

聚硅氧烷键合的离子液体用作高温气相色谱固定相的研究

孙晓杰¹ 朱玉玲¹ 韩灿贤² 吴采樱¹ 邢 钧^{*1}

¹ (武汉大学化学与分子科学学院 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072)

² (金日成大学分析研究所, 平壤, 朝鲜)

摘 要 合成了阴离子为二(三氟甲基磺酸酐)亚胺(NTf_2^-)的新型聚硅氧烷键合离子液体($[\text{PSOM In}][\text{NTf}_2]$), 并采用静态涂渍法, 制备了毛细管气相色谱柱。该固定相具有良好的热稳定性。热重测试显示, 温度高于 380 °C 后, $[\text{PSOM In}][\text{NTf}_2]$ 开始缓慢分解。色谱性能评价显示, 此固定相对多种异构体和同系物均具有良好的分离选择性和高的热稳定性。对 Glob 试剂的分离结果表明, 各种组分均能在柱上得到良好的分离且峰的对称性很好。此新型聚合物离子液体在高温气相色谱固定相的研究和应用方面具有较大的潜力。

关键词 气相色谱; 固定相; 离子液体; 聚硅氧烷

1 引言

1999 年, Armstrong 等^[1]将离子液体用于气相色谱固定相, 并发现了离子液体固定相独有的“两性”特征, 即兼具极性和非极性固定相的分离特性。鉴于复杂样品中通常包含大量极性、非极性组分, 因此, 离子液体固定相在复杂样品分离中具有较大的潜力。为提高离子液体的使用温度并改善其涂渍性能, 2005 年, Anderson 等^[2]以烯基咪唑型离子液体为单体, 合成了高分子化的离子液体固定相, 其使用温度高达 350 °C。但是, 随着使用温度的升高, 柱效却急剧降低, 而且合成条件复杂苛刻。此后, 又有报道将这种高分子化离子液体固定相的制备方法加以改进^[3,4]。2007 年, 本研究组^[5,6]及 Anderson 小组^[7]分别采用混配的方法, 得到了离子液体与商用聚合物固定相混配的气相色谱固定相。2009 年, 本研究组^[8]和 Wei 等^[9]分别采用不同的合成路线制备了离子液体键合的聚硅氧烷。Wei 等^[9]通过硅氢加成合成了 $\text{PMHS}-[\text{VH In}][\text{PF}_6]$, 其使用温度不高于 200 °C, 柱效只能达到 2500 塔板/m。而本小组先合成侧链为卤代烷基的聚硅氧烷, 然后通过季铵盐反应合成了聚硅氧烷键合的离子液体(PSOL)^[8], 柱效可以达到 3200 塔板/m, 但其热稳定性低于 220 °C, 仍不能令人满意。因此, 进一步改善其热稳定性对于离子液体固定相研究具有重要意义。

本研究在前述工作的基础上, 合成了阴离子为 Cl^- 的聚硅氧烷键合离子液体, 然后通过阴离子交换反应, 得到阴离子为二(三氟甲基磺酸酐)亚胺离子(NTf_2^-)的离子液体($[\text{PSOM In}][\text{NTf}_2]$)。通过热重分析评价了其热稳定性, 并研究了它用作气相色谱固定相的色谱性能及分离选择性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890N 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 配 FD 检测器; XT-1 氮氢空气发生器 (北京信和诚科技发展有限公司); 弹性石英毛细管柱 (8 m $\times$ 0.25 mm i.d., 北永年光纤厂)。分析条件: 气化室温度 340 °C, 检测器温度 350 °C, 载气为 N_2 。

1-甲基咪唑 (色谱纯, Fluka 公司); 二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂 (色谱纯, J&K Chemical 公司); 其余试剂均为分析纯。

2.2 离子液体的制备

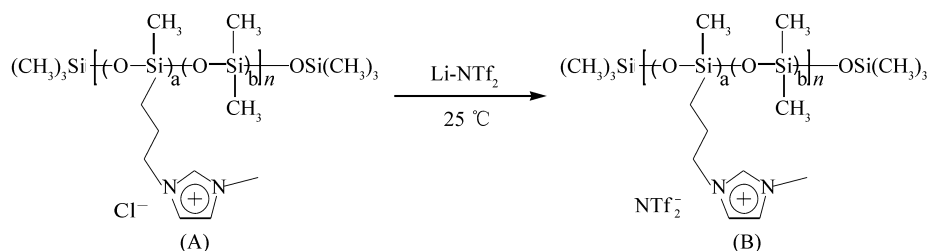
首先合成侧链为卤代烷基的聚硅氧烷, 然后将甲基咪唑通过季铵盐反应接到聚硅氧烷链上形成聚

2009-12-22 收稿; 2010-02-28 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20775056) 资助

* Email: gcms@263.net

γ 氯丙基硅氧烷键合的离子液体 (A), 具体合成步骤参见文献 [8]), 最后通过阴离子交换反应得到产物 [PSOM Im][NTf₂](B), 合成路线见图解 1。



图解 1 [PSOM Im][NTf₂]的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes of compound [PSOM Im][NTf₂]

2.3 毛细管色谱柱的制备

石英毛细管柱 (8 m $\times$ 0.25 mm i.d.) 分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 二氯甲烷清洗, 并在 300 $^{\circ}$ C 下通氮气高温处理 4 h。以甲醇为溶剂, 将 [PSOM Im][NTf₂] 配制成总浓度为 0.4% (m/V) 的溶液, 采用静态法, 涂渍柱为长 8 m 的毛细管色谱柱。所得色谱柱在 40 $^{\circ}$ C 下以 2 $^{\circ}$ C/min 的程序升温至 320 $^{\circ}$ C, 并老化 8 h 后使用。

3 结果与讨论

3.1 离子液体的表征

化合物 B 的核磁 (¹H-NMR) 表征数据 (CD₃OD; 300 MHz, δ ppm): 8.82 (s, 1H), 7.56 (t, 2H), 4.19 (t, 2H), 3.92 (s, 3H), 1.92 (m, 2H), 0.57 (t, 2H). δ 0.093 处为聚硅氧烷骨架上 Si 原子所连的 C-H 位移。[PSOM Im][NTf₂] 中咪唑单元的含量可以通过 δ 8.82 与 0.093 位移处积分面积的比值粗略计算, 结果约为 30%; 其红外光谱 (FT-IR) 表征数据 (ν /cm⁻¹): 3153, 3116, 2960, 1570, 1466, 1414, 1355, 1265, 1199, 1139, 1057, 805, 619, 515。

热重测试表明, 高于 380 $^{\circ}$ C 后, [PSOM Im][NTf₂] 开始缓慢分解。

3.2 Grob 试剂的测试和色谱柱的柱效

图 1 是 Grob 试剂在 [PSOM Im][NTf₂] 柱上的分离图。各种组分均能在柱上得到良好的分离且峰的对称性很好。与传统的 OV-1 柱 (100% 聚甲基硅氧烷) 相比, 2, 3-丁二醇和正辛醇的流出顺序晚于癸烷、十一烷和十二烷, 这表明固定相和分离样品间的氢键在色谱分离中起主要作用。在 110 $^{\circ}$ C 柱温下, 用蔡测量色谱柱的理论塔板数, 柱效值为 4776 塔板/m ($k=3.56$)。

3.3 对异构体及同系物的分离性能

选取一些较难分离的芳香位置异构体评价聚硅氧烷键合离子液体毛细管柱的分离选择性。表 1 列出了 4 组异构体的分离因子 α 和保留因子 k 。由分离情况可以看出, [PSOM Im][NTf₂] 固定相对被测的极性和弱极性的芳香位置异构体都有较好的分离选择性。

图 2 为 11 种多环芳烃分别在阴离子为 NTf₂⁻ 的 [PSOM Im][NTf₂] 柱和阴离子为 Cl⁻ 的 PSOL 柱上的分离谱图。以 NTf₂⁻ 为阴离子的 [PSOM Im][NTf₂]

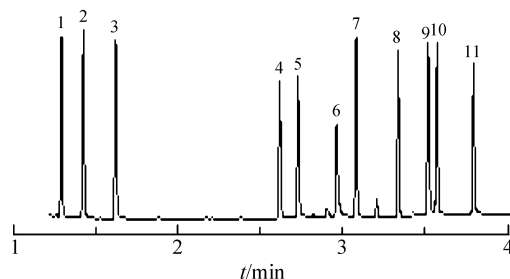


图 1 Grob 试剂在 8m [PSOM Im][NTf₂] 上的分离色谱图

Fig 1 Chromatogram of Grob reagents on [PSOM Im][NTf₂] column

1. 癸烷 (*n*-Decane); 2. 十一烷 (*n*-Undecane); 3. 十二烷 (*n*-Dodecane); 4. 壬醛 (Nonanal); 5. 正辛醇 (*n*-Octanol); 6. 2, 3-丁二醇 (2, 3-Butanediol); 7. 癸酸甲酯 (Methyl decanoate); 8. 十一酸甲酯 (Methyl undecanoate); 9. 2, 6-二甲基苯酚 (2, 6-Dimethylphenol); 10. 十二酸甲酯 (Methyl dodecanoate); 11. 2, 6-二甲基苯胺 (2, 6-Dimethylaniline)。条件 (Conditions): 初温 80 $^{\circ}$ C, 保持 1 min; 35 $^{\circ}$ C/min 升到 180 $^{\circ}$ C (80 $^{\circ}$ C for 1 min, 35 $^{\circ}$ C/min to 180 $^{\circ}$ C)。线速度 (Linear velocity): 15 cm/s。

表 1 异构体在 [PSOM Im][NTf₂] 柱子上的分离因子 (α) 和保留因子 (k)
Table 1 Separation factors (α) and retention factors (k) of isomers on a 8m [PSOM Im][NTf₂] column

样品 Sample	异构体 Isomers	保留因子 (k) Retention factor	分离因子 (α) Separation factor	柱温 / Temperature
二甲苯 Xylene	<i>o</i> -	5.33	1.37	35
	<i>m</i> -	3.89	1.00	
	<i>p</i> -	3.79	0.97	
甲基萘 Methylnaphthalene	α -	2.55	1.06	130
	β -	2.40	1.00	
甲基酚 Cresol	<i>o</i> -	5.17	0.64	110
	<i>m</i> -	8.43	1.04	
	<i>p</i> -	8.11	1.00	
硝基苯胺 Nitroaniline	<i>o</i> -	0.59	0.56	250
	<i>m</i> -	1.06	1.00	
	<i>p</i> -	2.79	2.63	

柱温升到 280 后基线仍很平稳,而以 Cl⁻为阴离子的 PSOL 柱温在升至 190 时基线漂移比较明显。因此, [PSOM Im][NTf₂] 具有较高的热稳定性,更适于分离高沸点的样品。

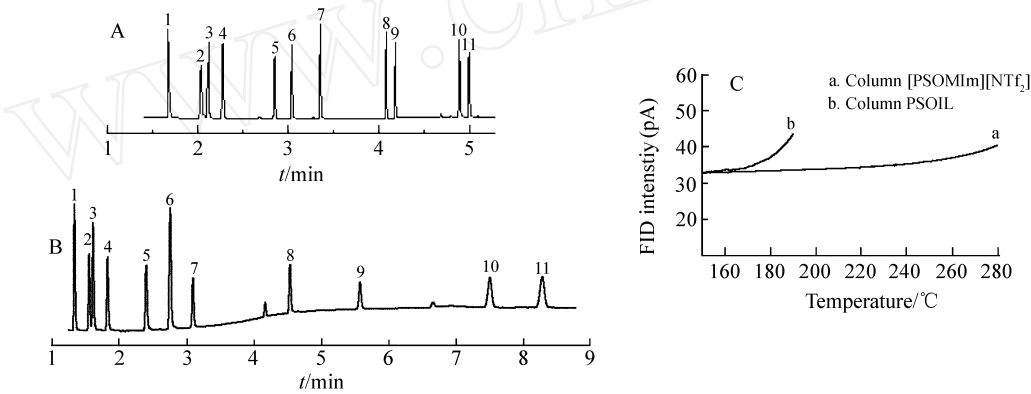


图 2 多环芳烃在 [PSOM Im][NTf₂] 柱 (A) 和 PSOL 柱 (B) 上的分离图以及程序升温的基线测试 (C)

Fig 2 Chromatograms of polycyclic aromatic hydrocarbons on both column [PSOM Im][NTf₂] (A) and column PSOL (B), and baseline profile of the two columns under programmed temperature (C)
峰号 (Peaks): 1. 萘 (Naphthalene); 2. β -甲基萘 (β -Methylnaphthalene); 3. α -甲基萘 (α -Methylnaphthalene); 4. 联苯 (Biphenyl); 5. 芴 (Acenaphthene); 6. 氧芴 (Dibenzofuran); 7. 芘 (Fluorene); 8. 菲 (Phenanthrene); 9. 三甲苯 (Tritane); 10. 荧蒽 (Fluoranthene); 11. 芘 (Pyrene)。条件 (Conditions): (A) 初温 150 , 保持 2 min; 50 /min 升到 280 (150 for 2 min, 50 /min to 280), 线速度 (Linear velocity): 18 cm/s (B) 初温 150 , 保持 2 min; 18 /min 升到 190 (150 for 2 min, 18 /min to 190), 线速度 (Linear velocity): 15 cm/s (C) 柱温程序 (Oven temperature program): 初温 150 , 以 10 /min 分别升至 280 (a) 和 190 (b) (Initiate temperature 150 , then increased to 280 (a) and 190 (b) at a rate of 10 /min, respectively) 。

References

1 Amstrong D W, He L F, Liu Y S. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(17): 3873 ~ 3876
2 Anderson J L, Amstrong D W. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(19): 6453 ~ 6462
3 Hsieh Y N, Ho W Y, Homg R S, Huang P C, Hsu C Y, Huang H H, Kuei C H. *Chromatographia*, **2007**, 66(8): 607 ~ 611
4 Hsieh Y N, Homg R S, Ho W Y, Huang P C, Hsu C Y, Wang T J, Kuei C H. *Chromatographic*, **2008**, 67(5): 413 ~ 420
5 ZOU Qiao-Li(邹巧莉), CHEN Zhi-Yao(陈志瑶), ZHENG Jing-Jing(郑京京), XNG Jun(邢 钧), WU Cai-Ying(吴采樱). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, **2007**, 28(7): 1260 ~ 1262

- 6 LI Kai-Hui(李凯慧), CHEN Zhi-Yao(陈志瑶), ZHANG Shao-Wen(张少文), WANG Xiao-Dong(王晓东), WU Cai-Ying(吴采樱), XING Jun(邢 钧). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(4): 511 ~ 514
- 7 Baltazar Q Q, Leininger S K, Anderson J L. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1182(1): 119 ~ 127
- 8 SUN Xiao-Jie(孙晓杰), ZHANG Shao-Wen(张少文), WANG Fang(王 芳), WU Cai-Ying(吴采樱), XING Jun(邢 钧). *Chin. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2009**, 30(7): 1326 ~ 1328
- 9 Wei Q Q, Qi M L, Fu R N. *Chinese Chem. Lett.*, **2009**, 20(9): 1111 ~ 1114

Polymeric Ionic Liquid as High Temperature Stationary Phase for Gas Chromatography

SUN Xiao-Jie¹, ZHU Yu-Ling¹, HAN Chan-Hyon², WU Cai-Ying¹, XING Jun^{*1}

¹ (Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine, Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

² (Institute of Analysis, KM IL SUNG University, Pyongyang, D. P. R. K)

Abstract A novel ionic liquid bonded polysiloxane ([PSOM In][NTf₂]) was prepared through synthesizing ionic liquid bonded stationary phase with Cl⁻ and an anion exchange reaction to replace the chloride anion with bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (NTf₂⁻) anion. The polymer was thermal stable and the thermogravimetric test indicated that the [PSOM In][NTf₂] began to decompose slightly after 380 °C. Then a capillary tube (8 m × 0.25 mm i.d.) was coated by static method to prepare a gas chromatographic column. The chromatographic performance was evaluated and demonstrated. The result showed that the [PSOM In][NTf₂] stationary phase exerted good selectivity and high thermal stability for Grob reagent mixture and many types of compounds. The present study suggests that the novel ionic liquid bonded polysiloxane stationary phase has a great potential for further study and application.

Keywords Gas chromatography; Stationary phase; Ionic liquid; Polysiloxane

(Received 22 December 2009; accepted 28 February 2010)

《原子发射光谱分析技术及应用》

该书以实际中广泛应用的发射光谱现代分析仪器为对象,介绍了原子发射光谱分析技术的原理和必要的基础知识,主要发射光谱仪器的分析技术及其实际应用。着重介绍火花源原子发射光谱、电感耦合等离子体发射光谱和辉光放电发射光谱的仪器结构、分析技术及其应用,并分别列举了这三种光谱分析方法在各行业中的典型分析实例,及其在国家标准及相关行业标准中的应用情况,同时简要介绍了光谱分析过程中的误差分析及测定结果不确定度的数理统计方法,为发射光谱分析数据的可比性和溯源性提供参考知识。同时,书中也介绍了原子发射光谱仪器中实用类型仪器的结构、附件及其使用要求和仪器的日常维护知识,列举了新型现代化仪器的性能、特点及其应用范围。

该书由郑国经、计子华、余兴编著,化学工业出版社于 2010 年 1 月出版,定价 80.00 元。