

C₆₀, C₇₀液相色谱分离方法的研究

洪名放 邹汉法 张井立* 张玉奎

(中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究分析中心 大连 116012)

摘要 较系统地考察了不同柱系统及不同流动相组成下C₆₀, C₇₀的保留规律。在实验的基础上,提出了分离C₆₀, C₇₀的最佳柱系统及流动相组成。并在此分离条件下,对高分子量的富勒烯组分进行了分离。

关键词 高效液相色谱, 富勒烯

1 前言

富勒烯(Fullerenes)是一类新的碳原子簇化合物,是碳的第三种同素异形体。由于其特殊的结构,使其在理论研究、超导、材料科学等领域显示了诱人的前景,越来越多的化学家将目光投向这一领域。在富勒烯的合成中,C₆₀, C₇₀的含量约占70~80%。国内已有人将高效液相色谱法用于C₆₀, C₇₀的分离,或由于分离柱不易得,或由于分离效果不佳而难以应用^[1~4]。我们通过一系列较为系统的实验,得到了理想的分离条件,为制备纯化C₆₀, C₇₀打下了基础。同时我们还用此色谱条件对合成中的高分子化合物进行了分离。

2 仪器与试剂

本实验所用的主要仪器有:SP 8810高压泵系统(美国光谱物理公司),Spectra 200紫外可见光检测器(美国光谱物理公司),7125 进样阀(美国

Rheodyme 公司),056 Hitachi 记录仪(日本 Hitachi 公司)。所用的色谱柱为:Al₂O₃柱(4.6mm i. d. × 200mm, 10μm),Hi-Sep SiO₂柱(4.6mm i. d. × 250mm, 5μm),YQG SiO₂柱(4.6mm i. d. × 150mm, 5μm),Sphrisorb 苯基柱(4.0mm i. d. × 300mm, 5μm),YWG C₁₈柱(4.0mm i. d. × 150mm, 10μm),Resolve C₁₈柱(4.6mm i. d. × 150mm, 10μm)。所有色谱柱均由国家色谱研究分析中心装填。所用的试剂分别有:乙醚、异丙醇(大连无机化工厂),二氯甲烷(沈阳市试剂一厂),正己烷(沈阳市试剂三厂),以上试剂均为分析纯。

富勒烯样品:C₆₀纯度99.5%,C₇₀纯度99%,C₁₁₄-C₁₁₆混合物,由北京大学化学系提供。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

用正己烷作流动相,对色谱柱进行筛选。C₆₀, C₇₀在不同柱系统下的保留时间见表1。

表1 不同柱上 C₆₀, C₇₀保留时间比较

柱子	Al ₂ O ₃ 柱	Sphrisorb 苯基柱	YQG SiO ₂ 柱	Hi-Sep SiO ₂ 柱	YWG C ₁₈ 柱	Resolve C ₁₈ 柱
C ₆₀	3'14"	3'10"	3'51"	3'59"	2'04"	2'55"
C ₇₀	3'15"	3'17"	4'52"	4'15"	2'22"	3'54"

流速为1.0mL/min, λ=254nm, 下同。 * Resolve C₁₈柱系统死时间 t₀ = 1'54"。

比较各种不同柱 C₆₀, C₇₀的保留时间值,再考虑到峰形等因素,我们认为 Resolve C₁₈柱是最理想的。从 C₆₀, C₇₀在 YWG C₁₈柱上的保留时间可看出,对 C₁₈柱而言,键合量越高对分离越有利。

3.2 流动相的选择

在 Resolve C₁₈柱上,我们考察了不同的流动相组成对分离的影响,从而确定了合适的流动相组成。

(1)正己烷-二氯甲烷(85:15, V/V)

表2 C₆₀, C₇₀在正己烷-二氯甲烷(85:15, V/V)体系中校正保留因子 k' 值

样品	C ₆₀	C ₇₀
k'	0.411	0.642

(2)正己烷-乙醚体系

表3 C₆₀, C₇₀在正己烷-乙醚体系中校正保留因子 k' 值及相对保留值 α

V/V	100:0	80:20	60:40	40:60
C ₆₀	0.842	0.895	1.05	1.38
C ₇₀	1.46	1.58	1.93	2.60
α	1.73	1.77	1.84	1.88

(3)正己烷-异丙醇体系

从表 3, 4 结果可以看出, 乙醚和异丙醇的加入对改善 C₆₀, C₇₀ 的分离, 提高相对保留值 α 有较大贡献, 其中尤以异丙醇为佳。以正己烷-异丙醇为流动相, 在 Resolve C₁₈ 柱上分离 C₆₀, C₇₀ 的典型谱图见图 1。

表4 C₆₀, C₇₀在正己烷-异丙醇体系中校正保留因子 k' 值及相对保留值 α

V/V	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50
C ₆₀	0.842	1.03	1.46	2.04	3.14	6.25
C ₇₀	1.46	1.82	2.63	3.80	6.24	10.7
α	1.73	1.77	1.80	1.86	1.99	2.17

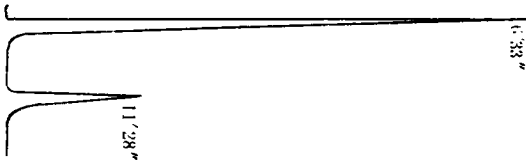


图1 C₆₀, C₇₀在 Resolve C₁₈柱上的分离谱图

流动相组成为正己烷-异丙醇(60:40); 检测波长 254nm, 流速 1mL/min。

3.3 富勒烯高分子混合物的分离

在 Resolve C₁₈ 柱上, 以正己烷-异丙醇(75:25)为流动相, 对高分子的富勒烯进行了分离, 见图 2。

3.4 结语

本文对 C₆₀, C₇₀ 的最佳分离条件进行了探讨。试验结果表明, 用正己烷-异丙醇为流动相, 在 Resolve C₁₈ 柱上分离 C₆₀, C₇₀, 可以得到很好的结果。

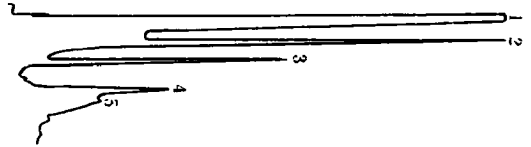


图2 高分子富勒烯的分离谱图

峰: 1. 甲苯(1'28"), 2. C₆₀(3'39"), 3. C₇₀(5'19") 4. C₁₁₄(7'20"), 5. C₁₁₆(8'31"); 流动相为正己烷-异丙醇(75:25), 流速 1.0mL/min; λ = 254nm。

参 考 文 献

- 1 Nondek L, Kuzilek V. *Chromatographia*, 1992;33(7/8):344
- 2 Klute Robert C, Dorn Harry C, Mcnair Harold M. *J Chromatogr Sci*, 1992;30:438
- 3 Kuoto H W, Allat A W, Balm S P. *Chem Rev*, 1991; 91:1213
- 4 李玉良, 张 南, 杨德亮等. *化学通报*, 1992;10:28

Studies on the Separation of C₆₀ and C₇₀ by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Hong Mingfang, Zou Hanfa, Zhang Jingli and Zhang Yukui

(National Chromatographic R. & A. Center, Dalian Institute of Chemical Physics,

The Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116012)

The separation of C₆₀ and C₇₀ by HPLC has been studied systematically. *n*-hexane/iso-propanol has been found to be the best mobile phase for the efficient separation of Fullerenes on Resolve C₁₈ column.

Key words high performance liquid chromatography, Fullerenes

向《第十次全国色谱学术报告会》论文作者征稿

《第十次全国色谱学术报告会文集》不再作为书籍公开出版, 仍属内部发行的资料, 故投向该会的征文全文可向《色谱》杂志投稿。《色谱》杂志拟辟十次色谱会议文选专栏, 其发表时间将早于一般来稿。论文书写格式请参阅《色谱》1993年第4期260页“征稿简则”。欢迎踊跃投稿。务请在稿上注明“十次色谱会征文”字样。