

## 色谱法研究杂多酸

### VII. 杂多酸薄层色谱分离及测定

李南勤 李桂贞 朱明华\* 吴文飞\*\* 益梅蓉\*\*

(华东理工大学分析测试中心 上海 200237)

**摘要** 本文研究了杂多酸的 TBA 及无机阳离子两种不同类型盐的薄层色谱特性, 探讨了实验条件对两种类型杂多酸盐薄层色谱分离的影响, 选择合适的条件可使杂多酸盐各组分得到分离. 以薄层色谱扫描仪对分离后的样品斑点进行扫描测定, 得到满意的结果.

**关键词** 杂多酸, 薄层色谱, 分离, 测定

色谱法用于杂多酸研究近年来主要在高效液相色谱 (HPLC) 方面进行了一系列工作<sup>[1~7]</sup>, 应用薄层色谱法 (TLC) 对杂多酸进行分离分析, 虽进行了一些研究<sup>[8,9]</sup>, 但未取得满意的结果. 杂多酸往往被制备成相应的盐, 按与酸阴离子配对的阳离子的不同, 基本可分为两种类型, 一类为带有机大阳离子的季铵盐, 另一类为无机阳离子 (包括  $H^+$ ) 盐, 这两种类型的盐具有绝然不同的溶解性质, 前者易溶于乙腈等有机溶剂而不溶于水, 后者一般溶于水难溶于有机溶剂, 它们的薄层色谱行为亦有较大不同. 本工作在硅胶薄层板上, 分别选用不同的展开剂体系研究了两类杂多酸盐的薄层色谱展开特性, 首次成功地实现了常见的杂多酸盐分离, 并利用薄层色谱扫描仪对分离后的斑点进行扫描测定, 结果令人满意. 为杂多酸盐的分离分析提供了简便易行的方法.

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

1.1.1 仪器 Shimadzu CS-910 双波长薄层色谱扫描仪 (日本岛津), UV-235 双笔记录仪,  $5 \times 15 \times 30 \text{ cm}^3$  玻璃层析缸.

1.1.2 试剂 四氢呋喃、丁酮、二氧六环、甲醇、醋酸、异丙醇、柠檬酸、羧甲基纤维素钠 (CMC) 均为分析纯. 正丁胺为化学纯, 经精馏提纯, 气相色谱检验其纯度在 99.8% 以上. 硅胶  $HF_{254}$  为青岛海洋化工厂产品, 粒度  $20 \sim 40 \mu\text{m}$ .

1.1.3 试样及配制 本实验所有杂多酸样品均由上海工程技术大学化工系徐延颢教授提供, 杂多酸四丁基铵 (TBA) 盐试样溶液配制时以乙腈为溶剂. 无机杂多酸盐易溶于水, 但以水为溶剂时, 易导致点样时斑点扩散. 同时考虑到杂多酸阴离子溶液中稳定条件, 本实验将其溶于含  $60 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  正丁胺和  $22 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  柠檬酸盐的甲醇及水混合溶液 (pH

---

1993年12月29日收到, 修改稿于1994年5月7日收到. 本文为国家自然科学基金资助项目. 第VI报见文献[6]. \*\*分别为华东理工大学环境工程系90届、化学系92届毕业生.

2.50; 7:3 甲醇-水) 中, 配制时先将样品以正丁胺柠檬酸盐水溶液溶解, 再加入正丁胺柠檬酸盐甲醇溶液. 实验时配制的杂多酸盐溶液浓度为  $5\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

## 1.2 实验方法

1.2.1 薄层板的铺制 称取 8.5g 硅胶  $\text{HF}_{254}$ , 加入 21mL 0.5% 的 CMC 溶液, 研匀至糊状, 均匀涂布于  $10 \times 20\text{cm}^2$  的玻璃板上, 阴干,  $110^\circ\text{C}$  下活化 30min.

1.2.2 层析展开及定位 薄层板以近垂直上行法展开. 杂多酸具有较强的紫外吸收, 经展开后的薄层板, 挥去展开剂后, 移至紫外灯下观察, 可以确定展开后样品斑点位置.

## 2 结果与讨论

### 2.1 杂多酸季铵盐的 TLC 分离

以有机溶剂和水组成的展开剂能使杂多酸季铵盐得到较好分离, 对杂多酸的无机阳离子盐展开时多数仍处于原点, 即使有移动也存在严重拖尾及扩散现象, 无法使各组得到分离, 图 1 为以 5:2.5:3.5:1 THF- $\text{H}_2\text{O}$ -丁酮-二氧六环为展开剂分离四种杂多酸 TBA 盐的结果. 可见在适当的展开条件下, 四种杂多酸 TBA 盐能得到较好分离. 实验表明, 在水-有机溶剂组成的展开剂体系中, 加入酸(有机或无机酸)或改变展开剂中水的含量, 虽能使杂多酸 TBA 盐的比移值  $R_f$  发生较大变化, 但对改变各组分的分离选择性却有限(表 1), 而改变其中有机溶剂组成或配比, 能较好地改变分离选择性.

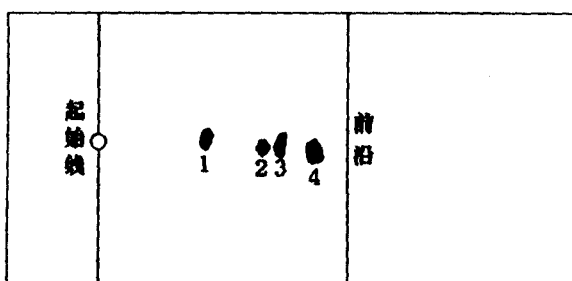


图 1 四种杂多酸 TBA 盐混合样品薄层色谱分离图

1— $(\text{TBA})_3(\text{BW}_{12}\text{O}_{40})$ ; 2— $(\text{TBA})_3(\text{AsW}_{12}\text{O}_{40})$ ;  
3— $(\text{TBA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ ; 4— $(\text{TBA})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$

上述结果与杂多酸 TBA 盐的溶解性质及硅胶吸附剂的薄层色谱展开行为是完全一致的. 杂多酸阴离子的高电荷强电离性质使之与强电离的  $\text{TBA}^+$  离子较强地结合起来, 在层析性质上表现出许多不同于其无机阳离子盐的特点, 而更多地与有机中性化合物类同. 当选择有机溶剂-水组成的混合展开剂时, 极性较小的有机溶剂起溶解物质和基本分离的作用<sup>[10]</sup>, 因此其性质和组成的变化将对分离选择性产生较大影响. 展开剂中水为强极性溶剂, 在展开剂中其它极性组分保持不变时, 水含量的增大, 杂多酸 TBA 盐的  $R_f$  值增大, 但对分辨率的改善是很小的, 这正是硅胶吸附剂上中性有机化合物的层析展开特性. 由表 1 还可以看出, 在展开剂中加入  $\text{AcOH}$  时,  $R_f$  值减小, 这可能是酸性组分的存在, 使硅胶表面更多地羟基化, 从而增加了与杂多酸 TBA 盐的相互作用.

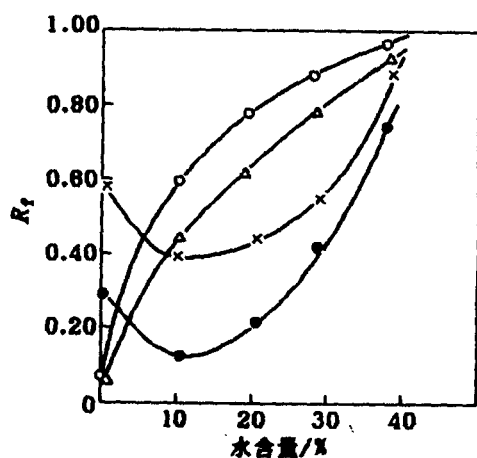
### 2.2 杂多酸无机阳离子盐的 TLC 分离

已表明以 HPLC 分离杂多酸时, 正丁胺柠檬酸盐-有机溶剂-水是较好的流动相体系<sup>[5]</sup>, 将该体系作为薄层色谱展开剂用于杂多酸盐分离也能得到较好结果, 特别是能分离在有机溶剂-水展开剂体系中得不到正常层析结果的无机杂多酸盐.

表 1 不同展开剂配比下的杂多酸 TBA 盐的  $R_f$  值

展开剂组成及配比	$R_f$			
	$(TBA)_5(BW_{12}O_{40})$	$(TBA)_5(PW_{12}O_{40})$	$(TBA)_4(SiW_{12}O_{40})$	$(TBA)_3(AsW_{12}O_{40})$
THF-AcOH-H <sub>2</sub> O				
5:0:0.5	0.23	0.88	0.83	0.83
5:0:1.0	0.52	0.88	0.85	0.85
5:0.5:0.5	0.03	0.86	0.53	0.52
6:2:2	0.24	0.91	0.82	0.82
6:2:3	0.93	0.98	0.93	0.93
6:5:2	0.13	0.86	0.58	0.58
THF-H <sub>2</sub> O-丁酮-二氧六环				
5:2.5:3.5:1.5	0.81	0.88	0.88	0.88
5:2.5:3.5:1.0	0.45	0.84	0.75	0.64
5:2:3.5:1.5	0.45	0.87	0.82	0.71
THF-H <sub>2</sub> O-丁酮-异丙醇				
5:2:2:0.5	0.81	0.94	0.85	0.83
5:2:2:1	0.54	0.95	0.86	0.76
5:3:2:1	0.86	0.97	0.93	0.90

文献[5]中, 实验测定的正丁胺柠檬酸盐临界胶束浓度( $cmc$ )表明, 30℃时以水或其它低级醇为溶剂, 正丁胺柠檬酸盐浓度大于  $35\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时即发生聚集而形成胶束, 杂多酸的保留同时受到静电和空间位阻作用的影响. 薄层色谱中, 以正丁胺柠檬酸盐-有机溶剂-水为展开剂时, 这种相互作用同样存在. 实验表明, 在该展开剂体系中, 保持展开剂中正丁胺柠檬酸盐浓度不变, 改变其中有机溶剂的种类(甲醇、异丙醇)和含量, 能较好地改善分离选择性.

图 2 水-异丙醇混合展开剂中  $R_f$  值随水含量变化

○— $H_4SiW_{12}O_{40}$ ; △— $K_3BW_{12}O_{40}$ ;  
×— $K_6SiW_{11}CuO_{39}$ ; •— $K_5SiW_{11}FeO_{39}$

具有完整 Keggin 结构的杂多酸盐 ( $K_5BW_{12}O_{40}$  及  $H_4SiW_{12}O_{40}$  等)  $R_f$  值较快增大, 而空缺结构的 ( $K_6SiW_{11}CuO_{39}$  及  $K_5SiW_{11}FeO_{39}$  等)  $R_f$  值先降低, 然后增大. 这可能是溶液中有有机溶剂及水组成改变时, 使正丁胺柠檬酸盐聚集状态发生改变, 从而使其与不同空间结构的杂多酸盐

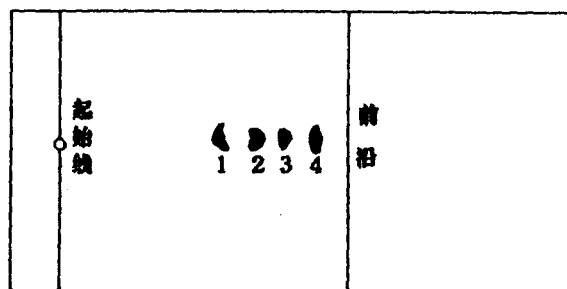


图 3 几种杂多酸无机阳离子盐薄层色谱图

1— $K_5SiW_{11}FeO_{39}$ ; 2— $K_6SiW_{11}CuO_{39}$ ;  
3— $K_5BW_{12}O_{40}$ ; 4— $H_4SiW_{12}O_{40}$

图 2 是  $60\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  正丁胺  $22\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  柠檬酸盐 (pH 2.50) 的水和异丙醇混合溶液中水含量的变化对杂多酸盐比移值  $R_f$  的影响. 可见, 随着展开剂中水含量的增大, 两种不同空间结构的杂多酸无机阳离子盐比移值  $R_f$  呈现不同的变化. 具有完整

相互作用(静电作用和空间位阻作用等)发生变化所致. 当以甲醇代替异丙醇时,  $R_f$  值变化规律与此类似, 但甲醇极性较异丙醇大, 在相同有机溶剂及水体积组成下, 杂多酸盐的比移值  $R_f$  大, 这表明在杂多酸盐的分离过程中还受到固定相吸附作用的影响.

图 3 为以  $60\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  正丁胺  $22\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  柠檬酸盐的 (36:14) 异丙醇-水的混合溶液为展开剂时几种杂多酸无机阳离子盐的薄层色谱图. 由此可见, 正丁胺柠檬酸盐-有机溶剂-水体系用于杂多酸盐分离是较理想体系.

### 2.3 杂多酸盐的薄层扫描定量分析

2.3.1 校正曲线回归方程 在薄层板上分别点 2, 4, 6, 8,  $10\text{mm}^3$  的杂多酸盐标准样品溶液, 层析展开后在各组分的最大吸收波长下扫描测定, 以积分线高度 (cm) 对样品量 (g) 作线性回归, 所得校正曲线回归方程及相关系数如表 2 所示.

展开条件分别同图 1 (对于 TBA 盐). 图 3 (对于无机阳离子盐).

扫描条件: 狭缝宽度  $1.25\text{mm} \times 1.25\text{mm}$ , 反射法锯齿形扫描; 线性化器  $SX=3$ . 测量波长及参比波长见表 2, 记录斑点扫描面积积分线高度 (cm).

表 2 校正曲线回归方程及相关系数

样 品	测量波长 $\lambda_s(\text{nm})$	参比波长 $\lambda_R(\text{nm})$	线性回归方程	相关系数 $\gamma$
$(\text{TBA})_5(\text{BW}_{12}\text{O}_{40})$	240	360	$y = 2.85 + 7.2 \times 10^5 x$	0.9974
$(\text{TBA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$	235	360	$y = 0.00 + 8.1 \times 10^5 x$	0.9915
$(\text{TBA})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$	245	360	$y = 1.40 + 4.4 \times 10^5 x$	0.9984
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	265	360	$y = 1.22 + 5.6 \times 10^5 x$	0.9952
$\text{K}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$	255	360	$y = -0.36 + 6.0 \times 10^5 x$	0.9957
$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CuO}_{39}$	250	360	$y = 1.71 + 3.3 \times 10^5 x$	0.9985
$\text{K}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{39}$	255	360	$y = 0.77 + 3.8 \times 10^5 x$	0.9964

2.3.2 精密度、回收率及最小检测量 表 3 分别为样品平行测定 5 次的精密度 (C. V. %), 回收率试验结果及最小检测量 (测量条件同表 2).

表 3 薄层扫描测定的精密度、回收率及最小检测量

样 品	C. V. % ( $n=5$ )	回收率 (%)	最小检测量 (g)
$(\text{TBA})_5(\text{BW}_{12}\text{O}_{40})$	1.6	98.6	$1.5 \times 10^{-6}$
$(\text{TBA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$	2.4	99.0	$2.4 \times 10^{-6}$
$(\text{TBA})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$	1.7	103.0	$2.4 \times 10^{-6}$
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1.8	96.0	$0.7 \times 10^{-6}$
$\text{K}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$	2.8	98.0	$3.2 \times 10^{-6}$
$\text{K}_6\text{SiW}_{11}\text{CuO}_{39}$	7.9	97.0	$3.7 \times 10^{-6}$
$\text{K}_5\text{SiW}_{11}\text{FeO}_{39}$	3.4	101.0	$4.0 \times 10^{-6}$

致谢: 感谢上海工程技术大学徐延颢教授对于本工作的支持和帮助.

### 参考文献

- 1 曾前东, 朱明华, 徐延颢, 化学学报, 1987, 45, 96.
- 2 曾前东, 朱明华, 徐延颢, 化学学报, 1988, 46, 537.
- 3 王延平, 朱明华, 色谱, 1992, 10(5), 320.
- 4 王延平, 沈国钦, 朱明华, 化学学报, 1993, 51, 386.

- 5 李南勤, 朱明华, 化学学报, **1994**, 52, 186.
- 6 李南勤, 朱明华, 化学学报, **1994**, 52, 888.
- 7 Kirk, A. D.; Risko, W.; Lyon, D. K.; Rupko, B.; Finke, R. G., *Inorg Chem.*, **1989**, 28, 792.
- 8 ЛОЛОТЕБНОВА, Н. А.; ШИНИК, Р. М.; ДУНАЕВСКИЙ, Н. А., *Ж. Неорг. химии*, **1973**, 18, 796.
- 9 田日清水, 緒方惟治, 田中香名子, 田辺信三, 今成登志男, 分析化学 (日), **1983**, 32, 20.
- 10 何丽一, 色谱, **1987**, 5 (4), 232.

## Research on Heteropoly Acid with Chromatography

### VII. The Separation and Determination of Heteropoly Acid

#### with Thin Layer Chromatography

Li, Nan-Qin    Li, Gui-Zhen    Zhu, Min-Hua\*    Wu, Wen-Fei    Yi, Mei-Rong

(Centre of Analysis & Research, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

**Abstract** In this paper, the thin layer chromatography (TLC) behaviors of two different kinds of heteropoly compounds, the inorganic cation salts and the tetrabutylammonium cation salts, have been studied. The influence of some experimental conditions on the separation of heteropoly salts with TLC have been dealt with, and the salts are separated in proper experimental conditions. The separated sample spots are determined with TLC scanner and the result is satisfactory.