

紫外分光光度法在5-羟甲基糠醛含量测定中影响因素的研究

田维亮,葛振红

(塔里木大学生命科学学院,新疆阿拉尔市843300)

摘要:紫外光谱在测定5-羟甲基糠醛含量时存在一定的误差,笔者对催化反应的溶剂、催化剂和原料等因素的影响进行了探索。实验结果表明,5-HMF标样在284 nm波长下具有非常好的线性关系;反应溶剂离子液体[EMIM]Cl和[BMIM]Cl与二甲基亚砜(DSMO)在特征吸收峰附近几乎没有吸收,而正丁醇有微量吸收;反应催化剂CrCl₃、AlCl₃、ZnCl₂几乎没有吸收,FeCl₃、硅钨酸、铬酸钾和磷钼酸有一定吸收(FeCl₃ > 硅钨酸 > 铬酸钾 > 磷钼酸);反应原料果糖和葡萄糖在特征吸收峰几乎没有吸收;二甲基亚砜(DSMO)和CrCl₃的混合液体对紫外光谱的吸收存在叠加效应。因此,紫外光谱测定5-HMF含量存在一定的误差根本原因是由于分析检测液中其他物质在其特征吸收峰附近有一定的吸收所致。可以采用复配参比液和降低其他物质的浓度等措施降低干扰,提高测量的准确度。

关键词:5-羟甲基糠醛;紫外光谱法;测定

中图分类号:TS247

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0116-04

Study on influencing factors of determination of 5-hydroxymethylfurfural by UV spectrophotometry

TIAN Wei-liang, GE Zhen-hong

(College of Life Science, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: There is a certain degree of error when 5-hydroxymethylfurfural is measured with UV spectrophotometry. The influences of the solvent of the catalytic reaction, the catalyst and raw materials are studied. The results show that the standard sample of 5-HMF has a very good linear relationship at 284 nm wavelength. Except *n*-butanol, the reaction solvents such as [BMIM]Cl, [BMIM]Cl and dimethyl sulfoxide (DSMO) have no absorb around the characteristic absorption peak. The reaction catalysts like CrCl₃, AlCl₃ and ZnCl₂, have no absorption, but FeCl₃, silicotungstic acid, potassium chromate and phospho-molybdic acid have some absorption. The raw materials such as fructose and glucose, have no absorption to UV light as well. The mixture of dimethyl sulfoxide and CrCl₃ has duplicate effect on absorption to UV light. Therefore, basic reason for error of determining 5-HMF using UV spectroscopy is that other substances in the test solution have certain absorption to UV light near the characteristic absorption peak. Using a mixed reference solution and reducing the concentration of the other substances can reduce the degree of interference and improve the accuracy of measurement.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF); UV spectroscopy; determination

伴随化石资源的日益枯竭,迫于能源危机与环境保护的双重压力,开发新的可代替能源已成为全球重大的战略课题^[1-3]。生物质主要包括农业生产的废弃物和剩余物、林木和草类等是世界上储量最为丰富的可再生资源,具有代替石油基产业的发展潜力。

5-羟甲基糠醛(5-HMF)被誉为“沉睡的巨人”^[4-6],是连接生物质转化和大规模化工过程的重要平台化合物^[7]。他是一种重要的呋喃基化合物,分子中含有1个醛基和1个羟甲基,可以通过加氢、氧化脱氢、酯化、卤化、聚合、水解以及其他多种化学反应制备高附加值产品的原料,用于合成许多

有用化合物和新型高分子材料,包括医药、树脂类塑料、柴油燃料添加剂等^[8],被认为是链接于碳水化合物资源与石油工业之间的桥梁^[9-10]。因此,利用可再生生物质资源来制备5-羟甲基糠醛是生物质能源有效利用的一个重要方向^[11],具有十分广阔的前景和深远的意义。

目前,5-HMF的分析检测方法主要是高效液相色谱法^[12]、紫外分光光度法^[13-14],还有气质谱联用法^[15]和液质联用法^[16]等。高效液相色谱法以准确度高获得广泛的应用,但其成本较高、效率较低^[17]。紫外分光光度法由于快速简便也被许多研究者所青睐,但总与液相色谱法存在一定的误差,如何降低误

差,提高准确性,成为紫外分光光度法测量5-HMF含量的关键所在。笔者对催化制备5-羟甲基糠醛的反应体系的原料、催化剂和溶剂等体系的影响因素进行了分析,寻求降低误差的方法。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计 UV-2450, 岛津公司生产。[EMIM]Cl、[BMIM]Cl, 上海成捷化学有限公司生产; 二甲基亚砜(DMSO), 分析纯, 天津致远化学试剂有限公司生产; CrCl₃, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂生产; 果糖, 分析纯, 上海蓝季科技发展有限公司生产; 葡萄糖, 分析纯, 天津北联精细化学品有限公司生产; 正丁醇, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂生产; 5-羟甲基糠醛, 上海成捷化学有限公司生产; 硅钨酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 磷钼酸, 分析纯, 浙江湖州食品化工联合公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 5-HMF 标准溶液的配制

配制 1、4、7、10、13、16、20 μg/mL 7 个已知质量浓度的 5-HMF 水溶液。

1.2.2 5-HMF 溶液的紫外光谱扫描曲线绘制

以蒸馏水作为空白试样, 取 1 个已知质量浓度的 5-HMF 标准溶液置于石英比色皿中, 在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描, 绘制光谱扫描曲线, 根据扫描曲线确定最大吸收波长。

1.2.3 5-HMF 溶液的标准曲线绘制

取 7 个已知质量浓度的 5-HMF 系列标准溶液, 以蒸馏水作为空白, 在最大吸收波长下测定其吸光度, 绘制标准曲线, 建立回归方程式。

1.2.4 反应原料、催化剂和溶剂的紫外光谱扫描曲线绘制

以蒸馏水作为空白试样, 分别配置原料、催化剂和溶剂质量浓度在 1 ~ 20 μg/mL 的溶液置于石英比色皿中, 在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描, 记录全部吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 5-HMF 的吸光度与质量浓度的关系

5-HMF 水溶液在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描, 紫外吸收光谱图如图 1 所示。

由图 1 可知, 5-羟甲基糠醛(5-HMF) 在 284 nm 处有最大吸收峰, 这与其他文献报道相吻合, 因此,

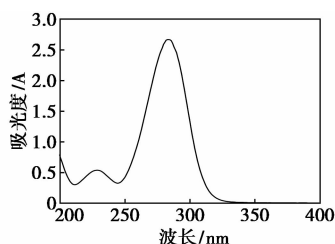


图 1 5-HMF 标准溶液紫外吸收光谱图

284 nm 为最大吸收波长。将 5-HMF 标准溶液配制成质量浓度分别为 1、4、7、10、13、16、20 μg/mL 的系列标准溶液, 以蒸馏水作为空白, 在 284 nm 下分别测定该标准溶液的吸光度, 绘制标准曲线, 如图 2 所示。由图 2 可得到线性方程为 $y = 0.1329x + 0.0071$, $R_2 = 0.9999$, 样品在 0 ~ 20 μg/mL 范围内线性非常好。

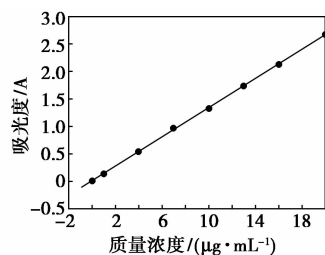


图 2 5-HMF 质量浓度标准曲线

2.2 反应溶剂对紫外吸收光谱的影响

催化制备 5-羟甲基糠醛的反应溶剂主要有水、有机溶剂正丁醇和乙醇、二甲基亚砜(DMSO)、[EMIM]Cl、[BMIM]Cl 等, 由于 5-HMF 在水中不稳定, 目前发现比较理想的溶剂是离子液体和 DMSO 等。取一定浓度的 [EMIM]Cl、[BMIM]Cl、二甲基亚砜(DMSO) 和正丁醇水溶液在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描, 与标准 5-HMF 一起绘制光谱曲线, 如图 3 所示。

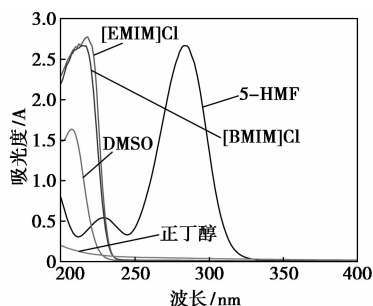


图 3 反应溶剂的吸收光谱曲线

从图 3 可以看出, 离子液体 [EMIM]Cl 和 [BMIM]Cl 与二甲基亚砜(DMSO) 在 240 ~ 325 nm 几乎没有吸收, 而正丁醇在此范围内是有一定吸收

的。因此,离子液体[EMIM]Cl、[BMIM]Cl和二甲基亚枫(DSMO)对紫外分光光度法测量含量几乎没有影响的或影响很小,而用正丁醇溶剂有一定影响,所以应设法消除其影响,减少误差来源。

2.3 反应催化剂对紫外吸收光谱的影响

催化制备 5-羟甲基糠醛的催化剂主要有 CrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、铬酸钾、磷钼酸和硅钨酸等,目前发现比较理想的催化剂是铬离子和固体酸等。取一定质量浓度的 CrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、铬酸钾、磷钼酸和硅钨酸的水溶液在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描,与标准 5-HMF 溶液一起绘制光谱曲线,如图 4 所示。从图 4 可以看出, CrCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 在 240 ~ 325 nm 几乎没有吸收,磷钼酸在 270 ~ 325 nm 几乎也没有吸收,只在 240 ~ 270 nm 有一定的吸收,而 FeCl_3 、铬酸钾和硅钨酸在此范围内有一定吸收,大小为 $\text{FeCl}_3 > \text{硅钨酸} > \text{铬酸钾}$ 。因此, CrCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 和磷钼酸对用紫外分光光度法测量含量几乎没有影响或影响很小,而 FeCl_3 、铬酸钾和硅钨酸有一定影响的,所以应尽量消除其影响。

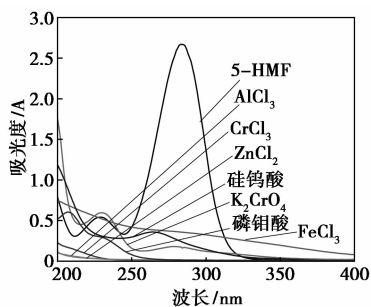


图 4 反应催化剂的吸收光谱曲线

2.4 反应原料对紫外吸收光谱的影响

催化制备 5-羟甲基糠醛的反应原料主要有果糖、葡萄糖、纤维素等,目前发现比较理想的原料是果糖,其收率最高。

取一定浓度的果糖和葡萄糖的水溶液在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描,与标准 5-HMF 溶液一起

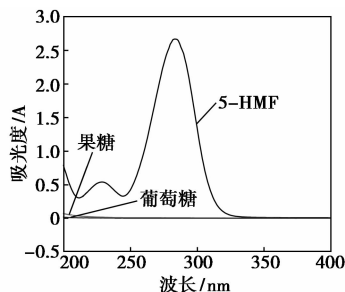


图 5 反应原料的吸收光谱曲线

绘制光谱曲线,如图 5 所示。

从图 5 可以看出,果糖和葡萄糖在 240 ~ 325 nm 几乎没有吸收。因此,反应原料果糖和葡萄糖对用紫外分光光度法测量含量几乎没有影响或影响很小。

2.5 料液的混合对紫外吸收光谱的影响

取一定质量浓度的二甲基亚枫(DSMO)和 CrCl_3 的混合液在 200 ~ 400 nm 波长范围内扫描,与标准 5-HMF 溶液一起绘制光谱曲线,如图 6 所示。从图 6 可以看出,其混合液在 275 ~ 325 nm 几乎没有吸收,在 240 ~ 275 nm 范围内出现了吸收,然而在图 3、图 4 中,单独的(DSMO)和 CrCl_3 溶液均不存在吸收。因此,原料液的混合对紫外光谱的吸收存在叠加效应,在实际测量中应予以考虑。

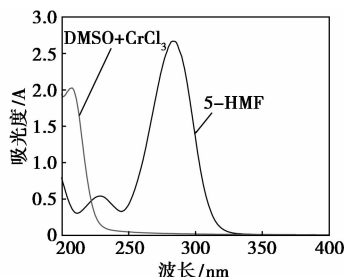


图 6 溶剂和催化剂混合液的吸收光谱曲线

3 结论

5-羟甲基糠醛是连接生物质转化和石油化工过程的重要平台化合物,紫外光谱测定其含量具有快速、简便、成本低等特点,但其结果存在一定的误差,使其应用受到限制。笔者从反应溶剂、催化剂和原料等因素的影响进行探索,实验结果表明,标准的 5-HMF 样品在 284 nm 波长下具有非常好的线性关系,具备光谱分析的条件。反应溶剂离子液体[EMIM]Cl 和[BMIM]Cl 与二甲基亚枫(DSMO)在 240 ~ 325 nm 几乎没有吸收,而正丁醇有微量吸收。反应催化剂 CrCl_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 在特征吸收波长处几乎没有吸收, FeCl_3 、硅钨酸、铬酸钾和磷钼酸在此范围内有一定吸收 ($\text{FeCl}_3 > \text{硅钨酸} > \text{铬酸钾} > \text{磷钼酸}$)。反应原料果糖和葡萄糖在特征吸收峰几乎没有吸收;二甲基亚枫(DSMO)和 CrCl_3 的混合对紫外光谱的吸收存在叠加效应。因此,紫外光谱测定 5-HMF 含量存在一定的误差根本原因是由于分析检测液中其他物质在其特征吸收波长处有一定的吸收所致。除少量催化剂在特征吸收波长处有较大的吸收,其他的吸收较小,可采取措施避免误差产生,提

高准确度,提高紫外光谱在测量5-HMF的应用范围。具体措施如下:①在配制标液时,以反应原料、催化剂和溶剂或混合液的一定质量浓度的溶液作为参比液,排除干扰;②分析检测时,尽量降低其他物质的质量浓度,如催化剂的量,降低干扰程度。

参考文献

- [1] Mosier N, Wyman C, Dale B, *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673 - 686.
- [2] Lynd L R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment and policy [J]. *Annual Review of Energy and the Environment*. 1996, (21): 403 - 465.
- [3] Dalgaard T, Jorgensen U, Olesen J E, *et al.* Looking at biofuels and bioenergy [J]. *Science*, 2006, 312: 1743 - 1744.
- [4] Bicker M, Kaiser D, Ott L, *et al.* Dehydration of D-fructose to hydroxyl methyl furfural in sub- and supercritical fluids [J]. *Supercrit Fluids*, 2005, 36: 118 - 126.
- [5] 张正源, 张宗才, 李洁, 等. 离子液体催化制备5-羟甲基糠醛研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22: 257 - 261.
- [6] 耿丽, 魏立纲, 马英冲. 离子液体中果糖脱水制5-羟甲基糠醛 [J]. *现代化工*, 2008, 10: 245 - 247.
- [7] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-Phase catalytic processing of biomass-Derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164 - 7183.
- [8] Leshkov Y R, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote

efficient production of hydroxyl methyl furfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933 - 1937.

- [9] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982 - U5.
- [10] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lingo-cellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1979 - 1985.
- [11] Dhepe P L, Fukuoka A. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis [J]. *ChemSuschem*, 2008, 1(12): 969 - 975.
- [12] Clayton V McNeill, Daniel T Nowlan, Larry C McNeill, *et al.* Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 384(1/2): 65 - 69.
- [13] Hu S Q, Zhang Z F, Zhou YX, *et al.* Conversion of fructose to 5-hydroxy methyl furfural using ionic liquids prepared from renewable materials [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(12): 1280 - 1283.
- [14] 杨柳, 刘玉环, 阮榕生, 等. 紫外光谱测定葡萄糖两相水解液中5-羟甲基糠醛的新方法 [J]. *现代化工*, 2011, 31(10): 92 - 95.
- [15] Teixidó E, Santos F J, Puignou L, *et al.* Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1135(1): 85 - 90.
- [16] Erika Teixidó, Encarnación Moyano, Javier Santos F, *et al.* Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxy methyl furfural in food [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1185(1): 102 - 108.
- [17] 阎智培, 林鹿, 张俊华. 紫外光谱法快速测定两相葡萄糖酸水解反应体系中的羟甲基糠醛 [J]. *分析仪器*, 2009, (5): 45 - 47. ■

我国大型空分装置领域实现重大突破

西安陕鼓动力股份有限公司自主研发的首套国产化6万Nm³/h等级空分装置配套离心式多轴增压机上周在陕鼓动力试车成功。该机组将为河南龙宇煤化工有限公司年产40万吨醋酸项目配套。这是继去2012年10月份6万等级空分装置配套内冷等温式离心压缩机试车成功后,在大型空分装置领域主机产品上的又一次重大突破。

6万Nm³/h等级空分配套离心压缩机是陕鼓设计制造的国产化最大规模空分机组,拥有自主知识产权。该机组的试车成功标志着陕鼓动力已占领国内6万等级空分离心压缩机领域制高点,达到了国际同等级空分装置领域先进水平,打破了我国6万等级空分装置配套大型压缩机组依赖进口的局面。

据了解,空分装置压缩机组包括空压机和增压机。2012年10月16日,陕鼓动力为河南龙宇煤化工公司提供的6万等级EIZ140空压机试车成功。作为配套机组,EG56多轴增压机将空压机压缩出来的一部分气体由0.6兆帕增

压到7兆帕。

据陕鼓技术负责人介绍,6万等级多轴增压机采用了多项先进技术,其中气动部分采用国际先进的设计软件,各级叶轮转速与叶轮结构参数匹配良好,保证机组各级均处于高效区;多轴压缩机共5根轴,叶轮采用高效模型级,各级均采用轴向进气,并可根据需要进行进口导叶(IGV)调节,压缩机负荷可在75%~105%等压力变化,压缩机工况范围较宽;压缩机轴端密封采用碳环密封,密封泄漏量小,转子悬臂跨距短,转子动力学性能优良,运转平稳;压缩机采用工艺气体逐级冷却方案,与单轴增压机相比,等温效率高,功耗下降,功率减少1400kW左右,年至少节省运行费用560万元。

据悉,陕鼓动力2万~6万Nm³/h等级大型空分离心压缩机组主要性能参数和技术指标均已达到国际先进水平,目前他们正在进行8万、10万等级空分离心压缩机样机制造,12万等级空分离心压缩机组研发已完成。