

柱色谱分离制备活性染料助剂

袁慎峰 陈志荣 刘军娜

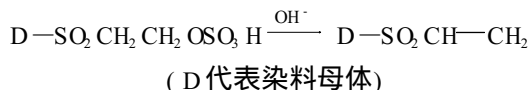
(浙江大学材化学院化工系联合化学反应工程研究所,杭州,310027)

摘要:利用经典柱色谱,将某蓝色活性染料中的染料和助剂分离,结合 HPLC 紫外检测器在线检测,助剂馏分被及时收集,经浓缩后作定性分析以确定其结构。

关键词:柱色谱 在线检测 活性染料 助剂 分离制备

中图法分类号:TS 190.2 文献标识码:A

为提高染料应用性能和染色织物品质,许多染料都需加入助剂。分散染料因结构的特殊性而添加的助剂最多,几乎每种染料都需加入分散剂才能应用;活性染料以其优越的性能在近几年一直保持强劲的发展势头,为进一步提高其应用性能,很多活性染料也要加入助剂,尤以羟乙基砷硫酸酯型的活性染料为主,在应用时,该类染料在碱性条件下首先生成乙烯砷型染料(如下所示):



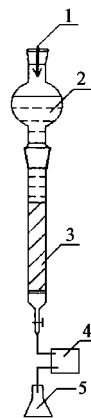
其分子结构失去一个磺酸基后溶解度会大大降低,甚至可能从染浴中沉淀出来,妨碍染色过程的正常进行,因此,为避免这种情况的发生,必须加入相应的助剂。很多国际知名的大公司已有此类活性染料在市场上推广应用。

我国在这方面与国外相比还有较大的差距,很多染料只能以低档次的原染料、滤饼等形式出售,极大地制约了我国染料工业的进一步发展。然而,助剂的复杂性使该项工作进展较慢,因此,对国外染料品种进行综合分析以获得助剂信息应是比较快捷有效的方法之一。本文采用经典柱色谱进行染料和助剂的分离,使用紫外在线检测技术收集馏分,而后利用各种分析手段进行定性分析,获得了助剂的信息,并在实际生产中应用,取得了良好的效果。

1 染料和助剂分离制备的实现

分离并制备出一定量的助剂是从染料样品获得助剂信息的前提。考虑到染料样品中助剂的特殊性,一般的分离方法(如蒸馏、萃取、重结晶等)很难奏效,目前采用比较多的是色谱方法,其中薄层色谱法分离效率较高,操作方便,但用于制备样品显然过于麻烦和费时;制备型 HPLC 虽然分离效率更高,操作亦更方便,且可制备微量的样品,但仪器价格昂贵,并非一般技术人员所能购买和应用,经典柱色谱与薄层色谱相比分离效率稍差,可用于制备样品,操作简单,但在分离过程中缺乏实时检测的方法,对于大多数无色的组分,无法准确、及时地切割与收集各馏分,可能造成已分离开的各馏分又重新混合^[1]。

鉴于上述情况,决定采用经典柱色谱进行染料和助剂的分离,使用常规 HPLC 仪器上的紫外检测器(带工作站)在线检测,可准确地监控组分流出的信息并及时切割与收集馏



1—加压气体;2—展开剂;3—柱色谱;4—紫外检测器(带工作站);5—馏分接收瓶

图1 实验装置图

分,避免了已分离的馏分又重新混合。该法操作简单,省时省力,且不需要大型实验仪器,操作成本低,易于实现。所用的装置如图1所示。

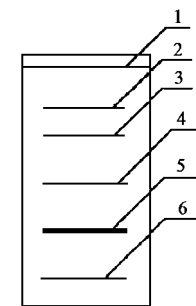
2 结果与讨论

选取含有助剂的某蓝色活性染料为研究对象,这种添加了助剂的活性染料在碱性条件下具有很高的溶解度,适用于各种染色工艺。

2.1 展开剂的选择

直接利用柱色谱选择展开剂比较费时,考虑到薄层色谱与柱色谱的相似性,利用薄层色谱选择合适的展开剂。

根据被分离组分的特性,选用硅胶H作为吸附剂,而展开剂则有多种可用于活性染料的分离^[2],经多次试验后认为以丁醇:乙醇:水=3:1:1的展开剂分离效果最好,可将染料和助剂有效分开(见图2)。具体操作过程如下:将样品溶液用毛细管滴在硅胶板(10 cm×20 cm)上,待晾干后置于层析缸中展开,待溶剂前沿接近顶端时,将板取出晾干后在紫外灯(UV254 nm)下观察结果。



1—溶剂前沿;2,3—染料副产物;4—助剂(在UV254 nm下呈暗紫色);5—染料主产物;6—原点

图2 薄层展开结果

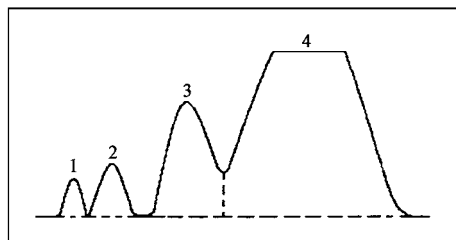
2.2 柱色谱分离结果

用硅胶H装填色谱柱(3 cm×40 cm),填料高度约20 cm,填充后真空抽实,而后用上述展开剂润洗柱子,待展开剂完全穿透柱子后,湿法加样,然后进行展开,将流出液通过HPLC紫外检测器进行检测($\lambda=254$ nm),用工作站监视组分的流出情况,并及时切割和收集需要的馏分。分离结果见图3。

由图3可见,在柱色谱中染料和助剂获得了分离,但由于柱色谱的分离效率比薄层色谱差,因而分离不完全,但这对收集大部分助剂馏分不会产生影响;染料的主峰已溢出,这是由于染料浓度太高造成的,由于分析的主要目的是将助剂与染料分离并将助剂收集,因而染料主峰的溢出也不会对本实验造成影响。此外,染料副产物和助剂之间以及两个副产物之间也获得了良好的分离。

2.3 定性分析结果

根据紫外检测器的检测结果,及时收集助剂馏分,将其浓缩后,再用薄层色谱法进行分析,在紫外灯下发现只有助剂斑点存在,证明利用该方法分离



1,2—染料副产物;3—助剂;4—染料主产物

图3 柱色谱分离紫外检测结果

并制备染料助剂是可行的。

将浓缩后的样品采用红外、核磁、质谱等分析手段进行综合分析,再结合活性染料常用助剂的种类^[3]进行分析,确定了该蓝色活性染料中助剂的种类和结构,并在实际生产中应用,染料性能得到很大提高,取得了较好的经济效益。

3 结论

采用经典柱色谱结合HPLC紫外检测器在线检测进行活性染料中助剂的分离制备取得了成功,该法具有以下优点:

1. 采用紫外检测器在线检测,可准确、及时地切割与收集各馏分,避免了已分离的各馏分又重新混合的可能。
2. 与薄层色谱相比,该法操作简单,并可一次性收集得到足够量的样品用于定性分析。
3. 与制备型HPLC相比,该法不需要昂贵的实验仪器和专用色谱柱,操作成本低,其应用可在工厂或一般实验室得到推广普及,且可在更广的范围内选择展开剂。

除了用于活性染料中助剂的分离制备外,该法还可用于以下两方面:一是用于其它类型染料中助剂的分离制备,再结合现代分析手段对其定性分析,确定助剂的结构。二是用于染料样品中染料副产物的分离制备,通过对它们的定性定量分析,提供染料副产物的信息,为染料生产工艺改进和质量控制提供依据。这对提高我国染料品质和纺织品质都将起到积极的推动作用。

参 考 文 献

- 1 王敬尊等著.复杂样品的综合分析——剖析技术概论.北京:化学工业出版社,2000:44~70.
- 2 杨锦宗著.染料的分析与剖析.北京:化学工业出版社,1987:85~86.
- 3 袁慎峰等.活性染料常用分散剂和匀染剂研究进展.纺织学报,2002(1):73~75.