

An electrochemical device for IC sample pretreatment is presented, which can rapidly and effectively remove cations and organic impurities from natural sample. The device consists of four chambers. A cathode is put in chamber A and an anode in D. A semi-osmotic membrane is gripped between A and B and between B and C. Similarly a cation membrane between C and D. Chambers A, C and D are full of eluent($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) before running. The sample is injected into B. The cations (H^+ , Na^+

and other metal ions) migrate toward cathode, and the anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} in sample and HCO_3^- , CO_3^{2-} in eluent), toward anode. The organic impurities are separated from the anions by the semi-osmotic membrane, and the anions coming from B are blocked up by the cation exchange membrane between C and D and then analysed. The lowest rate of removing organic impurities can reach 94% and that of regaining of anions is higher than 90%.

弹性石英毛细柱FFAP去活方法的研究

黎宏彦 吴采樱

(武汉大学化学系, 430072)

本文研究采用FFAP为惰化物质的去活方法, 条件温和, 内壁形成含苯基的聚酯型高分子层。与常用的Carbowax-20M去活方法(1-4)相比, 极限使用温度可提高到285℃, 同时, 由于惰化层的极性, 提高了石英柱内壁的表面自由能, 使适合于中等极性和极性固定液的涂渍。我们在该方法去活的石英弹性毛细柱上分别涂渍了OV-1701、FFAP和冠醚二苯并-30-冠-10三种固定液, 均取得满意的结果。

实验部分

(一) 试剂 OV-1701(OHIO VALLEY SPECIALTY CHEMICAL INC);

FFAP (上海试剂一厂);

二苯并-30-冠-10 (四川内江市沱江化工厂)。

交联剂 ATB(azoisobutylnitrile)。

(二) 仪器 岛津 GC-7AG 配置CR-3A数据处理机, 弹性石英毛细柱由武汉邮电科学院提供。

(三) 石英毛细柱的去活处理 先用甲醇清洗, 吹干, 在280℃下通氮气处理2小时, 动态(汞塞法)涂渍2% FFAP二氯甲烷溶液, 将柱两端封死, 以8℃/min程升至290℃, 恒温2小时, 然后用二氯甲烷清洗吹

干, 230℃老化1小时, 待用。

结果和讨论

(一) 未处理空柱的活性测试

柱子的活性由Grob极性混合物评价。

图1是未处理空柱的Grob试剂图。可以看

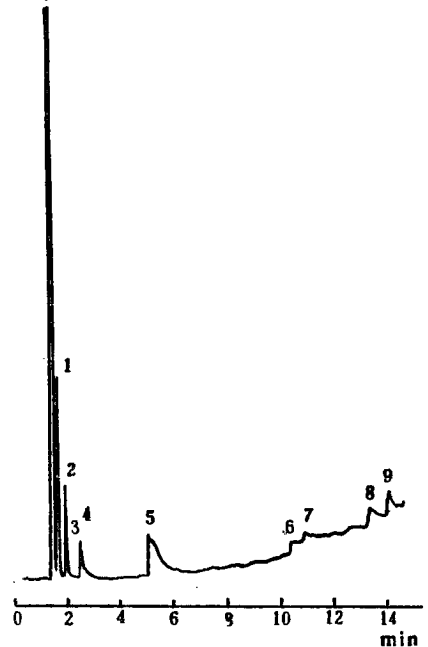


图1 未处理空柱Grob试剂图

柱子: 15m×0.26mm, 柱温: 60℃ $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃
 1. 正癸烷(C_{10}), 2. 正十一烷(C_{11}), 3. 萘(N),
 4. 正十二烷(C_{12}), 5. 2,6-二甲基苯酚(DMP),
 6. 正辛醇($\text{C}_8\text{-01}$), 7. 2,4-二甲基苯胺(DMA),
 8. 正十一酸甲酯(E_{11}), 9. 正十二酸甲酯(E_{12}).

出：未处理空柱对Grob试剂中萘、C₈-01、DMA、DMP、E₁₁、E₁₂极性组份表现出很强的吸附活性，峰宽、且严重拖尾，说明未经处理空管柱内壁存在有硅羟基、酸性质点等活性中心。

(二) FFAP 浓度对柱壁去活效果的影响

图 2 a、b、c 是经不同浓度 FFAP 处理空柱的 Grob 试剂分离图。结果表明，FFAP 浓度为 0.5% 时，柱子仍有较强的吸附活

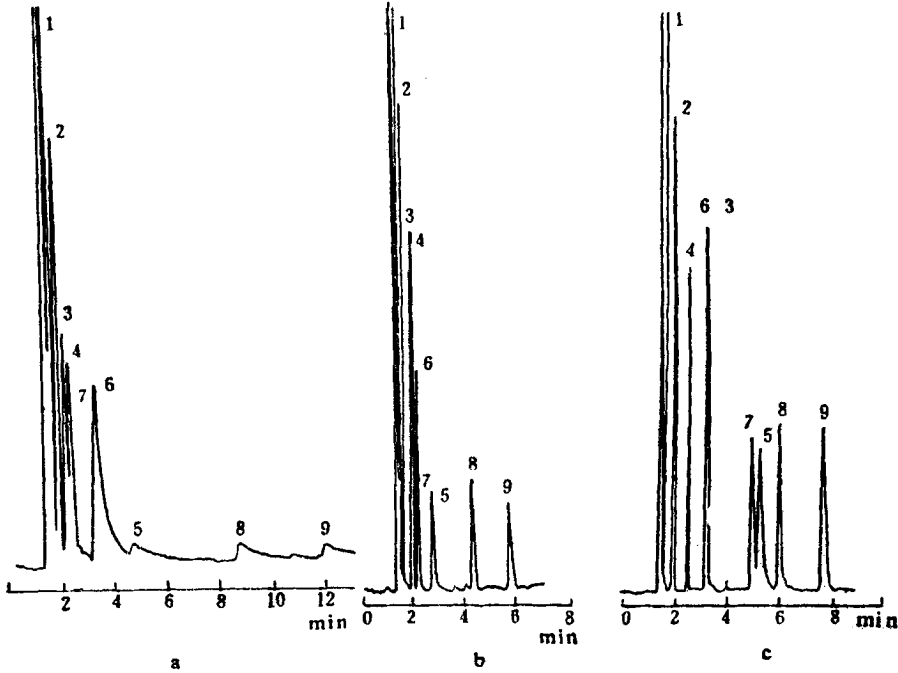


图 2 不同 FFAP 浓度处理空柱的 Grob 试剂分离图
 a. 柱子 15m×0.26mm 0.5% FFAP, b. 柱子 15m×0.26mm 1% FFAP, c. 柱子 15m×0.26mm 2% FFAP.
 6°C/min
 柱温: 60°C → 140°C, 图中峰号对应组份同图 1。

性，当浓度增至 1% 以上时，柱子的惰性明显变好，与图 1 相比，组份峰形尖锐对称，相应各极性组份的 k' 值下降，其中以辛醇下降幅度最大。这些说明经适当浓度的 FFAP 处理后，空柱内壁活性中心得到了很好的屏蔽。为了确保活性作用点的有效屏蔽和改善对固定液浸润能力，我们选择 2% 为适宜的

FFAP 浓度。

(三) 经 FFAP 去活后不同极性固定液毛细管柱的色谱性能

在去活处理后的空管柱上分别静态涂渍了 OV-1701、FFAP 和二苯并-30-冠-10 (DB-30-C-10)，其色谱性能见表 1。其中我们还与未经处理的 OV-1701 柱色谱性能进行了

表 1 不同极性固定液毛细管柱的色谱性能

固定液	柱规格 m×mm	液膜厚度 μm	涂渍效率 η%	k' 萘	n 理论	n 有效	交联度%	拖尾因子 (辛醇)	P/A
*OV-1701	11.5×0.25	0.31	90	5.5	4270	3057	95	2.4	1.37
*OV-1701	20×0.25	0.31	92	5.0	4386	3046	94	1.9	1.40
OV-1701	15×0.26	0.32	91	4.7	4206	2896	99	1.0	1.06
OV-1701	11×0.26	0.32	92	5.7	4166	3015	96	1.0	1.00
FFAP	15×0.26	0.32	73	3.5	3500	2117	/	1.0	1.30
FFAP	10×0.26	0.31	68	4.2	3203	2087	/	1.0	1.25
DB-30-C-10	12×0.26	0.32	49	3.0	1380	1380	/	1.0	1.04

注：各柱均在 120°C 测定，* 未经处理的柱，FFAP 固定液本身显酸性。

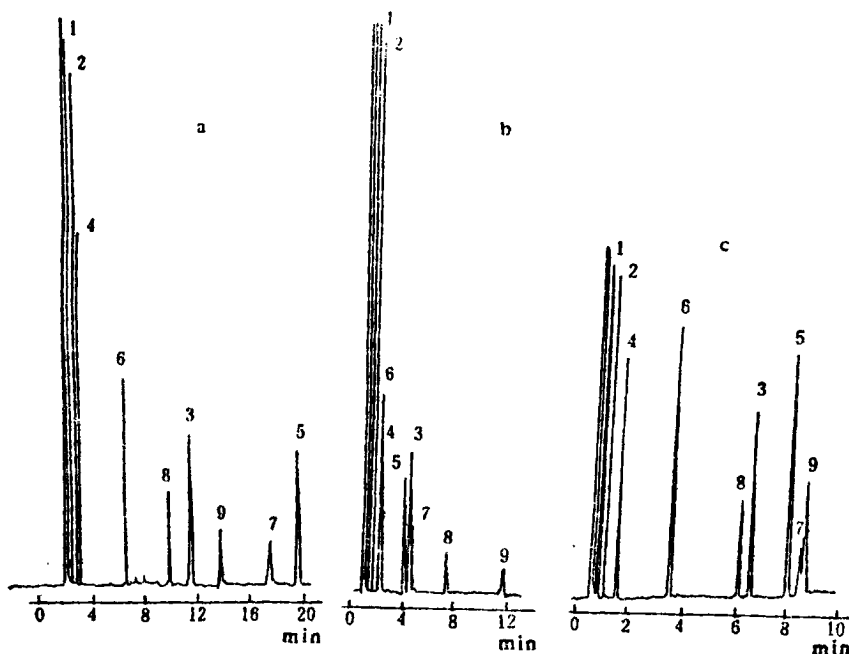


图3 不同固定液的柱Grob试剂分离图

柱温: $T_c=140^\circ\text{C}$, a. $15\text{m}\times 0.26\text{mm}$ FFAP, b. $15\text{m}\times 0.26\text{mm}$ OV-1701, c. $12\text{m}\times 0.26\text{mm}$ DB-30-C-10, 峰号相应组分同图1。

比较。

图3 a. b. c 分别是经去活的OV-1701、FFAP和 DB-30-C-10 柱的 Grob 试剂分离图。

由上述表、图所示结果可以看出,经FFAP惰化后各柱均具有较好的色谱性能。表2列出了经FFAP处理和未处理的OV-1701柱组分相对 k' 值的变化。结果表明变化

表2 处理和未处理OV-1701柱组分相对 k' 值变化

类型	$k'_{c_{10}}$	$k'_{c_{12}}$	k' 辛醇	k' 萘	$\frac{k'_{c_{12}}}{k'_{c_{10}}}$	$\frac{k'_{\text{辛醇}}}{k'_{c_{10}}}$	$\frac{k'_{\text{萘}}}{k'_{c_{10}}}$
未处理	0.19	0.33	0.37	4.07	2.00	1.94	21.46
处理	0.25	0.51	0.47	5.14	2.04	1.83	22.16

注: 柱温 $T_c=140^\circ\text{C}$ 。

甚微。可见, 聚酯型惰化层并未影响OV-1701固定液本身的选择性。

(四) 热稳定性测试

实验表明, 经处理过的空柱用大量溶剂

淋洗后, 组分 k' 值基本不变, 说明在毛细管柱内壁形成了一层不可萃取的惰化层。其形成机理可能是: 首先FFAP在高温下热降解形成内酯型低聚物⁽⁵⁾, 然后降解产物与柱内表面硅羟基形成聚酯型高分子惰化层。惰化层的破裂将直接影响柱子的质量和使用寿命, 在此, 我们比较了经过FFAP和Carbowax-20M处理后空管柱的热稳定性。图4是它们的热稳定性曲线, 图中1是经过Carbowax-20M处理的空柱, 到 250°C 时分解产物引起的漂移量为 $7.5\times 10^{-18}\text{A}$ 。相应于I达到相同漂移量的温度是 285°C 。表明在惰性气体气氛下, 聚酯高分子惰化层的热稳定性比聚乙二醇的要好。这可能是由于苯环的引入改善高分子聚酯链的热稳定性。因此, 采用FFAP的去活方法所形成的惰化层允许更高的使用温度, 这为提高交联柱的热稳定性扩大使用温度范围提供了必要的保证。

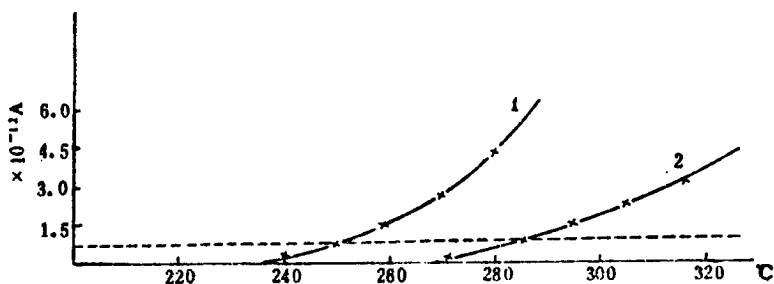


图 4 两种方法处理后空柱的热稳定性曲线
1. Carbowax-20M, 2. FFAP处理。

参 考 文 献

(1) D. A. Cronin. J. Chromatogr. 97, 263 (1974).
 (2) L. Blomberg, and T. Wannman. J. chromatogr. 148, 379 (1978).
 (3) K. Grob and G. Grob. J. Chromatogr. 125, 471 (1976).
 (4) G. Schomburg, R. Borwitsky, Chromatographia, 13, 121 (1980).
 (5) G. E. Baulescu and V. A. ILIE ed., "stationary phases in Gas Chromatography" Oxford England, P. 123, 1975.

(收稿日期: 1999年1月9日)

Deactivation of the Fused-Silica Capillary Columns

with FFAP. Li Hongyan, Wu Caiying. Wuhan University

In this paper, a new method of pretreatment of the fused-silica capillary columns with FFAP which reacts effectively at lower temperature is reported. The treated uncoated capillary columns have low surface activity and good wettability for polar phases. Compared with the commonly used Carbowax-20M pretreatment method, the deactivation layer of FFAP have higher maximum allowable temperature. The polar stationary phases OV-1701, FFAP and DB-10-C-10 were statically coated onto the FFAP treated surface. These polar WCOT columns were found to be efficient, and low in surface activity.

用⁶⁰Co γ 射线辐射交联制备PEG20M玻璃毛细管柱*

康星武 王小宇 王 红 赵令琪 周应才

(中国科学院成都有机化学研究所, 610019)

(四川省原子核应用技术研究所)

交联毛细管柱具有很好的耐溶剂性和耐热性, 因而在气相色谱研究工作中受到极大重视。继非极性硅酮交联柱的研究, 聚乙二醇 20M (PEG 20M) 交联柱的研究国内、外有报道(1, 2), 都是用添加引发剂达到交联。

⁶⁰Co γ 射线辐射交联PEG 20M的研究, 国外也报道了用引发剂(3)的方法。本文对辐射气氛和辐射剂量对PEG 20M 交联度的影响进行了研究, 在不用引发剂条件下, 获得交联度达50%、并具有极好耐热性、理论板数在3000/m左右的柱子。

这一方法由于不用引发剂, 具有保持固定液固有性质, 在室温达到交联的特点。

实 验 部 分

(一) 仪器 四川分析仪器厂 SC-7 型气相色谱仪, 岛津GDM-1B玻璃毛细管柱控制机。

(二) 试剂 日本 PEG 20M 和荷兰 PEG 20M, 载体为除去 Fe₂O₃ 的6201白色载体。

(三) 柱子的制备 采用中性玻璃毛细管柱, 按文献(4)描述的方法制备SCOT柱。制备好的柱子充以高纯N₂后封闭两端进行辐

* 国家自然科学基金资助课题。