

# OV-17 负载交联 $\beta$ -环糊精聚合物毛细管柱的研制

陈国斌, 唐阔文

(岳阳师范学院化工系, 岳阳 414000)

摘要: 合成了一种非水溶性交联  $\beta$ -环糊精聚合物。环糊精聚合物在异丙醚、二氯甲烷和苯的混合溶剂中, 经超声波处理 0.5 h, 配成质量浓度为 26 g/L 的溶胶状固定液, 并采用超动态法成功地将其涂渍到弹性石英毛细管柱上。该毛细管柱柱效高达  $3\ 000 \cdot \text{m}^{-1}$ , 热稳定性好, 属中等极性。对二甲苯和二氯苯芳香位置异构体及  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、乳酸乙酯、 $\alpha$ -苯乙醇、1, 2-丙二醇、 $\alpha$ -紫罗酮、 $\alpha$ -氯代丙酸甲酯、 $\gamma$ -戊内酯等对映体进行了色谱分离。实验表明, 经超声波处理过的非水溶性交联  $\beta$ -环糊精聚合物适合作毛细管气相色谱固定相。它不仅具有良好的色谱性能, 而且具有较高的立体选择性。

关键词: OV-17 改性;  $\beta$ -环糊精聚合物; 毛细管柱; 手性拆分

中图分类号: O658, O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2000)04-0343-03

## 1 前言

环糊精(CD)作为一种选择性固定相发展十分迅速, 在 HPLC 中一般以 CD 键合相作固定相<sup>[1]</sup>; 在 GC 中主要以  $\beta$ -CD 衍生物作固定相<sup>[2]</sup>。有关  $\beta$ -CD 交联聚合物在色谱分析中的应用, 目前还很少有报道。刘六战等<sup>[3]</sup>对水溶性的  $\beta$ -CD 寡聚物作填充柱气相色谱固定相作了研究, 但填充柱柱效不高, 未充分发挥  $\beta$ -CD 特有的高选择性, 仅对一系列烯烃、苯及苯取代物进行了分离, 还未用于手性拆分。以非水溶性  $\beta$ -CD 交联聚合物作弹性石英毛细管柱固定相, 国内外尚未见报道。本文用 OV-17 对石英毛细管柱进行改性, 以自制的非水溶性  $\beta$ -CD 交联聚合物为固定相, 采用超动态法制备出柱效高、耐溶剂冲刷的弹性石英毛细管柱, 考察了色谱柱的性能, 分离了一系列芳香位置异构体和手性化合物, 取得了令人满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

HP-5890A 气相色谱仪, 3365 工作软件; 毛细管柱色谱系统配以 FID 检测器, 弹性石英毛细管空柱 (30 m  $\times$  0.25 mm i. d.)

$\beta$ -环糊精(苏州味精厂), OV-17(进口分装), 异丙醚(分析纯, 上海试剂厂), 二氯甲烷(分析纯, 成都试剂厂), 环氧氯丙烷(分析纯, 上海试剂厂), 苯(分析纯, 上海试剂厂)。

### 2.2 非水溶性 $\beta$ -环糊精交联聚合物的制备

参考文献[4]制备聚合物。准确称取 12.0 g  $\beta$ -CD 和 11.8 g 10 mL 环氧氯丙烷, 二者的摩尔比为 1 : 12.1。将 100 mL 蒸馏水倒入  $\beta$ -CD 中, 然后加入 40 mL 20% 的 NaOH 溶液, 搅拌。待  $\beta$ -CD 完全溶解后, 把反应物置于 60  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中, 在充分搅拌下, 逐滴加入环氧氯丙烷, 于 45 min 内滴完后, 在 65  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中继续反应 24 h。取出反应物, 用 2 mol/L 的盐酸滴至中性, 所得产物用蒸馏水渗析数天。然后, 于 80  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥, 得 8 g 灰白色非水溶性  $\beta$ -CD 聚合物。

### 2.3 毛细管柱的制备

2.3.1 固定液的配制 在 10 mL 异丙醚、二氯甲烷和苯(体积比为 2:1:2)的混合溶剂中加入 0.26 g 非水溶性  $\beta$ -CD 交联聚合物和两滴吐温-80, 超声波处理 0.5 h, 配成 26 g/L 的溶胶状固定液。

2.3.2 毛细管柱的制备 以 10 mL 甲醇冲洗弹性石英毛细管空柱, 在 250  $^{\circ}\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  吹扫 4 h。室温下用超动态法在 0.8 MPa 的压力下涂渍 1.6% 的 OV-17  $\text{N}_2$  吹干, 反向在 1 MPa 的压力下涂渍  $\beta$ -CD 聚合物固定液, 涂好的色谱柱采用程序升温老化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 毛细管柱性能

我们选择沸点相近的非极性、中等极性和极性化合物来评价弹性石英毛细管柱, 测定结果见表 1。评价条件: 柱温 140  $^{\circ}\text{C}$ , 高纯氮作载气, 柱前压力为

40 kPa。

表 1 柱性能

Table 1 Column performance

评价物 Compound	容量比 Capacity ratio	柱效 Column efficiency ( $m^{-1}$ )	涂渍效率 Coating efficiency (%)
十二烷 <i>n</i> -Dodecane	2.42	3 180	78
萘 Naphthalene	2.87	3 054	76
正壬醇 <i>n</i> -Nonanol	2.68	2 935	71

从表 1 可以看出:本法制备的毛细管柱柱效在 2 900/m 以上。我们曾将  $\beta$ -CD 聚合物直接涂渍在毛细管柱上,但柱效不高,选择性低。石英毛细管柱用 OV-17 改性后, $\beta$ -CD 聚合物成膜性能大大增强,柱效显著提高。

用苯、1-丁醇、戊酮-2、硝基丙烷和吡啶在柱温 100 °C、柱头压力为 50 kPa 条件下测定各自的保留指数,结果分别为 810,840,817,875 和 893,总和为 4 235。

参照文献 5 的方法标示固定液的相对极性,上述 5 种物质各保留指数之和作为比较固定液相对极性的指标,总和小于 3 000 的为非极性或弱极性固定液,大于 5 000 的为强极性固定液。因此该  $\beta$ -CD 聚合物固定相的极性属中等极性。

柱温达 200 °C 时基线没有飘移,多次测定的萘、正辛烷、十二烷等的保留值相差很小,说明色谱柱稳定性好。

### 3.2 芳香化合物位置异构体的色谱分离

很难分离的二甲苯和二氯苯分别在 50 °C 和 120 °C 时达到基线分离(见图 1 和图 2),由此推论该毛细管柱可能对芳香位置异构体有较好的选择性。

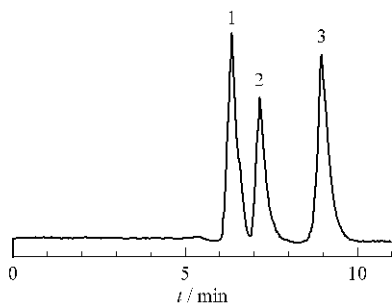


图 1 二甲苯色谱分离图

Fig.1 Chromatographic separation of xylenes

1. 对二甲苯 2. 间二甲苯 3. 邻二甲苯。

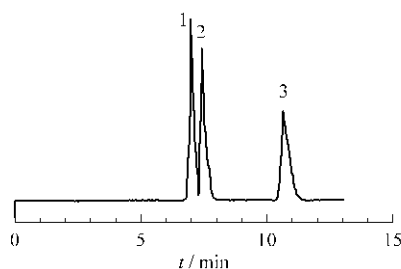
1. *p*-xylene; 2. *m*-xylene; 3. *o*-xylene.

图 2 二氯苯色谱分离图

Fig.2 Chromatographic separation of dichlorobenzene

1. 对二氯苯 2. 间二氯苯 3. 邻二氯苯。

1. *p*-dichlorobenzene; 2. *m*-dichlorobenzene; 3. *o*-dichlorobenzene.

### 3.3 对手性化合物的拆分

从表 2 可知,该毛细管柱具有广泛的手性识别能力,尤其对烯烃、酮类、酯类等对映体具有较强的拆分能力。

表 2 几类手性化合物的拆分结果

Table 2 Separation of enantiomers

对映体 Enantiomer	柱温 Col. temp. (°C)	$k_1^{1)}$	$\alpha$	$R_s$
$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	90	1.76	1.172	3.74
$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	90	1.81	1.153	3.02
乳酸乙酯 Ethyl lactate	120	2.93	1.232	7.05
$\alpha$ -苯乙醇 $\alpha$ -Phenyl ethanol	150	4.26	1.516	12.4
1,2-丙二醇 1,2-Propanediol	150	3.12	1.470	9.46
$\alpha$ -紫萝酮 $\alpha$ -Lionone	150	3.65	1.528	12.7
$\alpha$ -氯代丙酸甲酯 Methyl $\alpha$ -chloropropionate	90	1.58	1.112	2.84
$\gamma$ -戊内酯 $\gamma$ -Valerolactone	140	3.98	1.336	8.82

1)  $k_1$  为对映体中先流出的化合物的容量因子 (capacity factor of the 1st eluted compound in the enantiomer)

## 4 结论

$\beta$ -CD 聚合物熔点高,溶解性能差,若将其直接涂渍在石英毛细管柱上,会因其成膜性能不好,导致制得的毛细管柱柱效不高,不能充分发挥  $\beta$ -CD 聚合物的手性拆分能力。采用 OV-17 负载经过超声波处理过的  $\beta$ -CD 聚合物制得的毛细管柱,不但保留了其手性选择性,而且显著提高了柱效,大大增强了色谱分离能力,较好地解决了以  $\beta$ -CD 聚合物为固定相的毛细管柱柱效不高这一难题。它不仅能分离芳香化

合物位置异构体,而且对某些手性化合物具有特殊的选择性,具有广阔的应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 HUANG Tian-bao ,LONG Yuan-de ,WANG Hong( 黄天宝 ,龙远德 ,王 红 ). Chinese Journal of Chromatography( 色谱 ), 1993 ,11( 2 ) 81-84
- 2 ZHOU Xin ,WAN Hong ,OU Qing-yu( 周 昕 ,万 宏 ,欧庆瑜 ). Chinese Journal of Chromatography( 色谱 ), 1994 ,12( 4 ):

249-253

- 3 LIU Liu-zhan ,TANG Meng ,HAN Jia-jun ,et al( 刘六战 ,汤萌 ,韩家军 ,等 ). Chinese Journal of Analytical Chemistry( 分析化学 ), 1994 ,22( 9 ) 905-908
- 4 Harada A , Furue M , Nozokura S. Polymer Journal , 1981 ,13 ( 8 ) :777-781
- 5 YU Zhong-jian ,LONG Yi-cheng ,LUO Chong-jian( 余仲建 ,龙义成 ,罗崇健 ). Acta Chimica Sinica( 化学学报 ), 1990 ,48 ( 3 ) :287-294

## Preparation of Gas Chromatographic Capillary Columns with $\beta$ -Cyclodextrin Polymer Stationary Phase Modified with Methyl Phenyl Silicone( OV-17 )

CHEN Guo-bin , TANG Kuo-wen

( Department of Chemical Engineering , Yueyang Normal University , Yueyang 414000 , China )

**Abstract**: An insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer cross-linked with epichlorohydrin was prepared.  $\beta$ -Cyclodextrin polymer ( 0.26 g ) was treated for 0.5 h by a ultrasonicator in the mixed solvent ( 10 mL ) of isopropyl ether , methylene dichloride and benzene with a volume ratio 2:1:2 , and a 26 g/L colloidal stationary liquid was prepared. It was coated on a fused silica capillary by superdynamic coating method. The capillary column was of high column efficiency of above 3 000/m with good thermal stability and moderate polarity. Enantiomers of xylene , dichlorobenzene ,  $\alpha$ -pinene ,  $\beta$ -pinene , ethyl lactate ,  $\alpha$ -phenyl ethanol , 1,2-propanediol ,  $\alpha$ -ionone , methyl  $\alpha$ -chloropropionate and  $\gamma$ -valerolactone were separated on the capillary column. The experimental results showed that  $\beta$ -cyclodextrin polymer treated by a ultrasonicator is a capillary chromatographic stationary phase with good performance and high selectivity.

**Key words**: modification with methyl phenyl silicone ;  $\beta$ -cyclodextrin polymer ; capillary column ; enantiomeric separation