

5 种多糖类手性柱分离 19 种手性多氯联苯的对比研究

徐娜娜¹ 穆朋倩¹ 贾琪¹ 柴婷婷^{1,2} 尹志强¹ 杨曙明¹ 邱静^{*1}

¹(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,农业部农产品质量安全重点实验室,北京 100081)

²(中国农业大学应用化学系,北京 100193)

摘 要 采用高效液相色谱在正相条件下对常温稳定存在的 19 种手性多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs) 进行了拆分,对比了 5 种不同多糖类手性色谱柱的拆分效果。其中 Lux Cellulose-1, Cellulose-3 和 Cellulose-4 分离效果较好,在 Cellulose-1 上 PCBs91,136,139,149 和 171 可基线分离,在 Cellulose-3 上 PCBs45,84,88,95,131,135,144 和 149 能够完全分离,在 Cellulose-4 上 PCBs88,131,139,171 和 174 能够完全分离,在以上 3 种色谱柱上 PCBs132,175,176,183,196 和 197 可部分分离,但 Cellulose-2 和 Amylose-2 对这 19 种手性 PCBs 分离效果很差。考察了温度对拆分的影响,结果在 5℃ ~ 30℃ 之间,PCBs 对映体在 Cellulose-1 和 Cellulose-3 上对应的范特霍夫方程线性关系较好,而 Cellulose-4 受柱温影响不稳定。手性 PCBs 拆分过程整体受焓驱动,温度降低有利于对映体分离。利用在线旋光确定了各 PCBs 的对映体洗脱顺序,结果表明 PCBs 对映体的拆分程度和旋光洗脱顺序受苯环上氯原子取代数目和取代位置的影响。

关键词 多氯联苯; 对映体; 手性固定相; 旋光; 洗脱顺序

1 引 言

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs) 作为持久性有机污染物,具有高度的致癌、致畸和致突变毒性^[1]。PCBs 有 209 种同系物,其中室温下稳定存在的手性 PCBs 有 19 种^[2],这些 PCBs 的对映体在生物蓄积、代谢、转化以及毒性效应等多方面呈现选择性差异。例如,PCB95 在鱼类中的对映体分数(Enantiomer fraction, EF) <0.5,而在双壳类中 EF>0.5^[3];小鸡胚胎肝细胞体外活性试验表明,(+)-PCB139 对细胞色素 P450 的诱导量远大于(-)-PCB139^[4]。可见建立有效的手性 PCBs 分离方法,从对映体水平上研究手性 PCBs 的环境污染问题十分重要。郑芸等对多糖类手性固定相在色谱中的应用做了评述^[5]。Wong 等^[6]利用 7 种气相色谱柱拆分了上述 19 种手性 PCBs,其中 PCBs 45,91,95,132,136,149,174 和 176 实现成功分离。相对于气相色谱法,液相色谱拆分方法更为快捷,有利于单一对映体的分离制备。Haglund^[7]采用全甲基化 β -环糊精衍生硅胶手性固定相对 26 种手性 PCBs 进行拆分,PCBs40,82,84,131,132,135,136,174,175,176 和 196 达到完全分离。尹文华等^[8]采用 3 种多糖类手性固定相拆分了 21 种手性 PCBs,仅有 PCBs 45,84,171 和 180 达到完全分离。本研究采用液相色谱法对 19 种手性 PCBs 进行了拆分,对比了 5 种多糖类手性色谱柱的拆分性能,考察了柱温的影响,并采用在线旋光确定了各 PCBs 的对映体洗脱顺序。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 1200 系列高效液相色谱(美国 Agilent 公司),配置 G1322A 脱气机、G1311A 四元梯度泵、G1316B 柱温箱和 G1315C 二极管阵列检测器,Agilent 化学工作站采集紫外和旋光信号。CHIRALYS-ER-MP 旋光仪(德国 IBZ MESSTECHNIK 公司,由北京赛普瑞生科技开发有限责任公司提供),手性 PCBs 标准品(纯度>97%,美国 AccuStandard 公司)。正己烷、异辛烷为色谱纯(美国 Fisher 公司)。

2015-01-15 收稿; 2015-04-13 接受

本文系国家自然科学基金资助项目(Nos. 21477161,21177156)

* E-mail: qiuqing@caas.cn

2.2 色谱条件及色谱参数、热力学参数的计算

色谱柱采用的手性固定相: Lux Cellulose-1 为纤维素三-(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯), Cellulose-2 为纤维素三-(3-氯-4-甲基苯基氨基甲酸酯), Cellulose-3 为纤维素三-(对甲基苯基氨基甲酸酯), Cellulose-4 为纤维素三-(4-氯-3-甲基苯基氨基甲酸酯), Amylose-2 为直链淀粉三-(5-氯-2-甲基苯基氨基甲酸酯)。色谱柱均由广州菲罗门公司提供,规格均为 250 mm×4.6 mm,粒径 5 μm(以下 Cellulose 和 Amylose 分别简称为 Cel 和 Amy)。流动相为 100% 正己烷,检测波长 220 nm,流速 0.5 mL/min。用异辛烷配制质量浓度为 500 mg/L 的 PCBs 标准溶液,进样量 20 μL。

色谱参数主要有:容量因子 $k' = (t - t_0) / t_0$; 分离因子 $\alpha = k'_2 / k'_1$; 分离度 $R_s = 2(t_2 - t_1) / (w_2 + w_1)$, 其中 t_0 为色谱柱死时间(Cel-1, Cel-3 和 Cel-4 的死时间分别为 6.48, 6.85 和 8.06 min), t_0 在正相色谱中常用 1,3,5-三叔丁基苯作为标志物测定, t_2 及 t_1 分别为第二/第一洗脱峰的保留时间; w_2 及 w_1 分别为第二/第一洗脱峰之基线峰宽。为了探讨温度对手性 PCBs 对映体分离的影响,本研究将不同柱温(5℃, 10℃, 15℃, 20℃, 25℃, 30℃)下的色谱参数用于推导热力学参数。色谱参数、柱温与热力学参数之间的关系可用色谱保留过程的范特霍夫方程(van't Hoff equation)表示^[9-11],如式(1):

$$\ln k' = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R + \ln \Phi = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^* \quad (1)$$

其中, k' 为某一对映体的保留因子, R 为气体常数, T 为绝对温度, Φ 为相比, ΔH° 、 ΔS° 分别代表该对映体在固定相与流动相分配的摩尔焓变和熵变,用 ΔS^* 代替 $\Delta S^\circ / R + \ln \Phi$ 。结合 Gibbs-Helmholz 关系式(如式(2)):

$$\Delta \Delta G^\circ = \Delta \Delta H^\circ - T \Delta \Delta S^\circ \quad (2)$$

可推导出分离因子 α 与热力学函数之间的关系,见式(3):

$$\ln \alpha = -\Delta \Delta H^\circ / RT + \Delta \Delta S^\circ / R \quad (3)$$

其中 $\Delta \Delta G^\circ$, $\Delta \Delta H^\circ$, $\Delta \Delta S^\circ$ 分别代表两个对映体在两相间分配的自由能变、焓变和熵变之差。若对映体与固定相之间的相互作用在所研究的温度范围内不发生变化,则以 $\ln \alpha$ 和 $\ln k'$ 对 $1/T$ 作图应为直线,根据直线斜率或截距可求得手性拆分过程对应的热力学参数。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱对手性 PCBs 拆分效果的影响

由表 1 可知,手性 PCBs 在 Cel-1 和 Cel-3 上具有较好分离效果,两种色谱柱共能分离 17 种 PCBs (PCBs174, 197 外),且具有一定互补作用; Cel-4 能拆分 6 种 PCBs,但随着温度的改变色谱柱识别能力

表 1 19 种手性多氯联苯在不同手性色谱柱上的分离结果

Table 1 Separation results of 19 chiral polychlorinated biphenyls (PCBs) on different chiral columns

化合物 Compounds	化学名称 Chemical name	色谱柱 Columns	容量因子 k'_1	分离因子 α	分离度 R_s	洗脱顺序 Elution order
PCB 45	2,2',3,3'-四氯联苯 2,2',3,3'-Tetrachlorobiphenyl	Cel-3	1.03	1.43	3.10	(+)/(+)
PCB 84	2,2',3,3',5'-五氯联苯 2,2',3,3',5'-Pentachlorobiphenyl	Cel-3	0.89	1.21	1.38	(+)/(+)
PCB 88	2,2',3,3',4'-五氯联苯 2,2',3,3',4'-Pentachlorobiphenyl	Cel-3 Cel-4	0.62 0.60	1.42 1.20	2.11 1.57	(+)/(+) (+)/(+)
PCB 91	2,2',3,3',4'-五氯联苯 2,2',3,3',4'-Pentachlorobiphenyl	Cel-1	1.26	1.31	1.74	(+)/(+)
PCB 95	2,2',3,3',5'-五氯联苯 2,2',3,3',5'-Pentachlorobiphenyl	Cel-3	0.53	1.51	2.55	(+)/(+)
PCB 131	2,2',3,3',3',4'-六氯联苯 2,2',3,3',3',4'-Hexachlorobiphenyl	Cel-3 Cel-4	0.57 0.78	1.29 1.21	1.50 1.85	(+)/(+) (+)/(+)
PCB 132	2,2',3,3',3',4'-六氯联苯 2,2',3,3',3',4'-Hexachlorobiphenyl	Cel-1	1.46	1.19	1.17	(+)/(+)
PCB 135	2,2',3,3',3',5'-六氯联苯 2,2',3,3',3',5'-Hexachlorobiphenyl	Cel-3	0.47	1.23	1.61	(+)/(+)
PCB 136	2,2',3,3',3',6'-六氯联苯 2,2',3,3',3',6'-Hexachlorobiphenyl	Cel-1	1.61	1.31	1.94	(+)/(+)

续表 1(Continued to Table 1)

化合物 Compounds	化学名称 Chemical name	色谱柱 Columns	容量因子 k'_1	分离因子 α	分离度 R_s	洗脱顺序 Elution order
PCB 139	2 2' 3 4 4' 6-六氯联苯	Cel-1	0.97	1.39	1.83	(+) / (-)
	2 2' 3 4 4' 6-Hexachlorobiphenyl	Cel-4	0.49	1.19	1.28	(+) / (-)
PCB 144	2 2' 3 4 5' 6-六氯联苯	Cel-1	1.15	1.29	1.55	(-) / (+)
	2 2' 3 4 5' 6-Hexachlorobiphenyl	Cel-3	0.79	1.39	1.71	(-) / (+)
PCB 149	2 2' 3 4' 5' 6-六氯联苯	Cel-4	0.58	1.15	1.13	(-) / (+)
	2 2' 3 4' 5' 6-Hexachlorobiphenyl	Cel-1	1.05	1.34	1.72	(-) / (+)
PCB 171	2 2' 3 3' 4 4' 6-七氯联苯	Cel-3	0.55	1.25	1.27	(-) / (+)
	2 2' 3 3' 4 4' 6-Heptachlorobiphenyl	Cel-1	1.23	1.47	2.47	(+) / (-)
PCB 174	2 2' 3 3' 4 5 6'-七氯联苯	Cel-4	0.83	1.16	1.46	(+) / (-)
	2 2' 3 3' 4 5 6'-Heptachlorobiphenyl	Cel-4	0.82	1.24	1.77	(-) / (+)
PCB 175	2 2' 3 3' 4 5' 6-七氯联苯	Cel-1	1.06	1.22	1.14	(+) / (-)
	2 2' 3 3' 4 5' 6-Heptachlorobiphenyl					
PCB 176	2 2' 3 3' 4 6 6'-七氯联苯	Cel-1	0.98	1.25	1.32	(-) / (+)
	2 2' 3 3' 4 6 6'-Heptachlorobiphenyl					
PCB 183	2 2' 3 4 4' 5' 6-七氯联苯	Cel-1	0.88	1.21	1.03	(-) / (+)
	2 2' 3 4 4' 5' 6-Heptachlorobiphenyl					
PCB 196	2 2' 3 3' 4 4' 5 6'-八氯联苯	Cel-1	0.90	1.24	1.13	(+) / (-)
	2 2' 3 3' 4 4' 5 6'-Octachlorobiphenyl					
PCB 197	2 2' 3 3' 4 4' 6 6'-八氯联苯	Cel-3	0.16	1.23	0.59	(+) / (-)
	2 2' 3 3' 4 4' 6 6'-Octachlorobiphenyl					

发生变化;然而在 Cel-2 和 Amy-2 上 PCBs 对映体很难分离。

实验观察到 ,PCBs 45 ,84 ,88 ,95 ,131 ,135 ,144 和 149 在 Cel-3 上能够达到完全分离 ,而 PCBs 91 ,132 ,139 ,171 ,175 和 197 只能部分分离。在 Cel-1 上 PCBs 91 ,136 ,139 ,149 和 171 可基线分离 ,PCBs 95 ,132 ,144 ,175 ,176 ,183 和 196 只能部分分离。此外 ,PCBs 88 ,131 ,139 ,171 和 174 在 Cel-4 上都能完全分离。由此可 ,Cel-1 ,Cel-3 和 Cel-4 可完全或部分拆分 19 种 PCBs ,其中 Cel-1 和 Cel-3 分离效果较好 ,Cel-4 可以作为补充。图 1 给出了部分手性 PCBs 的典型拆分色谱图及旋光图谱。

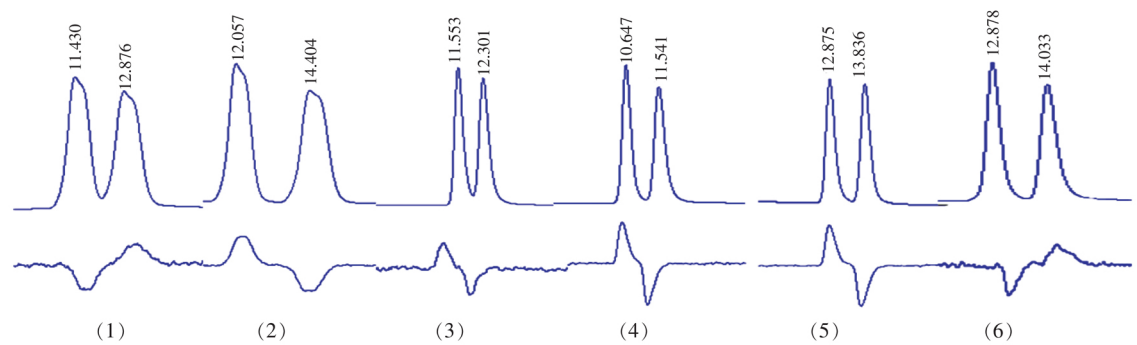


图 1 6 种手性 PCBs 的典型拆分色谱图及旋光洗脱顺序: (1) Cel-1 分离 PCB 149 ,(2) Cel-1 分离 PCB 171 ,(3) Cel-3 分离 PCB 84 ,(4) Cel-3 分离 PCB 88 ,(5) Cel-4 分离 PCB 131 ,(6) Cel-4 分离 PCB 174

Fig. 1 Typical enantioseparation chromatograms and optical elution orders of 6 PCBs: (1) PCB 149 on Cel-1 , (2) PCB 171 on Cel-1 ,(3) PCB 84 on Cel-3 ,(4) PCB 88 on Cel-3 ,(5) PCB 131 on Cel-4 ,(6) PCB 174 on Cel-4

纤维素的三苯基氨基甲酸酯衍生物可以通过分子内的氢键形成螺旋结构 ,对映体能与极性氨基甲酸酯形成氢键 ,和 C=O 形成偶极-偶极相互作用^[12]。PCBs 芳环(Ar)上的碳有相对强的吸电子能力 ,与固定相可形成 Ar—H···O 型的弱氢键作用。但在 PCBs 对映体拆分过程贡献最大的是手性螺旋空穴的包夹作用和溶质苯环与固定相的 π - π 作用 ,由于每个对映体与固定相作用强度不同 ,从而导致对映体分离^[8]。

苯环取代基的性质、数目及位置对手性拆分影响很大 ,甲基和卤素取代时能增强衍生物的手性拆分

能力。通常,苯环单取代基在 3、4 位比 2 位的拆分能力强; 3-4-位或 3-5-位取代的二甲基及二氯苯基氨基甲酸酯对大多数手性化合物表现出比单取代衍生物更好的手性识别能力^[12],因此 Cel-4 拆分能力更强。Cel-4 可拆分的手性 PCBs 除 PCB174 外都能在 Cel-4 或 Cel-3 上得到分离,可能是苯环上同时引入供电子的甲基和吸电子的卤素形成了协同作用^[13]。此外,Cel-2 和 Cel-4 对手性 PCBs 拆分结果有所差异,说明对映体的分离过程不仅与电荷相互作用有关,还与立体结构有关。然而,Amy-2 拆分效果很差,这与文献[8]的结果有差别,其原因有待进一步研究。

3.2 温度对手性 PCBs 拆分效果的影响及其热力学探讨

当 Cel-4 柱温升高时,容量因子 k 和分离因子 α 随之减小,分离度 R_s 在 5℃~30℃ 范围内也逐渐降低。当 Cel-3 柱温升高时 k 和 α 都减小,而 R_s 呈现先升高后降低的趋势。随着 Cel-4 柱温上升, k 增大,而 α 几乎保持不变, R_s 在 5℃~30℃ 范围变化较复杂,表明 Cel-4 受柱温影响较大,且不稳定。PCBs 对映体在 Cel-4 和 Cel-3 上对应的 van't Hoff 方程线性关系较好(见表 2),说明热力学参数在所考察温度范围内为定值,固定相的构型未发生明显变化,对映体的保留机制及选择作用不变。然而,在温度升高过程中 Cel-4 的 van't Hoff 图形出现波动,说明其热力学参数有所改变,固定相构型发生了变化,很可能是由于温度的变化引起 π - π 作用堆积形态的变化^[14]。

ΔH° 可衡量溶质在固定相上吸附过程的放热情况, ΔS° 可表示溶质吸附过程自由度的变化情况。手性 PCBs 对映体的 ΔH° 值在 -4.8~-15.7 kJ/mol 之间,其值越负,表明与固定相的作用越强; PCBs 对映体的 ΔS° 值在 -18.2~-55.4 kJ/mol 之间,其值越负,说明自由度降低越多,使得分子总体变得更有序。 $\Delta\Delta H^\circ$ 可表征为两对映体与手性固定相作用强度之差,而 $\Delta\Delta S^\circ$ 则可表征为两对映体与手性固定相作用过程中构象匹配性的差别程度^[10]。PCBs 对映体的 $\Delta\Delta H^\circ$ 和 $\Delta\Delta S^\circ$ 均为负值(PCBs 88、131 除外),因此其对映体的手性拆分过程受焓驱动,后出峰对映体较前出峰对映体与固定相间存在更强的作用,且形成络合物后分子总体上更加有序,温度的降低有利于对映体的分离。然而,PCBs 88、131 在 Cel-4 上拆分时, ΔH° 和 ΔS° 均为正值,表明其对映体分离过程受熵驱动,分离度 R_s 随着温度升高而增大。

表 2 手性 PCBs 对映体的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of chiral PCBs enantiomers

化合物 Compounds	$\ln k = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$	相关系数 Correlation coefficient (R_1^2)	焓变 ΔH° (kJ/mol)	熵变 ΔS° (J/mol)	$\ln \alpha = -\Delta\Delta H^\circ/RT + \Delta\Delta S^\circ/R$	相关系数 Correlation coefficient (R_2^2)	焓变差 $\Delta\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	熵变差 $\Delta\Delta S^\circ$ (J/mol)
PCB 45 ^b	$\ln k_1 = 1889.8/T - 6.6657$	0.9137	-15.7	-55.4	—	—	—	—
	$\ln k_2 = 1733.7/T - 5.8369$	0.9181	-14.4	-48.5				
PCB 84 ^b	$\ln k_1 = 1125.6/T - 4.0786$	0.9895	-9.4	-33.9	$\ln \alpha = 97.068/T - 0.1617$	0.8601	-0.8	-1.3
	$\ln k_2 = 1097.5/T - 3.8121$	0.9931	-9.1	-31.7				
PCB 88 ^b	$\ln k_1 = 1505.4/T - 5.6366$	0.9479	-12.5	-46.9	—	—	—	—
	$\ln k_2 = 1394/T - 4.9558$	0.993	-11.6	-41.2				
PCB 91 ^b	$\ln k_1 = 1153.8/T - 4.442$	0.9744	-9.6	-36.9	—	—	—	—
	$\ln k_2 = 1161.1/T - 4.3744$	0.9767	-9.7	-36.4				
PCB 95 ^a	$\ln k_1 = 1075.1/T - 3.4563$	0.9482	-8.9	-28.7	$\ln \alpha = 163.68/T - 0.3854$	0.9297	-1.4	-3.2
	$\ln k_2 = 1238.8/T - 3.8417$	0.953	-10.3	-28.7				
PCB 131 ^b	$\ln k_1 = 1107.5/T - 4.3084$	0.9828	-9.2	-35.8	—	—	—	—
	$\ln k_2 = 1136.3/T - 4.1488$	0.9849	-9.4	-34.5				
PCB 132 ^b	$\ln k_1 = 1070.8/T - 3.9956$	0.9842	-8.9	-33.2	$\ln \alpha = 175.82/T - 0.52$	0.7511	-1.5	-4.3
	$\ln k_2 = 1235.4/T - 4.4813$	0.9629	-10.3	-37.3				
PCB 135 ^b	$\ln k_1 = 950.61/T - 3.9731$	0.9689	-7.9	-33.0	$\ln \alpha = 128.62/T - 0.2264$	0.5919	-1.1	-1.9
	$\ln k_2 = 1142.6/T - 4.4248$	0.9915	-9.5	-36.8				
PCB 136 ^a	$\ln k_1 = 776.1/T - 2.1841$	0.8515	-6.5	-18.2	$\ln \alpha = 194.68/T - 0.3991$	0.7651	-1.6	-3.3
	$\ln k_2 = 970.78/T - 2.5832$	0.8365	-8.1	-21.5				

续表 2(Continued to Table 2)

化合物 Compounds	$\ln k = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$	相关系数 Correlation coefficient (R_1^2)	焓变 ΔH° (kJ/mol)	熵变 ΔS° (J/mol)	$\ln \alpha = -\Delta \Delta H^\circ / RT + \Delta \Delta S^\circ / R$	相关系数 Correlation coefficient (R_2^2)	焓变差 $\Delta \Delta H^\circ$ (kJ/mol)	熵变差 $\Delta \Delta S^\circ$ (J/mol)
PCB 139 ^a	$\ln k_1 = 663.78 / T - 2.4252$	0.8928	-5.5	-20.2	$\ln \alpha = 178.11 / T - 0.3131$	0.7325	-1.5	-2.6
	$\ln k_2 = 841.88 / T - 2.7383$	0.9688	-7.0	-22.8				
PCB 144 ^a	$\ln k_1 = 724.32 / T - 2.4682$	0.9681	-6.0	-20.5	$\ln \alpha = 157.28 / T - 0.3102$	0.9659	-1.3	-2.6
	$\ln k_2 = 881.6 / T - 2.7784$	0.9708	-7.3	-23.1				
PCB 149 ^a	$\ln k_1 = 564.65 / T - 1.9721$	0.9633	-4.7	-16.4	$\ln \alpha = 158.54 / T - 0.2818$	0.9647	-1.32	-2.34
	$\ln k_2 = 723.19 / T - 2.254$	0.9654	-6.0	-18.7				
PCB 171 ^a	$\ln k_1 = 675.36 / T - 2.2244$	0.9715	-5.6	-18.5	$\ln \alpha = 287.36 / T - 0.6584$	0.8827	-2.39	-5.47
	$\ln k_2 = 1142.3 / T - 3.5346$	0.9819	-9.5	-29.4				
PCB 174 ^a	$\ln k_1 = 700.79 / T - 2.3037$	0.9534	-5.8	-19.2	$\ln \alpha = 69.549 / T - 0.1068$	0.8438	-0.58	-0.89
	$\ln k_2 = 770.34 / T - 2.4106$	0.947	-6.4	-20.0				
PCB 175 ^a	$\ln k_1 = 789.51 / T - 2.7776$	0.9873	-6.6	-23.1	$\ln \alpha = 109.65 / T - 0.198$	0.9593	-0.91	-1.65
	$\ln k_2 = 881.59 / T - 2.9082$	0.9734	-7.3	-24.2				
PCB 176 ^a	$\ln k_1 = 573.58 / T - 2.0766$	0.9521	-4.8	-17.3	$\ln \alpha = 164.76 / T - 0.3675$	0.9887	-1.37	-3.06
	$\ln k_2 = 738.34 / T - 2.4442$	0.9707	-6.1	-20.3				
PCB 183 ^a	$\ln k_1 = 661.28 / T - 2.4949$	0.9923	-5.5	-20.7	$\ln \alpha = 76.975 / T - 0.0832$	0.9663	-0.64	-0.69
	$\ln k_2 = 738.26 / T - 2.5782$	0.9933	-6.1	-21.4				
PCB 196 ^a	$\ln k_1 = 670.42 / T - 2.5189$	0.9964	-5.6	-20.9	$\ln \alpha = 78.318 / T - 0.0616$	0.8356	-0.65	-0.51
	$\ln k_2 = 748.74 / T - 2.5805$	0.9934	-6.2	-21.5				
PCB 196 ^b	$\ln k_1 = 1081.4 / T - 4.5934$	0.9914	-9.0	-38.2	$\ln \alpha = 68.52 / T - 0.0562$	0.9317	-0.57	-0.47
	$\ln k_2 = 1149.9 / T - 4.6495$	0.992	-9.6	-38.7				
PCB 197 ^b	$\ln k_1 = 815.23 / T - 4.497$	0.8995	-6.8	-37.4	-	-	-	-
	$\ln k_2 = 826.4 / T - 4.3262$	0.8839	-6.9	-36.0				

注: a 和 b 分别为 Cel-1 和 Cel-3。

Note: a and b are Cel-1 and Cel-3, respectively.

3.3 分子结构对手性 PCBs 拆分效果的影响

PCBs 分子式为 $(C_{12}H_{10})_n Cl_n$ (n 为 1 ~ 10 之间的整数) ,因其苯环上氯原子的取代数目和位置不同而形成了 209 种同系物,这也正是导致不同手性 PCBs 具有不同拆分效果的原因。五氯、六氯取代手性 PCBs 比七氯和八氯取代 PCBs 容易分离,说明苯环上氯原子取代数目越多,其对映体越难分离。其次 PCBs 88、131 可以在 Cel-3 和 Cel-4 上达到基线分离,PCBs 139、171 在 Cel-1 和 Cel-4 上都能完全分离,PCB 149 在 Cel-1 和 Cel-3 上也能完全分离,以此推断 PCBs 88,131,139,149 和 171 可能具有较强的活性。这与 Haglund^[7]所认为的含有 2,3 邻位取代,而没有 3'位取代的 PCBs 较难拆分的观点并非完全一致,可能是气相色谱与液相色谱的差异及色谱柱的不同造成的。此外,除 PCB 197 以外,其他 18 种 PCBs 能在至少 1 种色谱柱上得到较好分离,从表 1 可以看出 PCB 197 在两个苯环上具有相同的 2,3,4,6 位氯原子取代,可能这种对称的多氯取代结构具有较强的稳定性。

3.4 PCBs 对映体的旋光洗脱顺序

采用正负在线旋光信号确定了对映体的洗脱顺序。从表 1 可知,在 Cel-1, Cel-3 和 Cel-4 上手性 PCBs 对映体的旋光洗脱顺序一致,其中 PCBs 45,84,88,91,131,132,135,139,171,175,196 和 197 的 (+) -对映体先被洗脱,而 PCBs 95,136,144,149,174,176 和 183 的 (-) -对映体则先被洗脱。在 Cel-2 和 Amy-2 上手性 PCBs 很难分离,因此未能给出旋光洗脱顺序。PCB 95 为五氯取代,PCBs 136,144,149 为六氯取代,PCBs 174,176,183 为七氯取代;且它们在两个苯环上分别存在 2,3,6 位和 2,4,

5 或 2,5 位取代。表明 PCBs 对映体的洗脱顺序可能与苯环上取代基的空间位置有关,但有待深入研究。同一手性 PCB 在 3 种手性柱上的旋光洗脱顺序完全一致,说明固定相上的 3 种取代基对 PCBs 对映体的洗脱顺序没有影响,手性拆分可能主要源于固定相手性螺旋空穴的包夹作用。此外,以正己烷为流动相更换色谱柱和改变柱温都没有引起对映体旋光信号改变,说明这些条件的改变不会导致 PCBs 对映体的洗脱顺序发生变化^[6,15]。

4 结 论

考察的 19 种手性 PCBs 在 Cel-1 上有 5 种可基线分离,在 Cel-3 和 Cel-4 上分别有 8 种和 5 种 PCBs 完全分离,Cel-1 和 Cel-3 组合可以完全或部分分离 17 种 PCBs。在 5℃ ~ 30℃ 范围内,手性 PCBs 拆分过程受焓驱动(除 PCBs 88,131 在 Cel-4 上的分离),后出峰对映体较前出峰对映体与固定相间存在更强的相互作用,低温更利于对映体的分离。手性 PCBs 拆分的难易程度与苯环上氯原子的取代数目和位置有关,氯原子越多对映体分离越难,而取代位置对拆分的影响机理尚未明确。此外,PCBs 对映体的出峰顺序也受到氯原子取代数目和位置的影响,而与色谱柱和温度无关。Cel-1, Cel-3 和 Cel-4 这 3 种色谱柱分离效果较好且具有互补作用,可用于 PCBs 单一对映体样品的分离制备,这对进一步研究手性 PCBs 对映体的选择性环境行为和生物毒性差异具有重要意义。

References

- 1 SHI Yong-Fu, CAI You-Qiong, YU Hui-Juan, TIAN Liang-Liang, HUANG Xuan-Yun, HUANG Dong-Mei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(11): 1640–1645
史永富,蔡友琼,于慧娟,田良良,黄宣运,黄冬梅. *分析化学*, **2014**, 42(11): 1640–1645
- 2 DAI Shou-Hui, ZHAO Hua-Lin, WANG Min, Wong CS, CHAI Ting-Ting, YANG Shu-Ming, QIU Jing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(11): 1758–1763
戴守辉,赵桦林,王敏, Wong C S,柴婷婷,杨曙明,邱静. *分析化学*, **2012**, 40(11): 1758–1763
- 3 Wong C S, Garrison A W, Foreman W T. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35: 33–39
- 4 Püttmann M, Mannschreck A, Oesch F, Robertson L. *Biochem. Pharmacol.*, **1989**, 38(8): 1345–1352
- 5 ZHENG Yun, FANG Ji-Nian. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2004**, 32(5): 685–688
郑芸,方积年. *分析化学*, **2004**, 32(5): 685–688
- 6 Wong C S, Garrison A W. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 866: 213–220
- 7 Haglund P. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 724: 219–228
- 8 YIN Wen-Hua, WU Cheng-Wang, FANG Li, ZHANG An-Ping. *Journal of Zhejiang University of Technology*, **2012**, 40(1): 35–38
尹文华,吴丞往,方力,张安平. *浙江工业大学学报*, **2012**, 40(1): 35–38
- 9 WANG Xin-Quan, WANG Xiang-Yun, XU Hao, ZHANG Hu, LI Zhen. *Chinese Journal of Pesticide Science*, **2011**, 13(1): 53–58
王新全,王祥云,徐浩,张虎,李振. *农药学学报*, **2011**, 13(1): 53–58
- 10 WENG Wen, YAO Bi-Xia, CHEN Xiu-Qin, CHEN You-Zun, LIN Wen-Shi, ZENG Qing-Le. *Prog. Chem.*, **2006**, 18(7/8): 1056–1064
翁文,姚碧霞,陈秀琴,陈友遵,林文士,曾庆乐. *化学进展*, **2006**, 18(7/8): 1056–1064
- 11 ZHOU Ying, ZHANG Shi-Hao, LIU Wei-Ping, CHEN Yi-Hui, YE Li. *Chinese Journal of Pesticide Science*, **2006**, 8(3): 260–264
周瑛,张世浩,刘维屏,陈易晖,叶丽. *农药学学报*, **2006**, 8(3): 260–264
- 12 LI Bing, SHI Jie-Hua, YANG Gen-Sheng. *Chemistry Online*, **2003**, 3: 169–173
李兵,施介华,杨根生. *化学通报*, **2003**, 3: 169–173
- 13 SHAO Bao-Hai, XU Xiu-Zhu, LÜ Jian-De, FU Xiao-Yun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2003**, 31(2): 239–244
邵保海,徐秀珠,吕建德,傅小芸. *分析化学*, **2003**, 31(2): 239–244
- 14 WANG Yu-Zhou, WU An-Xin. *Chinese J. Org. Chem.*, **2008**, 28(6): 997–1011
王宇宙,吴安心. *有机化学*, **2008**, 28(6): 997–1011

- 会议邮箱: metallomics2015@ihep.ac.cn