

专论与综述

新型高效液相色谱固定相研究进展

刘道杰*, 邓爱霞

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要: 对近几年来新型高效液相色谱固定相的研究与应用进行了综述。新型固定相的开发为拓宽 HPLC 的应用范围奠定了基础, 并大大推动了 HPLC 的发展。

关键词: HPLC; 固定相; 大环化合物; 手性; 分子烙印聚合物

中图分类号: O657.72 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2004)01-0010-05

色谱分析是目前最活跃的分析方法之一, 在环境、生化、药物等领域的应用日益普遍。近年来, 新型液相色谱分离模式和固定相的研究非常活跃, 膜色谱、棒状 HPLC 色谱柱、分子烙印手性固定相等为拓宽 HPLC 的应用范围, 尤其为在生物样品的分析分离与制备分离中得到更广泛的应用奠定了基础^[1]。本文主要对近年来发展比较显著的新型 HPLC 固定相进行了综述。

1 键合硅胶固定相

键合硅胶固定相已成为近代液相色谱发展的主流, 新型键合固定相分子设计、合成、性能、应用及分离机理研究是当今 HPLC 的重要课题。如聚烷基天冬酰胺、烷基聚硅氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯、聚 α -磺乙基天冬酰胺、聚乙烯亚胺、聚胺、聚丁二烯马来酸、聚乙烯咪唑等^[2]这种固定相, 与 ODS(十八烷基键合固定相) 填料相比, 既提高了选择性, 又增加了化学稳定性。

1.1 反相 HPLC 硅胶键合相

传统硅胶键合相, 特别是 C_8 和 C_{18} 硅胶键合相是使用最广泛的反相色谱固定相, 通常只需优化流动相组成就可实现大多数有机化合物的分离分析^[3]。但对于分离一些易离解化合物和碱性化合物时, 色谱峰将严重拖尾, 柱效降低。为这个问题, Forgacs E 用聚乙烯涂渍的硅胶作反相色谱的填料分离 16 种苯胺衍生物。Kirkland^[4]制备了侧链含异丙基和异丁基的 C_{18} 单齿键合固定相, 由于引入了较大基团, 立体效应阻碍了其他基团对残余硅醇基的进攻, 与没有大基团侧链的 C_{18} 填料相比, 填料在 pH 为 7 时对碱性物质的分离有很好的柱效, 且色谱峰形对称。Hirayama^[5,6]用偶氮

二异丁氰引发 3-巯基丙基甲硅烷和十八烷丙烯酸酯的聚合, 再与硅胶反应制备了刷形聚合物键合相, 键合相上的“毛刷”起到了屏蔽硅醇基的作用, 并减少了传质阻力, 在室温下对平面芳香烃和非平面芳香烃能进行很好的分离。王萍等人^[7]采用 2,4-戊二酮与辛烷基二甲基氯硅烷反应制成活泼中间体, 再与硅胶进行键合, 得到的单齿键合相由于侧链烷基的存在, 不用封尾便可有效地用于碱性化合物的分离。喻昕等^[8]制备了十八烷基醚型反相 HPLC 填料, 并进行了初步的色谱性能评价。景玉青等^[9]合成了一种带有亚胺基的十八烷酰胺色谱键合固定相。姜子涛等^[10]利用聚合诱导胶体凝胶法合成的窄粒径分布的 TiO_2 多孔微球为基质, 与十八碳三甲氧基硅烷的甲苯溶液反应, 制得十八碳键合钛胶固定相, 将其用于分离中性化合物时, 显示出较好的色谱性能。雷荣等^[11]研究了用工业二乙烯基苯及自制钛胶, 制备交联乙基苯乙烯-二乙烯基苯的钛胶基质色谱固定相, 简称为 ES-DVB- TiO_2 , 并从固定相的疏水选择性、绝对流动相灵敏度以及化学稳定性几方面对其进行了评价。杨俊佼等^[12]用诱导聚合胶体凝聚所得的二氧化锆微球与 C_{18} 三乙氧基硅烷, 制备了 C_{18} 键合钛胶基质固定相, 用此固定相分离了中性和碱性氧化物, 并对其性能进行了评价。周蓉等^[13]近期研制了一种新型 π 电子给予体固定相, 即苯甲基键合硅胶固定相, 并对其保留机理进行了研究。

收稿日期: 2002-11-22

作者简介: 刘道杰 (1940-), 男, 汉族, 河南台前县人, 教授, 研究方向为复杂体系的分离与分析、环境分析化学。

Mary 等人^[14,15]利用自组装技术,把 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 混合物与硅胶反应,制得了单分子层水平聚合相,硅胶表面的硅醇基全部参与反应,所得键合相水解稳定性得到了很大的提高。但该过程难以操作,也未见有应用报道,看来尚处于实验阶段。Kirkland 研究小组^[16]把静电作用与空间立体保护作用结合起来,制备了新烷基胺反相填料,该料在低 pH 条件下,甚至只用水为流动相,都不会引起固定相的溶解和崩塌,在分离碱性药物时取得了成功。黄晓佳等^[17]采用先对硅胶进行氨丙基化,然后与辛酰氯键合的方法,在国内首次制备了“内嵌”极性官能团酰胺键的反相色谱填料。他们还首次将一种新型硅烷偶联剂—— β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(简称 β -ECTS)与辛醇反应,然后再键合到硅胶上,得到了醚型键合固定相,结果表明,该固定相具有较好的色谱性能,且在 pH 2.5~7.5 时化学稳定性能较好,硅醇基效应得到了很好地抑制,可有效地用于碱性化合物的分离分析^[18]。

1.2 大环化合物色谱固定相

在 Lehn^[19]、Cram^[20]和 Pedersen^[21]等 3 位化学家卓有成效的工作推动下,超分子化学日益成熟并开始逐渐渗透到材料、生命等学科和各个领域。超分子化学与色谱相互渗透的直接结果是出现了一系列极有理论价值和应用前景的大环化合物色谱固定相。

Gennon 等^[22]以功能化的杯芳烃键合硅胶固定相 HPLC 对碱金属离子的选择分离进行了研究,分析发现杯[4]芳烃键合硅胶固定相 HPLC 大大增强了对 Na^+ 的分离选择性,而杯[6]芳烃键合硅胶固定相 HPLC 对 Cs^+ 的分离选择性并无明显提高。随后他们将杯[4]芳烃及其衍生物用于分离碱金属离子、碱土金属离子和氨基酸盐取得了很好的效果^[23]。Friebe 等^[24]用对叔丁基杯[4]芳烃键合硅胶固定相 HPLC 分离二取代芳胺位置异构体及肽、核苷和二肽与脯氨酸的混合物等生命分子,该填充柱在各种色谱条件下使用了 6 个月,仍然保留了较高的分离选择性,显示了此类键合硅胶固定相的高稳定性。Gebauer 等^[25]应用此类 HPLC 对缩氨酸的顺反异构体和尿嘧啶及其衍生物、雌二醇的位置异构体及立体异构体进行了分离研究。也有报道^[26]杯芳烃衍生物键合硅胶固定相 HPLC 成功地分离 Na^+ 、 Cs^+ 。肖湘竹等^[27]首次采用固液相连续反应,合成杯[4]芳烃

键合硅胶固定相,考察了稠环芳烃在该填充柱上的分离。林琳^[28]比较系统地考察了杯芳烃衍生物聚硅氧烷固定相对溶质的保留。

Blasius 等^[29]首先报道将苯基-15-冠-5 键合至硅胶上,并用于碱金属的分离。由于苯基冠醚与金属离子的键合比冠醚弱,Bradshaw 等^[30]制备了冠醚改性硅胶填料。这种填料的冠醚结构中不含芳香环,多用于高效分离和富集样品中的阳离子。Chen 等^[31]合成了键合聚 β -二酮类无环冠醚固定相,以水-甲醇为淋洗液可分离碱金属、碱土金属和过渡金属。Dionex 公司^[32]推出的 InnpacCS-15 阳离子分离柱采用了附有 18-冠-6 基团的固定相。由于 18-冠-6 与钾离子形成稳定的配合物,钾离子在柱上强保留,可用于分析高钠低铵的样品或高铵低钠的样品。冯钰铮等^[33]合成了氮杂冠醚键合固定相,成功地分离了 13 种氨基酸。Bianco 等^[34]将 C_{60} 吡咯烷衍生物键合到纯硅球上,用于杯芳烃、环糊精、多肽的分离。冯钰铮等^[35]用连续固液相法合成了一系列的冠醚键合硅胶固定相,并成功用于有机相的分离。他们还报道了金属离子配合剂 8-羟基喹啉衍生化 β -环糊精键合硅胶固定相的合成与表征,以及位置异构体、丹磺酰化氨基酸对映体和核苷等化合物在该固定相上的分离,并对该固定相的保留机理进行初步探讨^[36]。

2 金属氧化物固定相

由于硅胶的稳定性不理想,近年来许多研究者用氧化铝、二氧化锆和二氧化钛等金属氧化物做基质,在其表面上涂渍各聚合物做 HPLC 的填料。如用聚丁二烯涂渍氧化铝作反相 HPLC 固定相分离蛋白质、肽。把烷基键合到氧化铝上作固定相分离肽。用多孔二氧化钛和二氧化锆键合十八烷基作 HPLC 填料,并且和 ODS 填料进行比较,也把聚丁二烯涂渍在二氧化锆上作反相液相色谱的填料。

金属氧化物填料既有硅胶填料的机械强度、又具有有机高聚物的化学稳定性,在强酸和强碱介质中稳定性好。因此用氧化物作固定相有其独特的优点。Weber 把碳沉积在二氧化锆上作成碳-高聚物复合物固定相,对极性和非极性化合物都有好的选择性。Intorre 等^[37]给出了各配体在氧化锆固定相上形成配合物的顺序为: $\text{R}_3\text{N} < \text{R}-\text{O}-\text{R} < < \text{RCOO}^- < \text{RO}^- < \text{OH}^- < < \text{O}^{2-}$ 。Regazzoni^[38]

等研究了不同阴离子在氧化锆、氧化镁和氧化钛上的吸附,提出了配体交换模型。Carr 等^[39]研究了苯甲酸衍生物在氧化锆上的保留行为,认为在过渡金属氧化物填料上,苯甲酸衍生物的保留主要取决于路易斯酸-碱过程,并研究了 37 种淋洗离子在水合氧化锆填料上对 15 种苯甲酸衍生物的淋洗能力,并给予排序^[40]。他们的研究结果也证实了配体交换模型的建立是正确的。Inoue 等^[41]在多孔共聚物上涂敷水合氧化锆颗粒制成 Zr-gel 柱可有效地选择性富集或分离含 β -羟基基团的一元和二元羧酸。Tani 等^[42]以氧化钛为固定相,通过改变酸度分离了无机阴、阳离子。他们发现氟离子与固定相上的路易斯酸活性位点之间存在较强的相互作用。Laurent 等^[43]在以氧化铝为填料的色谱柱上,在柠檬酸-氢氧化四丁基铵水溶液中加入有机溶剂为淋洗液,分离了鸦片和海洛因样品中的生物碱。Tani^[44]通过水解正硅酸乙酯和正钛酸丁酯得到平均粒径分别为 4.4 和 3.7 μm 的 SiO_2 和 TiO_2 ,键合十八烷基后分离硝基苯衍生物,发现两种填料的保留行为差异较大。Kaneko 等^[45]用溶胶-凝胶技术制得 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等的二元氧化物,研究了它们的物理化学性质以及作为液相色谱填料的分离性能。两性金属氧化物可以代替常用的硅胶作为载体,涂敷树脂或功能基。Carr 等^[46]将聚乙烯亚胺涂敷在氧化锆颗粒表面并季胺化,成功地分离了 8 种苯甲酸衍生物,其柱效高于以硅胶为基体的季胺型强酸性阴离子交换柱。这种树脂的突出优点是能耐强酸和强碱。万剑砥等^[47,48]从制备、表征到正相、反相色谱性能等方面对 MgO-ZrO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物作为色谱填料进行了较为系统的研究,并利用溶胶-凝胶方法制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物微球,研究了其物理化学性质和色谱性能。张庆合等^[49]采用溶胶-凝胶法制备了氧化锆微球并对其正相色谱性能进行了考察。在此工作基础上,制备了 C_{12} 烷基键合 ZrO_2 色谱固定相,考察了中性化合物烷基取代苯和稠环芳烃、酸性化合物苯酚和硝基苯酚、碱性化合物苯胺和吡啶衍生物在两种固定相上的保留行为,并与 C_{12} 烷基键合 SiO_2 固定相进行了比较。

3 手性固定相

生物分子和药物分子有大量对映异构体,这些异构体在生理和药理中有时起着完全不同的作

用,所以对映异构体的分离成为色谱的重要任务,而 HPLC 又是完成这一任务的重要手段。已经研究过的手性固定相有 700 多种。如含蛋白质手性固定相,含碳水化合物手性固定相,含环糊精及其衍生物的手性固定相等。在此重点对球形、连续棒状及膜形分子烙印聚合物手性固定相进行综述。

分子烙印技术是在模拟生物体内抗原与抗体相互作用时“锁匙”原理基础上发展起来的一种新型技术,利用该技术制得的分子烙印聚合物对于烙印分子具有“预定”的选择性,为针对具体手性分子的手性固定相设计提供了崭新有效的解决方法,从而在 HPLC 手性分离和制备方面受到了广泛的重视。分子烙印固定相是由功能性单体(如甲基丙烯酸和乙烯基吡啶)和分子印迹单体(如氨基酸)在一起聚合而成的聚合物。目前大多数的分子烙印聚合物(MIP)是采用本体聚合的方式制备的。聚合物呈块状,要经过反复的研磨、筛分和沉降后才能得到一定粒径范围的无定形颗粒,费时、费力、产率低。针对本体聚合的这些缺点,Matsui 等人^[50]采用原位聚合的方法在液相色谱中直接制得了连续棒状的 MIP 分离介质,手性分离的选择性可达 1.7;对位置异构体也有较好的分离效果。Schweitz 等人^[51,52]采用原位聚合的方法,在毛细管中制得了电色谱用的连续单分散的手性色谱固定相。结构分析表明,这种分离介质有大孔结构,具有类似于灌注色谱的性能,120s 内便可使对映体 (*R*, *S*)-propranolol 获得基线分离。孟子晖等人^[53]采用悬浮聚合的方法制备了球形 MIP,用于分离立体异构体辛可宁和辛可尼丁。Hosoya 等^[54]人采用两步溶胀和悬浮聚合的方法制得了一系列以苯乙烯为基质的具有均匀尺寸 (5.6 μm) 的球形分子烙印聚合物,以手性分子为烙印分子时,有一定的手性选择性。Qad 等^[55]以表面含双键的三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TRIM) 小球 (5 ~ 10 μm) 为载体,将 MIP 连接到这些小球的表面,制得了适用于 HPLC 的分离介质,选择值达 1.74。Mösbach 等^[56]通过悬浮聚合法制得了粒径在 5 ~ 50 μm 的球形 MIP,全氟取代的有机物被用作分散相,通过改变表面活性剂的用量来控制粒径。即使采用 5 μm 填料,柱压也很小,溶质扩散很快,高流速下也能获得较好的分离效果,手性选择达 3.08。Plunkett 等^[57]将硅胶用 3-(三甲氧基硅烷)甲基丙烯酸丙酯活化,使其表面

含有可聚合的乙烯基,再将其同金属螯合单体 Cu^{2+} -[N-(4-乙烯基)-亚氨基]乙酰乙酸、烙印分子(咪唑,可同金属发生螯合作用)以及交联剂乙二醇二甲基丙烯酸(EDMA)共聚,制得粒径约为 $10\mu\text{m}$ 的均匀、球形的分离介质。值得注意的是 Pintel^[58] 等将烙印分子(-)-薄荷醇-二氧化硅的前体 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 混合起来,加入催化剂,得到的聚合物除去烙印分子后,便具备了与烙印分子的立体结构极为相似的孔结构,对烙印分子(-)-薄荷醇有区域选择性。

在膜形态方面,Shea 等^[59] 研制了能选择性地透过天然分子 9-乙基腺嘌呤的 MIP 薄膜;Yoshikawa^[60] 制得的 MIP 膜上有 $\text{H-Asp}(\text{OcHex})\text{-Ile-Asp}(\text{OcHex})\text{-Glu}(\text{Obzl})\text{CH}_2\text{-}$ 基团,有一定手性识别能力。Wang 等^[61] 采用相转化方法制得丙烯酸共聚的 MIP 薄膜,对茶碱等有机碱有很高的立体选择性。王进防等^[62] 采用原位法制备了(甲基丙烯酸-苯乙烯-二乙烯基)共聚物棒状高效液相色谱柱,电镜扫描显示该柱同样具有均匀大孔网络结构,通透性好,传质快,柱效高,采用等度淋洗分离了部分多环芳烃,实现了酸性化合物的快速分离。该法具有良好的重复性。王进防等^[63] 采用复合功能单体制备了苯甲氧羰基-L-丝氨酸和苯甲氧羰基-L-丙氨酸烙印手性固定相,采用柱串联的方法,一次进样手性分离了苯甲氧羰基-DL-丝氨酸和苯甲氧羰基-DL-丙氨酸两对对映体。李晓桃等^[64] 以 L-卡尼丁为模板分子,分别以 β -甲基丙烯酰胺为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,采用分子压印技术合成了对 L-卡尼丁具有高选择性的分子压印聚合物,并用作高效液相色谱固定相,研究了它们对外消旋卡尼丁盐酸盐的拆分能力。苏立强等^[65] 采用茶碱和咖啡因作烙印分子,以甲基丙烯酸为功能单体,在不同条件下制备了多种非共价型分子烙印聚合物并系统考察其作为 HPLC 固定相对咖啡因和茶碱的分离能力。周杰等^[66] 以 R-1-(1-萘基)乙胺为模板分子, β -甲基丙烯酰胺为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,采用原位分子印迹方法制备了具有手性识别环境的连续棒型模板聚合物。色谱结果表明,这种连续棒状模板聚合物对模板分子 R-1-(1-萘基)乙胺比对它的对映体 S-1-(1-萘基)乙胺及其外消旋体具有更长的保留时间,更大容量因子,展现出一定手性识别能力。

参考文献:

- [1] 张玉奎,张庆合,张维冰,等. [J]. 色谱, 2001, 19(1): 37-46.
- [2] 傅若农. 色谱分析概论[M]. 北京:化学化工出版社, 2001. 188-193.
- [3] Kimata K, Iwaguchi K, Onishi S, et al. [J]. J. Chromatogr. Sci., 1989, 27: 721-728.
- [4] Kirkland J J, Henderson J W. [J]. J. Chromatogr. Sci., 1994, 32: 473-480.
- [5] Hirayama C, Ihara H, Mukai T. [J]. Macromolecules., 1992, 25(23): 6375-6376.
- [6] Fukumoto T, Ihara H, Sakaki S, et al. [J]. J. Chromatogr. A., 1994, 672(1~2): 237-241.
- [7] 王萍,王俊德,丛润滋,等. [J]. 色谱, 1997, 15(3): 189-192.
- [8] 喻昕,赵睿,刘国谄,等. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1043-1044.
- [9] 景玉青,龙远德,黄天宝,等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(2): 210-212.
- [10] 姜子涛,左育民. 色谱, 2001, 19(4): 298-300.
- [11] 雷荣,王晖,左育民. [J]. 色谱, 2001, 19(6): 517-519.
- [12] 杨俊佼,王晖,左育民. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 835-838.
- [13] 周蓉,冯钰琦,达世禄,等. [J]. 色谱, 2002, 20(3): 193-196.
- [14] Wirth M J, Fatunmbi H O. [J]. Anal. Chem., 1992, 64(22): 2783-2786.
- [15] Fairbank W P, Wirth Y X. [J]. Anal. Chem., 1995, 67(21): 3879-3885.
- [16] Kirkland J J, Henderson J W, Martosella J D, et al. [J]. LC-GC., 1999, 7(17): 634-636.
- [17] 黄晓佳,刘莺,丛润滋,等. [J]. 色谱, 2001, 19(4): 293-296.
- [18] 黄晓佳,王俊德,刘学良,等. [J]. 色谱, 2001, 19(6): 485-488.
- [19] Lehn J M. [J]. Angew. Int. Ed. Engl., 1988, 27(1): 89-91.
- [20] Gram D J. [J]. Angew. Int. Ed. Engl., 1988, 27(24): 1009-1012.
- [21] Pedersen C J. [J]. Angew. Int. Ed. Engl., 1988, 27(24): 1021-1024.
- [22] Gennon J D, Horne E, O'Connor K, et al. [J]. Anal. Lett., 1993, 26(2): 153-162.
- [23] Gennon J D, Horne E, O'Connor K, et al. [J]. Anal. Proc., 1994, 33(1): 31-35.
- [24] Friebe S, Gebauer S, Krauss G J. [J]. J. Chromatogr. Sci., 1995, 33: 281-284.

- [25] Sabina G, Sielinde F, Gerald G, et al. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, **36**:383-389.
- [26] Arena G, Casnati A, Contino A. [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, **19**:2277-2279.
- [27] 肖湘竹, 冯钰铤, 达世禄, 等. [J]. *化学通报*, 1998, (4):32-35.
- [28] 林琳. [D]. 武汉大学博士论文, 1998.
- [29] Blasius E, Janzen K P, Klein W, et al. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1980, **202**(1):147-166.
- [30] Hankins G, Hayaashita T, Kasprzyk S P, et al. [J]. *Anal. Chem.*, 1996, **68**(17):2811-2817.
- [31] Chen L R, Tan G Z, Lin X. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1997, **789**(1~2):135-139.
- [32] Rey M A, Pohl C A, Jagodzinski J J, et al. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, **804**(1~2):201-209.
- [33] 冯钰铤, 龚银汉, 达世禄, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 1998, **19**(5):720-722.
- [34] Bianco A, Gasparrini F, Maggini M, et al. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(32):7550-7554.
- [35] 冯钰铤, 龚银汉, 达世禄, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(4):552-554.
- [36] 冯钰铤, 谢敏杰, 达世禄, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(11):1708-1713.
- [37] Intorre B I, Martell A E. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**(2):358-364.
- [38] Regazzoni A E, Blesa M A, Maroto A. [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **122**(2):315-325.
- [39] Blackwell J A, Carr P W. [J]. *Anal. Chem.*, 1992, **64**(8):853-862.
- [40] Blackwell J A, Carr P W. [J]. *Anal. Chem.*, 1992, **64**(8):863-873.
- [41] Inoue Y, Tani K, Suzuki Y. [J]. *Chromatographia*, 1995, **40**(1~2):577-580.
- [42] Tani K, Suzuki Y. [J]. *Chromatographia*, 1997, **46**(1~2):623-627.
- [43] Laurent C J M, Galen L De. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1984, **285**(1~2):161-170.
- [44] Tani K, Suzuki Y. [J]. *Chromatographia*, 1994, **38**(5~6):291-294.
- [45] Kaneko S, Mitsuzawa T. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1994, **669**(1~2):1-7.
- [46] Mcneff C, Carr P W. [J]. *Anal. Chem.*, 1995, **67**:2350-2353.
- [47] 万剑砥, 冯钰铤, 胡玉玲, 等. [J]. *分析化学*, 2001, **29**(7):802-805.
- [48] 万剑砥, 冯钰铤, 胡玉玲, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(10):1661-1663.
- [49] 张庆合, 张玉奎, 李彤, 等. *分析化学*, 2002, **30**(2):134-139.
- [50] Matsui J, Miyoshi Y, Takeuchi T. [J]. *Chem. Lett.*, 1995, **24**(11):1007-1008.
- [51] Schweitz L, Andersson I, Nilsson S. [J]. *Anal. Chem.*, 1997, **69**(6):1179-1183.
- [52] Schweitz L, Andersson I, Nilsson S. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1997, **792**(1~2):401-409.
- [53] 孟子晖, 王进防, 周良模, 等. [J]. *化学进展*, 1999, **11**(4):365-366.
- [54] Haginaka J, Takehira J H, Hosoya K, et al. [J]. *Chem. Lett.*, 1997, **26**(6):555-556.
- [55] Gad M, Reinholdsson J, Mosbach K. [J]. *React. Poly.*, 1995, **25**(1):47-54.
- [56] Ansell R J, Mosbach K. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1997, **787**(1~2):55-56.
- [57] Plunket S D, Arnold F H. [J]. *J. Chromatogr. A*, 1995, **70**(1):19-29.
- [58] Pinel C, Loisel P. [J]. *Adv. Mater.*, 1997, **9**(8):582-585.
- [59] Jainmama M K, Shea K J. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(34):8154-8155.
- [60] Yoshikawa M, Izumi J, Kitao T. [J]. *Chem. Lett.*, 1996, **25**(7):611-612.
- [61] Wang H Y, Takaomi J, Fujii N. [J]. *Langmuir*, 1996, **12**(20):4850-4856.
- [62] 王进防, 孟子晖, 周良模, 等. [J]. *分析化学*, 1999, **27**(7):745-748.
- [63] 王进防, 周良模, 刘学良, 等. [J]. *分析化学研究简报*, 2000, **28**(9):1096-1098.
- [64] 李小桃, 蒋光光, 史月华, 等. [J]. *分析化学研究报告*, 2002, **30**(4):388-391.
- [65] 苏立强, 刘学良, 王俊德, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(7):1122-1124.
- [66] 周杰, 王善伟, 郭洪声, 等. [J]. *分析化学*, 2000, **28**(3):296-299.
- Development on novel HPLC stationary phases** LIU Daojie*, DENG Ai-xia (Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059), Huaxue Shiji, 2004, **26**(1), 10~14
- Abstract:** The development on novel stationary phases of HPLC was reviewed. The study of novel stationary phases could enlarge the application of HPLC and advance the development of HPLC.
- Key words:** HPLC; stationary phases; macrocyclic compound; chirality; molecule imprinting polymer