

文章编号 :1009-038X(2002)05-0525-04

色谱固定相吸附性质的测定方法

孙培冬, 蔡宇杰, 吴菁岚, 彭奇均

(江南大学 化学与材料工程学院 江苏 无锡 214036)

摘 要: 吸附等温线是描述色谱分离中, 组分在固定相、流动相两相之间平衡状态的物化参数, 是色谱分离工艺设计和过程模拟研究中最基本的热力学信息. 准确测定吸附等温线, 拟合出它的数学模型, 进而模拟组分在固定相上的吸附和脱附情况, 可大大减少实验次数, 迅速找到最佳色谱操作条件. 采用静态法和吸附脱附法, 测定木糖、木糖醇单、双组分在固定相上的吸附等温线, 比较测定结果, 确定吸附脱附法是准确测定等温线的简便方法.

关键词: 吸附脱附法; 吸附等温线; 固定相; 测定方法

中图分类号: O 647.3

文献标识码: A

Study on the Methods for Determination of Adsorption Properties on Stationary Phase

SUN Pei-dong, CAI Yu-jie, WU Jing-lan, PENG Qi-jun

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Adsorption isotherm is a parameter to describe the equilibrium conditions of the components between the stationary phase and the mobile phase in chromatographic separation, and it is also the thermodynamics information of chromatographic separation process design and simulation study. Determining the isotherms accurately and fitting their mathematical models, we can simulate the situation of the components on the stationary phase with computer in order to reduce the experiments and find the best operation conditions easily. In this paper we determined the adsorption isotherms of xylose and xylitol in stationary phase with the static method and the adsorption-desorption method. Comparing the isotherms, we found the adsorption-desorption method was a simple and precise method.

Key words: adsorption-desorption method; adsorption isotherm; stationary phase; determination methods

色谱方法是从混合物中分离组分的方法, 它能够分离物化性质差别很小的化合物, 近年来, 在医药、生物和精细化工等行业中倍受重视.

色谱分离中固定相的物化性质对于达到色谱的高效分离特性起着关键作用^[1]. 吸附等温线是描

述组分在固定相、流动相两相之间平衡状态的物化参数, 它表征了固定相对分离组分的吸附性能, 提供了关于固定相热力学性能的最基本信息, 是色谱分离工艺设计和过程模拟研究中最基本的模型参数. 通过测定吸附等温线, 拟合出它的数学模型, 进

收稿日期: 2002-04-20; 修订日期: 2002-06-09.

作者简介: 孙培冬(1967-), 女, 江苏无锡人, 工学硕士, 讲师.

万方数据

而模拟组分在固定相上的吸附和脱附情况,这样可以减少实验次数,迅速找到最佳色谱操作条件。

目前正在研究用模拟移动床(SMB)分离提纯糖醇混合液、氨基酸混合液等,并进行了糖醇、氨基酸色谱分离的动力学基础研究和SMB连续分离工艺的建模工作,旨在实现大规模连续糖醇分离、氨基酸分离的工业化生产。在这项工作中,准确测定吸附等温线极为重要。为此,作者对测定方法进行了比较,选择通用性好而且简单的静态法和吸附脱附法,测定单、双组分在固定相上的吸附等温线,并用测得的等温线模拟组分在固定相上的吸附脱附曲线,与实际测得的吸附脱附曲线对比,从而确定准确测定等温线的方法。本实验主要以测木糖、木糖醇的吸附等温线为例,比较了不同的测定方法。

1 材料与方法

1.1 原理

测定吸附等温线的方法很多,Guiochon等^[2]对此进行了比较详细的介绍,其中常用的有静态法、吸附脱附法。

1.1.1 静态法 静态法是将固定相置于一定质量浓度的组分溶液中,放置较长时间,使固定相达到吸附平衡。根据吸附前后溶液质量浓度的变化计算出固定相的吸附量,作出吸附等温线。

$$q = \frac{V(c_0 - c)}{W}$$

式中: q 为固定相的吸附量; V 为溶液体积; c_0 为溶液中组分的初始浓度; c 为吸附平衡时的溶液质量浓度; W 为固定相质量。这种测定方法操作简便,所需仪器简单,样品用量小,且计算容易,因此国内文献报道大多采用这种方法测定等温线^[3~4]。

1.1.2 吸附脱附法

吸附脱附法是将固定相装于色谱柱中,先测定柱内空隙率,然后将不同质量浓度的组分溶液长时间流经该柱,使柱中固定相达到吸附平衡,再用洗脱剂将已被吸附的组分从固定相上洗脱,测出洗脱液中组分的量,扣除柱空隙中的组分,即得固定相的吸附量,并可作出吸附等温线。

$$q = \frac{c_{\text{洗脱}} \cdot V_{\text{洗脱}} - \epsilon V_{\text{柱}} \cdot c_{\text{组分}}}{W}$$

式中: $c_{\text{洗脱}}$ 是洗脱液中组分质量浓度; $V_{\text{洗脱}}$ 是洗脱液体积; ϵ 为空隙率; $V_{\text{柱}}$ 为柱体积; $c_{\text{组分}}$ 为流动相中组分的质量浓度。

这种方法在固定相吸附时,组分以流动的形式经过固定相,而后又被洗脱剂洗脱,这与色谱分离

中样品在固定相上动态吸附一致;而且它的操作和计算也较简便,因此它是国外文献中经常报道的一种方法^[5]。

1.2 材料与方法

1.2.1 固定相和测试组分 732Ca²⁺型阳离子交换树脂(100~120目);组分溶液:木糖、木糖醇(分析纯)。

1.2.2 静态法测吸附等温线 称取2g树脂于100mL的锥形瓶中,加入10mL不同质量浓度的木糖、木糖醇单组分、双组分溶液,置于60℃恒温摇床中,恒速振摇12h,达到吸附平衡后,用HPLC(安捷伦HP1100)测定上层清液质量浓度,计算树脂对木糖、木糖醇的吸附量。

1.2.3 吸附脱附法测吸附等温线 一定量的树脂装入色谱柱(D 4.65 mm $\times$ 250 mm),葡聚糖(生物试剂,德国Fluka公司)为示踪剂,测得空隙率 $\epsilon=0.38$ 。

不同质量浓度的木糖、木糖醇单组分、双组分溶液以0.2 mL/min的体积流量、60℃恒温12h流经色谱柱,然后用80℃热水洗脱柱中木糖、木糖醇,并收集洗脱液,测其质量浓度和体积,计算树脂的吸附量。

液相质量浓度均用安捷伦HP1100色谱仪测定,分析色谱柱为Waters公司的糖柱。等温线模型拟合用Datafit 7.1软件。

2 结果和讨论

2.1 单组分吸附等温线

用上述两种方法测定木糖或木糖醇在树脂上的吸附等温线,见图1、图2。可见吸附脱附法测得的木糖或木糖醇等温线为线性吸附等温线,而静态法测得的等温线是非线性吸附等温线。在低质量浓度溶液中,两种方法测出的树脂吸附量相同;当溶液质量浓度大于0.2 g/mL时,两种方法测定结果有较大差异。

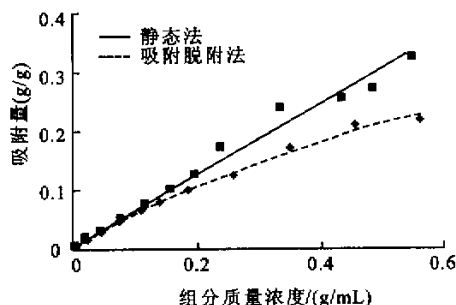


图1 木糖吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherm of xylose

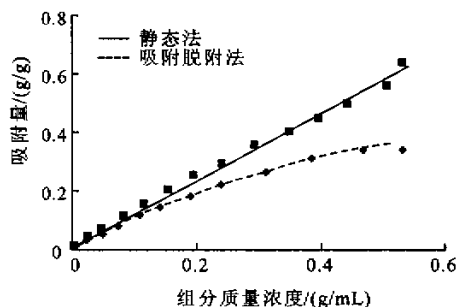


图2 木糖醇吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherm of xylitol

对等温线进行拟合,结果静态法的等温线符合 Langmuir 模型(见式 1、2),吸附脱附法的等温线符合线性模型(见式 3、4),等温线数学模型如下:

$$\text{静态法拟合结果: 木糖} \quad q_1 = \frac{0.621 c_1}{1 + 0.908 c_1} \quad (1)$$

$$\text{木糖醇} \quad q_2 = \frac{1.206 c_2}{1 + 1.297 c_2} \quad (2)$$

$$\text{吸附脱附法拟合结果: 木糖} \quad q_1 = 0.614 c_1 \quad (3)$$

$$\text{木糖醇} \quad q_2 = 1.184 c_2 \quad (4)$$

式(1)~(4)中 q_1, q_2 分别为木糖、木糖醇吸附量; c_1, c_2 分别为木糖、木糖醇溶液质量浓度。

2.2 双组分吸附等温线

双组分吸附等温线的测定结果如图 3、4、5、6。

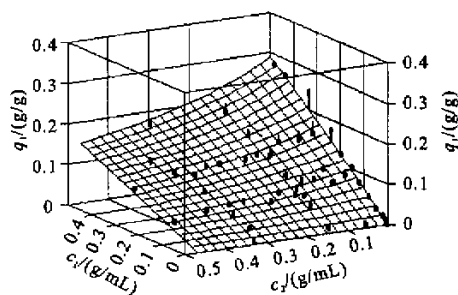


图3 静态法测定木糖、木糖醇吸附等温线(木糖、木糖醇质量浓度—木糖吸附量)

Fig.3 Binary isotherm of xylose determined with static method

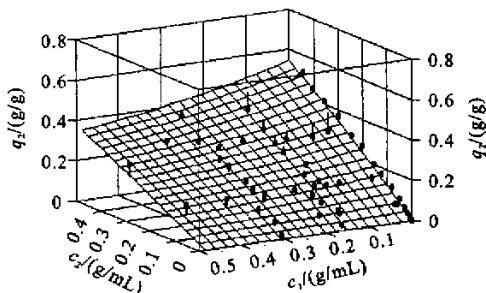


图4 静态法测定木糖、木糖醇吸附等温线(木糖、木糖醇质量浓度—木糖吸附量)

Fig.4 Binary isotherm of xylose determined with static method

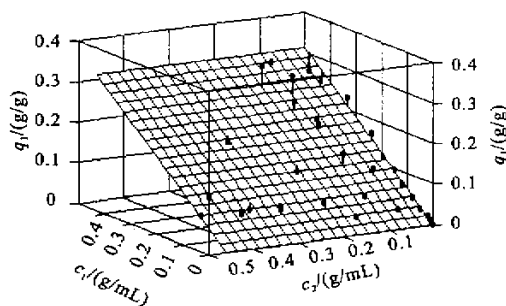


图5 吸附脱附法测定木糖、木糖醇吸附等温线(木糖、木糖醇质量浓度—木糖吸附量)

Fig.5 Binary isotherm of xylose determined with adsorption-desorption method

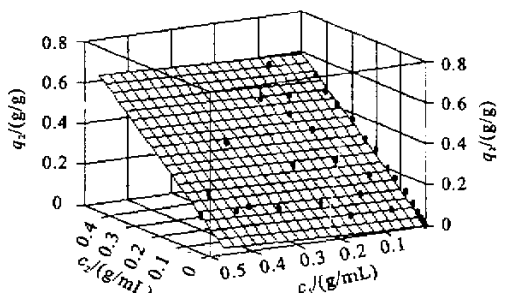


图6 吸附脱附法测定木糖、木糖醇吸附等温线(木糖、木糖醇质量浓度—木糖吸附量)

Fig.6 Binary isotherm of xylose determined with adsorption-desorption method

图 3~6 是以木糖质量浓度 c_1 和木糖醇质量浓度 c_2 对木糖吸附量 q_1 或木糖醇吸附量 q_2 的三维图,其中图 3、4 是用静态法测定的结果,图 5、6 是用吸附脱附法测定的结果。两种结果有较大差异,吸附脱附法测得的实验点分布于一平面上,吸附等温线为平面型;静态法测得的实验点并不在一平面上,而是分布于一曲面上,经计算机拟合,吸附等温线符合竞争 Langmuir 模型(见式(5)、(6))。

双组分吸附等温线拟合后的数学模型如下:

静态法拟合结果:

$$\text{木糖} \quad q_1 = \frac{0.653 c_1}{1 + 0.250 c_1 + 2.335 c_2} \quad (5)$$

$$\text{木糖醇} \quad q_2 = \frac{1.254 c_2}{1 + 1.377 c_1 + 0.291 c_2} \quad (6)$$

吸附脱附法拟合结果:

$$\text{木糖} \quad q_1 = 0.621 c_1 + (-0.004) c_2 \quad (7)$$

$$\text{木糖醇} \quad q_2 = 0.034 c_1 + 1.189 c_2 \quad (8)$$

2.3 吸附等温线测定方法的比较

色谱仿真软件是利用集总模型(Lumped Kinetic Model)编制的软件,用于模拟组分在色谱柱中的吸附脱附曲线。为了确定准确的测定方法,将各吸

附等温线用色谱仿真软件模拟成穿透曲线,并与实验数据比较,发现吸附脱附法测得的吸附等温线具有较好的仿真结果;而静态法测得的等温线,对质量浓度较低的溶液仿真结果较准确,质量浓度高的溶液偏差较大.图 7、8 为木糖、木糖醇穿透曲线的仿真与实验数据对比,组分的质量浓度分别为 0.247 g/mL、0.264 g/mL,体积流量为 0.3 mL/min.

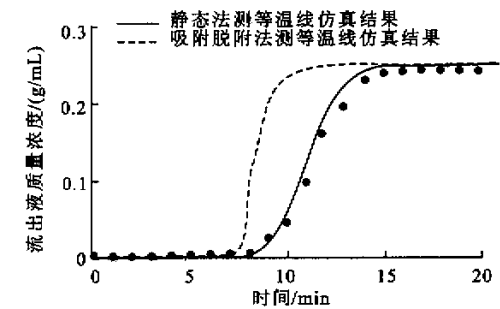


图 7 木糖穿透曲线仿真与实验值
Fig.7 Breakthrough curves of xylose

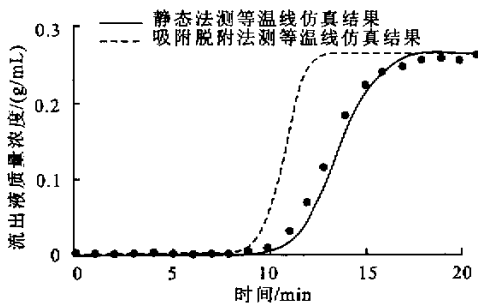


图 8 木糖醇穿透曲线仿真与实验值
Fig.8 Breakthrough curves of xylitol

静态法在测定时固定相对组分是静态吸附,与色谱分离时固定相对组分的动态吸附不同,这是测定时出现误差的原因之一.静态法测定吸附量时,树脂浸泡在组分溶液中,树脂吸附量与溶液中组分量相比是很少的,溶液质量浓度越大,吸附前后溶液质量浓度变化越小,因此当液相质量浓度较大时,这种变化不易精确测出,这是测定时出现误差的另一原因.而吸附脱附法则可弥补这些缺点,所以可准确测出固定相的吸附等温线.

参考文献：

[1] CARR P W , MARTIRE D E , SNYDER L R. The retention process in reversed-phase liquid chromatography[J]. J Chromatogr A , 1994 , 656 : 1 - 5.

[2] GUIOCHON G , GOLSHAN SHIRAZI S. Fundamentals of Preparation and Nonlinear Chromatography[M]. New York : Academic Press , 1994. 80 - 90.

[3] 张保林 , 戴份玲. 氨基酸与离子交换树脂相互作用的研究 [II] [J]. 高等学校化学学报 , 1992 (6) 840 - 842.

[4] 陈繁忠 , 叶振华. 固定床色谱分离木糖、山梨糖的实验研究 [J]. 广东化工 , 1994 (3) 31 - 35.

[5] NICOD R M. A. Seidel-morgenstern , adsorption isotherms : experimental determination and application to preparative chromatography[J]. Isolation & Purification , 1996 2 : 165 - 200.

(责任编辑 杨 萌)