

文章编号 :1009-038X(2001)02-0214-03

聚甘油的 HPLC 分析

戴 军¹ , 王 彬² , 倪永全²

(1. 无锡轻工大学中央研究所 ,江苏无锡 214036 ;2. 无锡轻工大学化学与材料工程学院 ,江苏无锡 214036)

摘 要 :采用 HPLC 分析了聚甘油的组成 ,其线性聚甘油及环状聚甘油的保留时间的对数均与其相对分子质量呈线性正相关 ,线性方程分别为 $\lg t_R = 0.0013 M + 2.5047$ 和 $\lg t_R = 0.0018 M + 2.3220$.用化学法和 HPLC 两种方法测定聚甘油样品中甘油的含量 ,结果基本一致 .

关键词 :高效液相色谱法 ;聚甘油 ;保留值 ;分析方法

中图分类号 :O652.63 文献标识码 :A

Analysis of Polyglycerols by High Performance Liquid Chromatography

DAI Jun¹ , WANG Bin² , NI Yong-quan²

(1. Center Research Institute ,Wuxi University of Light Industry ,Wuxi 214036 ,China ;2. School of Chemical and Material Engineering ,Wuxi University of Light Industry ,Wuxi 214036 ,China)

Abstract : The compositions of the polyglycerols were analyzed by HPLC on the YWGNH2 Column in this paper. Each logarithm of retention time(t_R) of the linear polyglycerol and the cyclic polyglycerol v. s. its molecular weight is linear correlative. The linear equation is $\lg t_R = 0.0013 M + 2.5047$ and $\lg t_R = 0.0018 M + 2.3220$ respectively. The contents of the glycerol in the polyglycerols determined by the chemical method and HPLC were compared.

Key words : HPLC ; polyglycerols ; retention value ; analytical method

聚甘油脂肪酸酯(PGFE)是由聚甘油与脂肪酸直接酯化或与甲酯、油脂进行酯交换而制得,其结构随甘油聚合度、脂肪酸的种类及酯化度不同而不同.PGFE的质量在很大程度上是由聚甘油的质量决定的,因而合成高质量的聚甘油是合成高质量PGFE的关键.聚甘油是由若干个甘油分子脱水而得到的具有一定相对分子质量分布的混合物.聚甘油的聚合度是聚合度为1的甘油和聚合度为2,3... n 的甘油缩合物与其含量乘积算术加和值,即平均聚合度.目前,聚甘油的平均聚合度一般通过测定折光率、羟值来确定,而聚甘油的组成和各聚合度

甘油的含量测定方法主要有 TLC^[1,2](薄层色谱法)、GLC^[3](气相色谱法)以及 HPLC^[4](高效液相色谱法).GLC法需对聚甘油进行硅烷化,操作麻烦,分析结果不理想.TLC法不能分析六聚以上的聚甘油.HPLC法较简便、准确,一般采用正相色谱分离模式.Aitzetmiller等人^[4]使用硅胶柱对商品聚甘油酯中聚甘油进行了初步分析,但没有对环二聚甘油和六聚以上的聚甘油进行分离和定量分析.T. Naveen Kumar等人^[5]利用价格较昂贵的碳水化合物分析专用柱较成功地分离和测定了甘油和环状二聚甘油及六聚以上的低聚甘油.作者采用价格较

收稿日期 2000-11-24 ;修订日期 2001-02-16 .
作者简介 :戴军(1958-),男,江苏省盐城市人,工学硕士,高级工程师.
万方数据

低廉的国产 NH₂ 柱对自制聚甘油和国内外商品聚甘油酯中聚甘油的组成和含量进行了 HPLC 分析和研究,其分离效果较理想,且结果表明:线性聚甘油及环状聚甘油的保留值的对数与相对分子质量呈线性正相关.此外,比较了化学法和 HPLC 两种方法测定的聚甘油样品中甘油的含量结果.

1 材料与方法

1.1 样品和试剂

样品 1[#]是以催化剂 K 制得的聚甘油,2[#]是以 NaOH 为催化剂制得的聚甘油,3[#]是国内三聚甘油单硬脂酸酯,4[#]是国外三聚甘油二硬脂酸酯,5[#]是国外三聚甘油异硬脂酸酯,6[#]是国外三聚甘油二油酸酯;乙腈为色谱纯,江苏淮阴汉邦科技有限公司产,超纯水由无锡华晶微电子公司生产;其它试剂皆为分析纯.

1.2 聚甘油的制备

在四口瓶中加入一定量的甘油和催化剂,加热,搅拌,通入 N₂,调节真空度和反应温度,待 n_D^{20} 达到一定数值后终止反应.

1.3 样品预处理

1.3.1 聚甘油 称取适量的聚甘油于 250 mL 烧杯中,加入适量无水乙醇,振摇,使聚甘油完全溶解,用 0.01 mol/L 的 HCL 溶液中和至聚甘油溶液呈中性,离心分离,收集上层清液于三口瓶中,真空干燥后,溶解于乙腈-水体系中(体积比为 30:70),配成 1% 溶液,用 0.5 μm 有机相微孔膜过滤后进行 HPLC 分析.

1.3.2 PGFE 称取适量 PGFE 样品于烧杯中,加入一定量 NaOH 进行皂化,酸化,用石油醚萃取分离,下层萃取液用无水乙醇处理,抽滤,滤液浓缩至

粘稠状后,置于 80 ℃ 烘箱中,烘干至恒重.处理好的样品溶解于乙腈-水体系中,配成 1% 的溶液进行 HPLC 分析^[6].

1.4 色谱条件

仪器 Waters HPLC 510/2410;色谱柱 Elite YWGNH₂ D4, 6 mm×250 mm;流动相 乙腈-水体系(体积比为 85:15);柱和流动池温度皆为 30 ℃;检测器灵敏度为 4(示差折光);体积流量为 1.0 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 峰的定性和聚甘油的归一化分析

分别分析了由催化剂 K 和 NaOH 制得的聚甘油以及各种 PGFE 中所用聚甘油的组成.由于环状二聚甘油只有两个仲羟基而无伯羟基,甘油有两个伯羟基和一个仲羟基(共三个羟基),因而前者在氨基固定相上的吸附力较后者小,故环状二聚甘油的峰在甘油峰之前出现.甘油峰由甘油标准样品确定,其它峰的定性参照文献[5].各种聚甘油的 HPLC 归一化(峰面积百分比)分析结果见表 1.以 NaOH 为催化剂制得的聚甘油的 HPLC 图谱见图 1.

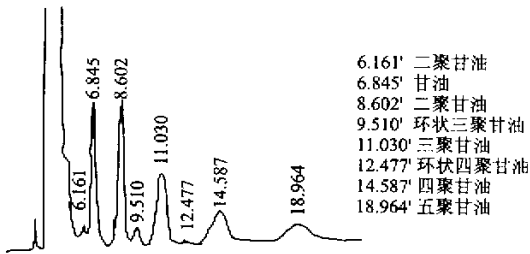


图 1 以 NaOH 为催化剂制得的聚甘油的 HPLC 图谱
Fig.1 The chromatogram of the polyglycerols prepared by the catalyst NaOH

表 1 各种聚甘油的 HPLC 分析结果

Tab.1 Determination results of the polyglycerols

样品号	聚合度 n	环状二聚甘油	甘油	二聚甘油	环状三聚甘油	三聚甘油	环状四聚甘油	四聚甘油	环状五聚甘油	五聚甘油	环状六聚甘油	六聚甘油	七聚甘油
		0.89*	1.00	1.26	1.39	1.63	1.83	2.14	2.53	2.82	3.17	3.31	3.63
1 [#]	2.39	0.13	17.73	27.28	1.82	21.69	0.50	16.02		12.44			
2 [#]	2.27	0.74	18.51	27.79	3.63	21.75	0.85	16.18		10.54			
3 [#]	2.09	0.37	28.25	17.65	0.96	16.04	0.39	13.79	2.52	11.86		3.25	3.76
4 [#]	2.81	少量	1.31	24.67	少量	49.89	少量	17.54	0.35	6.02	0.21		
5 [#]	2.11	0.39	20.34	30.50	1.03	24.14	0.22	14.30	少量	9.01			
6 [#]	2.71	少量	1.85	32.12	0.85	42.16	少量	15.99		5.74	0.42	0.61	
保留时间/s	365.52	410.70	517.48	570.87	669.44	751.58	878.90	1039.07	1158.17	1301.92	1359.42	1490.84	

注:为各组分的保留时间与甘油保留时间的相对比值

由表 1 可看出(1)各种聚甘油中均含有环状化合物,其含量差异为:催化剂 K 制得的产品小于

NaOH 制得的产品,亦低于国内 PGFE 的聚甘油样品,但大于国外 PGFE 的聚甘油样品.(2)国外制备 PGFE 所用的聚甘油有采用脱除甘油的,也有采用不脱除甘油的.(3)催化剂不同,聚甘油中环状化合物含量不同,聚甘油的平均聚合度越大,甘油含量越低.

2.2 聚甘油的保留值和相对分子质量的关系

以线性聚甘油的保留时间对数($\lg t_R$)对相应相对分子质量(M)作一元回归分析得到线性方程: $\lg t_R=0.0013 M+2.5047$, $r=0.9913$,即 $\lg t_R$ 与 M 呈线性正相关.其关系图见图 2.同样,以环状聚甘油的保留时间($\lg t_R$)对相应相对分子质量作回归分析得到线性方程: $\lg t_R=0.0018 M+2.3220$, $r=0.9911$,即对于环状聚甘油, $\lg t_R$ 与 M 也呈线性正相关.其关系图见图 3.

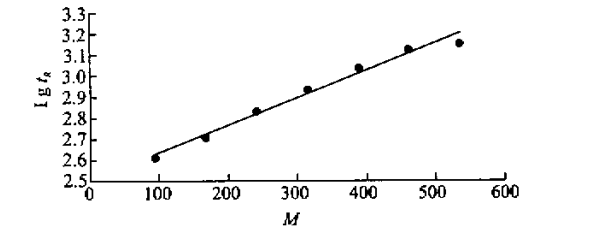


图 2 线性聚甘油的保留时间的对数与相对分子质量的关系图

Fig. 2 The relation of logarithms of retention time of the linear polyglycerols and their molecular weight

2.3 化学法测定的聚甘油中甘油含量与 HPLC 结果比较

在水溶液中,甘油与高碘酸钾反应生成甲酸,聚甘油则不与高碘酸钾反应生成甲酸.以标准氢氧

化钠中和甘油与高碘酸钾反应生成的甲酸,即可得游离甘油含量^[7].化学法测定的聚甘油中甘油质量分数与 HPLC 结果比较于表 2.

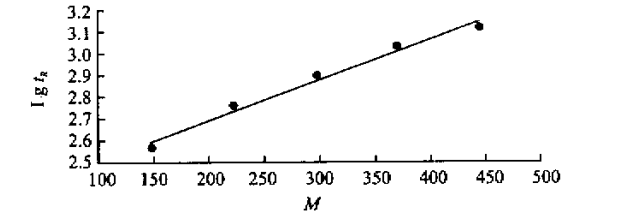


图 3 环状聚甘油的保留时间的对数与相对分子质量的关系

Fig. 3 The relation of logarithms of retention time of the cyclic polyglycerols and their molecular weight

表 2 聚甘油中甘油质量分数分析结果
Tab.2 Determination results of the glycerol in polyglycerols

样品号	HPLC 得到的 甘油质量分数/%	化学法得到的 甘油质量分数/%	相对 误差*/%
1#	17.60	16.85	4.45
2#	18.39	18.22	0.93
3#	28.75	27.33	5.20
4#	1.31	1.15	13.91
5#	20.34	18.65	8.82
6#	1.85	1.65	13.50

注 相对误差 = $\frac{\text{HPLC 分析结果} - \text{化学分析结果}}{\text{化学分析结果}} \times 100\%$

由表 2 可知,HPLC 法与化学分析结果较接近,除低质量分数甘油样品误差较大外,其余样品的相对误差在 0.93%~8.85%.化学法测定甘油含量费用较低,但耗时长.HPLC 分析聚甘油中甘油含量准确快速,且可同时测定聚甘油的组成,即聚甘油中各种聚合甘油的含量.因而用 HPLC 可定量跟踪并控制反应.

参考文献:

[1] SAHSRABUDHE M R. Chromatographic analysis of polyglycerols and their fatty acid esters[J]. J. Aner Oil Chem Soc, 1967 (7): 376.
[2] VON NEISSNER R, EDELFETTWERKE WERBER SCHLITER. Polyglycerine and their fatty acid esters[J]. Fette Seifen Anstrichmittel, 1980, 82(3): 93~100.
[3] 松下和男.ポリグリセリン組成物およびその製造法[P]. 日本专利:JP02172938, 90-02-08.
[4] AITZETMILLER K, BOHRS M, ARZBERYER E. Analysis of polyglycerols and other polyols from emulsifiers by HPLC[J]. Fette Seifen Anstrichm, 1979, 81(11): 436~441.
[5] KUMAR T N, SASTRY Y S R, LAKSHMINARAYANA G. Analysis of polyglycerols by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1984, 298: 360~365.
[6] GB13481-13482-92, 食品添加剂标准[S].
[7] 顾锡芳,施念康.聚合甘油分析方法[J].日用化学工业, 1986(4): 48~49.