

键的反应情况稳定,停止反应. 用 1:1 (V/V) 的 100 mL 甲醇:水的混合液分级处理 3 次,除去溶剂,得到淡黄色黏稠物 3.44 g,产率为 73%.

产物的¹H 核磁共振谱图谱:¹HNMR (300 MHz, 25 °C), δ: 0 (Si—Me), 5.3 (—CH=CH₂), 3.4 (与醚键相连的—CH₂), 1.1 (与醚键上亚甲基相连的—CH₃).

1.3 毛细管柱的制备

石英毛细管柱用 5 mL 二氯甲烷冲洗,置于老化炉中通氮气程序升温至 260 °C 处理 3 h. 在 5‰ 的二氯甲烷固定相溶液中,加入占固定相质量 1% 的过氧化二异丙苯,静态法涂渍. 将涂渍好的毛细管柱在氮气流下,从 50 °C 开始,以 2 °C/min 程序升温至 160 °C,恒温 2 h 后,再以 2 °C / min 程序升温至 270 °C,恒温 10 h.

2 结果与讨论

2.1 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷固定相的色谱性能

静态涂渍法涂渍烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱,120 °C 恒温下以萘为样品,测其柱效为 3 100 m / 块,从上述结果可知该色谱柱柱效较高. 通过计算 2,6 - 二甲基苯酚与 2,6 - 二甲基苯胺峰面积之比得知,该色谱柱为酸性柱.

2.1.1 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷固定相的分离选择性

采用烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱分离 Grob 试剂,结果如图 2 所示. 其色谱条件为:柱长 20 m,内径 0.25 mm,液膜厚度 0.28 μm. 40 °C 恒温 3 min 后以 4 °C/min 速率升温至 200 °C,保持 10 min. 载气(氮气)线速度为 8 cm/s. 出峰顺序:D 为 2,3 -

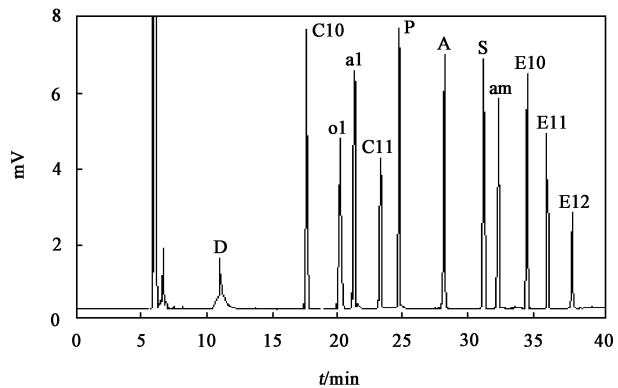


图2 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱 Grob 测试
Fig. 2 Chromatogram of a Grob test mixture on allyl ethyl ether polysiloxane column

丁二醇,C10 为正十烷,ol 为正辛醇,al 为壬醛,C11 为正十一烷,P 为 2,6 - 二甲基苯酚,A 为 2,6 - 二甲基苯胺,S 为 2 - 乙基己酸,am 为二环己基胺,E10 为癸酸甲酯,E11 为十一酸甲酯,E12 为十二酸甲酯.

从色谱图中可以看出,Grob 试剂中各组分均得到较好的分离,且峰形尖锐对称,说明该固定相涂渍性能和分离选择性较好. 其中癸酸甲酯、十一酸甲酯、十二酸甲酯为最后出的 3 个峰,可知该色谱柱对酯类保留较好,醇类在该色谱柱中也得到了较好的分离. 因此该色谱柱适合于醇类和酯类化合物的分离,特别是对酯类化合物分离效果更好.

2.1.2 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷固定相的极性

采用 McReynolds^[6] 提出的对固定液极性的评价方法. 120 °C 恒温下分离麦氏混合物,计算保留指数 ΔI 为 304,该色谱柱为弱极性柱,这是由于所接枝的烯丙基乙基醚中含有醚键,而醚键又为弱极性基团,且含量为 10%,在极性方面贡献小,因此该固定相为弱极性固定相.

2.1.3 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷固定相的耐温性

对烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷进行热重分析 (Thermogravimetric Analysis),结果如图 3 所示.

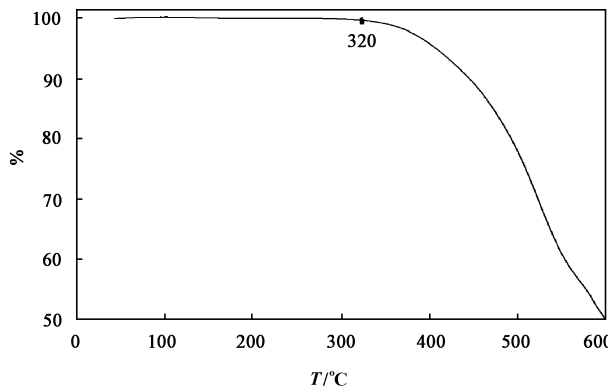


图3 10% 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷 TGA 图
Fig. 3 Thermogravimetric Analysis of 10% allyl ethyl ether polysiloxane

从图 3 可以看出,通过热重分析时,温度达 320 °C 时依然稳定,到 420 °C 时柱流失量达到 10%,420 °C 以后流失较为严重. 不断提高老化温度后,用该色谱柱分离正构烷烃 C19 - C36,以确定该固定相的最高使用温度. 温度升至 290 °C 时,重测柱效后发现仍具有较高柱效. 当温度升至 300 °C 重测柱效,发现柱效有所下降,但下降幅度较小. 继续升温至 310 °C 后重测柱效,发现柱效下降较为明显,所以 10% 烯丙

基乙基醚接枝聚硅氧烷气相色谱固定相耐温性可达 290 ℃.

将该色谱柱使用 3 个月后,柱效及分离选择性依然较好,放置 5 个月后重测柱效和保留因子无太大变化,说明该这种色谱柱重现性和稳定性良好.

2.2 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱实际样品分析

白酒在生产及储存过程中,所含成分都会有一定的变化.低度酒和降度酒经一段时间贮存后,醇类普遍呈上升趋势,特别是异戊醇、正丙醇等.在生产过程中,酸与醇反应生成各种酯,酯类物质是白酒中含量最多和最主要的芳香组分^[7].酯类的种类和含量在白酒的香气和风格方面起到一定的作用,对白酒香型的确定起主导作用^[8].图 4 与图 5 是我们涂渍的烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱分离的醇类和酯类.其色谱条件为:柱长 20 m,内径 0.25 mm,液膜厚度 0.28 μm ,载气(氮气)的线速度为 8 cm/s.柱温:50 ℃恒温 5 min 后以 10 ℃/min 速率升温至 240 ℃后,图 5 需保持 10 min.

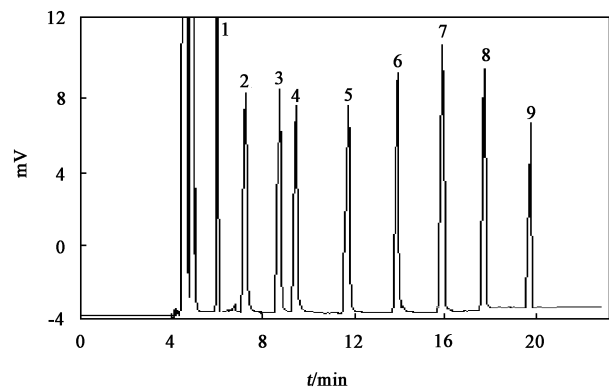


图 4 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱分离醇类

**Fig. 4 Separation of alcohols
on allyl ethyl ether polysiloxane column**

出峰顺序:1. 正丙醇; 2. 正丁醇; 3. 异戊醇; 4. 正戊醇; 5. 正己醇; 7. 正庚醇; 8. 正辛醇; 9. 正壬醇.

从烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱分离醇类和酯类色谱图可以看出,9 种醇类和 7 种混合酯均得到了很好的分离,峰形尖锐对称,且无拖尾.这是由于该固定相所接枝的烯丙基乙基醚中含有一 C—O—键,在分离过程中—C—O—键与醇类化合物相互作用形成了分子间氢键,增强了对醇类的保留能力.根据“相似相溶”原理,该固定相对酯类化合物也具有较好的保留能力和选择性,所以烯丙基乙基

醚接枝聚硅氧烷气相色谱柱能够很好的分离醇类和酯类化合物.此外,我们利用该色谱柱对白酒标样进行了分离(图 6 的色谱条件同图 4,柱温升至 240 ℃后保持 20 min).

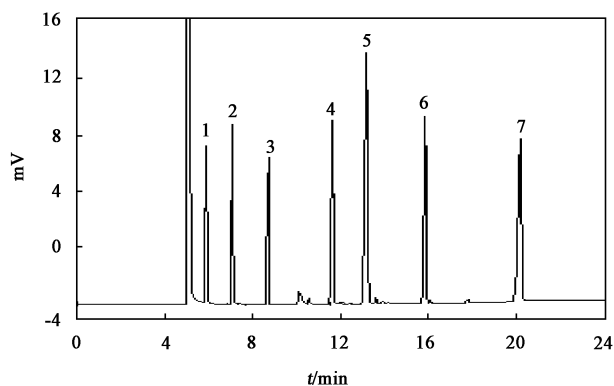


图 5 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷
色谱柱分离 7 种混合酯

**Fig. 5 Separation of esters
on allyl ethyl ether polysiloxane column**

出峰顺序:1. 乙酸甲酯; 2. 乙酸乙酯; 3. 乙酸丁酯; 4. 乙酸异戊酯; 5. 乙酸戊酯; 6. 己酸乙酯; 7. 水杨酸甲酯.

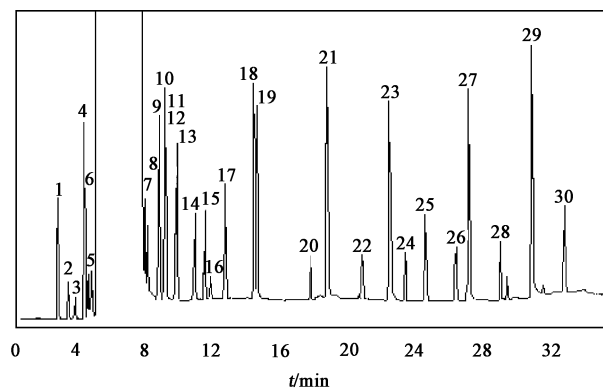


图 6 烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱柱分离白酒标样

**Fig. 6 Separation of white
spirit on allyl ethyl ether polysiloxane column**

出峰顺序:1. 乙醛; 2. 丙醛; 3. 异丁醛; 4. 乙酸乙酯; 5. 甲醇; 6. 异戊醛; 7. 2-戊酮; 8. 二乙氧基异丁烷; 9. 仲丁醇; 10. 正丙醇; 11. 异丁醇; 12. 异丁酸乙酯; 13. 己酮; 14. 戊酸乙酯; 15. 仲戊醇; 16. 正丁醇; 17. 异戊醇; 18. 己酸乙酯; 19. 正戊醇; 20. 庚酸乙酯; 21. 乳酸乙酯; 22. 正己醇; 23. 辛酸己酯; 24. 乙酸; 25. 正庚醇; 26. 糠醛; 27. 丙酸; 28. 戊酸; 29. 己酸; 30. 棕榈酸乙酯.

白酒中的有害成分主要是低分子量的醛类和甲醇,这几种物质在烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷色谱

柱上都能得到很好的分离,主要是因为所接枝的烯丙基乙基醚的—C—O—键在分离过程中与醛类和醇类形成了氢键作用力,使其在白酒标样中能够很好的分离.此外醇类和酯类等影响白酒的主体香味的物质在色谱柱中也得到较好的分离,尤其是低度白酒中,乙酸乙酯和乳酸乙酯等变化较大的组分在该色谱柱中分离效果较好.

3 结论

烯丙基乙基醚接枝聚硅氧烷气相色谱固定相,易于在毛细管内涂渍,制备的新型色谱柱柱效高,选择性和耐温性较好.在醇类和酯类化合物的分离过程中表现出良好的选择性,在分析白酒标样过程中可以看出,该色谱柱能够较好的分析白酒标样中影响口感及有害的组分,该固定相适用于分析白酒中有机醇、酯以及脂肪酸等物质.

参考文献:

[1] 沈怡方,李大和.低度白酒生产技术[M].北京:中国

轻工业出版社,1996:27-31.

[2] 黄文润.硅油及二次加工[M].北京:化学工业出版社,2004:112-113.

[3] 左桐楠.有机酯、醚接枝聚硅氧烷及 β -环糊精接枝聚硅氧烷固定相的合成与研究[D].2009:31-32.

[4] 冯圣玉,张杰,李美江,朱庆增.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004:39.

[5] 赵培真,王洪涛,阚成友.有机硅材料及应用[M].北京:化学工业出版社,1995:1-5.

[6] Mc Reynolds W O. Characterization of some liquid phases[J]. Chromatogr Sci, 1970, 8: 685-691.

[7] 赵树全,汪国托,黄永光,王晓丹.气相色谱在低度白酒分析中的应用[J].酿酒科技,2007,8:93-95.

[8] 王沙木.气相色谱法测定白酒中甲醇和高级醇类乙酸乙酯含量的探讨[J].黑龙江科技信息,2007,28(5):67-70.

Allyl Ethyl Ether Polysiloxane as Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography

GAO Yao-hua, WU Bo, NIU Yan-yan, ZHOU Yang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Polysiloxane with allyl ethyl ether as the side chain has been synthesized and used as stationary phase for capillary gas chromatography. The chromatography performance of these columns have been evaluated. The new stationary phase is proved to have high column efficiency and can easily coated using a static method, and its thermostability is up to 270 °C, which is suitable for the separation of alcohols, esters and white spirit.

Key words: capillary gas chromatography; allyl ethyl ether polysiloxane; stationary phase

Classifying number: O657.71

