

锆-铝复合氧化物固定相的制备、表征及其色谱性能考察

万剑砥 冯钰 * 胡玉玲 达世禄 王忠华

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘 要 利用溶胶-凝胶技术制备了无机杂化材料锆铝复合氧化物,对其物理化学性能进行了研究。平均孔径为 5~8 nm,并且孔径分布较窄,表面呈现酸碱两性,氧化铝的掺杂可以提高填料的比表面积。同时以酸性、碱性和中性化合物为溶质,对锆铝填料的正相色谱性能和烷基膦酸改性的锆铝填料的反相色谱性能进行了系统评价,研究结果表明,锆铝填料适合于碱性化合物的分离,并且其分离选择性在一定程度上随流动相性质而变,烷基膦酸改性的锆铝填料则呈现出反相色谱特征。

关键词 锆铝复合氧化物,色谱填料,高效液相色谱法

1 引 言

复合氧化物作为一种固体酸碱已广泛用作催化剂、吸附剂和离子交换剂等,但在高效液相色谱(HPLC)固定相领域的研究还未引起人们的重视。1993年,Kaneko等^[1~3]曾采用共沉淀法制备了复合氧化物 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$,在环境保护、痕量富集、氨基酸分离等方面取得较好效果,预示了复合氧化物作为HPLC填料的应用前景。我们实验室从制备、表征到正相、反相色谱性能等方面对 MgO-ZrO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物作为色谱填料进行了较为系统的研究工作^[4~8]。

本文利用溶胶-凝胶方法制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物微球,研究了其物理化学性质和色谱性能。发现 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料表面存在酸碱两性,孔结构较为理想,在正相色谱条件下,碱性化合物能够得到较为满意的分离。利用 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料表面的路易斯酸进行的烷基膦酸改性色谱固定相呈现出反相色谱性能。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

JB90-D型强力电动搅拌器(上海标本模型厂);XPS-18A型显微镜(南京江南光学仪器厂,放大倍数为400倍);ST-03A型比表面孔度分析仪(北京分析仪器厂);Delta 320-s pH计(梅特勒仪器公司,上海)。高效液相色谱系统由C-10A高压泵,SPD-10A紫外检测器(日本岛津公司),带20 μL 样品管的7125型高压进样阀(Rheodyne公司),TYPE3066型记录仪(四川仪表四厂)组成。氧氯化锆(中国医药上海化学试剂站),硝酸铝(北京化工厂)均为分析纯。Tween 85(中国医药上海化学试剂公司),Span 80(上海医药工业公司)均为化学纯。磷霉素(由沈阳东北制药厂提供),分析纯正十二醇(BDH公司),氯化钠(80%,Serva公司),甲醇,二氯甲烷,三氯甲烷,环己烷,石油醚,乙醇,氨水均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 制备和表征

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物微球的制备 按一定质量投料比(硝酸铝:氧氯化锆 = 20:64, 34:64, 49:64)分别取一定量的硝酸铝,氧氯化锆溶于水中,并加入少量Span-80和Tween-85及560 mL石油醚,搅拌均匀后,通入氨气,待反应完全后,继续搅拌24 h,产物洗涤干净后干燥,然后于马弗炉中灼烧,得多孔 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球,浮选后取4~6 μm 微球备用。根据投料比不同,分别定义为微球A(投料比为20:64),微球B(投料比为34:64)和微球C(投料比为49:64)。

十二烷基膦酸的制备参见文献^[4~8]。微球A用匀浆法装入15 cm \times 4.6 mm的色谱柱中,用高压泵使

含烷基膦酸的甲醇溶液通过该色谱柱 24h, 然后再用甲醇和水依次清洗色谱柱。得到十二烷基膦酸改性固定相。

体相组成的测定采用络合滴定法^[9]。表面酸碱性测定采用电位滴定法^[10]。比表面积及孔径的测定采用氮气吸附法。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法在分压 (P/P_0) 0.05 ~ 0.30 范围进行计算, 其中 P 和 P_0 分别为液氮温度下混合气中 N_2 的分压和饱和蒸汽压。孔径分布以 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法 圆筒孔等效模型计算。

2.3 色谱条件

微球 A 用适当溶剂匀浆后 填充进 150 × 4.6 mm I. D. 不锈钢柱。乙醇/环己烷、50% 水饱和的二氯甲烷/环己烷和三氯甲烷/环己烷二元溶剂为流动相, 流速为 1.0 mL/min; 检测波长 254nm, 柱温 17℃。反相条件以甲醇/水为流动相。

3 结果与讨论

3.1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物的物理化学性质

采用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的不同投料比对复合氧化物中 ZrO_2 及 Al_2O_3 的百分含量和摩尔比进行了测定。结果表明 随原料中 Al_2O_3 和 ZrO_2 摩尔比增加, 复合氧化物中 Al_2O_3 和 ZrO_2 的摩尔比逐渐增加, 这种变化的一致性表明了 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 的沉淀比较完全并且掺杂比较均匀。表 1 列出了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物的表面酸碱度、零电荷点及其平均孔径的分布情况。可以看出, 样品的孔径分布范围较窄, Al_2O_3 的掺杂提高了比表面积, 同时 3 种微球接近于第 IV 类的吸附等温线和 H1 型的滞后回线表明其孔结构近似为圆筒状, 作为色谱填料比较理想。由微球表面的酸碱度可知, 3 种微球的表面均为酸碱两性, 存在较大量的 Bronsted 碱性中心和 Bronsted 酸性中心, 并且由于两性物质 Al_2O_3 掺杂比例的提高, 微球表面的酸碱度也相应提高。

表 1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物微球的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of spherical $ZrO_2-Al_2O_3$ composites

样品 (摩尔比) Sample (molar ratio)	微球 A Microparticle A	微球 B Microparticle B	微球 C Microparticle C
比表面积 Specific area S_{BET} (m^2/g)	39.0	154	108
孔容 Pore volume V_p (cm^3/g)	0.104	0.159	0.0971
平均孔径 Average pore diameter P_p (nm)	8.41	6.60	5.66
表面碱度 Total amount of bases (mmol/g)/pH	0.330/3.28	0.590/3.34	0.970/4.50
表面酸度 Total amount of acids (mmol/g)/pH	0.571/8.71	0.742/8.71	1.39/11.0
零电荷点 Point of zero charge	7.00	6.50	7.80

3.2 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物的色谱性能研究

3.2.1 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合氧化物的正相色谱性能 以乙醇/环己烷、50% 水饱和的二氯甲烷/环己烷和三氯甲烷/环己烷二元溶剂为流动相, 考察几种碱性化合物在 3 种流动相条件下的色谱保留行为。结果表明, 3 种流动相条件下, 从 N,N-二甲基苯胺、N-甲基苯胺、苯胺保留依次增强, 说明碱性化合物在 $ZrO_2-Al_2O_3$ 上的保留强弱主要取决于溶质极性。另外比较 3 种流动相条件下硝基苯胺和甲基苯胺异构体的容量因子可以发现, 它们的洗脱顺序均为邻-间-对, 并且硝基苯胺异构体保留较强, 分离选择性也较强。随着流动相中极性溶剂浓度增大, 苯胺的容量因子降低。在这 3 种极性溶剂中, 乙醇的洗脱能力最强, 二氯甲烷和三氯甲烷的洗脱能力较弱。在乙醇流动相条件下甲基苯胺异构体则得不到分离。比较吡啶和苯胺在 3 种流动相中的洗脱顺序, 以二氯甲烷和三氯甲烷为流动相时, 苯胺在吡啶之前洗脱, 而以乙醇为流动相时, 它们的洗脱顺序相反。表明 $ZrO_2-Al_2O_3$ 固定相的分离选择性在一定程度上随流动相性质而变化。图 1 为碱性化合物的色谱分离图, 5 种碱性化合物获得较好分离。以三氯甲烷/环己烷为流动相, 考察稠环芳烃化合物的色谱行为时, 发现随着流动相中三氯甲烷浓度降低, 化合物的保留提高。同时, 随着化合物的极性增大, 它们与 $ZrO_2-Al_2O_3$ 的相互作用增强。以乙醇/环己烷、二氯甲烷/环己烷及三氯甲烷/环己烷流动相体系考察苯胺的色谱行为

强而三氯甲烷最弱。在乙醇/环己烷(50/50, V/V)为流动相条件下,测得分离因子 $\alpha(k_{\text{吡啶}}/k_{\text{苯酚}})=0.027$ (k 为容量因子),表明微球 A 的表面存在较强的碱性^[11],与前面所测物理化学性质的结果一致。

3.2.2 烷基膦酸改性 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的反相色谱性能 考察甲醇含量(30~70%)对 5 种稠环芳烃溶质保留的影响发现,化合物的容量因子随流动相中甲醇含量增加而降低,且 $\log k$ 与甲醇浓度存在较好的线性关系,固定相表现为反相色谱特征。酸性化合物如硝基苯酚异构体的容量因子也与流动相中甲醇浓度存在较好的线性关系,说明有机膦酸对填料活性中心的覆盖较为完全,避免了硝基苯酚异构体发生强的吸附现象。硝基苯酚异构体的洗脱顺序为间 < 对 < 邻,可能由于邻硝基苯酚形成分子内氢键而导致其保留增强。

4 结 论

综上所述,溶胶-凝胶技术制备的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 色谱填料表面为酸碱两性, Al_2O_3 掺杂在一定程度上改善了 ZrO_2 的孔结构,增大了比表面积,平均孔径在中孔范围。在正相色谱条件下对碱性化合物的分离表现出较大优越性,而对酸性化合物,由于吸附过强,其分离能力受一定限制。3 种极性溶剂中乙醇的洗脱能力最强,而三氯甲烷最弱。在有机膦酸改性固定相色谱条件下,固定相呈现出反相色谱行为。

References

- 1 Kaneko S, Okuda S, Nakamura M, Kubo Y. *Chem. Lett.*, **1980**:1621~1624
- 2 Kaneko S, Tsukamoto K. *Chem. Lett.*, **1983**:1425~1428
- 3 Kaneko S, Ohmori S, Mikawa M, Yamazaki T, Nakamura M, Yamagiwa S. *Chem. Lett.*, **1992**:2249~2252
- 4 Feng Y Q, Zhang Q H, Da S L, Zhang Y J. *Anal. Sci.*, **2000**, 16(6):579~583
- 5 Feng Y Q, Fu H J, Zhang Q H, Da S L, Zhang Y J. *Chromatographia*, **2000**, 52:165~168
- 6 Zhang Q H, Feng Y Q, Da S L. *Anal. Sci.*, **1999**, 15:767~772
- 7 Zhang Q H, Feng Y Q, Da S L. *Chromatographia*, **1999**, 50:654~660
- 8 Fu H J, Feng Y Q, Zhang Q H, Da S L, Zhang Y J. *Anal. Lett.*, **1999**, 32:2761~2774
- 9 "Rock and Mineral Analysis" Workgroup(岩石矿物分析编写组). *Rock and Mineral Analysis I*(岩石矿物分析第一册). 3rd ed.(第三版), Geological Press(地质出版社), **1991**
- 10 Kita H, Henmi N, Shimazu K, Hattori H, Taneba K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1981**, 77:2451~2463
- 11 Tani K, Suzuki Y. *J. Chromatogr.*, **1996**, 722:129~134

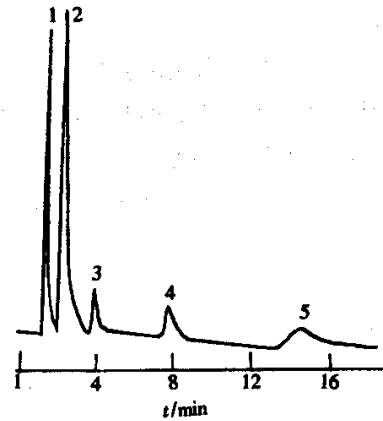


图 1 碱性化合物的分离

Fig. 1 Separation of a mixture of basic compounds

固定相(stationary phase) 填料 A($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite A); 色谱柱(column): 150×4.6 mm; 柱温(column temperature): 17°C ; 流速(flow rate): 1.0 mL/min; 流动相(mobile phase): 乙醇/环己烷(ethanol/cyclohexane), (5/95, V/V); 检测波长(detection wavelength): 254 nm. 1. N,N'-二甲基苯胺(N,N'-dimethylaniline); 2. 吡啶(pyridine); 3. β -萘胺(β -aminonaphthalene); 4. 1,5-二胺基萘(diaminonaphthalene); 5. 联苯胺(benzidine)

Preparation and Evaluation of Zirconia-Alumina Composites for High Performance Liquid Chromatography

Wan Jiandi , Feng Yuqi* , Hu Yuling , Da Shilu , Wang Zhonghua
(*Department of Chemistry , Wuhan University , Wuhan 430072*)

Abstract Spherical zirconia-alumina composites with different ratios of Zr/Al were prepared by a sol-gel process. Their physicochemical properties were investigated on pore structure and surface acidity and basicity. It is found that the composites exhibit good pore connectivity and fairly narrow pore size distribution ; the average pore diameter of composites ranges from 5 to 8 nm ; both acidic sites and basic sites are present at the surface of the composites. The zirconia - alumina composites with different molar ratios of Zr/Al were also evaluated chromatographically in normal phase and in reversed phase after modified by alkylphosphonate. Based on the different polarity of solutes , the basic compounds can be separated on zirconia-alumina and their selectivity depends on the composition of the mobile phase. The modified zirconia-alumina composite shows typical reversed-phase chromatographic behavior.

Keywords Zirconia-alumina composite , stationary phase , high performance liquid chromatography

(Received 29 August 2000 ; accepted 26 February 2001)

作者: [万剑砥](#), [冯钰鎬](#), [胡玉玲](#), [达世禄](#), [王忠华](#)
作者单位: [武汉大学化学系](#),
刊名: [分析化学](#) [ISTIC](#) [SCI](#) [PKU](#)
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY](#)
年, 卷(期): 2001, 29(7)
被引用次数: 6次

参考文献(11条)

1. [Tani K;Suzuki Y INFLUENCE OF TITANIA MATRIX ON RETENTION BEHAVIOUR IN REVERSED-PHASE LIQUID CHROMATOGRAPHY 1996 \(1/2\)](#)
2. 《岩石矿物分析》编写组 岩石矿物分析第一分册. 第三版 1991
3. [Fu H J;Feng Y Q;Zhang Q H;Da S L, Zhang Y J 查看详情](#) 1999
4. [Zhang Q H;Feng Y Q;Da S L 查看详情](#) 1999
5. [Zhang Q H;Feng Y Q;Da S L 查看详情](#) 1999
6. [Feng Y Q;Fu H J;Zhang Q H;Da S L, Zhang Y J 查看详情](#) 2000
7. [Feng Y Q;Zhang Q H;Da S L;Zhang Y J 查看详情](#) 2000(06)
8. [Kaneko S;Ohmori S;Mikawa M;Yamazaki T, Nakamura M, Yamagiwa S 查看详情](#) 1992
9. [Kaneko S;Tsukamoto K 查看详情](#) 1983
10. [Kita H;Henmi N;Shimazu K;Hattori H, Taneba K 查看详情](#) 1981
11. [Kaneko S;Okuda S;Nakamura M;Kubo Y 查看详情](#) 1980

相似文献(2条)

1. 期刊论文 [万剑砥. 冯钰鎬. 胡玉玲. 达世禄. 王忠华 锆-铝复合氧化物的制备及酸腐蚀对其表面性质的影响 - 分析科学学报](#)2001, 17(5)
利用溶胶-凝胶技术制备了ZrO₂-Al₂O₃复合氧化物. 考察了不同的投料比时复合氧化物的物理化学性质, 比较了不同浓度酸腐蚀前后氧化物微球的比表面积、孔径、表面酸碱性及复合氧化物中氧化锆、氧化铝摩尔比等物理化学参数的变化.
2. 会议论文 [万剑砥. 胡玉玲. 达世禄. 王忠华 锆-铝复合氧化物的制备、表征及其色谱性能研究](#) 2000

引证文献(6条)

1. [魏明星. 姚金水. 王晓东. 武光. 张希岩. 何倩倩 高效液相色谱手性聚合物固定相的研究与进展](#)[期刊论文]-[高分子通报](#) 2006(10)
2. [敦惠娟. 于文肖. 赵惠敏. 陈立仁 锆基色谱填料的制备方法和物理化学性质](#)[期刊论文]-[色谱](#) 2006(1)
3. [敦惠娟. 赵惠敏. 陈立仁 氧化锆基质HPLC柱填料研究进展](#)[期刊论文]-[化学进展](#) 2005(6)
4. [张小乐 连续棒状离子交换色谱柱的制备及其性能的考察](#)[学位论文] 硕士 2005
5. [刘道杰. 邓爱霞 新型高效液相色谱固定相研究进展](#)[期刊论文]-[化学试剂](#) 2004(1)
6. [吕运开 金属离子新颖吸附剂的溶胶-凝胶法制备及评价](#)[学位论文] 博士 2004

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_fhx200107017.aspx

下载时间: 2011年6月20日