

文章编号 :1009-038X(2002)05-0536-02

硅酸锌的制备及对中性氨基酸色谱分离的影响

丁先锋, 徐宇平, 彭奇均

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:合成了一种新型无机离子交换剂——硅酸锌,对其化学稳定性进行了测定.该合成工艺条件温和,反应过程简单.用硅酸锌进行中性氨基酸(Gly,Ala)的分离,显示出较好的选择性.

关键词:硅酸锌;中性氨基酸;丙氨酸;甘氨酸;分离

中图分类号:Q 517

文献标识码:A

Preparation of Zinc Silicate and Its Application in Chromatographic Separation of Neutral Amino Acids

DING Xian-feng, XU Yu-ping, PENG Qi-jun

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

Abstract: A new inorganic ion exchanger zinc silicate was synthesized. The reaction was simple. The chemical stability and the chemical composition of the product were determined. It was used to separate neutral amino acids (Gly and Ala) in a mixture, and showed a good selectivity.

Key words: Zinc silicate; neutral amino acids; glycine; alanine; separation

在混合氨基酸中,由于中性氨基酸之间的物化性质接近,中性氨基酸的分离较其他种类氨基酸的分离更为困难.对于其分离的研究,大多数集中于有机树脂方面,如吸附树脂、离子交换树脂等,但对于无机离子交换剂分离中性氨基酸的研究则不多见.

目前用来分离中性氨基酸的无机离子交换剂有磷酸锆、水合氧化锆、磷酸铈等^[1],但这些离子交换剂仅限于定性分析氨基酸,如薄层色谱法分离氨基酸等,很少有关于用无机离子交换剂柱状分离氨基酸的报道.由于硅酸锌可以作为固定相分离,因此作者主要研究了不同合成条件下硅酸锌对氨基酸分离的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂

硫酸锌(A.R),硅酸钠(A.R),EDTA(A.R),甘

氨酸及丙氨酸(生化试剂).

1.2 硅酸锌固定相的制备

将一定浓度的硅酸钠溶液和硫酸锌溶液按一定比例混合可制得硅酸锌.将所得胶体在室温下老化 24 h 后,用去离子水洗涤并抽滤胶体,然后在 40 ℃ 的烘箱中烘干.最后将所得硅酸锌研磨,筛分成 60~100 目^[2].

1.3 化学稳定性的测定

取 200 mg 硅酸锌与 20 mL 的溶剂在室温下混合 6 h.溶液中的锌和二氧化硅相应地采用 EDTA 法和钼酸蓝法测定.

1.4 中性氨基酸分离效果的测定

采用湿法装柱,将硅酸锌(60~100 目)装入 30 cm×2 cm 的柱子中,用乙醇冲洗,然后用水洗至无乙醇味,加入 100 mg/mL 的丙氨酸和甘氨酸混合溶液($n(\text{丙氨酸}):n(\text{甘氨酸})=1:1$)25 mL.以体积流

收稿日期 2002-02-02; 修订日期 2002-04-02.

作者简介:丁先锋(1968-),女,浙江义乌人,应用化学硕士研究生,讲师.

万方数据

量 1 mL/min 的不同溶剂进行洗脱^[3]。采用自动部分收集器收集洗脱液,馏分中的氨基酸采用标准茚三酮法检测。

2 结果与讨论

2.1 化学稳定性

在色谱分离氨基酸的时候,作为固定相的硅酸锌与作为流动相的溶剂不相溶,此时,分离效果较好。硅酸锌在不同溶剂中的溶解度见表 1。

表 1 硅酸锌在不同溶剂中的溶解度

Tab.1 Solubility of zinc silicate in different solvents

溶 剂	20 mL 溶液中 锌的质量/ μg	20 mL 溶液中 SiO_2 的质量/ μg
去离子水	0.0	0.0
氨水	1.6	0.0
乙醇	0.0	0.0
盐酸溶液(2 mol/L)	46.5	13.1
醋酸溶液(1 mol/L)	15.8	14.8
氯化铵溶液(1 mol/L)	0.0	0.0

由表 1 可以看出,硅酸锌在水、醇、稀酸甚至氨水中稳定,损失量甚微。但是高浓度的酸溶液会影响交换剂的稳定,并且在一定程度上使其解离。

2.2 化学组成

将 200 mg 硅酸锌用 50 mL 王水($V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3)=3:1$)处理 30 min 左右,溶解出的锌用 EDTA 进行定量滴定; SiO_2 用灼烧法测得,测定结果为 $n(\text{Zn}):n(\text{Si})=1:1.25$ 。因此,这与硅酸锌制备时,硫酸锌和硅酸钠等体积混合基本一致。

2.3 氨基酸的分离

2.3.1 溶剂的影响 采用不同溶剂分别对丙氨酸和甘氨酸进行分离,结果见表 2。可以看出,当用硅酸锌做固定相分离氨基酸时,酸性和中性洗脱液对吸附在硅酸锌上的氨基酸无洗脱作用。用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 作溶剂时洗脱量最大,因此作者在硅酸锌分离中性氨基酸丙氨酸和甘氨酸时,采用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 混合液作为洗脱剂,分离效果较好。

参考文献:

- [1] K FUJIMURA, T ANDO. Studies on Ligand-exchange chromatography[J]. *J Chromatogr*, 1975, 114: 15-21.
- [2] RAWAT M. Separation and recovery of some metal ions using pan sorbed zinc silicate as chelating ion exchanger[J]. *J Liq Chromatogr*, 1980, 3(4): 591-603.
- [3] SINGH D K. Ligand exchange separation of amine on copper(II) sorbed on zinc silicate[J]. *Chromatographia*, 1987, 23(2): 93-96.
- [4] 汤家芳, 柳家文, 夏金萍等. 从猪血粉中系统分离缬氨酸、亮氨酸、组氨酸、赖氨酸和精氨酸[J]. *氨基酸杂志*, 1982, (1): 1-8.

表 2 不同溶剂洗脱甘氨酸、丙氨酸的结果

Tab.2 Separation of Ala and Gly by different solvents

溶剂 (0.1 mol/L)	甘氨酸		丙氨酸	
	洗脱总 质量/mg	洗脱质量 分数/%	洗脱总 质量/mg	洗脱质量 分数/%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0	0	0	0
CH_3COOH	0	0	0	0
H_2O	0	0	0	0
HCl	0	0	0	0
$\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$	22.10	88.40	21.80	87.20
NH_4Cl	19.82	79.28	18.56	74.24
NH_4OH	20.07	80.28	19.85	79.40

2.3.2 柱分离的结果

硅酸锌对 Gly, Ala 的洗脱曲线见图 1。

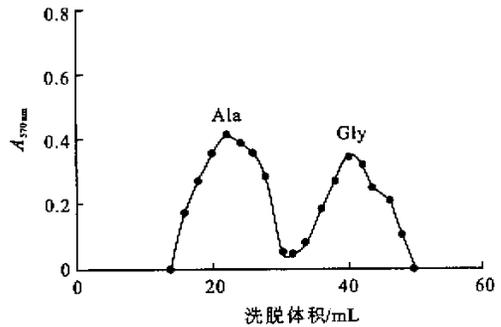


图 1 硅酸锌对中性氨基酸的洗脱曲线

Fig.1 Eluent curve of neutral amino acid on zinc silicate

由图 1 对其分离度进行计算,结果见表 3。

表 3 硅酸锌对中性氨基酸的分离

Tab.3 Separation of Ala and Gly on zinc silicate

固定相	丙氨酸		甘氨酸		分离度/R
	洗脱液 体积/mL	保留时 间/min	洗脱液 体积/mL	保留时 间/min	
硅酸锌	14	22	18	40	1.125

由表 3 得 Gly 和 Ala 的分离度为 $R=1.125$, 基本满足分离要求。

3 结 论

采用硅酸锌作为固定相分离中性氨基酸,具有较好的分离效果,并且硅酸锌作为固定相,其化学性能稳定,值得进一步研究和推广应用。