

[研究简报]

中孔复合锆-铝氧化物微球的制备及其正相色谱性能研究

万剑砥 冯钰 胡玉玲 达世禄 王忠华

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

关键词 Zr₂-Al₂O₃ 复合氧化物; 酸腐蚀; 固定相; 高效液相色谱法

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)10-1661-03

复合氧化物通常表现出与单一氧化物不同的物理化学性质(如晶体结构、孔结构和表面性质等方面), 已广泛用作催化剂、吸附剂和离子交换剂. 1993年, Kaneko等^[1]采用共沉淀法制备的SiO₂-TiO₂, SiO₂-Al₂O₃等复合氧化物在环境保护、痕量富集、氨基酸分离等方面取得较好的应用效果. 但复合氧化物作为液相色谱固定相的研究很少报道. 近年来, 我们^[2~5]从制备、表征到正相、反相色谱性能等方面对MgO-ZrO₂和SiO₂-ZrO₂复合氧化物作为色谱填料进行了系统的研究, 发现MgO和SiO₂掺杂可以有效地改善ZrO₂的孔结构, 提高柱效. 本文用溶胶-凝胶方法制备了质量投料比 $m(\text{硝酸铝}) : m(\text{氧氯化锆}) = 20 : 64$ 的ZrO₂-Al₂O₃复合氧化物微球, 考察酸腐蚀前后其晶形、表面酸碱性和孔径、孔径的变化, 以及它们的正相色谱性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 JB90-D型强力电动搅拌器(上海标本模型厂). 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)、带20 μL样品管的7125型高压进样阀(Rheodyne 7125, USA)和TYPE 3066型记录仪(Yew, Japan)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)和硝酸(武汉市中南化学试剂厂)等试剂均为分析纯. Tween 85(中国医药上海化学试剂公司)和Span 80(上海医药工业公司)均为化学纯. 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 ZrO₂-Al₂O₃复合氧化物微球制备和表征 按一定质量投料比分别取一定量的硝酸铝和氧氯化锆溶于水中, 并加入少量Span-80和Tween-85及560 mL石油醚, 搅拌, 混合均匀后, 通入氨气, 待反应完全后, 继续搅拌24 h, 将产物洗涤干净后干燥后, 于马弗炉中灼烧, 得多孔ZrO₂-Al₂O₃微球, 浮选后取4~6 μm微球备用.

腐蚀处理: 取4~6 μm锆铝备用微球6.2 g, 放入250 mL浓度为0.175 mol/L的稀硝酸溶液中回流30 h, 取出, 干燥后备用.

锆铝复合氧化物中氧化锆和氧化铝的物质的量比采用电子能谱测定, 其中Al_{2p}和Zr_{3d}的电极电位分别在73.9和182.4 eV, 激发源采用Mg Kα, 1 253.6 eV, 16 mA × 12.5 kV, 以沾污碳C_{1s} = 284.8 eV为能量参考, 分析室真空优于2 × 10⁻⁷ Pa. 晶体结构通过X射线衍射判定.

表面酸碱性采用电位滴定法^[6]测定: 准确称取0.200 0 g样品于烧杯中, 加入0.002 1 mol/L HCl + 0.01 mol/L NaOH的混合液100 mL, 超声5 min后放置过夜, 然后用NaOH溶液滴定. 每加入0.02~0.1 mL NaOH溶液搅拌10 min至溶液pH值在1 min内保持不变, 记录滴定体积及相应的pH值, 滴定至pH=11以上结束. 以消耗的NaOH溶液体积为横坐标, pH值为纵坐标绘制滴定曲线, 同时绘制相应空白溶液的滴定曲线. 由相应pH的V_{空白} - V_{样品}计算氧化物碱度, 由相应的V_{样品} - V_{空白}计

收稿日期: 2000-09-07.

基金资助: 国家自然科学基金(批准号: 2987520)资助.

联系人简介: 冯钰 (1962年出生), 男, 博士, 教授, 从事色谱固定相研究.

算氧化物的酸度.

比表面积及孔径的测定采用氮气吸附法.

1.3 色谱性能评价 将酸腐蚀前质量投料比 $m(\text{硝酸铝}) : m(\text{氧氯化锆}) = 20 : 64$ 的锆铝微球用适当溶剂匀浆后, 填充进 $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i. d.}$ 不锈钢柱, 定义为柱 1. 同样条件下, 填充腐蚀后相同投料比的锆铝微球, 定义为柱 2. 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 254 nm , 柱 1 柱温为 $17 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱 2 柱温为 $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀前后 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的物理化学性质的比较 图 1 为腐蚀前后质量投料比 $m(\text{硝酸铝}) : m(\text{氧氯化锆}) = 20 : 64$ 的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的扫描电镜.

由图 1 可见, 填料的粒径在 $5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ 之间, 酸腐蚀前后微球的形态无明显变化, 由于孔径小, 在图 1 中看不出腐蚀前后表面的变化. 以电子能谱计算出腐蚀后的氧化铝的含量减少了 28.9% , 同时, 氧化铝在稀硝酸溶液中的含量随时间变化的结果表明, 经过 30 h , 氧化铝在硝酸溶液中的含量已经基本保持恒定. 以上结果表明, 锆铝复合氧化物在稀硝酸的腐蚀下损失了一定的氧化铝,

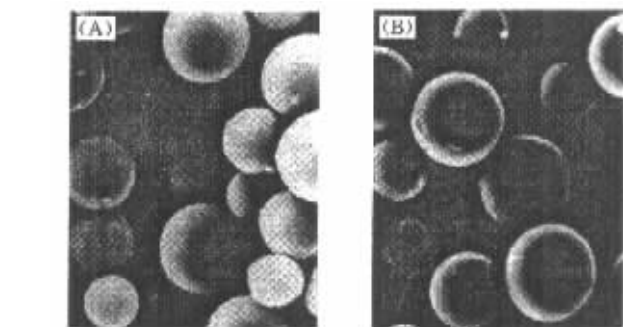


Fig. 1 Scanning electron micrography of the zirconia-alumina (A) Zirconia-alumina; (B) zirconia-alumina etched by nitric acid.

然而在稀硝酸过量的条件下并非所有的氧化铝均参加反应而脱离锆铝复合氧化物. 利用 X 射线衍射法观察到酸腐蚀后锆铝复合氧化物中氧化锆的晶形与腐蚀前的晶形相同, 均为立方晶形, 但未观察到氧化铝的晶形, 说明氧化铝在复合氧化物中可能以无定形存在. 通过氮气吸附法考察了同样腐蚀条件下投料比为 $49 : 64$ 的锆铝微球及锆镁微球腐蚀后的孔容、孔径和比表面积变化(见表 1). 结果表明, 酸腐蚀后微球的孔径变小, 比表面积和孔容变大. 就质量投料比 $m(\text{硝酸铝}) : m(\text{氧氯化锆}) = 20 : 64$ 的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物而言, 比表面积变为原来的 5 倍, 其大小直接影响填料的色谱性能.

Table 1 The comparison of the physical properties of composites treated and untreated by acid

Sample	Before treating			After treating		
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm
Zr-Al(20 : 64)	39.0	0.104	8.41	195	0.146	3.81
Zr-Al(49 : 64)	108	0.097	5.66	271	0.128	3.23
Zr-Mg(20 : 64)	17.0	0.114	8.79	28.0	0.165	8.32

利用电位滴定法对质量投料比 $m(\text{硝酸铝}) : m(\text{氧氯化锆}) = 20 : 64$ 的锆铝复合氧化物的表面酸碱性进行了测定, 发现腐蚀后填料的表面酸性增强, 碱性减弱. 在 $\text{pH} = 11.1$ 时, 填料表面的酸度由腐蚀前的 0.887 mmol/g 增为腐蚀后的 2.61 mmol/g , 而在 $\text{pH} = 3.59$ 时填料表面的碱性则由腐蚀前的 1.08 mmol/g 减少到腐蚀后的 0.299 mmol/g .

2.2 腐蚀前后 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的正相色谱性能比较 图 2 为碱性化合物在腐蚀前后锆铝复合氧化物填料(分别定义为柱 1 和柱 2)上的色谱分离图. 4 种碱性化合物获得较好分离, 说明 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物适合于碱性化合物的分离. 同时可以看出, 柱 2 的柱效要高于柱 1, 并且由于腐蚀后表面酸性增强而使吡啶在柱 2 上的保留增强. 此外, 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, 考察了柱 1 和柱 2 的正相色谱保留行为.

在 3 种流动相条件下, 比较在柱 1 上得到的硝基苯胺和甲基苯胺异构体的保留因子可以发现, 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, 分离选择性也较好, 而硝基苯胺的碱性较甲基苯胺弱, 而极性较甲基苯胺强, 说明 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对化合物的保留主要取决于溶质的极性. 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. 该实验现象表明, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固定相的分离选择性在一定程度上随流动相性质而变化. 以三氯甲烷/

环己烷为流动相, 考察了苯丙醇和甲苯、对硝基甲苯及葱、葱醌等中性化合物的色谱行为. 发现随着流动相中三氯甲烷浓度降低, 化合物的保留提高, 并且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. 采用乙醇/环己烷及二氯甲烷/环己烷为流动相时, 保留趋势与三氯甲烷/环己烷流动相相似. 同时, 随流动相中极性溶剂浓度增大, 苯酚的保留因子降低. 以半饱和水的二氯甲烷/环己烷(体积比 60 : 40)及三氯甲烷/环己烷(体积比 60 : 40)为流动相时, 苯酚均在 1 h 内不能洗脱. 在柱 2 上, 同样的流动相条件下, 保留值的变化趋势类似于柱 1, 但碱性化合物的保留要强于柱 1, 酸性化合物的保留弱于柱 1. 在以乙醇/环己烷(体积比 1 : 1)为流动相条件下, 测得柱 1 的 $\alpha(k'_{吡啶}/k'_{苯酚}) = 0.027$, 柱 2 的 $\alpha(k'_{吡啶}/k'_{苯酚}) = 0.169$, 表明酸腐蚀以后, 填料的表面路易斯酸性减弱^[7].

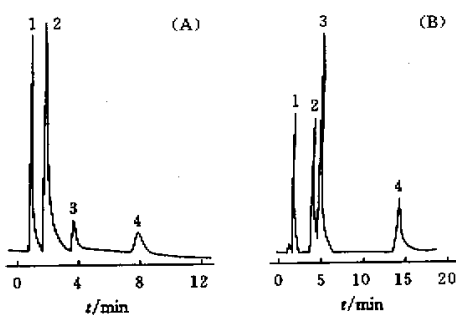


Fig. 2 Separation of a mixture of basic compounds

Stationary phase: (A) column 1; (B) column 2. Column: 150 mm \times 4.6 mm; column temperature: (A) 17 $^{\circ}C$, (B) 28 $^{\circ}C$; flow rate: 1.0 mL/min; mobile phase: ethanol/cyclohexane(volume ratio is 5 : 95); detection wavelength: 254 nm. 1. *N, N'*-Dimethylaniline; 2. pyridine; 3. β -aminonaphthalene; 4. 1,5-diaminonaphthalene.

参 考 文 献

- 1 Kaneko S., Okuda S., Nakamura M. *et al.*. Chem. Lett. [J], 1980; 1 621—1 624
- 2 Feng Y. Q., Zhang Q. H., Da S. L. *et al.*. Anal. Sci. [J], 2000, **16**: 579—583
- 3 Feng Y. Q., Fu H. J., Zhang Q. H. *et al.*. Chromatographia[J], 2000, **52**: 165—168
- 4 Zhang Q. H., Feng Y. Q., Da S. L. *et al.*. Anal. Sci. [J], 1999, **15**: 767—772
- 5 Zhang Q. H., Feng Y. Q., Da S. L. *et al.*. Chromatographia[J], 1999, **50**: 654—660
- 6 Kita H., Henmi N., Shimazu K. *et al.*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1981, **77**: 2 451—2 463
- 7 Tani K., Suzuki Y. *et al.*. J. Chromatogr. A. [J], 1996, **722**: 129—134

Preparation of Mesopore Zirconia-Alumina Composite and Its Application to Normal HPLC Support

WAN Jian-Di, FENG Yu-Qi*, HU Yu-Ling, DA Shi-Lu, WANG Zhong-Hua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract Zirconia-alumina composite was prepared as rigid microspheres by means of a sol-gel process. Scan electron micrograph, electron spectroscopy, nitrogen adsorption, and potentiometric titration were used to characterize the zirconia-alumina composite before and after acid etching. After the acid-etching, the specific surface area of the zirconia-alumina composite is about five times larger than that before acid-etching; the molar ratio of Zr/Al and the acidity also increases, while the pore size decreases. The normal-phase chromatographic performance of the zirconia-alumina composite before and after acid etching was studied by using dichloromethane/cyclohexane, chloroform/cyclohexane, ethanol/cyclohexane as mobile phases. After the acid-etching the zirconia-alumina composite exhibited a higher column efficiency and different separation selectivity as compared with that before the acid etching. Basic compounds have a greater retention on the composite after the acid etching.

Keywords 万有数据 zirconia-alumina composite; Acid-etching; Stationary phase; HPLC (Ed.: K, G)

作者: [万剑砥](#), [冯钰琦](#), [胡玉玲](#), [达世禄](#), [王忠华](#)
作者单位: [武汉大学化学与分子科学学院](#),
刊名: [高等学校化学学报](#) **ISTIC** **SCI** **PKU**
英文刊名: [CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES](#)
年, 卷(期): 2001, 22(10)
被引用次数: 5次

参考文献(7条)

1. [Tani K;Suzuki Y](#) INFLUENCE OF TITANIA MATRIX ON RETENTION BEHAVIOUR IN REVERSED-PHASE LIQUID CHROMATOGRAPHY 1996(1/2)
2. [Kita H;Henmi N;Shimazu K](#) [查看详情](#) 1981
3. [Zhang Q H;Feng Y Q;Da S L](#) [查看详情](#) 1999
4. [Zhang Q H;Feng Y Q;Da S L](#) [查看详情](#) 1999
5. [Feng Y Q;Fu H J;Zhang Q H](#) [查看详情](#) 2000
6. [Feng Y Q;Zhang Q H;Da S L](#) [查看详情](#) 2000
7. [Kaneko S;Okuda S;Nakamura M](#) [查看详情](#) 1980

引证文献(5条)

1. [邢彬](#), [龚波林](#) 硅胶涂敷正相色谱填料的制备及应用[期刊论文]-[分析测试学报](#) 2008(7)
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. [余琼卫](#), [施治国](#), [冯钰琦](#), [达世禄](#), [李炆](#) 2, 4, 6-三硝基苯酚改性锆镁复合氧化物固定相分离富勒烯的色谱性能研究[期刊论文]-[色谱](#) 2005(4)
4. [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)
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)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_gdxxhxb200110033.aspx

下载时间: 2011年6月20日