

三聚氰氨酸二甲基乙基四級銨鹽離子層析劑之單管柱離子層析法研究

楊永華、林芬如

國立台灣師範大學化學系

摘 要

本研究以微粒矽膠為基質，運用矽烷耦合劑與其進行修飾反應，再與含三聚氰氨酸四級銨鹽反應，製備成以矽膠為基質的陰離子交換劑，經由漿式填充後，以單管柱離子層析法進行研究。

經由元素分析測定離子交換容量，探討其對一些無機和有機陰離子的層析行為，包括探討一系列直鏈有機雙質子酸為沖提劑時的濃度效應，沖提劑對陰離子的選擇性，沖提劑pH值對陰離子滯留的影響並以不同的顆粒大小矽膠基質填充管柱，探討其層析行為的差異。

研究結果顯示：含三聚氰氨酸四級銨鹽陰離子交換劑的層析行為受到沖提劑濃度的影響，陰離子的調整滯留時間隨沖提劑濃度的增大而降低，並隨離子交換容量而變化。碳鏈較短的有機雙質子酸沖提劑表現離子交換機制，碳鏈較長的沖提劑則包含吸附與疏水性交互作用這些沖提劑中的單價與二價陰離子的成分莫耳分率組成決定其離子強度並影響層析行為。5 μ m與10 μ m矽膠層析行為的差異為解析度與基線平整。

緒論

離子層析法(Ion chromatography, 簡稱IC)對水溶液中的無機離子及有機離子混合物的分離與測定提供迅速的方法¹⁻⁴。離子層析法主要分為雙管柱離子層析法(Dual Column IC)和單管柱離子層析法(Single-Column IC, 簡稱SCIC)。前者使用背景電導較高的沖提劑,因而須經抑制管柱降低背景電導以偵檢試樣離子。至於由Fritz和其共同研究者發展的單管柱離子層析法,使用低容量的離子交換劑,可使用低濃度的沖提劑產生較低的背景電導,因此,在電導偵檢計可直接連接於分離管之後偵檢試樣離子,技術上比較簡便⁵⁻⁸。所選用的沖提劑須和離子交換劑發生充分的親和力,並須能夠和試樣離子在離子交換劑表面的活性位置競爭,將試樣離子移出管柱。

在各種離子交換劑的設計中,Fritz和其共同研究者^{5,6,9}開發一特定範圍的低容量陰離子交換樹脂,這些表面銨化的巨孔性樹脂由於粒子顆粒因素,在許多應用方面未能提供適量的管柱效益。基於此種現象,研究高效率樹脂基質離子交換劑,使其具備低離子交換量與小粒子的必要性隨之而發展¹⁰。

矽膠基質離子交換劑是和樹脂基質離子交換劑同時發展者,其具有較高的機械強度與在有機沖提劑中不發生膨脹-收縮現象,因而也發展於陰離子層析法中。矽膠基質陰離子交換劑是以化學鍵結方式,在微粒性矽膠表面引入四級銨鹽官能團,其離子交換容量範圍為0.1-0.3 mequiv./g^{11,12}。矽膠基質管柱存在著受氫氧根離子導致的溶解,僅適合於pH 2至6的範圍使用。此因素限制其對試樣的承載量與沖提劑種類的使用。此外,在一些報告中敘述發生系統峰而導致偵檢方面的問題¹⁴⁻¹⁶。然而,一些商業化矽膠基質管柱則顯示其所具的高效率^{3,17},導致發展於許多特定的應用上⁴。

本研究嘗試以另一途徑合成矽膠基質之強陰離子交換劑,將三聚氰酸的四級銨鹽衍生物結合於矽烷耦合劑修飾矽膠表面,並運用短管柱以減少空洞體積並降低層析滯留時間¹⁸。運用電導偵檢計研究包括沖提劑種類,沖提劑的濃度與pH等因素對陰離子層析行爲的影響。至於三聚氰酸的四級銨鹽官能團衍生物,離子交換劑的粒子大小,容量等與陰離子層析行爲的關係亦加以研討。這些研究結果做為將來設計高效率矽膠基質之強陰離子交換劑的參考,以達成有效的離子層析。

實驗方法

藥品:

三聚氰酸購自 Riedel-de Haen(西德); 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, 簡稱APS) 購自 Petrarch System Inc.,(美國) 矽膠為 Lichrosorb SI 60 (粒子大小為 10 μ m; 孔隙為 6 nm) 購自 E. Merck Co., (西德) 其它藥品為高純度級者。二次水為經過離子交換並經 Milli-Q 水純化系統(Millipore Corp., 美國)。

矽膠基質陰離子交換劑的製備：

三聚氰酸四級銨鹽衍生物的合成

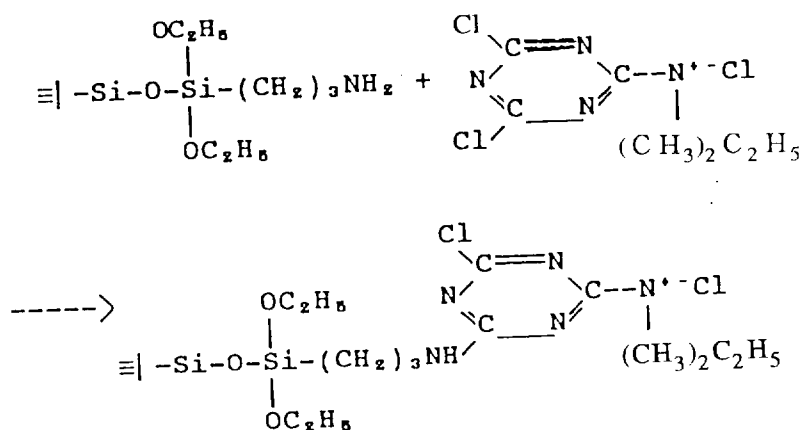
取0.02莫耳的三聚氰酸, 加入30毫升丙酮和10毫升水, 置於冰浴中, 溫度維持5°C。然後, 加入 0.02 莫耳三級胺並攪拌, 溶液由白色變為澄清。反應30分鐘後, 靜置, 等結晶生成後, 過濾並真空乾燥之。經熔點測定, 其熔點高於300°C。

3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APS)修飾矽膠之製備

3 克矽膠在150°C於真空下乾燥18小時後, 加入 150 毫升的無水甲苯, 通入氮氣並使其迴流20分鐘。然後, 加入適當數量的3-胺基丙基三乙氧基矽烷, 進行迴流反應12小時。反應完成後過濾, 以甲醇為溶劑進行 Soxhlet 萃取24小時。然後在40°C減壓烘乾4小時, 即得 3-胺基丙基三乙氧基矽烷修飾矽膠。

陰離子交換矽膠之製備

於三口瓶中裝機械攪伴裝置, 並通入氮氣, 內裝40毫升水和10毫升丙酮, 置於45°C的恆溫槽中。然後, 加入 1 克 APS 修飾矽膠, 0.5 克三聚氰酸之四級銨鹽衍生物和0.3 克的碳酸氫鈉, 反應進行 24 小時。反應完成後, 過濾, 並以水, 甲醇和丙酮等連續沖洗然後, 以 P₄O₁₀ 進行乾燥後, 再進行元素分析 合成路徑見圖一。



圖一. 三聚氰酸之四級銨鹽衍生物矽膠的合成路徑

標準溶液和沖提劑

試樣藥品的標準溶液,由所需的陰離子之鈉鹽或鉀鹽(GR 級)稱取適當重量,以二次水稀釋成1000 ppm。各種不同濃度的離子溶液,係以此標準溶液稀釋而成。沖提劑由有機酸以二次水配製,使用1 M KOH溶液調整其所需的pH,使用前先經0.45 um 濾膜過濾並以超音波振盪進行除氣。

裝置

本研究使用的離子層析儀器由LDC Analytical公司Consta Metric 3200 溶劑供應系統配置Rodahlyne注射系統與Conducto Monitor III電導偵檢計積分計為TW (Tech-Win 386)電腦,由訊華公司提供套裝軟體。電導偵檢計的Cell溫度維持於35°。電導偵檢計的範圍設定在0.005 uS/cm。沖提劑的流速為1 ml/min。元素分析由Perkin- Elmer Model 240C 元素分析儀獲得。陰離子交換管柱為不銹鋼材質(50 X 4.6 mm I.D.),以異丙醇為漿式溶劑,經Chemco C_{pp-085} (Chemco Scientific Co., 日本)溶媒裝填機以漿式填充法製備。

結果與討論:

元素分析

將矽化矽膠與陰離子交換劑經由元素分析,以含氮量代入下列關係式,計算出交換容量:

$$N\% = (14X + 4 \times 14Z) \times 100 / [1 + (M-36.5)Z]$$

X: 每克矽膠上APS 含氮值的交換量(mequiv./g)

Z: 每克矽膠填充材料上含三聚氯氰酸衍生物的容量(mequiv./g)

M: 含單取代三聚氯氰酸衍生物的分子量

本研究所製備的陰離子層析劑經元素分析,結果如表一,其陰離子交換容量在0.063 - 0.086 mequiv./g,為低容量的陰離子層析劑。

表一、陰離子層析劑的交換容量

	管柱名稱		
	DME-A	DME-B	DME-C
矽化矽膠 (N%)	1.165	1.240	1.240
陰離子交換劑 (N%)	1.540	1.625	1.543
陰離子交換容量 (mequiv./g)	0.072	0.086	0.063
矽膠種類	10 μ m	5 μ m	5 μ m

在離子交換過程中:

$$x A^{-y} + y B - R_x y B^{-x} + x A - R_y \tag{1}$$

此處 R 表示陰離子交換材料, B 為沖提劑陰離子, A 為樣品陰離子, 則此交換過程的選擇性係數 (selectivity coefficient), K_b^a 為:

$$K = \frac{[A - R_y]^x [B]^y}{[A]^x [B - R_x]^y} \tag{2}$$

在管柱層析中, 注入樣品通常甚少於交換材質的容量。所以, $[B - R_x]$ 為一定值且等於交換材質的交換容量。又分配係數(D):

$$D = \frac{[A - R_y]}{[A]} \tag{3}$$

代入(2)式, 可得

$$K_b^a = D^x \frac{[B]^y}{[B - R_x]^x} = D^x \cdot \frac{[eluent]^y}{[Cap.]^y} \tag{4}$$

又 $D = tr'/w$ (5)

tr' 表溶質樣品陰離子的調整滯留時間 (adjusted retention time), w 為管柱中交換材質重量, 將(5)式代入(4)式, 可得:

$$K_b^a = \frac{tr'^x}{w^x} \frac{[eluent]^y}{[Cap.]^y} \tag{6}$$

將兩邊同時取 log,

$\log K_b^a w^x = x \log tr' + y \log [\text{eluent}] - y \log [\text{Cap.}]$ 或表為:

$$\log tr' = -y/x \log [\text{eluent}] - \text{constant} \quad (7)$$

y 為樣品陰離子的電荷, x 為沖提劑電荷, 以 $\log tr'$ 對 $\log [\text{eluent}]$ 作圖, 可得斜率 $-y/x$, 此值可用以評估沖提劑對陰離子的沖提能力, 以及層析行為是否遵循或偏離離子交換機制。

管柱層析行為的探討

將離子層析劑充填管柱, 配合單一管柱離子層析法, 探討下列因素對陰離子層析行為的影響:

- (1) 沖提劑的種類及濃度效應(包括乙-、丙-、丁-與戊-二酸等有機酸)。
- (2) 立體異構物有機酸為沖提劑時對層析行為的影響(包括順-丁烯二酸與反-丁烯二酸)。
- (3) 管柱離子交換容量與層析行為。

1、一系列雙質子有機酸沖提劑的層析行為

本研究所使用的有機酸沖提劑之陰離子能夠被離子交換劑吸引, 而且, 此吸引力比試樣陰離子被離子交換劑的吸引力為小, 且濃度甚低, 使試樣陰離子從管柱分離後, 可使用電導計偵測。

運用乙、丙、丁與戊二酸等有機沖提劑可對常見的陰離子進行有效的層析。典型的層析圖如圖二, 以乙二酸為沖提劑, 可分離 Pr^- , For^- , BrO_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- 等六種離子, 且滯留時間(從 Pr^- 到 SCN^-)較短, 基底線少許重疊, 形成相當尖銳的譜帶。

圖三為使用丙二酸分離 Pr^- , For^- , BrO_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- 等六種離子, 並達成基線分離。滯留時間則比乙二酸長, 並且無系統峰。陰離子在丙二酸沖提劑中的譜峰(peak)相當對稱, 表示離子在管柱內質量轉移相當快速。

表二為使用乙、丙、丁和戊二酸等有機二質子酸為沖提劑時, 在 $\text{pH}=4.0$ 時各種單價陰離子的調整滯留時間。結果顯示: 隨著沖提劑濃度增加, 沖提劑離子強度(ionic strength)增強, 陰離子的調整滯留時間隨之減少, 此現象見諸文獻^{4'15'19'20'21}。

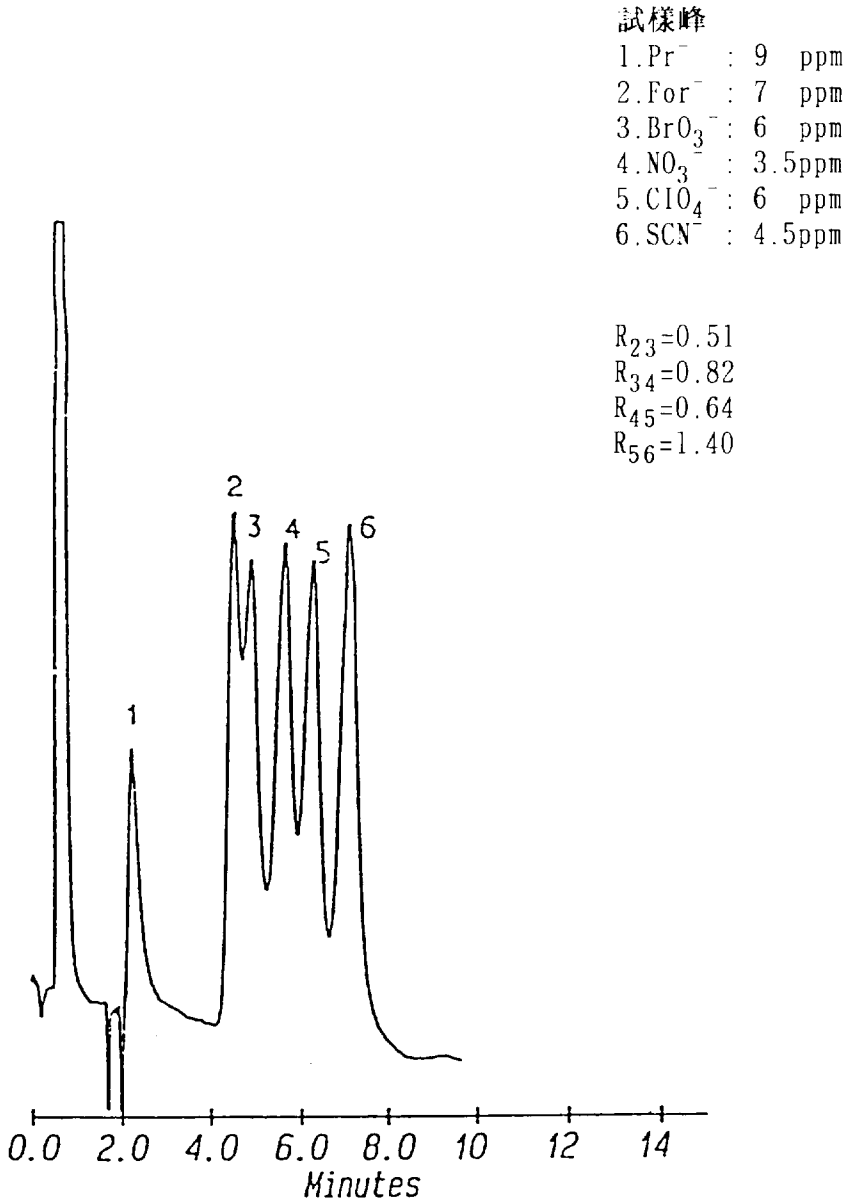
以這些二質子有機酸為沖提劑時, 滯留次序為: $\text{Ac}^- < \text{Pr}^- < \text{For}^- < \text{單Cl}^- < \text{ClO}_2^- < \text{NO}_2^- < \text{Br}^- < \text{IO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{ClO}_3^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$ 。

分析影響陰離子交換機制的因素為:

- (1) 有機酸陰離子之層析次序: $\text{Ac}^- < \text{Pr}^- < \text{For}^-$
- (2) 鹵素族陰離子之層析次序: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$;

顯示陰離子電荷/半徑值(z/r)影響其滯留時間。

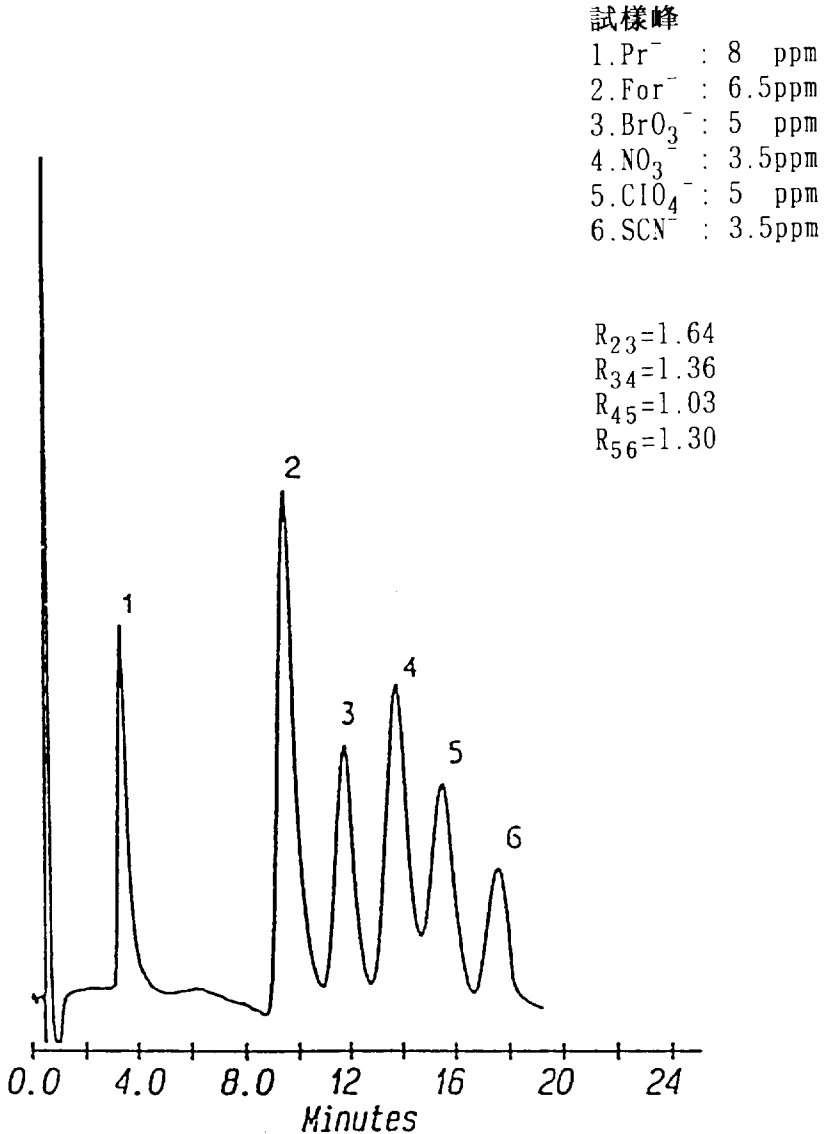
- (3) 對相同中心原子而不同含氧數目的離子而言, 層析次序: $\text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ 及 $\text{NO}_2^- < \text{NO}_3^-$; 即中心原子的氧化數越多者, 其滯留時間越久。



圖二、陰離子層析圖

管 柱：DME-A (50×4.6mm i.d.);
0.072 mequiv./g
沖提劑：0.13mM乙酸(pH=4.0)
流 速：1mL/min

三聚氣氫酸二甲基乙基四級銨鹽離子層析
劑之單管柱離子層析法研究



圖三、陰離子層析圖

管 柱：DME-A (50×4.6mm i.d.);
0.072 mequiv./g
沖提劑：0.25M丙二酸(pH=4.0)
流 速：1mL/min

表二、不同濃度下的乙二酸當沖提劑時各陰離子的調整滯留時間(t_r')
 管柱：DME-A(50×4.6mm)；流速：1.0mL/min

陰離子	滯留時間(min)											
	乙二酸 (pH=4.00)	丙二酸 (pH=4.00)	丁二酸 (pH=4.00)	戊二酸 (pH=4.00)								
	0.10mM	0.13mM	0.15 mM	0.20 mM	0.30mM	0.35mM	0.50mM	0.75mM	1.00mM	0.75mM	0.83mM	1.00mM
Cl ⁻	4.90	4.41	3.66	9.43	6.97	6.85	7.23	6.70	6.17	7.44	7.31	6.91
Br ⁻	5.23	4.74	4.08	10.98	8.17	7.74	8.70	8.16	7.18	8.21	7.92	7.83
I ⁻	6.24	5.88	4.93	14.66	10.35	9.47	10.46	9.96	8.84	10.53	10.37	10.10
IO ₃ ⁻	5.24	4.78	3.95	10.98	8.21	7.73	8.76	8.25	7.23	8.34	8.21	8.00
BrO ₃ ⁻	5.30	4.80	4.00	11.63	8.26	7.77	8.72	8.20	7.24	8.40	8.26	8.14
ClO ₂ ⁻	4.92	4.41	3.74	10.63	7.75	7.62	8.62	8.12	6.98	8.11	7.89	7.61
ClO ₃ ⁻	5.75	5.11	4.37	12.50	8.61	7.88	10.00	9.45	8.55	9.36	9.10	8.87
ClO ₄ ⁻	6.85	6.15	5.22	15.25	10.63	9.94	11.08	10.58	9.65	11.11	10.82	10.60
NO ₂ ⁻	5.23	4.73	4.10	10.75	7.84	7.67	8.62	8.01	7.05	7.96	7.66	7.34
NO ₃ ⁻	6.12	5.55	4.72	13.50	9.52	8.96	10.51	9.90	8.75	10.16	9.96	9.70
SCN ⁻	8.10	7.15	6.00	17.38	12.25	11.38	12.43	11.88	10.65	12.45	12.22	11.97
AC ⁻	2.20	2.07	1.90	3.33	2.61	3.33	2.26	2.18	2.07	2.13	2.01	1.97
Pr ⁻	2.25	2.10	1.92	3.38	2.66	3.38	2.68	2.25	2.15	2.24	2.11	2.08
For ⁻	4.89	4.40	3.64	9.37	6.86	6.58	7.04	6.57	6.04	6.42	6.25	6.13

(4)對含氧數相同的鹵素酸根陰離子而言,滯留時間隨著離子半徑加大,滯留時間減少。層析次序遵循: $\text{IO}^- < \text{單BrO}_3^- < \text{ClO}_3^-$ 。

Gjerde和Fritz於1982年,使用XAD-1陰離子交換管柱(0.023 mequiv/g, 500 x 2 mm i.d.)配合使用²³ Dowex 的抑制管柱,以鄰苯二甲酸分離七種陰離子,其中層析次序遵循: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 及 $\text{NO}_2^- < \text{NO}_3^-$ 在本實驗中亦有相同的滯留結果。

適合本研究的有機酸沖提劑,在pH=4.0時的未游離酸、單質子酸和雙質子酸成分莫耳分率分別以 α_0 、 α_1 和 α_2 表示,其值如表三:

表三、有機酸沖提劑成分莫耳分率與有效沖提電荷

有機酸	成分莫耳分率			有效沖提電荷
	α_0	α_1	α_2	$(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2)$
乙二酸	0.0012	0.6477	0.3511	1.3499
丙二酸	0.0654	0.9161	0.0184	0.9529
丁二酸	0.6043	0.3867	0.0089	0.4045
戊二酸	0.6722	0.3092	0.0186	0.3464

α_0 = 未游離酸的莫耳分率; α_1 = 單質子酸的莫耳分率;

α_2 = 雙質子酸的莫耳分率

由表三瞭解pH=4.0時,乙二酸及丙二酸為沖提劑時,它們的主要成分為單質子酸;至於丁二酸及戊二酸為沖提劑時主要成分為未解離的分子酸。顯示在pH=4時,此一系列雙質子酸隨含碳數的增加,有效沖提電荷隨之遞減,所以為達有效分離,配製此一系列雙質子酸,需隨含碳數的增加而增強沖提濃度。乙、丙二酸其沖提力甚強,且與靜相吸附力較弱(weakly adsorbed by column),對滯留較久的離子(ClO_4^- , SCN^-)提供良好解析度。

各有機酸沖提劑的有效電荷沖提濃度可表為:

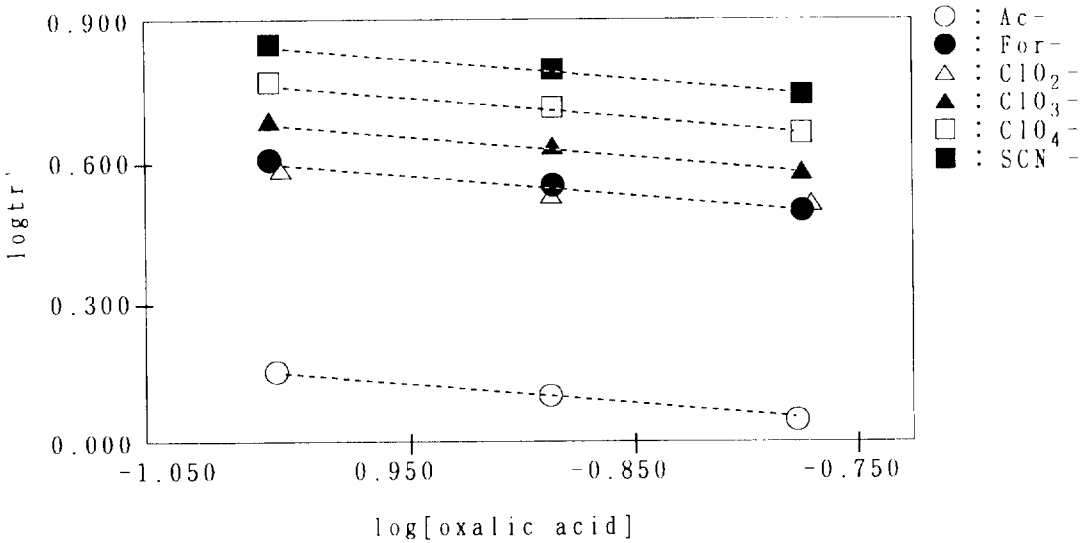
$$[\text{eluent}] = C(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2)$$

以方程式(7)得到典型圖如圖四(0.1-0.15 mM 乙二酸, pH=4.0),對六種陰離子所做的圖,可求得個別離子的斜率值表四是分別由乙、丙、丁與戊二酸等的 $\log \text{tr}'$ 對 $\log [\text{eluent}]$ 所作的圖形斜率實驗值 $-y/x$, 以及理論值的 $-y/x$ ($x = \alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2$)。

實驗值與理論值很接近者,表示離子交換過程主要是靜電交互作用,如乙二酸。丙、丁與戊二酸的偏差較大,可能是這些有機酸的碳鏈較長,與靜相產生吸附作用²⁴,使分析物離子滯留時間減少,實驗值較理論值偏低。根據Diamod和Whitney²⁵提出的"water structure induced ion-pairing"理論,此作用易發生於靜相上有較大的四級銨鹽官能團及具有較大且易被極化的分析物離子,如 NO_3^- , ClO_3^- 和 I^- 等離子對造成水結構

(water structure)中的洞(cavity),使周圍水結構將離子對束縛得更緊。

由於F⁻對本實驗之DEM-A (矽膠為基質)管柱,產生吸附作用無法分離²⁶。



圖四 陰離子調整滯留時間對數值和沖提劑濃度對數值之關係
管柱：DME-A (50×4.6mm)
流速：1 mL/min

表四、-y/x 實驗值和理論值的比較

有機酸	實 驗 值 -y/x						理論值
	[Pr ⁻]	[For ⁻]	[BrO ₃ ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[ClO ₄ ⁻]	[SCN ⁻]	-y/x
乙二酸	0.483	0.903	0.835	0.8063	0.790	0.790	0.7408
	[Ac ⁻]						
丙二酸	0.691	0.280	0.366	0.436	0.395	0.387	1.049
丁二酸	0.173	0.322	0.344	0.359	0.286	0.404	2.472
戊二酸	0.128	0.112	0.072	0.136	0.048	0.112	2.877

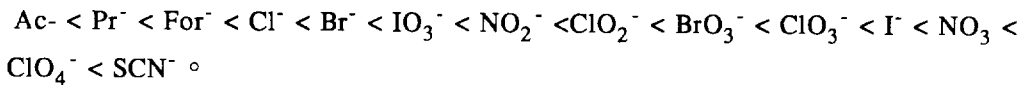
2、順-、反-丁烯二酸沖提行為的比較

由於順-、反-丁烯二酸具有不同的結構,運用為沖提劑可探討層析行為的機制 水溶液態的單價反-丁烯二酸較順-丁烯二酸穩定。pH=4時的有效電荷,反-丁烯二酸為

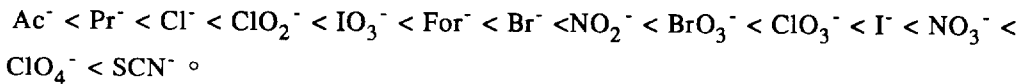
1.202, 比順-丁烯二酸之0.998強, 對靜相造成明顯不同的沖提效果表五顯示不同濃度的順-、反-丁烯二酸為沖提劑所產生的沖提效應。這些效應的層析意義如下:

- (1) 在相同沖提條件下, 反-丁烯二酸為沖提劑時沖提力較強, 滯留時間也較順-丁烯二酸為短, 顯示有機酸沖提劑的有效電荷是離子交換機制的主要作用力。
- (2) 反-丁烯二酸為沖提劑對分析離子之選擇性較順-丁烯二酸為高; 而且, 部分陰離子的滯留順序發生變化。

反-丁烯二酸為沖提劑時的滯留順序為:



順-丁烯二酸為沖提劑時的滯留順序為:



表五、不同濃度的順-、反-丁烯二酸當沖提劑時各陰離子調整滯留時間(t_r')
管柱: DME-A (50 x 4.6 mm); 流速: 1.0 mL/min

陰離子	滯留時間 (min)					
	順-丁烯二酸(pH=4.00)			反-丁烯二酸(pH=4.00)		
	0.11 mM	0.15 mM	0.20 mM	0.15 mM	0.20 mM	0.30 mM
Cl^-	12.41	11.12	10.33	4.12	4.03	3.77
Br^-	13.78	12.14	11.22	4.91	4.21	3.90
I^-	15.80	14.10	13.09	5.99	5.17	4.76
IO_3^-	13.06	11.76	10.44	4.82	4.70	4.26
BrO_3^-	13.89	12.78	11.30	4.99	4.75	4.30
ClO_2^-	12.50	10.91	12.67	4.95	4.35	4.05
ClO_3^-	14.38	12.97	12.21	5.72	4.98	4.55
ClO_4^-	17.18	15.93	14.58	6.63	6.10	5.42
NO_2^-	13.97	12.24	11.33	4.91	4.21	3.90
NO_3^-	15.50	14.00	13.11	6.21	5.29	5.04
SCN^-	19.54	17.95	16.65	7.12	6.88	6.30
Ac^-	4.20	4.16	4.00	1.77	1.76	1.75
Pr^-	4.23	4.18	4.04	1.80	1.79	1.78
For^-	13.10	11.97	10.53	4.05	3.98	3.70

3、管柱離子交換容量與層析行為

為探討交換劑的容量因素對層析的影響, 分別製備三種不同離子交換容量的管柱,

分別以相同離子強度的丁二酸和戊二酸測得各陰離子的調整滯留時間,如表六。

在本系列中,從Ac⁻至SCN⁻等十三個無機陰離子,調整滯留時間由大至小的次序為:
DME-B> DME-A > DME-C;

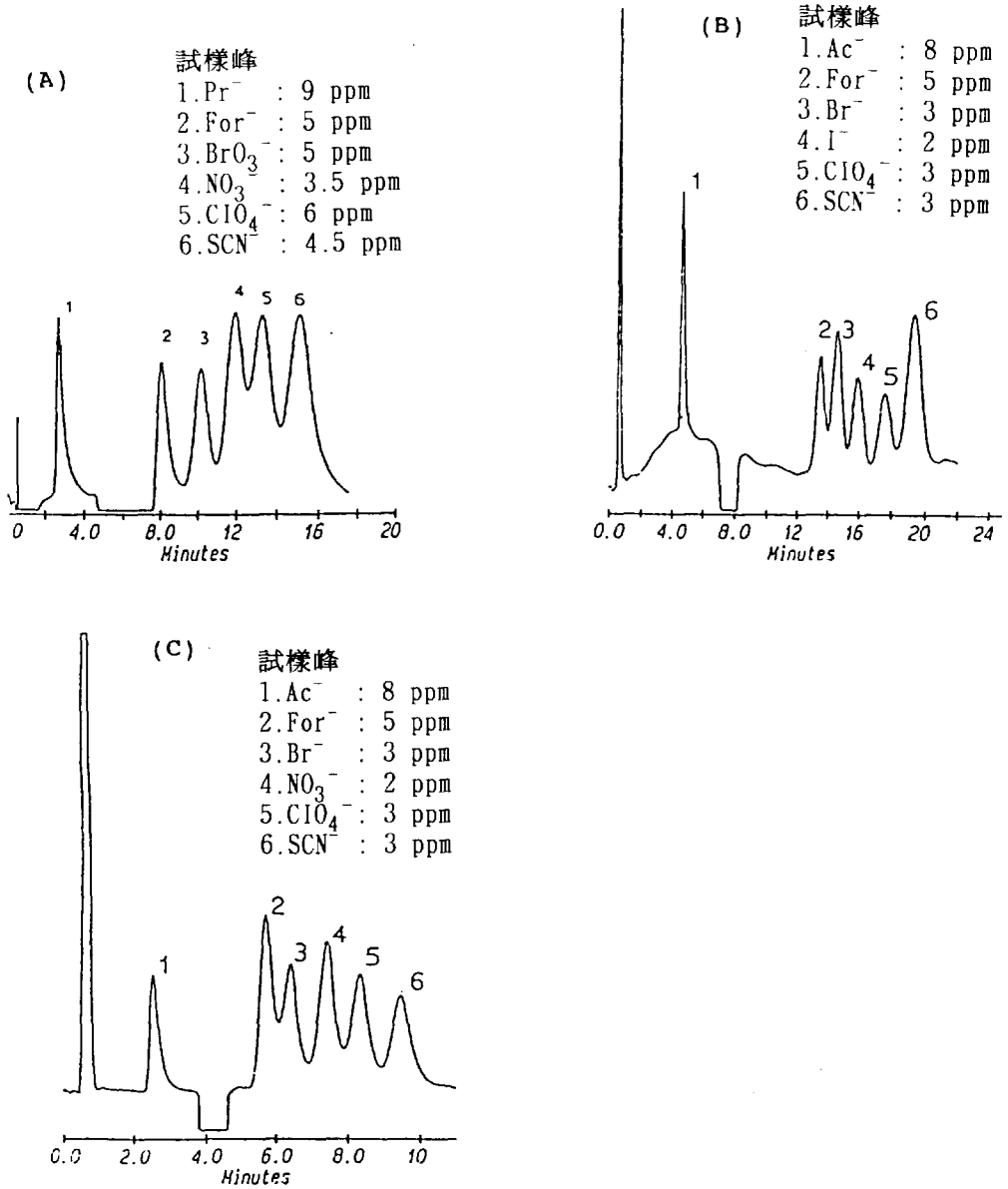
由於管柱所含矽膠的離子交換容量越高,陰離子的調整滯留時間越長,本研究所研製的管柱與文獻資料有相同趨勢²⁷。1987年Fritz²⁸與其共同研究者提出以樹脂為基質的交換劑,容量在0.005 ~ 0.1 mequiv./g之間,以1.0 ~ 4.0 mM的苯甲酸或鄰苯二甲酸為沖提劑時,分析物離子濃度為ppm之內 本研究以矽膠做為基質的交換劑,以1 ~ 0.1 mM的直鏈形雙質子酸為沖提劑,分析物離子濃度亦為ppm。

容量因素決定了分析物的滯留時間,容量大者,分析物的滯留時間較長。而且,較低容量管柱可改善空洞體積(void volume)所造成的層析時間滯留過久的現象。

經由解析度(resolution)計算,可知5 μ 取m矽膠為基質的交換劑在解析度及基線平整方面,優於10取m矽膠為基質的交換劑 這三種不同離子交換容量的交換劑的層析圖分別現於圖五-A、五-B和五-C。

這些含三聚氰氨酸之四級銨鹽衍生物之離子交換劑對SCN⁻具有快速的分離能力,靜相含三聚氰氨酸之環對離子交換過程具有重要的功能^{18,29,30}。

三聚氣氫酸二甲基乙基四級銨鹽離子層析
劑之單管柱離子層析法研究



圖五、陰離子層析圖

沖提劑：0.5 mM 丁二酸(pH=4.0)

流速：1mL/min

(A) 管柱：DME-A (50×4.6mm i.d.);
0.072 mequiv./g

(B) 管柱：DME-B (50×4.6mm i.d.);
0.086 mequiv./g

(C) 管柱：DME-C (50×4.6mm i.d.);
0.063 mequiv./g

表六、不同離子交換容量管柱各陰離子的調整滯留時間(tr') 流速: 1.0 mL/min

陰離子	丁二酸(0.75 mM ; pH=4.00)			戊二酸(0.75 mM ; pH=4.00)		
	DME-A	DME-B	DME-C	DME-A	DME-B	DME-C
Cl ⁻	6.70	15.85	5.96	7.44	14.82	6.46
Br ⁻	8.16	17.25	6.49	8.21	16.28	7.02
I ⁻	9.96	18.75	8.26	10.53	18.08	8.65
ClO ₂ ⁻	8.20	17.00	6.21	8.40	16.50	6.89
BrO ₃ ⁻	8.12	18.00	6.84	8.11	17.74	7.68
ClO ₃ ⁻	9.45	18.25	7.28	9.36	18.50	7.83
ClO ₄ ⁻	10.58	20.13	8.38	11.11	21.13	9.10
NO ₂ ⁻	8.62	17.25	6.75	7.96	16.00	7.51
NO ₃ ⁻	9.90	20.08	7.48	10.16	20.78	8.06
SCN ⁻	11.88	21.51	9.57	12.45	22.25	10.34
Ac ⁻	2.18	5.25	2.59	2.13	5.13	2.80
Pr ⁻	2.25	5.30	2.65	2.24	5.19	2.85
For ⁻	6.57	15.58	5.72	6.42	14.10	6.24

結論

本研究以含三聚氯氫酸之四級銨鹽衍生物與矽化矽膠(包含5 μ m 及10 μ m)反應, 製備離子交換矽膠, 填充管柱後, 選用一系列含碳數不同的有機雙質子酸為沖提劑以研究一些陰離子的層析行為, 所得的結果歸納如下:

1. 含三聚氯氫酸之四級銨鹽交換矽膠, 皆裝填於5公分長的管柱, 具有快速分離的效果(例如 DME-A, DME-C)。至於容量較高的管柱, 試樣用量較大且滯留時間較久, 因此, 須就所分離對象的特性設計離子交換容量適宜的管柱。方法包括:

- (1) 製備修飾矽膠時考慮調整 APS 與矽化矽膠的比例。
- (2) 改變三聚氯氫酸之四級銨鹽與修飾矽膠的莫耳比例。
- (3) 改變三聚氯氫酸之四級銨鹽與修飾矽膠合成時間。

2. DME 系列管柱, 在有機酸沖提劑方面, 選用直鏈型有機二質子酸(乙, 丙, 丁與戊二酸), 皆能達到有效分離。容量固定的管柱所適用的沖提劑之濃度為一特定的範圍, 如:

DME-A 管柱最適用之沖提條件為0.25 mM丙二酸(pH=4);

DME-B 管柱最適用之沖提條件為1.0 mM丁二酸(pH=4);

DME-C 管柱最適用之沖提條件為1.0 mM丁二酸(pH=4);

濃度過低無法發揮沖提功能,但濃度過高則使譜峰重疊,雜訊提高。

- 3.順-、反-丁烯二酸互為結構異構物,因結構的差異,造成沖提時對交換位置的競爭力不同,導致不同的滯留順序。
- 4.陰離子的調整滯留時間受沖提劑濃度的影響,濃度愈高,離子強度愈大,增強它與試樣陰離子交換位置的競爭力,因而降低試樣陰離子的調整滯留時間。DME 系列管柱所發生的離子交換機制除了靜電交互作用外,尚存在著吸附與疏水性的作用力。
- 5.調整沖提劑的pH值,可改變分子酸的莫耳組成,進而改變其沖提能力。
- 6.對於不同的離子交換容量分離管柱, DME-A(0.072 mequ iv/g), DME-B (0.086 mequiv./g) 和 DME-C (0.063 mequiv./g), 使用相同的沖提劑對於陰離子的調整滯留時間的效應為:管柱容量愈高,陰離子的調整滯留時間愈長。
- 7.陰離子在 DME 系列管柱中主要的滯留順序為:
 $Ac^- < Pr^- < For^- < Cl^- < ClO_2^- < Br^- < BrO_3^- < ClO_3^- < NO_3^- < I^- < ClO_4^- < SCN^-$ 。
- 8.由不同矽膠材質製備的陰離子層析管柱:對陰離子的分離解析能力 DME-C (5 μ m, 0.063 mequiv./g), 優於 DME -A (10 μ m, 0.072 mequiv./g)

誌 謝

本研究承蒙國科會專案計畫補助,計畫編號: NSC 81-0208-N-003-20, 謹此致謝。

REFERENCES

- 1 J. S. Fritz, D. T. Gjerde and C. Pohlandt, *Ion Chromatography*, Huthig, New York, 1982.
- 2 F. C. Smith, Jr., and R. C. Chang, *The Practice of Ion Chromatography*, Wiley, New York, 1983.
- 3 P. R. Haddad and A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 357.
- 4 T. H. Jupille and D. T. Gjerde, *J. Chromatogr. Sci.*, 24 (1986) 427.
- 5 D.T.Gjerde, J.S.Fritz and G.Schmuckler, *J. Chromatogr.*, 186(1979) 509.
- 6 D. T. Gjerde, G. Schmuckler, and J. S. Fritz *J. Chromatogr.*, 187 (1980) 35.
- 7 J. S. Fritz, D. T. Gjerde and R.M.Becker, *Anal.Chem.*, 52 (1980) 1519.
- 8 D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 2324

- 9 R. E. Baron and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, 284 (1984) 13.
- 10 R. W. Siergiej and N. D. Danielson, *J. Chromatogr. Sci.*, 21 (1983) 362.
- 11 J. E. Girard and J. A. Glatz, *Am. Lab.*, 13 (1981) 26.
- 12 R. L. Stevenson and K. Harrison, *Am. Lab.*, 13 (1981) 76.
- 13 R. W. Stout, S. I. Sivakoff, R. D. Ricker, H. C. Palmer, M. A. Jackson and T. J. Odiorne, *J. Chromatogr.*, 352 (1986) 381.
- 14 P. E. Jackson and P. R. Haddad, *J. Chromatogr.*, 346 (1985) 125.
- 15 P. R. Haddad and A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, 252 (1982) 177.
- 16 T. Okada and T. Kuwamoto, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2073.
- 17 S. Matsushita, Y. Tada, N. Baba and K. Hossako, *J. Chromatogr.*, 259 (1983) 459.
- 18 C. E. Lin, Y. H. Yang and M. H. Yang, *J. Chromatogr.*, 515 (1990) 49.
- 19 J. A. Glatz and J. E. Girard, *J. Chromatogr. Sci.*, 20 (1982) 266.
- 20 G. Schmuckler, *J. Chromatogr.*, 313 (1984) 47.
- 21 P. R. Haddad and C. E. Cowie, *J. Chromatogr.*, 303 (1984) 321.
- 22 B. A. Bidlingmeyer, J. Korpl, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 442.
- 23 D. L. DuVal, J. S. Fritz and D. T. Gjerde, *Anal. Chem.*, (1982) 830.
- 24 J. S. Fritz, D. L. Duvall, and R. E. Barron, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1177.
- 25 R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2513.
- 26 P. R. HADDAD and A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, 346 (1985) 139.
- 27 D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, 176 (1979) 199.
- 28 K. M. Roberts, D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1691.
- 29 C. E. Lin, C. H. Chen, C. H. Lin, M. H. Yang and J. C. Jiang, *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (1989) 665.
- 30 M. H. Yang, C. E. Lin and J. K. Fan, *Silicon Material Research Program (Monograph Series, No. 1)* National Science Council, Taiwan, 1986, p. 75.

Dimethylethyl-s-triazinylammonium Chloride as an Anion Exchanger for Single Column Ion Chromatography

Yong-Hwa Yang 、 Fun-Zu Lin

Department of Chemistry,
National Taiwan Normal University

Abstract

Several silica-based anion exchangers for single-column ion chromatography (SCIC) were prepared by immobilizing quaternary ammonium salts of cyanuric chloride onto the surface of silane-modified silica-gel. Some stationary phases of low capacities (0.06-0.16 mequiv./g) were obtained and effective separation of monovalent anions was achieved with a series of homologous dicarboxylic acids as eluents on short columns using a conductometric detector.

Factors that can affect the retention behavior, such as eluent species, eluent concentration and eluent pH, capacity of anion exchanger were examined. The results demonstrate that the retention of anions is governed by ion-exchange, adsorption and hydrophobic interactions.