

气相色谱的最新进展

辽阳石油化学纤维总厂
科 学 研 究 所

译 者 前 言

本专辑译自日本“化学领域”期刊1978年第120号增刊“气相色谱的最新进展”。该专辑报道了近12年来、特别是七十年代以来的最新研究成果。涉及的方面有：分离柱、填充剂、固定相及载体，各种毛细管柱及快速气相色谱分析，各类鉴定器及附有微型电子计算机的色谱仪的原理和使用，还介绍了金属螯合物、施光性物质、氟化物、高分子以及环境污染物质的检测方法。对水蒸汽和有机蒸汽作载气的一些最新研究情况，书中也有报道。

从该书内容的新颖程度和对问题阐述的系统性来说，它是一本从事色谱工作者的有参考价值的文集。

参加本书的译校人员有本厂的杨明德、张德安、韩纪唐、张宪仁、黄允秀、黄德同志，沈阳化工研究院王结成同志对该专辑的有关章节做了审校。由于水平不高，错误缺点在所难免，我们敬候读者批评赐教。

辽化科学研究所

一九七九年八月

目 录

概 论	武内次夫、柘植 新	1
I 分离柱和柱填充剂		
1. 分离柱和柱填充剂的进步和展望	武内次夫、柘植 新	3
2. 固定相载体的进展	高山雄二	5
2.1. 吸附的原因		5
2.2. 吸附现象的改进		7
2.2.1. 将硅醇基变为衍生物的方法		7
2.2.2. 热处理方法		8
2.2.3. Carbowax 20M的烧结方法		8
2.2.4. 去尾剂的使用		9
2.3. 载体的吸附性能试验		10
3. 玻璃毛细管柱的进展	盐见敏一、下野正男	11
3.1. 玻璃毛细管柱的种类和分类		11
3.2. 玻璃毛细管的做法		12
3.3. 玻璃毛细管的内壁处理		13
3.3.1. 二氧化硅微细粉末处理方法		14
3.3.2. 氯化氢处理法		14
3.3.3. 2-氯-1,1,2-三氟乙酐甲醚处理法——似须物法		14
3.3.4. 钝化处理		16
3.4. 涂渍方法		19
3.4.1. 动态涂渍法		19
3.4.2. 水银塞柱法		20
3.4.3. 静态涂渍法		21
4. 载体上的化学键合固定相	森 定雄、正田芳郎、桥本圭二	22
4.1. 由全面的话题话起		22
4.1.1. 绪 言		22
4.1.2. 种 类		22
4.1.3. 调制法		24
4.1.4. 性 质		25
4.1.5. 性 能		26
4.2. 玻璃毛细管柱的应用		29
4.2.1. 玻璃毛细管柱的化学键合固定相		29
4.2.2. 化学键合相的制备方法		30

5.	旋光固定相	大井尚文	34
5.1.	氨基酸酯类化合物		34
5.2.	肽酯类化合物		36
5.3.	氨基酰胺及酰胺类化合物		38
5.4.	与非对映体法的关系		39
6.	固定相的特微化和分类	柘植 新、武内次夫	
6.1.	前 言		41
6.2.	Rohrschneider “极性”范围		43
6.3.	Bayer 的选择		44
6.4.	Rohrschneider 常数和 Mcreynolds 常数		44
6.5.	最近邻法的固定相特微化		47
6.5.1.	用最近邻法评价固定相的类似性		48
6.5.2.	用最近邻法讨论需要的试验溶质数和性质		50
6.6.	在固定相特微化上应用因子分析		55
7.	用微填充柱的快速气相色谱	木下健儿	57
7.1.	快速化中的问题		58
7.1.1.	微填充柱		58
7.1.2.	鉴定器		59
7.2.	快速化设备辅助系统		59
7.2.1.	微量试样的注入		59
7.2.2.	减压阀及压力计		60
7.2.3.	高速升温方法		60
7.2.4.	记录器和数据处理设施		61
7.3.	快速气相色谱的实际情况		61
7.3.1.	装置的概要		61
7.3.2.	性能及其复现性		62
7.3.3.	分析例		64
7.4.	快速法和一般法的比较		66
7.5.	快速气相色谱的应用		66
7.5.1.	靠重复分析提高分析精度		66
7.5.2.	连续分析的可能性		66
7.5.3.	测定不要的欲驱出的成分		66
7.5.4.	在工艺气相色谱上的应用		66
7.6.	快速气相色谱的问题		67

II 检测、鉴定及定量

1.	鉴定器的进步	小島次雄、板屋宗明、杉山利章	68
1.1.	鉴定器的进步和展望		68
1.2.	热离子化鉴定器		69

1.2.1.	作用原理、结构及性能	70
1.2.2.	应用例	74
1.3.	火灾光度鉴定器	75
1.3.1.	原 理	76
1.3.2.	设 备	76
1.3.3.	操 作	77
1.3.4.	灵敏度	77
1.3.5.	机 构	80
1.3.6.	应 用	81
1.3.7.	干 扰	81
1.3.8.	其 它	82
1.4.	电导鉴定器和离子电极鉴定器	83
1.4.1.	电导鉴定器	83
1.4.2.	离子电极鉴定器	86
1.5.	电子捕获鉴定器	89
1.5.1.	原理和特征	89
1.5.2.	新的 ECD	90
1.5.3.	ECD 的应答和分子结构的关系	93
2.	鉴定方法的进展	97
2.1.	气相色谱—质谱法 (GC—MS) 的进展	97
2.1.1.	GC—MS 法	97
2.1.2.	GC 同 MC 的联用	98
2.1.3.	离子化	101
2.1.4.	分析器	104
2.1.5.	检测和记录	107
2.1.6.	和电子计算机的组合	109
2.1.7.	应 用	110
2.2.	保留指数和分子结构	113
2.2.1.	热力学基础	113
2.2.2.	从分子结构推断保留指数	114
2.2.3.	通过保留指数和其它定性分析数据结合进行化合物的鉴定	123
2.3.	保留值的数据处理	127
2.3.1.	保留值的直接比较	127
2.3.2.	以相对保留值进行数据处理	128
2.3.3.	通过保留数据数进行数据处理	128
2.3.4.	用对数尺整理保留值	129
3.	定量方法的进展	133
	——数字积分仪及其它	133
3.1.	数字积分仪	133

3.2.	小型电子计算机	134
3.3.	带有微型电子计算机的积分仪	135
3.4.	数字积分仪的制造	135
3.5.	定量分析法存在的问题	137
3.5.1.	载气流速的变化	137
3.5.2.	记录仪输入阻抗的影响	138
3.5.3.	其它定量分析的误差产生原因	138
	结论	138

Ⅲ 应用的进展

1.	制备气相色谱法	
	——以生产规模的色谱为中心	富田弘·佐藤训孝 140
1.1.	前言	140
1.2.	生产规模的色谱法	140
1.2.1.	载气和它的循环机构	141
1.2.2.	试样量和进样系统	141
1.2.3.	分离柱和填充物	142
1.2.4.	自动化机构	144
1.2.5.	捕集	146
1.2.6.	存在的其它问题	146
2.	应用微型计算机的气相色谱	渡道忠一·富田弘 147
2.1.	气相色谱仪内的微型计算机	148
2.2.	天然气的分析	149
2.2.1.	流程	150
2.2.2.	色谱图剖析	151
2.3.	恒温槽	152
2.4.	鉴定器	152
2.5.	积分法	153
2.5.1.	信号的滤波	153
2.5.2.	数字积分	154
2.5.3.	打印机及绘图器	155
2.6.	计算机化气相色谱的问题和将来	155
3.	用水蒸汽作载气的气相色谱	野中昭 157
3.1.	水蒸汽载气的特点	157
3.2.	载气水蒸汽的导入方法和鉴定器	158
3.3.	分离柱	159
4.	用有机蒸汽作载气的气相色谱	津田孝雄·石井大道 165
4.1.	实验装置	165
4.2.	分离机理	166

4.2.1.	在吸附表面上的化学及物理吸附	166
4.2.2.	极性和非极性载气	168
4.2.3.	多组分载气	169
4.3.	分离方面的应用	170
4.4.	其它应用	172
5.	金属螯合物的气相色谱法	
	——特别是以LVGC法分离稀土类元素为中心内容	
	藤永太一郎・桑本 融	173
5.1.	绪 言	173
5.2.	螯合物的气相色谱法	174
5.2.1.	β -二酮和它的螯合物	174
5.2.2.	协同效果的应用	175
5.2.3.	螯合物的柱内反应	176
5.2.4.	金属螯合物的合成法 (分析试样的制备)	176
5.3.	LVGC法分离螯合物	177
5.3.1.	LVGC仪器	177
5.3.2.	稀土类元素的同时分离	178
5.3.3.	用相似模拟对常规气相色谱和 LVGC 法过程的解析	179
5.4.	结 语	181
6.	活性氟化物的气相色谱法	石井大道・浅井 胜 183
6.1.	氟化物的气相色谱法	184
6.1.1.	六氟化铀中杂质的分析	184
6.1.2.	氟的气相色谱法	186
6.1.3.	卤代烷气相色谱法	188
6.2.	以氟的燃烧气相色谱法进行有机元素分析	188
6.2.1.	氟发生器	188
6.2.2.	实验例	189
7.	环境污染物质的气相色谱	
	——特别是关于大气 (恶臭) 和污染水质物质的论述	星加安之 192
7.1.	单行本及综述等	192
7.2.	有关大气污染	196
7.2.1.	光化学烟雾	196
7.2.2.	致癌性物质	199
7.2.3.	恶臭物质	201
7.3.	有关水质污染	204
7.3.1.	有机氯化物	204
7.3.2.	石油及石油产品	205
7.3.3.	饮用水中的有机物	206
7.3.4.	有机汞化合物	206

7·6·5. 海河沉淀物中的硫·····	207
8. 用热分解气相色谱观察高分子的微观结构·····	柘植 新·武内次夫 209
8·1. 设备和实验条件·····	210
8·2. 在观察高分子微观结构上的应用·····	212
8·2·1. 聚碳酸酯的平均分子量·····	212
8·2·2. 聚丙烯中的反转结合的比率·····	215
8·2·3. 氯化聚氯乙烯中的氯的分布·····	217
8·2·4. 氯乙烯—乙烯又二氯共聚物的三价键的分布·····	217
8·2·5. 丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物的链分布·····	219
8·2·6. 丙烯腈—间氯苯乙烯共聚物的链分布·····	219
8·2·7. 聚乙烯的分支·····	222

概 论

武内次夫、拓植 新

俄罗斯植物学家茨维特 (Tswett 1872~1919) 将以石油作溶剂的植物色素抽提液通过碳酸钙床层, 偶然发现色素成份被分离, 这是1906年的事情, 算做色谱的开始。可是, 这个方法, 到1952年由 Martin 和 James 提出的用气体作载气的气相色谱的出现, 大约经过了半个世纪。若从今天的瞬息万变的技术革新的速度来看, 这样漫长的进展更加使人吃惊。但是, 从气相色谱问世到今天的四分之一世纪内, 这个方法在硬件和软件两方面的进展, 实在引人注目。特别是在有机化合物的复杂混合体系的分离分析上, 产生了划时代的变革。如果没有气相色谱这种卓有成效的分析方法, 其中, 1960年以后的石油化学的飞跃发展, 可以说是不可想象的。

今天, 在与化学有关的研究室和工厂实验室中, 象化学天秤一样, 有时, 甚至在连天秤都没有的汽油加油站, 气相色谱也得到了广泛的普及而被应用在日常生活中了。在某种意义上, 从设备上或方法上, 今天的气相色谱, 也许被看成是大致完善的方法了。但是根据 "Analytical Chemistry annual review 1974、1976" (分析化学、年度综述) 报道说, 有关气相色谱的论文, 以前约有 25000 篇, 去年和今年, 每年发表论文的速度在3000篇左右。全世界有500家以上的公司每年继续提供改进的气相色谱技术, 现在, 有更多的分析和技术人员参加气相色谱的研究, 不停顿地促使其发展。这些进展涉及面广, 它遍及从可以称谓气相色谱硬件心脏的分离柱及其填充物、与鉴定器有关的电子设备, 直到软件 (理论和应用)。

分离柱和柱填充物

就分离柱来说, 开始是填充柱得到广泛利用, 1958年 Golay 补充提出了毛细管柱, 从其专利过期后的六十年代后半期到现在, 玻璃毛细管开发又有进展。它作为效率高用途广的分离柱正在显露头角。现在, 理论塔板数在数千至数万的普通填充柱和达到数十万的毛细管柱正在被研制出来。另外, 还研究出来柱填充物, 有气固色谱用的各种吸附剂, 气液色谱用的多孔惰性载体, 以及经过浸渍的化学和热稳定性好而对各种化合物具有高选择性的性质优良的许多种固定相。用作固定相的物质有: 从高沸点滑润脂类, 高级酯类起始, 到聚硅氧烷 (硅酮)、聚酯、聚乙二醇等高分子, 在柱温下具有特殊的近晶的分子排列的液晶, 还有旋光性分离用的旋光性固定相或能生成络合物的化合物等, 涉及面较广。近年来, 开发了不用固定相去进行物理浸渍担体, 而以硅醇基与其化合固定的新方式制出性能优异的柱填充剂。顺便提一下, 初期的气液色谱柱温在常温至 150°C 的范围内, 现在最高使用温度提高到 300°C 至 400°C 以上了。

检测与鉴别

普及气相色谱的初期, 一般用热导池鉴定器, 以后开发了氢火焰离子化鉴定器 (1960)、

热离子化鉴定器(1964)火焰光度鉴定器(1966)。这些基于日益新颖的理论具有优异应答性能的高灵敏度的鉴定器,又改进了很多。这些鉴定器,对普通的有机化合物,在 10^{-9} 克以下,对氮、硫、磷、卤化物等的杂元素化合物,在 $10^{-10}\sim 10^{-12}$ 克的极微量的情况下也具有检测灵敏度。气相色谱对各组分定性的能力差,故现在靠GC—MS联用、电子计算机处理数据等的有巨大进步的气相色谱——质谱(GC—MS)系统,它已成为对具有一定蒸汽压的化合物的分离、鉴定的最好的方法了。

样品的予处理

作为气相色谱的原理,所提供的化合物试样,应该具有在柱温下至少须有几个毫米汞柱蒸汽压这样一个约束。因此,热稳定性不好、分子量大、无挥发性或极性过大的化合物原封不动时,就是提高了柱温也不能分析。为此,要把这种试样转化成热稳定性好或挥发性大的酯或醚类衍生物(用衍生物法予处理试样的进展,本刊中未予说明,请参阅1974年6月号的“分析化学”中的南原利夫的综述)。把金属元素等变成挥发性大的螯合物,把高分子等变为有用的裂解物再进行气相色谱分析的方法正在研究中。后者称“热分解气相色谱”,尤其在高分子特性的范围内,常常用红外、核磁共振分析不出,但用此法可以检测出来,从而引人注目。除外,不应忘记,利用分离柱中的固定相与试样的组成进行特殊化学反应,对特定成份加以选择分析的“反应色谱法”的进步。另外,还有代替一般气相色谱用的惰性载气,氮、氦等,用水蒸汽及有机蒸汽作载体的扩大新用途的气相色谱,也正在研究中。

应用

由上述可见,有关气相色谱的设备和方法的多方面发展结果,使这个方法的应用范围,已经不限于混合物的分离分析上,它涉及到,化工装置的工艺管理、高分子的特性化、化合物的物化常数的测定,环境污染的监测,食品佐料及残留农药的检查,药品的分离精制,临床化学及生物化学的微生物及生物物质的分析,有关犯罪科学的油脂、涂料或麻药类的鉴定,宇宙科学及地质学中的土壤、矿物中的微生物或有机化合物的分析等许多方面,而且这个扩展有进无停。

本书中就几个这方面的应用例子及最近的进展,由活跃在第一线上有经验的人一起加以介绍。因篇幅关系,不可能全面介绍各应用范围的进步。在此期间,推测全世界有一万以上的气相色谱研究人员及技术人员,不停顿地继续努力前进,一旦取得划时代的进步,不管是硬件还是软件,相互影响,对过去完全不可能而且认为是困难的问题,预计都会得到充分的解决。

从色谱创始人茨维特诞生后经过一百多年到现在,可称谓“宠儿”的气相色谱,在较短时间内取得了惊人的发展和普及。另外,在先前的液体色谱领域内,最近,也成为快速液相色谱(HLC),得到了迅速的发展。这种HLC与GC的分离柱、柱填充物、还有检测、鉴定方法的共同点很多,而且用途相辅相成,两者相互影响合用,今后预计会更加发展。

限 量 已 展 示

I 分离柱和柱填充剂

1. 分离柱和柱填充剂的发展与展望

武内次夫·拓植 新

相当于分光学中的棱镜或衍射光栅，气相色谱的心脏部分是分离柱。对于某一混合物的分离，至少也得从分离效率、选择性这两个方面评价分离柱。例如，在效率上，虽然给出了锐敏的色谱峰，但如果对混合物的各成份的选择性不好的话，很容易体验到是不能分离的。

可用 Van Deemter 等人发展的速率理论的式子进行预测，以提高柱效率。现在正在研究下列各因素：i) 基于多通路的涡旋扩散，ii) 气相中的分子扩散，以及 iii) 与传质阻力等因素有关的载气线速度、固定相的粘度和载体数量、在气液两相中的试样组成的扩散系数、填充剂的粒径和粒度分布以及内径等，并综合地使这些参数最佳化。例如，小内径的毛细管柱或微填充柱的开发，主要基于 i) 涡旋扩散，从缩小峰的扩张出发提高柱效率。另外，用惰性载体的固定液时，涂渍量要尽可能小，所谓低固定相柱的开发，就是与改进 ii) 项的传质有关。

一方面，用主要作为反映固定相和试样分子间相互作用的分配系数以及吸附能力，或浸透性等评价分离柱的选择性，这与所用的固定相的化学结构或表面状态等有密切关系。将旋光性物或液晶等具有特殊分子结构的化合物用作固定相，向具有稳定骨架的分子中引入所希望的官能团的新固定相的开发，或在载体上使之化学键合上各种“化学种”的固定相的开发等，都是为了提高选择性的尝试。除分离效率和选择性之外，还应该考虑的一个因素就是柱填充剂的化学及热稳定性。

现在提到的最常用的固定相是聚甲基硅氧烷以及在其侧链上引入氟化物、苯环、氰基等，极性大热稳定性好的硅酮（注：通常硅酮系物固定相的使用温度，由常温至 250 或 350°C）。对于这种固定相的改性研究仍在继续进行中。现在，向聚甲基硅氧烷的骨架中引入笼形氟烷基原子团的固定相，使用温度，在填充柱上可以达到 400~500°C、在毛细管柱上达到 350°C 之高的程度。另外，极微量组成的分离检测也有进展。固定相浸渍率的影响，在于它具有使载体活性点下降至极限以下的倾向。为适应这些要求，研究出了各种优异的去尾剂或硅烷化剂等。另外，将以前主要用于分离低沸点或永久气体的吸附剂，在用做气固色谱的固定相方面，还研究出了几种用于分离高沸点化合物的新吸附剂，从而扩大了应用范围。还有，使用这种在石墨化炭黑吸附剂上涂渍极少量的固定相的填充剂，具有气固和气液色谱的两种特点，被称谓气固液色谱。对此种分离高沸点极性化合物或反应气体的新方法的研究，引起了极大的注意。

再者，在极性物填充剂方面，除了苯乙烯和二乙烯基本之外，又研究出了各种热稳定性

好的极性不同的物质，用途也正在扩大。

近年来，在作为固定相的载体上的硅醇基上，使之与化学基团反应，以提高效率和选择性，并且重视开发热稳定性高的柱填充剂。这些填充剂，不仅对极微量组成的分离效率高，而且作为流失小的填充剂用在色谱——质谱联合分析上也很受赏识。

此外，作为具有优异选择性的固定相中，尚有旋光性分离的光学化学固定相，或在柱温下成为近晶状态的液晶，利用其特殊的分子排列，根据试样分子的形状，有效地分离出异构体，还可以看到许多研究热稳定的液晶方向的有关论文。

于是，一方面不断研究出新固定相，同时很有必要将大量的固定相按特性分类，进行固定相的所谓“交通整理”。有关理论或实际方面的研究，发表得很多。对这些成果，应由相当的国际学会，推荐出 5~10 种左右的气相色谱常用的标准固定相，使其质量统一，以求对制造分离柱研究中的重复性和数据的相互比较、改善气相色谱的通用化，一般化的工作做出贡献。

就柱的材质来说，一般分析用的填充柱，过去多用不锈钢或铜等的金属管。但最近由于鉴定器的灵敏度的提高以及伴随着微量化，就是不处理极性化合物时，也使用惰性玻璃柱的情况逐渐多起来。1967 年，Golay 的专利废除以来，毛细管柱的情况是，为主的金属毛细管被玻璃毛细管取代，而其涂渍技术也有飞跃的进步。以往的毛细管柱分离效率虽高，但大部限用在极性小的烃类以及稳定的酯类等的分离上。随着玻璃毛细管的改进，其应用范围已经扩大到通常填充柱所处理的几乎所有化合物的分离上。不久单就玻璃毛细管，甚至可以召开国际专题讨论会。另外，作为填充柱和毛细管柱中间的微填充柱的基础研究有所进展。最近以来，研究出将内径 1mm 的不锈钢柱本身作为发热阻抗体，能使填充柱急剧升温的缩短分析时间的快速气相色谱。

除外，一般用惰性气的气相色谱不用有化学性质的载气，但是，以日本的研究者为核心的用水蒸汽或有机蒸汽作载气的色谱研究有所进展并报道了有兴趣的结果。

上面提到的关于分离柱和填充剂的最近进展，在下面各篇内予以详述，不过这方面的惊人的进展现在仍在继续着，有些正在开始普及采用。但是，随着分离柱选择性和分离效率的提高，有关的参数也越来越多，于是，柱的调整的重复性和寿命便成为问题。例如，柱填充剂或毛细管内壁的化学处理，固定相的涂渍与老化，使用条件及其保持等，要在为数众多的有微妙差异的综合条件中调整使用。对某一具有优异特性的分离柱来说，其制造方法，常以一定的熟练程度为前提，无论何时何地由谁干，要确定能达到可以制造出质量几乎相同的分离柱的“处方笺”，才能开始具备普遍性。如从这个观点上来看，就论文上报道的优异分离柱来说，也有连研究者自己尚未弄清的“手艺技巧”的这个大影响因素，在要做的事情和完成的技术手段之间还存在着难处。今后一定还会开发出分离效能高的分离柱。鉴于上述理由，在相关参数数量增加后，对往往还是分散的复杂影响因素，应予一一弄清并加以总结，还强烈地希望对具有普遍性的一些技术或理论的确有所推进。

2. 固定相载体的进展

高山雄二

气液色谱中,载体如果对试样有吸附作用时,结果产生拖尾,使定量性能变坏,保留时间延滞,妨碍定性。试料注入量少,或者液相浸渍率小时,特别容易出现拖尾。当然,试样(溶质)越呈极性,固定相越呈非极性,也越容易出现拖尾。这种拖尾不只限于填充柱的载体,毛细管柱的内壁也完全相同,内壁也能容纳固定相。无特别预先限制,本稿中的载体系指两种情况而言。所以,使用吸附作用尽量小的载体,是取得正确色谱法的重要前提。

现在,如同气相色谱用于农药分析、生化分析等例中所见到的,也向含1%左右固定相的填充剂或者毛细管柱的方向进展。还有应叫作超高灵敏度的火焰热离子鉴定器有继续实用化的趋势。即是说,要求纳克~皮克(ng — pg)等级的微量试样组分(液体)通过几乎近于精光的载体时,要求不被其吸附地流出来。最近一二年,玻璃毛细管柱的进展显着,在极性大的液相中,也能保持柱的稳定。充填柱的存在意义开始动摇,对此固然还不能否定,但吸附理论对毛细管柱内壁也有用,下面讲述一下未超出假说或假想范围的一些想法。

2.1. 吸附的原因

载体表面上吸附原因的论说与气相反应的固体酸性催化剂的催化机理完全相同。即是说,能做催化剂的不能做气相色谱的载体,两者关系正好相反。这样想的话,以往的催化理论多为假说,笔者望尘莫及,试述以硅藻土载体为模型的五个吸附原因:

- 1) 以载体表面孔
- 2) 以载体中的杂质
- 3) 以载体的硅醇基
- 4) 以载体表面结晶的沟槽
- 5) 以结合在二氧化硅骨格上的氧化铝等元素

关于1)、普通用的硅藻土的表面面积约 $0.6\sim 1.3$ 米²/克,唯C-22约 $3\sim 4$ 米²/克,其孔分布情况参看图1。硅藻土载体中细孔的孔径小,连C-22的平均孔径也只为5000埃。从试

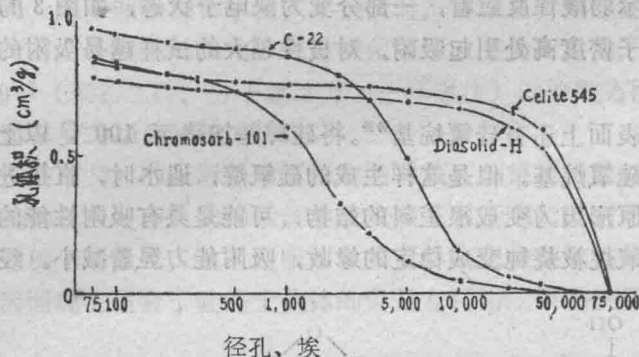


图1 各种硅藻土载体及聚合物微球的孔分布

样的分子大小来说, 认为在这样的大孔中, 由于暂时进入过滤凝胶试样孔中, 使流出滞后, 甚至难于发生吸附。用 Guillemin¹⁾ 等的多孔硅微球的数据, 也大体看得出来。再者由实际经验, 虽然认为低级醇类有吸附拖尾, 而烃类可以得到对称性很好的峰, 所以一般情况下认为 1), 不能成为吸附原因。

关于 2) Celite, C22 的分析值, 大致如同表 1 的值

表 1

Celite C-22 的分析例

品 种	%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Celite		89~90.5	4~5.5	1.4~1.6	0.4~0.7	0.5~0.6
C-22		90~91.5	4~6.8	1.4~1.7	0.4~0.5	0.4~0.6

屡有这样的报道文献将它们酸洗时, 除掉吸附性杂质 Al₂O₃, CaO 后, 吸附性能变小。但也有报道²⁾; Al₂O₃ 等经酸洗后, 吸附性能几乎未变小, 而在分析上也未减少。联系 4) 项, 莫如说反而有增加吸附能力的倾向。这一点, Chromosorb W 的目录册上也如图 2 表示。

即是说, 载体中的 Al₂O₃, 几乎不呈被夹杂的状态存在, 对 2) 项很难认为是载体的吸附原因。

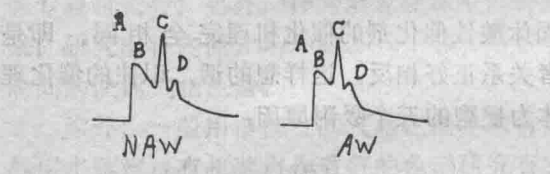


图 2 Chromosorbw 的酸洗效果比较
NAW: 酸洗前, AW 酸洗后
A: 乙醇、B: 甲基乙酮、C: 苯、D: 环己烷

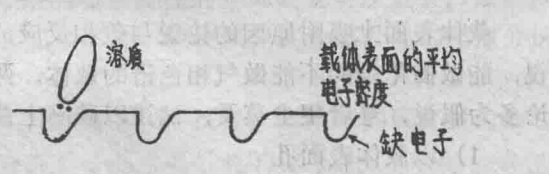
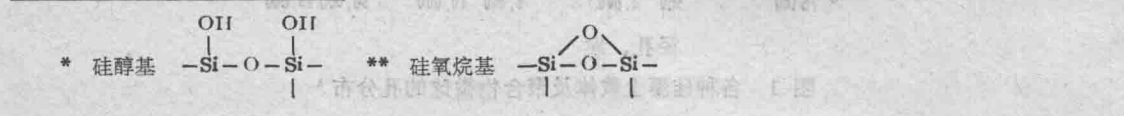


图 3 载体表面上的电子缺乏和极性溶质分子向其接近情况

关于 3)、Horning³⁾ 及本文作者⁴⁾ 很早揭示过。现在谁都知道载体表面上的硅醇基* 是引起吸附的原因, 但是硅醇基为何成为对极性试样显示吸附的机理, 的确是不可想象的, 而且找不到解释它的文献。作者曾在以前考虑过一个硅醇基与试样间有氢键合的说法。那么, 从硅醇基中的 H⁺ 显示弱酸性反应看, 一部分变为缺电子状态, 如图 3 的模型所示, 靠在试样落入溶质分子的电子密度高处引起吸附, 对极性越大的试样越易吸附的现象也容易得到说明。

关于 4) 在载体表面上还有硅氧烷基**。将硅醇基加热至 100℃ 以上时, 由两个硅醇基失去一分子的水生成硅氧烷基。但是这样生成的硅氧烷, 遇水时, 直接进行开环水解, 复又生成硅氧烷基**, 其原形因为变成很歪斜的结构, 可能是具有吸附性能的原因。加热至 400~500℃ 以上时, 硅氧烷被烧钝变成稳定的缘故, 吸附能力显着减小。经过充分高温焙烧的



硅氧烷是十分稳定的，据说甚至变成疏水性的了（利用这一现象，可以对玻璃毛细管柱的内壁不进行特殊的处理，可以得到无极性的，涂有比原来表面张力大的极性液体的稳定的柱子⁶⁾）。

有这样说法⁷⁾，玻璃毛细管的内壁经湿法酸处理后，产生吸附活性点，2) 项提到的酸洗后的吸附性反而增大的现象，正在考察它是否是因硅氧烷的一部分开环后变为硅醇基的缘故。另外，玻璃毛细管柱的内壁处理方法中有一“似须物”法（Whisker 法），那里生成的石英胡须，比结晶中存在的歪斜，据说，更有吸附性能⁸⁾。因为有歪斜沟槽，安定状态时，在这种电子存在比较疏稀部分的点上，认为与上述情况相同。

经过高温煅烧稳定了的硅氧烷，加水生成硅醇是十分难的。熔融石英的化学上的稳定，是在其表面上覆盖了稳定化的硅氧烷之故。石英不溶解，硅醇化便困难⁹⁾。

关于 5) 如同表 1 所示，硅藻土中存在着以分析上的 Al_2O_3 表示的铝成份，但认为这个铝是进入二氧化硅骨格之中的，推定引起吸附物的原因是象所谓硅铝催化剂上的固定酸一样。其存在形式有各种推论，按 Tamele 的说法如图 4 所示。

此是普林司太特酸型，而路易斯酸以失去吸附水形状表示。在象气相色谱的使用条件下主要存在哪种形式的酸还不清楚，但不管哪种，从铝原子给出电子或 H^+ （即路易斯酸¹⁰⁾）的性质来看，可以使用图 3 所示的吸附机理模型。但是硅铝催化剂的酸度，并不随 Al_2O_3 含量的增多而增大， Al_2O_3 的最大含量为 10.3~25.12¹¹⁾，希望硅藻土中的铝含量尽可能比表 1 的值还要低。其它 Mg、Ca、Fe 等成份，例如 $SiO_2 \cdot MgO$ 也是固体酸，认为将它们的含量限制在最低为好。

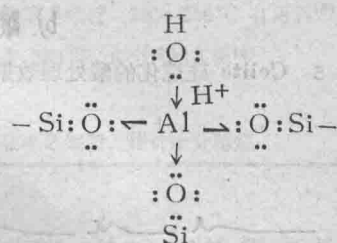


图 4 硅铝的吸附活性中心
Tamele H-W: Disc Faraday Soc 8. 270 (1950)

2.2. 吸附现象的改进

对多少有些吸附性能的载体要用极性液，要提高固定液浸渍率。探讨气相色谱的操作条件，使用减尾剂等，采取这些措施，在某种程度上虽能改善吸附现象，但前两项是选择柱子及自己限制能够处理的，沸点范围的事情。第三条是要牺牲一些最佳操作条件，第四的用量要尽量小，这是在固定相浸渍率 1% 左右的低固定相时代时所追求的，靠它作为主要方法，难以得到理想的结果。应多改进载体本身，不能改时，再准备并用上述方法是必要的。

载体的改质法计有：硅醇基的酯化，以硅烷化等法改变为衍生物，硅氧烷的热结合法，以及 Carbowax 20M（聚乙二醇，分子量 2 万——译者注）的涂敷方法等。

2.2.1. 将硅醇基变为衍生物的方法

这个方法对于前节 3) 的吸附机理所采取的对策。如果把用酸处理的硅氧烷的水合硅醇化操作插到衍生物的反应处理之前的话，也就变成了对于 4) 的对策了。可以从图 5 明确地看出来这种酸处理例子的效果。从改进吸附效果看，酯化法比硅烷化法差，而且被结合上去的酯易被脱掉，因而现在适合于硅藻土载体的仍是专门用二甲基二氯硅烷（DMCS）的处理法。

具体的方法一般根据 Boheman¹³⁾ 的方法去做，因已有介绍¹⁴⁾，不再详述。另外，同时

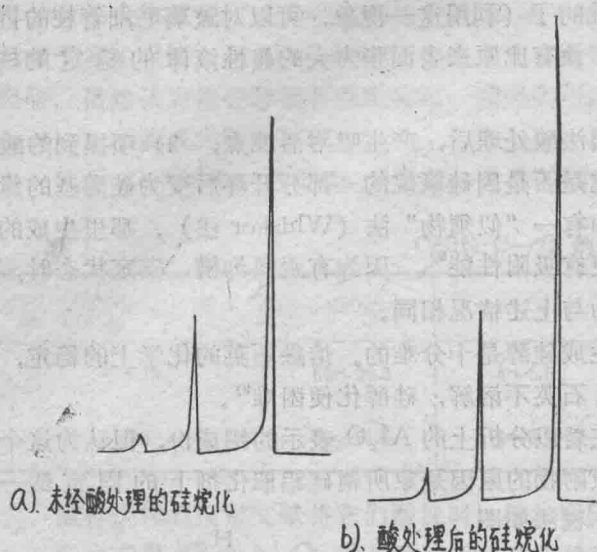


图 5 Celite 硅烷化的酸处理效果, 测定法已报道¹²⁾

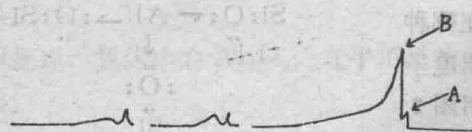
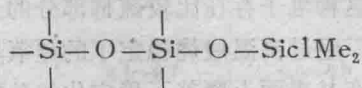


图 6 经过酸处理和硅烷化的 C-22 的甲醇吸附性能
测定方法已报导过¹²⁾, 右方的注入量, 空气 3 微升+甲醇约 0.1 微升。A 峰是空气, B 峰是甲醇。将加入的空气量固定, 只再减少甲醇量时, 峰的形状成为中间或左边那样, 即是说, 图上表示出来的是醇的吸附流出越来越比空气落后, 同图 5(b) 比较 (图 5、6 的各自的注入量大体相同) 后, 便了解改进 C-22 的吸附性是困难的。

发表的¹⁵⁾还讲述了六甲基二硅氮烷 (HMDS) 法。用 DMCS、HMDS 处理, 硅醇衍生物本来都应该得到同样的化学结构。因 HMDS 比 DMCS 的反应性能小, 所以说容易产生吸附活性残存现象。DMCS 反应后, 因变为



需要—OH 在不使基再生的情况下, 保持着—Cl、—CH₃。如果以三甲基氯硅烷 (TMCS) 代替 DMCS 时没有那种无益的—OH 再生。但是, 这时, 相邻近的硅醇的—OH 上, 只有一面被硅烷化了, 可能是位阻造成的。图 5 是对 Celite 的处理结果, 但是对 C-22 进行的同样的酸处理和硅烷化处理的结果如图 6。可以看出, 虽经处理, 但仍然还有相当大的吸附活性。其原因虽还不明, 但 C-22 的表面积比 Celite 大 3~4 倍, 从分析上看, 以 Al₂O₃ 表示的组成以及其它成分的存在状态上 C-22 和 Celite

不同, 由此, 我们想, 是否象图 4 那样, 正在成为在 Al 的周围存在着许多酸性点的形式。

因为玻璃的表面上也有硅醇, 为了抑制玻璃管填充柱上的吸附活性点, 也进行硅烷化处理, 处理方法是: 用插塞法, 把体积比 HMDS/TMCS=5/1 的东西使之通过塔柱, 排出后, 将两端封闭, 在 150°C 以上保持几天 (这是为了提高 TMCS 和 HMDS 的反应性能)。还有用 DMCS 5% 的甲苯溶液通过, 在室温下接触 20 分钟, 而后用甲苯洗干净²⁰⁾等方法^{21)*}。由于在歪斜的玻璃表面上结合有硅氧烷, 做成毛细管后, 在硅烷化处理之前应先进行酸处理, 但还未看到这样的例子。

2.2.2. 热处理方法

虽然是对前节 3) 和 4) 的对策, 但因还有烧结效果, 对 5) 也有效。在 800~900°C 的烧结时间是 20~30 小时。如把微量的磷酸或者碳酸钠浸渍在硅藻土中烧结时, 时间可以减半。总之, 用这种方法使吸附性能显着变小似乎困难。

2.2.3. Carbowax 20M 的烧结方法

是 Aue 等²³⁾人推荐的方法, 把 Calite 酸处理后, 使 Carbowax 20M (聚乙二醇

* 用所谓液相分布稳定性的观点, 观察硅烷处理时, 不一定都起到了提高稳定性的作用, 也有起负作用的。为此, 应用到玻璃毛细管柱上去时必须慎重。

——译者注)以6%浸渍,在260~280°C,少许边通氮气处理一夜。而后在索格利特萃取器中抽提出游离的 Carbowax 20M 时,残剩 0.2% 以下的 20M,似乎以某种形式同载体结合,据说还可抑制其吸附性能。酸处理后,将 20M 弄成 0.3% 使其浸渍,其它大体同样处理。探索一下 Aue 的方法, Celite 呈淡褐色,经抽提后仍残存着颜色。用以前报道的有关甲醇的方法¹⁹⁾描绘色谱图上的峰。只要注意一下峰的形状,便知 20M 的烧结效果,对降低吸附性能这一点,还不如硅烷化处理办法*。

2.2.4. 去尾剂的使用

前面讲的三个方法,大概是载体本身被变成衍生物,是电子排列状态的变化,使吸附性能变小的失活方法。与此相反,去尾剂是靠遮蔽吸附中心的失活方法。如果把吸附点认为是

表 2 去尾剂

通称	内 容	备 注
Gas-Quat ²⁵⁾ L	三十八甲基溴化铵 阳离子	玻璃毛细管 230~250°C 有用例 ¹⁸⁾
BTPPC ²⁶⁾	苄基、三苯基氯化磷 阳离子	有 350°C、6 个月的实例 ¹⁸⁾
Alkaterge T ²⁷⁾	高分子胺 弱阳离子	
Kalignost ¹³⁾	四苯基硼化钠 阴离子	玻璃毛细管、预计十分稳定

只有²⁵⁾是不锈钢柱

电子缺陷的地方,那么去尾剂对上述 3)~5) 的任意一项都有效。对去尾剂的要求是极性大、耐热性大、不挥发。具体地说,因 Carbowax 20M 的使用温度极限是 160~200°C,故不大用它,使用表 2 列举的离子表面活性剂,其中特别得到广泛使用的是 BTPPC。

对充分改质的硅藻土型载体来说,去尾剂的用量是载体的 0.025~0.1%。但是对以往的载体,即使未充分进行改质,固定相浸渍率也在 5~10%,试样量对一个组成约为 10^{-3} 克,所以不再用外加的去尾剂。但是今后的对象是固定相浸渍率 1% 左右,对一个组分的试样量在纳克和皮克(即 10^{-9} ~ 10^{-12} 克——译者注)数量级上,对载体性能的要求更为严格,因而使用去尾剂的情况会增加的。但是,在日本大多是买带有固定相的载体使用。这不是缺乏很好地使用去尾剂素养的原因么?

在硅藻土上事先浸渍上去尾剂,成为吸附活性很小的载体而被商品化的例子似乎有过。

如图 7 所示的著名某进口白色载体,经索格利特抽提前后的空气和醋酸峰的相对关系有变化,推测是和抽提后的 Chromsorb W (经六甲基二硅氨处理的)出自完全同一地方。对这样的载体用过滤法³⁾进行固定液浸渍时产生一个问题,就是根据操作条件的不同,去尾剂的一部分或全部被损失掉。对玻璃毛细管柱,时常采用常用的内壁处理,这时用非极性去尾剂。

其目的是: 1) 以单纯去活性为目的、2) 去活性和维持液相扩散(即很好地进行润湿)。

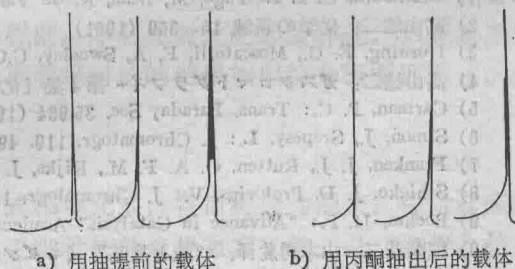


图 7 在著名的某进口白色载体上的空气醋酸的峰测定方法按照已报道¹²⁾过的,但柱温 60°C,灵敏度 2mV

* Cromin²⁴⁾ 把该法用于玻璃毛细管柱上,如果不用 SCOT 或侵蚀法 WCOT,据说很难成功地装成 20M 的柱子