

稠环芳烃在烷基膦酸改性锆镁复合氧化物 固定相上的反相液相色谱保留行为

付红靖¹, 冯钰琦¹, 张庆合¹, 达世禄¹, 张友杰²

(1. 武汉大学化学与环境科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 华中师范大学分析测试中心, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以稠环芳烃为探针, 考察了烷基膦酸改性锆镁复合氧化物材料的反相色谱性能。研究了稠环芳烃类化合物的结构与其保留值的关系, 比较了烷基膦酸改性锆镁复合氧化物固定相和十八烷基键合硅胶 Zorbax ODS 对稠环芳烃异构体的选择性, 并对可能的保留机理进行了讨论。以甲醇-水(体积比为 75:25)为流动相, 在烷基膦酸改性锆镁复合氧化物固定相上分离了 8 种稠环芳烃类化合物。

关键词: 液相色谱法; 烷基膦酸改性; 锆镁复合氧化物; 稠环芳烃

中图分类号: O657.7; O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2000)03-0194-04

1 前言

氧化锆是一种新型高效液相色谱填料, 具有机械强度高、耐高温、化学稳定性好及 pH 使用范围广(pH 值为 0~14; 硅胶基质填料的 pH 值为 2~8)等特点。但氧化锆表面结构复杂, 分布有 Brönsted 酸、Brönsted 碱和强的 Lewis 酸^[1], 其中 Lewis 酸点极易与一些化合物作用, 使得色谱峰增宽、拖尾, 甚至产生不可逆吸附^[2,3]。我们用溶胶-凝胶法制备了锆镁复合氧化物材料。该填料降低了氧化锆表面的酸性, 其孔径分布范围比氧化锆填料窄。正相色谱研究表明该锆镁复合氧化物微粒与氧化锆相比有较高的柱效^[4~6]。

已有研究表明, 磷酸或膦酸与氧化锆有很强的络合作用, 可形成稳定的络合物, 因此可以利用含磷酸配基的化合物对氧化锆进行改性, 从而改变它的色谱性能^[2,7]。我们用自己合成的烷基膦酸盐对锆镁复合氧化物微粒进行改性, 得到了疏水性较强的固定相。研究表明, 该固定相表现出较高的 pH 稳定性(pH 2~11)^[8,9], 用于碱性化合物的分离可得到对称的色谱峰^[10]。本文报道稠环芳烃(PAHs)在烷基膦酸改性锆镁复合氧化物微粒固定相(PZMS)上的反相色谱保留行为, 并对保留机理进行了讨论。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

液相色谱仪由岛津 LC-6A 泵、岛津 SPD-10A 紫外-可见分光检测器、Rheodyne 7125 进样阀和四川仪表厂 Type 3066 记录仪组成。锆镁复合氧化物微粒(5~7 μm)按文献^[6,7]合成。磷霉素由东北制药厂(沈阳)提供, 分析纯正十二醇(BDH, 英国), 氢氧化钠(纯度为 80%, 美国纽约 Serva 公司), 十八烷基键合硅胶 Zorbax ODS(5 μm, Du Pont)匀浆后用 LC-6A 泵装入 15 cm×4.6 mm i. d. 的不锈钢柱中。苯、甲苯、萘、联苯、α-甲基萘、苈、菲、蒽、邻三联苯、间三联苯和对三联苯均为分析纯试剂。二次蒸馏水, 使用前煮沸 15 min 以除去二氧化碳。

2.2 PZMS 的制备^[8,9]

将 2.0 g NaH 和 100 mL 正十二醇在室温及氮气保护下搅拌 30 min 后, 加入 2.0 g 磷霉素, 于 120 °C 下搅拌反应 48 h。冷却, 加入适量盐酸调反应液至中性, 用水洗涤有机相 5 次, 得到含烷基膦酸的正十二醇溶液。锆镁复合氧化物微粒匀浆后用 LC-6A 泵装入 15 cm×4.6 mm i. d. 的不锈钢柱中, 用高压泵使含烷基膦酸的甲醇溶液通过该色谱柱 4 h, 然后再用甲醇和水依次清洗色谱柱。元素分析结果表明每克固定相中含有 6.1 μmol 烷基膦酸。

2.3 色谱条件

以甲醇-水为流动相, 使用前用 G-4 砂芯漏斗过滤, 超声脱气 5 min, 流速为 1.0 mL·min⁻¹。改性固定相的稳定性考察分别采用甲醇-盐酸溶液(pH 2)

收稿日期: 1999-07-06; 修回日期: 1999-09-02

基金项目: 湖北省自然科学基金(97J024)和留学回国人员资助费资助项目

作者简介: 付红靖(1975-), 女, 硕士研究生; 冯钰琦(1962-), 男, 博士, 副教授。

通讯联系人: 冯钰琦, 电话: (027)87880776, 传真: (027)87647617, E-mail: yqfeng@public.wh.hb.cn。

(体积比为 50 : 50)和甲醇-氢氧化钠溶液(pH 11)(体积比为 50 : 50)作为流动相。试样用甲醇溶解,浓度约为 $0.5 \sim 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。检测波长为 254 nm。用恒温水浴将柱温控制在 $(28 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

用固体核磁共振波谱、傅立叶变换红外光谱、元素分析等方法分析 PZMS,结果表明 PZMS 的结构

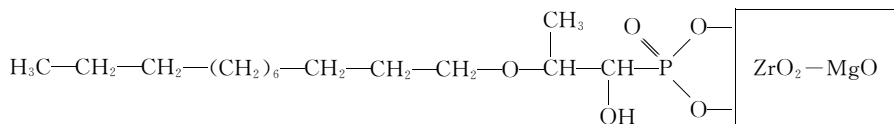


图 1 PZMS 的结构

Fig. 1 Structure of the alkylphosphonate-modified magnesia-zirconia composite stationary phase (PZMS)

3.1 流动相中甲醇体积分数的影响

以甲醇-水作为流动相,考察了稠环芳烃在 PZMS 上的保留行为,结果如图 2 所示。随着流动相中甲醇体积分数的降低,稠环芳烃的保留值增大,并且流动相中的甲醇体积分数与样品的 $\ln k'$ 具有较好的线性关系,该结果类似于 ODS 固定相的结果,说明 PZMS 固定相具有典型的反相色谱特征。

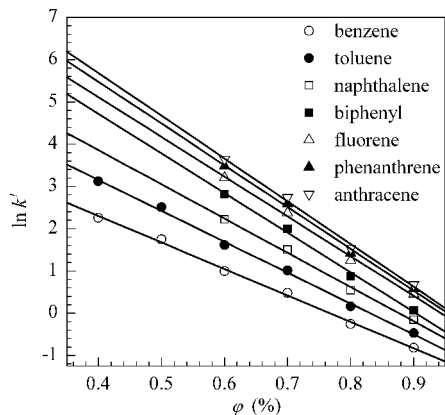


图 2 甲醇的体积分数对稠环芳烃保留值的影响

Fig. 2 Effect of methanol volume fraction in mobile phase on the retention of PAHs on PZMS

3.2 保留值与疏水性参数的关系

为了进一步考察 PZMS 固定相的色谱性能,我们分别研究了稠环芳烃在该固定相和 ODS 固定相上的保留规律。在以甲醇-水(体积比为 80 : 20)为流动相的条件下,所考察的稠环芳烃化合物在两种固定相上的洗脱顺序相同,保留值均随分子体积的增

如图 1 所示^[9]。我们分别用“2.3”项中 pH 2 和 pH 11 的流动相考察了 PZMS 的稳定性,结果发现 PZMS 柱经 20 000 倍柱体积的上述溶液淋洗后,联苯和 *N,N*-二甲基苯胺的保留值几乎不变,说明 PZMS 有较好的 pH 稳定性^[9]。因此,可以推测烷基膦酸是通过与钙镁复合氧化物表面的 Lewis 酸中心形成稳定的络合物而结合到钙镁复合氧化物表面的,并非物理吸附。

大而增大,但在 ODS 固定相上的保留值大于在 PZMS 固定相上的保留值,这是由于 ODS 固定相的疏水性较大的缘故。图 3 给出了 7 种芳香族化合物在 PZMS 固定相上的保留值与疏水性参数 ($\log P$)^[11] 的关系。由图 3 可知 $\log P$ 与 $\log k'$ 呈较好的线性关系,与在 ODS 固定相上所得结果相似,表明稠环芳烃类化合物与 PZMS 固定相的主要作用为疏水作用,从而进一步说明了该固定相的反相色谱的特征。

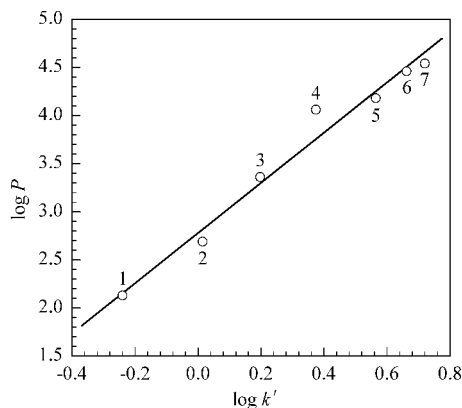


图 3 稠环芳烃 $\log P$ 与 $\log k'$ 的关系

Fig. 3 Plot of $\log P$ against $\log k'$ for some PAHs on PZMS

流动相:甲醇-水(体积比为 80 : 20)。

Mobile phase: methanol-water(80 : 20, V/V)。

1. 苯 (benzene), 2. 甲苯 (toluene), 3. 萘 (naphthalene), 4. 联苯 (biphenyl), 5. 芴 (fluorene), 6. 菲 (phenanthrene), 7. 蒽 (anthracene)。

3.3 分离选择性

分别在 PZMS 和 ODS 固定相上对两组稠环芳烃的异构体进行分离。三联苯异构体的分离结果如图 4 所示。由图 4 可见,在以甲醇-水(体积比为 80 : 20)为流动相的条件下,三联苯的 3 种异构体都能得到基线分离,但在 PZMS 固定相上的分离时间远远小于 ODS 固定相,这主要是因为 ODS 比 PZMS 有更长的疏水性烷基链,使试样与固定相的作用更强的缘故。表 1 分别给出了菲、蒽及三联苯异构体的容量因子和相对保留值。在相同的流动相条件下,异构体在两种固定相上的洗脱顺序是一致的,即菲 < 蒽; 邻三联苯 < 间三联苯 < 对三联苯,但 PZMS 固定相对异构体的分离选择性要优于 ODS 固定相,这可能是 PZMS 固定相中残留的 Lewis 酸中心与稠环芳烃 π 电子之间相互作用的结果。

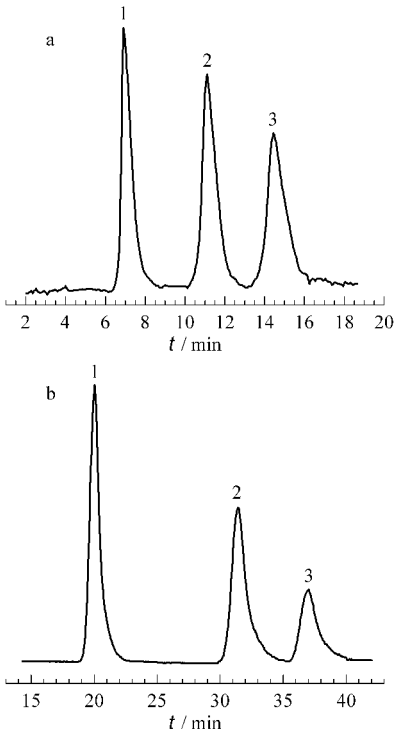


图 4 三联苯位置异构体在 PZMS 固定相(a)和 ODS 固定相(b)上的色谱图

Fig. 4 Typical chromatograms of separation of terphenyl isomers on PZMS(a) and ODS(b)

流动相:同图 1。

Mobile phase is same as in Fig. 1.

1. 邻三联苯 (*o*-terphenyl), 2. 间三联苯 (*m*-terphenyl), 3. 对三联苯 (*p*-terphenyl)。

表 1 稠环芳烃异构体的容量因子和相对保留值

Table 1 Capacity factor and relative retention of PAHs

化合物 Compound	PZMS		Zorbax ODS	
	k'	α	k'	α
菲 Phenanthrene	5.18	1.00	8.19	1.00
蒽 Anthracene	6.04	1.17	9.45	1.15
邻三联苯 <i>o</i> -Terphenyl	5.68	1.00	13.0	1.00
间三联苯 <i>m</i> -Terphenyl	8.71	1.71	19.73	1.52
对三联苯 <i>p</i> -Terphenyl	12.60	2.54	23.50	1.81

流动相:同图 1。

Mobile phase is same as in Fig. 1.

3.4 稠环芳烃类化合物的分离

以甲醇-水(体积比为 75 : 25)为流动相,在 PZMS 固定相上分离了 8 种稠环芳烃类化合物,结果如图 5 所示。由图 5 可见,8 种稠环芳烃类化合物在 25 min 内得到了较好的分离。

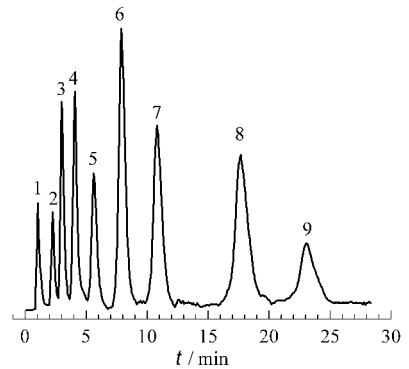


图 5 稠环芳烃在 PZMS 固定相的分离图

Fig. 5 Chromatogram of separation of PAHs on PZMS

流动相:甲醇-水(体积比为 75 : 25)。

Mobile phase: methanol-water (75 : 25, V/V) .

1. 溶剂(solvent), 2. 苯(benzene), 3. 甲苯(toluene), 4. 萘(naphthalene), 5. 联苯(biphenyl), 6. 芴(fluorene), 7. 邻三联苯(*o*-terphenyl), 8. 间三联苯(*m*-terphenyl), 9. 对三联苯(*p*-terphenyl)。

4 结论

对稠环芳烃类化合物在 PZMS 固定相上的保留行为的研究表明,该固定相具有典型的反相液相色谱的特征,但是其疏水性小于 ODS 固定相。疏水

作用为稠环芳烃类化合物与该固定相间的主要作用;同时,Lewis 酸碱作用也对化合物的保留有影响,因此,PZMS 固定相对稠环芳烃类异构体分离选择性优于 ODS 固定相。

参 考 文 献

- 1 Nawrocki J, Rigney M R, McCormich A et al. J Chromatogr, 1993, 657:229-282
- 2 Rigney M R, Weber J P, Carr P W. J Chromatogr, 1989, 484:273-293
- 3 Zhang Qing-he, Feng Yu-qi, Da Shi-lu(张庆合, 冯钰琦, 达世禄). Chin J Chromatogr(色谱), 1999, 17(3): 284-286
- 4 Feng Yu-qi, Zhang Qing-he, Da shi-lu(冯钰琦, 张庆合, 达世禄). CN98121696. X
- 5 Zhang Q H, Feng Y Q, Da S L. Anal Sci, 1999, 15(8):767-772
- 6 Zhang Q H, Feng Y Q, Da S L. Chromatographia, 1999, 50(11/12):654-660
- 7 Clausen A M, Carr P W. Anal Chem, 1998, 70:378-385
- 8 Feng Yu-qi, Zhang Qing-he, Da Shi-lu et al(冯钰琦, 张庆合, 达世禄等). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1999, 20(suppl):253
- 9 Feng Y Q, Zhang Q H, Da S L et al. Anal Sci, 2000, 16(6):in press
- 10 Fu H J, Feng Y Q, Zhang Q H et al. J Anal Lett, 1999, 32(14): 2761-2774
- 11 Hafkensheid T L. J Chromatogr Sci, 1986, 24:307-316

Retention Behavior of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Alkylphosphonate-Modified Magnesia-Zirconia Composite Stationary Phase for Reversed-Phase Liquid Chromatography

FU Hong-jing¹, FENG Yu-qi¹, ZHANG Qing-he¹, DA Shi-lu¹, ZHANG You-jie²

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Center for Analysis and Testing, Central China Normal University, Wuhan 430070, China)

Abstract: An alkylphosphonate-modified magnesia-zirconia composite stationary phase (PZMS) for reversed-phase liquid chromatography was prepared. The reversed-phase chromatographic performance of the new packing material was investigated with some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as solutes. The effect of the methanol content in the mobile phase on the retention of PAHs was examined. The logarithmic capacity factor of PAHs was decreased linearly with increasing volume percent of the methanol in the mobile phase, which is similar to that observed on Zorbax ODS. The capacity factor of PAHs on the new stationary phase was also correlated to their partition coefficient between *n*-octanol and water ($\log P$). A good linear relationship between them was obtained. These results show that the new material can behave as a reversed-phase packing. The separations of phenanthrene and anthracene, and terphenyl isomers were investigated on the new stationary phase and the Zorbax ODS, respectively. The retention of the solutes on the Zorbax ODS is greater than that on the new stationary phase, but the separation selectivity of the solutes on the new stationary phase is better than that on the Zorbax ODS. The better separation selectivity on the new stationary phase may be contributed from the Lewis acid-base interaction between the solutes and the residual Lewis acid sites on the stationary phase.

Key words: liquid chromatography; alkylphosphonate-modification; magnesia-zirconia composite; polycyclic aromatic hydrocarbon