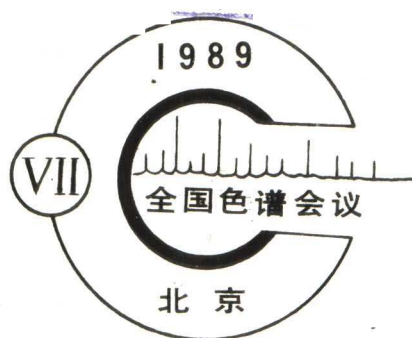


第七次全国色谱学术报告会 文 集

(上 册)



中国化学会色谱委员会
中国分析测试协会色谱学会
中 国 色 谱 学 会

1989年10月 北京

第七次全国色谱学术报告会文集

上 册 (1 ~ 320 页)

A. 气 相 色 谱

A 1	(1)	A 81	(144)
A 21	(38)	A 101	(184)
A 41	(69)	A 121	(219)
A 61	(103)	A 141	(257)

B. 液 相 色 谱

B 1	(263)	B 21	(300)
-----------	---------	------------	---------

下 册 (320 ~ 672 页)

B 32	(321)	B 102	(446)
B 41	(336)	B 121	(479)
B 61	(375)	B 141	(517)
B 81	(412)	B 151	(537)

C. 理 论 与 基 础

C 1	(543)	C 21	(579)
C 11	(562)	C 31	(598)

D. 仪 器 及 其 他

D 1	(611)	D 21	(647)
-----------	---------	------------	---------

编后记..... 下册封三

目录详见第665~672页

A₁-IX
(89334)

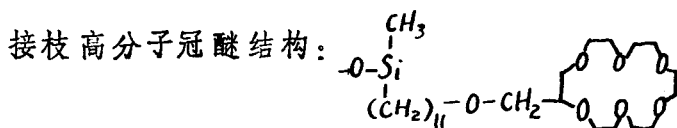
聚硅氧烷负载冠醚毛细管 气相色谱固定液的研究

吴采樱 王承明 黎宏彦 卢雪然

(武汉大学化学系)

小分子冠醚作为气相色谱固定液, 由于其难于涂渍, 柱效不高, 高温易流失且有毒等缺陷, 其应用受到很大限制。解决这些问题的途径是冠醚高分子化。D. D. Fine 采用带末端乙烯基的硅冠醚键合在经特殊处理后的毛细管内壁, 结果并不理想。M. L. Lee 首先将冠醚接枝到聚硅氧烷上, 其间隔基为 3, 取得了热稳定性和选择性均较好的效果。

本文采用两种不同方法使冠醚高分子化。其一是将 W-十一烯氧甲基 18-C-6 冠醚接枝到聚硅氧烷上, 其间隔基为 11, 有利于交链固化。其二, 将小分子冠醚十一烯氧甲基 18-C-6 (或 15-C-5) 与 SE-54 通过 DCUP 柱内引发交联, 该方法简单、方便。两者毛细管柱效均优于 4000 块/米, 热稳定性好, 使用温度范围宽, 选择性也很好。(具体见图表)



实验部分和讨论

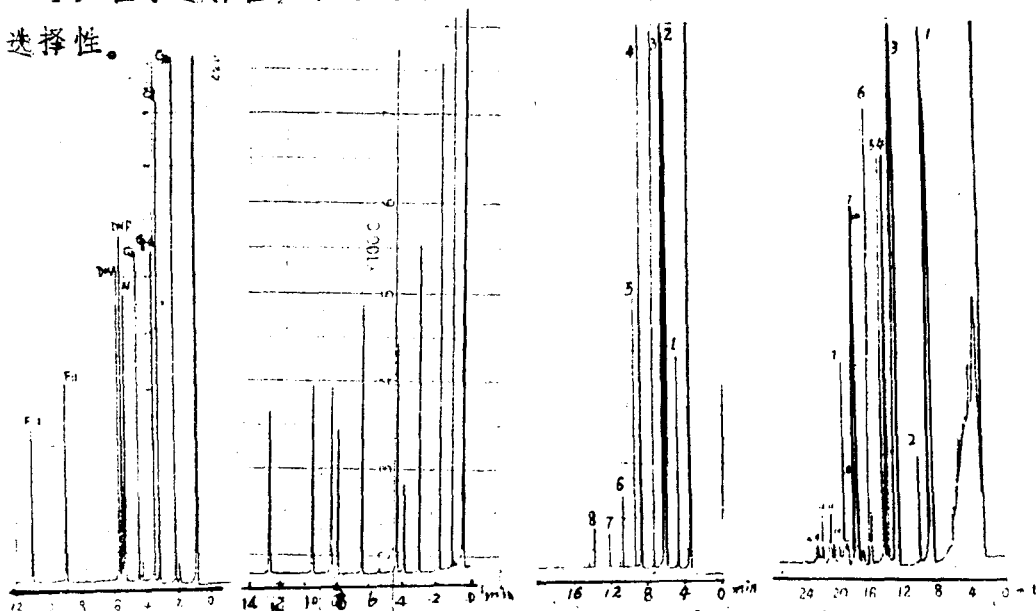
1. 接枝冠醚的合成: 将已合成好的小分子冠醚 W-十一烯氧甲基 18-C-6 在铂催化剂作用下, 与含氢硅油反应, 经纯化后备用。

2. 弹性石英毛细柱的制备及性能考虑: 将弹性石英毛细空管经甲醇冲洗, N₂ 吹干, 热处理后, 分别静态涂渍接枝冠醚 (5%) 和含 DCUP 的 SE-54 (5%) 和十一烯氧甲基 18-C-6 (或 15-C-5) 混合固定液。前者老化后 ATB 交联, 后者经 DCUP 引发交联后老化 (280°C) 评价。

3. 毛细管柱性能: 从柱性能表中可以看出, 高分子化的冠醚均具有比小分子冠醚高得多的柱效, 柱效优于 4000 块/米, 最高使用温度可达 300°C, 使用温度范围较宽, 冠醚接枝到聚硅氧烷上固定液柱极性比冠醚与 SE-54 混合固定液极性要强, 但混合固定液比 SE-54 极性要强, 说明小

1分子冠醚与 SE-54 发生了交联。接枝冠醚聚硅氧烷极性比混合固定液强，Grob 图中试剂流出顺序可以得到证明。同时也说明冠醚具有氢键作用。

4. 柱子选择性，柱子对硝基苯乙基取代，和二苯酮丙基取代均有很好的选择性。



a. Grob图

柱子: SE-54-18-C-6
70:30
(12m x 0.24mm)

Tc: 100°C $\frac{4^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 170°C

C10: 正癸烷

C12: 正十二烷

Diol: 1,3-丁二醇

DMP: 2,6-二甲苯酚

E11: 正十一酸甲酯

b. Grob图

柱子: PSOA-18-C-6
(14m x 0.24mm)

Tc: 80°C $\frac{4^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 150°C

C11: 正十一烷

C8-ol: 辛醇-1

N: 萘

DMA: 2,4-二甲苯胺

E12: 正十二酸甲酯

硝基苯乙基取代物分离图

柱子: PSOA-18-C-6
(24m x 0.24mm)

Tc: 150°C $\frac{3^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 250°C

峰号: 2. 硝基苯, 3. 硝基乙苯,

4. m-硝基乙苯, 5. p-硝基乙苯,

6. 3,5-二硝基苯

7. 3,5-二硝基硝基苯

8. 3,1-二硝基硝基苯

二苯酮丙基取代物分离图

柱子: SE-54-18-C-6 (50:50)
(14m x 0.26mm)

Tc: 160°C $\frac{4^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 250°C

峰号: 1. 二苯酮,

2. o-丙基=苯酮

3. m-丙基=苯酮

4. 异侧=丙基=苯酮

5. p-丙基=苯酮

6, 7, 8, 10, 12, 13: 三丙基=苯酮

9, 11, 14: 异侧三丙基=苯酮

表1 毛细柱性能 (1) 未交联柱, (2) 70°C 以下有数据

柱号	固定液	柱尺寸 (m x mm)	k' _苯	柱效 (n/m)	涂渍效率 (%)	拖尾因子	平均极性	操作温度 (°C)
1	DB-30-C-10	12 x 0.25	3.1	2453	48	1:1	414	107-150
2	SE-54-18-C-6	12 x 0.25	2.8	4633	90	1:1	105	73-300
3	SE-54-18-C-6 70:30	14 x 0.26	2.8	3806	76	1:1	115	95-300
4	SE-54-18-C-6 50:50	14 x 0.26	3.4	4176	87	1:1	119	100-300
5	PSOA-18-C-6 50:50	14 x 0.26	4.3	4365	85	1:1	221	120-300
6	PSOA-18-C-6	24 x 0.23	4.3	4706	-	1:1	203	2) 70-300
7	PSOA-18-C-6	14 x 0.24	4.3	4706	-	1:1	203	70-300
8	PSOA-18-C-6	15 x 0.24	3.9	4926	-	1:1	205	70-300
9	SE-54	13 x 0.24	5.2	4300	87	1:1	62	50-320

A₁-2X
(89268)

气相色谱高温毛细管色谱柱的研制

邹乃忠 孙加和 王昌时 陆婉珍

(石油化工科学研究院, 北京)

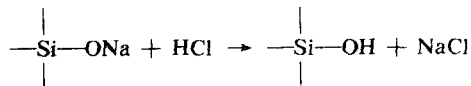
高温毛细管色谱柱的出现和应用是近几年气相色谱的突出进步^[1,2,3]。目前有的色谱柱的使用温度可达 430℃, 甚至更高。被分析样品的沸点可高达 750℃。高温毛细管色谱柱的制备过程和技术比较复杂, 包括柱管内壁的去活, 固定液涂渍, 交联以及化学键合等步骤, 对柱管材料也有特殊要求。本文报导了以玻璃和石英两种材料为柱管制备高温毛细管色谱柱的独特方法。该方法将去活, 涂渍, 交联及化学键合等步骤合为一体, 一步完成。由此制备出惰性、高效的高温毛细管色谱柱。

实 验

1. 玻璃高温毛细管色谱柱的制备(A 柱)

1) 玻璃毛细管内表面的处理

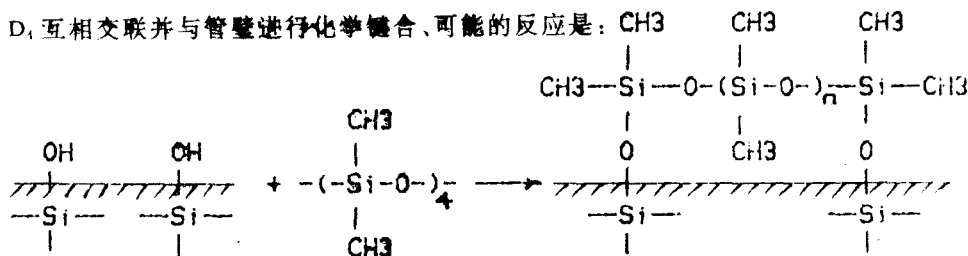
取不同长度, 内径 0.2—0.6 毫米的软质玻璃毛细管, 用 HCl 气相腐蚀内壁、反应如下:



用去离子水洗掉 NaCl, 从而在毛细管内表面获得丰富的 OH 基团, 为生成化学键合相提供了反应基团。

2) 去活及化学键合固定液的形成

B. Xu 等^[4]曾用八甲基环四硅氧烷(D₄)在有氧的气氛中, 在高温下对石英毛细管表面进行去活。参考这一方法, 对上述经过处理的玻璃毛细管进行类似处理。适当地控制反应条件可使 D₄ 互相交联并与管壁进行化学键合、可能的反应是:



由于管壁上存在着大量 OH 基, 一次键合的液膜厚度可在 0.1 微米以上。这种柱子可以直接用作高温毛细管柱对高沸点样品进行快速分析。柱子可再次键合获得常规液膜厚度并进一步提高了柱惰性。经过一次键合的柱子, 进一步用静态法涂渍和交联各种不同固定液可制备出厚液膜柱子, 液膜厚度可达 2.5 微米。固定液包括 OV-1, SE-30, SE-54, PEG-20M 等。

2. 弹性石英高温毛细管色谱柱的制备(B 柱)

普通的石英毛细管内表面 OH 基含量在几十到几百 ppm。它们是色谱柱活性主要来源、对被分析的组分有吸附、拖尾等作用。但是它们又是生成化学键合固定相不可缺少的反应基

团。然而,采用上述玻璃毛细管的键合法,只能制成一个很薄的去活层^[4]柱效也低,不能用作色谱柱。为了制备足够厚的液膜和较高柱效的高温柱、本文的方法是:以静态法涂渍端 OH 基聚硅氧烷,在 N₂ 气流下,在高温下进行交联和化学键合。整个过程是把去活、涂渍、交联和化学键合等步骤合并为一步完成。所制备的柱子具高效、惰性和耐高温等特点。

结果与讨论

1. 以不同样品在 A 柱和 B 柱进行了分离实验。图 1 是一组配制的不同极性化合物的混合物在二次键合的 A 柱上的色谱图。强极性的正庚胺呈现了良好的峰形,表明柱子具有好的惰性。在 430℃ 时, A 柱在 FID 上的基流在 20PA 左右。图 2 是 Polywax 655 在 B 柱上的色谱图,可分离到 C₁₀₀ 的正构烷烃,在 430℃ 时的基流为 40PA 左右。

2. 根据内径的不同(0.2—0.6 毫米)上述 A、B 柱的柱效在 800—4000 理论板/米。B 柱柱效高于 A 柱。

3. 上过两种柱型都在实际中得到应用。代表性的例子是重石油馏分色谱模拟蒸馏,采用这种柱子最高可测定的沸点达 750℃。

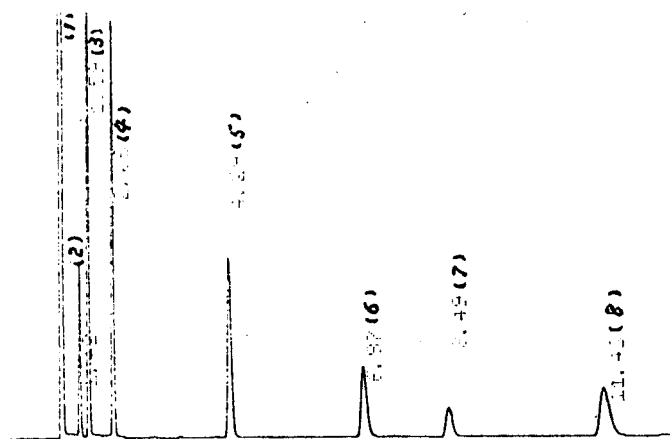


图 1. 一组混合试样的色谱图 柱 A: 12 米×0.3 毫米内径, 载气 N₂, 柱温: 140℃。(1)正庚烷, (2)正庚胺, (3)正癸烷, (4)间氯苯酚, (5)正 13 烷, (6)正 14 烷, (7)正 12 醇, (8)正 15 烷

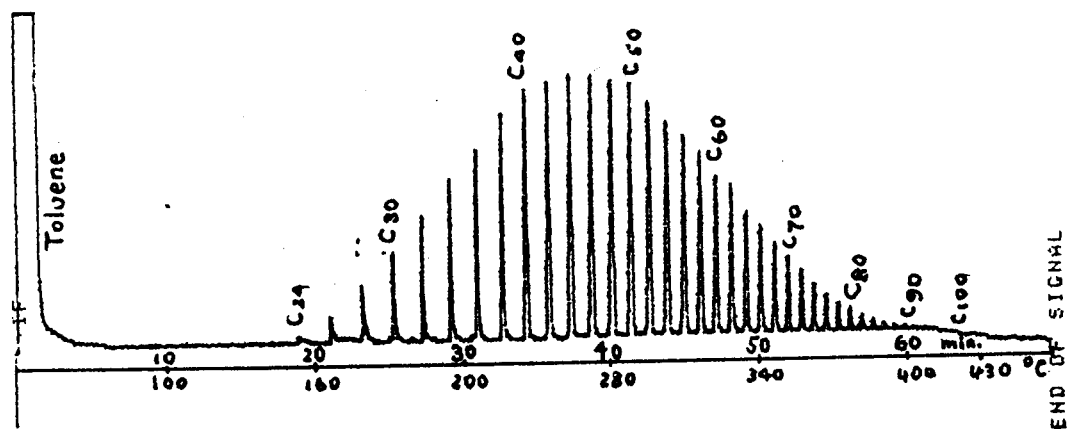


图 2. Polywax 655 的色谱图 柱 B: 6 米×0.53 毫米内径, 载气: He, 柱温: 40-430℃, 6℃/分, 柱上进样。

参考文献(略)

A-3X
(89317)

若干极性有机物在 D4 脱活 SCOT 柱上的分离 *

胡振元 陈明芳 施梅儿 朱秀月

(中国科学院上海有机化学研究所)

前报(1)曾报导了用 D4 (八甲基环四硅氧烷)脱活玻璃 SCOT 柱的最佳条件,在 D4 脱活的 SCOT 柱上,静态涂渍非极性或弱极性固定相,如 OV-101, SE-54, SE-52 等均获得了较好质量的毛细管柱。

在这些柱上,对 Grob 混合物(2)中的极性溶质均显示有较好的色谱性能,比较等摩尔的二甲基苯酚和二甲基苯胺的峰面积比以及等摩尔的对氯苯酚和对氯苯胺的峰面积比,可以看到经脱活后,柱材料中的酸性和碱性吸附中心都有一定程度的掩蔽。

在相同的色谱条件下,在未经脱活的 SCOT 柱上,对氯苯酚的保留小于对氯苯胺(保留值比为 0.91),但经 D4 脱活后,流出次序颠倒,保留值为 1.09。这表明 D4 脱活对酸性中心有较大幅度的掩盖。

在 D4 脱活柱上,各酸性的氯酚异构体毋需衍生化即可获得满意的分离(固定相 SE-54),而在未经脱活的柱上,呈现严重拖尾,而且若干异构体不能分离。

邻甲基苯胺、对氯苯胺和 2,5-二氯苯胺在 D4 脱活和未脱活的 SE-54 柱上的相对保留时间比较接近,但在未脱活的柱上,这三个弱碱性胺的峰面积均相应减小,这与 Grob 试剂中二环己基胺的色谱情况相类似,说明 D4 脱活确能大大掩盖掉柱材料中能吸附胺类物质的作用中心。

此外,还试验了若干含有 $-CF_3$ 或 $-CCl_3$ 极性官能团的化合物,实验证明 D4 脱活对这些负电性物质的色谱行为也有明显的改善。

参 考 文 献

1. 陈明芳、施梅儿、胡振元、吕祖芳、俞维乐, 色谱, 6, 342 (1988)。

2. K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr, J. Chromatogr. 219, 13 (1981)。

* 中国自然科学基金资助

A₁-4X
(89266)

国产涂铝石英毛细管色谱柱的研制

孙加和 邹乃忠 陆婉珍 金钢 王启元

(石油化工科学研究院, 北京) (机械电子部第三十四研究所)

高温毛细管色谱柱的研究工作近来有了新的发展。这是由于外层涂铝石英毛细管和交链键合高温固定液相结合的结果。Lipsky 等^[1]用此类型的高温毛细管色谱柱程序升温到 430℃, 分析 Polywax 655 样品可达 C₉₀ 以上。Trestianu 等^[2]用交链甲基硅油毛细管色谱柱用于重油模拟蒸馏, 可分析 C₁₀₀ 以上。邹乃忠等^[3]用 D₄ 化学键合制备成玻璃毛细管高温色谱柱用于原油模拟蒸馏分析, 柱温从 100℃ 程序升温到 430℃, 可分析 C₉₀ 以上。目前弹性石英毛细管色谱柱已在气相色谱领域中得到广泛的应用。但外层涂聚酰亚胺最高使用温度为 350℃ 左右, 长期高温使用聚酰亚胺产生热降解, 影响其强度。国内色谱工作者曾用电镀镍层^[4]和真空镀铝膜保护聚酰亚胺涂层的方法^[5], 达到提高石英毛细管外层使用温度。最近, 我们采用熔融浸液法, 对涂复金属铝、锡、铋等石英毛细管进行了研制。本文主要是介绍一种涂铝石英毛细管柱内涂渍交链高温固定液制备成高温色谱柱的初步结果。使用温度可

达 400℃, 用于 180—500℃ 石油馏份分析及混合正构烷烃分析 (Polywax 655) 出峰达 C₈₀ 以上。

实验部分

1. 试剂和材料: 端羟基聚甲基硅氧烷、正硅酸乙酯, 有机锡, 北京化工三厂提供。石英原料管, 沙市石英玻璃厂生产。金属铝纯度大于 99%。2. 涂铝石英毛细管柱的拉制: 拉制工艺的简单流程如图 1 所示。原料管经 50% HF 浸泡 10 分钟左右, 用去离子水冲洗至中性, 吹干。然后夹在拉丝机顶端夹头上, 将拉丝机升温到约 2000℃, 以 3—5 米/分的速度拉制, 拉出的毛细管由线径测试仪测出外径 (并通过微机控制)。再经金属加热炉涂渍 (注意控制所需涂渍厚度), 由转盘卷绕收管。

3. 色谱柱制备: 用端羟基聚甲基硅氧烷交链法^[6]和 uc w-98

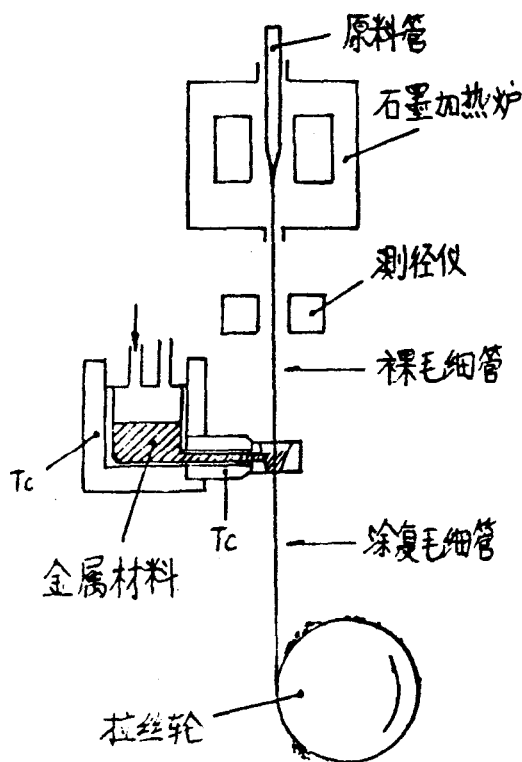


图 1. 涂铝石英毛细管拉制示意图

硅酮二种固定液,静态涂渍涂铝石英毛细管,在所使用的温度下充分老化。

结果和讨论

1. 涂铝毛细管柱的拉制:在整个控制工艺中,除选好原料管、保证清洁度、严格控制拉丝速度等与拉制光导纤维基本相同的条件外。还要掌握好金属浸液温度,通过浸液的时间、接触面积等。由于熔融浸液法是在高温下进行的,技术条件较苛刻。因此,对于保证和提高涂复后石英毛细管的柔性和强度,还有待今后进一步研究、探索。

2. 涂铝石英毛细管柱性能:采用熔融浸液法把熔融的铝浸渍到刚拉制的石英毛细管柱表面上,达到保护其强度的目的。新拉制的涂铝柱子具有一定的柔性和强度。绕架后在 260℃ 予处理吹去柱内酸性气体。涂渍交链高温固定液在 400℃ 下老化和使用一段时间后,涂铝层和石英接合尚好。未发现铝层脱落且保持其光泽。但经高温反复使用后涂铝石英毛细管柱强度变差。

3. 涂铝石英毛细管色谱柱的应用:图 2 是 5M×0.22mm 涂铝石英毛细管内涂端羟基聚甲基硅氧烷交链固定液,用于混合正构烷烃(Polywax 655)的分析,程序升温到 400℃ 可分析达 C₈₀以上。图 3 是 14M×0.22mm 涂铝石英毛细管内涂 uc w-98 交链固定液,分析 180—500℃ 石油馏分烷烃分离色谱图(略)。由于受到仪器使用温度的限制,用至 400℃。涂铝石英柱外涂层使用温度可达 500℃。

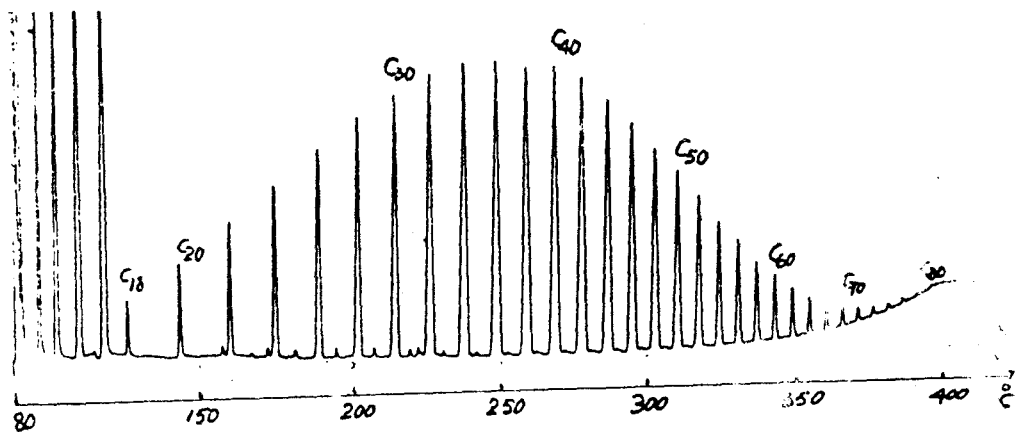


图 2 混合正构烷烃(Polywax 655)色谱图

色谱柱:5m×0.22mm(涂铝)内涂端羟基聚硅氧烷

程序升温:80℃ $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{分}}$ 400℃(等温 5分)

参考文献(略)

A₁-5X
(89267)

分子筛多孔层开管柱气相色谱法的研究

崔予生 邹乃忠 陆婉珍

(石油化工科学研究院,北京)

一. 前言 气固色谱的固定相有特殊的分离选择性。13X(NaX)分子筛对直馏汽油中的烷烃(paraffin)和环烷烃(naphthene)有独特的分离作用^[1],芳烃(aromatic)的异构体也能按碳数分离。但现行商品化的PNA分析均采用填充柱。Soulages等首先涂成了13X分子筛不锈钢多孔层开管(PLOT)柱^[2]。和填充柱相比,具有速度快、柱效高、保留温度低等优点。邹乃忠等改进了Soulages的工作^[3]。但还存在着重烃定量结果偏低、芳烃与饱和烃重叠等问题。

本文研究了动态法涂渍高效分子筛PLOT柱的方法,制备出了稳定的能使苯在碳十二烷烃之后馏出的强极性分子筛PLOT柱和高效的13X分子筛PLOT柱。若以前者作为芳烃预分离柱,后者作为饱和烃分析柱,采用多维色谱方法,可以快速测定直馏汽油的碳数族组成含量。本文的工作对其它类型固定相的PLOT柱的研制会有一定的参考价值。

二. 实验 1. 柱子制备:将分子筛粉和蒸馏水、乙醇、丙酮按1:2:4:4的体积比研磨混合均匀,采用有机胶作为粘结剂,N₂为动力,动态法涂渍^[3]。扫描电镜测量涂层厚度约为2.5微米。涂层厚度及密度与有机胶溶液浓度、分子筛液浓度和分子筛液在柱子中的停留时间成正比。

2. 柱子的老化和色谱实验参见文献^[3]。

三. 结果与讨论 以往的13X分子筛PLOT柱都选用了不锈钢毛细管^{[2][3]}。本文选用了三种不同材质的不锈钢毛细管,实验表明不含Ti的不锈钢毛细管涂渍的13X分子筛PLOT柱分析直馏汽油时无催化反应活性。定量结果表明对正十二烷无裂解。而其余两种含Ti(约1%)的不锈钢毛细管13X分子筛PLOT柱则对烃类有不同程度的催化反应活性。

用内壁经HCl蚀刻的玻璃毛细管制备的13X MS PLOT柱分析汽油样品时,色谱峰呈现出不同程度的拖尾现象。玻璃毛细管CaMgX MS PLOT柱的极性在350℃下操作3小时后就几乎和13X MS PLOT柱的极性相当了。所以以玻璃毛细管制备有足够极性的CaMgX MS PLOT柱是不可能的。

以石英毛细管制备的13X MS PLOT柱显示了高效,无拖尾峰和保留温度低(n-C₁₁为400℃)等优点。保留温度与分子筛涂层厚度成正比。图1为典型的直馏汽油13X MS PLOT柱分析色谱图。柱子以国产外表面涂铝的石英毛细管为原料管。C₈芳烃的四个异构体和C₉芳烃的八个异构体均可得到很好的分离。石英毛细管CaMgX MS PLOT柱的极性很稳定,在长时间(不少于70小时)和高温(约350℃)下操作仍未发现有明显的极性变化。n-C₁₀, n-C₁₁, n-C₁₂和苯的定量测定结果小于色谱法允许误差。图2为CaMgX MS PLOT柱分析标样色谱图,柱子为外表面涂铝的石英毛细管。因为两种分子筛柱均须在较高温度下操作(大于350℃),所以最好选用外表面涂铝的石英毛细管作为分子筛PLOT柱的柱材。图2为CaMgX分子筛PLOT柱分析标样色谱图。

四. 结论 分子筛 PLOT 柱的材质对分子筛的色谱特性有重要的影响。玻璃毛细管对含非 Na^+ 的 X 型分子筛 PLOT 柱影响很大, 几乎完全改变了分子筛的极性。因此应选择耐高温的外表面镀铝的石英毛细管作为分子筛 PLOT 柱的柱材。当选用其它非石英柱材时应考虑其内壁的预处理。

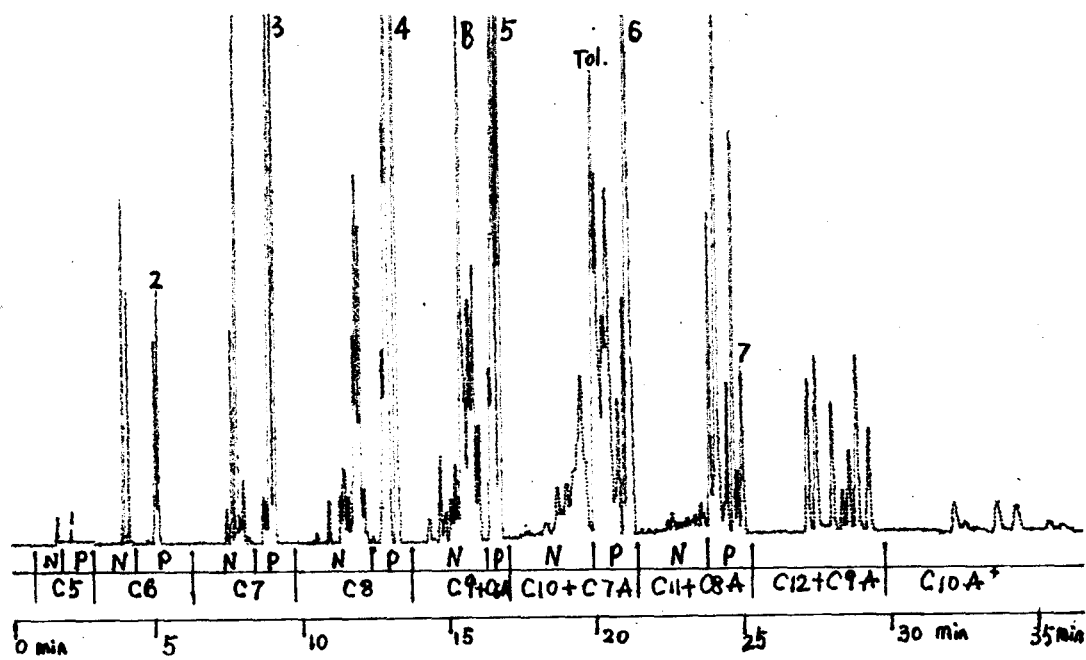


图 1: 国产外表面涂铝的石英毛细管 13X 分子筛 PLOT 柱分析直馏汽油色谱图。柱尺寸: 8 米长, 0.2 毫米内径。柱温: $150^{\circ}\text{C} \sim 410^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。载气: N_2 。(1) 正戊烷, (2) 正己烷, (3) 正庚烷, (4) 正辛烷, (5) 正壬烷, (6) 正癸烷, B=苯, Tol=甲苯。

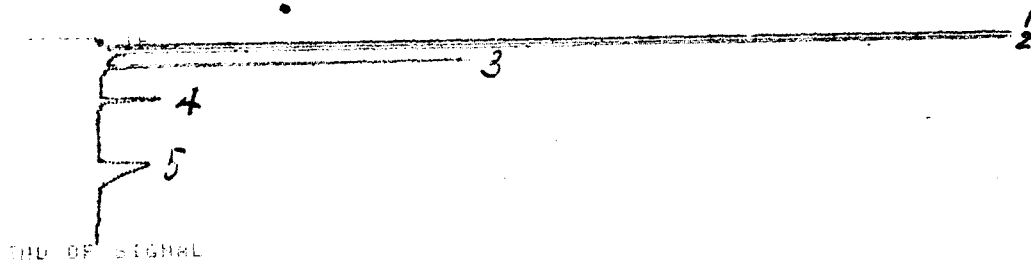


图 2: 外表面涂铝的石英毛细管 CaMgX 分子筛 PLOT 柱分析标样色谱图。柱尺寸: 3 米长, 0.32 毫米内径。柱温: 370°C 。载气: He 。(1) 正壬烷, (2) 正癸烷, (3) 正十一烷, (4) 正十二烷, (5) 苯。

参考文献

- [1]. J. V. Brunnock and L. A. Luke, Anal. Chem., Vol. 40, 2158 (1968).
- [2]. N. L. Soulages and A. M. Brieva, J. of Chromatogr., Vol. 101, 365 (1974).
- [3]. 邹乃忠, 李景兰, 陆婉珍, 分析化学, Vol. 9, No. 2, 204 (1981).

A1-6x
(89095)

大孔玻璃毛细柱的研制及性能考察

修正佳 褚新华 夏爱竹 李浩春 张玉奎

中国科学院 大连化学物理研究所

大孔毛细柱在国外已有商品出售如 SUPELCO 公司, 国内也有文献报 [2·3]。我们根据国内需求, 研究了不同程度大口径玻璃毛细柱的制备方法并对其性能做了考察。

实验部份

一、大孔玻璃毛细柱的制备

我们使用 95 硬质玻璃拉制成 0.37 至 0.7 毫米不同口径的毛细管柱子, 经 1:1 盐酸处理后, 使用国产甲基乙烯基硅胶固定液, 当毛细柱直径小于 0.55 毫米时, 采用真空静态法涂渍, 对 0.7 毫米口径的毛细管柱, 使用动态法涂渍, 固定液流速控制在 2cm/秒。

二、大孔玻璃毛细管柱的性能考察

1. 最佳线速的考察

使用氮做载气, 柱温恒定在 120°C, 正十烷为评价物, 考察结果列入表 1

表 1 线速对柱效的影响

内径 0.42 mm				内径 0.55 mm				内径 0.7 mm			
线速 cm/秒	K'	n/L	H _实 (mm)	线速 cm/秒	K'	n/L	H _实 (mm)	线速 cm/秒	K'	n/L	H _实 (mm)
22.6	1.8	1520	0.66	19.5	2.2	1440	0.69	22.5	2.7	480	2.1
14.4	1.8	1870	0.53	8.7	2.2	1860	0.54	12.1	2.7	750	1.3
11.8	1.8	2120	0.47	7.6	2.2	1980	0.51	9.7	2.7	770	1.3
9.0	1.8	2490	0.40	6.2	2.2	2100	0.48	4.8	2.7	1140	0.88
7.7	1.8	2800	0.38	4.9	2.2	1730	0.58	3.0	2.7	770	1.3
7.4	1.8	2950	0.34	4.5	2.2	1750	0.57				
4.2	1.8	1770	0.56								

从表 1 可见直径为 0.42、0.55、0.7 毫米的毛细柱的最佳线速分别为 7.4cm/秒, 6.2cm/秒和 4.8cm/秒左右。

2. 柱效的测试

在最佳操作条件下, 判定柱效, 结果列表 2, 典型色谱图见图 1。

表2 不同孔径对柱效及同一孔径不同液膜对柱效的影响

柱直径 (mm)	d_f (μm)	正十烷			
		n/L	$H_{\text{实}}$ (mm)	H_{min} (mm)	涂渍效率%
0.38	0.58	3500	0.29	0.26	90
0.42	1.30	2950	0.34	0.30	88
0.55	2.00	2100	0.48	0.41	85
0.70	3.30	1140	0.87	0.54	62
0.55	2.00	2100	0.48	0.41	85
0.55	2.4	1860	0.53	0.42	79
0.55	3.9	1440	0.69	0.45	65

表2 说明管柱直径和液膜厚对单位理论柱效均有影响

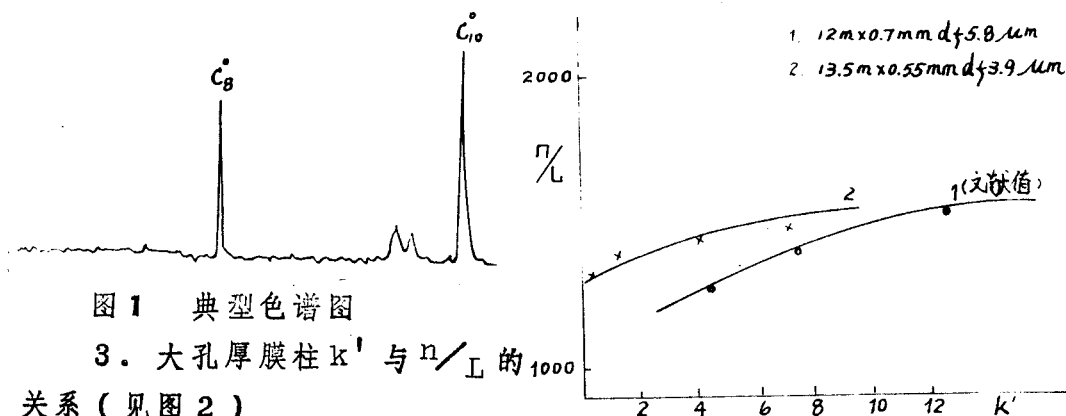


图1 典型色谱图

3. 大孔厚膜柱 k' 与 n/L 的关系 (见图2)

图2表明, 大孔厚膜毛细柱, 图2 每米理论板数与 k' 的关系单位理论塔片数随 k' 增加而缓慢增加, 这点与填充柱相似, 而常规毛细柱则表现出单位理论塔片数随 k' 的增加而下降的趋势。

4. 大孔厚膜柱与填充柱的对比 (表3略)

使用同种固定液的大孔厚膜柱与填充柱时, 二者相比; 大孔厚膜柱固定液用量少, 分析时间快, 柱前压低, 总柱效却高出填充柱10倍左右。大孔毛细柱可以不分流进样, 从而增加了一般常规毛细管柱的进样量。

参考文献

- (1). Grob, HRC ϕ CC, 6, 133 (1983)
- (2). 吴烈钧, 第六次全国色谱学术报告会文集, 上册, (105), 1987
- (3). 武杰, 全国第三届毛细管色谱报告会, 66页, 1988年

A1-7X
(89201)

超动态法涂渍毛细管柱研究

万 宏 董运宇 (中国科学院兰州化学物理研究所)

本文用甲基乙烯基聚硅氧烷固定液 (SE-31*) 研究了影响超动态法涂渍条件的两个主要因素涂渍液浓度和压力; 考察了制柱重复性和液膜厚度均匀性; 给出了用超动态法涂渍 OV-101、SE-31*、SE-52、SE-54 柱和大口径厚液膜交联 SE-54 毛细管柱的结果。

实 验 部 分

一. 毛细管柱内表面酸腐蚀按 Grob 方法 [4], 脱水按文献 [5] 进行。然后用超动态法涂 D₄, N₂ 流下封住两端, 420°C 加热 2 h, 最后用正戊烷冲洗柱子, 在 200°C 通 N₂ 加热 0.5 h 即完成钝化步骤。

二. 超动态法涂柱: 在一定压力下液相快速通过柱子, 柱内壁留下一层不稳定的厚液膜, 在高流速气体驱赶下, 吹去多余的固定液和溶剂最后形成一层均匀的液膜。具体步骤略。

三. 毛细管柱交联、老化和评价: 与一般制柱方法相同。一般口径的柱子在 220°C 下用 n-C₁₉⁰ 评价, 大口径柱在 140°C 用 n-C₁₂⁰ 评价。

结 果 与 讨 论

一. 超动态法涂渍的部分毛细管柱性能见表 1

表 1: 几种非极性毛细管柱涂渍条件与评论结果

柱尺寸 (mm×m)	固定液	涂 压 (atm)	渍 力 (min)	涂 渍 时 间 (min)	k' (洗前)	k (洗后)	n/m	交联 度 %	C.E. %
0.26×23	SE-30	10		25	—	1.28	4589	—	78
0.26×56	SE-54	20		90	3.46	2.57	3350	74	67
0.31×25	SE-52	10		30	—	2.54	3057	—	72
0.28×67	OV-11	10		90	—	2.22	3130	—	67
0.28×25	SE-31*10			30	2.98	2.60	3680	87	79
0.1×36	SE-31*12			40	3.31	3.01	3680	91	89
0.31×47	SE-31*16			60	2.23	2.00	3100	90	70
0.24×28	SE-31*12			40	2.60	2.16	4047	83	72
0.56×17	SE-54	3.2		20	3.54	3.14	1574	89	70
0.64×24	SE-54	4.5		30	3.60	2.92	1160	81	67

二. 涂渍条件对制柱的影响: (SE-31* 固定液, $0.28\text{mm} \times 26\text{m}$ 柱)
压力和涂渍液浓度影响容量因子 k , 见图 1 和图 2。

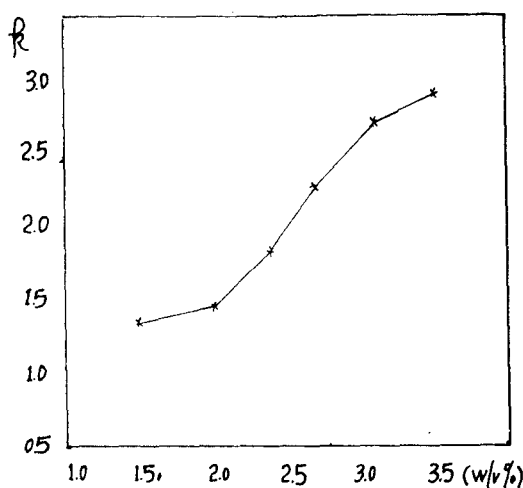


图 1 浓度和 k 值的关系

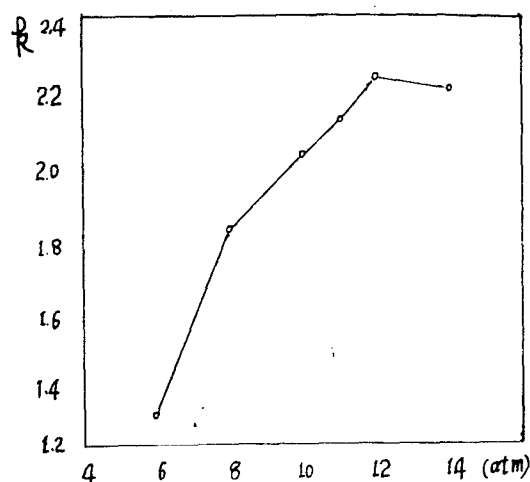


图 2 压力和 k 值的关系

三. 超动态法制柱重复性:

在 $p = 10\text{atm}$, 浓度为 $2.6\%(W/V)$ 时涂渍 6 根相同的柱子

($0.28\text{mm} \times 26\text{m}$ 固定液为 SE-31*), 涂柱结果评价见表 2。

表 2 制柱重复性结果

柱编号	1	2	3	4	5	6
k	2.21	2.34	2.16	2.05	2.38	2.26
n/m	3640	3552	3720	3790	3624	3660
C.E. %	76	74	77	78	76	76

四. 液膜厚度均匀性 (数据略)

结 论

1. 超动态法涂渍的柱子柱效和涂渍效率与经典静态法和改进的静态法相当。

2. 超动态法涂渍速度不仅比一般静态法快 30 倍以上, 而且比恒温下自由蒸发溶和以液化的气体作固定液溶剂的静态法涂柱速度也快 3~4 倍以上, 涂 60~70m 长的柱子 2 小时内即可完成。

3. 本方法也适于大口径厚液膜毛细管柱制备, 与静态法多次涂渍相比, 一般涂两次后液膜厚度厚在 $2\mu\text{m}$ 左右, 柱效与静态法涂渍的结果相当。

4. 实验发现: 超动态法涂长柱时, 涂一遍后, 从整个柱子看柱效较高, 分段评价时发现液膜厚度分布不均匀 (k 值不同) 整个柱子从涂渍端向后液膜厚度是逐渐增加 (短柱子表现不明显)。当以相反方向再涂一次后, 液膜厚度分布就可以变得均匀。此时 k 值增大, 柱效基本保持不变。

(参考文献略)

A₁-8 X
(89373)

可变极性大孔径毛细管柱 及其在白酒分析中的应用

云南大学化学系 张承聪

两根不同容量比(K)的毛细管柱串联作为色谱床,可组成极性可变的分离系统〔1〕

本文详细考查了 SE-31+PEG-20M 及 PEG-20M+SE-31 两种大孔径串联毛细管柱的柱特性及升温速率,载气流速(即:柱前压改变,)串联柱顺序等因素对柱极性影响。并将 PEG-20M+SE-31 毛细管柱用于白酒中主要醇酯的分离分析,用程序升温改变柱极性的方式优化色谱条件使单用 PEG-20M 毛细管柱或 DNP+Tween60 混合固定液填充柱不易分离的难分物质对实现了较好分离,一次直接进样可以得到白酒中近 30 个主要醇酯的定量结果。

理论部份

(略)〔2〕〔3〕〔4〕〔5〕

实验部份

- 1、仪器:四川分析仪器厂SC-6气相色谱仪FID,载气N₂,分流比50:1~10:1
上海华光仪器仪表厂GCP-1色谱微处理机。
- 2、色谱柱;0.53mm×35M SE-31大孔径交联毛细管柱一根
0.53mm×35M PEG-20M大孔径交联毛细管柱一根
(毛细管柱,附件及柱连接装置均由山东省科技交流开发中心提供。)
- 3、按适当比例配制的极性混合物一份。
其中含正己烷,环己烷,甲乙酮,乙醇,苯,正壬烷等组份。
天津试剂二厂酒标样一份。(1号标样)
昆明市酿酒厂酒标样一份。(2号标样)

结果和讨论

- 1、SE-31, PEG-20M, SE-31+PEG-20M, PEG-10M+SE-31四种毛细管柱的一般指标,见表1。

柱组成	K	N _i	U _{OPT} (cm/sec)	h/U _{OPT} (sec)
PEG-20M	18.4	40,250	31	2.8×10^{-3}
SE-31	16.3	46,900	30	2.5×10^{-3}
P20M+S31	17.8	73,640	28	3.4×10^{-3}
S31+P20M	17.2	75,000	27	3.5×10^{-3}

表1注(1)所列数据为乙酸正戊酯在柱温为100℃时测得

注(2)N为理论板数, h: 为板高, U_{OPT} 最佳线速。

2、用极性混合物对PEG-20M+SE-31及SE-31+PEG-20M两种串联柱极性影响因素进行考查。

a)程序升温速率(TPR)对保留指数(RI)的影响, 见图1, 图2。

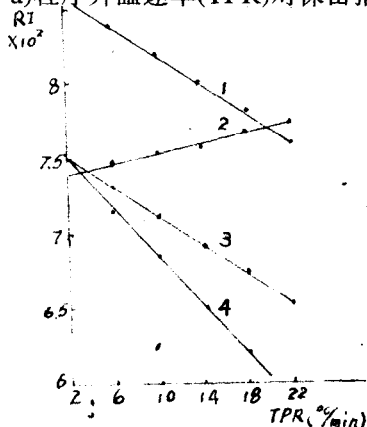


图1. SE-31+PEG-20M 柱 RI-TPR 关系

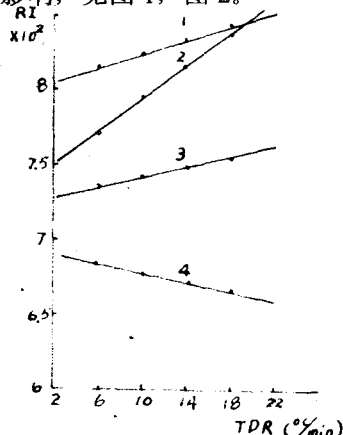


图2. PEG20M-SE31 柱 RI-TPR 关系。

注:(1)测试条件: 稳定流速, 初温为50℃, 以不同升温速率测定各组份的RI值。

注:(2) 1苯的RI-PTR的曲线, 2为环己烷的RI-PTR曲线, 3为甲乙酮RI-PTR曲线, 4为乙醇RI-PTR曲线。

b)柱前压 P_1 变化时, 极性混合物中各组份 RI 值的变化, 见图3。

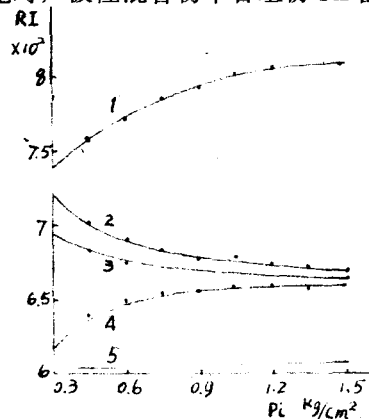


图3. 极性混合物中组份 RI 值与 P_1 关系。

注(1)SE31+PEG20M 柱, 60℃定温, 改变 P_1

(2)1.苯, 2.乙醇, 3.甲乙酮, 4.环己烷, 5.正己烷。

c)PTR, P_i , 柱次序 (C, O, column order) 等参数(P)对柱极性(C, P)的影响列入表2

入表2

d)考查4种毛细管柱极性顺序为:

PEG-20M > PEG20M+SE-31 > SE-31+PEG-20M > SE31