

分析测试

高效液相色谱法分析醇醚糖苷化后的混合物

左安宝, 姚晨之, 杨秀全, 程玉梅, 王 虎

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

摘 要: 对脂肪醇聚氧乙烯(3)醚(AEO₃)进行糖苷化, 用反相高效液相色谱法对糖苷化后的混合物进行了检测分析。确定了色谱条件: C₁₈Diamonsil, 5 μm, 4.6×250 mm 色谱柱, 乙腈/ *N,N*-二甲基甲酰胺= 1: 4(体积比)为流动相, 示差折光检测器。结合用化学法测得的未反应葡萄糖、生成的二糖多糖的质量百分含量, 可计算出 AEO₃ 糖苷化后混合物中的糖苷化物的质量百分含量。该方法的相对标准偏差小于 5%。

关键词: 脂肪醇聚氧乙烯醚; 烷基醚多苷; 烷基多苷; 无水葡萄糖; 高效液相色谱法; 分析

中图分类号: O 657. 72 文献标识码: A 文章编号: 1671- 3206(2005) 05- 0304- 04

Analysis of mixture of glucosidation of alcohol ethers by RP HPLC

ZUO An-bao, YAO Chen-zhi, YANG Xiu-quan,
CHENG Yu-mei, WANG Hu

(China Research Institute of Daily Industry, Taiyuan 030001, China)

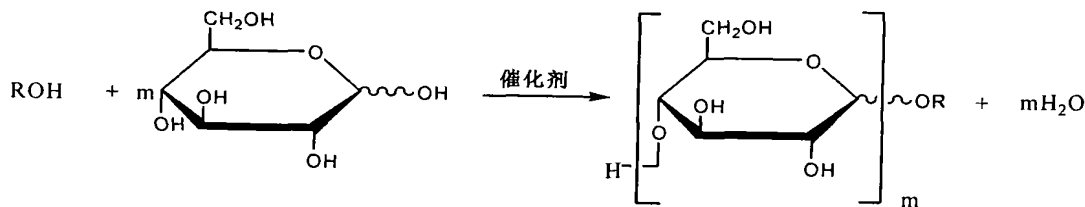
Abstract: The glucosidation of aliphatic alcohol (3) ethoxylates(AEO₃) was made and the production mixture was analysed by reverse phase high performance liquid chromatograph(RP-HPLC). A good condition for RP-HPLC was established: C₁₈Diamonsil, 5 μm, 4.6×250 mm chromatographic column, acetonitrile/ *N,N*-dimethyl formamide= 1: 4(volume ratio) as the mobile phase and a differential refractive index detector. The mass ratio of glucosides was figured out with the unreact ratio of glucose and polysaccharides detected by chemical method. The CV is less than 5%.

Key words: aliphatic alcohol ethoxylates; alkylethoxy glucosides; alkyl polyglucoside; anhydrous glucose; high performance liquid chromatography; analysis

醇的糖苷化已经有 100 多年的历史^[1], 而醇醚的糖苷化至今还没有研究报道^[2]。实验进行了脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₃)的糖苷化, 其反应原理与烷基多苷(APG)的合成原理相同。因为 AEO₃ 中含有 20% 左右的 C_{12~14} 脂肪醇, 所以 AEO₃ 的糖苷化反

应实际上包括 C_{12~14} 脂肪醇的糖苷化(生成 APG)和 AEO₃ 中醚的糖苷化(生成 AE₃G)两种反应。反应方程式如下:

C_{12~14} 脂肪醇的糖苷化:



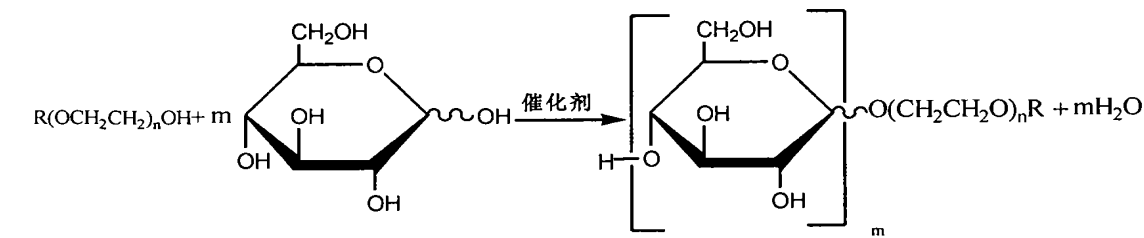
收稿日期: 2004-09-12

基金项目: 山西省技术创新项目(财 2003-052)

作者简介: 左安宝(1979-), 男, 山东临沂人, 中国日用化学工业研究院在读硕士研究生, 师从杨秀全教授级高级工程师, 主要从事表面活性剂的合成与表征研究。电话: 13753184856, E-mail: ridcizab@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

AEO₃ 中的醚的糖苷化^[2]:



其中, m 为无水葡萄糖的摩尔数, R 为 $C_{12} \sim 14$ $H_{25} \sim 29$ 烷基, n 为醚中的环氧乙烷加合数。

在反应过程中, 通过不断移除生成的水, 使反应向右移动。反应后用费林试剂法检测未反应葡萄糖的质量百分含量^[3]。用乙醇抽提法检测生成的二糖多糖的质量百分含量^[4], 该方法是用核磁共振光谱鉴定确定乙醇不溶物为二糖多聚糖, 然后用质量分析法测定二糖多糖含量。用反相高效液相色谱法对糖苷化后的混合物进行了检测分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙氰、 N,N -二甲基甲酰胺均为分析纯; $C_{12} \sim 14$ 脂肪醇、无水葡萄糖、AEO₃ 均为工业品; APG 自制, 未脱除未反应的 $C_{12} \sim 14$ 脂肪醇。

高效液相色谱仪(美国 Waters 公司): M 510 泵头, C_{18} Diamonsil, $5 \mu m$, 4.6×250 mm 色谱柱; R401 示差折光检测器; Waters 740 数据处理机; 自动梯度控制仪。

1.2 色谱分析条件

流动相: 乙氰: N,N -二甲基甲酰胺= 1: 4(体积比), 过滤好的溶剂按比例配制, 超声脱气后使用;
色谱柱: C_{18} Diamonsil, $5 \mu m$, 4.6×250 mm;
流速: 1.0 mL/min;
温度: 室温;
进样量: 20 μL 。

2 结果与讨论

2.1 各族组分分离情况

通过改变流动相中有机成分的种类和比例, 可以获得不同的色谱选择性^[5]。如甲醇: 水作为流动相是按脂肪醇碳链长度分离的, 而乙氰: 水作为流动相却使不同加合数的 AEO₃ 发生分离, 说明乙氰有促使加成数不同的各组分分离的效果。为了快速而准确地分离 AEO₃ 糖苷化后的混合物, 经试验, 在乙氰 N,N -二甲基甲酰胺= 1: 4 作流动相时可以做到初步分离。为确认 AEO₃ 糖苷化后的混合物的组成, 先后进行了 $C_{12} \sim 14$ 脂肪醇、AEO₃、 $C_{12} \sim 14$ 烷基多

苷、无水葡萄糖和 AEO₃ 糖苷化后的混合物的反相高效液相色谱分析, 通过保留时间的对比可以确定高效液相色谱图中各峰的归属, 通过面积归一化法可确定各峰的百分含量。图 1~ 图 5 为各物质的分离情况。

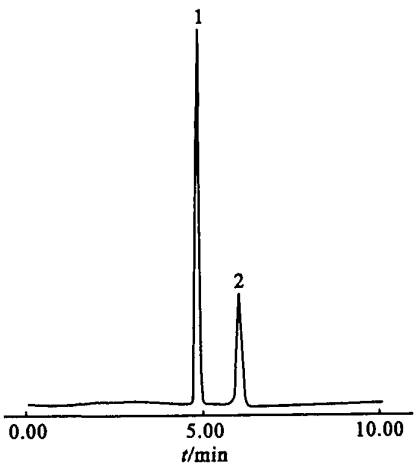


图 1 $C_{12} \sim 14$ 脂肪醇的反相高效液相色谱图
1. C_{12} 脂肪醇; 2. C_{14} 脂肪醇

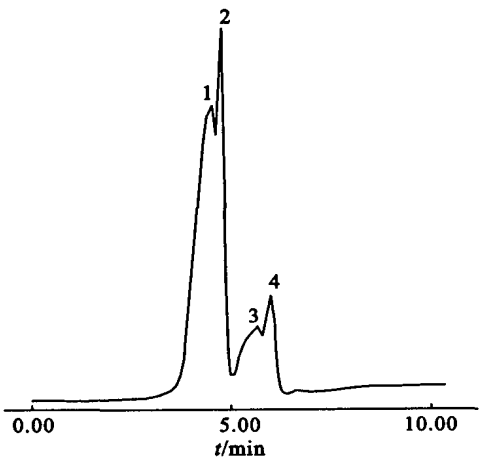


图 2 AEO₃ 的反相高效液相色谱图
1. C_{12} 脂肪醇聚氧乙烯醚; 2. C_{12} 脂肪醇; 3. C_{14} 脂肪醇聚氧乙烯醚; 4. C_{14} 脂肪醇

由图 1 可知, C_{12} 脂肪醇的保留时间为 4.885

min, 而 C₁₄脂肪醇的保留时间为 6.101 min。C₁₈键合硅胶反相色谱柱是按脂肪醇的碳链长度分离的, 碳链越长, 保留时间越长。因此, C₁₂脂肪醇的保留时间要比 C₁₄脂肪醇的保留时间短。

由图 2 可知, AEO₃ 中的 C₁₂脂肪醇聚氧乙烯醚的保留时间为 4.658 min, C₁₂脂肪醇的保留时间为 4.871 min, C₁₄脂肪醇聚氧乙烯醚的保留时间为 5.628 min, C₁₄脂肪醇的保留时间为 6.105 min。在碳链长度相同的情况下, C₁₈键合硅胶反相色谱柱是按亲水基的亲水性强弱分离的, 亲水基的亲水性越强, 保留时间越短。因此, 醇醚中醚的保留时间普遍要比醇的保留时间短, 醚先出峰, 这可以通过加标实验验证(见图 3)。

要比醇醚小。

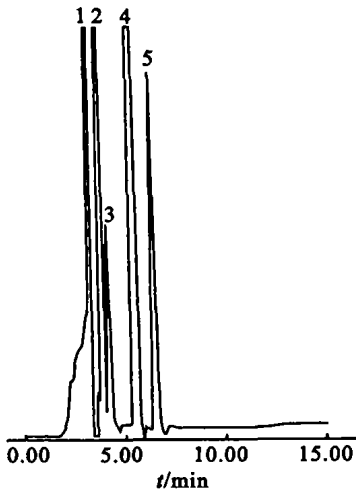


图 4 烷基多苷的反相高效液相色谱图
1. APG 中的多苷、未反应糖、生成的二糖多糖; 2. C₁₂烷基单苷; 3. C₁₄烷基单苷; 4. C₁₂脂肪醇; 5. C₁₄脂肪醇

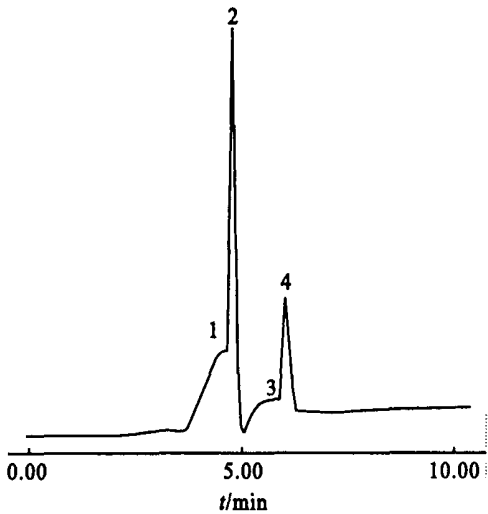


图 3 AEO₃ 加标实验的反相高效液相色谱图
1. C₁₂脂肪醇聚氧乙烯醚; 2. C₁₂脂肪醇; 3. C₁₄脂肪醇聚氧乙烯醚; 4. C₁₄脂肪醇

在 AEO₃ 加入 C_{12~14} 脂肪醇后, 图 3 中的 2 号和 4 号峰对应组分的含量要比图 2 中的 2 号和 4 号峰对应组分的含量明显地增大, 说明图 3 中的 2 号和 4 号峰分别为 C₁₂脂肪醇和 C₁₄脂肪醇。通过保留时间同样可以验证图 3 中的 2 号和 4 号峰分别为 C₁₂脂肪醇和 C₁₄脂肪醇。2 号峰的保留时间为 4.921 min, 4 号峰的保留时间为 6.151 min, 分别为 C₁₂脂肪醇和 C₁₄脂肪醇的保留时间。通过图 2 和图 3 我们可以确定 AEO₃ 中醇与醚各自的保留时间和它们的出峰相对顺序。

烷基糖苷中各个组分在相同条件下的保留时间见图 4。由图 4 可知, C₁₂烷基单苷的保留时间为 3.895 min, C₁₄烷基单苷的保留时间为 4.285 min。APG 中的多苷、未反应糖、生成的二糖多糖的保留时间为 2.315 min。由于糖基的存在, 烷基多苷的亲水性要比醇醚的亲水性强很多, 因此, 保留时间也

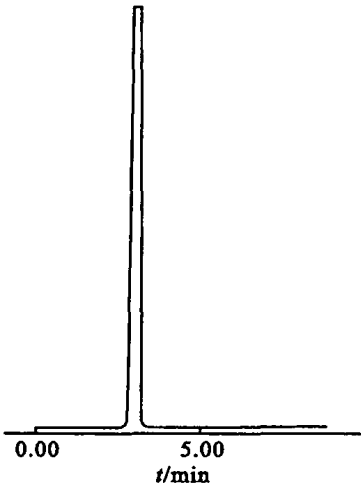


图 5 无水葡萄糖的反相高效液相色谱图
图 5 显示无水葡萄糖的保留时间为 1.836 min。图 6 是 AEO₃ 糖苷化后混合物的反相高效液相色谱图, 其组成与数据分析列于表 1 和表 2。

表 1 图 6 中各物质的保留时间	
物质	保留时间/ min
多苷、残糖、二糖多糖	2.458
C ₁₂ 烷基单苷	3.895
C ₁₄ 烷基单苷	4.285
C ₁₂ 脂肪醇聚氧乙烯醚	4.658
C ₁₂ 脂肪醇	4.885
C ₁₄ 脂肪醇聚氧乙烯醚	5.628
C ₁₄ 脂肪醇	6.101

表 2 图 6 中各物质的质量百分含量

物质	质量百分含量/ %
多苷、残糖、二糖多糖	39. 7383
C ₁₂ 烷基单苷	13. 2309
C ₁₄ 烷基单苷	7. 1113
C ₁₂ 脂肪醇聚氧乙烯醚	19. 7087
C ₁₂ 脂肪醇	8. 7393
C ₁₄ 脂肪醇聚氧乙烯醚	5. 5992
C ₁₄ 脂肪醇	5. 8723

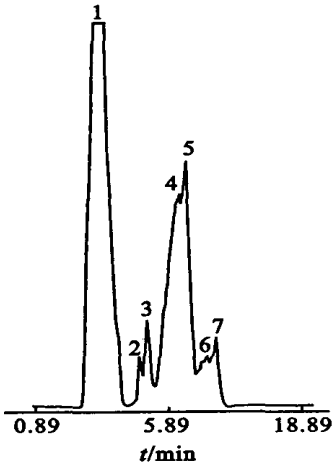


图 6 AEO₃ 糖苷化后混合物的 RPHPLC 谱图

1. AE₃G、APG 中的多苷、残糖、二糖多糖; 2. C₁₂烷基单苷;
3. C₁₄烷基单苷; 4. C₁₂脂肪醇聚氧乙烯醚; 5. C₁₂脂肪醇; 6.
C₁₄脂肪醇聚氧乙烯醚; 7. C₁₄脂肪醇

2.2 醇醚糖苷化物含量的计算

在 AEO₃ 糖苷化后, 混合物中会有未反应的葡萄糖、未反应的醇醚、催化剂(加入量很少, 可忽略)、生成的 AE₃G、APG、二糖多糖。用化学法测定未反应葡萄糖和生成的二糖多糖的质量百分含量, 根据图 6 可以计算出 AEO₃ 糖苷化后混合物中的各族组分的质量百分含量(见表 3), 计算公式如下:

$$w(1 \text{ 号峰}) = 100 - [w(\text{C}_{12\sim 14}\text{脂肪醇}) + w(\text{C}_{12\sim 14}\text{脂肪醇聚氧乙烯醚}) + w(\text{APG 中的单苷})]$$
$$w(\text{AE}_3\text{G+ APG 中的多苷}) = w(1 \text{ 号峰}) - w(\text{未反应葡萄糖}) - w(\text{二糖多糖})$$
$$w(\text{糖苷化物}) = w(\text{AE}_3\text{G+ APG 中的多苷}) + w(\text{APG 中的单苷})$$

2.3 方法的重复性

本方法定量的相对标准偏差在 5% 以内(见表 4)。

表 3 糖苷化后混合物中的各族组分的质量百分含量

组分	含量/ %
C ₁₂ 脂肪醇聚氧乙烯醚	19. 7087
C ₁₂ 脂肪醇	8. 7393
C ₁₄ 脂肪醇聚氧乙烯醚	5. 5992
C ₁₄ 脂肪醇	5. 8723
C ₁₂ 烷基单苷	13. 2309
C ₁₄ 烷基单苷	7. 1113
未反应单糖	0. 59
二糖多糖	25. 42
AE ₃ G+ APG 中的多苷	13. 7283
糖苷化物(APG+ AE ₃ G)	34. 0705

表 4 糖苷化后混合物中的各族组分的质量百分含量

组分	实验次数			相对标准偏差 CV/ %
	1	2	3	
C ₁₂ 醇醚	19. 71	19. 20	19. 36	1. 34
C ₁₂ 脂肪醇	8. 74	8. 56	8. 63	1. 05
C ₁₄ 醇醚	5. 60	5. 73	5. 54	1. 73
C ₁₄ 脂肪醇	5. 87	5. 76	5. 93	1. 48
C ₁₂ 烷基单	13. 23	13. 16	13. 30	0. 53
C ₁₄ 烷基单	7. 11	7. 25	7. 19	0. 98
未反应单糖	0. 59	0. 51	0. 53	4. 18
二糖多糖	25. 42	25. 36	25. 52	0. 32
AE ₃ G+ APG 多苷	13. 73	13. 65	13. 66	4. 36
APG+ AE ₃ G	34. 07	34. 06	34. 15	4. 95

3 结论

(1) 建立了一种分析 AEO₃ 糖苷化后混合物的高效液相方法, 为 AEO₃ 糖苷化的产物准备了分析基础, 同时也对其它醇醚品种的糖苷化分析有参考意义。

(2) 通过与化学分析法结合可以计算出糖苷化物的含量, 本方法无需衍生化或梯度洗脱, 简便快速, 适用于质量控制和工艺研究。

参考文献:

[1] Dieter Balzer. Nonionic Surfactants Alkyl Polyglucosides [M]. New York: Marcel Dekker, 2000.
[2] 王 军. 烷基多苷及衍生物[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
[3] 李银华. 烷基糖苷中残糖的分析[J]. 辽宁化工, 1995, (2): 56-57.
[4] 张 剑. 烷基糖苷中二糖多糖的分析[J]. 日用化工业, 1995, (5): 31-33.
[5] 郇 宇, 庄美华. 高效液相色谱法分析脂肪醇聚氧乙醚产品的组分分布[J]. 化学世界, 2003, (9): 471-473.