



# 高选择性气相色谱固定相的研究进展

和永瑞, 齐美玲\*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

\*通讯作者, E-mail: mlqi@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-14; 接受日期: 2020-05-26; 网络版发表日期: 2020-06-16

国家自然科学基金(编号: 21575013)资助项目

**摘要** 毛细管柱气相色谱法(GC)具有分离效率高、灵敏度高等特点, 已广泛用于各领域复杂样品的分析测定. 研究发展新型高选择性固定相是气相色谱分析的核心, 对于实现复杂样品组分的良好分离测定至关重要. 本文总结了本课题组近年来在线型链状聚合物类和蝶烯类选择性GC固定相方面的研究进展, 并对GC固定相未来的研究方向进行了展望.

**关键词** 气相色谱, 固定相, 选择性, 惰性, 应用

## 1 引言

毛细管柱气相色谱法(gas chromatography, GC)具有分离能力强、灵敏度和准确性高、环境友好等优点, 是化学化工、石化、食品、医药、环境监测等领域复杂样品分析测定的重要方法之一<sup>[1~6]</sup>. 分离介质的选择性是实现目标组分良好分离的关键<sup>[7]</sup>. 在GC分析中, 样品组分的良好分离有利于提高组分分析测定结果的准确性, 而固定相的选择性是提高色谱柱分离性能的关键因素. 目前固定相及其色谱柱应用中存在的问题使其难以满足日益增长的实际分析测定的需求. 主要问题包括: (1) 固定相的综合选择性不高, 对一些结构性质极为相近的异构体或复杂样品中各类组分难以实现良好分离; (2) 色谱柱惰性不高, 一些极性组分或酸碱性组分易出现不可逆吸附或色谱峰变形而影响分离; (3) 在较低或较高温度下, 由于一些固定相的选择性降低而影响低沸点和高沸点组分的分离等. 针对

这些问题, 国内外研究者广泛探究了不同的解决方法, 在研究发展新型高选择性GC固定相及色谱柱制备方法的研究方面取得了显著进展<sup>[4,8~27]</sup>. 按照化学结构, 目前GC固定相类型大致分为线型链状聚合物类<sup>[8~11]</sup>、平面大 $\pi$ 体系类<sup>[12~17]</sup>、大环类<sup>[18~21]</sup>、多孔类<sup>[22~25]</sup>以及三维刚性富 $\pi$ 体系类<sup>[26,27]</sup>.

本课题组一直致力于气相色谱固定相的研究及应用, 针对上述问题提出了不同的解决策略. 在新型固定相的结构设计上, 综合考虑固定相与不同性质分析物之间的分子作用及其与毛细柱内壁活性基团的作用, 以期提高GC固定相的综合选择性、色谱柱惰性并展宽其选择性温度范围. 近年来, 我们研究了多种新型GC固定相, 包括链状聚合物<sup>[8~11]</sup>、蝶烯类材料<sup>[26~33]</sup>、石墨烯及类似物<sup>[12~16]</sup>、三聚茛类<sup>[34~37]</sup>、六苯基苯类<sup>[38]</sup>等. 我们曾对后几类固定相进行了综述报道<sup>[4]</sup>. 本文中, 我们总结了本课题组在链状聚合物类和蝶烯类GC固定相等方面的研究进展(固定相结构如图1所示).

引用格式: He Y, Qi M. Selective stationary phases for gas chromatographic analyses. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1142–1150, doi: 10.1360/SSC-2020-0078

这些固定相及色谱柱在选择性、柱惰性或有效分离温度范围等方面相比一些常用商品柱表现出一定的分离优势,并在化工产品的异构体快速分离检测和复杂样品分析测定(如中药材挥发油分析、染发剂中添加剂胺酚检测)等方面具有很好的应用潜力。

## 2 链状聚合物类固定相

一些聚合物具有良好的成膜性和热稳定性,具有作为GC固定相的研究和应用潜力。常用的商品化固定相主要有聚硅氧烷类固定相和聚乙二醇类固定相等。随着各领域样品分析测定要求的不断提高,目前商品化的固定相已难以满足实际应用需求,尤其是样品中性质相近的组分或异构体的分离检测、复杂样品中各类组分的分析测定等。针对存在的问题,本课题组对多种线型链状聚合物作为GC固定相的分离性能进行了研究,包括聚己内酯二醇(PCL)<sup>[8]</sup>、双三聚氰酸功能化聚己内酯(DPCL)<sup>[9]</sup>、聚-3-己基噻吩(P3HT)<sup>[10]</sup>和腺嘌呤功能化聚丙二醇(APPG)<sup>[11]</sup>等。将这些聚合物材料引入色谱分析领域,扩大了GC固定相的种类并为一些难分离异构体的分离提供了新的选择。

### 2.1 聚己内酯类

PCL是由非极性亚甲基和极性酯基重复单元构成的一种两亲性线型链状酯。PCL的三聚氰酸衍生物(DPCL)可以增强其分子组装和识别能力。目前PCL类

材料在药物传递、分子自组装领域等已得到关注<sup>[39,40]</sup>。此外,PCL和DPCL有很好的溶解性、成膜性和良好的热稳定性等。鉴于该类材料作为GC固定相的良好潜力,彭剑林等<sup>[8,9]</sup>对PCL和DPCL的GC分离性能进行了研究。

研究表明,PCL色谱柱对非极性和极性组分均具有高分离性能,表现出明显的两亲选择性<sup>[8]</sup>。Grob试剂混合物由12个分析物组成,常作为检验试剂用以全面评价色谱分离性能。该混合物中一些组分(如丁二醇、二环己胺、2-乙基己酸等)在色谱柱上极易发生不可逆吸附、色谱峰严重变形或峰面积明显降低等现象,实现对这些组分的良好分离对色谱柱的选择性和惰性极富挑战性。结果表明,相比常用PEG商品柱,PCL色谱柱实现了所有组分的完全分离并且色谱峰的峰形对称(除2-乙基己酸之外)。此外,该固定相对含有长烷基链的分析物(*n*-C10、*n*-C11、壬醛、癸酸甲酯、十一酸甲酯、十二酸甲酯)具有更强的保留能力,可能源于固定相与分析物烷基链之间的形状匹配效应使其分子作用增强。此外,还研究了PCL色谱柱对难分离异构体的分离能力,包括二甲苯异构体及其苯系物混合物(BTEX)、甲胺/二甲苯胺异构体、甲酚/二甲酚异构体等。结果表明,PCL色谱柱能对这些不同性质的难分离异构体实现基线分离,证明了该固定相的高选择性和分离能力。基于PCL色谱柱优异的分相性能,将其应用于邻二甲苯和间甲酚等分析纯试剂产品的纯度检测、分离BTEX的色谱图和邻二甲苯产品中异构体杂质的

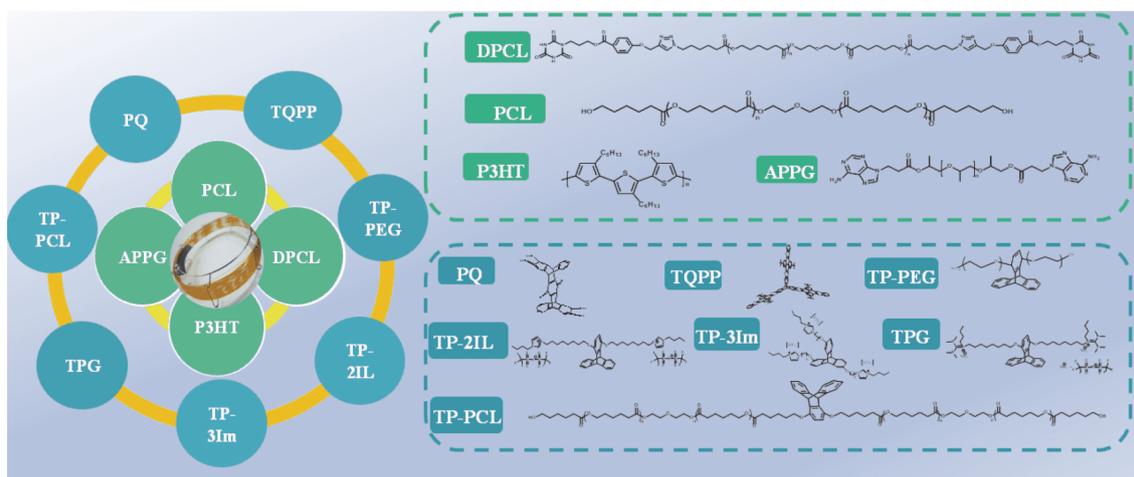


图 1 本文涉及的新型气相色谱固定相(网络版彩图)

Figure 1 Novel gas chromatographic stationary phases covered in this article (color online).

检测结果见图2。结果表明, 在这些产品中都分离检测出不同量的异构体杂质, 证明了PCL色谱柱在快速分离检测化工产品纯度中的重要应用价值。

彭剑林等<sup>[9]</sup>对DPCL固定相的GC分离性能及应用进行了研究。DPCL结构中的三聚氰酸单元增强了该固定相的氢键作用, 其平均极性略高于PCL固定相。研究表明, DPCL色谱柱能高效分离Grob混合物中所有组分, 其分离性能明显优于PEG商品柱; 一些极性和酸性组分(如2,3-丁二醇、2-乙基己酸)的色谱峰对称性良好, 表明该固定相色谱柱具有高选择性和良好的惰性。此外, DPCL色谱柱能基线分离不同种类的异构体, 包括庚烷、二乙苯、二氯苯、二溴苯、丁醇以及甲酚异构体等。其对庚烷异构体的分离性能( $R>1.5$ )相比PEG商品柱( $R<1.2$ )具有优势。对于甲酚异构体中难分离物质对*p*-/*m*-甲酚(沸点分别为201.9、202.2℃)实现了良好分离。本研究结果证明了DPCL对结构性质相近的分析物的高选择性分离能力。此外, PCL和DPCL色谱柱的分离测定结果具有很好的重复性、重现性、长期稳定性和良好的热稳定性, 具有重要的应用前景。

## 2.2 聚-3-己基噻吩

聚(3-己基噻吩) (P3HT)由五元芳香杂环的噻吩单体聚合而成。P3HT具有较大的 $\pi$ 共轭体系、响应速度快等特性, 在太阳能电池、气体传感等领域已有广泛研究<sup>[41,42]</sup>。P3HT在有机溶剂中具有良好的溶解度、成

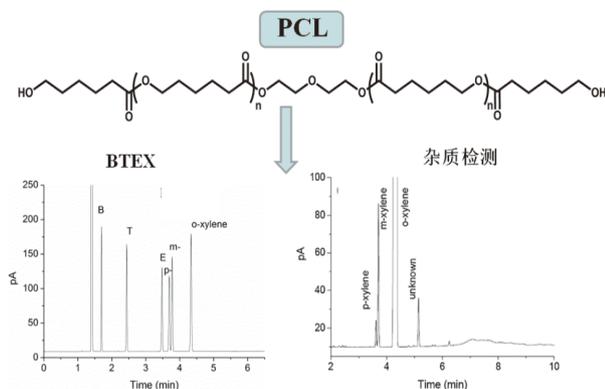


图2 PCL色谱柱分离二甲苯异构体及苯系物(BTEX)和邻二甲苯产品中异构体杂质检测(网络版彩图)

Figure 2 PCL column for separations of the BTEX mixture and testing the isomer impurities in the product of *o*-xylene. Peaks: B, benzene; T, toluene; E, ethylbenzene; *p*-, *p*-xylene; *m*-, *m*-xylene and *o*-xylene (color online).

膜性和热稳定性, 在色谱领域作为GC固定相具有应用潜力。

彭剑林等<sup>[10]</sup>研究了P3HT固定相对低沸点组分、各类异构体的分离性能。结果表明, P3HT色谱柱能基线分离*p*-/*m*-苯二酚、葱/菲( $R=1.83$ )、二乙苯异构体及顺/反式异构体( $R>1.5$ )等。P3HT固定相对位置异构体的高选择性分离能力源于其多种分子作用( $\pi$ - $\pi$ 、氢键、范德华力等)的协同作用。该色谱柱的有效分离温度可以低至35℃, 对样品中低沸点分析物的分离检测表现出一定优势。P3HT色谱柱能够应用于一些化工产品(如二乙苯、橙花醇、3-甲基-2-噻吩醛等)成分的分析测定, 为实际样品的GC分析测定提供了新的固定相选择。

## 2.3 腺嘌呤功能化聚丙二醇

腺嘌呤功能化聚丙二醇(APPG)通过在聚丙二醇(PPG)端基键合腺嘌呤单元制备而成。其中PPG链段具有交替的疏水/亲水结构单元, 两端腺嘌呤单元通过分子间氢键进行分子自组装形成有序的超分子网络<sup>[43,44]</sup>。APPG分子结构的上述特性引起了我们的研究兴趣。将其作为GC固定相, 利用腺嘌呤单元与色谱柱内壁活性基团硅醇基之间的氢键作用有可能降低色谱柱活性, 希望探索发现提高色谱柱惰性的新途径。提高色谱柱惰性有助于消除分析样品中醇类和酸碱性质分的不可逆吸附或色谱峰变形等对复杂组分分离带来的不利影响。

熊雪等<sup>[11]</sup>对APPG固定相色谱柱的分离性能、柱惰性和实际应用等进行了研究。首先采用Grob试剂混合物检验该色谱柱的选择性和惰性, 并将其分离结果与PPG色谱柱及高惰性商品柱(HP-INNOWAX、DB-35MS)的分离结果进行了对比。结果表明, 在上述四种色谱柱中, 只有APPG色谱柱实现了对Grob试剂中所有组分的完全分离。相比之下, 两个商品柱均出现两对组分同流出( $R=0$ ), 都涉及难分离组分丁二醇、二环己胺和2-乙基己酸等。更为重要的是, 在APPG色谱柱上, 所有分析物均显示出良好的峰形。相比对照柱, 峰形改善尤为明显的是对色谱柱活性位点高度敏感的组分如丁二醇、二环己胺、2-乙基己酸等。在APPG色谱柱上, 2-乙基己酸色谱峰峰形对称, 这与其在PPG色谱柱上严重吸附形成鲜明对比。这一发现证明了APPG结构中腺嘌呤单元通过与毛细管柱内壁上

硅醇基之间的氢键作用使色谱柱惰性明显提高. 上述结果表明, 在固定相结构中构筑核酸碱基单元有利于同时提高固定相色谱柱的选择性和惰性, 这一重要发现为相关研究提供了一个新的研究思路. 此外, APPG色谱柱能高效分离二甲苯胺的6种异构体, 其中3,5-/2,3-二甲苯胺分离度达到1.60, 而在PPG和HP-INNO-WAX色谱柱上的分离度分别为0.65和1.23, 表明APPG固定相对性质相近组分的选择性高、分离能力强. 在上述研究基础上, 我们将APPG色谱柱应用于染发产品中添加剂成分的分析测定并采用GC-MS对一些组分进行了定性确证, 包括苯二酚、氨基苯酚、二甲苯胺及其他物质, 证明了APPG色谱柱用于实际样品分析测定的可行性.

综合以上四种链状聚合物, 我们发现聚己内酯类和功能化聚丙二醇固定相色谱柱在分离能力、惰性和有效分离温度范围等方面具有明显优势, 并且分离结果具有很好的重复性和重现性. 这些固定相对性质极为相近的一些异构体(如烷烃、烷基苯、卤代苯、苯胺类、苯酚类等)均能实现很好的分离, 并在产品质量检测方面具有应用前景. 这些链状聚合物作为GC固定相存在的不足是热稳定性还需进一步提高. 极性固定相的热稳定性通常低于弱极性固定相. 目前常采用固定相结构改性或固定相交联固化等手段来改善色谱柱的热稳定性. 针对这一问题, 我们后期也进行了相关研究探索. 研究发现, 通过在结构中引入高热稳定性富 $\pi$ 电子体系的蝶烯骨架可以有效提高固定相的选择性和热稳定性等性能.

### 3 蝶烯类固定相

蝶烯是由多个苯环构成的三维富 $\pi$ 电子骨架结构并具有开放式分子内空腔, 通过骨架苯环的功能化修饰可以设计合成不同性能的功能材料. 目前蝶烯类材料的研究工作主要集中在分子识别、超分子组装等领域<sup>[45,46]</sup>. 蝶烯的功能化修饰大大丰富了蝶烯衍生物的种类, 更好地满足了其在结构和性能方面的需求. 基于三蝶烯三维开放式的富电子空腔体系以及三维刚性骨架结构, 陈传峰等<sup>[45,46]</sup>设计构建了系列新型三蝶烯受体分子并应用于分子自组装和分子识别. 蝶烯类材料结构的可设计性、多孔性和高热稳定性等特性使其在分离领域具有应用潜力. 目前研究报道较多

的具有 $\pi$ -共轭体系的GC固定相材料主要有二维结构的石墨烯衍生物<sup>[12,15]</sup>、氮化碳<sup>[13,14]</sup>、氮化硼<sup>[16]</sup>等. 这些材料的主要问题是容易聚集, 其有机溶剂分散液的稳定性低, 对色谱柱的柱效及分离性能有一定影响. 相比之下, 蝶烯类材料分子因三维骨架的空间障碍使得分子间排列不紧密, 易溶于一些有机溶剂, 有利于GC色谱柱的制备. 鉴于蝶烯类材料的上述特性, 本课题组近年来开展了蝶烯类GC固定相的系列研究工作, 包括五蝶烯醌(PQ)<sup>[26]</sup>、三蝶烯并茚衍生物(TQPP)<sup>[27]</sup>、蝶烯类离子液体(TP-2IL、TP-3Im、TP-3Bim、TPG)<sup>[28-31]</sup>、三蝶烯聚酯(TP-PCL)<sup>[32]</sup>和三蝶烯聚醇(TP-PEG)<sup>[33]</sup>等.

#### 3.1 五蝶烯醌

杨晓红等<sup>[26]</sup>研究了邻二甲氧基取代的PQ作为GC固定相的分离性能. 结果表明, 该固定相能高效分离烷烃异构体、烷基苯异构体、卤代苯异构体、苯二酚异构体、复杂组成样品等. 其高分离性能与固定相结构中的H形富 $\pi$ 骨架、对苯醌单元与分析物之间的选择性分子作用有关. 醌型氧原子作为氢键受体, 可以与客体分子中的活泼氢形成氢键, 加强主客体分子间的相互作用. PQ色谱柱的分离性能具有良好的重复性、重现性和长期稳定性, 具有实际应用前景.

#### 3.2 三蝶烯并茚衍生物

杨银慧等<sup>[27]</sup>对三蝶烯并茚衍生物(TQPP)的GC分离性能进行了研究. TQPP分子由三维蝶烯骨架和3个平面茚单元构成, 具有扩展的 $\pi$ 共轭体系. 本研究表明, TQPP色谱柱能基线分离沸点相近的组分(环己烷、苯和噻吩; 环己酮、溴己烷和溴苯)并能高效分离组成复杂的混合物, 其分离结果优于一些常用商品柱. TQPP固定相对于不同种类的异构体(C6~C8烷烃、伞花烃、丙基苯、二氯苯、三氯苯等)具有高分离选择性. 此外, 该色谱柱具有较高的载样量和热稳定性(280℃). 本研究将TQPP色谱柱实际应用于7种分析纯试剂产品的分析测定, 包括*m*-伞花烃、*p*-伞花烃、顺式十氢萘、反式十氢萘、叔丁基苯、异丁基苯和异丙苯等. 结果表明, 该色谱柱能够高效分离这些产品中的异构体杂质, 相比商品柱DB-35具有更强的分离能力, 可以用于化工产品纯度的快速测定.

### 3.3 蝶烯类离子液体

本课题组结合蝶烯类材料和离子液体材料的各自优势, 设计合成了多种新型蝶烯类离子液体, 其中离子液体结构单元分别为咪唑阳离子(TP-2IL、TP-3Im)<sup>[28,29]</sup>、苯并咪唑阳离子(TP-3BIm)<sup>[30]</sup>、胍盐阳离子(TPG)<sup>[31]</sup>等。这些蝶烯类离子液体结构中含有弱极性3D芳基骨架和极性离子结构单元, 作为GC固定相表现出特异的两亲选择性, 有利于提高对样品中不同性质组分的分离性能, 对于复杂样品组分的分析测定具有重要的应用价值。相比常规离子液体固定相, 蝶烯类离子液体固定相的综合分离性能(选择性、柱惰性、热稳定性等)明显提升。

于丽宁等<sup>[28]</sup>设计合成了新型蝶烯双阳咪唑离子液体固定相(TP-2IL)并对其GC分离性能进行了研究。TP-2IL色谱柱能够基线分离( $R>1.5$ )一些难分离的异构体, 如苯胺类异构体(甲苯胺和二甲苯胺)、甲酚异构体等, 并且色谱峰对称性良好, 表明其对酸碱性异构体的高分离性能和良好的惰性。相比之下, 这些异构体在商品柱DB-35MS柱上出现了多种组分峰部分重叠甚至完全重合的现象, 并且二甲胺色谱峰的对称性较低。PEG商品柱的分离性能高, 已广泛应用于各领域的分析测定。但用于分离二甲胺异构体时, 难分离物质对3,5-/2,3-二甲苯胺的分离度为0.76, 没有实现完全分离。3,5-/2,3-二甲苯胺在TP-2IL色谱柱上能被完全分离( $R=1.71$ )。TP-2IL固定相的高选择性源于其特异的分子结构构成和多种不同分子作用, 其与性质相近的异构体在综合分子作用强度上的微小差异使得各异构体能得到分离, 分离机理如图3所示。

何峻等<sup>[29]</sup>设计合成了新型蝶烯三阳咪唑离子液体固定相(TP-3Im)并对其GC分离性能进行了研究。苯酚类及苯胺类因其酸碱性很容易产生拖尾峰, 进而增加了异构体的分离难度。为解决这些分析物的拖尾问题, 在GC分析测定中常采用衍生化后再进行测定, 增加了分析测定步骤和影响因素。显然, 如果色谱柱具有高选择性和惰性, 就可以不经衍生化而直接测定。结果表明, TP-3Im固定相色谱柱能很好地分离苯二酚异构体、苯二胺异构体和甲苯胺异构体等并呈现了对称性良好的峰形。此外, TP-3Im色谱柱还能高效分离卤代苯类异构体(如二氯苯、二溴苯、硝基氯苯等)。该色谱柱已成功用于相关化工产品(邻甲苯胺、2,3-二甲苯

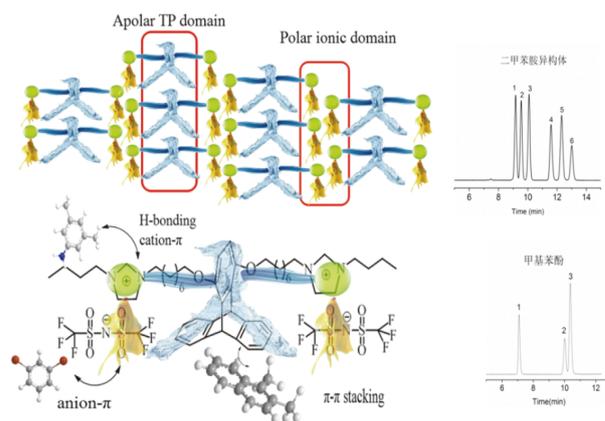


图3 TP-2IL固定相分离机理示意图(网络版彩图)

Figure 3 Separation mechanism for the TP-2IL stationary phase (color online).

胺、3,5-二甲苯胺等)的分析测定及其异构体杂质的分离检测。

袁茜等<sup>[31]</sup>设计合成了新型蝶烯胍盐离子液体固定相, 这是双阳胍盐离子液体的首次报道。研究表明, TPG固定相色谱柱能够高效地分离由酚类异构体和胺类异构体组成的19组分异构体混合物, 并且所有酚胺组分色谱峰对称性良好。迄今为止, 未见其他GC固定相对这些酚胺异构体同时实现分离的研究报道。上述结果证明了TPG固定相的高选择性及色谱柱惰性。相比不含蝶烯骨架的常规单阳胍盐离子液体(GIL), TPG固定相在色谱选择性、热稳定性等方面均有明显提高。TPG色谱柱还能分离其他异构体, 如二乙苯、溴甲苯、硝基溴苯、烷烃(C6-C8)、丁醇等异构体, 相比商品柱具有分离优势。在DB-35MS色谱柱上, 一些异构体出现了色谱峰部分重叠或同流出现象。TPG固定相的高分离性能源于其分子构筑单元与分析物之间多种分子作用综合作用的结果, 包括 $\pi$ - $\pi$ 、偶极-偶极、氢键、卤键、阳离子- $\pi$ 、阴离子- $\pi$ 、范德华力等分子作用。上述结果表明, 该固定相对非极性至极性的不同类型分析物表现出高分离能力和两亲选择性, 对于复杂样品组分的分析测定具有很好的应用潜力。本研究将柱长为30 m的TPG色谱柱用于实际样品薄荷挥发油成分的GC-MS分析测定, 并以商品柱DB-35MS的测定结果为参比。结果表明, TPG色谱柱分离检测出薄荷挥发油中30种组分, 主要包括单萜类、倍半萜烯类及其含氧化合物(醇、酯、酮等)。相比之下, DB-35MS柱分离

检测出20种组分, 缺少的组分可能因与其他组分同流出而不能检测. TPG固定相的高选择性对于实际复杂样品的分析测定具有重要的应用价值.

### 3.4 三蝶烯聚酯和三蝶烯聚醇

PCL和PEG作为GC固定相具有高分离性能, 但其热稳定性还需进一步提高, 减少在高温下分析测定时固定相的流失, 延长色谱柱使用周期. 此外, 极性固定相对非极性或弱极性组分的保留时间比较短, 在一定程度上会影响对这类组分的分离检测. 为解决上述问题, 本课题组设计合成了新型三蝶烯聚酯固定相(TP-PCL)<sup>[32]</sup>和三蝶烯聚醇固定相(TP-PEG)<sup>[33]</sup>, 并研究了这些固定相的GC分离性能及应用.

史田田等<sup>[32]</sup>设计合成了新型TP-PCL固定相并对GC分离性能进行了研究(图4). 麦氏常数测定结果表明, TP-PCL固定相具有中等极性, 低于PCL固定相的极性. 类似PCL色谱柱, TP-PCL色谱柱能够高效地分离二甲苯异构体、甲胺/二甲苯胺异构体、甲酚/二甲酚异构体等, 表明TP-PCL固定相保持了PCL对难分离异构体的高选择性. TP-PCL色谱柱还能基线分离甲基异丙基苯异构体、丁基苯异构体、烷烃异构体(C6~C8)等, 分离结果明显优于PCL色谱柱和DB-35商品柱(部分异构体不能分离). 上述结果表明, TP-PCL色谱柱对不同种类的异构体具有高分离能力, 源于其分子结构构成及其选择性分子作用. 从保留行为上看, TP-PCL色谱柱对烷基苯、烷烃异构体的保留时间明显长于PCL色谱柱, 这是由于弱极性三蝶烯结构单元具有开放的富 $\pi$ 电子空腔, 加强了其与烷基苯之间的 $\pi$ - $\pi$ 作用及与烷烃之间C-H $\cdots$  $\pi$ 作用和色散作用等, 使这些分析物的保留时间延长. 此外, TP-PCL色谱柱的热稳定性达到280 $^{\circ}$ C, 相比PCL色谱柱的热稳定性有明显提高. 由此可见, TP-PCL固定相对不同极性分析物异构体的高选择性显示了其用于实际复杂样品分析测定的应用潜力. 本研究将TP-PCL色谱柱应用于艾叶挥发油成分的GC-MS测定, 分离检测出29种成分(图4). 在DB-35MS色谱柱上分离检测出23种成分, 有部分组分(醇类、酯类、醛类、酚类)出现了同流出现象. 研究表明, TP-PCL固定相可以为实际复杂样品的分离检测提供一种新的选择.

和永瑞等<sup>[33]</sup>设计合成了新型TP-PEG固定相并对GC分离性能进行了研究. 该固定相在三蝶烯骨架上键

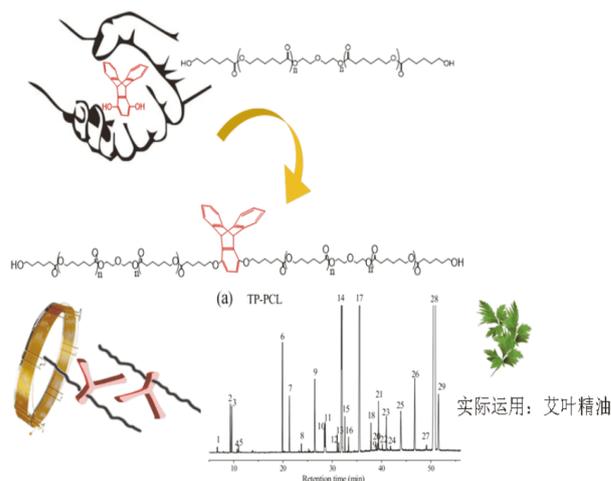


图4 TP-PCL结构及其对艾叶挥发油的分析测定(网络版彩图)

Figure 4 Structure of the TP-PCL stationary phase and its application to analysis of the essential oil from the leaf of *Artemisiae argylil* (color online).

合有双取代极性聚乙二醇单元. 首先考察了TP-PEG固定相对苯胺类异构体(甲苯胺、二甲苯胺)的分离性能. 结果表明, TP-PEG色谱柱能很好地分离这些异构体, 其中难分离物质对 $m$ -甲苯胺/2,6-二甲苯胺( $R=1.79$ )和3,5-/2,3-二甲苯胺( $R=2.74$ ), 在PEG商品柱上的分离度分别为1.15和0.65. 此外, TP-PEG色谱柱对于间甲苯胺和2,6-二甲苯基的出峰顺序与商品柱相反, 表明该固定相与PEG的保留行为不同. 这可能源于该固定相的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用及其与2,6-二甲苯胺更强的偶极作用. 此外, TP-PEG色谱柱能分离间/对氯甲苯( $R=1.92$ ), 但在PEG商品柱上同流出. 对氯甲苯的偶极矩大于间氯甲苯, 使其与固定相间具有较强的 $\pi$ - $\pi$ 堆积和偶极作用. TP-PEG色谱柱能选择性分离甲酚异构体, 对/间甲酚的分离度 $R=1.89$ . 该固定相色谱柱还能基线分离烷烃异构体等. TP-PEG色谱柱的热稳定性相比PEG色谱柱的热稳定性也有明显提高. 本研究采用TP-PEG色谱柱、GC/MS分析测定了桂花挥发油成分, 取得了令人满意的分析测定结果, 显示了TP-PEG色谱柱用于对复杂样品分析测定的应用潜力.

综上所述, 蝶烯类固定相作为一类新型高选择性GC固定相具有较大的研究空间和应用前景. 蝶烯类固定相在结构设计、合成、纯化等方面具有一定难度并且研究周期较长, 相关研究尚在起始阶段. 本文中各种固定相分离的主要分析物或异构体参见表1.

表1 本文中各固定相分离的主要分析物

Table 1 Main analytes resolved by the stationary phases covered in this article

固定相	重要分析物	文献
链状聚合物	PCL Grob试剂; 各类异构体(二甲苯、甲酚、二甲苯酚、甲苯胺、二甲苯胺、二氯苯等); 化工产品纯度检测	[8]
	DPCL Grob试剂; 各类异构体(丁醇、庚烷、甲酚、二乙苯、二氯苯、二溴苯等)	[9]
	P3HT Grob试剂; 低沸点组分; 各类异构体(萘酚、蒽菲、二乙苯等); 化工产品纯度检测	[10]
	APPG Grob试剂; 各类异构体(二甲苯胺、苯二酚、氨基苯酚、苯二胺、甲苯胺、二氯苯等); 化工产品纯度检测; 染发产品中酚胺添加物检测	[11]
螺烯类固定相	PQ 各类异构体(苯二酚、二甲苯胺、硝基苯胺、三氯苯、三甲苯等)	[26]
	TQPP 低沸点组分; 各类异构体(己烷、庚烷、辛烷、伞花烃、丙基苯、二氯苯、三氯苯等)	[27]
	TP-2IL 各类异构体(苯胺、甲基苯胺、二甲苯胺、甲酚、溴硝基苯、二溴苯、苯二胺等)	[28]
	TP-3Im 各类异构体(二氯苯、二溴苯、氯硝基苯、苯二酚、苯二胺、甲苯胺等)	[29]
	TPG Grob试剂; 19酚胺异构体混合物; 其他异构体(二乙苯、溴甲苯、溴硝基苯、烷烃、丁醇等); 薄荷挥发油	[31]
	TP-PCL 各类异构体(二甲苯、二乙苯、伞花烃、丁基苯、甲酚、二甲苯酚、甲苯胺、二甲苯胺、二氯苯、二溴苯、苯二酚、苯二胺、烷烃等); 艾叶挥发油	[32]
	TP-PEG 各类异构体(甲苯胺、二甲苯胺、氯甲苯、甲酚、己烷等); 桂花挥发油	[33]

## 4 总结与展望

本文介绍了本课题组近年来在链状聚合物类和螺烯类固定相的设计合成及其分离性能等方面的研究进展。针对目前GC固定相应用中存在的问题, 我们设计研究了多种新型固定相并在综合性能上(选择性、惰性、操作温度范围等)表现出一定的优势, 为相关问题的解决提供了新的策略。链状聚合物端基键合核酸碱基能够明显提高固定相色谱柱的惰性, 可以实现对强极性或酸性分析物的直接分离测定。螺烯类固定相

作为一类新型色谱固定相具有较大的研究空间和应用潜力。三维螺烯骨架的引入可以明显提高固定相的综合选择性、热稳定性并扩宽操作温度范围, 能够为各领域复杂样品组分的分析测定提供新的固定相选择。近年来, 研究报道的各类新型材料很多, 但由于热稳定性低或活性基团吸附等原因限制了一些材料作为GC固定相的应用。针对色谱分析存在的问题, 研究设计综合分离性能高的固定相及色谱柱对于发展色谱基础研究、满足日益增长的复杂样品分析测定的需求具有重要科学意义。

## 参考文献

- 1 Fu R. *Introduction to Chromatographic Analysis*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2009 (in Chinese) [傅若农. 色谱分析概论. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2009]
- 2 Liu H. *Methods and Applications of Gas Chromatography*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2009 (in Chinese) [刘虎威. 气相色谱方法及应用. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2009]
- 3 Qi M. *Gas Chromatographic Analyses and Applications*. 2nd Ed.. Beijing: Science Press, 2018 (in Chinese) [齐美玲. 气相色谱分析及应用. 第二版. 北京: 科学出版社, 2018]
- 4 He Y, Qi M. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38: 409–413 (in Chinese) [和永瑞, 齐美玲. 色谱, 2020, 38: 409–413]
- 5 Ma C, Huang Y, Wang Y, Chen X. *Sci Sin-Chim*, 2016, 46: 309–315 (in Chinese) [马春华, 黄艺燕, 王翊如, 陈曦. 中国科学: 化学, 2016, 46: 309–315]
- 6 Han F, Liu Q, Xie K, Miao H, Wu Y. *Sci Sin-Chim*, 2014, 44: 389–394 (in Chinese) [韩枫, 刘卿, 谢科, 苗虹, 吴永宁. 中国科学: 化学, 2014, 44: 389–394]

- 7 Sholl DS, Lively RP. *Nature*, 2016, 532: 435–437
- 8 Peng J, Zhang Y, Yang X, Qi M. *J Chromatogr A*, 2016, 1466: 148–154
- 9 Peng J, Shi Y, Yang Z, Qi M, Wang F. *J Chromatogr A*, 2016, 1466: 129–135
- 10 Peng J, Qi M. *J Chromatogr A*, 2018, 1569: 186–192
- 11 Xiong X, Qi M. *J Chromatogr A*, 2020, 1612: 460627
- 12 Fan J, Qi M, Fu R, Qu L. *J Chromatogr A*, 2015, 1399: 74–79
- 13 Zheng Y, Qi M, Fu R. *J Chromatogr A*, 2016, 1454: 107–113
- 14 Zheng Y, Han Q, Qi M, Qu L. *J Chromatogr A*, 2017, 1496: 133–140
- 15 Yang X, Li C, Qi M, Qu L. *J Chromatogr A*, 2016, 1460: 173–180
- 16 Xiong X, Qi M. *J Chromatogr A*, 2018, 1567: 191–197
- 17 Liang X, Hou X, Chan J, Guo Y, Hilder EF. *Trends Anal Chem*, 2018, 98: 149–160
- 18 Sun T, Ji N, Qi M, Tao Z, Fu R. *J Chromatogr A*, 2014, 1343: 167–173
- 19 Sun T, Qi M, Fu R. *J Sep Sci*, 2015, 38: 821–824
- 20 Zhang Y, Qi M, Fu R. *RSC Adv*, 2016, 6: 36163–36170
- 21 Wang Y, Qi M, Fu R. *RSC Adv*, 2015, 5: 76007–76013
- 22 Qian H, Yang C, Yan X. *Nat Commun*, 2016, 7: 12104
- 23 Xie S, Zhang J, Fu N, Wang B, Chen L, Yuan LM. *Anal Chim Acta*, 2016, 903: 156–163
- 24 Qian H, Yang C, Wang W, Yang C, Yan X. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 1–18
- 25 Chen J, Huang Y, Wei X, Lei X, Zhao L, Guan M, Qiu H. *Chem Commun*, 2019, 55: 10908–10911
- 26 Yang X, Han Y, Qi M, Chen C. *J Chromatogr A*, 2016, 1445: 135–139
- 27 Yang Y, Wang Q, Qi M, Huang X. *Anal Chim Acta*, 2017, 988: 121–129
- 28 Yu L, He J, Qi M, Huang X. *J Chromatogr A*, 2019, 1599: 239–246
- 29 He J, Yu L, Huang X, Qi M. *J Chromatogr A*, 2019, 1599: 223–230
- 30 He J, Qi M. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 1415–1418
- 31 Yuan Q, Qi M. *J Chromatogr A*, 2020, 1621: 461084
- 32 Shi T, Qi M, Huang X. *J Chromatogr A*, 2020, 1614: 460714
- 33 He Y, Qi M. *J Chromatogr A*, 2020, 1618: 460928
- 34 Lv Q, Feng S, Jing L, Zhang Q, Qi M, Wang J, Bai H, Fu R. *J Chromatogr A*, 2016, 1454: 114–119
- 35 Zhang Q, Qi M, Wang J. *J Chromatogr A*, 2017, 1525: 152–160
- 36 Wang M, Yang Y, Qi M, Wang J. *J Chromatogr A*, 2017, 7: 44665–44672
- 37 Yang Y, Qi M, Wang J. *J Chromatogr A*, 2018, 1578: 67–75
- 38 Yang Y, Chang Z, Yang X, Qi M, Wang J. *Anal Chim Acta*, 2018, 1016: 69–77
- 39 Hardy JG, Mouser DJ, Arroyo-Currás N, Geissler S, Chow JK, Nguy L, Kim JM, Schmidt CE. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 6809–6822
- 40 Perdigão LMA, Champness NR, Beton PH. *Chem Commun*, 2006, 53: 538–540
- 41 Persson NE, Chu PH, McBride M, Grover M, Reichmanis E. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 932–942
- 42 Mun S, Park Y, Lee YEK, Sung M. *Langmuir*, 2017, 33: 13554–13560
- 43 Fathalla M, Lawrence CM, Zhang N, Sessler JL, Jayawickramarajah J. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1608–1620
- 44 Muhabie A, Cheng C, Huang J, Liao Z, Huang S, Chiu C, Lee D. *Chem Mater*, 2017, 29: 8513–8520
- 45 Han Y, Meng Z, Ma Y, Chen C. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2026–2040
- 46 Zhang G, Li P, Meng Z, Wang H, Han Y, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5304–5308

## Selective stationary phases for gas chromatographic analyses

Yongrui He, Meiling Qi\*

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

*\*Corresponding author (email: [mlqi@bit.edu.cn](mailto:mlqi@bit.edu.cn))*

**Abstract:** Capillary gas chromatography (CGC) is characteristic of powerful separation efficiency and high sensitivity and has found wide use in analysis of complex samples in various fields. Developing highly selective stationary phases has been the key to achieve good separation of diverse components in complex samples. This article summarizes recent progress of selective GC stationary phases made in our group, mainly involving chain-type polymeric stationary phases and iptycene-based stationary phases. At the end, future perspectives in the research and development of selective GC stationary phases are discussed.

**Keywords:** gas chromatography, stationary phase, selectivity, inertness, application

**doi:** [10.1360/SSC-2020-0078](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0078)