

新型气相色谱固定相十二烷基苯磺酸铝的研究

李新华¹, 赵 岷¹, 寇登民², 李冬梅³

(1. 渤海大学化学系, 辽宁 锦州 121003; 2. 南开大学化学系, 天津 300071; 3. 攀钢锦州钛业公司技术开发部 辽宁 锦州 121003)

摘 要: 采用汞塞动态法制备了十二烷基苯磺酸铝玻璃毛细管柱柱 1(固定液质量-体积浓度为 13.6%, 柱尺寸为 30 m×0.35 mm i. d) 和柱 2(固定液浓度为 100%, 柱尺寸为 39 m×0.30 mm i. d), 所用溶剂是丙酮, 并且对柱性能进行了考察。实验表明这种色谱固定相有较强的极性并对饱和烃、芳香烃、饱和酸、芳香酸、极性异构体等具有良好的分离能力, 尤其对强极性物质如羧酸有独特的分离能力, 峰形窄而对称, 即使对痕量的羧酸也可直接定量分析。

关键词: 毛细管色谱柱; 固定相; 十二烷基苯磺酸铝

中图分类号: O 657.7 文献标识码: A

文章编号: 0367-6358(2004) 11-0577-04

Studies on Separation Capability of Alumina Dodecylbenesulphonate

LI Xin-hua^{*1}, ZHAO Min¹, KOU Deng-min², LI Dong-mei³

(1 Department of Chemistry, Bohai University, Liaoning Jinzhou 121003, China;

2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 30071, China)

Abstract: Glass capillary column 1(13.6% w/v, 30 m×0.35 mm i. d) and column 2(10.0% w/v, 39 m×0.30 mm i. d) using alumina dodecylbenesulphonate as stationary phase were prepared and the solvent used was acetone. The experiment shows that this type of column has good characteristics. It has good capability in separating alkanes, aromatic hydrocarbons, dichlorobenzene, C³~C⁸ carboxylic acid and etc. The quantitative analysis of carboxylic acids was investigated.

Key words: capillary gas chromatography; stationary phase; alumina dodecylbenesulphonate

无论在液相色谱还是在气相色谱中, 起分离作用的主要物质是固定相, 因而对于气相色谱固定相的研究是色谱工作者最为关注的课题。气相色谱发展到如今能够作为色谱固定相的无机物和有机物虽有数百种, 但绝大多数固定相属于高聚物类物质, 此类物质做固定相有三点欠缺: (1) 此类物质是按照其平均相对分子质量被定义的, 它们的性质从一批到另一批是不同的, 并且在柱子的老化期间, 由于低相对分子质量的低聚物选择性有几个损失, 可能会发生高聚物类物质组成的改变^[1,2]; (2) 此类固定相

合成麻烦, 结构不清晰, 收率低; (3) 价格高且主要靠进口。而自制的十二烷基苯磺酸铝固定相具有以下优点: (1) 制备简单, 原料来源广泛, 成本低, 收率高; (2) 结构清晰, 产品重现性好; (3) 分离范围广, 不但可分离弱极性的烷烃、芳烃、酯、酮, 尤其对极性较强的有机羧酸有独特的分离能力, 可不经衍生直接进样分析。

陈实^[3]等人对无机盐结晶水合物硫酸锌作为气相色谱固定相的性能进行了研究, 王东新^[4]用溶胶-凝胶法对毛细管气相色谱柱热稳定性进行了考察。

收稿日期: 2003-12-31; 修回日期: 2004-09-12

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(2021401159)

作者简介: 李新华(1962~), 女, 辽宁盖州人, 硕士, 副教授, 主要从事物理化学教学和科研工作。

本工作用十二烷基苯磺酸铝作为气相色谱固定相,制备了一系列玻璃毛细管柱,系统的研究了这种固定相的分离特性和其它性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ZFQ-B 型旋转蒸发器(天津玻璃仪器厂生产); GDM-1B 型玻璃毛细管控制机(日本岛津生产); 自制的 30 m × 0.35 mm i. d 玻璃毛细管柱; 100ULTRASONNIK (NEY 生产); MCT-1A 型玻璃毛细管动态涂敷装置, (日本岛津生产); 1001 型气相色谱仪(上海分析仪器厂生产); WDL-95 工作站(中国科学院大连化学物理研究所生产)。

硫酸钡微晶(自制); 十二烷基苯磺酸(南京烷基苯厂); 三氧化二铝(AR)

1.2 十二烷基苯磺酸铝固定相的合成

制备十二烷基苯磺酸铝大约 40 g。称取十二烷基苯磺酸 39.0 g, 三氧化二铝 3.0 g(过量)放入 250 mL 的烧杯中, 在保持 100 ℃ 的恒温水浴中, 一边加热一边搅拌, 反应 1 h 后, 用 30 mL 丙酮溶解, 用离心机分离除去过量的固体物质, 未反应的固体物质用盐酸检验, 完全溶解, 说明未反应的固体物质是三氧化二铝, 十二烷基苯磺酸反应完全, 留下清液。再对十二烷基苯磺酸铝清液进行减压蒸馏, 蒸馏 12 h, 除去溶剂, 得十二烷基苯磺酸铝为粘稠状褐色液体备用。

1.3 色谱柱制备及老化

涂渍液的浓度以 13.6% 为例(w/w)。选用硬质玻璃管, 依次用重铬酸钾洗液、自来水、蒸馏水、乙醇、丙酮清洗, 以空气吹干, 拉制出所需要的毛细管。采用文献[5]的方法沉积好硫酸钡微晶后, 采用汞塞动态法涂柱, 采用程序升温法老化柱子: 初温 80 ℃, 保持 0.5 h, 然后以 1 ℃/min 的速率升至 180 ℃, 再保持 5 h。

硫酸钡微晶的沉积: 称取硫酸钡微晶 0.4 g, 溶于 10 mL 的一缩二乙二醇的溶剂中并制成悬浮液, 用超声波处理 0.5 h, 动态涂敷于毛细管柱内, 采用程序升温法老化柱子, 初温 80 ℃, 保持 0.5 h, 然后以 2 ℃/min 速率升至 240 ℃, 恒温 2 h, 除去挥发性溶剂。

2 结果与讨论

2.1 十二烷基苯磺酸铝固定相(柱 1)的 MyReynolds 常数

实验中选用柱 1 以苯、2-戊酮、硝基乙烷、正丁醇、吡啶作为标准测定物在 120 ℃ 下测定了 5 种基准物质在十二烷基苯磺酸铝固定相上的保留指数 I_p

及在角鲨烷上的保留指数 I_s , 求得麦氏常数总和为 1466, 极性较强。因此, 这种固定相对极性物质具有较强的分离能力。

2.2 十二烷基苯磺酸铝毛细管柱热稳定性及柱寿命的考查

由于大多数毛细管柱都是在升温或程序升温的方式下进行色谱分离, 因此, 温度稳定性对涂敷柱来说十分重要。测定柱子的热稳定性常用固定相流失温度来评价。固定相流失温度越高, 说明柱的热稳定性越好。测定流失温度的方法是在最佳使用温度下保持柱前压恒定, 然后每升高一次柱温后保持 0.5 h, 再降至最佳温度测定柱效与原柱效相比, 如此反复, 直至柱效消失 10% 时, 此时, 柱效所对应的温度即为流失温度。本实验用苯(95%)、异丙苯(5%)的混合液测定柱 1 不同柱温下的柱效, 理论塔板数以异丙苯计算, 从柱效来看柱 1 的流失温度为 280 ℃, 说明此柱的热稳定性好。此柱的固定相在不流失、不污染的情况下, 它的寿命与传统柱子的寿命相当, 可长期使用。

2.3 十二烷基苯磺酸铝毛细管柱最佳使用温度考查

柱温是影响柱效的重要因素。由于温度改变了有机盐的粘度, 使溶质在气液两相的传质速度发生了改变, 因此需要对色谱柱的最佳使用温度进行测定。不同固定相的毛细管柱, 对于不同的分离组分有不同的最佳使用温度。本实验测定十二烷基苯磺酸铝固定相在同一柱前压不同温度下的理论塔板数, 测试物为异丙苯, 由实验知在 110 ~ 160 ℃ 之间有较高的柱效, 在 120 ℃ 时柱效果最佳。

2.4 十二烷基苯磺酸铝固定相分离能力的考查

分离因子, 是一种物质的保留值和另一种标准物质的保留的比值, 以 α 表示, $\alpha = V_{R1}/V_{R2}$ 。所谓选择性就是固定液对于两个相邻组分的相对保留值, 即某一难分离物质对保留值之比。其数值越大, 越容易进行分离, 为达到基本分离, 对于毛细管柱的一般要求 $\alpha_{1,2} > 1.08^{[6]}$ 。容量因子, 是指在一定的温度和压力下, 组分在气-液两相间达到分配平衡时分配在液相中的质量与分配在气相中的质量之比。 $K = p/q = t_R/t_M$, K 值是衡量色谱柱对组分保留能力的重要参数, K 值越大, 则保留时间越长。本实验测定了十二烷基苯磺酸铝固定相在毛细管柱上对较难分离的物质对乙酸乙酯、甲醇、乙醇和对、间、邻-二氯苯的分离因子和容量因子, 其 α 值分别为 1.00、2.05、3.68; 1.00、1.14、1.85, 以乙酸乙酯和对-二氯苯为基准其值为 1.00, 其它 α 值均大于 1.08, 说明此固

定相对较难分离的物质对起到了良好的分离效果。

2.5 十二烷基苯磺酸铝固定相分离性能的考查

十二烷基苯磺酸铝是一种极性较强的固定相,为考查其分离性能,制成毛细管柱,在 1001 型气相色谱仪上进行分析,其中分流比为 30:1,进样量为 0.2 μL 。用柱 1 对烷烃、芳烃、二氯苯异构体、羧酸等有机组分进行了色谱分离,并对 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ 羧酸采用直接进样进行了定量分析,图 1 至图 4 为它们的色谱图。

由图 1、图 2、图 3、图 4 可以看出,十二烷基苯磺酸铝固定相不但对极性较弱的烷烃、芳烃及部分异构体有较强的分离能力,而且对于极性较强的有机羧酸更具有较好的分离能力,且峰形尖锐对称,出峰快,除此之外对中等极性的酮、酯、强极性的醇、酚及其它异构体如丁醇异构体等也都有较好的分离能力,谱图在此略。十二烷基苯磺酸铝对弱极性的芳烃、烷烃有较好的分离能力,是由于十二烷基苯磺酸铝固定相中的烷基起作用,显示出非极性的特点。此固定相对极性较强的有机羧酸类物质有良好的分离能力,主要是十二烷基苯磺酸铝中的磺酸根离子内部形成笼形结构,对强极性物质的吸附作用较大。所以,对极性较强的物质也有较好的分离能力。

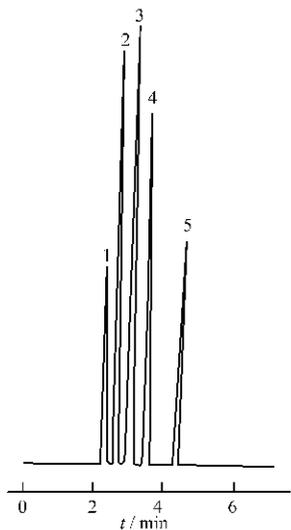


图 1 对 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ 烷烃的分离

1. 辛烷(*n*-octane); 2. 壬烷(*n*-nonane); 3. 癸烷(*n*-decane); 4. 十一烷(*n*-undecane); 5. 十二烷(*n*-dodecane)。柱温(column temperature): 120 $^{\circ}\text{C}$; 柱前压(column pressure): 0.1 MPa 。

2.6 十二烷基苯磺酸铝定量准确性的考查

气相色谱法是一种快速、准确的定量分析方法。因而,人们除了关心色谱柱的柱效和分离效能以外,还对色谱柱的定量准确性给予很大的关注。本实验采用外标法用分析天平进行准确称量,配制 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$

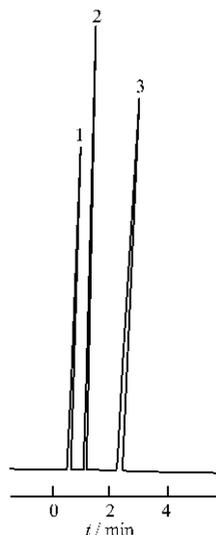


图 2 对二氯苯的分离

1. 对二氯苯(*p*-dichlorobenzene); 2. 间二氯苯(*m*-dichlorobenzene); 3. 邻二氯苯(*o*-dichlorobenzene)。柱温(column temperature): 100 $^{\circ}\text{C}$; 柱前压(column pressure): 0.12 MPa 。

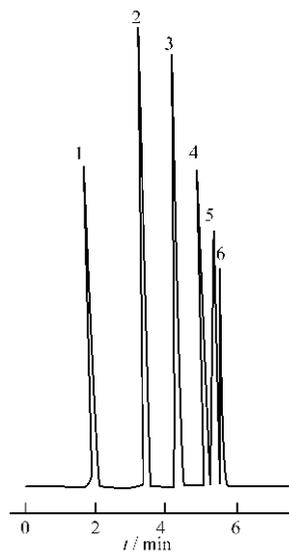


图 3 对 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ 羧酸的分离

1. 丙酸(propionic acid); 2. 丁酸(butyric); 3. 戊酸(*n*-valeric acid); 4. 己酸(*n*-caproic); 5. 庚酸(*n*-heptanoic acid); 6. 辛酸(*n*-caprylic acid)。柱温(column temperature): 140 $^{\circ}\text{C}$; 柱前压(column pressure): 0.16 MPa 。

羧酸的标准样,进行了 10 次重复测定,以丙酮为溶剂,求得试样中各个组分的平均浓度及标准偏差(代表数据的精密性),并计算了实测平均浓度与标准浓度的相对误差(代表定量数据的准确度),结果如表 1。

根据文献[7]报道,十二烷基苯磺酸铝固定相的定量分析在允许的误差之内,说明十二烷基苯磺酸铝固定相定量准确、可靠、具有实用价值。

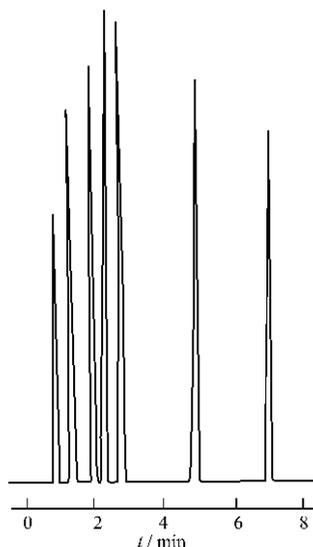


图 4 对芳烃的分离

1. 苯 (benzene); 2. 甲苯 (toluene); 3. 乙苯 (ethylbenzene) 4. 对二甲苯 (*p*-xylene); 5. 异丙苯 (*iso*-propylbenzene); 6. 1, 2, 4-三甲苯 (1, 2, 4-trimethylbenzene); 7. 氯化苄 (benzylchloride)。柱温 (column temperature): 80 °C; 柱前压 (column pressure): 0.06 MPa。

表 1 柱 1 对羧酸的定量分析数据

标准样	标准 浓度 / %	实测平均 浓度 / %	相对 误差 / %	相对标准 偏差 / %
丙酸	1.1601	1.1707	0.9137	4.31
丁酸	1.5608	1.5776	0.6122	4.46
戊酸	2.3159	2.4474	5.6781	2.59
己酸	2.5498	2.6429	3.6513	1.64
庚酸	3.2537	3.3384	2.6032	1.41
辛酸	4.3903	4.3614	0.6800	1.14

3 结论

3.1 十二烷基苯磺酸铝是一种极性较强的色谱固定相, 极性总和为 1466。

3.2 热稳定性好, 最高使用温度为 280 °C。

3.3 平均柱效高, 其塔板数在 2500 ~ 3000 块之间。

3.4 分离范围广, 不但可分离弱极性的物质及部分异构体, 尤其对极性较强的有机羧酸等物质更具有较好的分离能力, 这为有机盐固定相的实际应用做了有益的探索。

参考文献:

- [1] Pacholec F, Buter H T. Molten organic salt phase for gas-liquid chromatography [J]. *Anal Chem*, 1982, 54: 1938-1941.
- [2] Furton K G, Poole C F. Solute-solvent interaction in liquid alkylammonium 4-Toluenesulfonate salt studied by gas chromatography [J]. *Anal Chem*, 1987, 59: 1170-1176.
- [3] 陈实, 陈贻文, 金军仙. 硫酸锌结晶水合物用作气相色谱固定相测定酚类化合物[J]. *色谱*, 1998, 26(4): 314-316.
- [4] 王东新. 溶胶-凝胶-毛细管气相色谱柱热稳定性的研究[J]. *分析化学*, 2003, 31(4): 467-471.
- [5] 寇登民, 云希勤, 王宏等. 硫酸钡微晶改性毛细管柱的制备及分离性能的研究[J]. *分析化学*, 1993, 21(5): 504-508.
- [6] 卢佩章, 戴朝政. 色谱理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989, 123-124.
- [7] 吉林化学公司研究院. 气相色谱手册.[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 443-466.

(上接第 582 页)

参考文献:

- [1] Mirua M, Terashita Y, Funazo K, *et al.* Separation of phenoxy acid herbicides and their enantiomers in the presence of selectively methylated cyclodextrin derivatives by capillary zone electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 846: 359-367.
- [2] Okamoto Y, Kaida Y. Resolution by high performance liquid chromatography using polysaccharide carbamates and benzoates as chiral stationary phases [J]. *J Chromatogr*, 1994, 666(2): 403-419.
- [3] Yashima E. Polysaccharide-based chiral stationary phases for high-performance liquid chromatographic enantioseparation [J]. *J Chromatogr A*. 2001, 906(1): 105-125.
- [4] Koppenhoefer B, Trettin U, Gral R, *et al.* Chirbase, a molecular database for the separation of enantiomers by chromatography [J]. *J Chromatogr A*. 1994, 666(1): 557-568.
- [5] 周志强, 王鹏, 江树人, 等. 涂敷型淀粉类液相色谱手性固定相对丙稀菊醇的手性拆分 [J]. *色谱*, 2003, 21(1): 44-45.