

自制环糊精衍生物毛细管柱对甲酚二甲酚位置异构体的分离研究

秦金平¹, 马珂¹, 喻红梅², 陈长林¹

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009; 2. 南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226007)

摘 要:采用两种环糊精衍生物(全甲基- β -环糊精; 2,3-二-*O*-苄基-6-*O*-叔丁基二甲基- β -环糊精)作固定相, 研制了 4 根毛细管色谱柱。并考察了稀释剂比例以及柱温对酚系物异构体分离性能的影响。结果表明全甲基环糊精类毛细管柱对甲酚二甲酚位置异构体能完全分离, 苄基类环糊精色谱柱对酚系物有一定的分离能力, 但间甲酚与对甲酚不能基线分离。

关键词:环糊精; 毛细管色谱; 甲酚; 二甲酚; 位置异构体

中图分类号: O 658 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2006)09-530-03

Separation of Cresol and Xylenol Homologue Isomers by Capillary Gas Chromatography with β -Cyclodextrin Derivatives as Stationary Phase

QIN Jin-ping¹, MA Ke¹, YU Hong-mei², CHEN Chang-lin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Jiangsu Nantong 226007, China)

Abstract: Four capillary gas chromatographic columns were prepared using two β -cyclodextrin derivatives (permethylated- β -cyclodextrin, 2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-tert-butyl-dimethylsilyl- β -cyclodextrin) as the stationary phase. The effects of proportion of diluents and column temperature on separation properties were studied. The results show that permethylated- β -cyclodextrin columns have high selectivity for the phenols homologue isomers, whereas 2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-tert-butyl-dimethylsilyl- β -cyclodextrin columns can also separate them, but they can not offer a baseline resolution of *m*-cresol and *p*-cresol.

Key words: cyclodextrin; capillary gas chromatography; cresol; xyleneol; positional isomers

甲酚、二甲酚是重要的医药染料中间体。在甲酚体系中, 由于对甲酚和间甲酚的沸点相差不超过 1 °C, 且甲酚具有很强的极性, 采用常规色谱柱分析比较困难, 尤其对甲酚和二甲酚混合物的分析更加困难。目前, 国内在这方面的研究也有一些报道, 采用 BP-20^[1], 液晶^[2], 环糊精衍生物^[3~7] 等作固定相的毛细管色谱柱来分析。Bieniek G 使用 Ultra 2 (相当于 SE-54) 毛细管柱检测了尿中的酚类化合物^[8], 但是这些分析方法都有一些缺点, 有的峰形有拖尾,

有的不能基线分离。当分析甲酚和二甲酚混合物时, 各异构体之间出现干扰, 不能一次性将所有组分分开。而在实际产品中, 甲酚中总会存在二甲酚杂质。本文采用自制的环糊精衍生物毛细管色谱柱对甲酚和二甲酚异构体混合物显示出了很好的分离性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-6800A 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器

收稿日期: 2006-03-20; 修回日期: 2006-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20476047)

作者简介: 秦金平 (1964 ~), 男, 江苏靖江人, 副教授, 研究方向为高效毛细管色谱柱的研制与应用。E-mail: jpqin @keepring.com; Tel: 025-

83587170

有限公司) ;JS-3030 型色谱工作站(大连江申分离科学技术公司) ;0.25 mm ×30 m 石英毛细管空柱(河北省永年锐泽色谱器件有限公司) 。SE-30(进口) ;SE-54(进口) ;全甲基环糊精(自制) ,2,3-二-*O*-苄基-6-*O*-叔丁基二甲基硅烷基- β -环糊精(自制) ;其它试剂均为分析纯。

1.2 色谱柱的制备

采用静态涂渍法,用二氯甲烷作溶剂,环糊精衍生物(CD)与不同稀释剂复配作固定液,配制成 10 mg/mL 的溶液,制得了 3 根环糊精色谱柱。再采用动态法涂渍了 1 根苄基环糊精色谱柱(溶液浓度为 100 mg/mL)。各色谱柱制备条件见表 1 所示。

表 1 不同环糊精色谱柱

柱号	固定相	稀释剂	CD 与稀释剂配比	涂渍方法
1 [#]	全甲基- β -CD	SE-30	1:4	静
2 [#]	全甲基- β -CD	SE-54	1:9	静
3 [#]	2,3-二- <i>O</i> -苄基-6- <i>O</i> -叔丁基二甲基硅烷基- β -CD	无	无	静
4 [#]	2,3-二- <i>O</i> -苄基-6- <i>O</i> -叔丁基二甲基硅烷基- β -CD	无	无	动

1.3 色谱条件

汽化室温度:230 ;检测室温度:230 ;分流比约:150:1;进样量:0.1~0.3 μ L;载气(高纯 N₂)柱前压 0.06~0.08 MPa;尾吹 25 mL/min,空气流量 300 mL/min,氢气流量 30 mL/min,FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 甲酚在不同色谱柱上的色谱分离性能

常规的 SE-30 和 SE-54 毛细管色谱柱对甲酚中的间和对位异构体,二甲酚中的 2,4-二甲酚和 2,5-二甲酚无分离效果。由于环糊精特殊的空腔结构,对间、对位异构体有特殊的选择性,与 SE-30 和 SE-54 复配,显示出协同效应。能够很好的分离混酚体系。甲酚和二甲酚混合物在 1[#]~4[#] 色谱柱上的分离情况见图 1。3[#] 和 4[#] 相比,二者都是采用 2,3-二-*O*-苄基-6-*O*-叔丁基二甲基硅烷基- β -环糊精作为固定相,不同点在于涂渍方法不同,从图看出,二者分离效果差不多,间、对甲酚的分离效果都稍逊于 1[#] 和 2[#] 柱。4[#] 可能由于采用动态法涂渍,膜厚较厚,导致分析时间长达半小时以上。总的来说,环糊精类毛细管对混酚有分离效果,尤其对间、对甲酚有一定的分离能力。难分离物质对的分离度见表 2。

表 2 不同色谱柱上酚类难分离物质对的分离度

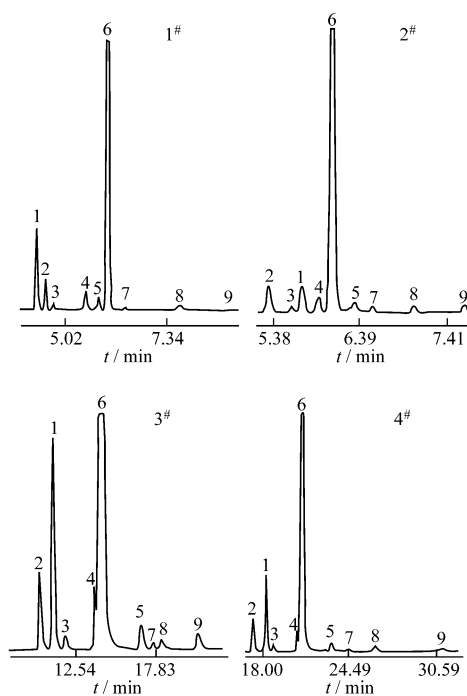
柱号 / #	柱温 /	难分离对出峰顺序	分离度 ¹⁾	
			R ₂₁	R ₃₂
1	160	<i>p</i> , 2,4-二甲酚, <i>m</i>	1.835	1.561
2	160	<i>p</i> , 2,4-二甲酚, <i>m</i>	2.821	1.669
3	140	<i>o</i> , <i>p</i> , <i>m</i>	8.122	0.603
4	130	<i>p</i> , <i>m</i>	1.118	

¹⁾分离度 1.5 时为基线分离;*o*, *m*, *p* 分别表示邻、间、对甲酚。

2.2 稀释剂量对异构体分离性能影响

由于 SE-30 和 SE-54 的性质极为相似,可忽略

稀释剂种类对柱性能的影响,因此,从图 1 我们可以进一步得出,全甲基- β -CD 与稀释剂的比例对色谱分离性能有重要影响,在分析甲酚和二甲酚混合物时出峰顺序明显不同。在 1[#] 柱上 2,6-二甲酚的出峰位置甚至比苯酚还提前,2,4-二甲酚峰在间甲酚峰和对甲酚峰之间。从 2[#] 柱对混酚的分析谱图上看,二甲酚峰都后移,但由于环糊精的作用,各组分能基本分开。因此,可以得出,在制柱过程中全甲基- β -CD 相对含量增加,二甲酚峰位置前移。甲酚峰相对保留时间延长。这些都是由于环糊精的包合作用和空间位阻引起的。由于环糊精对二甲酚的空间位阻比甲酚的空间位阻要大,后者更易于进入环糊精



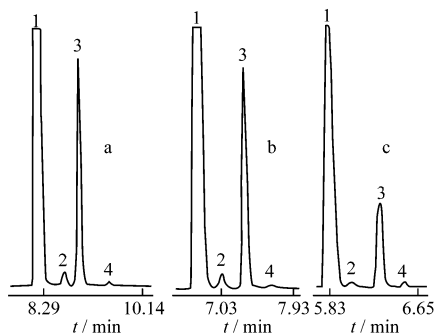
1. 2,6-二甲酚;2. 苯酚;3. 邻甲酚;4. 对甲酚;5. 2,4-二甲酚;6. 间甲酚;7. 2,5-二甲酚;8. 3,5-二甲酚;9. 3,4-二甲酚

图 1 甲酚和二甲酚在 1[#]~4[#] 色谱柱上的色谱图

空腔,所以环糊精的比例增加,对甲酚的包合能力比二甲酚要大,从而使甲酚的相对保留时间延长。总之,在制柱过程中,一定要调整好环糊精和稀释剂的比例,才能使各组分完全分开。如果比例不合适,甲酚峰和二甲酚峰可能出现重叠。

2.3 柱温对酚系物分离性能的影响

我们考察了不同柱温条件下甲酚在 2# 柱上的分离情况。柱温分别在 170, 180, 190 下的色谱分离情况见图 2。从谱图可以看出,温度升高,保留时间缩短,在 190 下,甲酚体系在 7 min 内就可以全部出峰,而且邻、间、对异构体能够完全分开。从图 2 中还可以进一步得出,温度升高,间甲酚峰和对甲酚峰相对较近。这些由于环糊精对甲酚异构体不同包合能力引起的。温度升高,环糊精包合作用力下降,从而间位和对位峰离得相对较近。所以,如果没有其它杂质干扰的情况下,要分析间甲酚样品,最好选择在 190, 分析速度快。要分析对甲酚样品,最好选择在 170, 这样可以避免相邻峰之间的干扰。

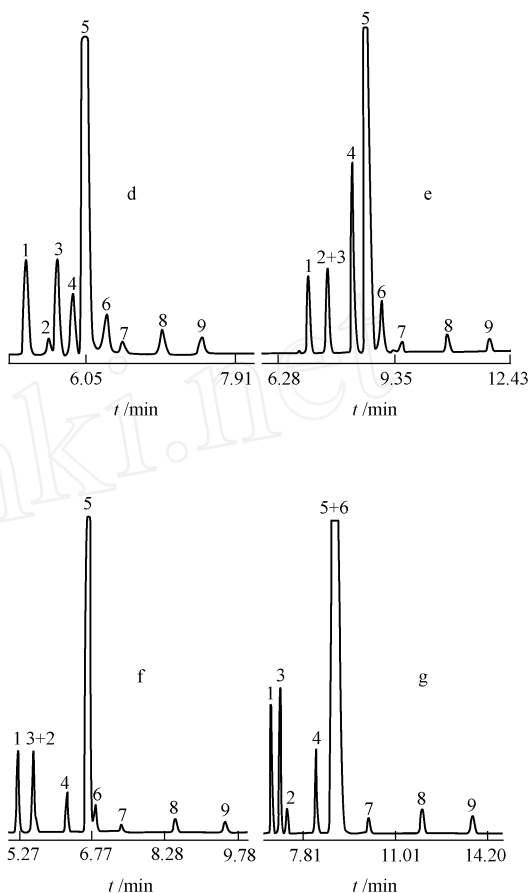


a:170 b:180 c:190
1. 苯酚;2. 邻甲苯酚;3. 对甲苯酚;4. 间甲苯酚

图 2 不同温度条件下甲酚在 2# 柱的分离色谱图

同样,我们也考察了不同柱温条件下,混酚体系在 2# 柱的色谱分离情况。分别考察了其在 150, 160, 170 和 190 下的色谱分离情况(见图 3)。从图 3 可以看出,温度升高,二甲酚异构体峰相对后移,甲酚异构体峰相对前移。在 150 下,2,6-二甲酚在苯酚峰和邻甲酚峰之间,但是间甲酚和 2,4-二甲酚分不开。在 160 下,邻甲酚和 2,6-二甲酚分不开,间甲酚和 2,4-二甲酚也没有基线分离。在 170 下,邻甲酚和 2,6-二甲酚仍然分不开,其他甲酚和二甲酚体系都能完全分开。在 190 下混酚体系分离效果最好,甲酚和二甲酚完全分开。因此,随着温度升高,环糊精包合作用力下降。在保证间甲酚和对甲酚能够分开的条件下,选择最佳的温度,可以把甲酚和二甲酚完全分开,这里在 190 下,分离

效果最好。



d:190 e:170 f:160 g:150 ;d,e 柱前压 0.06 MPa;f,g 柱前压为 0.08 MPa

1. 苯酚;2. 邻甲酚;3. 2,6-二甲酚;4. 对甲酚;5. 间甲酚;6. 2,4-二甲酚;7. 2,5-二甲酚;8. 3,5-二甲酚;9. 3,4-二甲酚

图 3 不同温度下混酚体系在 2# 柱上的分离色谱图

3 结论

用自制的环糊精衍生物毛细管色谱柱对酚系物异构体进行了色谱性能研究。环糊精衍生物种类和稀释剂比例以及柱温对分离效果有很大的影响。结果表明环糊精类色谱柱对甲酚和二甲酚异构体分离具有专属性,全甲基化环糊精和 SE-30(或 SE-54)复配,显示了很好的协同效应,能够一次将甲酚和二甲酚完全分开,取得了令人满意的分离效果,可在国内一般的实验室推广使用。苜基环糊精色谱柱有一定的分离效果,但是不能基线分离。

参考文献:

[1] 蔡增荣,何忠华,蒲祖伦. 气相色谱法测定间甲苯酚含量[J]. 色谱,1995,13(3):211-212.
[2] 唐新德,张其震,赵军,等. 星行大分子液晶在气相色谱分析中的应用研究[J]. 中国环境监测,2001,17(4):17-19.

(下转第 523 页)

- 168.92 (v: mV/s), $r = 0.9996$, 说明该电极反应不可逆。

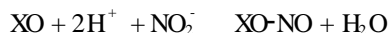
3.3 电极反应电子数 n 、转移系数 和电极反应速率常数 k_s 的测定^[13]

试验测定二次导数峰电流的半峰宽为 27 mV, 可求得 $n = 1.59$, 该电极反应的电子转移数为 2。由 $E_p - \lg v$ 的直线关系斜率 $\frac{dE}{d \ln v} = - \frac{2.303RT}{nF} = - 0.04654(25)$, 求得 $n = 1.27$, 已测得 $n = 2$, 转移系数 $\alpha = 0.63$ 。

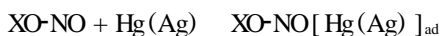
3.4 电极反应机理初探

由甲基橙的结构可知, 该物质分子中既含有苯环又含有偶氮, 而偶氮基的电子云密度比苯环上要大, 又与二甲胺基苯连接的氮原子电子云密度更大, 故此在酸性溶液中, NO_2^- 离解所得的亚硝酰离子易与该氮原子结合, 产生 N -亚硝基化合物, 该化合物具有较大的电子共轭体系, 因其电子与汞电极表面交迭而被吸附, 还原时产生灵敏吸附还原波。有关电极反应推测如下:

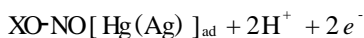
(1) 酸性条件下, 甲基橙发生亚硝化反应得亚硝基化合物:



(2) 亚硝基化合物在汞表面的吸附反应:



(3) 吸附化合物在阴极上的还原反应:



4 样品分析测定

按实验方法, 取适量水样进行测定, 测定结果见表 1。

表 1 样品中 NO_2^- 的分析结果 ($n = 6$)

水样	平均值 / 10^{-6} mol L^{-1}	相对标准 偏差 (RSD) / %	加入量 / 10^{-6} mol/L	测出量 / 10^{-6} mol/L	回收率 / %
湘江水	1.284	1.95	0.200	0.197	98.5
自来水	0.445	3.46	0.0500	0.0502	100.4

(上接第 532 页)

- [3] 赵超越, 岳志孝. 酚焦油中酚类物质的气相色谱分析[J]. 石油化工, 2001, 30(4): 305-307.
- [4] 邓国才, 穆瑞才, 陈荣梯, 等. 对甲酚的气相色谱分析[J]. 理化检验 - 化学分册, 1997, 33(3): 123-125.
- [5] 史雪岩, 邵青龙, 陶丹妮, 等. 一种苯基取代的环糊精衍生物的合成及其气相色谱性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1098-1101.
- [6] 陈其清, 蒲祖伦, 范华俊. 气相色谱法测定 2,5-二甲酚

参考文献:

- [1] 王金中, 李艳霞. 催化动力学极谱法测定痕量亚硝酸根[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2005, 18(04): 434-436.
- [2] 朱明霞, 车文实, 姜俊峰. 极谱法测定痕量亚硝酸根[J]. 高师理科学刊, 2001, 21(01): 42-43.
- [3] 王亚林, 方能虎, 康敬万, 等. 基于亚硝化反应的极谱法测定亚硝酸根的研究[J]. 分析测试学报, 1999, 18(03): 53-55.
- [4] DUAN De-liang, WANG Zhai-zhong, GU Yong-wan, et al. Preparation of palladium (II) substituted heptadecatungstodiphosphate polypyrrole film modified electrode and its electrochemical property[J]. Journal of Yunnan University, 2001, 23(6): 447-453.
- [5] 杨丽珠, 陈大苗, 刘传银, 等. 钴(II)-甲基百里香酚蓝络合剂-亚硝酸根络合吸附波的研究及应用[J]. 分析化学, 2005, 35(05): 675-679.
- [6] 李丽东, 李文江, 孙长青. 基于溶胶-凝胶技术的磷钨杂多酸化学修饰电极的组装及其电催化[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(06): 865-869.
- [7] 王胜天, 秦玉华, 翟剩勇, 等. 阳极氧化铝膜修饰的杂多酸-聚吡咯纳米粒子玻碳电极的电化学性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(04): 841-843.
- [8] 李 佳, 徐金瑞, 孙向英. 壳聚糖共价键合化学修饰电极测定亚硝酸根[J]. 分析化学, 2002, 30(02): 206-209.
- [9] 焦 奎, 罗细亮, 孙 伟等. 聚天青 A 膜修饰电极的电化学特性及其对亚硝酸根的电催化性能[J]. 分析测试学报, 2002, 21(03): 4-6.
- [10] 陈晓彤, 崔倩玲, 胡劲波. 钙茜素 S 络合物体系在汞膜电极上的电化学行为及其应用[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2005, 41(2): 158-161.
- [11] 方惠群, 虞振新, 等. 电化学分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1984: 446.
- [12] 包万友, 张 昊, 王士榜, 等. 银基汞膜电极活化法[J]. 海洋与湖沼, 1988, 18(05): 494-498.
- [13] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 224.

[J]. 精细石油化工, 2000, (3): 51-53.

- [7] 戴荣继, 周 伟, 傅若农. 3 种全烷基化-环糊精作毛细管气相色谱固定相的研究[J]. 分析化学, 1995, 23(4): 374-377.
- [8] Bieniek G. Simultaneous determination of phenol, cresol, xylenol isomers and naphthols in urine by capillary gas chromatography[J]. J Chromatogr B, 1996, 682(1): 167-172.