

# 甲基苯基硅酮固定相交联玻璃毛细管柱

## 制备重复性及其性能考察

修正佳 李浩春 于伟\* 卢佩章

(中国科学院大连化学物理研究所)

(中国大连色谱技术研究开发中心)

随着毛细管色谱越来越广泛地应用于各种分析工作中,毛细管色谱柱的制备技术,成为一个值得重视和研究的问题。而制备毛细管柱是一个复杂且不易掌握的技术。近年来,我们研究了非极性交联毛细管色谱柱,已经取得了一些进展。比如容易制做,容易掌握,成活率比较高。在此基础上,我们又对甲基硅橡胶系列固定液中带有苯基的硅橡胶交联柱进行了研制,也获得了良好的效果。新选的固定液因含有苯基对引发剂形成的初级游离基有消耗作用,给交联制备带来很大的难度。但是苯基取代的硅氧烷在高温空气中的安定性比甲基硅氧烷好,这是由于苯核的共振稳定化,苯基不象脂肪族基团那样容易受到氧化。事实证明苯基交联柱的柱温可达360—370℃。

本工作的主要目的是对苯基交联柱的制备重复性及性能做进一步考察,以便确定其生产应用的可行性。

### 实验结果

使用硬质玻璃毛细管柱,0.25mm左右内径,长度在20m以上。玻璃毛细管柱经盐酸预处理后,一步交联法制备。

(一)柱制备的重复性见表1 从表1看出辛醇的 $k'$ 值都在1以上,每米塔片在2000以上,这不

表1 苯基交联柱制备重复性考察

编号	柱长(m)	辛 醇	
		$k'$	n/L
1	20	2.0	4300
2	35	2.5	2000
3	30	2.0	3700
4	20	2.2	2500
5	21	2.2	2500
6	20	1.7	2600
7	30	4.4	3300
8	24	1.3	2600
9	23	1.5	3400
10	36	1.3	3400
11	24	1.2	3300
12	30	1.3	3300
13	33	1.2	4600

但说明毛细管柱对醇有保留及分离能力,而且也说明含苯基固定液在柱内进行了交联,柱子的制备重复性良好。

(二)柱性能 1.柱的酸碱性:在SP-501型色谱仪上,进2,6-二甲基苯酚及2,6-二甲基苯胺的等量混合样,其峰面积之比为 $S_{酚}/S_{胺}=0.89$ ,表明此柱为偏碱性。2.甲基苯基交联柱对正十烷的拖尾因子为1.0,对正辛醇的拖尾因子为1.2,可见对烷烃基本不拖尾,对醇稍有拖尾,表明柱子仍具有

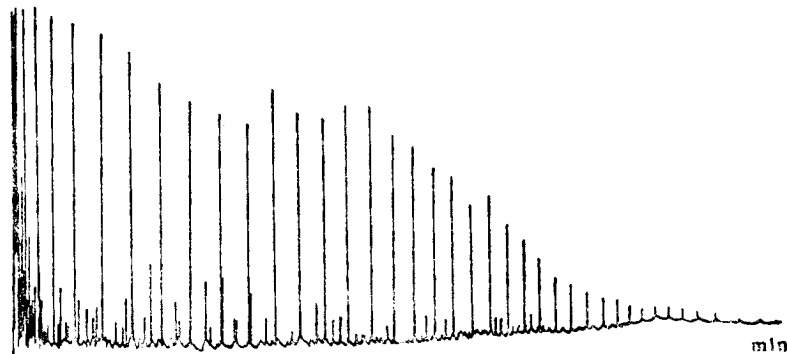


图1 原油分析色谱图

\* 黑龙江省黑河环境保护研究所

表 2 交联苯基柱麦氏常数

麦氏常数	柱型	交联苯基柱	Versilube F50
X'		13	19
Y'		57	57
Z'		40	48
u'		103	69
s'		32	47
和		245	240

活性。其极性和聚氯苯基硅氧烷相似。3. 热稳定性考察见图 1

图 1 为原油分析色谱图，柱箱温度 120°—360°C，程升速率 5°C/min，基线无漂移，可分析到 C<sub>26</sub>。

4. 交联甲基硅酮与交联苯基硅酮柱的  $\gamma_{3.5}$

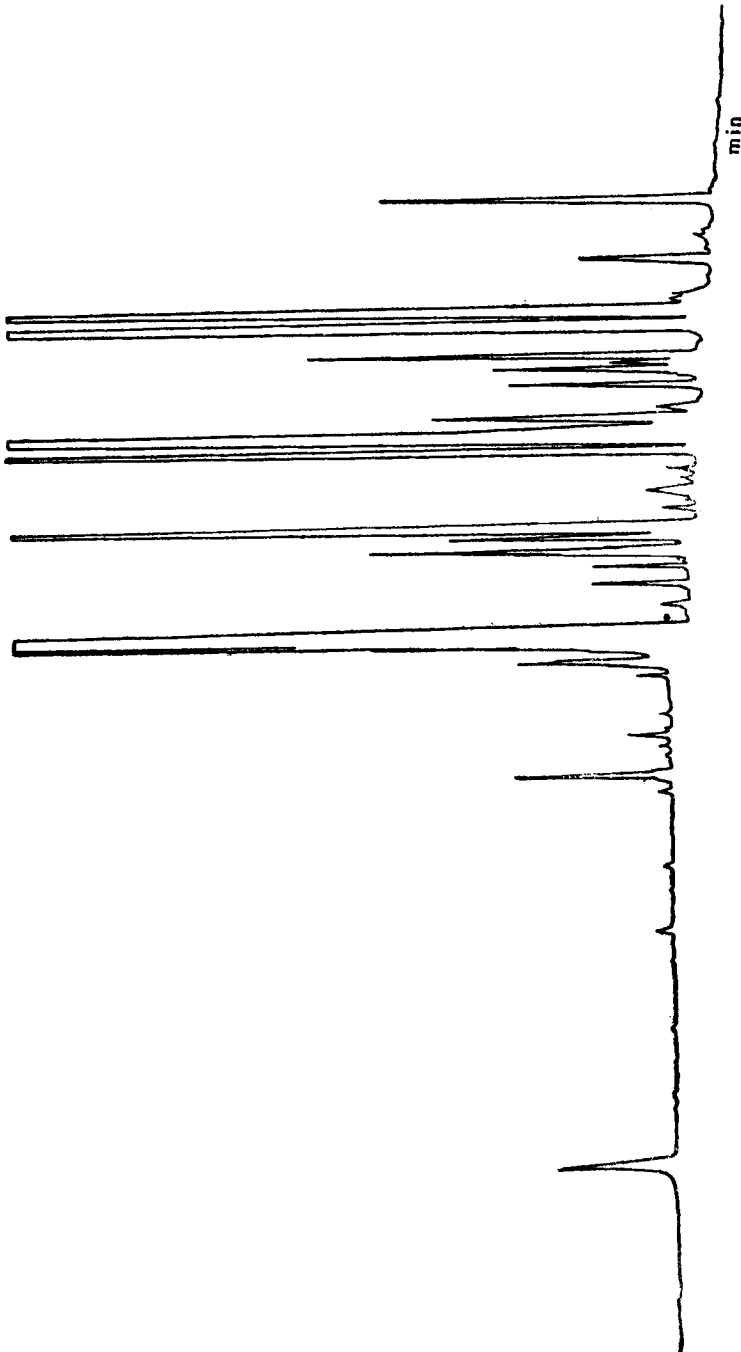


图 2 皮匠鱼中脂肪酸甲酯的分离

表 3

R/L 与  $\gamma_{i.s}/L$  的比较

交 联 固 定 相	2,6-二甲基苯酚			2,6-二甲基苯胺			R/L	$\gamma_{i.s}$
	n/L	k'	总柱效	n/L	k'	总柱效		
甲基交联柱	1980	2.02	86940	1350	2.89	59220	0.57	0.03
苯基交联柱	3300	1.83	85670	4000	2.59	104000	1.07	0.05

R值对比。

从表 3 数据可以看出, 在 2,6-二甲基苯酚和 2,6-二甲基苯胺样品中, 苯基柱的 R/L 和  $\gamma_{i.s}$  值都高于甲基柱, 这说明苯基交联柱对这两种化合物的选择性分离比甲基交联柱更好些。

(三) 应用 图 2 是使用 26m 甲基苯基交联柱分析皮匠鱼中脂肪酸甲脂的色谱图, 柱温从 180℃ 开始至 280℃, 基线平稳, 无漂移, 谱图分离清晰。

(五) 结论 甲基苯基交联柱属弱碱性、弱极性柱, 可以重复制备, 可用于醇、脂、酚、胺等样品的分离。

参 考 文 献

(1) B. E. Richter, J. Chromatogr., 279, 21(1983).  
 (2) 修正佳, 色谱, 2(3), 141(1985).

(收稿日期: 1988年4月7日)

The Preparation Reproducibility and Application of the Methylphenylsilicone Crosslinked Glass Capillary Column *Niu Zhengjia, Li Haochun, Yu Wei and Lu Peichang Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian Chromatographic R. & D. Centre of China*

The preparation reproducibility and the application of the cross-linked capillary column with silicone rubber containing phenyl group are described.

## 用离子交换法预处理的高效液相色谱—电化学检测法

### 测定尿中儿茶酚胺

蔡金莲 章 连 赵伟康 庄国新

(上海中医学院生化教研室)

用高效液相色谱—电化学检测法测定尿中儿茶酚胺 (CAs) 需对尿样进行预处理。预处理方法很多, 其中有氧化铝吸附法, 各种有机溶剂提取法、双柱双泵直接进样法和离子交换法等(1-3)。我们采用一种弱阳离子交换树脂对尿样进行预处理。实验证明, 与其它预处理法比较本法操作简便快速, 回收率高, 对 CAs 提取的专一性强, 适用于临床和实验室的分析和研究。

#### 实 验 部 分

(一) 试剂 标准品: NE(SERVA), E和 DA(Fluka); 内标: 3,4-二羟基苯胺 (DHBA, Sigma); Bio-Rex 70 阳离子交换树脂 (Bioered); 离子对色谱试剂 (IPR-B<sub>7</sub>, 天津试剂二厂); 五硼酸铵 (北京化工厂), 乙腈 (中国科学院上海脑研

究所) 等; 实验用水为超纯水。

(二) 操作条件 贝克曼 110B 型高效液相色谱仪, BAS 公司 LC-4B/17 型电化学检测器。φ4.6 × 250mm 不锈钢柱, 内填 Ultrasphere ODS(5μ); 流动相为乙酸-乙酸钠缓冲液 (含有 0.68% NaAc, 0.01% EDTA, 1% IPR-B<sub>7</sub>, 7% 乙腈, 用乙酸调 pH 至 4.0)。流量为 1.0ml/min, 电化学检测工作电压 650mV, 检测灵敏度 10nA。

(三) 操作步骤 取尿样 5ml (pH 2—3) 于具塞试管内, 加 200ng DHBA, 5ml 0.03mol/L 醋酸铵, 0.3ml 0.5mol/L NaOH, 旋涡振荡 30s, 用 0.5mol/L NaOH 和 1mol/L HAc 调 pH 6—7, 摇匀, 注入阳离子交换柱内, 流出液弃去, 加 5ml 0.03mol/L 醋酸铵洗去杂质, 再加 5ml 0.4mol/L 五硼酸铵, 收集洗脱液, 取 20μl 进样。每个试样预处理过程为 10min