

# 新型混合固定相的制备与性能评价

杨俊佼

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要** 通过共聚交联方法将长链碳烯-苯乙烯包覆到锆胶表面上, 得到聚合物包覆固定相, 再对该填料进行磺化引入离子官能团到聚合物表面, 得到混合型固定相. 用扫描电镜和红外光谱对这些填料进行了表征, 考察了混合型固定相的毛细管电色谱性能, 并用该填料分离了苯甲酸和苯胺等化合物.

**关键词** 锆胶; 混合型固定相; 毛细管电色谱

中图分类号 O658

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)05-0896-03

毛细管电色谱(CEC)是集毛细管电泳(CE)和微径液相色谱的分离优势于一身的混合分离技术, 近年来受到了极大的关注<sup>[1-3]</sup>. CEC的分离模式要求其色谱填料既带一定的电荷, 又具有长碳链, 能够分离电中性化合物; 而且CEC的流动相常常是含有缓冲盐及pH范围较宽的水相体系, 所以要求其色谱柱耐酸碱性能较好. 有机聚合物包覆固定相, 既保持无机材料的机械强度和孔结构, 又拥有聚合物材料的化学稳定性和可变性. 锆胶具有优良的化学和热稳定性, 如碳十八键合锆胶(ODZ)可在pH 2~12范围内使用<sup>[4]</sup>; 聚丁二烯包覆锆胶柱填料在全pH值范围内稳定, 并且能耐高达200℃的柱温<sup>[5,6]</sup>; 交联聚合物包覆锆胶可在全pH值范围内使用, 并且同时分离了苯胺类碱性化合物<sup>[7]</sup>, 所以聚合物改性锆胶有很大优越性. 混合型固定相又分为物理混合填料和化学键合混合固定相, 物理混合填料是将两种选择性不同的材料混合到一起装柱, 如十八烷基键合硅胶(ODS)和阳离子改性的硅胶混合装填到一个色谱柱中, 这种方法操作简单, 但很难达到均匀混合; 化学键合混合固定相是将具有不同分离性能的功能团连接到同一填料基质表面. 不同性能的功能团在填料表面的分布是非常均匀的, 因此这种填料的均一性很好. 聚合物包覆柱填料几乎封闭了所有的硅羟基或锆羟基, 表现出过强的反相色谱性能, 在CEC模式下几乎没有电渗流产生.

为了提高柱效, 扩展其应用范围, 在这种聚合物包覆柱填料表面引入了离子基团, 构成了既有长疏水链又有离子基团的混合固定相. 其它类型的混合固定相(如键合型的等)也有报道<sup>[8,9]</sup>, 并且表现出了优良的CEC分离性能. 本文将苯乙烯、长链碳烯-1和二乙烯基苯交联聚合包覆到锆胶微球表面, 再通过磺化方法将磺酸基离子连接到苯环上, 即得到磺酸基和长碳链构成的混合柱填料, 并评价了其色谱性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Nexus 670 FTIR 红外光谱仪(美国); Hitachi S-4700 扫描电镜(日本); TriSep™-2010 GV 系统(Unimicro Technologies, Inc., Pleasanton, CA, USA), 并配备数据采集和处理系统.

锆胶微球( $d_p = 5 \mu\text{m}$ ,  $a_s = 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $v_p = 0.15 \text{ mL/g}$ ,  $P_d = 11 \text{ nm}$ ), 由本实验室按PICA法合成<sup>[10]</sup>; 乙烯基三乙氧基硅烷(化学纯, 天津化学试剂二厂); 二乙烯苯(DVB, 45%乙基苯乙烯和55%二乙烯基苯, 南开大学化工厂提供); 偶氮二异丁腈(AIBN, 化学纯, 上海试剂四厂), 使用前用无水乙醇重结晶; 辛烯-1( $C_8$ , 化学纯, Farco Chemical Supplies, 香港); 甲醇(色谱纯, 河北省兴科化工有限公司); 色谱实验所用水为蒸馏水再经石英装置重蒸; 其它试剂均为分析纯, 购自天津化学试剂一厂或二厂.

收稿日期: 2008-10-07.

联系人简介: 杨俊佼, 男, 博士, 副研究员, 主要从事材料制备和表征以及有机分析研究. E-mail: yangjj@mail.buct.edu.cn

## 1.2 锆胶混合型固定相的制备

交联聚合物包覆锆胶固定相的制备方法参见文献[7]. 将辛烯-苯乙烯聚合物包覆的锆胶加入到装有机械搅拌的三口瓶中, 加入二氯甲烷和氯磺酸, 升温回流, 反应 8 h. 过滤, 用二氯甲烷、丙酮和甲醇各洗涤数次, 得到磺化的交联聚辛烯-苯乙烯包覆锆胶固定相.

## 1.3 交联聚合物包覆混合型固定相的色谱评价

采用电填充的方法进行混合型固定相的装填, 在加压毛细管电色谱仪上测定. 进样阀体积为 20 nL, 检测波长为 254 nm, 流动相为不同比例的磷酸盐缓冲溶液和甲醇.

# 2 结果与讨论

## 2.1 混合型固定相的物理表征

二氧化锆微球在聚合物包覆前后的扫描电镜照片见图 1. 聚合物包覆前微球表面比较光滑, 包覆后在其表面有明显的聚合物突起, 表明聚合物已完全包覆到微球表面, 并且聚合物包覆微球在磺化离子化前后, 表面形貌没有变化. 图 2 对比了  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8$  和  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8\text{-SO}_3\text{H}$  的红外谱图. 由于  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8\text{-SO}_3\text{H}$  柱填料是由  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8$  填料通过磺化而来, 因此其主要红外吸收峰基本相同, 2922 和  $2924\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}_8$  链中 C—H 的伸缩振动吸收.  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8\text{-SO}_3\text{H}$  的红外光谱明显比  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8$  的红外光谱多出 1364 和  $1178\text{ cm}^{-1}$  强吸收峰, 分别是 S=O 和 S—O 伸缩振动吸收峰. 从而证明磺酸基已连接到聚合物表面, 形成了既有磺酸基离子基团 ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) 又有  $\text{C}_8$  疏水性基团的混合型柱填料.



Fig. 1 SEM images of bare zirconia sphere (A) and polystyrene-encapsulated zirconia (B)

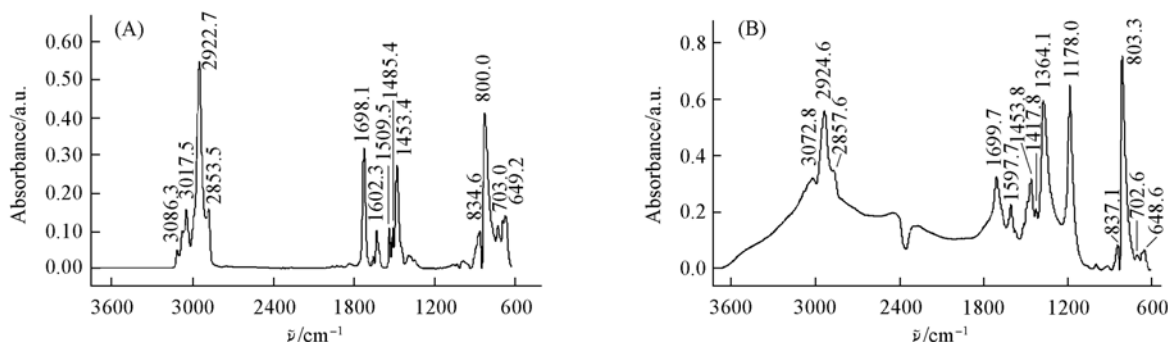
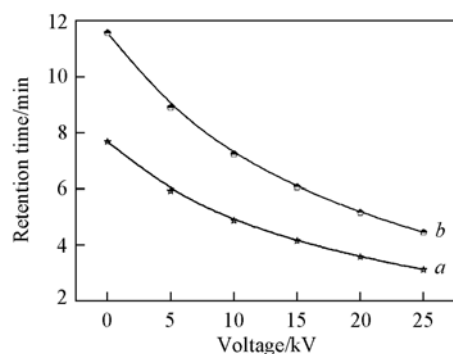


Fig. 2 IR spectra of  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8$  (A) and  $\text{ZrO}_2\text{-Poly-C}_8\text{-SO}_3\text{H}$  (B)

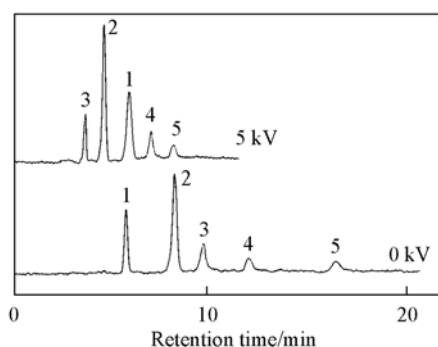
## 2.2 混合型交联聚合物固定相的电色谱行为

2.2.1 电压及缓冲溶液浓度的影响 在恒定的压力 ( $6.89 \times 10^6\text{ Pa}$ ) 和泵流速 ( $0.04\text{ mL/min}$ ) 下, 外加电压对化合物的保留时间的影响见图 3, 流动相为甲醇和  $5\text{ mmol/L}$   $\text{pH} = 7.0$  的磷酸盐缓冲溶液 (体积比为 35/65). 可以看出, 随着电压的升高, 中性化合物的保留时间减小, 说明电压升高导致电渗流增大, 从而加快了流动相的迁移速度. 在恒定反压和恒定电压条件下, 通过改变流动相中磷酸盐的浓度, 研究了离子强度对电渗流的影响. 当磷酸盐浓度为 0 时流动相的线速度最小, 这时电渗流很小, 这是由于电解质浓度太低时双电层厚度增加, 发生了双电层重叠的缘故. 随着磷酸盐浓度的增加, 流动相线速度首先增加, 当其浓度大于  $4\text{ mmol/L}$  时, 其线速度又开始降低; 当其浓度达到  $20\text{ mmol/L}$  时, 流动相的线速度趋于平稳. 这可能是由于随着电解质浓度的增加, 双电层厚度变薄,  $\zeta$  电位下降, 同时双电层重叠的程度减小, 两种效果相反的因素共同作用, 使流动相线速度先增加而后减小.



**Fig. 3** Plots of retention time versus the voltage

Stationary phase:  $\text{ZrO}_2$ -Poly- $\text{C}_8$ - $\text{SO}_3\text{H}$ ; effective length: 20 cm; mobile phase: methanol-0.005 mol/L phosphate buffer with pH = 7.0 (volume ratio: 35/65); flow-rate: 0.02 mL/min; solutes: a. thiourea; b. benzene.



**Fig. 4** Chromatogram of ionic polymer-encapsulated stationary

Stationary phase:  $\text{ZrO}_2$ -Poly- $\text{C}_8$ - $\text{SO}_3\text{H}$ ; effective length: 20 cm; mobile phase: methanol-0.005 mol/L phosphate buffer with pH = 7.0 (volume ratio: 35/65); flow-rate: 0.02 mL/min; injection: 10 nL; detection at UV 254 nm; solutes: peak 1: benzoic acid, peak 2: thiourea, peak 3: aniline, peak 4: benzene, peak 5: toluene.

2.2.2 混合型固定相的色谱分离 图4为酸性、碱性和中性化合物在施加电压前后的分离对比。由于外加电压的介入,电渗流成为驱动流动相的动力之一,所以流动相的流速得到加速,并且柱效提高。当施加负高压时,苯胺在溶液中带正电荷,电泳方向与电渗流方向一致,出峰时间比保留较弱的硫尿还短。而对于苯甲酸则正好相反,它的电泳方向与电渗流方向相反,在色谱柱内的保留时间更长。对于中性化合物保留时间都缩短。

### 参 考 文 献

- [1] Pretorius V., Hopkins B. J., Schieke J. D. J. Chromatogr. [J], 1974, **99**: 23—30
- [2] Jorgenson J. W., Luksas K. D. J. Chromatogr. [J], 1981, **218**: 209—216
- [3] Knox J. H., Grant I. H. Chromatographia [J], 1991, **32**: 317—328
- [4] YANG Jun-Jiao(杨俊佼), WANG Hui(王晖), ZUO Yu-Min(左育民). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(5): 835—838
- [5] Rigney M. P., Fundenbush E. F., Carr P. W. J. Chromatogr. [J], 1990, **449**: 291—304
- [6] Li J., Hu Y., Carr P. W. Anal. Chem. [J], 1997, **69**: 3884—3888
- [7] YANG Jun-Jiao(杨俊佼), ZUO Yu-Min(左育民). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(1): 35—38
- [8] Zhang M., Rassi Z. E. Electrophoresis [J], 1998, **19**: 2068—2072
- [9] Spikmans V., Lane S. J., Smith N. W. Chromatographia [J], 2000, **51**: 18—24
- [10] YANG Jun-Jiao(杨俊佼), ZUO Yu-Min(左育民). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(12): 1852—1854

## Preparation of Novel Mixed Packing Materials and Its Evaluation

YANG Jun-Jiao\*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract** Novel sulfonic acid and carbon chains of mixed-mode packing materials were synthesized through sulfonating polymer-encapsulated zirconia covered by a porous copolymer of olefinic hydrocarbon and divinylbenzene on its surface. This new packing material was evaluated in CEC, physical properties of these stationary phases were determined with SEM and IR. Chromatographic characteristics were evaluated in CEC.

**Keywords** Zirconia; Mixed polymer-encapsulated packings; Capillary electrochromatography(CEC)

(Ed.: H, J, Z)