

毛细管气相色谱柱的保养与维护

辽宁省公安厅刑科所(沈阳 110032) 丁军凯

中国医科大学(沈阳 110001) 李柏林

摘要 综述了毛细管气相色谱柱的保养与维护。就毛细管柱分析使用中常遇到的一些问题,例如如何避免色谱柱的断裂、固定相的损伤、色谱柱的污染以及如何解决一些不能避免的问题和应采取的措施、步骤。

关键词 毛细管气相色谱柱 色谱柱断裂 固定相损伤 色谱柱污染 保养 维护

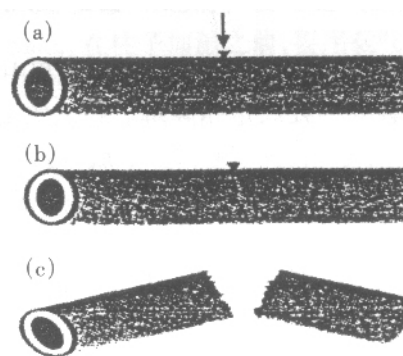
如何保养与维护毛细管气相色谱柱,如何避免色谱柱的破损、固定相的损伤、色谱柱的污染以及如何解决一些不能避免发生的问题,是色谱工作者极为关注的焦点。因为这对更加有效地延长毛细管柱的使用寿命,减少不必要的误工时间,改进色谱柱的重现性和分析结果的可靠性等方面都是极为重要的。本文将就毛细管气相色谱柱的破损、固定相的损伤和色谱柱的污染进行综述。

1 毛细管色谱柱的破损

弹性石英毛细管色谱柱是由 Dandeneau 等人在 1979 年首先拉制成功的^[1]。通常在毛细管柱内涂渍一层聚合物固定相(如聚硅氧烷类、聚乙二醇类等),在它的外面常涂有一层聚酰亚胺涂层。聚酰亚胺涂层具有较好的强度和耐热性,在 300℃ 左右柱温下均可使用。但在特殊高温条件下,聚酰亚胺涂层经受不住高温老化,所以近年来出现了镀铝层弹性石英毛细管柱,可耐 480℃ 高温。涂有聚酰亚胺涂层的石英毛细管柱只要保存在惰性环境中,其本身就固有较高的抗张强度。但它对潮湿水分比较敏感,一旦柱子外侧聚酰亚胺保护层破损,这就为水分的进入提供通道,从而导致石英柱的断裂^[2]。

错误处置的毛细柱也会在柱子表面留下不经意的擦痕。这些擦痕与水分接触并不断蔓延,经过一段时间最终导致柱子断裂(图 1)。如果在高温运作时发生柱子断裂,那么柱子通常由于接触空气而受到破坏。柱子断裂的程度往往与柱子直径有关。0.53mm 内径毛细管柱往往要比窄径毛细管柱(0.25mm 内径或更细内径)容易断裂。预防柱子断裂的方法十分简单,避免粗糙的柱表面,生硬的柱处理和将柱子弯曲成绷紧的状态。内径 0.53mm 的柱子不能耐受 < 2cm 半径范围的弯曲,0.25mm 内径的柱子不能耐受 < 1cm 半径范围的弯曲。施加于柱上的压强越大,柱子

则越容易断裂。如果柱子断裂不是发生在柱子末端(既柱中间某一部分),则可以通过柱子连接部件将其接通。如果柱子末端发生断裂,可以将其破损面切除,重新使用。



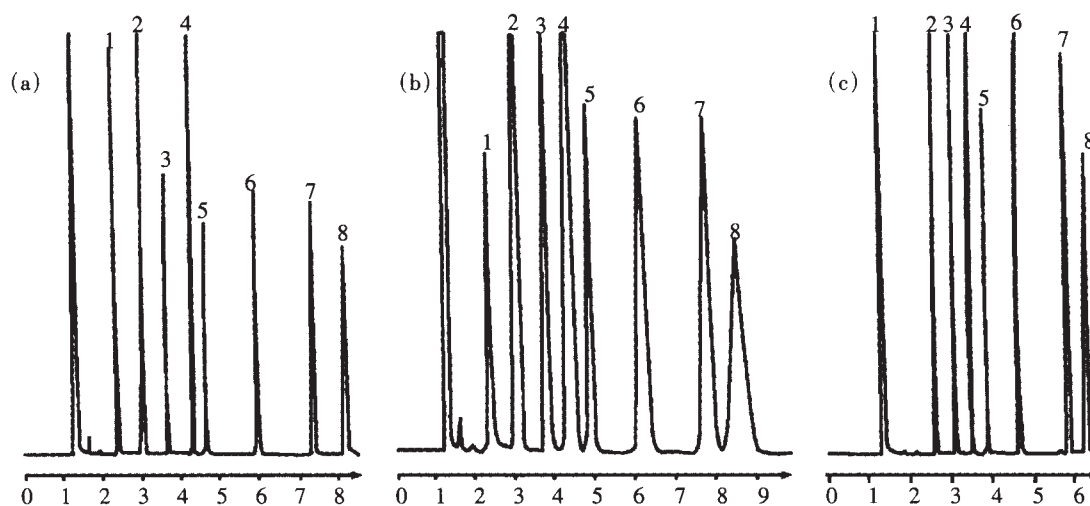
(a) 聚酰亚胺涂层破损;(b) 裂痕扩延;(c) 柱子断裂

图 1 擦痕及缺口如何导致聚酰亚胺涂层断裂

2 固定相损伤

尽管柱断裂是一个不可忽略的问题,但比起毛细管柱柱流失来说,固定相损伤则是一个更为常见的问题。固定相损伤往往会造成对极性溶质柱活性的增加、柱效的下降和柱流失加重等后果。其症状为由于柱活性的增加,造成出现脱尾峰和峰高强度降低;由于柱效和分辨率的下降,出现峰变宽和由于过量的柱流失造成基线漂移。如果固定相损伤比较严重,那么柱活性升高、柱效下降和过量柱流失会同时发生。图 2 表明用一根正常柱子(a)与两根严重受损柱子(b和c)作比较,可看出 b 柱所有峰均变宽,某些极性组分峰还表现出脱尾。而 c 柱 2-乙基己酸峰则完全消失。

3 种最常见的操作错误可导致固定相损伤。首先,超出固定相使用温度上限加热或没有充分的载气流下加温都会损害柱子性能。例如,苯甲基硅酮类固定相(5% 苯基,95% 甲基)恒温时它的柱温上限为 325℃,程序升温时为 350℃。柱子生产厂商通常将柱温上限



(a) 性能良好色谱柱 ;(b) 氧化损害的色谱柱 ;(c) 固定相严重污染(酸吸附)的色谱柱。OV-17 毛细柱(30m×0.25mm 内径) 柱温 :125℃ (C 柱温为 135℃)。色谱峰 :1 为 2-乙基己酸 2 为氯代苯酚 3 为 1,6-己二醇 4 为十三烷 5 为 2-甲基萘 6 为 1-十一醇 7 为十四烷 8 为二环己基胺

图 2 采用毛细管气相色谱柱对混合物的分离

列在柱标签上和柱盒内。其次,在升温过程中,固定相意外与氧接触会导致固定相降解。这就需要在升温前,要充分用载气将柱内氧赶尽。最后,污染的溶质或样品也可以损伤固定相。不过,所有这些问题都是可以预防的。在某些情况,损伤的柱子也可以废物利用。色谱工作者可以很容易预防固定相热损伤。预防措施是将柱箱温度设定在比该柱固定相恒温上限高出 5℃,以保证并未超出它的最高温度上限。如果发生固定相热损伤,有时也可以通过将柱子与检测器断开,在恒温上限用充足载气流过夜吹洗。在重新安装柱子之前,将柱子末端切掉几厘米以去除外来物质。这些外来物是在重新固化时沉积在柱子上的。

当柱子出现问题时,首先要弄清楚是柱污染还是柱固定相损伤。当不希望物质吸附到固定相上时,就产生了污染。当在固定相内发生一种化学反应时,则出现了固定相损伤。换句话说,化学损伤改变了固定相的组成,而污染并不改变固定相的化学性质,而替代的是沉积物吸附到固定相上。

在高温情况下与氧接触的损伤是一种典型的化学损伤。对延长固定相寿命来说,预防氧化损伤是十分重要的。在高温条件下,氧化损伤特别严重。采用高纯度载气和维持一种无泄漏系统,从而使柱子最小限度避免接触氧是一种有效方式。即使采用高纯度载气,也需要捕集器使氧不能进入色谱仪内。

隔膜也是一个常见的忽略问题,进样口橡胶隔膜经常变化,是因为反复使用后容易泄漏。泄漏的隔膜常常是氧进入色谱仪内最大的来源。遗憾的是对氧化

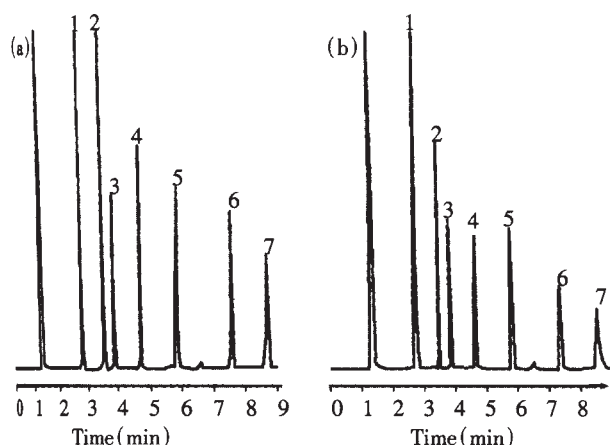
损伤的色谱柱没有任何补救措施。因为这种损伤是不可逆的,试图在它损伤后用化学处理法来恢复柱子的惰性也是不可信的。

来自活性样品或活性溶质的化学攻击是固定相损伤的另一来源。通常,固定相化学损伤的症状是峰脱尾、吸附、柱效下降和选择性丧失。图 3 给出固定相化学损伤的实际例子。如果通过注射样品造成污染,那么损伤通常发生在柱子的前端。载气污染是化学损伤一个不常见的来源,它通常造成整个柱子的损伤。固定相往往易受到强无机酸(如盐酸)和强碱(如氢氧化钾)的化学攻击。通过注射或柱子冲洗方式来避免强酸或强碱的导入。有时加入强酸或强碱是不可避免的,因为它们经常是水相中有机样品制备的副产物。在这种情况下,建议将样品中和到 pH4~9 范围内,方可进行分析。

采用有机缓冲液例如三乙胺和乙酸也可中和样品。但要经常更换进样口石英衬管,因为残留的盐类会沉积在石英衬管上和柱子的前端。另一种情况是沉积的盐将增加酸、碱化合物的峰脱尾,尤其是当这些盐被吹扫进入柱子前端时。预防酸、碱化学损伤的唯一方式就是避免将它们导入色谱柱内。如果固定相的化学损伤仅局限在柱子前端,可以通过修整柱子前端的污染段,问题容易得到解决。不过,定位于柱子前端的化学损伤现象是十分少见的,经常遇到的是整个柱子的固定相均为化学损伤。

3 色谱柱污染

尽管固定相的化学损伤是不可补救的,但在实际中可以去除绝大多数污染物,使色谱柱获得功能性恢



(a) 性能良好色谱柱；(b) 固定相受到化学损伤的色谱柱。柱温：135℃，其它条件与图2相同。色谱峰：1 为对-甲苯胺；2 为十四烷；3 为 4-氯代苯酚；4 为 1-十一醇；5 为 2-甲基萘；6 为十六烷；7 为月桂酸甲酯

图3 采用毛细管气相色谱柱对混合物的分离

复。通常，色谱工作者涉及两种类型污染，第一种不能洗脱的非挥发性物质；第二种最终能从柱子洗脱出来的半挥发性物质。柱子污染的症状为：产生吸附，出现鬼峰、脱尾峰、前延峰，发生分解，造成柱固定相过度流失和柱选择性改变。潜在的污染源包括：注射的样品、橡胶隔膜和金属垫碎屑、载气和捕集器中杂质以及其它来自外部如器皿和注射器中的杂质。

在分析柱前连接一段保护柱是一种经济而实用减少柱污染的有效方法。特别是在分析一些高极性、难挥发样品时，应选择保护柱。图4给出在气相色谱系统中，采用保护柱的示意图。保护柱可以很容易通过一个毛细柱接口部件与分析柱相连接。保护柱是由去活化石英拉制而成，很少或没有保留效应，因为它没有图渍固定相。

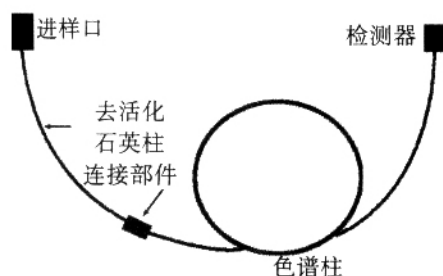


图4 气相色谱系统保护柱安装示意图

不像固定相化学损伤，污染的气相色谱柱的功能恢复有一些容易解决的方法。首先，也是最容易的补救方式是通过切除前端盘绕的色谱柱（大约50cm）。如果污染物位于柱子前端，那么色谱柱的性能会立即得到改善。如果柱性能没有得到改善，则可以判定污染物没有位于柱子的前端，下一步就是清洗进样系

统。进样口石英衬管将是造成柱子污染的主要原因，要及时更换清洗。如果进样口石英衬管没有污染，而且污染物又不位于柱子的前端，那么，可以判定整个柱子的固定相遭到严重污染。

冲洗柱子通常会洗脱出绝大多数非挥发性和半挥发性组分。如果固定相是化学键合性质的，通常用有机溶剂冲洗，色谱柱是安全的。溶剂冲洗并不破坏键合型固定相。不过，要避免在 Carbowax 或 DB-Wax 这样的腊质性固定相上用甲醇和水作溶剂冲洗。最佳方式是采用一组溶剂依次进行柱冲洗。通常，最佳溶剂组为 10ml 甲醇，10ml 二氯甲烷和 10ml 正己烷溶剂。如果必须用水去除盐类的话，那么在用甲醇冲洗之前，先用 10ml 水进行冲洗。

冲洗的方式是按照正常载气流速的反方向，从检测器端至进样口端方向进行冲洗。在所有冲洗结束之后，色谱柱重新使用之前，要用氮气通过柱子吹干 30min ~ 45min。在柱子加温之前，要用载气慢速吹干以防止损害固定相。目前，这种柱冲洗装置已市场销售，其价格不比一根新色谱柱贵。图5给出柱冲洗装置示意图。柱冲洗时应注意：柱固定相膜厚度 $\geq 2\mu\text{m}$ 会出现溶胀现象（不过，市售毛细柱从 0.2mm ~ 0.53mm 内径的柱液膜厚度一般是在 0.2 μm ~ 1.5 μm 厚度范围）^[3]；冲洗时，要将柱子一端插入冲洗溶剂内，加压载气源将冲洗液从柱内洗脱出。

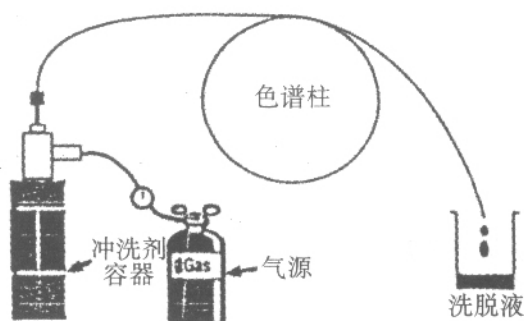


图5 毛细管柱冲洗装置示意图

冲洗柱子是去除污染物的最佳方式，但一般情况下，绝大多数人还喜欢选择高温老化方式去除柱内污染物。因为高温老化比较简便，因此也是一种去除污染物的有效方法。不过应注意，高温老化色谱柱也不是经常有效的，因为它仅仅去除挥发性和半挥发性组分。如果污染物粘附在进样口或污染物是非挥发性的，那么长期高温老化色谱柱则难以解决这一问题。

事实上，高温老化色谱柱所带来的弊病远远大于解决这一问题获得的好处。如果污染物是活性和非挥发性的，那么长期高温老化色谱柱则会缩短柱子的使

使用寿命。由此,这种高温老化也可以聚合某些污染物,导致色谱柱永久性损伤。高温老化色谱柱一般不超过1h~3h。色谱工作者应当认识到:只有半挥发和挥发性组分可以去除,当认为一根柱子被污染时,首先考虑的是应该对柱子进行冲洗,然后如果必要的话,才考虑高温老化方式。

避免污染的方法首先在于预防。所有样品都含有残留物,并且每一个样品组分会经过一段时间后发生改变。无论如何精心操作,每一个样品肯定会比上次注射进样时发生轻微改变。理由是分析样品中含有反应性或挥发性组分。化学催化剂及某些溶质其本身限制了柱子的使用寿命。具体表现为:酯类趋向于发生皂化反应;盐酸和内酯易发生水解反应;环氧化物在酸或碱环境中易发生开环反应。

适当的样品制备可最低限度减少色谱系统内的污染。在进样口石英衬管内放置石英棉,可预防柱子非挥发性残留物的污染。应注意在每次分析之前,要确认溶剂是无污染的,注射器是干净的,样品存放器皿和容器是清洁的。如果固定相已经在化学性质上发

生改变或损伤,那么没有什么方法可以将柱子恢复到它的原始状态。

4 结论

毛细管气相色谱柱如何能精心保养和避免一些损伤,在实际工作中发挥它应有的作用,这是每一名色谱工作者所面临的实际问题。如果按照上述方法精心保养和避免一些损伤的话,那么色谱柱可以使用很长时间,甚至数年。在最佳状态下保养色谱柱可以有利于结果的分析和保持数据良好的重现性、准确度和精密程度。同时,日常精心维护,可以降低分析成本。相信随着毛细管柱分析技术的不断发展与完善,这一领域的技能会更加趋于成熟。

参考文献

1. 傅若农,刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱. 北京:北京理工大学出版社,1992,95
2. Shawn, Reese. The care and maintenance of capillary GC columns, LC - GC Asia Pacific, 1998, 1(1): 18
3. 陈维杰,张铁垣,开管柱入门(译著). 北京:北京师范大学出版社,1982,55

收稿日期:1999-08-25

THE CARE AND MAINTENANCE OF CAPILLARY GC COLUMNS

Ding Junkai, Li Bailin

Liaoning Criminal Science and Technology Institute, Shenyang 110032

Abstract: The care and maintenance of capillary GC columns was introduced in this paper. Taking some measures and methods, in which how to take care of the capillary GC columns - avoiding column breakage, stationary phase damage and column contamination, and how to solve the problems in the routine application.

Key words: capillary GC column, column breakage, stationary phase damage, column contamination, care and maintenance

消息

本刊加入“万方数据——数字化期刊群”的说明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,本刊现已入网“万方数据——数字化期刊群”。所以,向本刊投稿并录用的稿件文章,将一律由编辑部统一纳入“万方数据——数字化期刊群”,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊或来电来信及时说明。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

“万方数据——数字化期刊群”是国家“九五”重点科技攻关项目。本刊全文内容按照统一格式制作,读者可上网查询浏览本刊内容,并征订本刊。

网 址: <http://www.wanfangdata.com.cn>

《创事技术》编辑部
2001年8月