

# 气相色谱固定相的近期发展

吴 纓

(合肥联合大学,安徽 合肥 230022)

[摘要] 本文评论了近年气相色谱固定相的研究进展,重点阐述液晶、环糊精衍生物、冠醚固定相的进展,并展望了固定相的发展方向。

[关键词] 气相色谱;固定相

[分类号] O657.7 [文献标识码] A [文章编号] 1008 - 6056(2001)03 - 0096 - 04

## Progress of Recent GC Stationary Phases

WU Ying(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Hefei Union University, Hefei 230022)

**Abstract:** This review is mainly concerned with the developments in gas chromatographic stationary phases, focusing on liquid crystal, cyclodextrin derivatives, crown ether. The advances of stationary phases is prospected.

**Key words:** gas chromatography; stationary phases

## 1 概述

自从气相色谱诞生以来已有半个世纪了,气相色谱仪已成为一个相当重要的分析仪器。其中的色谱柱是色谱仪的心脏,色谱固定相则成为色谱柱的核心,它一直是人们研究的焦点,有不少文献涉及气相色谱固定相分类、性质、表征的研究,<sup>[1,3]</sup>而且每年都有新的色谱固定相和新的色谱柱出现。

在气相色谱以填充柱为主的时代,各种低分子化合物和部分高聚物用做气相色谱固定相<sup>[2]</sup>,如角鲨烷,苯二甲酸酯类,聚乙二醇类、各种聚酯类,各类从石油提炼出来的润滑脂,如阿皮松 - L,阿皮松 - M。还有一些聚硅氧类固定相如 DC - 550,DC - 710,QF - 1,DC - 11,SE - 30。由于填充柱的柱效有限,为了分离各类混合物,研究发展了上千种固定相,但是固定相量太多了又带来麻烦,所以有许多人致力于固定相的分类和精选最常用的固定相,最有影响的是 Rohrschneider 和 McReynolds 的固定相表,以及 Hawkes 推荐的最常用的 6 种固定相<sup>[4]</sup>。

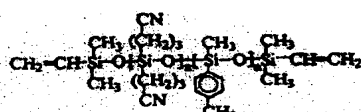
80 年代是毛细管气相色谱(CGC)高速发展的时期,在这一时期固定相为了适应毛细管气相色谱的要求,有以下几个特点:

使用专为气相色谱制作的高聚物,它们的杂质少,分子量高,分子量分布窄,耐热性提高,如大量使用 OV - 系列固定相.SP - 系列固定相。

为了适应石油的分析,如模拟蒸馏,和一些高沸点混合物如金属卟琳和甘油三酸酯的分离,发展了耐高温的气相色谱固定相,如各种端羟基聚硅氧烷固定相。在聚硅氧烷链中嵌入亚苯基(有的嵌入碳硼烷)如下图左所示的结构:

[收稿日期] 2001 - 07 - 08

[作者简介] 吴 纓(1963 - ),女,安徽合肥人,学士,副教授。



为了便于在色谱柱上固定相进行交联、固定化,在各种聚硅氧烷固定相分子上引入一定量的乙烯基,使一些难交联的固定相比较容易地固定在色谱柱上,如上图右所示的结构。

发展了各种选择性固定相用于难分离的异构体,如:液晶;冠醚;侧链液晶聚硅氧烷;侧链冠醚聚硅氧烷;侧链液晶冠醚聚硅氧烷等。

## 2 近几年气相色谱固定相的发展

选择性固定相是近年来研究最多的气相色谱固定相,而且主要是针对对映异构体的分离。因为化合物的手性特征十分普遍,及它在医药、农药中的重要意义[5],所以对分析对映异构体提出了迫切要求。而分离对映异构体的核心是寻找合适的手性固定相。气相色谱中手性固定相一般有三大类:

即 手性氨基酸的衍生物, 手性金属配合物,和 环糊精衍生物。

另一类选择性固定相是分离位置异构体的固定相,例如二元取代苯异构体,如二甲苯的间、对异构体,甲酚和二甲酚的间、对异构体,在工业上有很重要的意义。从低分子液晶固定相到高分子液晶固定相,80年代后期发展了高分子冠醚固定相,90年代也用环糊精衍生物作固定相可以很好地分离这些位置异构体。

### 2.1 液晶和高分子液晶固定相

自1963年Kelker把液晶作为GC固定相以来,使用的液晶已有200多种,它们对于多芳异构体有独特的分离效果。1982年Finkelman等人首次把聚硅氧烷作为侧链的高分子液晶用作气相色谱固定相,克服了由于小分子液晶涂渍毛细管液膜时稳定性差、柱效低、柱流失严重等缺陷。1985年,Apfel利用硅氢加成技术合成了一系列芳羧酸酯类高分子聚硅氧烷液晶,制成了分离效果良好的玻璃毛细管柱。目前用作GC固定相的高分子液晶主要是以聚硅氧烷为主链、以高分子液晶为侧链的高分子液晶气相色谱固定液,在位置异构体和多环芳烃的分离上有所突破,但是这种固定相在提纯和热稳定性方面还存在一些问题,所以多年来只有极少数商品柱。不过至今研究这种固定相的报告有不少。[6,7]

### 2.2 环糊精及其衍生物固定相

环糊精是由6、7或者8个比喃葡萄糖单元组成的环状寡糖化合物,分别为 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精和 $\gamma$ -环糊精,在CDs的环结构中。比喃葡萄糖单元以 $\alpha$ -1,4糖苷键结合,互为椅式构象,这样的结构使环糊精分子中的官能团形成特殊的排列,如图3所示。整个环糊精分子呈一头大一头小的圆筒形结构,即具有一定孔径和一定深度的笼形圆筒化合物,如图4所示。在笼形圆筒大口一端第二羟基(在C2C3)以顺时针方向排列,而在小口一端则被第一羟基占据,在笼形圆筒内侧只有氢原子和葡萄糖苷氧原子,所以在圆筒内是非极性的,而圆筒外两端是羟基,具有亲水性。而且,具有一定环腔尺寸的CDs,易与同样大小的客体分子相匹配,正是由于CDs的这种结构特点,使它具有良好的选择性。目前 $\beta$ -CDs固定相用得最多,价格便宜,适合于许多中等大小的分子特别是芳香族化合物对映体的分离。

90年代初是环糊精及其衍生物作气相色谱固定相的大发展时期,有多篇文献综述发表,大量的研究合成和研究使用了50多种环糊精衍生物气相色谱固定相,积累了几百种手性化合物在各种环糊精衍生物固定相上的保留数据,为研究环糊精及其衍生物保留机理和实际应用

分析提供了数据,由于环糊精母体和一些衍生物,有较高的熔点,很多人把它们溶于中等极性的聚硅氧烷(如 OV - 1701)中形成混合固定相。环糊精衍生物的商品柱多为用在 OV - 1701 稀释的混合固定相。1999 年 Schurig 把全甲基环糊精接枝到聚硅氧烷上,成为侧链甲基环糊精聚硅氧烷固定相,这种固定相容易涂渍,耐热性好。北京理工大学的傅若农教授的研究组所研究的环糊精衍生物如全烷基 - 环糊精、苄基取代环糊精衍生物、带杂环化合物取代基的环糊精、月桂酸脂基 - 环糊精等,都是直接涂渍在毛细管柱上。武汉大学的吴采樱教授的研究组也在带有冠醚的环糊精衍生物气相色谱固定相方面做了很好的研究。<sup>[8]</sup>国外用直接涂渍环糊精衍生物或用聚硅氧烷作稀释剂组成手性固定相的报告近年仍然大量出现。<sup>[9,10]</sup>傅若农教授合成的侧链甲基环糊精聚硅氧烷固定相为中科院化学所、动物所分离乳酸酯对映体和信息素对映体取得了很好的效果。<sup>[11]</sup>



图 1  $\alpha$ 、 $\beta$ -环糊精的环状结构

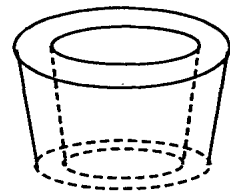


图 2 CDs 的笼形结构示意图

### 2.3 冠醚和分子冠醚固定相

冠醚是一类具有一定大小环腔的大环聚醚化合物,这类化合物具有王冠状结构,环外沿是亲脂性一撑基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),环内沿是富电子的杂原子 O、N、S 等,由于极性集中在环内 O 原子上,因而可以高选择性地配合阳离子和极性化合物,这是一类极有前途的固定相。自 1967 年 Pederen 首次利用冠醚与金属离子形成稳定配合物后,冠醚在分析化学中得到广泛应用,它在液相色谱中开发较早,而用作 GC 固定相还处于初级阶段,特别是分离机理有待进一步深入探讨。

小分子冠醚用作固定相存在高温易流失的缺点,且因不能在柱内壁形成稳定均匀的相膜而柱效不高,将小分子冠醚高分子化可以克服上述缺点。

冠醚和高分子冠醚作气相色谱固定相始于 1985 年,高分子冠醚作气相色谱固定相高分子冠醚固定相虽然开始于国外,但是有关这类固定相的研究是我国作的最多。国内有武汉大学和北京理工大学作了较多的研究。1990 年,吴采樱<sup>[12]</sup>等报道了利用含有末端乙烯基的小分子冠醚与 SE - 54,通过 DCUP 在柱内引发以形成冠醚高分子相膜的引发交联法,此柱不仅柱效高,而且最高使用温度可达 300,柱极性介于 SE - 54 及 OV - 1701 之间,对多种化合物的不同异构体具有较好的选择性。1992 年,曾昭睿、吴采樱<sup>[13]</sup>又采用引发交联法,将羟基或者羧酸饱和漆酚冠醚与端羟基硅油按一定比例混合,采用 - 氯丙基、三乙氧硅烷或者烷基三甲氧硅烷在玻璃毛细管内壁引发交联,形成了高分子冠醚层,分离了多种极性化合物和生物单糖样品。1992 年以后傅若农等在过去工作的基础上,对聚硅氧烷冠醚作 GC 固定液进行了进一步的研究,制备了 18 - 冠 - 6 - 侧链聚硅氧烷等固定相<sup>[14]</sup>。这种高分子冠醚固定相在分离某些位置异构体,如甲酚,二甲酚异构体十分有效。但是冠醚和高分子冠醚的合成比较困难。目前还没有高分子冠醚的商品柱。

### 2.4 含手性氨基酸的衍生物聚硅氧烷固定相

早在 1966 年 Gil - Av 等就用涂在玻璃毛细管柱上的 N - 三氟乙酰基 - L - 异赖氨酸戊酯作手性固定液分离消旋的 N - 三氟乙酸基氨基酸酯,1977 年 Frank 制备出二甲基硅氧烷和(2 - 羰丙基)甲基硅氧烷的共聚物固定相 CSPChirasil - Val,这一固定相具有很好的分离氨基酸对映异构体的性能,并成为很有名的商品手性柱。1995 年 Koppenboefer 等对 Chirasil - Val 的主链进行改造,在主链中二甲基硅氧烷链段和带有 L - 缬氨酸叔丁基酰胺基团的硅氧烷链段比例等于 7 的情况下分高效果最好。1998 年 I. Abe<sup>[15]</sup>制备了(S) - (-) - t - 白氨酸叔丁基酰胺,(S) - (-) - t - 白氨酸 - (S) - (-) - 1 - 苄基酰胺,(S) - (-) - t - 白氨酸 - (S) - (-) - 1 - (- 萘)乙基酰胺等为手性选择剂的聚硅氧烷固定相,并把固定相用过氧化异丙苯为引发剂进行交联,使之在玻璃毛细管色谱柱上固定化,用 V4 - (1,3,5,7 - 四乙烯基 - 1,3,5,7 - 四甲基环四硅氧烷)做辅助交联剂。这类固定相在交联过程中手性剂被消旋化的程度要低于以往 L - 缬氨酸叔丁基酰胺基聚硅氧烷被消旋化的程度。同时由于白氨酸衍生物对聚硅氧烷的比例高于缬氨酸衍生物对聚硅氧烷的比例,其手性选择效果也高于缬氨酸衍生物的聚硅氧烷固定相。

### 3 气相色谱固定相的展望

常规固定液除 PEG 外几乎都使用带有各种基团的聚硅氧烷,所以未来的固定液都是以聚硅氧烷为主链的聚合物,例如已经把角鲨烷接枝到聚硅氧烷链上,使其耐热性大为提高;使用各种环糊精衍生物接枝到聚硅氧烷上的手性固定液用于手性分离。

多年来人们在利用混合气相色谱固定相时都是遵循保留值得“加和效应”,但是近几年来研究发现:在一些带大环化合物组成的混合气相色谱固定相中不遵守“加和效应”,存在一定的“协同效应”,而且混涂柱的协同效应明显优于混合床柱,可能由于混合床柱中混合固定相之间的距离较大,能同时有效地协同作用于待测物的机会大大地少于混涂柱。有关这一问题,许多学者进行了很好的研究,发表了许多论文,笔者在此不一一赘述。相信具有“协同效应”的混合液具有良好的发展前景。

### 参考文献

- [1] J. A. Yancey, J Chromatogr. Sci[J]. 1994,12(9):403~413
- [2] 傅若农. 第 12 次全国色谱学术报告文集[C]. 1999 杭州,551~552
- [3] 杨温夫等. 国外分析仪器[J]. 1997,(4):33~39
- [4] 傅若农,顾峻岭. 近代色谱分析[M]. 北京:国防工业出版社,1998.
- [5] 戴立信等. 化学通报[J]. 1991,(6),111~129
- [6] 张健等. 分析化学[J]. 1998,25(10):1271~1274
- [7] W. S. Lee, et al., Anal Chem[J]. 70(19):4094~4099
- [8] 曾召睿,吴采樱等,分析化学[J],1997,25(8):874~878
- [9] T. Beck, et al., J High Resol Chromatogr [J],1999,22(7):421423
- [10] U. Klobes, et al., Chromatographia[J],1998,47(9/10):565~569
- [11] H. Zhang, et al., Chromatographia[J],1998,48(3/4):305~309
- [12] C. Y. Wu, C. M. Wang, Anal. Chem. [J],1990,62:968~971
- [13] C. R. Zeng, C. Y. Wu, Chromatographia[J],1992,34:83~90
- [14] R. N. Fu, et al., J Chromatogr[J],1993,653(1/2):173~177
- [15] I. Abe, et al., HRC, 1998,21(11):592~596