

大孔树脂

孔树脂(macroporous resin) 又称全多孔树脂，聚合物吸附剂，它是一类以吸附为特点，对有机物具有浓缩、分离作用的[高分子聚合物](#)。1964年，Rohm&Haas公司开发了对硼进行选择性络合吸附的吸附树脂 Amberlite XE-243，这可看作是最早开发的吸附树脂。60年代末，日本三菱化成公司也开发生产了 Diaion HP 系列的大孔吸附树脂。[中国](#)吸附树脂的研究工作开展于1974年，现已有 H 系列、CHA 系列、NKA 系列等多个系列产品。

目录

[简介](#)

[原理](#)

[吸附条件和解吸附条件](#)

[组成](#)

[理化性质](#)

[分离原理](#)

[分类](#)

[树脂型号](#)

- [预处理及再生](#)
- [影响吸附率因素](#)

简介

大孔树脂(macroporous resin)又称全多孔树脂，大孔树脂是由聚合单体和交联剂、



大孔树脂

致孔剂、分散剂等添加剂经聚合反应制备而成。聚合物形成后，致孔剂被除去，在树脂中留下了大大小小、形状各异、互相贯通的孔穴。因此大孔

树脂在干燥状态下其内部具有较高的孔隙率，且孔径较大，在 100~1000nm 之间，故称为[大孔吸附树脂](#)。

原理

大孔吸附树脂是以苯乙烯和丙烯酸酯为单体，加入乙烯苯为交联剂，甲苯、二甲苯为致孔剂，它们相互交联聚合形成了多孔骨架结构。树脂一般为白色的球状颗粒，粒度为 20~60 目，是一类含离子交换基团的交联聚合物，它的理化性质稳定，不溶于酸、碱及有机溶剂，不受无机盐类及强离子[低分子化合物](#)的影响。树脂吸附作用是依靠它和被吸附的分子(吸附质)之间的[范德华](#)引力，通过它巨大的比表面进行物理吸附而工作，使有机化合物根据有吸附力及其分子量大小可以经一定溶剂洗脱分开而达到分离、纯化、除杂、浓缩等不同目的。

吸附条件和解吸附条件

吸附条件和解吸附条件的选择直接影响着大孔吸附树脂吸附工艺的好坏，因而在整个工艺过程中应综合考虑各种因素，确定最佳吸附解吸条件。影响树脂吸附的因素很多，主要有被分离成分性质(极性和分子大小等)、上样溶剂的性质(溶剂对成分的溶解性、盐浓度和 PH 值)、上样液浓度及吸附水流速等。常，极性较大分子适用中极性树脂上分离，极性小的分子适用非极性树脂上分离；体积较大化合物选择较大孔径树脂；上样液中加入适量无机盐可以增大树脂吸附量；酸性化合物在酸性液中易于吸附，碱性化合物在碱性液中易于吸附，中性化合物在中性液中吸附；一般上样液浓度越低越利于吸附；对于滴速的选择，则应保证树脂可以与上样液充分接触吸附为佳。影响解吸条件的因素有洗脱剂的种类、浓度、pH 值、流速等。洗脱剂可用甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯等，应根据不同物制裁在树脂上吸附力的强弱，选择不同的洗脱剂和不同的洗脱剂浓度进行洗脱；通过改变洗脱剂的 pH 值可使吸附物改变分子形态，易于洗脱下来；洗脱流速一般控制在 0.5 ~5mL/ min。

组成

大孔吸附树脂主要以[苯乙烯](#)、[二乙烯苯](#)等为原料，在 0.5%的[明胶](#)溶液中，加入一定比例的致孔剂聚合而成。其中，苯乙烯为聚合单体，二乙烯苯为交联剂，甲苯、二甲苯等作为致孔剂，它们互相交联聚合形成了大孔吸附树脂的多孔骨架结构。树脂一般为白色的球状颗粒，粒度为 20~60 目，是一类含离子交换基团的交联聚合物。

理化性质

大孔吸附树脂是通过物理吸附从溶液中有选择地吸附有机物质，从而达到分离提纯的目的。其理化性质稳定，不溶于酸、碱及有机溶剂，对有机物选择性好，不受无机盐类及强离子、低分子化合物存在的影响，在水和有机溶剂中可吸附溶剂而膨胀。

分离原理

大孔吸附树脂为吸附性和筛选性原理相结合的分选材料。

大孔吸附树脂的吸附实质为一种物体高度分散或表面分子受作用力不均等而产生的表面吸附现象，



大孔树脂

这种吸附性能是由于范德华引力或生成氢键的结果。同时由于大孔吸附树脂的多孔结构使其对分子大小不同的物质具有筛选作用。通过上述这种吸附和筛选原理，有机化合物根据吸附力的不同及分子量的大小，在大孔吸附树脂上经一定溶剂洗脱而达到分离、纯化、除杂、浓缩等不同目的。

吸附树脂的表面发生吸附作用后，会使树脂表面上溶质的浓度高于溶剂内溶质的浓度，其结果引起体系内放热和自由能的下降。一般说来，吸附分为物理吸附和化学吸附两大类。

分类

大孔吸附树脂按其极性大小和所选用的单体分子结构不同，可分为非极性、中极性和极性三类。

(1) 非极性大孔吸附树脂

非极性大孔吸附树脂是由偶极矩很小的单体聚合制得的不带任何功能基，孔表的疏水性较强，可通过与小分子内的疏水部分的作用吸附溶液中的有机物，最适于极性溶剂中吸附非极性物质，也称为芳香族吸附剂，例如苯乙烯、二乙烯苯聚合物。

(2) 中等极性大孔吸附树脂

中等极性大孔吸附树脂是含酯基的吸附树脂，且多功能团的甲基丙烯酸酯作为交联剂。其表面兼有疏水和亲水两部分。既可极性溶剂中吸附非

极性物质，又可由非极性溶剂中吸附极性物质，也称为脂肪族吸附剂，例如聚丙烯酸酯型聚合物。

(3) 极性大孔吸附树脂

极性大孔吸附树脂是指含酰胺基、[氰基](#)、酚羟基等含[氮](#)、[氧](#)、[硫](#)极性功能基的吸附树脂，它们通过[静电](#)相互作用吸附极性物质，如丙烯酰胺。

树脂型号

树脂种类众多，型号各异，性能差异大。树脂型号主要有：[美国](#) Rohn & hass 公司生产的 Amberlite XAD 系列与日本三菱合成工业公司生产的 Diaion HP - 10、- 20、- 30、- 40、- 50(非极性) ，



AB-8 树脂

其它牌号吸附树脂还有：Parapet P - S、Parapet Q、Parapet R、Parapet S、Parapet N、Chromo sorb 系列等；[中国](#)主要的树脂有[天津](#)农药股份有限公司的 D 系列，[上海](#)试剂厂 101、102、402 等，[南开大学化工厂](#)产品 D 系列、H 系列、AB - 8 (弱极性) 和上海医药工业研究院 SIP 系列等。大孔吸附树脂是一类新型的非离子型高分子吸附剂，树脂通常依其极性分为非极性、弱极性、极性 3 类，树脂的结构一般为苯乙烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸或氧化氮类。树脂吸附性能的优劣是由其化学和物理结构决定的，同一型号大孔吸附树脂对有效部位吸附能力强弱的规律为：以药材计，[生物碱](#)> [黄酮](#)> 酚性成分> 无机物，不同树脂结构对不同物质吸附效果不同，通过研究 DM- 130、LSA - 10、LSA - 20 型吸附树脂对[黄酮类化合物](#)的吸附分离研究，发现 DM - 130 吸附树脂是一种对黄酮类化合物具有优良吸附性能的吸附剂。研究人员比较了 10 种大孔吸附树脂对[银杏叶黄酮](#)的吸附性能及吸附动力学过程。筛选实验表明，D - 及 DA - 型树脂对[多糖](#)的吸附作用较[单糖](#)和[双糖](#)大。AB - 8 树脂对[皂苷](#)的吸附容量较[蛋白质](#)、[糖](#)大。一般大孔吸附树脂吸附符合以下规律：非极性物质在极性介质 (水) 内被非极性吸附剂吸附，极性物质在非极性介质中被极性吸附剂吸附，带

强极性基团的吸附剂在非极性溶剂里能很好的吸附极性化合物。[聚苯乙烯树脂](#)一般适用于非极性和弱极性物质的化合物，如皂苷类和黄酮类；[聚丙烯酸](#)类树脂，一般带有酯基或酰氨基，对中极性和极性化合物如黄酮醇和酚类的吸附较好。

预处理及再生

大孔吸附树脂是一类有机单体加交联剂、致孔剂、分散剂等添加剂聚合而成，



D201 树脂

因而购来的树脂要除去可能存在的毒性有机残留物。具体方法为，首先使用饱和食盐水（工业用），用量约等于被处理树脂的 2 倍，将树脂置于食盐中浸泡 18~20 h，然后放尽食盐水，用清水漂洗净，使排出的水不显黄色，再用 2%~4% 氢氧化钠（或 5% 盐酸）溶液（其量与上同）浸泡 2~4h（或小流量清洗），放尽碱或酸液后冲洗树脂直至水接近中性待用。实验室用常用 >95% 的乙醇。

1. 预处理

取市售大孔吸附树脂，用[乙醇](#)加热回流洗脱（或用改良[索氏提取器](#)加热洗脱），洗至洗脱液蒸干后无残留物。经乙醇洗净的树脂挥去溶剂后保存备用。

2. 装柱

以乙醇湿法装柱，继续用乙醇在柱上流动清洗，不时检查流出的乙醇，至与水混合不呈白色混浊为止（取 1 mL 乙醇液加 5 mL 水）。然后以大量的[蒸馏水](#)洗去乙醇，备用。少量乙醇存在将会大大降低树脂的吸附力。

3. 再生

树脂柱经反复使用后,树脂表面及内部残留许多非吸附性成分或杂质使柱颜色变深,柱效降低,因而需要再生,一般用95%乙醇洗至无色后用大量水洗去醇化即可。如树脂颜色变深可用稀酸或稀碱洗脱后水洗。如柱上方有悬浮物可用水、醇从柱下进行反洗可将悬浮物洗出,经多次使用有时柱床挤压过紧或树脂颗粒破碎影响流速,可从柱中取出树脂,盛于一较大容器中用水漂洗除去小颗粒或悬浮物再重新装柱使用。

将样品溶于少量水中加至柱的上端,也可以将样品先溶于少量乙醇中,拌入适量树脂,挥去乙醇后,再将拌有样品的树脂加到柱上。先用水,继而以乙醇-水洗脱,逐步加大醇的浓度,同时配合[高效液相色谱法](#)作指导。一般用95%的乙醇洗脱至无色时,树脂柱即已再生,然后以大量水洗去醇,即可进行下一次的提取分离。经反复使用后,吸附树脂颜色变深,吸附效果下降时,可用0.01%~1 mol/L NaOH(或HCl)洗涤或浸泡适当时间,至树脂接近原颜色为宜,继用蒸馏水洗至中性即可再用。如果柱上方沉积有悬浮物,影响流速,可用水从柱上进行反洗,以便把悬浮物顶出。经多次使用后,有时柱床挤压过紧,或树脂颗粒部分破碎而影响流速,可从柱中取出树脂,盛于一个较大容器中用水漂洗除去小颗粒和悬浮杂质,再重新装柱。大孔吸附树脂应湿态保存,若部分颗粒暴露在空气中失水,在进行水溶性杂质分离时,失水后被空气填充的颗粒会浮于水面,此时将上浮树脂用乙醇处理,将树脂内部的空气排出后使用。

影响吸附率因素

吸附树脂对有机物的去除效果与树脂本身的结构性质、吸附质的结构以及吸附处理过程中的操作条件有着密切的关系。

1. 大孔吸附树脂极性的影响

遵从类似物吸附类似物的原则,根据吸附物质的极性大小选择不同类型的大孔吸附树脂。极性较大的化合物一般适用于在中极性的树脂上分离;极性小的化合物适用于在非极性的树脂上分离。极性大小是一个相对概念,要根据分子中基团(如[羟基](#))与非极性基团(如[烷基](#)、[苯环](#)、环烷母核等)的数量与大小来确定;对于未知化合物,可通过一定的预试验及[TLC](#)而大致确定。

2. 大孔吸附树脂孔径的影响

大孔吸附树脂是多孔性物质,其孔径特性可用[比表面积](#) (S)、孔体积



X-5 大孔树脂

(V) 和计算所得的平均半径 (r) 来表征。假定孔道为圆柱形, 则三者关系 $r=2V/S$, V 可由压汞仪测得, S 可由比表面积测定仪测得。被分离成分通过树脂的孔道而扩散到树脂的内表面而被吸附。大孔吸附树脂孔径的大小, 直接影响不同大小的分子自由进入, 从而使树脂具有选择性。因此, 只有当孔径对于被分离成分足够大时, 比表面积才能充分发挥作用, 即大孔吸附树脂比表面积越高, 而平均孔径小。其吸附速度越慢, 解吸越不够集中, 杂质的分离效果也就越差。

3. 大孔吸附树脂强度的影响

大孔吸附树脂强度与孔隙率有直接关系, 也和制备工艺有关。这类树脂在酸碱中体积变化不大, 在溶媒中则有一定程度的溶胀。一般大孔吸附树脂孔隙率越高, 孔体积越大, 则强度越差。大孔吸附树脂的强度直接影响树脂的使用寿命, 从而影响着大孔吸附树脂法工艺的成本。

4. 吸附流速的影响

对于同一浓度的上样溶液, 吸附流速过大, 树脂的吸附量就会降低。但吸附流速过小, 吸附时间就会增加, 在实际应用中, 应综合考虑来确定最佳吸附流速, 既要使大孔吸附树脂的吸附效果好, 又要保证较高的工作效率。

5. 温度的影响

物理吸附和化学吸附都是放热过程, 所以只要吸附已经达到平衡, 增加温度无论是物理吸附量还是化学吸附量都会降低。但是由于化学吸附在低温时往往未达到平衡, 而升高温度会使吸附速度增快, 所以对于化学吸附来说, 在低温时常会出现吸附量随温度升高而增加的情况, 直到真正达到平衡以后, 吸附量才又随温度升高而下降。

6. 其它组分存在时的影响

当溶液中存在二种以上溶质时，往往会引起一种溶质易吸附而使另一种溶质的吸附量降低，一般来讲，对混合溶质的吸附较纯溶质的吸附效果差。

应用领域

由于大孔树脂其本身组成与结构特点，具有吸附性和筛选性相结合的分选，纯化多种功能，已广泛应用于[环境保护](#)、[冶金](#)工业、[化学](#)工业、制药和医学卫生部门，特别适用于[生物化学](#)制品、



大孔树脂

[天然产物](#)的分离纯化、药物制备、有机化合物分离、化学反应[催化剂](#)、[载体](#)等各个领域。大孔吸附树脂对工业废水，废液的处理有着广泛的应用。如废水中含[苯](#)、[硝基苯](#)、[氯苯](#)、[氟苯](#)、[苯酚](#)、硝基酚、氨基苯酚、[双酚 A](#)、[对甲酚](#)、[萘酚](#)、[苯胺](#)、[邻苯二胺](#)、[对苯二胺](#)、[水杨酸](#)、奈磺酸等有机物均具有很好的吸附、回收净化作用。且对废液中有害物质的浓度含量适应性强，并可作到一次性达标。可实现工业生产中有毒物质回收再用、化害为利、变废为宝的目的。

近年来，大孔吸附树脂在[微生物](#)制药分离纯化上的应用也越来越多，某些属于弱[电解质](#)或非离子型的化合物，过去不能用[离子交换法](#)提取，现在可试用大孔吸附树脂，这为化合物分离纯化提供了新的途径。

大孔树脂仍是当前[反应性高分子](#)技术领域发展最活跃的一个分支。实践应用表明，它比其它天然吸附剂（或凝胶型树脂）具有较大的吸附能力，洗脱容易、机械强度高，抗污染能力强等优点。特别是其孔径和孔度大小、比表面积、极性等功能都可以人为控制调节，供任意选择，因此逐渐取代了[活性炭](#)和 AL₂O₃ 等经典吸附剂，又补充了[离子交换树脂](#)的不足，为微生物制药分离、提出、浓缩、纯化等方面提供了极重要手段。

新技术

近几年来，由于大孔吸附树脂新技术的引进，使[中草药](#)有效[单体](#)成分或[复方](#)中某一单体成分的指标得到提高。它具有快速、高效、方便、灵敏、选择性好等优点，因而发展速度很快，应用面很广。

1 大孔吸附树脂在[中药](#)有效成分纯化中的应用

大孔吸附树脂用于[白芍](#)总苷、[甜叶菊](#)苷、[刺玫果](#)苷、[三七](#)总苷、[西洋参](#)总皂苷、[绞股蓝](#)总皂苷



1300 大孔树脂

[甘草酸](#)、[三棵针](#)生物碱、[丹皮酚](#)、银杏叶黄酮、[制川乌](#)和[制草乌](#)中总生物碱、薄盖[灵芝](#)中[尿嘧啶](#)和尿嘧啶核苷、[川芎嗪](#)和[阿魏酸](#)的分离。2 大孔吸附树脂在[中药](#)复方制剂中的应用

章氏采用 D 型大孔吸附树脂法测定了三七及其制剂冠心宁总皂苷。也有人将三七[蜂王浆](#)用 D201 柱处理，测定三七皂苷的含量，回收率为 104.4%。刘氏等在对复肢胶囊(含有三七等 25 味中药)的复方制剂进行内控试验中，采用大孔吸附树脂吸附法有效地分离三七皂苷，并进行了 TLC 定性鉴别，结果斑点分离度好，具有较好的重现性。任氏等采用大孔吸附树脂 D 型(天津骨胶厂)纯化气血注射液、生脉注射液中的人参总皂苷。胡氏等采用大孔吸附树脂分离——[比色法](#)，测定生脉注射液中的人参总皂苷，结果提高了分离效果。减少了影响因素，使样品含量重现性好，平均回收率达 100.1% 以上。苯乙烯苷类是[肉苁蓉](#)的有效成分，大孔吸附树脂(AB/B 型)对苯乙醇苷类成分有较好的分离性能。采用 D101 型大孔吸附树脂能纯化[黄芪](#)中的黄芪甲苷。寿氏用低极性的 GDX104 大孔吸附树脂，分离纯化疏肝止痛片中[芍药苷](#)成分。钟氏以[壳聚糖](#)为[絮凝剂](#)，采用树脂 M 为吸附剂，对龟鹿补肾液的生产工艺进行了改进。结果新工艺比原工艺减少了一步浓缩，而且壳聚糖、树脂 M 的成本比[酒精](#)低，可缩短生产周期，减少能耗，降低生产成本，提高生产效率。王氏等采用南开大学生产的 X5 大孔吸附树脂分离纯化龟鹿补肾液中的[淫羊藿](#)苷成分。经 X5 吸附树脂处理后的样品，可有效地除去部分杂质，使其在高效夜相色铺中达到理想的分离效果。

鉴于大孔吸附树脂一般是以聚苯乙烯为骨架，合成时使用了小分子的致孔剂、交联剂等，用前需要处理，并在提取物和制剂中检测其残留量。应符合要求。另外，由于大孔吸附树脂属于极性吸附，一种树脂只能对某

一极性段的成分具有良好的吸附，故一般适宜于单味药中某类成分的定向提取。中药复方成分非常复杂，仅用某种树脂很难兼顾到所有成分，国家不鼓励中药复方使用大孔吸附树脂精制，使用时应该非常慎重。

扩展阅读：
