

脱氢枞 合二氧化硅微球固定相的制备及其分离性能研究

凌加明¹ 王婷^{1,2} 谢周鉴^{1,2} 蓝艳姣¹ 李鹏飞^{1,2*}

1 广西民族大学化学化工学院, 南宁, 530006; 2 林产化学与工程国家民委重点实验室、广西林产化学与工程重点实验室、广西林产化学与工程协同创新中心, 南宁, 530008

摘要:【目的】松香基色谱柱已经得到了广泛的创制和应用, 但其相比仍然未得到准确的测量, 而且松香结构与其形状选择性之间的构效关系仍是未知的。【方法】以绿色可再生资源脱氢枞酸为原料, 通过 3-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷将其键合在二氧化硅微球表面, 制备了单分子层脱氢枞酸固定相 (Si-DO); 通过 FT-IR、NMR、TGA 等手段对其进行了理化表征; 采用脱氢枞酸甲酯-流动相替代模型, 计算 Si-DO 色谱柱的相比, 并分析相比对色谱热力学参数的影响; 使用 SRM870、SRM869b、Engelhardt 和 Tanaka 标准以及类胡萝卜素等分析物, 评价了 Si-DO 色谱柱的分离性能及形状选择性。【结果】1) Si-DO 色谱柱具有反相液相色谱特性的, 流动相组成和柱温均会影响 Si-DO 色谱柱的相比, 相比 ϕ 在 0.039-0.122 (甲醇/水体系) 和 0.051-0.116 (乙腈/水体系) 范围内; 2) 替代模型比较研究表明脱氢枞酸甲酯-流动相分配系数 (K_{dm}) 替代模型比 K_{ow} 和 K_{om} 更接近 Si-DO 色谱柱的平衡常数 (K); 3) 烷基苯在 Si-DO 色谱柱上的热力学参数 ΔG , ΔH , ΔS 均小于零, 分离过程是自发的焓驱动的; 4) Si-DO 固定相具有较低的硅烷醇活性 ($\alpha_{B/P(pH=7.6)} = -0.440$)、金属活性以及较好的疏水性 ($k_{PB} = 1.177$) 和形状选择性 ($a_{T/O} = 2.475$ 、 $a_{TBN/BaP} = 3.641$), 番茄红素与叶黄素、辣椒红素在 Si-DO 色谱柱上的分离度分别为 1.361、1.597, 表明该固定相具有良好的形状选择性; 5) 重复性实验表明固定相及色谱柱的制备工艺具有良好的稳定性; 6) 密度泛函理论研究表明键合相 DO 与分析物之间的结合自由能与分析物在色谱柱上的保留顺序一致, 揭示了固定相具有多重保留机制 (包括疏水相互作用、 π - π 、氢键和空间相互作用)。【结论】色谱柱相比不仅会影响色谱柱热力学参数的正确计算, 而且会影响对分离机理的正确判断; 脱氢枞酸甲酯-流动相替代模型为松香基色谱柱相比的准确测量提供了一种有效的方法; 脱氢枞酸固定相的形状选择性来源于脱氢枞酸的三元环菲结构, 且其规整度越高则固定相的形状选择性越高。

关键词: 松香基色谱柱; 相比; 形状选择性; 保留机制; 疏水相互作用

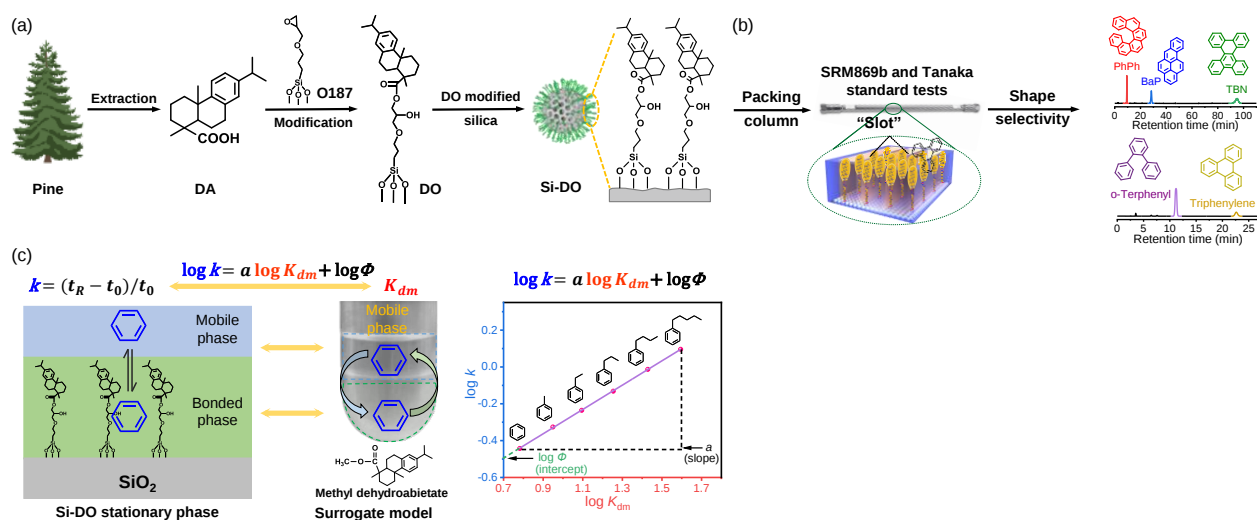


图 1 脱氢枞酸键合二氧化硅微球 (Si-DO) 固定相的制备 (a), Si-DO 色谱柱形状选择性评价 (b), Si-DO 色谱柱相比测试原理图 (c)