

涂渍 FFAP、PEG-20M、XE-60 硅膜改性

弹性玻璃毛细管柱的研制*

张桂琴 马玉珍 高毅飞**

(中国科学院长春应用化学研究所,136022)

硅膜改性弹性玻璃毛细管柱做为一种新柱型^(1,2)，它具有类似弹性石英柱的柔性和惰性，也具有玻璃柱制作容易、材质易得的优点。硅膜做为固定相载体的色谱特性研究目前报道还很少，非极性硅酮相在其上的交联我们曾做过报道^(3,4)。文献报道它的表面过剩自由能很高(<600 达因/厘米)，可望对极性固定液有较好涂渍性能⁽⁵⁾，但迄今未见更多报道。我们首先在硅膜改性弹性玻璃毛细管柱上，进行了 FFAP、PEG-20M 及 XE-60 极性固定液的直接涂渍试验。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂 仪器条件如文献⁽⁴⁾，FFAP 为英国 Chromatography Services Ltd. 产品，PEG-20M 为 BOH 产品，XE-60 为荷兰 Chrompack 产品，所用溶剂均为分析纯，高纯 N₂ 作载气。

(二) 色谱柱的制备 弹性玻璃毛细管内表面经硅膜改性后，用丙酮/二氯甲烷(1/1)体积冲洗、干燥。用适合溶剂配制成一定浓度的涂渍液，用静态法涂渍⁽⁶⁾后，自 60℃ 柱温开始以 3℃/分速率程序升温到 185℃ (XE-60)、200℃ (PEG-20M)、230℃ (FFAP) 老化 14 小时后，进行色谱柱性能评价。

(三) 色谱柱性能测试 以丙酮为溶剂溶有下述物质的混合物作为评价物。1. 辛酮-2，2. 正辛醇，3. 2,4-二甲基苯胺(DMA)，4. 萘，5. 正十二烷，6. 正十三烷，7. 2,4-二甲基苯酚(DMP)。每峰的样品量约 10ng，FFAP 采用 140℃ 柱温，

PEG-20M 及 XE-60 采用 120℃ 柱温测试柱效和惰性，以 5℃/min 速率程序升温到 220℃ (XE-60)、260℃ (PEG-20M) 及 270℃ (FFAP) 考察柱子的热稳定性。

结果与讨论

表 1 列出测试结果，图 1-3 示出其色谱图。硅膜表面呈偏碱性，但对 2, 4-二甲基苯酚并无吸附作用⁽³⁾。图 1-3 是分离六组分混合物的色谱图，因 FFAP、PEG-20M、XE-60 等极性柱在恒温中测试 2, 4-二甲基苯酚保留时间过长，所以在色谱中未采用。

(一) 表的前 1-5 号柱是 FFAP 柱性能测试结果。5 根柱子平均柱效达 5140 片/米理论塔片，测试是在每组分约 10ng 左右样品量下进行的，各组分均无拖尾。硅膜改性弹性玻璃毛细管柱 FFAP 是一种柱效高、惰性好、热稳定性好的色谱柱。

(二) 表的 6-7 号柱是 PEG-20M 柱性能测试结果，平均柱效为 7450 片/米理论塔片，如图 2 所示。除正辛醇稍有一点拖尾外，其余各组分均无拖尾(样品量同上)。该柱也是一种柱效高、惰性较好、热稳定性良好的色谱柱。

(三) 表的 8-12 号柱是 XE-60 柱色谱性能测试结果，平均柱效为 5640 片/米理论塔片。此柱除对正辛醇有吸附作用外，对其他组分均无拖尾现象。它也具有柱效高、惰性和热稳定性较好的特性。

* 自然科学基金资助项目

** 现于北京东方化工厂研究所工作

硅膜具有良好的色谱特性⁽⁵⁾。涂渍柱柱效高低, 惰性、热稳定性好坏与硅膜的厚薄有着十分密切的关系。硅膜由薄到厚呈黄色—棕色—褐

色。硅膜适当的柱子(棕色以上), 具有良好的色谱特性。

表1 色谱柱性能测试结果

固定液种类	柱型	柱长(m)×内径(mm)	液膜厚度(μm)	平均线速(cm/s)	理论每米塔片数	容量比 k' _苯	热稳定性基线漂移(A)
FFAP	1号	25×0.28	0.35	16.0	4400	4.60	6.4×10 ⁻¹¹ (270℃)
FFAP	2号	25×0.23	0.27	15.0	4800	5.20	2.8×10 ⁻¹¹ (270℃)
FFAP	3号	21.5×0.24	0.30	15.0	6600	5.70	1.0×10 ⁻¹¹ (270℃)
FFAP	4号	26×0.28	0.35	12.5	6000	5.80	6.0×10 ⁻¹¹ (270℃)
FFAP	5号	17×0.28	0.35	14.5	3900	6.30	6.4×10 ⁻¹¹ (270℃)
PEG-20M	6号	20×0.17	0.21	13.0	9900	5.49	3.0×10 ⁻¹¹ (260℃)
PEG-20M	7号	18×0.25	0.31	14.6	5000	5.71	3.6×10 ⁻¹¹ (260℃)
XE-60	8号	15×0.24	0.30	15.3	5600	5.48	6.4×10 ⁻¹¹ (220℃)
XE-60	9号	16×0.22	0.24	14.0	5500	3.95	2.6×10 ⁻¹¹ (220℃)
XE-60	10号	16×0.22	0.24	12.5	6100	3.90	4.4×10 ⁻¹¹ (220℃)
XE-60	11号	18×0.24	0.30	13.3	4900	3.74	6.4×10 ⁻¹¹ (220℃)
XE-60	12号	19×0.23	0.29	12.1	6100	4.05	6.4×10 ⁻¹¹ (220℃)

硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的强度虽然不如弹性石英毛细管柱, 但它完全可以适应色谱操作的需要。在制柱过程中, 由于退火消除了自身应力, 在制柱使用及存放中尚未发生自行崩断现象。

以上三种柱型柱效高, 惰性较好, 热稳定性良好, 超过文献报道的最高使用温度 10℃—20℃, 柱寿命长, 涂渍成功率近 100%。特别是 FFAP 柱, 以上优点更为突出, 三种柱型均有实用价值, 并在实际工作中得到良好应用。

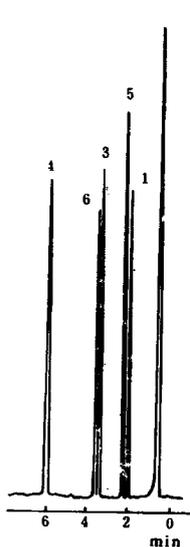


图1 FFAP 色谱图 (色谱条件见正文, 下同)

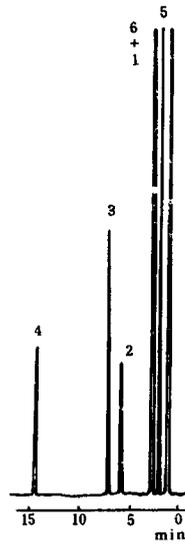


图2 PEG-20M 色谱图

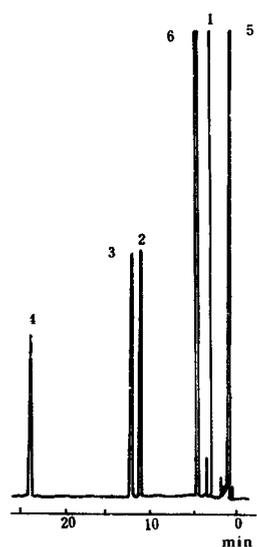


图3 XE-60 色谱图

参 考 文 献

(1) 高毅飞、张桂琴、陈棠颐, 色谱, 1, 37 (1984).
 (2) 高毅飞、张桂琴、鲍崇林, 色谱, 3, 214

(1985).

(3) 高毅飞、张桂琴, 分析化学, 15, 520 (1987).
 (4) 高毅飞、张桂琴, 分析化学, 16, 366 (1988).

- (5) V. Pretorius, J. W. Dutoit, J. H. Purnell, HRC&CC, 4, 344 (1981).
- (6) 高毅飞、张桂琴、杨基坡, 色谱, 4, 310 (1985).

(收稿日期: 1989年12月19日)

Modification of Flexible Glass Capillary Column Coating with FFAP, PEG-20M and XE-60 by Silicon Film
 Zhang Guiqin, Ma Yuzhen

and Gao Yifei, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022

In this work, some polar stationary phases were directly coated on flexible glass capillary column modified by coating a silicon film. Three types of polar columns prepared with FFAP, PEG-20M and XE-60 were of good resolution inertness and thermal stability.

用质子核磁共振研究气相色谱固定相的极性

杨绪杰 周申范 陆路德 席于焯

李书恒

(华东工学院化工学院, 南京, 210014)

(邯郸煤碳设计研究院, 056000)

在气相色谱中, 各组分的分离, 主要取决于色谱柱的效能和选择性。依据被分析的对象来选择合适的固定相又是色谱分析的关键。为了选择最佳的固定相, 除了对所选择的固定相的化学组成、使用温度范围、所用的溶剂有所了解外, 最主要的是要掌握其分离的选择性和固定相的极性。固定相的极性决定了被分析的物质(溶质)和固定相(溶剂)分子间的相互作用力。由于分子间的相互作用力具有加和性, 而作用力的大小又与固定相的化学组成和结构有关。过去, 固定相的极性一般用罗胥那德、麦克雷诺常数法, 通过实验计算而求得, 但手续较为麻烦。绝大部分固定相都含有质子, 因此用质子核磁共振(PMR)技术可以定量地表示固定相的化学组成。方法简便易行, 适用于含质子固定相的测定。

质子在固定相中所处的化学环境不同, 其相互作用力也就不同。通过不同类型的质子在核磁共振图谱上所处的位置及质子峰的积分, 就可以得到固定相极性的数值。从核磁共振图谱上可以看到, 大多数固定相的化学位移(δ)在 $\delta \approx 7.00\text{ppm}$ (芳香族质子)和 $\delta \approx 0.07\text{ppm}$ (脂肪族连接 Si 的质子)的两种类型的质子峰。两种化合物的极性差异, 可以通过芳香族质子和脂肪族质子间的比较加以确定。它们之间的相互关系为⁽¹⁾:

$$P = \frac{52.5H_{\text{arom}}}{52.5 + H_{\text{arom}}} + 6.88 \quad (1)$$

式中 P 为固定相极性值的大小, H_{arom} 表示 C_6H_5 -基团中质子所占的百分率。

本文在前人工作的基础上, 进行了较大的改进。不仅扩大了固定相的研究范围, 而且对各种固定相进行较为深入地讨论。把核磁共振方法得到的极性值同罗胥那德常数法的计算值、文献值进行比较。结合固定相中的苯基含量进行分析。得到了极性值 P 与 H_{arom} 的曲线关系。

实验部分

实验是在美国 Varian FT-80A 谱仪上进行, 质子的共振频率为 79.54MHz。操作温度为探头的自然温度 (34℃)。固定相为不同类型的国产或进口产品 (GR)、溶剂为氘代氯仿 ($CDCl_3$, GR)。 $\phi 5\text{mm}$ 样品管, 90° 脉冲角。

由于质子在溶液中的自旋晶格弛豫时间 (T_1) 为 1~2 秒⁽²⁾。为确保磁化矢量在 90° 脉冲作用下恢复到平衡状态, 要选择脉冲间距大于或等于 $5T_1$, 取脉冲延迟为 7 秒就能保证谱面积积分的准确性。几种有代表性的核磁共振图谱如图 1 所示, 峰的化学位移相对于四甲基硅烷 (TMS)。

结果与讨论