

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 04 - 0056 - 04

## 高效 SE - 54 色谱毛细管交联柱的制备和研究\*

郭登峰, 潘剑波, 严小丽, 柳娜

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 研究了石英毛细管内表面活性点处理方法, 并在适当的温度下, 用 C. P 引发交联, 制备 SE - 54 石英毛细管柱。实验结果表明: 经预脱活毛细管内表面与固定相的润湿性得到显著改善, 同时提高了色谱柱的柱效和耐温性能, 降低了柱流失, 柱效达 2 700 块/m 以上。讨论了柱温对分离参数的影响, 并应用于几个分析实例, 得到了令人满意的结果。

**关键词:** 气相色谱; 石英毛细管柱; 制备; 分析

**中图分类号:** O 657.8      **文献标识码:** A

## Preparation of High Efficient Capillary Columns and Investigation on Chromatographic Performance

GUO Deng - feng, PAN Jian - bo, YAN Xiao - li, LIU Na

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A new method of preparing high efficient capillary column was studied. The wall of fused - silica capillary tube was pretreated to delete active sites prior to coating stationary phase. The columns were coated by superdynamic method with C. P as cross - linking reaction agent under proper temperature. The separation and retention behaviors under different oven temperture were also investigated. The experiment results showed that the number of effective plates was over 2 700/ m. The cross - linked capillary columns possess excellent separation efficiency, wettability, inertness and stability at high temperature. The prepared capillary column was applied to several sample analysis with satisfactory results.

**Key words:** gas chromatography; capillary column; crosslinking; preparation

毛细管气相色谱法 (CGC)<sup>[1~3]</sup>是使用高分离效能的毛细管分离复杂组分的气相色谱技术。与填充柱气相色谱相比, 毛细管气相色谱法具有分析速度快、分辨率高、分析范围宽等特点。现代毛细管色谱柱柱效一般在 2 000 ~ 3 000 块/m, 总柱效可达 10<sup>6</sup>[4]。可以分析极其复杂的混合物, 广泛应用于石油化工、环境保护、食品、生化、制药等多个领域。

由于石英玻璃毛细管柱存在表面活性点, 制备的色谱柱往往出现分离效果差、拖尾、耐高温性能差等问题, 必须对毛细管柱内壁进行预处理。毛细管柱的预处理<sup>[5~7]</sup>方法有: 氯化氢腐蚀法。可在柱内表面形成一层均匀的微晶颗粒, 增加了比表面积, 改善固定液的润湿性能。但此法处理过的毛细管柱脆性增加, 机械强度下降。聚乙二醇去活。在柱内表面涂上一层聚乙二醇, 热处理后形成

\* 收稿日期: 2006 - 09 - 10

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 郭登峰 (1964 - ), 男, 江苏南通人, 硕士, 副教授, 主要从事气相色谱及工业分析方面的教学和研究。

一层液膜。这种方法去活的柱子，柱温超过 250 就不稳定。此外，由于聚乙二醇具有极性，对固定液，尤其是非极性固定液的极性会有影响。本文采用酸、醇复合处理的毛细管表面处理方法，能有效地去除柱内表面金属离子，屏蔽表面活性点，提高毛细管内壁的润湿性能。同时采用均相成膜工艺，以 C.P 作交联剂，甲基硅橡胶作固定相，动态涂渍法制备毛细管柱。得到了柱效（有效板数  $n > 2700/m$ ）高、惰性好、化学稳定性好交联毛细管柱。对制备出的非极性柱柱行为进行评价与分析，并成功地应用于几个分析实例，得到了令人满意的结果。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料和仪器

石英玻璃毛细管（河北永年光纤厂），甲基硅橡胶、C.P 交联剂（进口分装），苯、盐酸、重铬酸钾、硫酸等均为分析纯。

SP-6890 气相色谱仪（山东鲁南化工仪器厂），N2000 色谱数据工作站（浙江大学智能信息工程研究所），WYK-16 无噪音无油空气压缩机（九三学社天津市科技部），FA1604 电子天平（上海天平仪器厂），KQ-50B 超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司），毛细管涂渍设备（自制）。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 毛细管柱内壁处理

在自制涂渍设备玻璃管中注入 10 mL 一定浓度盐酸溶液，在检查装置是否渗漏后，用高纯氮气压入毛细管中（压力为 0.2~0.6 MPa），直至毛细管内注满盐酸溶液为止，继续通氮气将盐酸溶液吹空，用一定量蒸馏水冲洗毛细管内壁至流出的水显中性。再用氮气将甲醇注入毛细管中，继续用氮气将毛细管内的甲醇完全吹出。

#### 1.2.2 固定液的配制

用一定量的苯先将 0.36 g C.P 溶解，然后在溶液中加入一定量甲基硅橡胶继续搅拌直至甲基硅橡胶完全溶解。为避免苯的挥发造成溶液浓度的改变，配制过程中应注意补充适量的苯。然后用超声波对溶液均化 30 min。

#### 1.2.3 固定液的涂渍

本实验采用动态涂法涂渍固定液。在玻璃管中加入配制好的固定液，在检查装置是否渗漏后，用高纯氮气以 0.6~0.8 MPa 的压力将其注入经表面

处理过的毛细管，50 保持 60 min，均化成膜。将毛细管接入色谱仪，以 1 /min 的升温速率升温到 250 保持 180 min，交联、老化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柱温对柱效的影响

柱温对柱效的影响比较复杂。温度升高，一方面传质阻力减小，有利于提高柱效；另一方面分子扩散增加，使柱效降低。本实验以正十二烷作基准物，考察柱温对柱效的影响，见图 1。

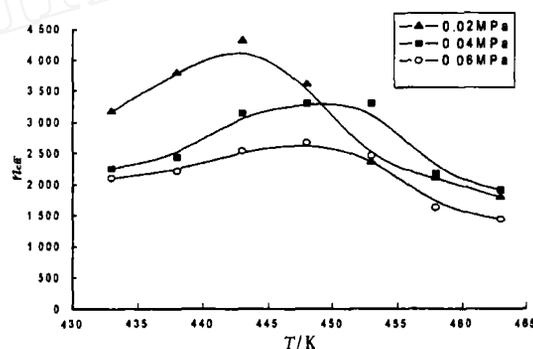


图 1 柱温对柱效的影响

Fig. 1 The relationship of  $n_{eff}$  and oven temperature

从图 1 中可以看出，柱温对柱效影响有一定的规律性。低温时柱效随柱温的升高而逐渐升高，到 170~190 时达到最大值，说明低温时柱效受传质阻力影响较大，温度升高，传质阻力下降，分离效率提高。随后柱效又随柱温的升高而降低，说明在高温区，分子扩散是影响柱效的主要因素。色谱柱分离有效塔板数大于 2000 块/m，表明色谱柱的涂渍性能较好，毛细管柱内表面接触角较小，易于润湿，固定相形成了一个均匀的完整的液膜。

### 2.2 柱温对容量因子的影响

本实验以正十二烷作基准物，测定不同柱温、压力下色谱柱容量因子，见表 1。

表 1 不同柱温和压力下的容量因子

Table 1 The effects of oven temperature and pressure on retention factor  $k$

$p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$						
	433	438	443	448	453	458	463
0.02	0.545	0.475	0.425	0.376	0.340	0.303	0.283
0.04	0.536	0.468	0.416	0.365	0.342	0.305	0.275
0.06	0.522	0.457	0.407	0.365	0.334	0.305	0.280
0.08	0.514	0.452	0.407	0.381	0.336	0.304	0.270
0.10	0.512	0.448	0.416	0.385	0.335	0.302	0.209

由表 1 可以看出，在相同载气压力下，容量因子随柱温的升高而降低。色谱柱柱温越高，相同柱

头压下载气流速越大,分析组分在气相中分配比越小。同样,相同温度下,随着柱头压的增加,容量因子有逐渐下降的趋势。

### 2.3 涂渍效率的评价

涂渍效率 CE 亦称理论效率是衡量一根毛细管的涂渍达到理论化的程度。以正十二烷作基准物,柱温 130, 分别测定了 A、B、C 3 根色谱柱的涂渍效率。其中 A 柱未进行内表面去活处理,直接涂渍固定液; B、C 柱经惰性化处理后再涂渍固定液,见表 2。

表 2 A、B、C 色谱柱性能比较

Table 3 Basic parameters of capillary columns

柱号	规格/ m ×mm	K	$n_{eff}$	CE/ %	h/ mm
A	30 ×0.32	0.202	1 641	48.7	0.609
B	30 ×0.32	0.335	3 296	74.9	0.300
C	15 ×0.32	0.417	2 755	68.9	0.280

从表 2 可以看出, B、C 柱涂渍效率分别为 74.9 % 和 68.9 %, 有效分离塔板数在 2 700 块/ m 以上, 表明色谱柱的涂渍性能较好, 毛细管柱内表面接触角小, 易于润湿, 固定相形成了一个均匀的完整的液膜。A 柱涂渍效率为 48.7 %, 有效分离板数为 1 641 块/ m, 表明活性中心未能得到有效处理, 涂渍效果较差。

### 2.4 惰性和热稳定性的评价

色谱柱的惰性是指色谱柱对极性和不饱和化合物的保留能力, 与柱效、柱内液膜的稳定性及对组分的有效分离密切相关。色谱柱的惰性通常以标准试样峰的拖尾因子 TF 来表示, 见表 3。选择分子大小不同、极性不同的甲醇、乙二醇甲醚、二乙二醇甲醚为基准物, 在柱温 130, 压力 0.04 MPa 下测试柱 A、B、C 惰性。

表 3 柱 A、B、C 的拖尾因子 %

Table 4 Retention parameters of capillary columns %

柱号	甲醇	乙二醇甲醚	二乙二醇甲醚
A	46.8	50.1	42.5
B	98.3	94.1	96.6
C	95.5	88.7	92.0

从表 3 可见, B、C 柱各基准物 TF 值均接近 100 %, 表明色谱柱内壁活性吸附中心较少, 固定相有较好的成膜能力, 系统活性不强, 柱的惰性较好。未进行内表面去活处理 A 柱, 拖尾因子 TF 在 50 % 左右, 惰性较差。

为考察色谱柱的热稳定性, 采用程序升温由

60 逐渐升至 280。结果发现 B、C 柱在柱温低于 250 时基线不漂移, 说明在此温度以内固定相是很稳定的。柱温在高于 250 时, 基线才出现漂移。相同色谱条件下, 对使用了两个月以上的柱子重新测定, 柱效仍和新柱基本一致, 可见本法制备的柱子有很好的稳定性。A 柱在 160 时, 基线就出现漂移现象, 可能是因为柱内壁未经表面处理, 固定相成膜性能较差。

### 2.5 应用

在交联柱 SE-54B 柱 (30 m ×0.32 mm) 上, 分析了甲醚反应液、PMA 及其异构体、缩醛等不同极性、不同沸点、相对分子质量迥异的几个实际生产样品, 见图 2 ~ 图 4。

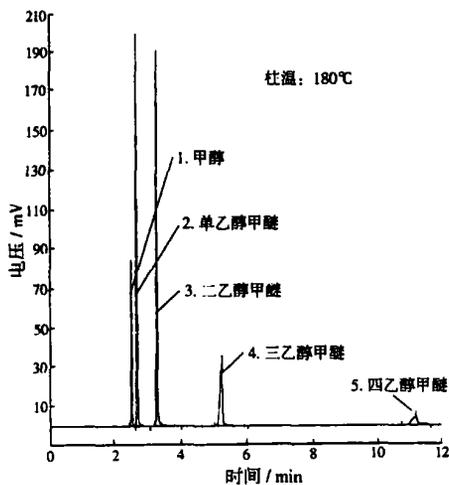


图 2 甲醚反应液色谱图

Fig. 2 Chromatogram of monomethyl ether

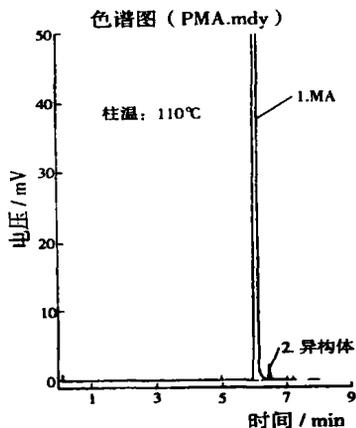


图 3 PMA 及其异构体的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of PMA and its isomer

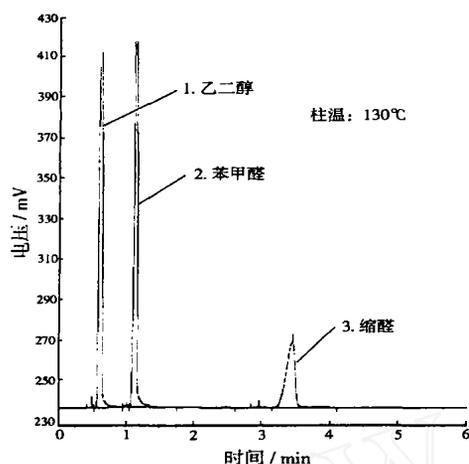


图4 缩醛混合液色谱图

Fig. 4 Chromatogram of Aldehyde

可以看出,在给定的色谱条件下,样品各组分峰型对称,分离较好。

### 3 结论

本实验采用了酸、醇处理法处理石英玻璃毛细管内壁,能有效地去除由碱金属离子等形成的表面活性点,提高毛细管内壁比表面积,改善固定相在毛细管内壁的润湿性能。采用均相成膜工

艺,以 C. P 作交联剂,甲基硅橡胶作固定相动态法制备毛细管柱,石英玻璃毛细管内壁硅醇基与固定相能有效交联,成膜性能较好,毛细管的涂渍效率达 68%~75%,色谱柱具有较好的惰性和分离性能,可以满足生产需求。

### 参考文献:

- [1] 卢佩章. 色谱理论基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [2] 吴采樱, 曾昭睿. 现代毛细管气相色谱法 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1990.
- [3] 傅若农, 戴荣继, 周伟. 毛细管气相色谱在工业分析中的应用 [J]. 北京理工大学学报, 1996, 16 (2): 176 - 180.
- [4] Wantanabe C, Tomita H. Glass SCOT Column Preparation of Nonpolar Liquid Coated Columns [J]. Chromatogr Sci, 1975, (3): 123.
- [5] 黄爱令, 南楠, 陈敏, 等. 玻璃毛细柱内壁粗燥化的一种改进的氯化钠沉淀积法 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 1988, (4): 418 - 419.
- [6] Grob K, Grob B Blum, Walthger W. Preparation of Inert Glass Capillary Columns for Gas Chromatography [J]. Chromatogr, 1982, 244: 197 - 198.
- [7] 黎宏彦, 吴采樱. 弹性石英毛细柱 FFAP 去活方法的研究 [J]. 色谱, 1990, 8 (2): 94 - 95.