

荧光示踪型AA-IA的合成及性能研究

韩鹏程¹, 谢梦源¹, 郜名芳¹, 张雨婷¹, 张月生¹, 张翔², 朱西挺¹, 张跃华^{1*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通市生态环境监控中心, 江苏 南通

收稿日期: 2021年11月15日; 录用日期: 2022年1月10日; 发布日期: 2022年1月17日

摘要

以4-溴-1,8-萘二甲酸酐和N,N-二甲基-1,3-丙二胺为起始原料, 经过酰胺化、胺化和季铵化三步反应, 得到含有可聚合双键的荧光单体4-丁胺基-N-(2-N',N'-二甲基氨基丙基)萘二甲酰亚胺烯丙基氯化铵(FT)。将FT与丙烯酸(AA)和衣康酸(IA)进行共聚得到FT-AA-IA共聚物。对FT-AA-IA共聚物的荧光性能和阻垢性能进行了研究。结果表明: FT-AA-IA的激发波长和发射波长分别为447 nm和546 nm; FT-AA-IA共聚物的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 检测下限为0.19 mg·L⁻¹; 采用静态法对其阻垢性能进行了研究, 当加药量为12 mg·L⁻¹时对碳酸钙的阻垢率可以达到89.3%。其他水处理药剂对其荧光性能没有影响。

关键词

荧光单体, 共聚物, 丙烯酸, 衣康酸, 阻垢剂, 合成

Preparation and Performance of Fluorescent Tracer Acrylic Acid-Itaconic Acid

Pengcheng Han¹, Mengyuan Xie¹, Mingfang Gao¹, Yuting Zhang¹, Yuesheng Zhang¹, Xiang Zhang², Xiting Zhu¹, Yuehua Zhang^{1*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Ecological Environment Monitoring Center, Nantong Jiangsu

Received: Nov. 15th, 2021; accepted: Jan. 10th, 2022; published: Jan. 17th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 韩鹏程, 谢梦源, 郜名芳, 张雨婷, 张月生, 张翔, 朱西挺, 张跃华. 荧光示踪型 AA-IA 的合成及性能研究[J]. 物理化学进展, 2022, 11(1): 1-7. DOI: 10.12677/japc.2022.111001

Abstract

A novel fluorescent monomer, 4-butylamino-N-(2-N',N'-dimethylamino propyl)naphthalimide allyl chloride quaternary ammonium salt (FT) was synthesized from 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride and N,N-dimethyl-1,3-propanediamine via amidation, amination and quaterisation. The fluorescent tracer acrylic acid/itaconic acid (FT-AA-IA) was prepared by copolymerization of FT, acrylic acid (AA) and itaconic acid (IA). The effects of FT-AA-IA on fluorescence and scale inhibition were researched. The results showed that the excited and emitted wavelength of the FT-AA-IA is 447 nm and 546 nm, respectively. The relationship of fluorescent intensity and concentration of FT-AA-IA is linear. The lowest determined limit is 0.19 mg·L⁻¹. The FT-AA-IA scale inhibition performance was studied by the static method. The scale inhibition ratio of CaCO₃ is 89.3% when the concentration of FT-AA-IA is 12 mg·L⁻¹. Other water treatment chemicals have no effect on the fluorescence properties of FT-AA-IA.

Keywords

Fluorescent Monomer, Copolymer, Acrylic Acid, Itaconic Acid, Scale Inhibitor, Synthesis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业生产中, 循环冷却水的用量占工业用水总量的 70%左右。尽管各地的水质不同, 但多次循环使用后, 冷却水含盐量会增高, 从而导致了循环冷却水常见的结垢、腐蚀和微生物生长等问题。阻垢剂、缓蚀剂以及杀菌剂常用来抑制循环冷却水中的结垢、腐蚀和微生物生长的现象。如何监测这些水处理药剂的含量, 并对系统进行实时加药, 成了工业水处理中定量分析的关键。传统的方法是测定总磷的含量, 但操作繁琐, 耗费时间长。采用荧光示踪型水处理药剂可以很好地解决这个问题[1]。由于示踪剂的荧光强度与水处理药剂的浓度呈线性关系, 由荧光强度可以得到水处理药剂的浓度, 从而实现快速检测和自动加药[2] [3]。

荧光示踪型水处理药剂通常可以通过三种方法得到。第一种是物理共混[4] [5], 即将具有荧光示踪功能的药剂与水处理药剂按照一定的比例进行混合, 根据检测到的荧光示踪剂的浓度间接地测定水处理药剂的浓度。这种方法简单, 但不是所有的具有荧光特性的物质都适宜作为示踪剂, 该示踪剂需要具有荧光强度高、不易降解、抗干扰能力强等特点。第二种是聚合物改性, 即将水处理药剂(通常都是聚合物)与一些荧光物质通过化学反应得到[6]。第三种方法, 也是最适宜的一种方法, 是将水处理药剂的单体与荧光单体在引发剂的条件下进行聚合, 得到荧光示踪型水处理药剂[7] [8]。这种方法简单, 制备的条件温和, 不需要高温高压, 因此是荧光示踪型水处理药剂未来的发展方向。该方法的关键是合成具有可聚合双键且荧光量子效率高的荧光单体[9] [10]。

本文以 4-溴-1,8-萘二甲酸酐和 N,N-二甲基-1,3-丙二胺为起始原料, 经过酰胺化、胺化和季铵化三步反应, 得到含有可聚合双键的荧光单体 4-丁胺基-N-(2-N',N'-二甲基氨基丙基)萘二甲酰亚胺烯丙基氯化铵 (FT)。并以此荧光单体与水处理药剂的单体丙烯酸及衣康酸在引发剂的条件下进行聚合, 得到具有荧光

示踪功能的水处理药剂，并研究了在循环冷却水中的阻垢分散功能。该荧光示踪水处理药剂有望在实际工程中得到应用。

2. 实验部分

2.1. 主要原料和仪器

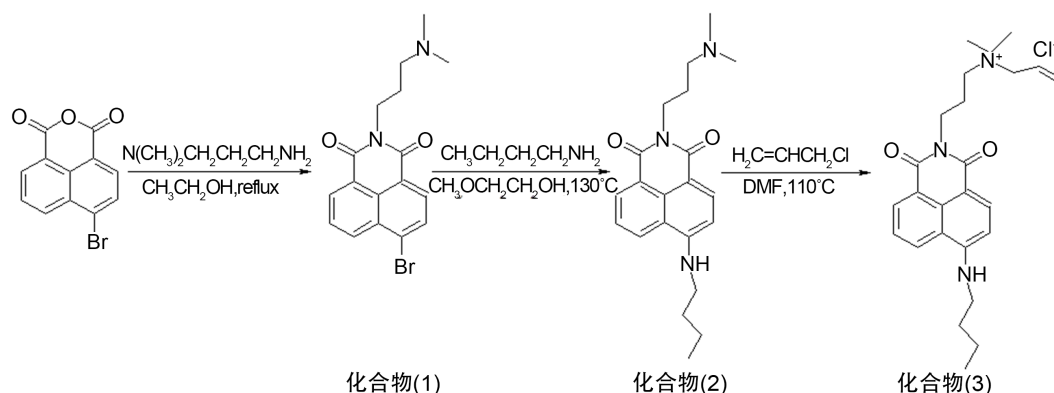
4-溴-1,8-萘二甲酸酐、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、烯丙基氯为工业品，使用前进行提纯。甲醇、乙醇、二氯甲烷、正丁基胺、乙二醇甲醚，N,N-二甲基甲酰胺均为市售分析纯试剂。ATMP(氨基三甲叉磷酸)、HEDP(1-羟基乙烷-1,1-二磷酸)、HPMA(水解聚马来酸酐)、PAA(聚丙烯酸)等为工业品。

Bruker DRX500 MHz 核磁共振仪(^1H NMR): 德国 Bruker 公司, 荧光分光光度计, F-7000, 日本日立。

2.2. FT-AA-IA 荧光示踪剂的合成

2.2.1. FT 的合成

1) FT 的合成反应式



2) 化合物(1)的合成

称取 4-溴-1,8-萘酐 10 g (36.09 mmol)于三口烧瓶中，加入 30 mL 乙醇，缓慢搅拌，滴加 N,N-二甲基-1,3-丙二胺 9.1 mL (72.18 mmol)和 20 mL 乙醇的混合液，半个小时滴完，同时缓慢升至回流温度，用薄层色谱跟踪，直至反应结束，冷却过滤，得到黄色固体，化合物(1)(点板时层析液二氯甲烷:甲醇 = 10:1)。

3) 化合物(2)的合成

称取上述生成的产物(1) 5 g (13.84 mmol)于三口烧瓶中，加入 20 mL 乙二醇甲醚，缓慢搅拌，滴加正丁基胺 2.7 mL (27.7 mmol)和 10 mL 乙醇的混合液，同时缓慢升至 130°C，用薄层色谱跟踪，直至反应结束，减压抽滤，去除过量的乙二醇甲醚，用柱色谱进行分离，得到目的产物化合物(2)(展开剂 二氯甲烷:甲醇 = 10:1)。

4) 化合物(3)(FT)的合成

称取上述生成的产物化合物(2) 0.5 g (1.415 mmol)于三口烧瓶中，加入 5 mL DMF，缓慢搅拌，滴加烯丙基氯 0.46 mL (5.658 mmol)和 5 mL DMF 的混合液，同时缓慢升至 110°C，用薄层色谱跟踪，直至反应结束，减压蒸馏，去除过量的 DMF，冷却，得到粗产品，用丙酮洗涤，得到目的产物化合物(3) (FT)(点板时层析液二氯甲烷:甲醇 = 10:1)。

2.2.2. FT-AA-IA 荧光示踪剂的合成

在装有电动搅拌机、分液漏斗、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中放入一定量的去离子水、衣康酸、

催化剂、次亚磷酸钠及荧光单体(FT), 在搅拌下加热至 90℃, 在氮气的保护下, 滴加一定量的过硫酸铵、丙烯酸和亚硫酸氢钠溶液, 温度控制在 90℃, 50 min 内滴完, 继续保温 6 h, 冷却出料, 即得棕红色透明共聚物溶液 FT-AA-IA。

2.3. FT-AA-IA 示踪剂的荧光性能测定

称取一定量棕红色透明共聚物溶液 FT-AA-IA, 溶解于蒸馏水中, 配制成不同浓度的 FT-AA-IA 溶液, 在荧光分光光度计上进行激发光谱和发射光谱扫描, 测定该示踪剂的激发波长和发射波长。测定时, 激发狭缝和发射狭缝宽度为 10 nm, 扫描速度为快速。

2.4. FT-AA-IA 示踪剂阻垢性能的测定

利用静态阻垢法对 FT-AA-IA 的阻碳酸钙性能进行测定。试验用水为自配水试验条件如下: 温度: 80℃; 药剂浓度分别为 2, 4, 6, 10, 12, 16, 20 mg·L⁻¹; 试验时间: 10 h; 试验配置水: Ca²⁺ 250 mg·L⁻¹, HCO₃⁻ 250 mg·L⁻¹ (均以 CaCO₃ 计), 浓缩倍数为 1.5 倍; 同时做不加药剂的空白实验。在 80℃ 下恒温。取出, 冷却至室温后, 以 EDTA 为络合剂测定水样中游离的钙离子的浓度, 从而计算出 FT-AA-IA 的阻垢率。

3. 结果与讨论

3.1. 荧光单体 FT 的结构表征与荧光性能

荧光单体的 FT 的合成分为三步, 产物分别为化合物(1)、化合物(2)及 FT。三种化合物的核磁共振氢谱分别为:

化合物(1): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.66 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, ArH), 8.57(d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 8.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.85(t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 4.23 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.43 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 2.25 (s, 6H, 2xCH₃), 1.94~1.88 (m, 2H, CH₂).

化合物(2): ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.57 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 8.46(d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.61 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 6.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 5.26 (t, 2H, *J* = 9.3 Hz, NH), 4.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 3.41 (q, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂), 2.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.27 (s, 6H, 2xCH₃), 1.92 (quint, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 1.80 (quint, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH₂), 1.55 (quint, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂), 1.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃).

化合物(3): (FT)¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.769~7.605 (m, 1H, ArH), 7.591~7.532(m, 1H, ArH), 7.362~7.211 (m, 1H, ArH), 7.133~7.102 (m, 1H, ArH), 6.042~5.965 (m, 2H, ArH and -CH=), 5.706~5.636 (m, 3H, NH and =CH₂-), 3.957~3.924 (m, 2H, N-CH₂), 3.713~3.70 (m, 2H, -NH-CH₂), 3.402~3.343 (m, 4H, 2x-CH₂-) 3.090~3.075 (m, 6H, 2xCH₃), 2.031~2.016 (m, 2H, -CH₂-), 1.66~1.62(m, 2H, -CH₂-), 1.48~1.45(m, 2H, -CH₂-), 1.02~0.96 (m, 3H, -CH₃).

从核磁共振氢谱上可以看出, 在 5.706~5.636 和 6.042~5.965 处出现了烯烃的特征峰, 氢质子的位移及个数符合理论值, 因此我们推断该产物为所合成的目标物 4-丁氨基-N-(2-N',N'-二甲基氨基丙基)萘二甲酰亚胺烯丙基氯化铵(FT)。该荧光单体的激发波长和发射波长分别为 447 nm 和 546 nm。

3.2. FT-AA-IA 示踪剂的性能研究

3.2.1. FT-AA-IA 示踪剂的荧光光谱

称取一定量的 FT-AA-IA 示踪剂, 配制成水溶液。首先, 固定荧光分光光度计的发射波长, 进行激

发光谱扫描, 得到该示踪剂的激发光谱及激发波长; 再固定荧光分光光度计的激发波长, 进行发射波长的扫描。结果如图 1 所示。由图 1 可见, 得到该示踪剂的发射光谱及发射波长分别为 447 nm 和 546 nm, 与荧光单体 FT 的激发和发射波长相比, 没有明显的变化。这可能是由于进行聚合反应制备聚合物时, FT 的发色基团没有收到影响[11]。

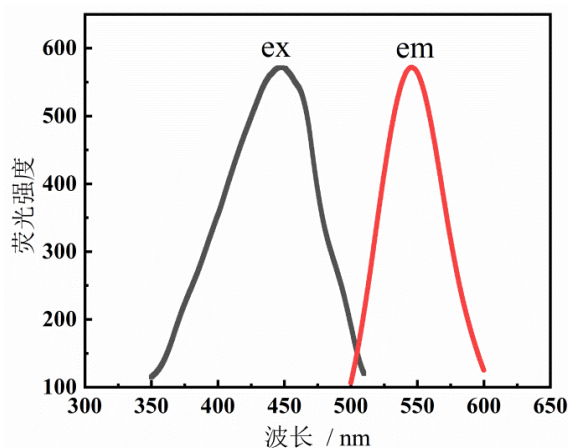


Figure 1. Emission and excitation spectra of FT-AA-IA

图 1. FT-AA-IA 的激发光谱与发射光谱

3.2.2. FT-AA-IA 示踪剂的荧光检测性能

荧光示踪剂的荧光强度与其浓度之间的线性关系决定了该示踪剂在工业中的应用前景。因此, 固定 FT-AA-IA 示踪剂的激发波长, 测定不同浓度下的发射光强度与其浓度之间的关系。结果如图 2 所示。

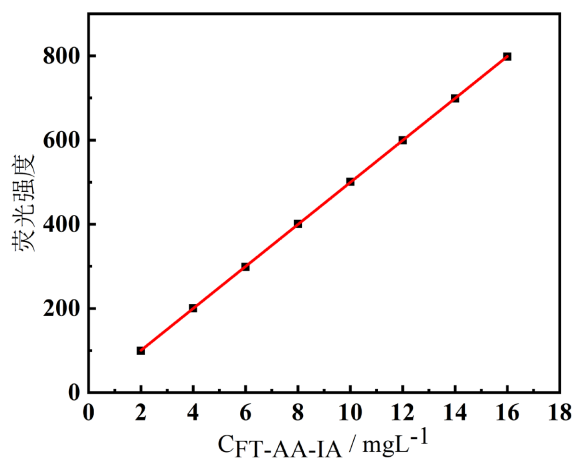


Figure 2. The relationship between fluorescence intensity and concentration of FT-AA-IA

图 2. FT-AA-IA 浓度与荧光强度的关系

由图 2 可见, 当激发光强度、波长、溶剂温度等条件一定时, 发射波长下的发射光强度与其浓度呈很好的线性关系, 线性相关系数为 0.9997。根据公式检测下限 = $3\sigma/k$ (σ 为方差, k 为斜率), 可求得为聚合物检测下限为 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。具有较低检测下限。在常用的循环水系统中, 大多采用多种水处理药剂复合使用, 且单一组分的浓度小于 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此线性范围和最低检测线都符合在线检测的要求, 在实际工作中有着较好的应用前景。

3.2.3. FT-AA-IA 示踪剂的阻垢性能研究

1) FT-AA-IA 示踪剂的阻碳酸钙垢研究

实验室常用静态阻垢法的评定阻垢剂性能。该方法测定的测定原理为：对分别加有阻垢剂和未加阻垢剂的实验水进行加热，促使 CaCO_3 析出，然后再测定水中保留的 Ca^{2+} 含量的变化，若水中保留的 Ca^{2+} 含量愈高，则生成的碳酸钙垢就愈少，该水处理药剂的阻垢效果愈好。

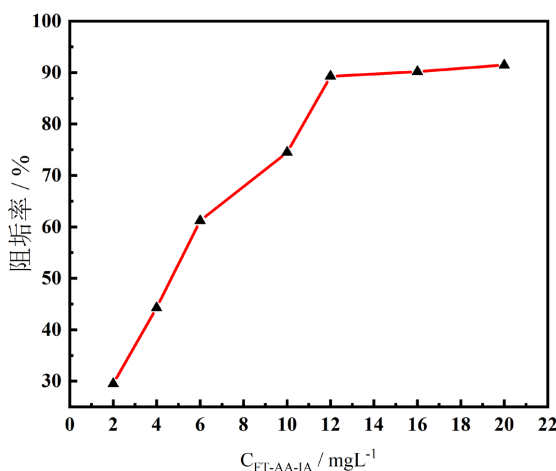


Figure 3. Scale inhibition performance of FT-AA-IA on calcium carbonate

图 3. FT-AA-IA 对碳酸钙的阻垢性能

从图 3 可以看到，FT-AA-IA 对碳酸钙垢的抑制能力随着其浓度的增加而增加，但当其浓度增加到 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阻垢率增加不明显。因此，当 FT-AA-IA 投加量为 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 对碳酸钙的阻垢率为 89.3%。

2) 常规阻垢分散剂对 FT-AA-IA 荧光性能的影响

工业生产中，常常是多种药剂混合使用。因此有必要研究 FT-AA-IA 与其他常用的阻垢分散剂混合使用时，荧光性能可能受到影响。选用常规阻垢分散剂如 ATMP (氨基三甲叉磷酸)、HEDP (1-羟基乙烷-1,1-二磷酸)、HPMA (水解聚马来酸酐)、PAA (聚丙烯酸)等 4 种药剂来研究对其荧光强度的影响，结果见图 4。

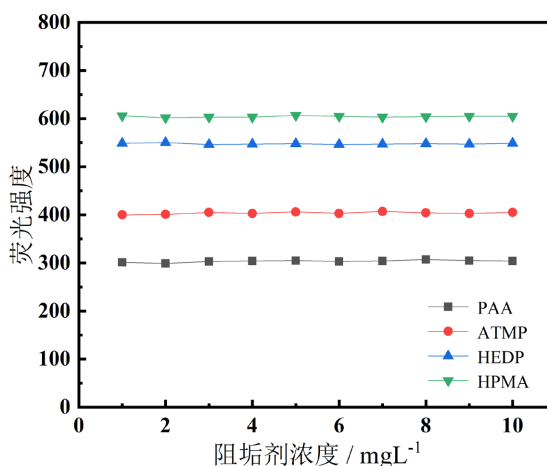


Figure 4. The effects of different scale inhibitor to fluorescent intensity of FT-AA-IA

图 4. 常规水质稳定剂对 FT-AA-IA 荧光性能的影响

由图 4 可见, 常规水质稳定剂正常加药量的情况下对 FT-AA-IA 的荧光强度基本无影响。因此, 该荧光示踪型水处理药剂可以与其他常规水质稳定剂混合使用而不影响其荧光示踪性能。

4. 结论

1) 以 4-溴-1,8-萘二甲酸酐和 N,N-二甲基-1,3-丙二胺为起始原料, 经过三步反应, 得到含有可聚合双键的荧光单体。将 FT 与丙烯酸(AA)和衣康酸(IA)进行共聚得到 FT-AA-IA 共聚物。

2) FT-AA-IA 共聚物的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 检测下限为: $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 当加药量为 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, FT-AA-IA 共聚物对碳酸钙的阻垢率可以达到 89.3%。具有较为优良的阻垢性能。

4) 其他常用水处理药剂对 FT-AA-IA 荧光性能没有影响。

5) 该荧光示踪水处理药剂有望在实际工程中得到应用, 节约宝贵的水资源, 产生显著的环境效益、经济效益和社会效益。

基金项目

南通市社会民生科技项目(编号: MS12021052)和南通大学大学生创新训练项目资助(202110304133H, 202110304018Z)。

参考文献

- [1] 卓源. 无磷药剂的监测方法——荧光示踪技术在循环冷却水中的应用[J]. 化工管理, 2015(15): 117+119.
- [2] 张盼盼. 荧光示踪聚天冬氨酸衍生物的制备及其阻垢缓蚀性能[D]: [硕士学位论文]. 开封: 河南大学, 2020.
- [3] Zhang, A., Zhou, Y.M., Yao, Q.Z., *et al.* (2017) Inhibition of Calcium Scales by a Fluorescent-Tagged and Polyether-Based Polycarboxylate Scale Inhibitor for Cooling Water Systems. *Desalination and Water Treatment*, **59**, 114-122. <https://doi.org/10.5004/dwt.2016.0457>
- [4] Hoots, J.E. and Hunt, B.E. (1988) Fluorescent Tracers—Chemical Treatment Monitors. US 4783314.
- [5] 王佳佳, 高灿柱, 彭宇霆, 等. 对氨基苯磺酸钠在循环水加药系统中的应用研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 69-72.
- [6] Feng, J., Gao, L., Wen, R., *et al.* (2014) Fluorescent Polyaspartic Acid with an Enhanced Inhibition Performance against Calcium Phosphate. *Desalination*, **345**, 72-76. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.019>
- [7] 闫立伟, 彭春香, 叶仲斌, 等. 一种水溶性荧光示踪共聚物(AM-AMCO)的合成及性能研究[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(6): 996-1001.
- [8] 申玲红. 苯乙烯吡啶盐/AA/AM 荧光共聚物的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [9] 张跃华, 胡迅, 雷武, 等. 4-甲氧基-N-(2-N,N'-二甲基氨基乙基)-1,8-萘酰亚胺烯丙基缩水甘油醚季铵盐的合成与光学性质[J]. 化学试剂, 2011, 33(6): 489-492.
- [10] 张跃华, 张其平, 石文艳, 等. 1,8-萘酰亚胺荧光单体的合成及光谱的量子化学研究[J]. 发光学报, 2011, 32(5): 505-513.
- [11] 平春霞. 甲氧基萘类标记的荧光水处理药剂的合成[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2004.