

聚电解质纳米颗粒毛细管气相色谱柱的制备

王海娟, 王宏雁, 江秀明*, 向国强, 何丽君, 王南南

(河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450006)

摘要:利用带相反电荷聚电解质间的静电相互作用,制备聚电解质纳米复合颗粒,以此纳米颗粒为固定相构筑新型毛细管色谱柱,考察色谱柱的应用性能.结果表明:该毛细管柱固定相的平均麦氏常数为1 159;以正十二烷为标准物质,测得的理论塔板数达 $2\,799\text{ p}\cdot\text{m}^{-1}$;最高使用柱温为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;用该柱对非极性和极性标准样品进行分离,显示出良好的分离效果,表明该色谱柱具有一定的应用前景.

关键词:气相色谱;毛细管柱;聚电解质纳米颗粒

中图分类号:TQ 029

文献标志码:A

文章编号:1008-1011(2011)05-0041-04

A gas chromatography capillary column coated by polyelectrolyte nanoparticles

WANG Hai-juan, WANG Hong-yan, JIANG Xiu-ming*, XIANG Guo-qiang,
HE Li-jun, WANG Nan-nan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450006, Henan, China)

Abstract: When the excess poly(allylamine hydrochloride) (PAH) was added into a solution of the phenyl ethylamine derivative of poly(ethylene-alt-maleic acid) (PEMA-PEA), the PAH/PEMA-PEA nanoparticles were formed. Nanoparticles were used as the stationary phase and a capillary column for gas chromatography was buildup. The results show that the constant value of average McReynolds is 1 159. The number of theoretical plates of the column is $2\,799\text{ p}\cdot\text{m}^{-1}$ for *n*-dodecane and the maximum temperature is $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. The column shows a good separation for normal alkanes. This indicates that the column has a certain protract.

Keywords: gas chromatography; capillary column; polyelectrolyte nanoparticles

气相色谱法是目前较为常用的仪器分析方法之一,在分析领域^[1]发挥着极其重要的作用.气相色谱技术的核心是色谱柱的制备,它关系着色谱柱的寿命、柱效等重要指标,研制新型毛细管气相色谱柱,是气相色谱分析的重要研究领域之一^[1-5].

聚电解质是一类功能性聚合物,可用于构筑具有特定功能的逐层组装纳米多层膜^[6],利用带相反电荷聚电解质间的静电相互作用制备的纳米复合颗粒,已被用于构筑具有离子选择性的多层膜,并被应用于构建湿度和pH传感器^[7-8].研究复合聚电解质纳米颗粒新的应用,将拓宽聚电解质纳米颗粒的应用范围.

本研究以聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)为阳离子聚电解质、聚(乙烯-alt-马来酸)的苯乙胺衍生物(PEMA-PEA)为阴离子聚电解质,于水溶液中制备聚电解质纳米复合颗粒,利用静态法制备纳米复合颗粒毛细管色谱柱,初步考察了色谱柱的应用性能.

收稿日期:2011-05-12.

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0611020400).

作者简介:王海娟(1983-),女,硕士生,研究方向:色谱分析.*通讯联系人.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

6890A型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司,配FID检测器),JSM-6490LV型扫描电镜(日本电子株式会社),0.25 mm×18 m弹性石英毛细管柱(南京工业大学色谱中心),聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)(Sigma公司). PEMA-PEA的分子结构见图1,按照文献方法^[9],通过聚乙烯-alt-马来酸酐和苯乙胺间的酰胺化反应制备,并利用红外光谱和核磁共振氢谱确定其结构. 甲醇、丙酮、硝基丙烷、2-戊酮、吡啶、苯、正构烷烃和正构醇均为市售分析纯试剂.

1.2 纳米颗粒的制备及表征

称取0.0634 g的PEMA-PEA(含羧基0.5 mmol)于10 mL的容量瓶中,加入8 mL甲醇溶液溶解,再称取0.187 g的PAH(含氨基2 mmol)加入上述溶液中,混合均匀,将溶液定容至刻度,超声,使其形成均匀的白色乳浊液. 扫描电镜观察纳米颗粒的形态及粒径.

1.3 毛细管柱的制备

聚电解质纳米颗粒毛细管气相色谱柱参考文献[10]的方法制备. 具体步骤如下:用HF/HNO₃(V/V:2.5%)清洗石英毛细管柱1 h,再用1%的HCl清洗1 h^[11],最后用去离子水洗至中性,并用氮气吹干. 然后利用静态涂渍方法将聚电解质纳米颗粒涂覆到毛细管柱内壁,形成一层纳米聚电解质复合膜. 用程序升温法老化色谱柱:初温80 °C,保持4 h,然后以1 °C/min升至180 °C,再保持4 h.

1.4 色谱柱性能测试

色谱条件:气化室温度:200 °C;载气:N₂(纯度:99.999%);检测器温度:220 °C;色谱柱:自制聚电解质纳米颗粒毛细管柱(18 m×0.25 mm, *i. d.*). 进样量为0.1 mL,分流比30:1.

考察的性能指标:MyReynold常数,柱效,热稳定性及对非极性物质的分离情况.

2 结果与讨论

2.1 聚电解质纳米颗粒的制备和性能

在水溶液中PAH带正电荷,PEMA-PEA带负电荷,在静电力的驱动下二者形成不溶于水的纳米颗粒. 聚电解质纳米颗粒在25 000和50 000放大倍数下的扫描电镜图(图2)显示,PAH和PEMA-PEA形成的聚电解质纳米颗粒呈球形,粒径分布均匀,其粒径大小从83 nm到115 nm.

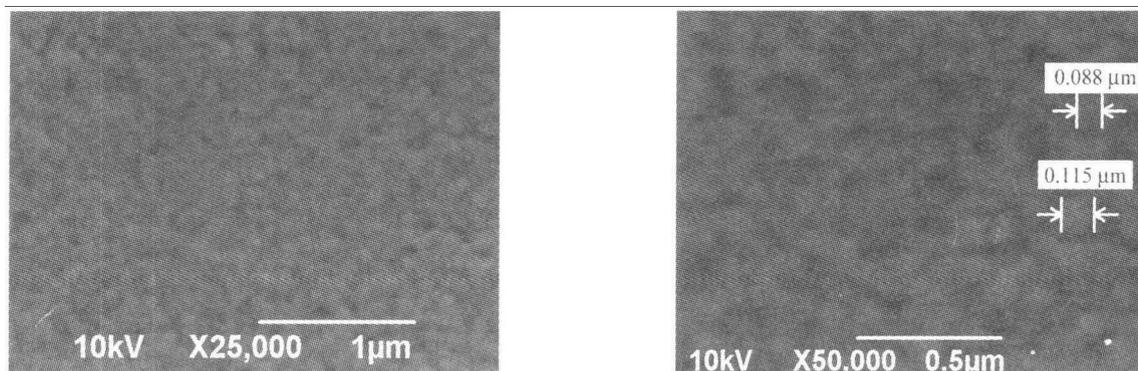


图2 聚电解质纳米颗粒的扫描电镜图

Fig. 2 SEM image of polyelectrolyte nanoparticles

在HF/HNO₃与HCl交替清洗下,弹性石英毛细管柱内表面硅羟基的H⁺脱离,毛细管柱的内壁带负电荷. 聚电解质溶液PAH和PEMA-PEA的物质的量之比为1:0.25,二者混合后所形成的纳米颗粒中正电

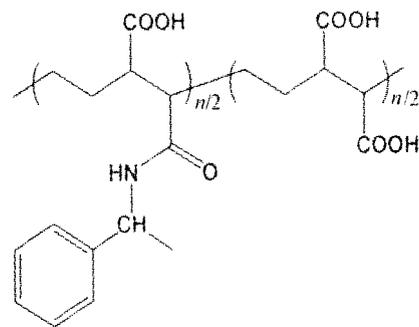


图1 聚乙烯-alt-马来酸的苯乙胺衍生物(PEMA-PEA)的结构式

Fig. 1 The structure of the phenylethylamine derivative of poly(ethylene-alt-maleic acid) (PEMA-PEA)

荷数量相对较多,表面带正电荷的 PAH/PEMA-PEA 纳米颗粒通过静电力沉积于毛细管柱的内壁,构成毛细管色谱柱.

2.1.1 毛细管色谱柱的柱效

选用正十二烷烃测试 PAH/PEMA-PEA 纳米颗粒毛细管色谱柱的柱效. 在柱温 80 °C,柱前压为 0.06 MPa 时,正十二烷烃的保留时间为 2.507 min,毛细管色谱柱的理论塔板数为 $2\,799\text{ p}\cdot\text{m}^{-1}$,表明该毛细管柱有较高的柱效.

2.1.2 固定相的极性

麦氏常数是气相色谱中常用的表示被分离物质和固定相之间作用力性质的常数. 它反映了固定相对具有不同给电子、吸电子、偶极、色散以及碱性等性质的代表性物质的作用情况. 五种代表性化合物在聚电解质纳米颗粒固定相上的流出顺序为:苯→硝基丙烷→1-丁醇→2-戊酮→吡啶,平均极性参数为 1 159,其中对标准物质 1-丁醇、2-戊酮和吡啶的麦氏常数均较高,分别达到 1 516、1 452 和 2 514(见表 1),表明该纳米颗粒固定相与极性样品组分间存在较强的相互作用,尤其对吡啶的作用力更强. 产生这种现象的原因可能是聚电解质纳米颗粒表面含有较为丰富的羧基及酰胺基团,与 1-丁醇和 2-戊酮分子间存在较强的氢键相互作用,同时固定相纳米颗粒表面的羧基为一质子给予体,与质子接受体——吡啶间存在极强的相互作用.

表 1 聚电解质纳米颗粒固定相的麦氏常数

Table 1 McReynold constants of polyelectrolyte nanoparticles stationary phase

| | 苯 | 正丁醇 | 2-戊酮 | 吡啶 | 硝基丙烷 | 平均极性 |
|---|----|-------|-------|-------|------|-------|
| 1 | 78 | 1 516 | 1 452 | 2 514 | 234 | 1 159 |

2.1.3 热稳定性

色谱柱的热稳定性常用流失温度来评价. 固定相流失温度越高,说明色谱柱的热稳定性越好. 作者利用程序升温技术考察了毛细管色谱柱的流失性能,在温度为 50~300 °C 的范围内,按照 4 °C/min 的速率升温,结果表明该色谱柱在 280 °C 开始出现柱流失,表明该固定相的最高使用温度是 280 °C 左右.

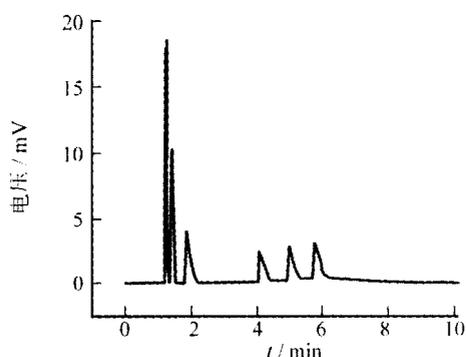
2.2 应用

2.2.1 非极性物质的分离

利用该柱初步考察了其对非极性物质——正构烷烃的分离情况. 在优化的实验条件下(柱温 100 °C,进样口温度 240 °C,检测器温度 150 °C),正己烷,正庚烷,正辛烷,正十烷,正十一烷和正十二烷等六种烷烃的色谱图(图 3)显示,该色谱柱对非极性物质有良好的分离效果.

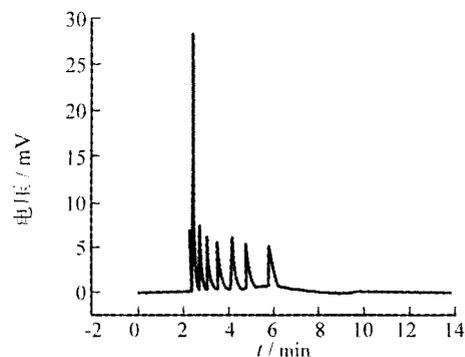
2.2.2 极性物质的分离

在优化的实验条件下(柱温:100 °C,进样口温度:240 °C,检测器温度:150 °C),正丁醇,正戊醇,正己醇,正庚醇等正构醇分离色谱图(图 4)显示,该色谱柱对极性物质有良好的分离效果.



从左到右依次为正己烷、正庚烷、正辛烷、正十烷、正十一烷和正十二烷
图 3 正构烷烃的色谱分离

Fig. 3 Chromatographic separation of *n*-alkanes



从左到右依次为正己醇、正庚醇、正辛醇和正癸醇
图 4 正构醇的色谱分离

Fig. 4 Chromatographic separation of *n*-alcohol

3 结论

利用聚电解质纳米颗粒成功制备了新型毛细管色谱柱,该色谱柱的理论塔板数是 $2\,799\text{ p}\cdot\text{m}^{-1}$. 平均

麦氏常数为 1 159,表明该柱与极性分子间存在较强的相互作用.且色谱柱对极性和非极性样品均有良好的分离效果.色谱柱的热稳定性实验显示其在 280 °C时固定相开始流失,说明毛细管色谱柱的最高使用温度是 280 °C.

参考文献:

- [1] HE Ling Feng, BEESLEY T. Applications of enantiomeric gas chromatography[J]. *J Liquid Chromatogr Related Technol*, 2005, 28(7/8): 1075-1114.
- [2] 朱海燕, 卢宪波, 田玉增, 等. 新型季磷离子液体气相色谱柱的制备及应用[J]. *分析化学*, 2010, 7: 1003-1006.
- [3] 傅若农. 气相色谱近年发展[J]. *色谱*, 2009, 27(5): 584-591.
- [4] 李莉, 字敏, 任朝兴, 等. 气相色谱手性固定相研究进展[J]. *化学进展*, 2007, 19(2): 393-403.
- [5] LI Ming, HUANG Jun Ming, LI Ting Yu. Enantiomeric separation of alcohols and amines on a proline chiral stationary phase by gas chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1191: 199-204.
- [6] SCOTT R F, BILL B E, JAMES D P. Activity and lifetime of organophosphorous hydrolase (OPH) immobilized using layer-by-layer nano self-assembly on silicon microchannels [J]. *Catal Today*, 2007, 120 (1): 30-34.
- [7] XUE Wei, CUI Tian Hong. Carbon nanotube micro patterns and cantilever arrays fabricated with layer-by-layer nano self-assembly[J]. *Sensors Actuators A: Physic*, 2007, 136(2): 510-517.
- [8] 李慧, 闫新焕, 丁国生, 等. 纳米粒子毛细管电色谱技术及其应用[J]. *分析测试学报*. 2010, 29(6): 638-644.
- [9] 崔立飞, 江秀明, 王宏雁, 等. 旋光聚[乙烯-alt-R-n(1-苯乙基)马来酰胺酸]的合成及静电组装[J]. *高分子学报*, 2009, 2: 140-144.
- [10] NOHRIA R, KHILLAN R K, SU Y, et al. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly[J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2006, 114(1): 218-222.
- [11] MTODD C, NICHOLAS A K, KUBAN V. Preparation of nanoparticle costings on surfaces of complex geometry [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(2): 173-177.