

溶胶-凝胶法制备四种环糊精衍生物毛细管气相色谱柱

葛晓霞^{1,2}, 齐美玲², 李良², 华菲¹, 邵青龙², 傅若农²

(1. 中国人民武装警察部队学院, 河北廊坊 065000; 2. 北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

摘要 :采用溶胶-凝胶法制备了七(2,3,6-三-O-乙基)- β -环糊精(全乙基- β -CD)、七(2,3,6-三-O-丙基)- β -环糊精(全丙基- β -CD)、七(2,3,6-三-O-辛基)- β -环糊精(全辛基- β -CD)和2,6-二-O-苄基- β -CD 4种环糊精衍生物毛细管气相色谱柱。在制备方法上,仿照一般动态法,大大简化了制备过程,缩短了制备时间。所得色谱柱的理论塔板数在3000/m左右,能够很好地分离苯衍生物的位置异构体,尤其对难分离的二甲苯、甲酚等取得了理想效果($\alpha > 1$),其中溶胶-凝胶法制备的全烷基(乙基、丙基、辛基)化环糊精衍生物柱的分离能力优于2,6-二-O-苄基衍生化的环糊精柱。同一根柱不同次进样和不同柱之间表现出良好的重复性,保留时间的相对标准偏差小于8.5%,对使用大约40次后的溶胶-凝胶柱重新进行测试,柱效下降不明显,说明该类色谱柱的稳定性良好。

关键词 :溶胶-凝胶技术;全烷基- β -环糊精;2,6-二-O-苄基- β -环糊精;毛细管气相色谱柱

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2005)03-0305-03

Preparation of Stationary Phases of Four β -Cyclodextrin Derivatives for Gas Chromatography by Sol-Gel Technique

GE Xiaoxia^{1,2}, QI Meiling², LI Liang², HUA Fei¹, SHAO Qinglong², FU Ruonong²

(1. The Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;

2. Department of Chemistry, School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract : Heptakis(2,3,6-tri-O-ethyl)- β -cyclodextrin (CD) (perethylated- β -CD), heptakis(2,3,6-tri-O-propyl)- β -CD (perpropylated- β -CD), heptakis(2,3,6-tri-O-octyl)- β -CD (peroctylated- β -CD), and (2,6-di-O-benzyl)- β -CD were used as stationary phases to prepare columns for gas chromatography by sol-gel technique. The method of coating the columns is similar to the dynamic method and the time required was shortened. Chromatographic characteristics such as column efficiency (around 3000 plates/m), column stability and reproducibility (relative standard deviation below 8.5%) were studied. The columns exhibited good separation ability for disubstituted benzene isomers, especially for xylenes and cresols. In addition, the three peralkylated- β -CD columns offer better selectivity than the (2,6-di-O-benzyl)- β -CD column.

Key words : sol-gel technique; peralkylated- β -cyclodextrin; (2,6-di-O-benzyl)- β -cyclodextrin; capillary gas chromatographic column

溶胶-凝胶技术是一种新的毛细管气相色谱柱技术,它能有效地将表面处理、去活、涂渍和固定相的固定化一步完成,在常温下将有机组分镶嵌到无机聚合体中,避免了传统的多步制备过程,获得了比较高的柱效和稳定性。此技术在分析化学领域的应用越来越广泛,尤其是近几年在高效液相色谱、毛细管电泳和气相色谱中的应用逐渐增加。

溶胶-凝胶技术制备毛细管气相色谱柱已经被广泛研究,已经应用的固定相有聚二甲基硅氧烷^[1-4]、Ucon 75-H-90000^[1]、开链冠醚^[5]、端羟基苯并冠醚^[6]和聚乙二醇^[7]等,利用这些固定相制备的

毛细管气相色谱柱对于游离的脂肪酸、胺类化合物和芳香族位置异构体具有很好的分离效果。环糊精(CD)衍生物固定相是一种常用的气相色谱固定相,具有很强的分离能力。我们利用溶胶-凝胶技术制备的全辛基- β -CD毛细管气相色谱柱用于二取代苯异构体的分离取得了理想效果^[8]。在本文中主要考察了溶胶-凝胶法制备的七(2,3,6-三-O-乙基)- β -环糊精(全乙基- β -CD)、七(2,3,6-三-O-丙基)- β -环糊精(全丙基- β -CD)、七(2,3,6-三-O-辛基)- β -环糊精(全辛基- β -CD)和2,6-二-O-苄基- β -CD 4种环糊精衍生物毛细管气相色谱柱的选择性

和分离能力,得到了比较好的重复性和稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SP-3700 气相色谱仪配以氢火焰离子检测器(北京分析仪器厂),TL9900 色谱数据工作站(企业版,北京泰立化电子技术有限公司),0.25 mm i. d. 弹性石英毛细管柱(河北永年光导纤维厂)。环糊精衍生物^[9-11]由北京理工大学分析实验室合成,三氟乙酸(TFA 95%)和甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)购于北京化学试剂公司,其他试剂为分析纯。

1.2 实验方法

柱前处理:先用 5 mL 二氯甲烷沥洗毛细管内表面,然后通 N₂ 使其干燥。之后,依次用 1.0 mol/L NaOH 溶液沥洗石英毛细管柱 30 min,用水沥洗 30 min,用 0.1 mol/L HCl 溶液中和未被洗掉的 NaOH,最后再用水洗一遍,将洗好的毛细管柱在 120 °C 左右的缓慢 N₂ 气流下干燥 2 h。

固定相的涂渍:仿照一般动态法,分别将 0.1915 g 全乙基-β-CD、0.1421 g 全丙基-β-CD、0.1869 g 全辛基-β-CD、0.2546 g 2,6-二-O-苄基-β-CD 溶解于 0.8 mL 二氯甲烷溶液,加入 0.1 mL MTEOS 和 0.05 mL TFA,搅拌一定时间,离心分离,滤去沉淀物,用 N₂ 将清液填充到柱中并在柱中保持一段时间。然后用一定压力的 N₂ 将柱内溶液从柱中吹出。将柱温从 50 °C 以 1 °C/min 的速度升温到 180 °C,保持 6 h。

2 结果与讨论

2.1 毛细管内壁的显微结构

图 1 是将毛细管纵向切开,用扫描电子显微镜扫描得到的毛细管内壁结构图。图 1 中呈现了比较好的粗糙化结构,连续的表面存在明显的沟壑,从而

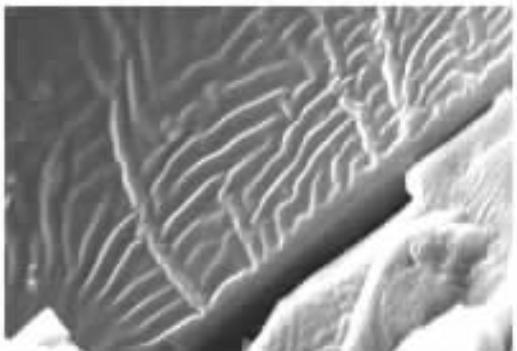


图 1 全乙基-β-CD 毛细管内壁的结构图 (放大 2000 倍)

Fig.1 Surface structure of the inner wall of a capillary column coated with perethylated-β-CD with a magnification of 2000

增加了表面的粗糙度,褶皱的结构使得柱表面积较传统法制得的色谱柱有所增加,进而获得了比较高的柱效及比较好的分离效果。

2.2 色谱柱性能

表 1 列出了 4 种环糊精衍生物溶胶-凝胶色谱柱的主要性能指标,可以看出,溶胶-凝胶柱获得了与传统柱一样高的柱效,其中,2,6-二-O-苄基-β-CD 柱的柱效略低于其他 3 种全烷基取代环糊精衍生物色谱柱的柱效。

表 1 溶胶-凝胶法制备的色谱柱性能¹⁾

Table 1 The chromatographic properties of the columns coated by sol-gel technique¹⁾

| Stationary phase ²⁾ | Retention factor <i>k</i> | Temperature/ °C | <i>N</i> / (plates/m) |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|
| A | 2.43 | 140 | 3097 |
| B | 2.63 | 140 | 3789 |
| C | 2.25 | 140 | 3125 |
| D | 2.17 | 120 | 2560 |

1) Column size was 10 m × 0.25 mm i. d. Tridecane was used as the test reagent.

2) A : perethylated-β-CD ; B : perpropylated-β-CD ; C : per-octylated-β-CD ; D : 2,6-di-O-benzyl-β-CD.

2.3 分离结果

通过分离苯衍生物的位置异构体(见表 2)测试色谱柱的分离能力。从表 2 可以看出,这 3 种溶胶-凝胶毛细管色谱柱对于所列苯衍生物的位置异构体都有很好的分离能力,分离因子 α 都大于 1。特别是对甲酚异构体的分离,无论是甲酚溶于有机溶剂中还是溶于水中都能被很好地分离,这对于环境监测很有意义。

图 2 是甲酚的位置异构体在 3 种色谱柱上的气相色谱分离图,可以看出,3 种色谱柱对甲酚的位置异构体都具有比较好的分离能力,峰形对称,其中

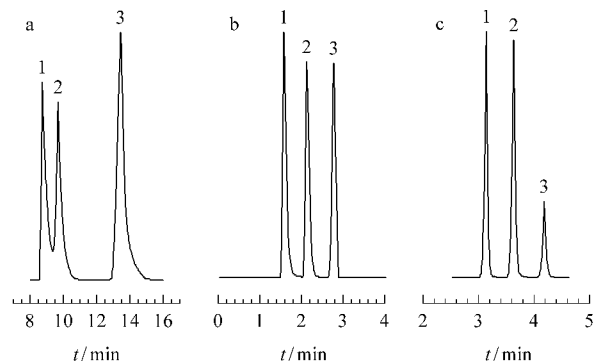


图 2 甲酚位置异构体在 2,6-二-O-苄基-β-CD (a)、全辛基-β-CD (b)、全乙基-β-CD (c) 色谱柱上的分离图

Fig.2 Chromatograms of the mixture of cresols on the 2,6-di-O-benzyl-β-CD (a), peroctylated-β-CD (b), perethylated-β-CD (c) columns

Column temperature : 140 °C.

Peaks : 1. o-cresol ; 2. p-cresol ; 3. m-cresol.

表 2 环糊精衍生物类溶胶-凝胶柱分离苯衍生物的位置异构体

Table 2 Separation of disubstituted benzene derivatives isomers on the columns coated by sol-gel technique

| Compounds | Stationary phase | Peak order | Temperature/ °C | Retention factors | | | Separation factors | |
|---------------------|------------------|--------------|--------------------|-------------------|-------|-------|--------------------|----------------|
| | | | | k_1 | k_2 | k_3 | $\alpha_{2/1}$ | $\alpha_{3/2}$ |
| Cresols | A | <i>o p m</i> | 140 | 3.23 | 3.93 | 4.66 | 1.22 | 1.18 |
| | B | <i>o p m</i> | 120 | 12.9 | 16.6 | 18.0 | 1.28 | 1.09 |
| | C | <i>o p m</i> | 140 | 1.34 | 1.79 | 2.32 | 1.29 | 1.29 |
| | D | <i>o p m</i> | 140 | 9.15 | 10.23 | 14.65 | 1.12 | 1.43 |
| Nitrotoluenes | A | <i>o m p</i> | 140 | 3.30 | 4.06 | 4.77 | 1.23 | 1.17 |
| | B | <i>o m p</i> | 150 | 5.13 | 6.02 | 7.04 | 1.17 | 1.17 |
| | C | <i>o m p</i> | 140 | 2.23 | 2.80 | 3.16 | 1.25 | 1.13 |
| | D | <i>o m p</i> | 140 | 2.17 | 2.88 | 3.87 | 1.33 | 1.34 |
| Dimethoxybenzenes | A | <i>o m p</i> | 140 | 3.40 | 4.14 | 5.75 | 1.21 | 1.38 |
| | B | <i>o m p</i> | 140 | 0.90 | 1.17 | 1.40 | 1.30 | 1.20 |
| | C | <i>o m p</i> | 140 | 1.56 | 1.91 | 2.78 | 1.22 | 1.45 |
| | D | <i>o m p</i> | 140 | 3.87 | 4.76 | 5.45 | 1.23 | 1.14 |
| Dichlorobenzenes | A | <i>m p o</i> | 140 | 1.50 | 1.77 | 1.91 | 1.18 | 1.08 |
| | B | <i>m p o</i> | 100 | 7.01 | 8.01 | 8.69 | 1.14 | 1.08 |
| | C | <i>m p o</i> | 140 | 2.30 | 2.45 | 2.78 | 1.06 | 1.13 |
| | D | <i>m p o</i> | 140 | 0.65 | 0.96 | 1.25 | 1.48 | 1.30 |
| Bromotoluenes | A | <i>o m p</i> | 120 | 3.76 | 4.68 | 4.92 | 1.24 | 1.05 |
| | B | <i>o m p</i> | 100 | 11.2 | 11.7 | 11.7 | 1.04 | 1.00 |
| | C | <i>o m p</i> | 130 | 0.73 | 2.67 | 2.91 | 3.67 | 1.08 |
| | D | <i>o m p</i> | 120 | 0.69 | 1.15 | 1.32 | 1.67 | 1.15 |
| Xylenes | A | <i>m p o</i> | 100 | 1.75 | 1.88 | 2.22 | 1.07 | 1.18 |
| | B | <i>m p o</i> | 100 | 2.27 | 2.38 | 2.72 | 1.05 | 1.14 |
| | C | <i>m p o</i> | 90 | 2.56 | 2.83 | 3.31 | 1.11 | 1.17 |
| Nitrochlorobenzenes | D | <i>m p o</i> | 140 | 1.35 | 1.74 | 1.89 | 1.29 | 1.09 |
| Nitrobromobenzenes | D | <i>o m p</i> | 140 | 0.48 | 0.93 | 1.06 | 1.94 | 1.14 |

For stationary phases, see Table 1.

2 β -二-O-苄基- β -CD 柱的分离能力比其他 3 种全烷基取代环糊精衍生物柱的分离能力略低。

2.4 溶胶-凝胶柱的重复性和稳定性

为了考察色谱柱的重复性,同时制备了 3 根全辛基- β -CD 毛细管气相色谱柱,以甲酚进行测试。实验测得柱与柱之间保留时间的相对标准偏差(RSD)小于 8.5%;同一根色谱柱连续进样 5 次,其保留时间的 RSD 小于 2%;这说明溶胶-凝胶柱有比较好的重复性。

对使用大约 40 次后的溶胶-凝胶柱进行测试,柱效下降不明显,对于难分离的甲酚仍然具有很好的分离能力。

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法制备环糊精衍生物毛细管气相色谱柱,其柱效与静态法制备的毛细管柱柱效相当,对苯衍生物的位置异构体有极好的分离能力,且具有很好的重复性和稳定性。

参考文献:

[1] Wang D, Chong S L, Malik A. Anal Chem, 1997, 69: 4 566

- [2] Wang Dongxin, Malik A. Chinese Journal of Chromatography (王东新, Malik A. 色谱), 2002, 20(3): 279
- [3] Wang Dongxin, Malik A. Chinese Journal of Chromatography (王东新, Malik A. 色谱), 2002, 20(6): 534
- [4] Wang Dongxin. Journal of Nanjing Normal University (Engineering and Technology) (王东新. 南京师范大学学报(工程技术版)), 2002, 2(3): 70
- [5] Sun Daihong, Li Liangchao, Han Huiming, Zeng Zhaorui. Chemistry (孙代红, 李良超, 韩惠敏, 曾昭睿. 化学通报), 2002, 65(3): 182
- [6] Zeng Zhaorui, Qiu Wenli, Xing Huan, Zhou Jiehua, Huang Zaifu. Chinese Journal of Chromatography (曾昭睿, 仇文丽, 邢 焕, 周洁华, 黄载福. 色谱), 2000, 18(4): 304
- [7] Shende C, Kabir A, Townsend E, Malik A. Anal Chem, 2003, 75(14): 3 518
- [8] Ge Xiaoxia, Fu Ruonong, Dai Rongji, Liu Liwen, Qi Meiling. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(4): 428
- [9] Dai Rongji, Fu Ruonong. Chemical Reagents (戴荣继, 傅若农. 化学试剂), 1997, 19(2): 65
- [10] Dai Rongji, Zhou Wei, Fu Ruonong. Chinese Journal of Analytical Chemistry (戴荣继, 周 伟, 傅若农. 分析化学), 1995, 23(4): 374
- [11] Che Baoquan, Xiao Deqing, Fu Ruonong, Li kuiping, Liu Shuyan. Chinese Journal of Analytical Chemistry (车宝泉, 萧德庆, 傅若农, 李奎平, 刘淑艳. 分析化学), 1998, 26(7): 802