

多孔薄层玻璃毛细管色谱柱

(会议文集)

中国科学院兰州化学物理研究所 编

科学出版社

多孔薄层玻璃毛细管色谱柱

(会议文集)

中国科学院兰州化学物理研究所 编

科学出版社

1980

内 容 简 介

本文集介绍的多孔薄层玻璃毛细管色谱柱是一种新型毛细管色谱柱,具有高效、快速等优点,热稳定性、柱负荷量比一般毛细管柱好。在国外,它已广泛用于石油化工、环境保护、医药、临床等方面。本文集集中反映了我国在此方面的研究工作和所取得的成果,可供色谱工作者参考。

多孔薄层玻璃毛细管色谱柱

(会议文集)

中国科学院兰州化学物理研究所 编

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1980 年 10 月第一次印刷 印张: 8 1/4

印数: 0001—2,310 字数: 185,000

统一书号: 13031·1322

本社书号: 1840·13—4

定价: 1.30 元

前 言

中国科学院兰州化学物理研究所、天津化学试剂二厂和上海分析仪器厂，于1977年11月15日至21日在兰州联合举办了多孔层玻璃毛细管色谱柱及103型色谱仪毛细管柱附件鉴定和交流会。会上，除了举办单位详细地介绍了多孔层玻璃毛细管柱的研制及生产，毛细管柱附件结构性能和多孔层毛细管柱文献综述等四篇报告外，还有十八个单位在会上交流了多孔层玻璃毛细管柱的制作、应用以及仪器改装等方面的经验。广东测试分析研究所还提出了书面发言。

从与会单位所提出的关于多孔层玻璃毛细管柱方面的报告说明，多孔层毛细管柱已在石油产品、中草药、天然植物香精、人体基础代谢物以及昆虫激素等方面广泛使用，天津化学试剂二厂所生产的柱子，具有高效、快速和热稳定性好的特点。现将此次会议上交流的主要报告汇编成文集出版。希望本文集能引起我国分析化学工作者的重视，以便使这一先进色谱技术在实现四个现代化的进军中发挥更大的作用。

中国科学院兰州化学物理研究所

1978年5月

目 录

硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱的研制	
..... 吕祖芳 董运宇 赵让梅 欧庆瑜 杨佩仪 董坤年 俞维乐 渠玉根 秦文燕 (1)	
硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱试生产报告	天津化学试剂二厂色谱组 (11)
103 型气相色谱仪毛细管附件的结构和测试报告	
..... 赵让梅 吕祖芳 陈志敏 (16)	
气相色谱中的多孔层开管柱 (PLOT 柱)	董运宇 (23)
硅藻土薄层玻璃毛细管柱内表面的扫描电镜观察	赵家政 齐尚奎 (46)
热裂解汽油玻璃毛细管气相色谱分析	刘 克 陈世珽 晏俊炯 袁爱英 马洪昌 (50)
用毛细管色谱法测定己烷 (60—82℃) 馏分的单体烃组成	孔繁泽 于金莲 (69)
毛细管色谱法分析二甲酚	兰州炼油厂研究所 (75)
硅藻土薄层玻璃毛细管柱使用概况	湖南长岭炼油厂 (79)
毛细管柱和填充柱两用的色谱仪	余仲建 云希勤 (83)
胜利催化汽油中二硫醚组成的气相色谱分析	孙传经 丛树芬 王爱丽 (90)
用有机皂土和邻苯二甲酸二壬酯混合固定液毛细管柱分析甲乙苯异构体	
..... 天津化学试剂二厂色谱组 (95)	
国产毛细管色谱-质谱计鉴定石油中类异戊二烯烷烃	
..... 姜善春 徐芬芳 范善发 葛治常 (98)	
硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱及 103 型气相层析仪毛细管附件的测试使用报告	
..... 上海医药工业研究院中药分析研究室分析组 (106)	
应用玻璃毛细管柱气相色谱分析妇女尿中甾体激素代谢产物的初步结果	
..... 上海第一医学院妇产科医院研究室 (113)	
毛细管气相色谱法分析薰衣草油	上海日用化学工业研究所 (117)
甘蔗黄螟性外激素顺反构型的测定 (应用 SCOT 柱的色谱-质谱联用技术)	
..... 罗庆昌 (120)	
吸附型固定相碳分子筛 (TDX-01) 玻璃毛细管色谱柱试用报告	
..... 天津化学试剂二厂色谱组 (124)	

硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱的研制

吕祖芳 董运宇 赵让梅 欧庆瑜 杨佩仪 董坤年 俞维乐

(中国科学院兰州化学物理研究所)

渠玉根 秦文燕

(天津化学试剂二厂)

管壁涂液层毛细管色谱柱*(以下简称 WCOT 柱)具有高效、快速的特点。目前,在石油炼制、石油化工、生物化学、医药、临床化学、地球化学、环境保护等方面,均有较为广泛的应用。从气相色谱范畴来说,到目前为止对复杂混合物的分离,还没有一种柱可与毛细管色谱柱相比拟。但是,WCOT 柱存在下述几个主要缺点:①由于毛细管的内表面有限,可涂渍的固定液量较少,造成柱的相比值 β (柱的气相体积与液相体积之比)较大,使柱的实际分离能力不高;②柱的样品负荷量较小,不适应痕量物质的分析;③由于管壁表面性质,特别是玻璃表面憎水性,所以极性固定液难以涂渍,涂成的柱子稳定性较差。

为了克服上述缺点,六十年代后期,国外较多的科研人员,研究了增加毛细管内表面和改进表面性质的方法。更多的工作是增加和改进玻璃柱的内表面和性质。因玻璃无吸附性和催化性。适用于强极性 or 易催化分解的样品分析。

1963 年 Halász^[1] 等人用静态法首先制成了管壁涂有载体的毛细管色谱柱(以下简称 SCOT 柱),并在 1965—1968 年期间使得金属 SCOT 柱得到了商品化。接着玻璃的 SCOT 柱在 1973 年也在国外得到了商品化。

SCOT 柱的出现,引起了色谱工作者的很大兴趣。这是因为 SCOT 柱不仅保持了 WCOT 柱的优点,而且样品负荷量大,可以不用分流进样^[2],适用于痕量杂质分析。同时由于 SCOT 柱的 β 值比 WCOT 柱小,因而要得到与 WCOT 柱类似的分离结果,只需用较短的 SCOT 柱和较短的分析时间。举例来说,Etter 等曾用一根 50 米长的角鲨烷 SCOT 柱,在 29 分钟内就可以分析出纯度较高的正庚烷中低到 0.4ppm 的环己烷含量,然而一根 90 多米长的角鲨烷 WCOT 柱,即使在 48 分钟内也只能测出 18ppm 以上的环己烷。

自 Halász 之后,又陆续发表了不少制备 SCOT 柱的各种方法,所用载体也各有不同,例如有硅藻土类型的^[3-5]、有新发展的专门作为 SCOT 柱载体的 Silanox-101^[6,7]、还有用高分子有机聚合物^[8,9]和氯化钠晶体的^[10],详见参考文献[11]。

中国科学院兰州化学物理研究所于 1975 年开始研究玻璃 SCOT 柱。曾按照 Nikelly 动态法^[5]、Cronin^[3] 和 Grant^[4] 的方法制柱,结果都不能令人满意。于 1976 年上半年,中国科学院兰州化学物理研究所与天津化学试剂二厂共同协作,开展了用有机胶(聚甲基丙烯酸二乙胺基乙酯的醋酸盐)作为粘合剂,进行 SCOT 柱的制备研究。从我们工作实践

* 壁涂毛细管柱应称为壁涂开管柱,因考虑到我国习惯,报告中仍称毛细管柱。

中体会到,这种制柱方法比文献中所提及的各种方法容易掌握,而且操作条件不很苛刻,其柱效和重复性一般也都比较好。我们对所制得的几种 SCOT 柱进行了性能评价,并与国外的 WCOT 柱进行了对比试验。

试 验 部 分

一、柱的制备

我们在 Cronin 和 Grant 制备玻璃 SCOT 柱的基础上,受到液体色谱柱填料——表层多孔玻球^[12]制备方法的启发,将载体粉末粘在事先涂过浓度为 0.5% 的有机胶水溶液的原料管壁上(因有机胶的静电作用,能使载体均匀地粘在管壁上)。再在玻璃软化的温度下拉伸成毛细管。在拉伸时有机胶因受热分解,而在柱内壁留下薄而均匀的载体层。可以用于涂渍各类型的固定液。我们称此法为“用有机胶作粘合剂的先涂后拉法”。其详细操作步骤如下:

1. 载体悬浮液制备 白色载体经球磨罐充分研磨后,用水浮选,取出 4 小时不沉降、粒度大都在 3—5 微米的部分放在另一容器中,用 HCl 调节其 pH 到 3—4。待载体细粉末沉于容器底部,吸去上部多余的清水,使沉降的载体层高度与清水高度之比为 1:2。将如此制得的悬浮液分装于小瓶中备用。在每次使用前务必注意将悬浮液充分摇匀并保持其 pH 为 3—4。

2. 载体层的涂敷 将经铬酐或洗液水洗后的玻璃原料管(内径 2.5—3.5 毫米,长 1.2—2 米)垂直固定在支架上,把管的下端插在装有 0.5% 有机胶小瓶里,从管上端抽真空,使有机胶吸至管的顶部,静置 3—5 分钟。然后使有机胶溶液自由降回小瓶,移去小瓶,接着用 30—40 毫升蒸馏水,从管的上端向下冲洗去多余的有机胶,再用泵抽或压缩空气吹,将管壁大部分水分弄干。随后用同样的操作将载体悬浮液抽至管的顶部,静置 15 分钟左右。待管内悬浮液自由降回小瓶,移去小瓶,再用蒸馏水冲洗多余的悬浮液。通空气吹去大量水分。这时可明显地看见薄而均匀的载体层粘附在玻璃管上。只要如此反复涂 1—5 次,便可得到所需的载体涂层数。为使管壁上下涂层均匀,每涂一次将管颠倒一次。

将涂好载体层的玻璃管,以 1:60 或 1:40 的拉伸比,拉成内径为 0.25—0.35 毫米的所需长度的毛细管。

3. 固定液的涂渍 我们按照固定液性质不同而分别采用了动态法与静态法进行固定液的涂渍。

(1) 动态法。将一定浓度(40—70%, W/V)的固定液,通过由微调阀调至合适压力的氮气压入以上制成的毛细管柱。压入液体的体积约是柱体积的 1/15—1/10。液栓以一稳定的速度在柱内通过,但其移动速度的大小应随固定液的不同而变化。如对浓度为 40% 的角鲨烷,液栓移动速度为 1 厘米/秒。而对浓度为 70% 的氟硅油(QF-1),其液栓移动速度为 0.2—0.3 厘米/秒。为了防止液栓离开柱时,柱压发生突然变化,在柱后应连接一根内径与柱相同,长度约 10 米的毛细管缓冲柱。当液栓离开缓冲柱以后,继续通氮气 3—4 小时,以完全除去溶剂。

(2) 静态法。对表面张力较大或粘稠的诸如甲基硅弹性体(SE-30)、硅硼烷(Dexsil

300)、聚乙二醇 20M (Carbowax 20M)、甲基硅油 (OV-1) 之类的固定液,我们采用静态法涂渍。

用加压方法使固定液溶液充满事先拉好的毛细管柱,再从柱的入口端用注射器推动液栓,迫使液栓向柱的另一端缓缓流出,在溶液缓缓地流出时立即把柱的出口端插入装有封口胶(一般试剂瓶封口用的赛璐珞溶于醋酸乙酯中,调成稠度适中的粘稠状)的小瓶(应注意封口胶与柱液面接触处应无气泡存在),取开注射器,静置 3—5 分钟,再将封口胶小瓶移去。约 1 到 2 小时后,封口胶则完全干结。然后,将柱放于恒温箱(箱温控制在比溶剂沸点低 10—15℃ 的范围)中,大约 20 分钟后温度达到平衡时,把柱的另一端与真空泵相联,柱内溶剂在减压下慢慢汽化,而固定液则均匀地被涂在载体层上。对于一根 20 米长的柱,完全汽化柱内溶剂的时间约需 30 小时。

4. 柱的老化 将涂好固定液的柱装在色谱仪上。在高于使用温度 20—50℃ 下通气老化 6—7 小时。不同固定液的老化温度列于表 1。对所制得的玻璃 SCOT 柱的最高柱温尚未进行测定。

5. 柱的钝化 我们采用了两种钝化方法。

(1) 酸洗及硅烷化。为了使柱子适应生化分析的要求,可将柱进行酸洗及硅烷化。将 1:1 的盐酸溶液充满柱子并停留 30 分钟以后,再将酸液赶出。用蒸馏水洗除柱内残留的盐酸,直至洗脱液呈中性为止。接着于 150℃ 下通氮气或干燥的空气干燥柱子约 2 小时。

用 10%(V/V) 二甲基二氯硅烷的甲苯溶液充满干燥过的柱,放置 30 分钟后赶出柱内的溶液,用约 2—4 倍于柱体积的甲苯、甲醇依次冲洗柱子,最后在 150℃ 下通气 1—2 小时吹干柱子备用。

(2) 表面活性剂处理。将浓度为 1%(W/V) 的表面活性剂——聚乙二醇壬基苯基醚(商品名为 Igepal CO-880)的二氯甲烷溶液充满柱子并放置 30 分钟,接着用约少于柱体积的二氯甲烷洗去剩余的表面活性剂,最后在 150℃ 下通气干燥 1—2 小时。

当固定液涂渍不好时,可以用溶剂清洗重涂。用十几倍于柱体积的溶剂连续通过柱子,其线速一般控制在 1.5 厘米/秒左右,以确保管壁载体不脱落,待溶剂完全吹干(呈现载体原来的白色)以后,即可按照上述方法重涂同样的固定液。

二、柱性能的测定

对所制得的 SCOT 柱的主要性能(包括柱效、柱的样品负荷量、柱稳定性)进行了初步测定。

1. 柱效 表 1 列出了五种固定液 SCOT 柱的特性值。角鲨烷柱的数据是在 SP-1 色谱仪(天津北海仪器厂)上测定的,SE-30 和 Carbowax 20M 柱是在 103 型色谱仪(上海分析仪器厂)上测定的,QF-1 和 Dexsil 300 柱是在 900 型色谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)上测定的。用氮气为载气,检测器为氢火焰离子化检测器。表 1 中所列数据是操作条件都相同(柱长及内径除外)的几根柱的最低和最高值。角鲨烷是 8 根柱的结果,SE-30 是 4 根柱的结果,QF-1 和 Dexsil 300 是 6 根柱的结果,Carbowax 20M 是 3 根柱的结果。

角鲨烷的 β 值是借助文献[13]的分配系数(K 值),用方程式 $K = \beta k$ 计算得到的(式

表 1 SCOT 柱的特性数值

参 数	1	2	3	4	5
固定液	角鲨烷	SE-30	Dexsil 300	QF-1	Carbowax 20M
柱长(米)	40—110	25—52	21—87	23—50	14—24
柱内径(毫米)	0.21—0.28	0.27—0.31	0.25—0.30	0.25—0.30	0.25—0.27
载体及涂层次数 ¹⁾	101-2	硅烷化 405-3	405-3	表面活性剂处理 405-3	405-3
涂渍方法	动态	静态	静态	动态	静态
固定液浓度%(W/V)	40	1.0	0.8	70	1.5
柱的老化温度(°C)	80	270	270	150	200
柱温(°C)	50	220	200	80	140
平均线速($\bar{u}$, 厘米/秒)	16	15.3	15.3	15.5	16.6
试验样品	正庚烷	正十九碳烷	正十九碳烷	乙酸戊酯	正壬醇
理论塔片/米(n/m)	1700—2600	2800—3200	1000—1400	1100—1700	1200—1600
有效塔片/米(n'/m)	1100—1800	1700—2200	700—1200	900—1300	1000—1200
比液相量(毫克/米)		0.6—0.8	0.4—0.6		0.7—0.9
涂敷效率 ²⁾ (UTE%)	32—54	64—87		30—38	31—39
相比(β)	70—140				
容量比(k)	3.0—6.3	3.6—4.7	7.1—10.3	5.3—8.4	12—13.2

1) 101-2 即上海试剂厂生产的 101 白色载体涂层 2 次。

405-3 即大连红光化工厂生产的 405 白色载体涂层 3 次。

2) $UTE\% = h_{\min}(\text{理论值})/h_{\min}(\text{实测值}) \times 100$

$$h_{\min}(\text{理论值}) = \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2} + \frac{8a}{3} + \frac{16ka}{3(1+k)^2} \right]^{1/2} L$$

式中: $h_{\min}$ ——最低理论塔片高度 k ——容量比 a ——载体层厚与柱半径之比 r ——柱内半径。

中 k 为容量比)。

900 型色谱仪的汽化室及柱与检测器联接的死体积较大, 所以对同一根柱测得的柱效比 SP-1 和 103 型上测得的低 20—30%, 故 Dexsil 300 和 QF-1 二柱的实际柱效应比表中所列值高 20—30%。

2. 柱的样品负荷量 影响样品负荷量的因素较多, 如柱尺寸、柱温、试验样品等。我们在试验中, 固定分流比, 不断增加进样量, 以进样量与峰高开始不呈直线关系的这一点的进样量作为柱的负荷量极限。图 1 是在 QF-1 柱(柱尺寸: 27 米×0.27 毫米, 柱温: 80°C)和 OV-1 柱(柱尺寸: 19 米×0.31 毫米, 柱温: 170°C)上分别以丙酸乙酯和正十二碳烷为试样, 测得的进样量与峰高的关系图。由图 1 清楚地看出, QF-1 和 OV-1 二柱的负荷量(对单一组分)都是在 $2-3 \times 10^{-2}$ 微升范围内。

3. 柱的稳定性 我们对低温固定液角鲨烷柱和高温固定液 SE-30 柱的稳定性进行了初步考查。

用一根 1976 年 5 月制备的角鲨烷柱(柱温 53°C), 在 SP-1 色谱仪上, 以正庚烷为试

验样品,测得的柱效每米理论塔片为 2100, 每米有效塔片为 1100. 该柱经湖南长岭炼油厂一年多使用,于 1977 年 6 月在改装的 100 型色谱仪上(柱温 50℃)用正庚烷测得每米理论塔片为 2800, 每米有效塔片为 1800, 由此证明柱效没有下降^[15].

我们用 1977 年 7 月制作的一根 SE-30 柱,在 900 型色谱仪上(柱温 200℃),以正十九碳烷为试验样品,测得每米理论塔片为 1800, k 为 8.8. 该柱在 200—220℃ 温度下,经三个多月间断使用后,在完全相同的条件下测得每米理论塔片为 2000, k 为 8.3.

从以上试验结果可以看出,角鲨烷柱经一年多的使用,其柱效和 k 值都有明显的增高. 我们认为这种现象可能是由于操作条件及仪器之间的差异造成的. 对 SE-30 柱来说,经三个月的间断使用后,柱效略有增高, k 值略有减少,说明柱效没有变坏. 柱效略有增高和 k 值略有下降可能是柱老化得还不够充分的原故.

三、SCOT 柱与 WCOT 柱的比较

评价和比较柱效率好坏的方法有多种,如塔片数(n)、理论塔片高度($HETP$)、涂敷效率($UTE\%$)、分离数(TZ)等. 我们认为最好是用 Ettre 和 March^[16] 提出的比较柱效的方法,即作分离度与滞留时间的关系曲线. 我们用自制的角鲨烷 SCOT 柱和 QF-1 SCOT 柱分别与日本的角鲨烷 WCOT 柱(不锈钢)和美国的 QF-1 WCOT 柱(不锈钢)进行了对比试验. 表 2 列出的是对比柱的特性值(在 900 型仪器上测得). 图 2 是用环戊烷和 2-甲基戊烷以及丙酸乙酯和丁酸甲酯这两对试样,分别在上述角鲨烷和 QF-1 柱上

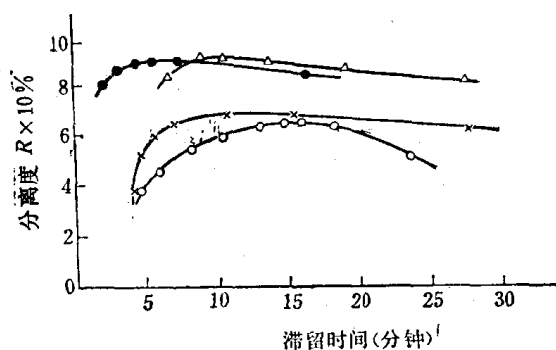


图2 分离度与滞留时间曲线

●: QF-1 SCOT 柱; ×: 角鲨烷 SCOT 柱;
△: QF-1 WCOT 柱; ○: 角鲨烷 WCOT 柱

作的分离度与滞留时间(指后-峰的滞留时间)曲线. 从图 2 可以清楚地看出,环戊烷和 2-甲基戊烷这对组分,在 30 米角鲨烷 SCOT 柱上的分离度比在 45 米角鲨烷 WCOT 柱上明显地好,30 米 SCOT 柱达到最佳分离度所需的时间只有 45 米 WCOT 柱的一半. 丙酸乙酯和丁酸甲酯这对组分在 27 米的 QF-1 SCOT 柱上的分离结果虽略差于 91 米的 QF-1 WCOT 柱. 但从得到类似分离度所需的分析时间来看,SCOT 柱只需 WCOT 柱的三分之二左右

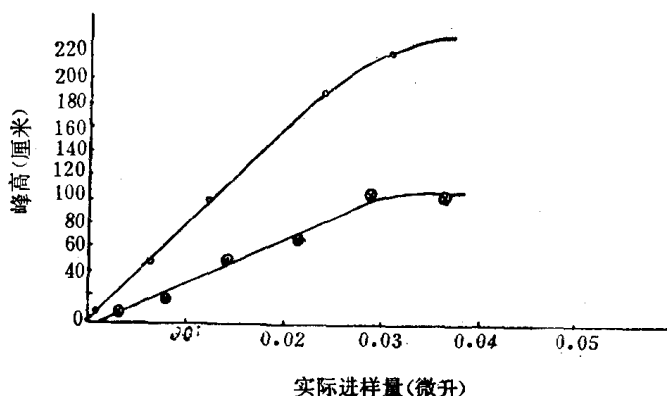


图1 进样量与峰高关系图

○: QF-1 柱; ⊗: OV-1 柱

表 2 对比柱的特性值

参 数	角鲨烷柱		QF-1 柱	
	SCOT	(日本)WCOT	SCOT	(美国)WCOT
柱长(米)×柱内径(毫米)	30×0.29	45×0.25	27×0.27	91×0.25
柱温(°C)	50	50	85	85
试验样品	正庚烷	正庚烷	乙酸戊酯	乙酸戊酯
n/m	1600	1000	1300	1500 ¹⁾
n'/m	1200	600	1000	340
总有效塔片数, n'	36000	27000	2700	31000
k	7	4	7	1

1) 初次评价 n/m 为1600; n'/m 为600, 经1个多月的间断使用后, 柱效即为表中所列值。

四、分离图谱举例

图 3 是四(氰乙氧基甲基)甲烷柱上分析正十一碳烷与芳烃混合物的色谱图。该柱仅能将苯在正十一碳烷烃之后馏出, 而使对、间二甲苯具有一定的分离度。

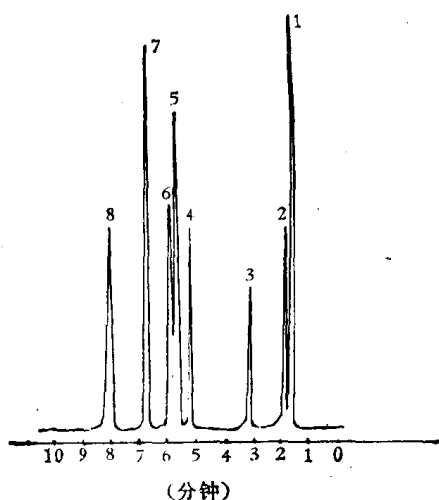


图 3 正十一烷及芳烃分离色谱图
固定液: 四(氰乙氧基甲基)甲烷; 柱尺寸:
40 米×0.29 毫米; 柱温: 80°C; 线速度:
15 厘米/秒。

1. 正十一烷 2. 苯 3. 甲苯 4. 乙苯 5. 对二甲苯
6. 间二甲苯 7. 邻二甲苯 8. 异丙苯

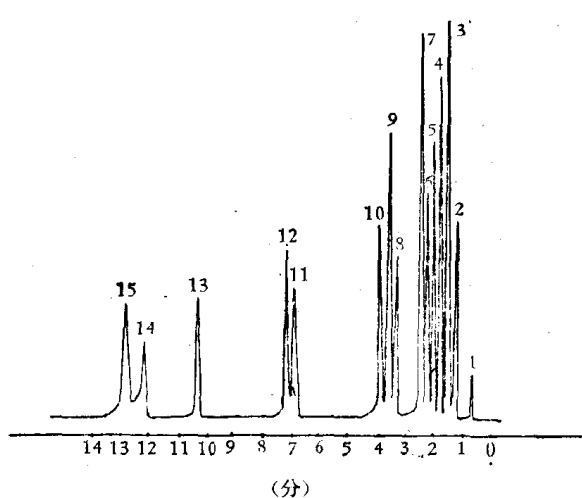


图 4 酯类混合物色谱分析图
固定液: QF-1; 柱尺寸: 48 米×0.25 毫米;
柱温: 100°C; 线速度: 15 厘米/秒。

1. 甲酸甲酯 2. 甲酸异丙酯 3. 丙酸甲酯+乙酸乙酯
4. 乙酸异丙酯 5. 丙酸乙酯 6. 丁酸甲酯 7. 甲酸丁酯
8. 丁酸乙酯 9. 丙酸丙酯 10. 戊酸甲酯 11. 己酸甲酯
12. 乙酸戊酯 13. 丁酸丁酯 14. 庚酸甲酯
15. 乙酸己酯

图 4 是 16 个酯的混合物在 QF-1 柱上分离谱图。图 5 是 14 个醇的混合物在 Carbowax 20M 柱上分离谱图。从这两个图可以看出, 虽然样品沸程较宽, 在恒温操作下, 仍能在较短的时间内得到较好的分离度。

五、讨论

(1) 有机胶能作为制柱过程中的中间粘合剂。是由于它的静电作用使载体粉末(二

氧化硅)能均匀地附在玻璃表面,当有机胶受热分解成二氧化碳、氨和水等离开柱子后,柱内壁只留下了载体层。分子间的相互作用力及拉伸毛细管或加热分解有机胶时载体之间及载体与管壁之间可能会发生键合反应,即表面的硅羟基脱水而形成硅—氧—硅键。所以虽然作为粘合剂的有机胶已被分解,载体仍能较牢固地附在管壁上。

在玻璃原料管拉伸成毛细管的过程中,加热炉的温度影响是很重要的。我们对同一根涂有载体层的玻璃原料管,在不同温度下拉成毛细管。用肉眼即可明显地看出,不同温度下载体层的情况不同。随着拉伸时炉温降低,毛细管内载体层颜色变白而均匀。当炉温高至不能正常拉伸(即拉出来的毛细管已成弯曲形状)时,很难用肉眼观察到毛细管内的载体层。用扫描电镜可清楚地看出此时管壁上的载体已烧结,形成一堆堆的聚集状态。因此,最好用软质或较软的玻璃作为原料管。以避免拉伸时炉温过高使柱效变坏。

(2) 我们采用的先涂层后拉伸的制柱方法,必然会使拉伸前涂的层受到破坏。因此我们曾将原来 1:60 的拉伸比降为 1:40 和改变载体涂层次数,以期能进一步提高柱效。试验结果说明,在上述制柱条件下对柱效并没有明显地影响。在原料管内壁上涂的载体层数增多并不能改善载体在柱内壁分布的均匀性,反而有使颗粒“堆积”的趋势。平均载体层厚度,随涂层次数的增加而增厚。涂层 3 次,厚约 3—5 微米;涂层 4 次厚约 6—8 微米。

为了进一步试验载体层对柱性能的影响,我们还试验了“先拉后涂”的方法,即在拉伸好的毛细管内壁上,用同样的步骤涂一层载体。这种方法,可以避免由于拉伸而破坏涂层。比较图 6 中 A, B, C, D 可以看出,用这种先拉后涂的方法得到的载体层厚(约 10 微米)并分布较均匀。初步的试验表明柱效与上述扫描电镜的结果是相符的。估计这种“先拉后涂”的 SCOT 柱无论在柱效或柱负荷量方面都会有较大的潜力。此外“先拉后涂”法也能适用于金属材料的毛细管上的涂层。

我们用“先涂后拉”的方法,初步制成了天津化学试剂二厂生产的 TDX 的多孔层毛细管柱(PLOT)^[18]。同样也可制成分子筛、三氧化二铝等吸附型的 PLOT 柱。

(3) 我们粗略地考察了载体的吸附性。即用不同极性的化合物注入只涂有载体的柱观察峰的拖尾情况。从图 7-上可以清楚地看出,白色 405 载体仍表现出较强的吸附性,

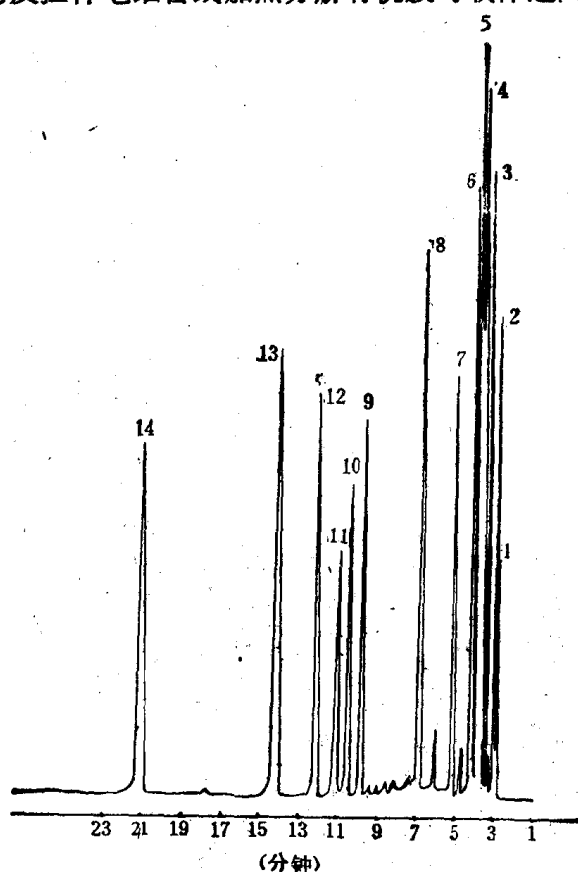


图 5 混合醇在 Carbowax 20M 柱上的分离

柱尺寸: 44 米×0.31 毫米;

柱温: 140°C; 线速度: 26 厘米/秒。

1. 甲醇 2. 乙醇 3. 正丙醇 4. 正丁醇 5. 戊醇-2
6. 戊醇-3 7. 正戊醇 8. 正己醇 9. 正庚醇 10. 壬醇-4
11. 壬醇-3 12. 壬醇-2 13. 正辛醇 14. 正壬醇

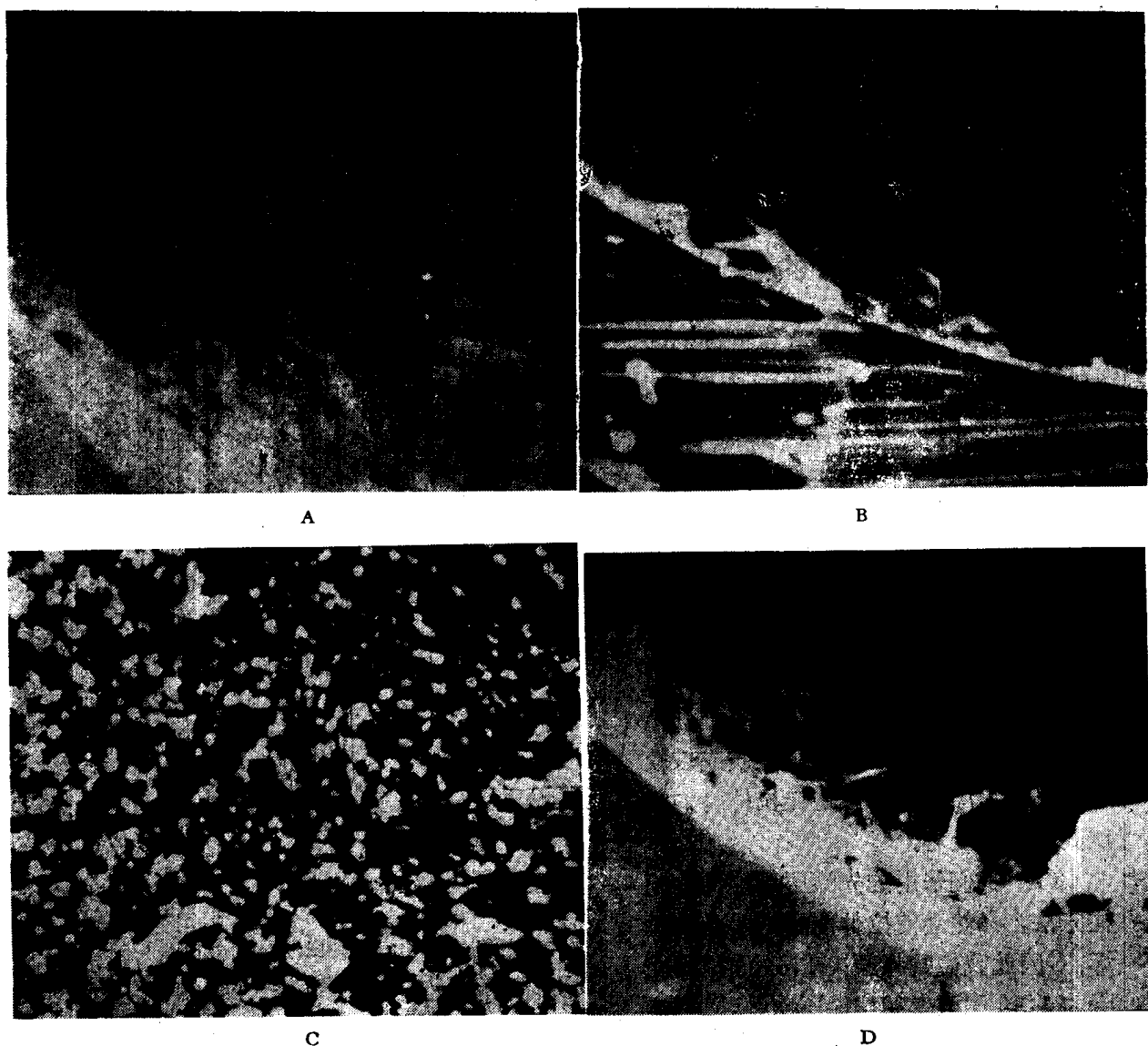


图6 不同涂层方法制作 SCOT 柱的扫描电镜图

A和B为“先涂后拉”法,涂三次的剖面 and 横截面图 C和D为“先拉后涂”法,涂一次的剖面 and 横截面图

对极性化合物有严重的拖尾。所以欲减小拖尾和提高柱效,就必须预先处理载体,以钝化其表面活性。钝化方法有多种,我们只对载体进行了用硅烷化试剂——二甲基二氯硅烷和表面活性剂——聚乙二醇壬基苯基醚处理。证明这两种钝化方法都对减少峰的拖尾有明显效果(见图7-中、下及表3)。合适的处理不仅可以减少拖尾,而且有助于固定液的均匀分布。经硅烷化处理的 SE-30 柱的塔片数一般比未经处理的约高 30%。

(4) 对毛细管柱来说, k 值是影响柱性能的重要参数。它与分离度、柱的样品负荷量、分析时间等都有直接关系。所以在制柱时要很好地掌握 k 值,使之有助于所需解决的主要组分的分离

物质对的分离度,除与柱的总塔片数有关外,还与该对物质的 k 值有关,这可从方程(1)中看出:

表3 载体处理前后的拖尾因子, $TF^{(1)}$ (%)

化合物	未处理	二甲基二氯硅烷处理	表面活性剂处理
正己烷	>95	>95	>95
丙酮	70	90	95
正丁醛	50	85	90
甲醇	<5	80	90

1) TF (%)的计算见参考文献[17].

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{k}{k + 1} \quad (1)$$

式中: R ——分离度 α ——两个组分的分配系数之比. k ——物质对中后一物质的容量比. 式中 $\frac{\sqrt{n}}{4}$ 称为效率项, $\frac{\alpha - 1}{\alpha}$ 称为选择项, $\frac{k}{k + 1}$ 称为容量因子项. 由表 2

给出的数据可知, 对于效率项来说, 91 米的 QF-1 WCOT 柱要比 27 米的 SCOT 柱大得多, 91 米柱的效率项等于 92, 27 米柱的效率项几乎只是它的二分之一 (等于 47). 而容量因子项则 27 米柱比 91 米柱大得多 (91 米柱的容量因子项也几乎只是 27 米柱的二分之一). 恰好以容量因子项弥补了效率项的不足.

对于较高沸点的物质, 一般说, 它们的 k 值较高, 增加 k 值并无益处. Ettre^[16] 根据方程式(2)

$$t_R = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \times \frac{(k + 1)^3}{k^2} \times \frac{h}{u} \quad (2)$$

研究了 k 与 $\frac{(k + 1)^3}{k^2}$ 的关系. 式中 t_R ——滞留时间 h ——理论塔片高度 u ——平均线速度

当 $k = 2$ 时, $\frac{(k + 1)^3}{k^2}$ 具有最小值, 即分析速度最快. 所以, 对于高沸点物质不需增加载体涂层次数来提高柱的容量因子项. 应根据不同的分析对象来选用或制备不同 k 值的柱子是很重要的. 我们根据需要, 涂层最少是两次, 最多是五次.

(4) SCOT 柱是一种较为理想的高效柱型. 关于这一点在参考文献[11]里已作了详

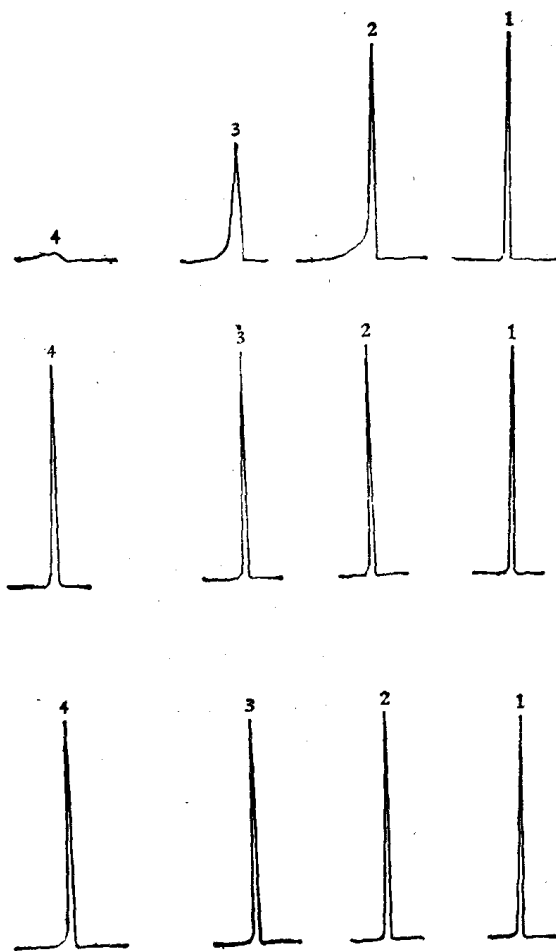


图7 载体经处理前后对不同极性化合物的吸附情况
柱温: 80°C; 线速度: 15.3 厘米/秒

上图为未经处理的 405 载体

中图为硅烷化处理的 405 载体

下图为表面活性剂处理的 405 载体

1. 正己烷 2. 丙酮 3. 正丁醛 4. 甲醇

细介绍。这种柱型兼有 WCOT 柱与填充柱的优点,可涂渍各类固定液。SCOT 柱的样品负荷量和柱效都比较高,所以日趋广泛的用于化工、环保、生化等领域中的复杂样品的分析。从我们的试验也说明了 SCOT 柱的适应性较强,并且较耐用,在载气线速变化较宽的情况下,它都保持有较高的柱效(见图 2)有利于快速高效分析。

SCOT 柱的固定液主要地被吸附在载体表面,因而它的液膜不易受气流和柱温的突变而破坏,其使用寿命较一般 WCOT 柱好。

目前我们用“先涂后拉”法制备的 SCOT 柱的样品负荷量还不够大。但一般地能用于痕量分析。

SCOT 柱在分析宽沸程混合物时,其不足之处是滞留值较大组分的峰比 WCOT 柱的宽。

六、结论

用有机胶作制柱过程中涂敷载体薄层的粘合剂,能够比较容易地制备涂渍各类固定液的 SCOT 柱以及吸附型的多孔层毛细管柱。

我们用这种方法制得的非极性柱的最高柱效为每米 3200 理论塔片,极性柱的理论塔片数比非极性柱约低 30%。柱的负荷量是 10^{-2} 微升数量级。柱经 3 个月至一年使用后未发现柱效有明显变化。

文中所列的扫描电镜试验是兰州化学物理研究所第二研究室齐尚奎和赵家政二位同志,用中国科学院科学仪器厂产的 DX-3 型扫描电镜所取得的数据。特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] I. Halász, et al., *Anal. Chem.*, **35**, 499—505 (1963).
- [2] C. Horvath, et al., *Amer. Lab.*, **6** (8), 75—86 (1974).
- [3] D. A. Cronin, *J. Chromatogr.*, **101**, 271—279 (1974).
- [4] D. W. Grant, *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 18—23 (1968).
- [5] J. G. Nikelly, *Anal. Chem.*, **45**, 2280—2282 (1973).
- [6] M. Blumer, *Anal. Chem.*, **45**, 980—982 (1973).
- [7] P. Vanhout, et al., *J. Chromatogr.*, **99**, 103 (1974).
- [8] 中国科学院兰州化学物理研究所色谱组, *石油化工技术*, **4**, 42 (1974).
- [9] A. L. Gordon, et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 428 (1976).
- [10] C. Watanabe, et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 123 (1975).
- [11] 中国科学院兰州化学物理研究所, 本文集第 46 页。
- [12] 上海试剂一厂、中国科学院兰州化学物理研究所, *分析仪器*, **4**, 95 (1976).
- [13] J. E. Purecell, et al., *J. Gas Chromatogr.*, **4** (1), 23—27 (1966).
- [14] L. S. Ettre, et al., *Advan. Chromatogr.*, **10** 1—97 (1974).
- [15] 湖南长岭炼油厂, 本文集第 79 页。
- [16] L. S. Ettre, et al., *J. Chromatogr.*, **91**, 5—24 (1974).
- [17] J. D. Schieke, et al., *J. Chromatogr.*, **132**, 217—222 (1977).
- [18] 天津化学试剂二厂色谱组, 本文集第 124 页。

1977 年 10 月

硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱试生产报告

天津化学试剂二厂色谱组

前 言

在气相色谱分析中,开管柱(一般习惯叫毛细管柱,故以下称毛细管色谱柱)的渗透性大、传质阻力小,可以使用较长的柱子,能得到填充柱通常难以得到的高理论塔板数。因而与填充柱相比,它就具有分离效率高、分析速度快的优点,特别是对于高沸点的物质,也能在比较低的温度下进行分析^[1]。所以毛细管柱有利于石油化工、环境保护、医药卫生、生物化学等领域中复杂混合物的分析。

毛细管柱的材料,可以使用不锈钢、铜、铝、玻璃和塑料等^[2,3]。国外早已有不同材料的商品毛细管柱^[4]。使用金属制的毛细管柱时,对一些化学性质不稳定物质,容易在金属表面吸附或催化分解,造成样品失真^[5,6],而玻璃本身是非活性物质,就可以较好地克服上述缺陷,而且价格低廉,容易制作,使用较普遍。但是玻璃亦有其缺点,主要是它的表面非常光滑,涂渍固定液很困难,尤其是极性固定液更难涂渍。因此需要对玻璃表面进行各种处理,其中有腐蚀^[7]、镀银^[8]及载体涂层^[9]等表面处理方法,以克服经典玻璃毛细管柱的制作困难。然而,多年来总是因为毛细管制柱困难,重复性差,柱寿命短等原因,一直影响它的广泛使用,目前国内尚无商品毛细管色谱柱。

为了响应华主席“抓纲治国”,“科学要兴旺发达,要捷报频传”的伟大号召,更好地配合各单位开展毛细管色谱技术,适应祖国四个现代化的需要,我厂与中国科学院兰州化学物理研究所共同协作,于1976年研制成功了具有我国特色的硅藻土薄层玻璃毛细管色谱柱。在此基础上,由我厂进行了小批量的试生产,现将生产情况报告如下。

制 柱 方 法

一、载体的研磨及悬浮液的制备

将120目以下国产101或405白色硅藻土载体,放入球磨机研磨十几小时,取出研磨好的载体,放入清洁的烧杯或广口瓶中,静置4小时,然后倾出上层未沉淀的混浊液于另一干净的烧杯中(下面的沉淀晾干后再研磨,下次使用)。用盐酸调节混浊液pH为3—4,待载体颗粒降于容器底部后,吸出一部分上层清液,留下的清液约为沉降之载体体积的两倍,再充分搅匀,即得所需的悬浮液,分装于小瓶中备用。

二、玻璃管内壁载体层的涂敷与毛细管的拉制

取预先洗净的长2米;外径7—8毫米;内径2—3毫米软质玻璃管,垂直固定在支架上,其下端插入0.5%有机胶^[10]水溶液中,将有机胶吸入玻璃管内,并让胶在玻璃管中停

留5分钟,放出有机胶,移开盛胶的容器,用20—30毫升蒸馏水由管的上端向下冲洗玻璃管内壁,以去掉未被吸着的有机胶,吹干(或抽干)管壁的水分。依上述方法,再把上述备用的悬浮液吸入管中,让其在管中停留15分钟,放出悬浮液,移开盛悬浮液的容器,仍用20—30毫升蒸馏水冲洗之,以除去未粘附的载体,再吹干(或抽干)管壁,就可看到玻璃管内壁已涂上一层均匀的白色载体层。根据需要,依上述步骤反复重涂几次,以增加载体层的厚度。为使载体层涂敷均匀,每涂一次后可将玻璃管上下端的位置调换一次。

将涂敷好载体的玻璃管平放在自制的毛细管拉制机上,以合适的拉制速度拉成所需规格的毛细管柱。一般拉成的柱其规格为:长20—100米;内径0.2—0.5毫米;圈直径11—12厘米;外径1毫米。拉制好的毛细管柱用酒精灯将两端封死备用。

三、固定液的涂渍

我们采用常用的动态法和静态法进行涂渍,对粘度大的固定液,如SE-30、OV-17、PEG-20M等,采用静态法。对粘度小而比较好涂的固定液,如角鲨烷、新戊四腈等,则采用动态法。现分别简述如下:

1. 动态法 将一定浓度(W/V)的固定液,用经过净化的氮气,以合适的压力使之压入待涂的毛细管柱内,压入的涂渍“液塞”长约为柱长的5%左右,然后在柱子的另一端接一根内径与它相近,长约10—20米的毛细管作为缓冲柱,以防“液塞”在将要离开柱子时冲出柱外,造成涂渍速度的突变,而破坏柱内液膜。缓冲柱接好后,用严格控制的一定线速度氮气流推动涂渍液塞子前进,待“液塞”全部通过柱子后,保持同样线速度继续通氮气24小时,以完全吹干毛细管内的溶剂。整个涂渍操作在一定的温度下进行,简单示意流程如图1。

2. 静态法 将配制好的固定液,压入待涂的毛细管柱内,使全柱充满固定液,然后用封胶(一般试剂瓶上用的胶帽,溶于醋酸乙酯,调成粘稠状)封死一端,待封口胶干固后,将另一端接在真空系统上,使溶剂缓慢挥发。此时,注意控制合适的真空度,溶剂挥发速度以每圈10—20分钟为宜,待全柱的溶剂挥发完毕,将封口端折断,再继续抽干2小时以除尽溶剂。整个操作在30℃恒温下进行。静态法涂渍示意流程如图2。

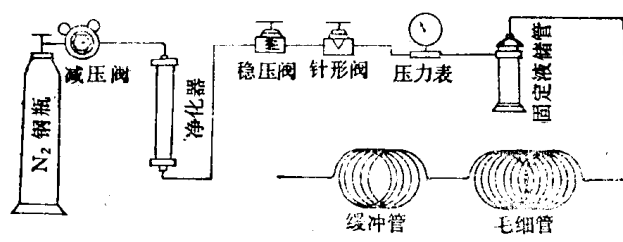


图1 动态法涂渍流程示意图

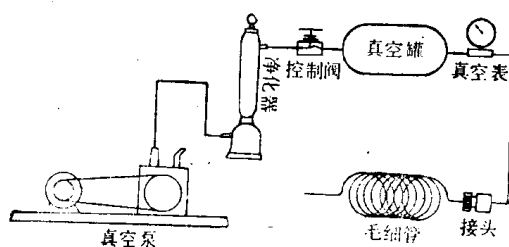


图2 静态法涂渍流程示意图

四、柱子的老化

上述涂渍好的毛细管柱,在评价使用之前,要经过充分老化,即在通载气的情况下慢慢升温至该固定液的最高允许温度以下,高于柱温20—50℃,老化4—6个小时。从批量生产柱子的角度考虑,因柱子多,可以在自制的电热炉内通氮气老化,对少量柱子可以装在仪器上老化至基线稳定。我们认为毛细管柱制成后,必需经过充分老化这一点很重