

研究报告

环己烯与芳烃在 Ag-SCX 柱上分离机制的研究

强冬梅 陆婉珍*

(中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京 100083)

提 要 以正己烷为流动相,环己烯为改性剂,Ag-SCX 柱为分离柱,使不同环数的芳烃组分得到基线分离。芳烃组分的洗脱过程实质上是一个与流动相中环己烯的竞争吸附过程,其中不同环数的芳烃与 Ag⁺ 形成配合物的配位数不同。此外,各芳烃组分在 Ag-SCX 柱上的吸附强度随着芳烃环数的增加而增加。

关键词 高效液相色谱法, Ag-SCX 柱, 芳烃, 竞争吸附机制

分类号 O658

1 前言

利用双键和银离子空轨道之间的相互作用,采用银盐涂在硅胶表面以及银离子型的阳离子交换剂(Ag-SCX)进行烯烃与饱和烃的分离已有许多文献报道^[1-8]。其中饱和烃与烯烃被 Ag⁺ 键合柱分离的实质是烯烃的双键与 Ag⁺ 发生配合作用形成配合物,在色谱柱上有一定的保留,而饱和烃不存在任何能与 Ag⁺ 发生作用的官能团,与固定相表面几乎没有任何作用,因此饱和烃与烯烃可以被分开。芳烃中存在大 π 键,与 Ag⁺ 有一定的作用,同样可在 Ag-SCX 柱上与饱和烃分离。另外,不同环数的芳烃由于其共轭程度的不同而与 Ag⁺ 的作用不同,致使它们在 Ag-SCX 柱上的保留不同,借此可将不同环数的芳烃分离。

陶学明等^[9]曾对烯烃在 Ag-SCX 柱上的分离机制作过系统的研究。本文在此基础上,用同样基于竞争吸附的模型对芳烃组分在 Ag-SCX 柱上的分离机制作了进一步的探讨,同时考察了不同环数的芳烃在 Ag-SCX 柱上的保留情况。

2 实验部分

2.1 色谱体系

本文所采用的色谱体系及仪器操作条件与文献[9]相同,流动相为含不同比例环己烯的正己烷,其分离体系的流程如图1所示。

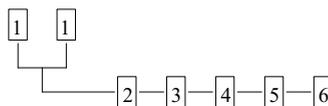


图1 色谱分离体系流程图

Fig.1 Schematic diagram of HPLC system

1. 流动相贮罐(solvent container), 2. HP 1050 泵(pump), 3. HP 1050 自动进样器(autosampler), 4. Ag-SCX 柱(column, 10cm × 3.9mm, Nucleosil 10SA), 5. UV 检测器(UV detector), 6. HP 3396 积分仪(integrator)。

2.2 样品的制备

采用双吸附剂柱色谱法^[10]从一个 350~500℃ 的润滑油馏分中分离制备出一定量的饱和烃(质谱分析结果表明其纯度为 100%),将此饱和烃分别与十二烷基苯、芴及菲配制成 1:1 的正己烷溶液,用上述色谱体系分别测定其保留时间。此外,为了考察 Ag-SCX 的分离性能,本实验将一定比例的苯、甲基萘及萘混合起来,以 3% 的环己烯/正己烷为流动相,采用 Ag-SCX 柱进行分离,用紫外检测器检测,色谱图见图 2。

2.3 环己烯与 Ag⁺ 配位数的测定

吸取 100 μ L 环己烯($^{20}\rho = 0.810$ 2kg/L)在上述色谱体系下进样,以正己烷为流动相,流速为 0.5mL/min,每隔 2min 收集 1 份洗脱液,共收集 10 份(20min)。采用气相色谱法测定洗脱物中环己烯的含量。

* 通讯联系人
本文收稿日期:1997-05-30, 修回日期:1997-12-11

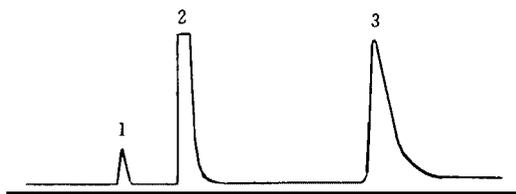


图 2 苯、甲基萘及蒽的分离谱图

Fig. 2 Separation of benzene, methyl naphthalene and anthracene

流动相: 3% 环己烯/正己烷, 流速: 1 mL/m in, UV 检测器。

mobile phase: 3% cyclohexene/*n*-hexane, flow rate: 1 mL/m in, UV detector.

峰 (Peak): 1. 苯 (benzene, 1.47m in), 2. 甲基萘 (methyl naphthalene, 2.60m in), 3. 蒽 (anthracene, 5.45m in)。

3 结果与讨论

3.1 竞争吸附机制的理论

吸附色谱的保留是基于吸附质 (芳烃组分) 与溶剂分子 (环己烯) 对吸附表面活性点 (Ag^+) 的竞争吸附作用。其总的色谱热力学过程为^[11]:

$$S_a + n\gamma B_m \xrightleftharpoons{K} S_m + nA_d \quad (1)$$

吸附质的容量因子 k' 与流动相中改性剂的浓度关系式如下:

$$\lg k' = \lg \left\{ \frac{\beta}{K} [A_d]^n \right\} - p \lg [B_m] \quad (2)$$

其中, 容量因子 $k' = \beta \cdot \frac{[S_a]}{[S_m]}$, β 为相比, $p = n\gamma$, $[S_a]$ 为处于吸附状态的吸附质分子的浓度, $[S_m]$ 为流动相中的吸附质分子的浓度, $[B_m]$ 为混合流动相中的环己烯的浓度, $[A_d]$ 为溶剂化的吸附剂表面活性点 Ag^+ 的浓度。 K 为色谱热力学过程的平衡常数, $K = \frac{[S_m][A_d]^n}{[S_a][B_m]^n}$, n 为平衡过程的计量参数, γ 为无量纲溶剂化参数。

根据式 (2) 可知, 在竞争吸附模型中, 流动相中改性剂浓度的对数 $\lg[B_m]$ 与吸附质容量因子的对数 $\lg k'$ 之间具有线性关系。

本研究中, 吸附质为不同环数的芳烃组分, 改性剂分子为环己烯, 吸附剂表面活性点为 Ag^+ 。通过考察芳烃的容量因子与流动相中环己烯浓度的对数关系 ($\lg k' - \lg[B_m]$), 确定芳烃与环己烯在 $Ag-SCX$ 柱上的分离机制。

3.2 芳烃组分在 $Ag-SCX$ 柱上容量因子的测定

芳烃组分在 $Ag-SCX$ 柱上的保留较强, 单用正己烷无法将其洗脱, 需要在流动相中加入一定比例的环己烯作为改性剂将其顶替置换下来。其中芳烃的保留时间随流动相中环己烯浓度的增加而减小。

图 2 为苯、甲基萘及蒽在 $Ag-SCX$ 柱上以 3% 的环己烯/正己烷为流动相时的分离谱图, 从图中可看出, 不同环数的芳烃在该色谱体系下可得到基线分离。

饱和烃在 $Ag-SCX$ 柱上基本上没有保留, 它的保留时间即为该色谱体系的死时间 (t_0)。芳烃组分的容量因子 (k') 可由式 (3) 得到:

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (3)$$

其中, t_R 为不同芳烃组分的保留时间, t_0 为饱和烃的保留时间。

3.3 竞争吸附机制的确证

图 3 为不同环数芳烃容量因子的对数 $\lg k'$ 与流动相中环己烯浓度的对数 $\lg[B_m]$ 之间的关系曲线, 表 1 为各芳烃组分的 $\lg k' - \lg[B_m]$ 线性回归结果。

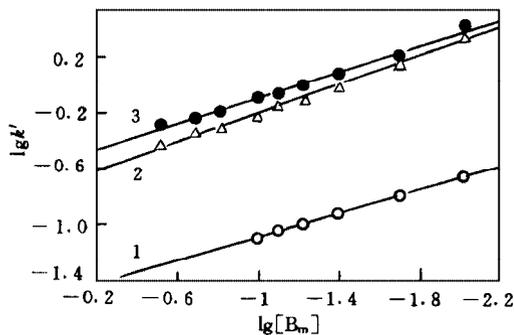


图 3 环己烯/正己烷体系下, 十二烷基苯、芴及菲的 $\lg k' - \lg[B_m]$ 相关图

Fig. 3 The linear relationship between $\lg k'$ and $\lg[B_m]$ for different aromatics

1. 十二烷基苯 (dodecylbenzene), 2. 芴 (fluorene), 3. 菲 (phenanthrene)。

从图 3 及表 1 的回归结果可以看出, 不同环数芳烃的 $\lg k'$ 与 $\lg[B_m]$ 之间具有良好的线性关系, 表明芳烃与环己烯在 $Ag-SCX$ 柱上的分离确实是一个竞争吸附过程。

3.4 不同环数芳烃与 Ag^+ 形成配合物的配位数的估算

根据式 (2) 可知, $p = n\gamma$ 。在本研究中, n 是吸附平衡过程中 Ag^+ 与不同环数芳烃的当量比, 其倒数 $1/n$ 即为不同环数芳烃与 Ag^+ 形成配合物的配位

表 1 不同芳烃组分的 $\lg k' - \lg [B_m]$ 线性回归结果Table 1 The $\lg k' - \lg [B_m]$ regression results of different aromatics

样品 Sample	斜率 Slope(p)	截距 Intercept(q)	相关系数 Correlation coefficient
十二烷基苯 Dodecylbenzene	- 0.4226	- 1.5186	0.998
芴 Fluorene	- 0.5356	- 0.7575	0.998
菲 Phenanthrene	- 0.4641	- 0.5720	0.996

数; Y 是环己烯与 Ag^+ 形成配合物的配位数, 对不同环数的芳烃来说, 均为常数。如 2.3 节中所述, 过量的环己烯注入 Ag-SCX 柱与 Ag^+ 完全络合后, 剩余部分随流动相正己烷一起洗脱。采用气相色谱法测定洗脱液中环己烯的含量, 计算得进入色谱柱参与络合的环己烯为 $7.73 \times 10^{-3} g$ 。由实验测得该 Ag-SCX 柱上的 Ag^+ 量为 $0.0215 g^{[12]}$, 因此可求得溶剂化过程中环己烯与 Ag^+ 的当量比近似为 0.5, 即 $\frac{7.73 \times 10^{-3}}{82} : \frac{0.0215}{108} \approx 1 : 2$, 亦即 $Y \approx 0.5$ 。

根据表 1 中 $\lg k' - \lg [B_m]$ 线性回归的斜率 p 值及关系式 $1/n = Y/p$, 可求得十二烷基苯、芴及菲与 Ag^+ 形成配合物的配位数分别为 1.2, 0.9 和 1.1。配位数的差别主要是由不同环数芳烃分子结构的不同而造成的。

将线性回归结果的截距定义为 q , 根据式(2), $\lg K$ 可表示为:

$$\lg K = \lg \beta + p/Y \lg [A_d] - q \quad (4)$$

这里, $Y = 0.5$; $[A_d]$ 是 Ag-SCX 柱上 Ag^+ 的浓度 ($W\%$), 实验测得为 $21.5 g/kg^{[12]}$ 。

将不同环数芳烃的色谱热力学过程的平衡常数分别定义为 K_1 , K_2 和 K_3 , 采用表 1 中的斜率 p 及截距 q 值, 则 K_1 和 K_2 的比值可用下式计算:

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{p_1 - p_2}{Y} \lg [A_d] - (q_1 - q_2) \quad (5)$$

K_2 与 K_3 之比也可同样计算。

计算结果表明, 不同环数芳烃的平衡常数依次为: 121 (十二烷基苯) > 21 (芴) > 13.8 (菲)。由于本实验中得到的相比 β 值较粗略, 故求出的平衡常数也只能作参考用。式(1)所表示的平衡过程为处于流动相中的环己烯分子将处于吸附状态的芳烃分子置换下来的过程, 其中平衡常数越大, 表明芳烃组分在 Ag-SCX 柱上的吸附越弱, 因此, 不同环数的芳烃在该 Ag-SCX 柱上的吸附强度随着芳烃环数的增加而

增加。

我们曾改用 MW-FID 为检测器(其它色谱条件不变), 对较多润滑油中不同环数芳烃进行了分析, 结果将在另一文中发表。

4 结论

以 Ag-SCX 为分离柱, 可使不同环数的芳烃得到基线分离, 其分离过程是一个芳烃与流动相中环己烯的竞争吸附过程。不同环数的芳烃与 Ag^+ 形成配合物的配位数不同, 依次为: 十二烷基苯 $>$ 菲 $>$ 芴。另外, 芳烃在 Ag-SCX 柱上的吸附强度随着芳烃环数的增加而增加。

参 考 文 献

- Hayes P C, Anderson S D. J Chromatogr, 1987, 387: 333-346
- Mckay J F, Latham D R. Anal Chem, 1980, 52: 1618-1621
- Matsushita S, Tada Y, Ikushige T. J Chromatogr, 1981, 208: 429-432
- Guha O K, Janak J. J Chromatogr, 1972, 68: 325-343
- Norris T A, Rawdon M G. Anal Chem, 1984, 56: 1767-1769
- 陶学明, 龙义成, 陆婉珍. 色谱, 1995, 13(5): 368~ 372
- Felix G, Thienpont A, Emmelin M. J Chromatogr, 1989, 461: 347-352
- Campbell R M. Anal Chem, 1988, 60: 356-362
- 陆婉珍, 龙义成, 陶学明. 色谱, 1996, 14(5): 327~ 330
- 杨翠定等. 石油化工分析方法(RIPP 试验方法). 北京: 科学出版社, 1990. 31
- Geng X, Regnier F E. J Chromatogr, 1984, 296: 15-30
- 陶学明. 高效液相色谱测定柴油. 石油化工科学研究院硕士论文, 1994. 26

Study of Separation Mechanism of Aromatics on Ag-SCX Column

Qiang Dongmei and Lu Wanzhen*

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing, 100083)

Abstract An Ag-SCX column was used to separate aromatics based on the ring numbers, with *n*-hexane as mobile phase and cyclohexene as modifier. Baseline separation can be obtained for aromatics with various ring numbers in this HPLC system. The separation mechanism of aromatics was confirmed by studying whether there is linear relationship between logarithm of the aromatics capacity factor ($\lg k'$) and cyclohexene concentration in mobile phase ($\lg [B_m]$).

Both aromatics and cyclohexene have π -electrons, which can form complexes with Ag^+ in stationary phase. The capacity factors (k') of aromatics decreases with the increasing of the cyclohexene concentration $[B_m]$ in mobile phase. There was a good linear relationship between $\lg k'$ and $\lg [B_m]$. It showed that the separation process was a competitive adsorption process between aromatics and cyclohexene in mobile phase. The coordinate numbers of Ag^+ and different aromatics were evaluated by using the slopes (p) of the linear relationship of $\lg k' - \lg [B_m]$. It was found that the coordinate numbers of Ag^+ and mono-, di- and triaromatics were different in the order of dodecylbenzene > phenanthrene > fluorene. The equilibrium constant (K) was proportional to the intercept (q) of $\lg k' - \lg [B_m]$ relationship. The experimental results showed that the equilibrium constants decreased with the increase of rings in aromatics. The higher the equilibrium constant of this process, the weaker was the adsorption of aromatics on Ag-SCX column. Therefore, the retention of aromatics on Ag-SCX column increased with the increase of the number of aromatic rings.

Key words high performance liquid chromatography, Ag-SCX column, aromatics, competitive adsorption mechanism

气相色谱分析指南

大 32 开 200 千字 304 页 压膜装 李宪昌编著

定价 12.50 元(邮费 1.50 元), 内蒙古人民出版社 1994 年 10 月出版, ISBN 7-204-02610-1/G·468。

本书是作者在 20 年科研基础上综合国内外许多专家经验编著的。全书共五章, 着重介绍色谱分析中经常出现的疑难问题及其克服方法, 并尽量避免与国内外现有气相色谱书籍和手册内容重复, 被誉为是一本拾遗补缺的好书。

地址: 内蒙古呼和浩特市 4081 信箱, 联系人: 李宪昌, 邮编: 010076, 电话: (0471) 4945245, 帐号: 03002640008-616, 开户行: 工行呼和浩特市新城办事处, 开户单位: 746 单位。