

(3) R. S. Fischer, University of Rhodeisland, 1965.
 (4) E. F. Barry, University of Rhodeisland, 1970.
 (5) E. F. Barry, D. M. Rosie, J. Chromatogr., 63(2), 203(1971).
 (6) L. Onkinhong, "Thesis University of Einclhoven", 1960.
 (7) S. Clementic, Chromatographia, 5(7), 413 (1972).
 (8) 蒋明谦, 《有机化合物的同系线性规律》, 科学出版社, 北京, 1980.
 (9) D. M. Rosie, E. F. Barry, J.Chromatogr. Sci., 5, 237(1973).
 (10) 孙传经, 《气相色谱分析原理与技术》, 化学工业出版社, 北京, 1981.
 (11) 吉林化学工业公司研究院, 《气相色谱实用手

册》, 化学工业出版社, P.414—429, 1980.

(收稿日期: 1988年11月2日)

The Calculation of the Correction Factor of Quantification in Gas Chromatography Wang Fuan and Wang Wenchang, Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Technology, 450002

According to the rule of homologous linearity proposed by Jiang Mingqian we present in this article a general equation to correlate the correction factor of quantification and the homologous factor in the gas chromatography. With this equation the correction factors of quantification for a number of compounds were calculated. A comparison was made between the calculated and experimental values for homologues of the H-Au-Y and showed good agreement.

涂石英玻璃交联毛细管柱的研制

孙增燕 孙明华 孙云鹏

(济南科技开发交流中心色谱部, 250014)

交联毛细管柱是在引发剂的作用下, 毛细管内表面与固定液发生化学交联, 生成一均匀的液膜, 因而能抗溶剂冲洗, 提高热稳定性, 是一种新柱型。通常都是用静态法进行交联, 构成所谓涂壁开管柱^[1, 2]。此法制得的柱子较短, 费时多, 且液膜(d_f)较薄, 柱容量低^[1]。如果用厚 d_f 则液相传质阻力大, 柱效不高^[3]。本文采用内涂高纯石英粉, 以增大惰性表面, 以DCUP为引发剂, 两步动态法进行交联, 制成了特长的高容量的玻璃毛细管交联柱。此柱型尚未见报道。配以石英弹性柱接头 使玻璃毛细管柱的连接操作, 极其方便, 在许多单位获得了良好的应用效果。

实验部分

(一) 仪器及设备 SP-501N型气相色谱仪, 检测器FID, 双笔记录器, 鲁南化工仪器厂。GDM-1B型毛细管拉伸机, 日本岛津制作所。汞塞动态涂渍装置为实验室自制。

(二) 材料及试剂 软质玻璃原料管,

天津高庄玻璃厂。石英粉, 日本进口。明胶, 瑞士进口分装。二异丙苯过氧化物(DCUP), 上海高桥化工厂。PEG-20M, SE-31, SE-54, 醇类混合物, 烷烃混合物, Chrompack. Grob试验混合物, 由分析纯试剂配制而成。

(三) 毛细管柱的拉制 采用先涂后拉法。将石英沙于玛瑙研钵中充分研细, 于水中选取20分钟不沉之级分。以明胶为粘合剂将石英悬浮液涂于玻璃原材管上, 拉成需要尺寸的毛细管空柱。

(四) 交联毛细管柱的制备

1. 涂固定液 将一定浓度的固定液(SE-31, SE-54为7—8%; PEG-20M, 20—24%), 以 N_2 压汞塞动态法, 在控制线速下通过毛细管柱, 吹干。

2. 引发交联 将DCUP溶于甲醇(对于SE-31, SE-54)或正戊烷(对于PEG-20M)配成一定浓度, 以 N_2 加压通过毛细管柱, 吹干。于老化箱中升温至50℃, 吹1小时, 后升至一定温度, 引发、交联一定时

间,再升至老化温度,保持1小时。最后于150℃测定k'值。再以5倍柱体积的CH₂Cl₂(PEG-20M)或正戊烷(SE-31,SE-54)冲洗柱子,后在老化温度下,以脱氧高纯N₂老化8—10小时。

3. 测定柱效能 用烃类混合物(n-C₈—C₁₂)测SE-31,SE-54柱,用醇类混合物测PEG-20M柱的效能。

实验结果及讨论

(一) 引发剂用量的选择

汞塞法是动态涂渍固定液的较好的方法,但不适于涂含引发剂的固定液,因引发剂可将汞氧化,产生堵塞。故采用两步法,先用汞塞法涂上一层均匀的液膜,再动态法涂引发剂。DCUP用量选择见表1。

表1 DCUP含量对交联度的影响

DCUP%	SE-31, SE-54 交联度%	PEG-20M 交联度%
3	76	60
5	90	85
7	92	94
10	92	93
15	92	92
20	92	95

表1数据指出,DCUP含量,SE-31,PEG-20M柱皆为7%。

(二) 液膜厚度的测量

目前还没有一个计算多孔层柱d_f的公式,通带都用涂壁柱的公式进行近似计算,而动态法尚无一个适用的公式,以准确计算d_f,我们将静态法计算公式,运用来计算动态法的d_f:

$$d_f = \frac{d \cdot \Delta L}{4 \cdot L} C\%$$

式中d_f液膜厚度μm,d为柱直径μm,L为柱长,ΔL为涂渍液占据的柱长,C%为涂渍液百分浓度。ΔL可由充入固定液的柱长与将近涂完时剩余固定液占据柱长之差求得,数据见表2。

(三) 柱性能的测定

1. 采用n-C₈—C₁₂烷烃混合物测定SE-31、SE-54柱,醇类混合物测定PEG-20M柱的效能,见图1。

由图看出,醇类峰形对称,柱效较高,总柱效可达3×10⁵;其次几乎所有组分的柱

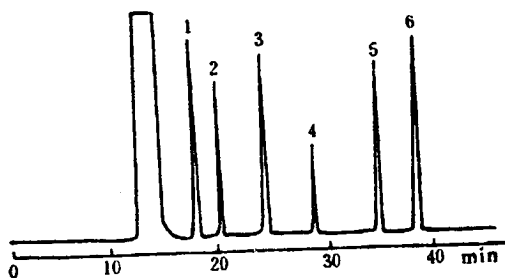


图1 醇类混合物在PEG-20M交联柱的色谱图
1. 3-甲基戊醇-3, 2. 正戊醇, 3. 2-乙基丁醇-1, 4. 正己醇, 5. 环己醇, 6. 正庚醇。色谱柱10 m × 0.3 mm, 交联度93%, 柱温150℃, FID, 高纯N₂脱O₂, u=9cm/s。

效都近似相等,这表明:(1)涂石英交联柱,其惰性内表面有所扩大,虽然固定液涂量增大,但液膜较薄,因而柱效较高。(2)不同组分的理论板数相等,相当于峰宽保留值直线截距趋近于零,柱效不随测试组分而变,表明柱参数接近最佳状态。

2. 以试验混合物测定柱子的酸碱性,数据见表2。

表2数据表明,SE-31、SE-54、PEG-20M柱都是显微酸性,这一结果与文献值⁽²⁾相一致。

3. 以测定冲洗前后 n-C₁₁(SE-31、SE-54)和 n-C₈H₁₃OH(PEG-20M)的k'值计算交联度见表2,交联度均在90%以上。

4. 采用单柱,以5℃/min程序升温法,测定交联柱的热稳定性,见图2。

图中示出,PEG-20M柱交联后,热稳定性提高约30~50℃,应用范围扩大。SE-54和SE-31抗溶剂性提高,但耐温性提高不太大。

(四) 大孔径交联柱的研制

最近,大孔径、厚液膜交联柱引起人们的重视。我们采用同样的汞塞、动态两步法,研制出内径0.50~0.55mm,长达120m的

表 2

涂石英玻璃交联毛细管柱的性能

固 定 液	柱长 m	内径 mm	液膜厚度 μm	交联度%	酸/碱	总柱效 n	柱效n/m
PEG-20M	100	0.30	0.6	96	1.02	260000	2600
PEG-20M	80	0.28	0.6	94	1.02	224000	2800
SE-31	100	0.30	0.25	96	1.03	304000	3040
SE-31	80	0.28	0.25	97	1.01	254400	3180
SE-54	100	0.28	0.24	90	1.00	320000	3200
PEG-20M	100	0.52	1.00	95	1.02	140000	1400
PEG-20M	120	0.53	1.00	94	1.02	150000	1300
SE-31	100	0.50	0.35	98	1.04	190000	1900
SE-31	120	0.54	0.35	97	1.01	216000	1800

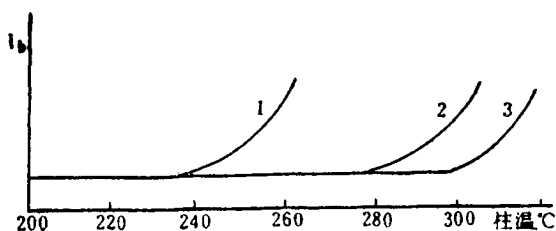


图 2 交联柱程序升温基流曲线
(1) PEG-20M柱235°C基线开始漂移;
(2) SE-31柱280°C开始漂移;
(3) SE-54柱300°C开始漂移。

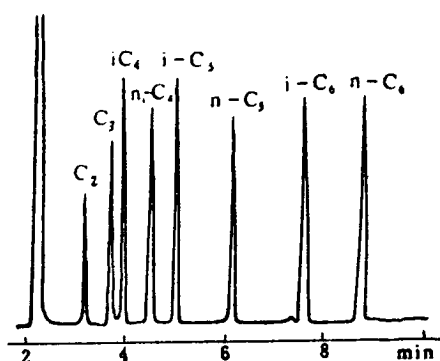


图 3 C₂—C₈脂肪酸色谱图

大孔径交联柱，其性能见表 2。由数据可看出，由于液膜均匀，虽然 $d_f = 1.0\mu\text{m}$ ，但柱效仍较高，总柱效高达 $1.5 \sim 2.0 \times 10^6$ ，远比一般大孔径涂壁交联柱 ($n/m: 700 \sim 1000$) 高。

(五) 交联柱的某些应用

我们试制了几千米柱子，在全国许多单位取得了很好的应用成果。如游离脂肪酸的分析⁽⁴⁾，仪器为上分103，FID，长25m、内径0.5mm PEG-20M交联柱，柱温140°C，分析了C₂—C₈脂肪酸，见图 3。

由图看出，游离酸这种强极性样品的峰形，对称性很好，可与石英弹性柱媲美⁽²⁾。此外还用大孔径柱作了五粮液大曲，接微型TCD分析了微量水，用SE-31交联柱GC/MS分析了玫瑰油等。

参 考 文 献

(1) S. R. Lipsky et al., J. Chromatogr. Sci., 18.1(1980)

(2) R. Dandeneau et al., HRC&CC, 2, 351 (1979).
(3) F. David et al., HRC&CC, 8, 511 (1985).
(4) 苏敬武, 《大孔径PEG-20M交联柱在卫生防疫中的应用》1987, 山东荣城防疫站。
(收稿日期: 1988年10月8日)

The Preparation of Silica Coated Cross-Linked Glass Capillary Column Sun Zengyan, Sun Minghua and Sun Yunpeng, Jinan Development and Exchange Centre of Science and Technology, 250014

Ultra-long silica coated and cross-linked glass capillary columns with SE-31, SE-54 and PEG-20M as stationary phases have been prepared. The silica suspension is coated on glass tubing before drawing. The stationary liquid is coated on capillary column by mercury plug method and the DCUP initiator by nitrogen pressure. The procedure is described in detail. The prepared columns are characterized by large inert surface and thin liquid film. Chromatograms showing good resolution and symmetry of peaks for polar compounds such as alcohols and free fatty acids are presented.