

用极性固定液改性高聚物 PLOT 柱的色谱性能研究*

杨义芳 刘汉勋** 沈宣铭

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘要 以乙基乙烯苯为单体、二乙烯苯为交联剂,在原位聚合制备的高聚物 PLOT 柱上用极性固定液 PEG-20M 和 β, β' -氧二丙腈进行改性,制备成高聚物气-液-固毛细管柱。通过对柱子热力学参数 k' 值的测定,可研究液相在分离过程中的作用及形成气-液-固分离机理所需的液相量。通过制作 van Deemter 曲线可研究柱子的动力学特性。发现在形成气-液-固柱后,曲线有明显的拐点,此时是否仍符合 Golay 方程尚需作进一步的研究。

关键词 气相色谱法,高聚物毛细管柱,极性固定液改性毛细管柱

1 前言

众所周知,吸附型柱具有较高的选择性 α 值。但由于吸附剂表面的不均匀性,常造成色谱峰的拖尾,使柱分离能力降低。这是气-固吸附型柱经常出现的问题。用液相对吸附型柱进行改性,一方面可掩盖吸附剂表面上的某些活性中心,改善峰形的对称性,另一方面还能使液相参与柱子的分离作用,形成气-液-固(GLS)分离机理。因此该柱将具有气-液和气-固两种柱子的优点。在我们最近研制成功的以乙基乙烯苯(EVB)为单体、二乙烯苯(DVB)为交联剂的原位聚合制备的 OPLOT-Q 柱上^[1,2],涂渍不同量的极性固定液 PEG-20M 和 β, β' -氧二丙腈制备成高聚物 GLS 柱。通过对柱子的热力学参数 k' 值的测定,可以研究液相在分离中的作用及形成 GLS 分离机理所需的液相量。通过制作 van Deemter 曲线可以研究柱子的动力学特性,发现在形成气-液-固柱子后,某些组分的 $H-\bar{u}$ 曲线有明显的拐点。此时是否仍符合 Golay 方程,还需作进一步的研究。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

HP-5890A 型气相色谱仪(美国 HP 公司),GDM-1B 型毛细管柱拉制机(日本岛津公司),EVB 和 DVB(上海高桥化工厂)。过氧化苯甲酰及其它试剂等使用前经纯化处理,PEG-20M(德国产品), $\beta,$

β' -氧二丙腈(上海试剂厂)。

2.2 柱子制备

按文献[1]方法进行。但液相不是在制备好 OPLOT-Q 柱后再涂渍液相,而是在单体 EVB、交联剂 DVB 以及引发剂过氧化苯甲酰等反应液中加入液相一步反应制备而成。

3 结果和讨论

3.1 色谱参数

表 1,2 分别给出 OPLOT-Q 柱涂渍不同量的 PEG-20M 和 β, β' -氧二丙腈制备的高聚物 PLOT 柱某些柱参数的评价结果。由表 1,2 中的数据可以看出,在 PEG-20M 柱上,当液相量为 0.5% 和 0.4% 左右时,正丙醇和正戊烷的 k' 值呈现最大值。在 β, β' -氧二丙腈柱上,当液相量为 0.4% 和 0.5% 左右时,乙醇和正戊烷的 k' 值呈现最大值。随着涂渍量的进一步增加则 k' 值减小。出现 k' 值最大值时的液相量被认为在吸附剂表面形成了液相的单分子层^[3]。此时的液相量除了继续掩盖吸附剂表面上的某些活性中心外,还开始参与对溶质的分离作用,即产生了分配对吸附作用的竞争,但吸附作用仍是主要的。由于所用的溶质不同,对吸附剂和液相的作用也不尽相同, k' 值出现最大值时的液相量也就不同,因此通过对 k' 值的测定,可以确定 GLS 形成的过程及对不同类型的溶质开始产生 GLS 分离作用的液相量。一般液相量用在 k' 值呈现最大值之后的附近最好。

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

本文收稿日期:1995 年 7 月 2 日,修回日期:1995 年 12 月 8 日

表 1 涂渍 PEG-20M 的 OPLOT-Q 柱的色谱评价参数*

Table 1 The chromatographic parameters of OPLOT-Q column coated with PEG-20M liquid phase*

柱编号 Column No.	柱尺寸(m×mm) Column dimension	涂渍量(W/W,%) Coated amount	柱效(理论板/米) Column efficiency	<i>k'</i>	
				正丙醇 <i>n</i> -propanol	正戊烷 <i>n</i> -pentane
1	10.6×0.37	0.0	1859	0.84	0.82
2	10.6×0.37	0.1	1994	0.69	0.82
3	11.0×0.37	0.2	1876	0.72	0.76
4	11.0×0.37	0.3	1855	0.74	0.86
5	10.6×0.38	0.4	1867	0.96	0.81
6	10.0×0.38	0.5	1911	0.69	0.74
7	10.0×0.37	0.6	1943	0.57	0.65
8	10.0×0.38	0.7	2006	0.55	0.63
9	10.0×0.38	0.8	1880	0.57	0.54
10	10.0×0.38	0.9	2210	0.63	0.65

* 柱效测定:150℃,乙酸乙酯。* Column efficiency determination:150℃,ethyl acetate.

表 2 涂渍 β,β'-氧二丙腈的 OPLOT-Q 柱的色谱评价参数*

Table 2 The chromatographic parameters of OPLOT-Q column coated with β,β'-oxydipropionitrile liquid phase*

柱编号 Column No.	柱尺寸(m×mm) Column dimension	涂渍量(W/W,%) Coated amount	柱效(理论板/米) Column efficiency	<i>k'</i>	
				乙醇 <i>n</i> -ethanol	正戊烷 <i>n</i> -pentane
1	11.3×0.35	0.1	3332	0.76	2.30
2	10.1×0.35	0.2	3125	0.49	1.37
3	11.0×0.35	0.3	3359	0.80	1.77
4	11.0×0.35	0.4	3594	0.79	1.27
5	11.7×0.35	0.5	2900	0.46	2.00
6	10.0×0.35	0.6	3373	0.37	1.37
7	10.5×0.34	0.8	3762	0.35	1.41
8	11.7×0.34	1.0	3118	0.35	1.43
9	11.7×0.34	1.4	3176	0.31	1.25

* 柱效测定:110℃,甲醇。* Column efficiency determination:110℃,methanol.

3.2 用固定液改性 OPLOT-Q 柱的动力学特性

图 1 和图 2 为分别用 PEG-20M 和 β,β'-氧二丙腈改性 OPLOT-Q 柱后所作的 $H-\bar{u}$ 曲线图。由图 1 可以看出,用正丙醇作测试物、涂渍量为 0.2% 时,在 \bar{u} 为 40cm/s 左右出现了明显的拐点。同样,在图 2 中用正戊烷作测试物、涂渍量为 0.5% 时,也出现了明显的拐点。根据 Golay 的速率方程可知⁽⁴⁾,毛细管柱的板高 H 依赖于纵向扩散和气-液相的传质阻力,一般可用 van Deemter 方程描述。在气-液色谱(GLC)和气-固色谱(GSC)的大多数情况下, $H-\bar{u}$ 的曲线图是符合 Golay-van Deemter 方程的。但气-液-固色谱(GLSC)的情况比单独的 GLC 和 GSC 要复杂得多,是否仍符合 Golay-van Deemter 方程尚需作进一步的深入研究。

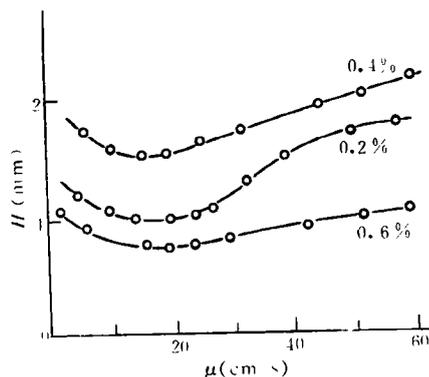


图 1 涂渍 PEG-20M OPLOT-Q 柱的 $H-\bar{u}$ 曲线
Fig. 1 van Deemter curves of OPLOT-Q column coated with PEG-20M liquid phase

柱温:150℃,测试物:正丙醇。

Column temperature:150℃, solute: *n*-propanol.

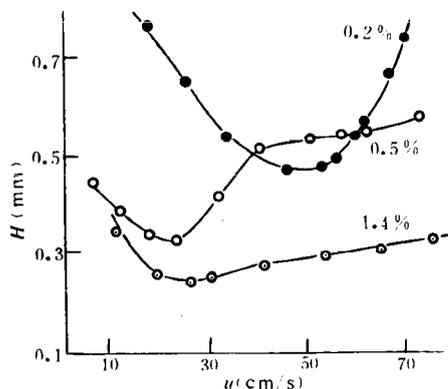


图2 涂渍 β, β' -氧二丙腈 OPLOT-Q 柱的 $H-u$ 曲线

Fig. 2 van Deemter curves of OPLOT-Q column coated with β, β' -oxydipropionitrile phase
柱温: 110°C , 测试物: 正戊烷。

Column temperature: 110°C , solute: *n*-pentane.

3.3 极性固定液改性的高聚物 PLOT 柱对烃类异构体的分离

图3给出的是涂渍 0.5% β, β' -氧二丙腈的 OPLOT-Q 柱对 $C_1 \sim C_4$ 烃的分离色谱图, 色谱条件: 80°C 保持 3min, 然后以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 程升至 120°C ; 柱尺寸为 $32\text{m} \times 0.5\text{mm}$ i. d.。由图3可以看到 $C_1 \sim C_4$ 烃的 11 种组分得到了完全分离, 而在 OPLOT-

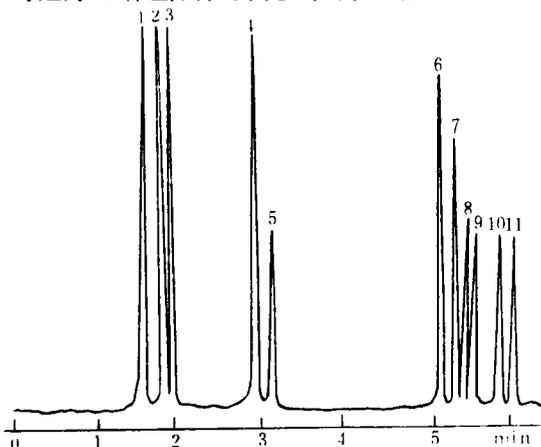


图3 涂渍 0.5% β, β' -氧二丙腈 OPLOT-Q 柱对 $C_1 \sim C_4$ 烃的分离色谱图

Fig. 3 Separation of $C_1 \sim C_4$ hydrocarbons on OPLOT-Q column coated with 0.5% β, β' -oxydipropionitrile

峰: 1. 甲烷, 2. 乙烯, 3. 乙烷, 4. 丙烯, 5. 丙烷, 6. 异丁烷, 7. 1-丁烯, 8. 异丁烯, 9. 正丁烷, 10. 顺-2-丁烯, 11. 反-2-丁烯。

Peak: 1. methane, 2. ethene, 3. ethane, 4. propene, 5. propane, 6. *iso*-butane, 7. 1-butene, 8. *iso*-butene, 9. *n*-butane, 10. *cis*-2-butene, 11. *trans*-2-butene.

Q 柱上正丁烷和顺-丁烯-2 没有分开。图4为涂渍 0.4% PEG-20M 的 OPLOT-Q 柱对 C_7 异构体的分离色谱图, 色谱条件: 130°C 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程升至 180°C ; 柱尺寸: $20\text{m} \times 0.4\text{mm}$ i. d.。其中 2,4-二甲戊烷 ($bp = 80.8^\circ\text{C}$) 和 2,2,3-三甲丁烷 ($bp = 80.5^\circ\text{C}$) 在 OPLOT-Q 柱上没有分开, 但经改性后, 10 种组分都得到了完全分离。

由上述实验结果可以得出初步的结论: 由聚乙烯苯与二乙烯苯原位共聚制备的高聚 OPLOT-Q 柱的色谱性能相当于 Porapak-Q 柱填料, 本身就具有优良的色谱性能, 但在分离某些沸点非常相近的异构体时仍是困难的。可选择不同极性的液相进行改性。我们发现用极性固定液进行改性时, 对非极性的异构体有着较好的分离能力。

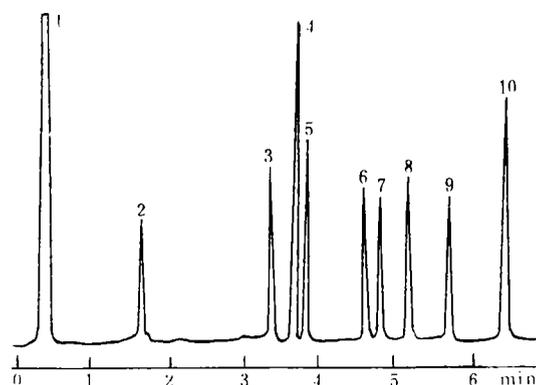


图4 涂渍 0.4% PEG-20M 的 OPLOT-Q 柱对 C_7 异构体的分离色谱图

Fig. 4 Separation of C_7 isomers on OPLOT-Q column coated with 0.4% PEG-20M

峰: 1. 甲烷, 2. 正戊烷, 3. 正乙烷, 4. 苯, 5. 环己烷, 6. 2,4-二甲戊烷, 7. 2,2,3-三甲丁烷, 8. 2-甲己烷, 9. 正庚烷, 10. 甲苯。

Peak: 1. methane, 2. *n*-pentane, 3. *n*-hexane, 4. benzene, 5. cyclohexane, 6. 2, 4-dimethylpentane, 7. 2, 2, 3-trimethylbutane, 8. 2-methylhexane, 9. *n*-heptane, 10. toluene.

参 考 文 献

- 1 王庆生, 刘汉勋. 分析化学, 1993, 21: 16
- 2 阮宗琴, 刘汉勋, 王庆生. 色谱, 1994, 12(2): 105
- 3 Bruner F, Crescentini G, Mangani F *et al.* J Chromatogr, 1987, 399: 87
- 4 Ettre L S. Open tubular columns in gas chromatography. New York: Plenum Press, 1978: 13

Investigation of Modified Polymer PLOT Column with Polar Liquid Phases

Yang Yifang, Liu Hanxun and Shen Xuanming

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract The PLOT column which is so-called gas-liquid-solid (GLS) chromatographic column was prepared by in situ copolymerization of ethylvinylbenzene (EVB) and divinylbenzene (DVB) and then by modification with some polar liquid phases, such as PEG-20M and β, β' -oxydipropionitrile. With the increase of percentage of liquid phase on the PLOT column the capacity factor k' increased at first and then decreased. Stationary phase forms a monomolecular layer on the adsorbent at the maximum k' . By measuring k' we can understand the formation process of the GLS column and determine the amount of required liquid phase for a certain separation. Generally, the optimum amount is near the maximum k' . The kinetic characteristics of column were also studied by preparing van Deemter curve. An apparent turning point was found in the curve when the column was coated with 0.2% PEG-20M. The same phenomena were observed when the column was coated with 0.5% β, β' -oxydipropionitrile. The kinetic characteristics of GLS chromatography are more complex than those of gas-liquid or gas-solid chromatography. Whether the GLS chromatography is still conforming to the Goly equation is necessary for further investigation. The column could take good separation of some hydrocarbon isomers.

Key words gas chromatography, gas-liquid-solid capillary column, porous polymer column

欢迎订阅 1997 年《化学工业与工程》

《化学工业与工程》创办于 1984 年,目前是天津市化工学会与天津大学共同主办的化工科学技术类学术刊物,通过邮局向国内外公开发行。

本刊主要反映当前化学化工领域的科研生产成果和国内外化工科学技术的新进展、新动向,为广大读者提供最新科技信息和资料;刊物涉及化工工艺、化学工程、化工设备及其它与化工有关的许多领域;内容包括研究成果、经验总结、技改技革、新技术介绍和综合性学术评论;设有研究论文、专题综述、化工科技报道、分析和测定方法、研究简报、加工和应用、化工生产安全、环境保护等栏目;主要以化工生产、科研、设计等领域的工程技术人员和大专院校化学化工类师生为主要读者对象。

1995 年 1 月,美国国际 CODEN 中心确认本刊的国际刊名代码为:CODEN HGGOER,对应国际标准刊号 (ISSN) 为:1004-9533。同时,美国化学文摘 (CA) 从 1995 年开始收录本刊。据初步查检,本刊从 1994 年第 1 期开始至今有 60 篇文章被 CA 摘录。

本刊为季刊,每逢 2, 5, 8, 11 月出版,16 开本,每期 64 页,每本定价 5.00 元,邮发代号:18—156。

本刊衷心感谢化学化工领域的专家、学者和广大科技人员踊跃投稿,热诚欢迎广大读者按时到邮局订阅。