

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 30/96

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108751.1

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1069410C

[22] 申请日 1993.7.22 [24] 颁证日 2001.6.16

[21] 申请号 93108751.1

[73] 专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 236 号

[72]发明人 陈立仁 谭干祖 苏 虎 许 宏

审查员 王 奕

[74] 专利代理机构 中国科学院兰州专利事务所

代理人 李实君

权利要求书2页 说明书9页 附图页数3页

[54]发明名称 开链冠醚键合离子色谱柱填料及其制备和应用方法

[57] 摘要

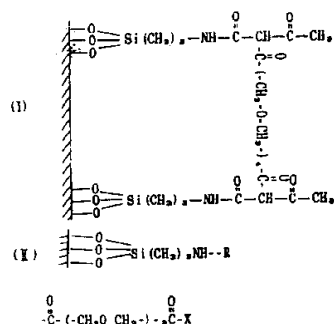
开链冠醚键合离子色谱柱填料及制备和应用,是用结构式分别为(I)的多 β -二酮型开链冠醚键合相或(II)的酰胺型开链冠醚键合相作为柱填料,以甲醇—水作为流动相,甲醇含量为0—95%,对碱金属、碱土金属及过渡金属的硝酸盐、氯化物或硫酸盐进行分离。

(I)、(II)的结构式为:

R 是酰胺型开链冠醚基

R 最好是

其中 X = OH, 胺基。

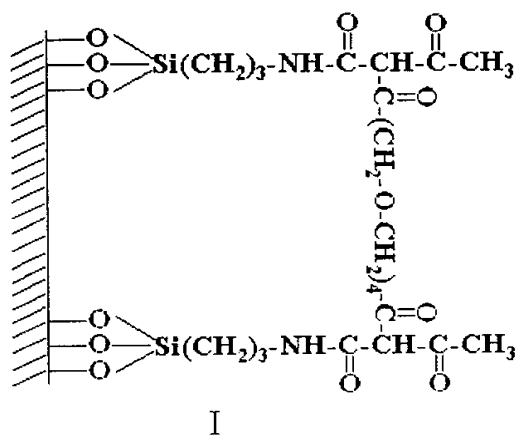


ISSN 1008-4274

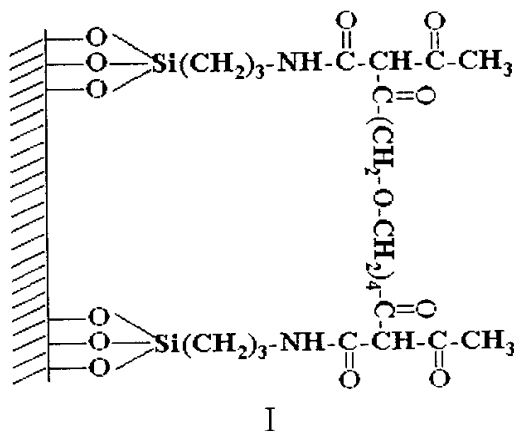
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

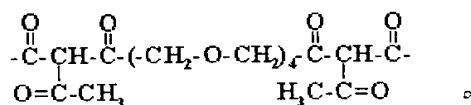
1. 开链冠醚键合相色谱柱填料，其特征在于多 β —二酮型开链冠醚键合相 I 的结构式为：



2. 一种制备权利要求 1 所述的开链冠醚键合离子相色谱柱填料的方法，是将活化的硅胶，加入到氨基丙基三乙氧基硅烷和甲苯的混合液中，加热回流制得氨基硅珠，其特征在于将氨基键合相与多 β —二酮型开链冠醚在无水有机溶剂中回流，反应时间为 6—18 小时，反应完成后，过滤，用丙酮、水、乙醚洗涤，干燥，得多 β —二酮型开链冠醚键合相 I



3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于多 β —二酮型开链冠醚键合相上的多 β —二酮型开链冠醚基的基本结构是:



4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于有机溶剂是无水的甲苯、干苯。

5. 利用权利要求 1 所述的离子色谱柱填料对碱金属、碱土金属及过渡金属的离子进行分离的方法, 其特征在于以甲醇—水作为流动相, 甲醇的含量是 0—95%, 对碱金属、碱土金属及过渡金属的硝酸盐、硫酸盐和氯化物进行分离; 以甲醇: 水=95: 5 作为流动相, 对碱金属的硝酸盐、氯化物进行分离; 以甲醇: 水=30: 70 作为流动相, 对碱土金属的硝酸盐、氯化物或硫酸盐进行分离; 用水作为流动相, 对过渡金属的硝酸盐、氯化物、硫酸盐进行分离; 以甲醇: 水=90: 10 作为流动相对碱金属的硫酸盐进行分离; 流动相的配比都是体积比。

开链冠醚键合离子色谱柱填料及其制备和应用方法

本发明涉及硅胶上接开链冠醚的键合离子色谱柱填料及制备和应用,特别是在开链冠醚键合离子色谱柱中分离碱金属、碱土金属及过渡金属的离子或上述阳离子的混合物。

目前,常用的离子色谱柱填料有树脂型和化学键合型两种,它们的分离机理都是离子交换,因而洗脱液中都需要加入一定量的酸、碱或盐,造成操作繁杂,对仪器有强烈的腐蚀性。新近出现的冠醚键合柱填料,分离机理是络合分离,避免了上述缺陷,仅用含有一定量有机溶剂的水溶液作为洗脱液,就能得到较好的分离结果,但冠醚合成困难,成本高,且有毒性,实用价值低。见法国专利FR--2670076。

本发明的目的之一是克服以上离子色谱柱填料的不足,提供一种制备容易、无毒性的开链冠醚键合离子色谱柱填料。

本发明的另一目的是提供一种在硅胶上接开链冠醚的键合相填料的制备方法。

本发明的再一目的是提供一种对仪器无腐蚀,可用有机溶剂的水溶液或纯水作为流动相,对离子型化合物有更好分离能力的开链冠醚键合离子色谱柱填料的应用。

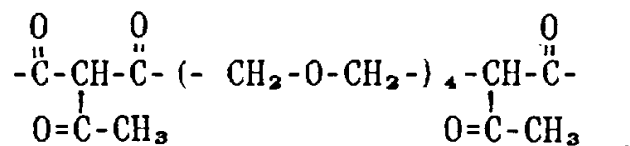
本发明是通过氨基键合相 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 的 NH_2 连接开链冠醚,得多 β --二酮型开链冠醚键合相和酰胺型开链冠醚键合相,结构式分别为(I)和(II)。

反应时间4--6小时, 过滤, 用丙酮、水和乙醚洗涤, 干燥, 可得结构式为(I)的多β--二酮型开链冠醚键合相。

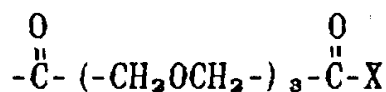
或者将上述的氨丙基硅珠与酰氯在无水有机溶剂、室温下进行反应, 制得连结链 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$, 并且再在无水有机溶剂中、室温下水解或与各种胺类反应。反应时间视接枝物不同为8--20小时, 反应完成后过滤, 用丙酮、水和乙醚洗涤, 干燥, 可得结构式为(II)的酰胺型开链冠醚键合相。

上述无水有机溶剂最好是苯或甲苯。

开链冠醚键合相中的多β--二酮型开链冠醚基结构是:



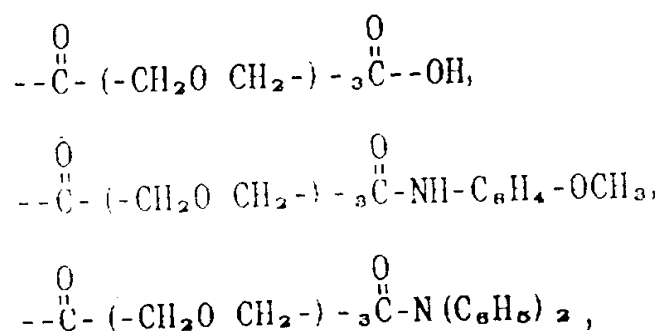
开链冠醚键合相上的酰胺型开链冠醚基的结构可以是

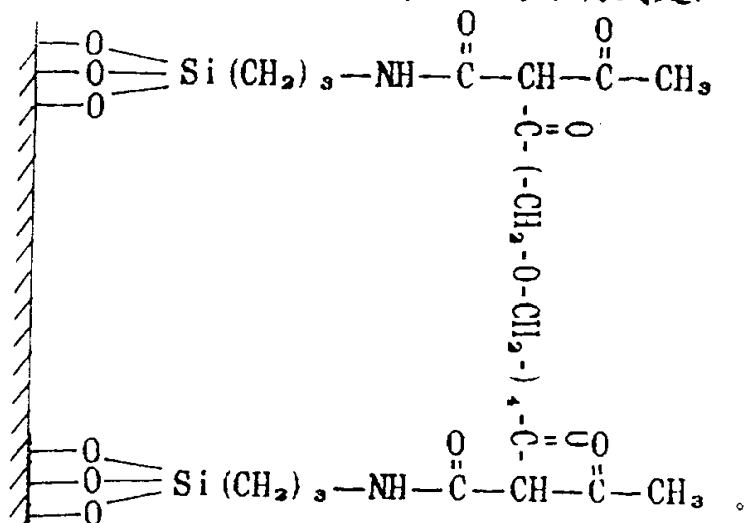
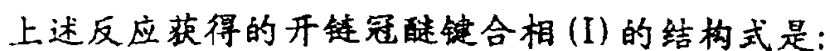


X=OH, 胺基。

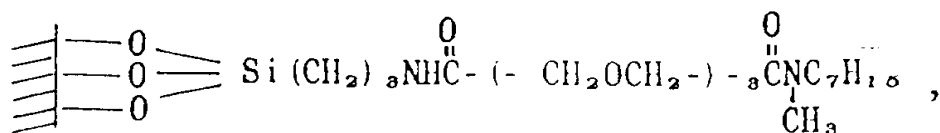
其中X最好是OH, NH--C₆H₄--OCH₃, N(C₆H₅)₂, N(CH₃)C₇H₁₅。

酰胺型开链冠醚键合相中的酰胺型开链冠醚基的结构最好是:




$$\begin{array}{l} \text{—O—} \\ \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Si(CH}_2)_3\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{—})_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—OH} \quad ,$$

$$\begin{array}{l} \text{—O—} \\ \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Si(CH}_2)_3\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{—})_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3 \quad ,$$

$$\begin{array}{l} \text{—O—} \\ \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Si(CH}_2)_3\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{—})_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad ,$$


以上硅胶上接开链冠醚的键合离子色谱柱填料的应用, 是用结构式分别为(I)的多 β --二酮型开链冠醚键合相或(II)的酰胺型开链冠醚键合相作为柱填料, 以甲醇--水作为流动相, 甲醇的含量是0-95%, 对碱金属、碱土金属及过渡金属的离子或上述阳离子

的混合物进行分离。

使用硅胶上接开链冠醚的键合离子色谱柱填料,可对碱金属、碱土金属及过渡金属的硝酸盐、氯化物或硫酸盐进行最为有效的分离。

对碱金属的硝酸盐或氯化物进行分离,以甲醇--水作为流动相,甲醇/水最好是95/5。

对碱金属的硫酸盐进行分离,以甲醇--水作为流动相,甲醇/水最好是90/10。

对碱土金属的硝酸盐、氯化物或硫酸盐进行分离,以甲醇--水作为流动相,甲醇/水最好是30/70。

对过渡金属的硝酸盐、氯化物或硫酸盐进行分离,最好用纯水作为流动相。

本发明与已有技术相比,该填料性能良好,制备简单,耐压,仅用甲醇--水作为流动相,便可对碱金属、碱土金属和过渡金属的离子达到基线分离。

图1示出碱金属的硝酸盐分离色谱图。

图2示出碱土金属的硝酸盐分离色谱图。

图3示出过渡金属的硝酸盐分离色谱图。

图4示出碱金属的氯化物分离色谱图。

图5示出碱金属的硫酸盐分离色谱图。

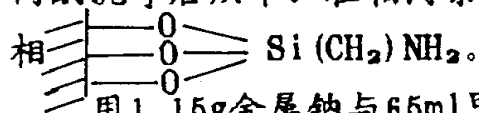
图6示出碱土金属的氯化物分离色谱图。

现结合实施例阐述发明的实现方式:

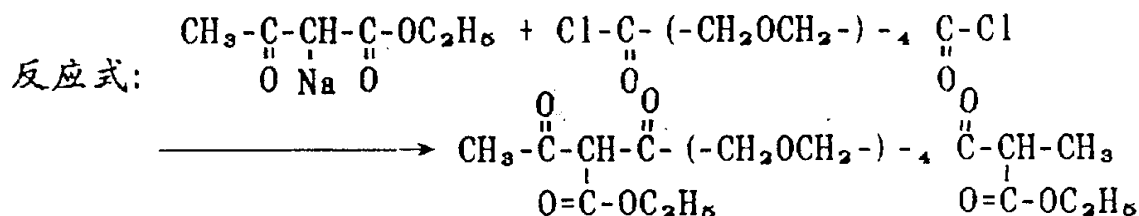
实施例1:

将粒径为 5 ± 1 微米,比表面积为 $11\text{m}^2/\text{g}$ 的球形微粒硅胶,加入2N盐酸中,搅拌回流4小时,用水洗至中性,烘干,然后在 140°C 下活

化2小时。取以上得到的硅胶5g克,加到2.5ml 氨丙基三乙氧基硅烷和22.5ml 甲苯混和液中,搅拌回流8小时,过滤。产物分别用苯、丙酮洗净后烘干。在相同条件下,再反应一次或几次,得氨基键合相



用1.15g金属钠与65ml 甲苯制成钠球。在钠球-- 甲苯溶液中滴加7.15克乙酰乙酸乙酯,加热回流至金属钠全部消失。冷至室温后,加入五甘酐氯(由5.77克五甘酸制得),搅拌2小时,用水洗反应物三次,再用无水硫酸钠干燥,蒸去甲苯后得40克黄色粘稠液。将粘稠液溶于少量甲苯中,通过硅胶柱纯化,得到多β--二酮型开链冠醚。



在40ml干燥过的甲苯中,加入6克上面制得的氨丙基硅珠和1.77克多β--二酮型开链冠醚及数滴甲酸,加热回流4小时,过滤,用丙酮,水相间洗涤,最后再用丙酮、乙醚各洗一次,于70℃下烘干,得6.25克填料。

实施例2:

于50毫升锥形瓶中,加入1.51克四甘酸,10毫升干苯和一滴干吡啶,在搅拌下分次加入1.90克草酐氯。反应温度保持40-45℃,反应2小时。于75℃浴中,减压蒸除溶剂苯。又将残余物重新溶于10毫升干苯中,重新蒸尽苯。最后将残物溶于25毫升干苯中。

于50毫升锥形瓶中,加入6.00克由实施例1制得的氨丙基堆积硅珠、20毫升干苯和1毫升干吡啶,室温下搅拌将上述酐氯一苯溶

液滴入。共搅拌反应6小时,过滤,用丙酮洗涤二次,再用水洗涤四次后,用丙酮、乙醚各洗涤一次。干燥,得6.18克填料。

实施例3:

于50ml锥形瓶中加入1.51克四甘酸,10毫升干苯和一滴干吡啶,在搅拌下分次加入1.90克草酰氯。40-45℃下反应完成后,于75℃浴中,减压除尽苯。再加入10毫升干苯溶解残物,重新减压除尽苯。最后用25毫升干苯溶解。

于50毫升锥形瓶中,加入6.00克由实施例1制得的氯丙基硅珠,20毫升干苯和1毫升干吡啶,滴加入上述酰氯后,室温搅拌反应6小时。用吸管吸尽母液后,用干苯洗涤数次,每次用50毫升干苯,每次洗涤母液都用吸管尽可能吸尽。最后加入20毫升干苯,0.44克茴香胺、1毫升干吡啶,室温搅拌反应12小时。吸滤,用丙酮、水相间洗涤滤渣。最后用乙醚洗涤一次,吸干,干燥后得5.78克填料。

实施例4:

反应操作类同实施例3,只是将茴香胺改为二环己胺。由3.00克硅珠、0.76克四甘酸和0.62克二环己胺制得2.99克填料。

实施例5:

反应操作类同实施例3,只是将茴香胺改为甲基庚基胺。由4.00克氯丙基硅珠,0.53克四甘酸和0.33克甲基庚基胺制得4.12克填料。

实施例6:

称取以上任一实施例制得的柱填料1.80克,置于18ml四氯化碳和9ml二氧六环混合溶剂中,用超声波分散,制成匀浆,以甲醇作顶替液,在 3.7×10^7 Pa压力下装入150×4.6不锈钢色谱柱中。

下面结合附图1至6所表示的实施例进一步对本发明进行详细

描述。

以下实施例的色谱条件均为：

色谱柱：150×4.6mm 检测器：电导

流动相：含有不同量甲醇的水溶液或纯水，流速为1.0ml/分。

实施例7：

以甲醇/水=95/5作为流动相，对 LiNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 、 CsNO_3 、 KNO_3 进行分离，结果见图1，1是 LiNO_3 的出峰，保留时间为1'24"，2是 NH_4NO_3 的出峰，保留时间为2'20"，3是 NaNO_3 的出峰，保留时间为2'52"，4是 CsNO_3 的出峰，保留时间为4'12"，5是 KNO_3 的出峰，保留时间为5'16"，由此可见，碱金属的硝酸盐在5.5分钟内能得到良好的分离。

实施例8：

以甲醇/水=30/70作为流动相，对 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 进行分离，结果见图2，1是 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为2'18"，2是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为3'32"，3是 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为5'50"，由此可见，碱土金属的硝酸盐在6分钟内达到基线分离。

实施例9：

仅用100%的 H_2O 作为流动相，对 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 进行分离，结果见图3，1是 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为2'54"，2是 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为4'12"，3是 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为4'43"，4是 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为7'36"，5是 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的出峰，保留时间为16'10"，由此可见，五种过渡金属的硝酸盐在16分钟内就可达到基线分离。

实施例10：

以甲醇/水=95/5作为流动相,对LiCl, NH₄Cl, NaCl, CsCl, KCl进行分离, 结果见图4, 1是LiCl的出峰, 保留时间为1' 24", 2是NH₄Cl的出峰, 保留时间为2' 3", 3是NaCl的出峰, 保留时间为 2' 50", 4是Cs Cl的出峰, 保留时间为4', 5是KCl的出峰, 保留时间为5' 12", 由此可见, 碱金属的氯化物在5' 12"内达到基线分离。

实施例11:

以甲醇/水=90/10作为流动相, 对Li₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, Cs₂SO₄, K₂SO₄进行分离, 结果见图5, 1是Li₂SO₄的出峰, 保留时间为1' 45", 2是(NH₄)₂SO₄的出峰, 保留时间为2' 6", 3是Na₂SO₄的出峰, 保留时间为3' 38", 4是Cs₂SO₄的出峰, 保留时间为5' 58", 5是K₂SO₄的出峰, 保留时间为9' 16"。由此可见碱金属的硫酸盐在9' 46"内达到基线分离。

实施例12:

以甲醇/水=30/70作为流动相, 对MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂进行分离, 结果见图6, 1是MgCl₂的出峰, 保留时间为2' 26", 2是CaCl₂的出峰, 保留时间为3' 46", 3是SrCl₂、BaCl₂的出峰, 保留时间为6', 由此可见, 碱土金属的氯化物在6分钟内达到基线分离。

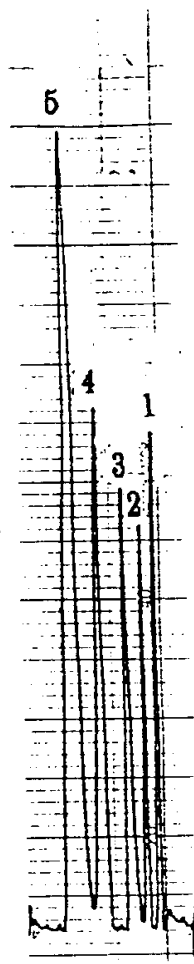


图 1.

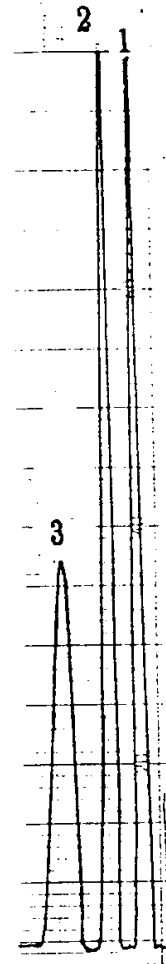


图 2.

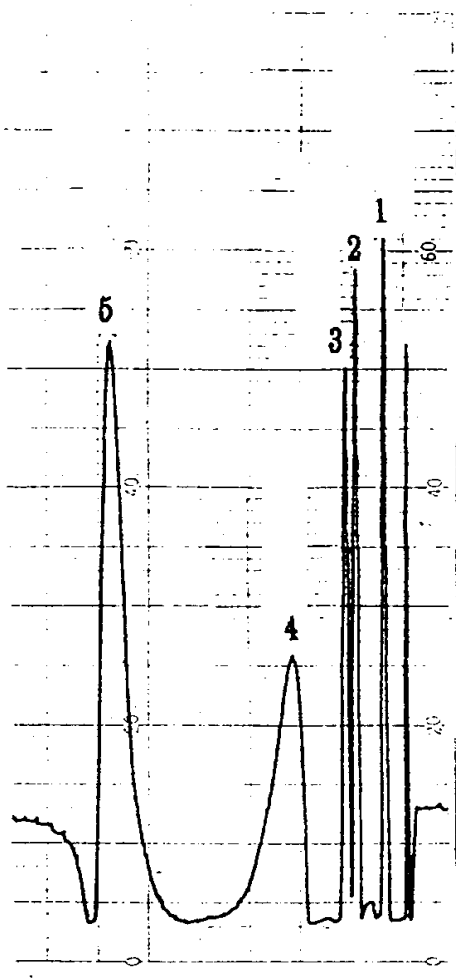


图 3.

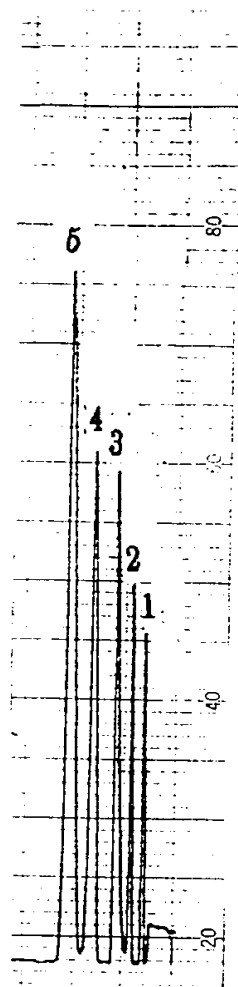


图 4.

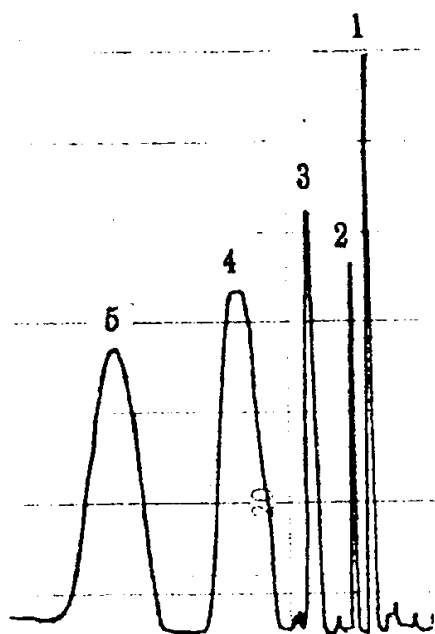


图 5.

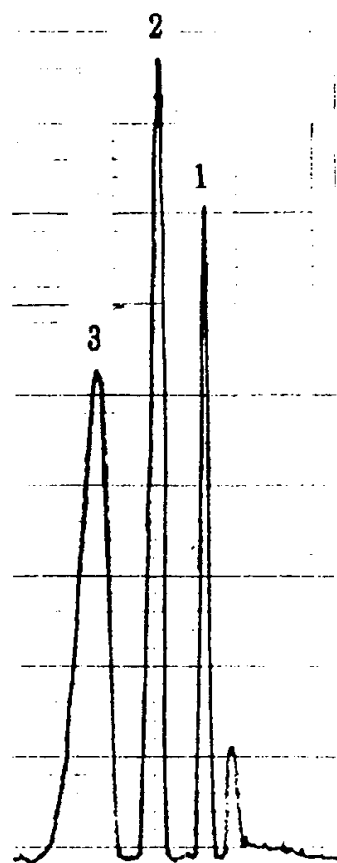


图 6.