

吸附树脂极性的高效液相色谱法测定及表征

曹晓娟, 封学军, 彭奇均

(江南大学 化学与材料工程学院 江苏 无锡 214122)

摘要: 建立了测定及表征吸附树脂极性的高效液相色谱法。DA-201 极性树脂、AB-8 弱极性树脂和 D-101 非极性树脂分别填充高效液相色谱柱, 以去离子水为流动相, 葡聚糖为示踪剂, 流速 1.0 mL/min, 柱温 30℃, 测定树脂的极性。结果表明, 正丁醇、乙醇均可作为单一探针分子, 流出顺序可定性表征吸附树脂极性: DA-201 极性树脂 > AB-8 弱极性树脂 > D-101 非极性树脂; 采用乙醇/甲醇作为探针分子组, 通过相对极性法计算, 得到 3 种吸附树脂的定量极性值: DA-201 极性树脂极性值 100, AB-8 弱极性树脂极性值 18, D-101 非极性树脂极性值 0。相对标准偏差 (RSD) 均小于 1.50%。方法稳定可靠, 可以有效表达吸附树脂的极性。

关键词: 吸附树脂; 极性; 高效液相色谱法

中图分类号: O 657.7 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2010)04-0475-05

Determination and characterization of polarity in adsorption resin by high performance liquid chromatography

CAO Xiao-juan, FENG Xue-jun, PENG Qi-jun

(Institute of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract A high performance liquid chromatography (HPLC) method was established for the determination of polarity in adsorption resin. The HPLC column was packed with DA-201 polar resin, AB-8 weakly polar resin and D-101 non-polar resin. The dextran was used as the tracer, and deionized water was used as the mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min. The column temperature was 30℃. The results showed that *n*-butanol or ethanol can be used as a single probe molecule; the polarity of adsorption resin was characterized that DA-201 polar resin > AB-8 weakly polar resin > D-101 non-polar resin. The ethanol/methanol was used as a probe molecules group; the values of the quantitative polarity of adsorption resin were that the value of DA-201 polar resin was 100, the value of AB-8 weak polar resin was 18, and the value of D-101 non-polar resin was 0, calculated by the method of relative polarity. The relative standard deviation (RSD) was less than 1.50%. The method provides the basis for the expression of polarity in adsorption resin with the advantages of good repeatability and stability.

Key words adsorption resin; polarity; high performance liquid chromatography (HPLC)

吸附树脂又称聚合物吸附剂, 是一类以吸附为特点, 对有机物具有浓缩、分离作用的高分子聚合物^[1-2], 广泛用于废水处理^[3]、药剂分离和提纯^[4-6]、气相色谱分析、高效液相色谱及凝胶渗透色谱分子量分析柱的填料^[7], 其特点是容易再生, 物理与化学稳定性高, 可以反复使用^[8]。

极性是吸附树脂的重要性能参数之一, 按表面性质吸附树脂可分为非极性、弱极性、极性^[9]。目前有关固定相极性测定方法主要采用气相色谱法^[10-11], 但该方法一般仅采用将固定液涂在担体上

作为固定相测定, 适合于液体极性测定, 而对于固体极性的测定存在以下困难: ①装柱固定相形状要求颗粒圆整, 粒径 < 5 μm, 且非常均匀, 大多数需测定的吸附树脂都无法满足要求; ②探针分子仅限于低沸点、热稳定性好的化合物, 选择范围小。高效液相色谱法对固定相形状要求比气相色谱法低, 可在室温下操作, 且探针分子选择范围大。但高效液相色谱法流动相种类复杂^[12-13], 采用该法研究固定相极性时需要同时研究探针分子和流动相影响, 增加了许多复杂因素。

收稿日期: 2010-02-28 修改稿日期: 2010-03-15

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAD05A07)

作者简介: 曹晓娟 (1986-), 女, 浙江嘉兴人, 江南大学在读硕士研究生, 师从彭奇均教授, 主要从事工业色谱分离技术、功能高分子结构与性能等方面的研究工作。电话: 0150-61873025, E-mail: caoxiaojuan032@163.com

本文采用气相色谱法的测定和计算固定相极性方法, 建立定性定量表征吸附树脂极性的高效液相色谱法, 初步探讨探针分子及流动相对高效液相色谱法测定树脂极性的影响规律, 为分离工业中吸附树脂的选用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正己烷、甲苯、二氯乙烷、正丁醇、乙醇、甲醇、硝基甲烷、二甲基甲酰胺、乙二醇、二乙烯基苯、丙烯酸甲酯、葡聚糖 (分子量 40 000)均为分析纯; 乙腈, 色谱纯。

Agilent 1100高效液相色谱仪; 针头式微孔滤膜过滤器 (0.45 μm 滤膜); 自制色谱柱 (I.D. 4.6 mm × 250 mm), 其固定相分别为 D-101 非极性树脂、AB-8弱极性树脂、DA-201 极性树脂。

1.2 实验原理

吸附树脂是吸附性和分子筛性原理相结合的分 离材料, 其吸附性由于范德华力或产生氢键。根据“类似物容易吸附类似物”的原则, 一般非极性树脂 适宜于吸附非极性物质, 极性树脂适宜于吸附极性 物质, 而弱极性树脂则对上述两种情况都具有吸附 能力^[9]。色谱法是将探针分子与被测固定相 (吸附 树脂)发生相互吸附作用, 所记录的色谱峰出现最 大值的时间即为探针分子在被测物表面的保留时 间。根据调整保留时间可以分析计算吸附树脂的极 性。

1.3 实验方法

筛选 60~ 80目树脂作为色谱填料, 采用高压气 动泵 6752B-100湿法装柱。

有机溶剂正己烷、甲苯、二氯乙烷、正丁醇、乙 醇、甲醇、硝基甲烷、二甲基甲酰胺、乙二醇, 0.45 μm过滤器过滤。示踪剂葡聚糖 (分子量 40 000)用于测定死时间, 分别用 4种不同流动相 水、水:乙腈 (7:3, 体积比)、水:乙腈 (3:7, 体积 比)、乙腈, 溶解后用 0.45 μm过滤器过滤。

色谱条件: 示差折光检测器, 流速 1.0 mL/min, 柱温 30℃。

1.4 相对极性值计算

以非极性树脂及强极性树脂为参照物, 设定非 极性树脂相对极性 $P=0$ 强极性树脂相对极性 $P=100$, 用一对探针分子分别在 3种树脂上测得的相 对保留值, 按下式计算弱极性树脂的相对极性^[14] (P_x):

$$P_x = 100(1 - \frac{q_1 - q_x}{q_1 - q_2}) \tag{1}$$

式中 q_1 ——以强极性树脂为固定相测定物质对的

相对保留值;

q_2 ——以非极性树脂为固定相测定物质对的 相对保留值;

q_x ——以弱极性树脂为固定相测定物质对的 相对保留值。

其中, 相对保留值 (q) 计算公式:

$$q = \lg \frac{t'_{\text{探针分子1}}}{t'_{\text{探针分子2}}} \tag{2}$$

调整保留时间计算公式:

$$t'_R = t_R - t_M \tag{3}$$

式中 t_R ——探针分子的保留时间, min;

t_M ——死时间, min;

2 结果与讨论

2.1 探针分子对极性测定与表征的影响

2.1.1 探针分子选择 在 1.3节色谱条件下, 以水 作为流动相, 用不同极性的有机溶剂对 3种吸附树 脂进行测定, 色谱峰均为单形曲线峰, 出峰情况见 表 1。

表 1 探针分子出峰情况

Table 1 Peaks of molecular probe				
探针分子	极性 ^[12]	D-101	AB-8	DA-201
正己烷	0.1	-	-	-
甲苯	2.4	-	-	-
二氯乙烷	3.5	-	-	-
正丁醇	3.9	+	+	+
乙醇	4.3	+	+	+
甲醇	5.1	+	+	+
硝基甲烷	6.0	+	+	+
二甲基甲酰胺	6.4	+	+	+
乙二醇	6.9	+	+	+

注: - 不出峰; + 出峰。

由表 1可知, 有机溶剂极性强弱影响其在色谱 柱上的出峰情况: 正己烷、甲苯、二氯乙烷等极性较 弱的有机溶剂在吸附树脂上不出峰, 不能作为探针 分子使用; 乙醇、甲醇、硝基甲烷、二甲基甲酰胺、乙 二醇等极性较强的有机溶剂在吸附树脂上出峰, 可 以作为探针分子使用。

2.1.2 探针分子对调整保留时间影响 调整保留 时间 (扣除死时间后的保留时间)能较直观反映探 针分子与树脂间的吸附情况。按照 1.3节色谱条 件, 以水为流动相, 对探针分子在 3种树脂上进行调 整保留时间的测定, 图 1显示了探针分子极性与调 整保留时间的关系。

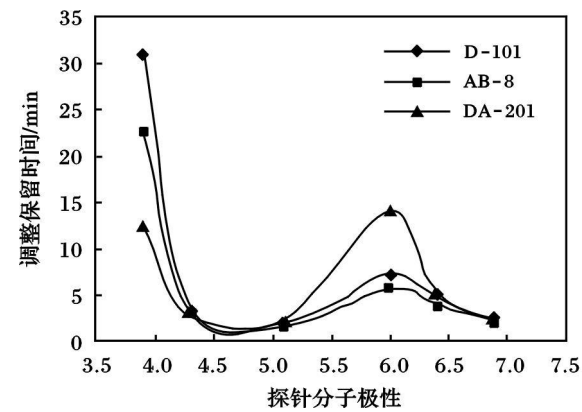


图 1 探针分子极性对调整保留时间的影响
Fig 1 Effect of polarity of probe molecules on the adjustment of retention time

由图 1 可知, 探针分子极性在 3.5~7.0 范围内, 随其极性增加, 调整保留时间呈现一定变化趋势, 说明探针分子与树脂间的作用力大小发生变化。探针分子极性 < 4.4 调整保留时间: D-101 > AB-8 > DA-201, 说明吸附树脂极性与调整保留时间成负相关。探针分子与吸附树脂间的吸附能力受两者间范德华力大小影响, 当树脂极性较弱时, 探针分子与吸附树脂间的范德华力较强, 则相应调整保留时间较长。另外, 探针分子极性值 > 4.4 调整保留时间: DA-201 > D-101 > AB-8 推测 DA-201 极性树脂与探针分子间除了范德华力外还存在氢键作用。探针分子极性在 4.4~6.0 范围内, 探针分子极性增加, 调整保留时间相应增长, 说明探针分子与吸附树脂间的作用力增强; 极性在 6.0~7.0 范围内, 探针分子极性增加, 调整保留时间相应减短, 说明探针分子与吸附树脂间的作用力减弱。

2.1.3 单一探针分子流出顺序评价 (定性表征)
按照 1.3 节色谱条件, 以水为流动相, 对探针分子正丁醇 (极性 3.9)、乙醇 (极性 4.3) 在 3 种树脂上分

别进行调整保留时间的测定。受单一探针分子作用时, 不同极性吸附树脂与调整保留时间的关系, 见图 2。

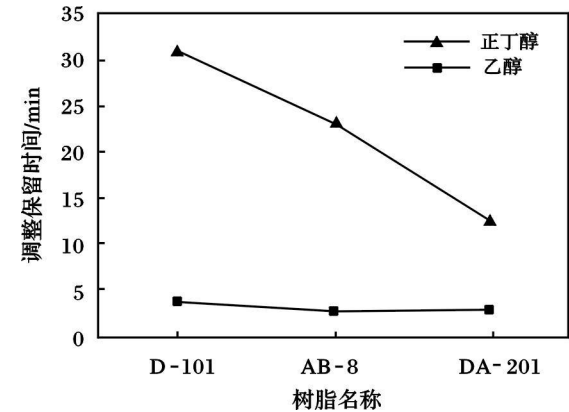


图 2 吸附树脂极性与调整保留时间的关系
Fig 2 Relations between the polarity of adsorption resin and the adjustment of retention time

其中 $t'_{\text{正丁醇}}$ 从左至右分别为: 31.00, 23.15, 12.60 min
 $t'_{\text{乙醇}}$ 从左至右分别为: 3.61, 2.12, 1.26 min

由图 2 可知, 正丁醇和乙醇在吸附树脂上的调整保留时间 (t'_R): D-101 非极性树脂 > AB-8 弱极性树脂 > DA-201 极性树脂。由 2.1.2 节可知, 探针分子极性 3.5~4.4 范围内, 对于同一种探针分子来说, 吸附树脂极性与相应调整保留时间成负相关, 所以证实吸附树脂极性: DA-201 极性树脂 > AB-8 弱极性树脂 > D-101 非极性树脂。说明正丁醇和乙醇都可作为单一探针分子定性表征吸附树脂极性。

2.1.4 相对极性值的测定 (定量表征)
相对极性法要求两种探针分子在各吸附树脂上的相对保留时间变化规律基本一致, 经试验筛选后, 确定采用乙醇/甲醇作为探针分子。按照 1.3 节色谱条件, 以水为流动相, 探针分子乙醇/甲醇在 3 种树脂上进行保留时间的测定, 色谱图见图 3~图 5。

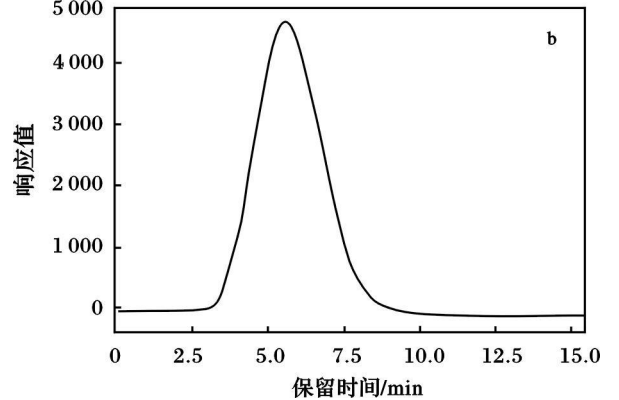
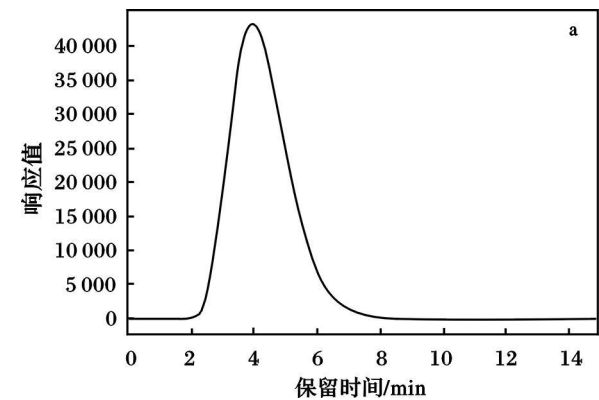


图 3 甲醇和乙醇在 D-101 非极性树脂上的色谱图
Fig 3 Chromatograms of methanol and ethanol on D-101 non-polar resin
a 甲醇; b 乙醇

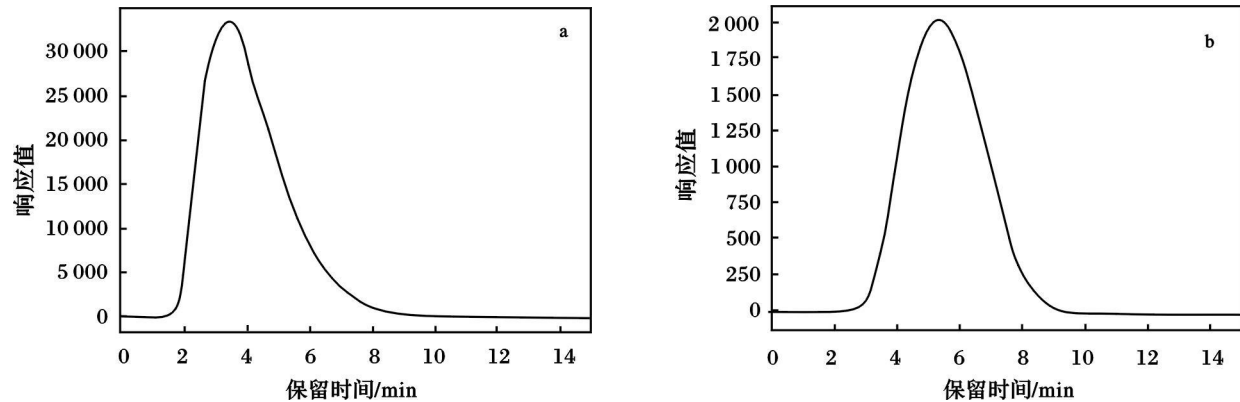


图 4 甲醇和乙醇在 AB-8弱极性树脂上的色谱图
Fig 4 Chromatograms of methanol and ethanol on AB-8 weakly polar resin
a 甲醇; b 乙醇

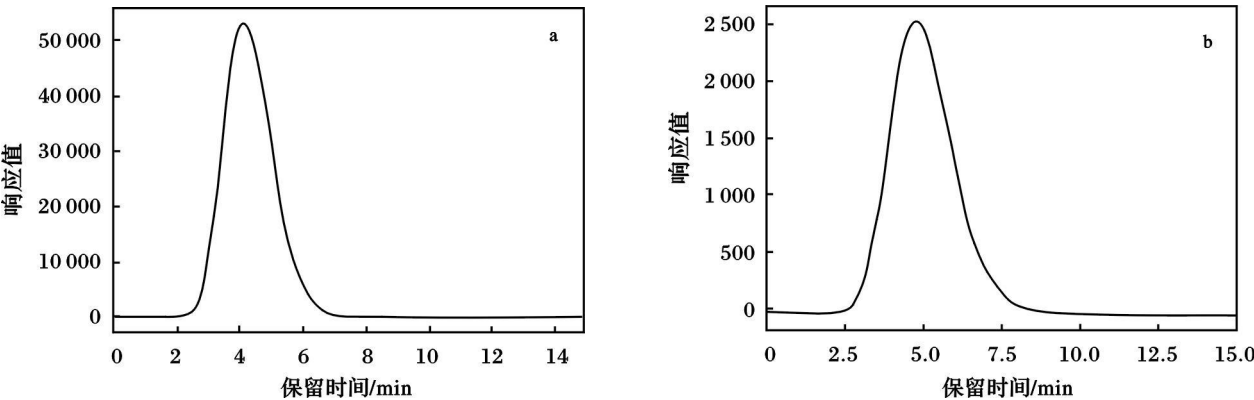


图 5 甲醇和乙醇在 DA-201极性树脂上的色谱图
Fig 5 Chromatograms of methanol and ethanol on DA-201 polar resin
a 甲醇; b 乙醇

由图 3~图 5可以看出,保留时间均在 7 min 以内,说明以甲醇和乙醇作为探针分子建立的方法测定时间较短,可快速有效表征树脂极性。

以探针分子在吸附树脂上的相对保留时间比值为准,按 1.4 节计算方法,规定 D-101 非极性吸附树脂极性值为 0,DA-201 极性吸附树脂极性值为 100,得到 AB-8 树脂相对极性值,见表 2。

表 2 树脂的相对极性值

Table 2 Value of relative polarity of resins	
树脂名称	相对极性值
D-101	0
AB-8	18
DA-201	100

2.1.5 重现性试验 按照 1.3 节色谱条件,乙醇/甲醇作为探针分子组,以水为流动相进行重现性试验,结果见表 3。根据相对保留时间 $t'_{乙醇}/t'_{甲醇}$,结果 $RSD=0.45\% \sim 1.13\%$,重现性良好。

表 3 重现性试验结果 (n=5)

Table 3 Results of reproducibility tests (n=5)		
树脂名称	标准偏差 %	相对标准偏差 %
D-101	0.83	0.46
AB-8	1.46	1.13
DA-201	0.79	0.45

2.2 流动相对极性测定与表征的影响

2.2.1 流动相组成对调整保留时间的影响 调整保留时间不仅受探针分子与吸附树脂间吸附作用影响,还受到探针分子与流动相间的解吸作用影响。按照 1.3 节色谱条件,乙醇/甲醇作为探针分子组,流动相:水、水:乙腈 (7:3, 体积比)、水:乙腈 (3:7, 体积比)、乙腈,得到不同流动相组成与吸附树脂调整保留时间的关系,见图 6、图 7。流动相中,随着乙腈含量增加其极性值相应减小。

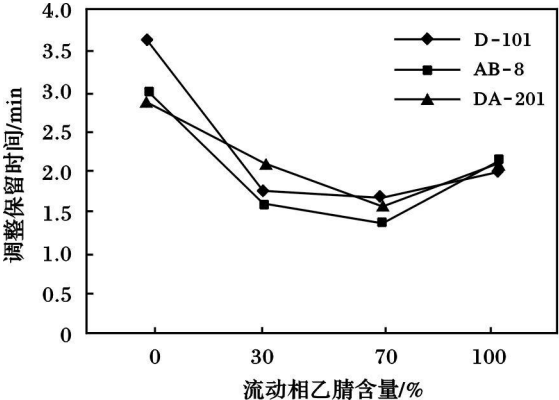


图 6 乙醇为探针分子时流动相对调整保留时间的影响

Fig 6 Effect of mobile phase on the adjustment of retention time with ethanol as a molecular probe

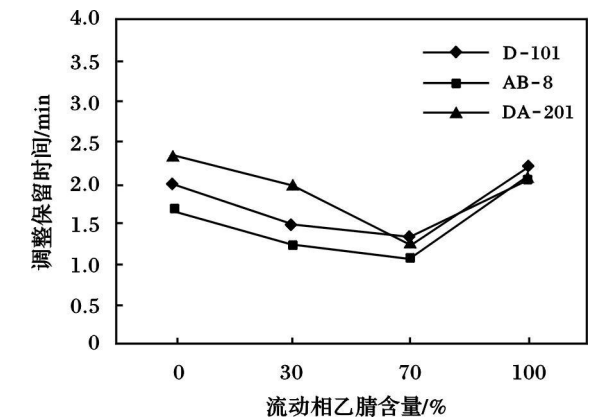


图 7 甲醇为探针分子时流动相对调整保留时间的影响
Fig 7 Effect of mobile phase on the adjustment of retention time with methanol as a molecular probe

由图 6 图 7 可知,流动相乙腈比例为 0~70% 时,流动相极性减小,流动相与探针分子间的作用力相应减弱,在色谱上表现为探针分子在树脂上的调整保留时间缩短。流动相乙腈比例为 70%~100% 时,流动相极性减小,流动相与探针分子间的作用力反而增加,在色谱上表现为探针分子在树脂上的调整保留时间增加。当流动相乙腈比例为 70% 时,乙醇和甲醇作为探针分子,相应调整保留时间都达到最小值,推测此时流动相与探针分子间的作用力最小。

2.2.2 相对极性值计算 以探针分子在吸附树脂上的相对保留时间比值为准,按 1.4 节计算方法,规定 D-101 非极性吸附树脂极性值为 0,DA-201 极性吸附树脂极性值为 100,得到 AB-8 树脂相对极性值,结果见表 4。

表 4 不同比例混合溶剂流动相下树脂的相对极性值

Table 4 Value of relative polarity of resin in different mobile phase			
水:乙腈 体积比	D-101	AB-8	DA-201
10:0	0	18	100
7:3	0	172	100
3:7	0	-66	100
0:10	0	-118	100

由表 4 可知,水作为流动相时,探针分子乙醇和甲醇在吸附树脂上有很好的吸附-解吸效果,测得值符合预测结果;其余流动相下,测得的树脂极性值均不符合预测结果。因此,高效液相色谱法测定吸附树脂极性时,以水作为流动相。

3 结论

(1)探针分子极性 3.5~4.4 范围内,吸附树脂极性与探针分子间的调整保留时间成负相关,正丁醇、乙醇作为单一探针分子流出顺序可以表达树脂

极性。
(2)得到一种定量表达吸附树脂极性的高效液相色谱法,色谱条件:高效液相色谱仪(示差折光检测器),柱温 30℃,流速 1.0 mL/min,探针分子为甲醇/乙醇,流动相为水,示踪剂为葡聚糖。该方法易操作,稳定可靠,适用范围广,弥补气相色谱法测定固定相极性时对于固定相形状要求高的缺陷,有效表达各种吸附树脂的极性,为分离工业中吸附树脂的选用提供依据。

参考文献:

[1] 钱庭宝,刘维琳,李金和,等. 吸附树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 175-264.

[2] 邹忠梅,穆红梅,张宏武,等. 大孔吸附树脂对葛根总黄酮的吸附研究 [J]. 湖北中医学院学报, 2004, 6(3): 25-27.

[3] 姚日鹏,陈凤慧,高超. 大孔吸附树脂在废水处理中的应用 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2009, 19(1): 63-66.

[4] 程新梅. 大孔吸附树脂分离技术在中药制药工业中的应用 [J]. 中国药房, 2008, 19(18): 1431-1433.

[5] 陈强. 大孔吸附树脂在中药新药制备工业研究中的应用 [J]. 福建中医学院学报, 2009, 19(2): 67-70.

[6] 孙蕾,冯蕾,钱秀萍. 用大孔吸附树脂分离利血平 [J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(1): 81-88.

[7] Keiichi Kitahara, Yuji Noguchi, Satoshi Itoh, et al. Complexation behavior of mono- and disaccharides by the vinylbenzeneboronic acid-divinylbenzene copolymer resins packed in a high-performance liquid chromatographic column [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(44): 7415-7421.

[8] 王跃生,王洋. 大孔吸附树脂研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(12): 961-965.

[9] 何炳林,黄文强. 离子交换与吸附树脂 [M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995: 319-324.

[10] 徐魁安,王公善,凌瑶. 用反相气相色谱法测定大孔径吸附树脂的极性 [J]. 色谱, 1991, 9(6): 386-387.

[11] W. R. 苏皮纳. 气相色谱填充柱 [M]. 詹益兴,译. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1979: 77-91.

[12] 于世林. 高效液相色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 3-8.

[13] 张庆合. 高效液相色谱实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1-12.

[14] 孙其志. 色谱分析及其他分析法 [M]. 北京: 地质出版社, 1994: 55-63.