少约53.6%,DSC曲线上有少量的放热,这对应样品中有某些组分快速吸热挥发,可以用气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行分析。从363℃升温到396℃,TG曲线成直线下降,质量减少约30.3%,DSC曲线上出现非常尖锐的放热峰,说明此时样品中有一部分物质发生了分解。从396℃升温到423℃,TG曲线成直线下降,质量减少约7.6%,DSC曲线上出现非常尖锐的放热峰,说明有另外的物质发生了分解。此后直到1100℃,尽管DSC曲线仍表现为吸热,但吸热较缓慢,对应的热重曲线质量缓慢减少,此过程质量减少约6.4%,但最终仍然有约2.5%的质量。这说明样品中不但有较轻的组分,还有较重的有机组分,而且还有难挥发、难分解的无机物。故最好是先干燥水分,接着过滤掉无机物之后再进行分析。

2.4 气质联用分析

鉴于综合热分析结果,经干燥水分后,对样品过滤,再进行离心分离,分为上层清液和下层重组分,取上层清液进行气相色谱-质谱联用分析,结果如图3所示。

由于气相色谱-质谱联用分析所得的谱图在每个保留时间对应的可能物质有多种,通过综合分析各个保留时间对应物质的可能性,结合前述分析结果、相关除臭剂的专利配方及相关文献,该样品含有的有机物包

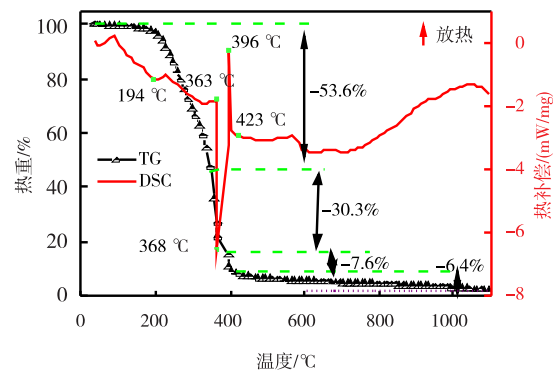


图2 样品综合热分析

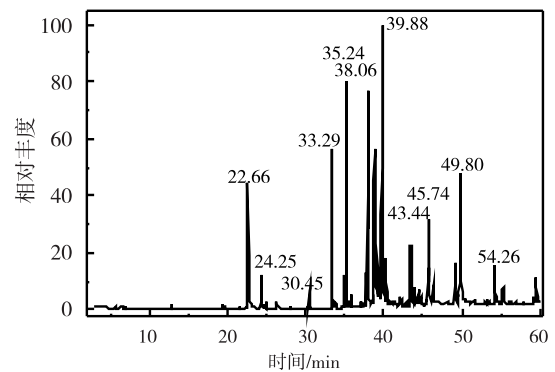


图3 样品气质联用分析

括:十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基乙基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、月桂酰胺丙基氧化胺、油酸、单油酸甘油酯等。其各峰对应组分综合分析结果见表3。

表3 GC-MS分析结果

停留时间	物质名称	分子式
22.06	乙醇	C_2H_6O
33.29	十六烷基三甲基溴化铵	$C_{19}H_{42}BrN$
35.28	十六烷基二甲基乙基溴化铵	$C_{20}H_{44}BrN$
37.91	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$
38.06	十八烷基三甲基氯化铵	$C_{21}H_{46}ClN$
38.85	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$
39.87	十六烷基二甲基乙基溴化铵	$C_{20}H_{44}BrN$
45.46	月桂酰胺丙基氧化胺	$C_{17}H_{36}N_2O_2$
45.74	单油酸甘油酯	$C_{21}H_{40}O_4$
49.80	单油酸甘油酯	$C_{21}H_{40}O_4$

表3中各物质官能团的红外特征吸收频率在所检测样品的红外谱图上均出现。所以,结合傅立叶变换红外光谱仪测得的谱图分析结果以及元素分析的结果,说明该除臭剂样品中含有表3中所述物质。

2.5 样品中水分含量

变色硅胶吸收水分5天后,待变色硅胶颜色不再变化(部分仍为浅蓝色)再将硅胶全部取出称重,质量为86.8811g,则可知5.1362g的样品的含水量为1.7052g,说

明样品中确实有水分存在,且样品中水分的百分比为33.2%。

3 讨论

通过X射线荧光光谱分析、红外光谱分析、综合热分析、气相色谱-质谱联用分析等,将样品中相当大的一部分有机物组分分析了出来,该样品中包含有乙醇、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基乙基溴化铵、油酸、十八烷基三甲基氯化铵、月桂酰胺丙基氧化胺、单油酸甘油酯。如果再能将下层组分通过液相色谱进行分析,将非常完美。遗憾的是分析测试中担心会堵塞或损坏色谱柱,加之样品较少,其性状不方便外送检测,相应重组分的组成不能精确分析。

根据X射线荧光光谱分析和热重分析的结果知,样品中还含有部分无机物,它含有Al、Br、Cl、S、Fe、Si等元素,根据查阅相关除臭剂专利和文献资料,用于除臭剂制备并含有分析结果中元素的常用无机物应为:硫酸亚铁、纳米二氧化硅载银抗菌粉、碱式氯化铝等。当然,由水分测试分析结果知,样品中还含有部分水分。故样品中的无机物组成应为:水、硫酸亚铁、纳米二氧化硅载银抗菌粉、碱式氯化铝。

该高效除臭剂含有多种表面活性剂成分,且含有多种无机物组分,为一种复合型除臭剂。

欲对某未知除臭剂的配方进行分析,其组分分析是最主要最关键的。需要将多种分析测试手段相结合,一般是先设法分析出其可能的元素组成,然后获得该样品的热变化性能,再设计有效的测试实验和选择合适的检测手段,将其组分分步检测出来,部分过程或前后顺序可能会根据需要进行更改。在分析过程中,分析人员不仅要对各种分析测试手段比较熟悉,还需具备较深厚的实践经验,对相关配方和物质的性质、用途比较熟悉,才能进行比较准确的分析。当然足够多的样品量也是确保能完成分析的条件之一。

4 结论

本文结合实践经验,介绍了对未知除臭剂样品进行组分分析的方法及其具体过程,得出如下结论:

(1)对一种未知除臭剂进行组分分析是一个非常复杂的过程,分析人员不仅要具备深厚的分析测试知识,对相关分析检测手段比较熟悉,还要具备较深厚的相关实践

经验,并设计和制定合适的分析方案,进行分析检测。

(2)该除臭剂样品中主要有碳和氢等元素,还有部分氧、氮、溴、氯、硅、铝、铁、硫等元素。

(3)该除臭剂是一种复合型除臭剂,主要组分包括乙醇、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基二甲基乙基溴化铵、油酸、十八烷基三甲基氯化铵、月桂酰胺丙基氧化胺、单油酸甘油酯等有机物组分及水、硫酸亚铁、纳米二氧化硅载银抗菌粉、碱式氯化铝等无机组分。

参考文献:

- [1] 张同斌,李金凯,程立燕.经济结构、增长方式与环境污染的内在关联研究——基于时变参数向量自回归模型的实证分析[J].中国环境科学,2016,36(7):2230-2240.
- [2] LO C W H,LIU N,LI P H Y,et al.Controlling industrial pollution in urban China:towards a more effective institutional milieu in the guangzhou environmental protection bureau[J].China Information,2016,30(2):232-258.
- [3] LIU X H,WANG W L,LU S Y,et al.Analysis of the relationship between economic growth and industrial pollution in zaozhuang,China-based on the hypothesis of the environmental kuznets curve [J]. Environ Sci Pollut R,2016,23(16):16349-16358.
- [4] DENG C,CHEN Y,LI J H,et al.Environmental pollution of polybrominated diphenyl ethers from industrial plants in China:a preliminary investigation[J]. Environ Sci Pollut R,2016,23(7):7012-7021.
- [5] MILLOT J L,LAURENT L,CASINI L.The influence of odors on time perception[J].Front Psychol,2016(7):181.
- [6] LIRON P,MISHOR E,SHAUSHAN S,et al.The influence of maternal body odors on preterm infant development[J].Chem Senses,2016,41(4):424-425.
- [7] BRAND G,THIABAUD F,DRAY N.Influence of ambient odors on time perception in a retrospective paradigm[J].Perceptual and Motor Skills,2016,122(3):799-811.
- [8] PALMIOTTO M,FATTORE E,PAIANO V,et al.Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment:toxicological risk and odor nuisance effects[J].Environ Int,2014,68:16-24.

- [9] 吴希文,李秀荣,黄国强,等.恶臭污染影响评价概述[J].环境科学动态,2002(2):21-23.
- [10] 金建飞.一种用于去除有害气体的植物提取物除臭剂[P].中国发明专利:104307019A,2015-01-28.
- [11] NATSCH A. What makes us smell: the biochemistry of body odour and the design of new deodorant ingredients[J]. *Chimia*, 2015, 69(7-8):414-420.
- [12] MESA M J C. alternative enzyme substrates as deodorants: Lyon Sue B; O'Neal Clifford; Van Der Lee Herme Bethesda, MD, United States Assigned to the Gillette Company[J]. *Biotechnol Adv*, 2015, 44(1):1-11.
- [13] DOHERTY N. Red lady deodorant[J]. *New Sci*, 2015, 226(3015):56.
- [14] 赖婷婷.一种微生物型除臭剂及其制备方法[P].中国发明专利:104225646A,2014-12-24.
- [15] 曾苏,李南华,盛洪产,等.微生物除臭剂的筛选,复配及其除臭条件的优化[J].环境科学,2015,36(1):259-265.
- [16] ZHANG W, ZHANG Q, ZHANG H, et al. Study on the preparation of turpentine deodorant and effect of its deodorant[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 38(6P):273-275,329.
- [17] 刘青松.除臭剂配方研究[J].中国洗涤用品工业,2008(6):78-84.
- [18] ARAI K, KANOU Y. Preparation of deoxyamino-co-tosylcellulose and its property as a deodorant[J]. *Fiber*, 1999, 55(8):356-360.
- [19] TAKAGI T, TANAKA M, KAMORI H, et al. Biological deodorizing technology [J]. *Nippon Steel Technical Report*, 1996(70):15-21.
- [20] 张彦凤,郭治安,赵景婵,等.高效液相色谱法测定生物除臭剂中4种有机酸[J].理化检验,2009,45(3):365-367.

Component Analysis of a Component Unknown Deodorant Using for Fabric

LIU Yefeng^{1,2,3}, LI Yanfen¹, ZHAO Shunli¹

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China; 3. Sichuan Provincial Key Lab of Process Equipment and Control, Zigong 643000, China)

Abstract: The methods and process of component analysis of a component unknown deodorant samples were introduced. In order to analyze the components of a deodorant using for fabric, which is commercial and highly efficient but whose formula has not yet been known, the deodorant was pretreated and separated by appropriate methods and means firstly. Then, the elemental composition, integrated thermal change, organic and inorganic components of the unknown deodorant were analyzed through X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy, integrated thermal analysis, and gas chromatography-mass spectrometry analysis using X-ray fluorescence spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy, integrated thermal analyzer, triple quadruple GC-MS and other instruments, respectively. The results show that there are mainly carbon and hydrogen in the deodorant sample, and there is also some oxygen, nitrogen, bromine, chlorine, silicon, aluminium, iron, sulphur and other elements. The main components include ethanol, hexadecyl trimethyl ammonium bromide, hexadecyl dimethyl ethyl ammonium bromide, oleic acid, octadecyl trimethyl ammonium chloride, 3-lauramido propyl dimethyl amine oxide, glycerol-1-monooleate and other organic components, and also water, ferrous sulphate, nano-silica antimicrobial silver powder, basic aluminium chloride, and so on. So it is a compound deodorant.

Key words: deodorant; pollution; odour; component analysis; formulation analysis