

毛细管气相色谱柱的选择和使用过程优化

王志德 (湖南化工研究院 长沙 410007)

摘 要 阐述了选择毛细管柱的四个因素: 固定相、柱长、内径、膜厚。介绍了大口径毛细管柱的优点及其对填充柱的取代。提出了使用毛细管柱时应注意的事项。

关键词 气相色谱 毛细管柱 固定相

分类号 O657

Selection and Optimization of Capillary Column in Gas Chromatography

Wang Zhide

(Hunan Research Institute of Chemical Industry Changsha 410007)

Abstract Four parameters for selecting a capillary column, such as fixed phase, column length, internal diameter and film thickness, are described. Some advantage of the capillary are introduced. Attentions to using the column are also noted.

Key words gas chromatography capillary column fixed phase

随着现代气相色谱技术的发展, 毛细管气相色谱法 (CGC) 以其高超的分离能力、化学及热稳定性高、分析速度快、呈化学惰性等特点而广泛应用于石油化工、环境保护、天然产品、食品等领域的复杂有机混合物样品的分析。近年来, 许多新柱型、新技术不断出现, 使 CGC 不断完善, 特别是大口径毛细管柱的开发, 大有取代传统气相色谱填充柱之势。因此对于现在的气相色谱工作者来说应尽快熟悉和掌握这门技术, 适应现代技术发展需要。而毛细管气相色谱法的关键部分是毛细管色谱柱的选择和使用。

1 毛细管色谱柱柱型规格与操作条件的选择依据

目前, 国内出售的商品毛细管柱 (国内、国外均有生产) 品种、规格、牌号繁多, 这给使用毛细管柱的分析人员带来一定困难。其实各供应商产品相互可以替代, 不一定要追求某一特定的商品牌号。在选择毛细管柱时只需考虑以下四个因素: 固定相、内径、膜厚及柱长。

1.1 固定相

由于毛细管柱具有高分离能力, 在大多数应用方面, 有限数目的固定相就能替代几百种在填充柱中使用的固定相。目前可选择近 200 种固定液, 但

是使用最广泛的仍是侧链为甲基或被其它基团取代的聚硅氧烷类, 如 SE-30, OV-1, OV-101, DC-200 等。固定相的选择在一般色谱书中都有著述。通常, 固定相热稳定性随着其极性增加而降低, 对于色谱工作者, 必须特别注意固定相热稳定性极限。这些固定相在室温下粘度不同, 又会影响它们的最低使用温度, 例如: OV-1 (胶状) 的最低使用温度为 50℃, OV-101 (粘液) 的最低使用温度为 -50℃。因此, 在室温分离低沸点化合物 OV-101 较 OV-1 要好。表 1 以 HP 公司毛细柱为例列出了它们的应用范围及相似固定相。

1.1.2 内径选择

ID0.25mm: 适合于复杂多组份试样分析, 高分离工作的常规柱, 与大口径毛细管柱比, 负荷量低, 柱流失较小, 必须采用分流或无分流进样, 适合与质谱等高灵敏检测器联用。

ID0.32mm: 柱效稍低于 ID0.25mm 常规柱, 负荷量大于常规柱的 60%。可采用柱头进样, 分流/不分流进样, 有些情况下还可使用直接进样。

ID0.53mm: 这种使用广泛的毛细管柱可以替代大部分填充柱, 具有近似填充柱的负荷量, 与小口径毛细管柱相比使用更简便, 可采用直接进样技术。

表 1 毛细管柱应用组成及相似固定相

应用	HP 固定相	组成	极性	其它厂牌相似固定相
胺类, 烃类, 农药酚类和硫代物	HP - 1	100 % 聚甲基硅氧烷	非极性	OV - 1, SE - 30, OV - 101, DB - 1, BP - 1, SBP - 1
生物碱, 药物, 脂肪酸甲酯, 卤代化合物	HP - 5	5 % 苯基聚甲基硅氧烷	非极性	SE - 54, OV - 73, DB - 5, BP - 5, SPB - 5
Aroclors, 醇类, 农药及 VOAS	HP - 1301	6 % 氰丙基苯基聚甲基硅氧烷	弱极性	DB - 1301, DB - 624, RTX - 1301
Aroclors, 胺类, 农药及药物	HP - 35	35 % 苯基聚甲基硅氧烷	中极性	DB - 35, RTX - 35, SPB - 35, OV - 11
杀虫剂, 除草剂 TMS 糖及 aroclors	HP - 1701	14 % 氰丙基苯基聚甲基硅氧烷	中极性	DB - 1701, OV - 1701, BP - 10, SPB - 1701
药物, 乙二醇类, 杀虫剂, 甾族	HP50 +	50 % 苯基聚甲基硅氧烷	中极性	DB - 17, OV - 17, SP2250, SPB - 50, DB - 17
酸类, 醇类, 醛类, 丙烯酸, 脂类, 酮类及腈类	HP - FFAP	酸改性聚乙二醇 20M	极性	OV - 351, SP - 1000, DB - FFAP, BP - 21
溶剂, 二醇及醇类	HP - Wax	聚乙二醇 20M	极性	DB - Wax, Supelcowax - 10, BP - 20

113 固定液膜厚

随着膜厚的增加, 对两个流出时间相近的化合物的分离越好, 但是固定相的温度上限降低, 柱流失增加。因此, 毛细管柱液膜厚度 (df) 是一个重要的柱参数。一般商品柱的标准液膜厚为 0.125 ~ 0.33 μm。

对于低挥发性高沸物或热敏化合物, 往往选用薄液膜柱 (df: 0.25 ~ 0.5 μm), 主要用于在 300 以下流出的大部分样品。对于流出温度高于 300 的高分子量的化合物来说, 选用 df 0.1 μm 薄液膜柱是理想的。而且通常选择较短的柱子 (10 ~ 15m)。对于质谱等高灵敏度检测器通常选用薄膜柱 (df: 0.1 ~ 0.2 μm)。中等厚度 (1 μm ~ 1.5 μm) 厚膜柱主要用于在 100 ~ 200 流出的样品。超厚膜 (df: 3 ~ 5 μm) 柱主要用于低沸点化合物 (气体, 溶剂, 清洁剂等), 以便于在较高 (高于室温) 柱温下分析。它具有较高的试样负荷量, 但在高温下流失较大。

114 柱长的选择

5 ~ 10m: 分离小于 10 个组份 (不包含难分离物质对) 的简单试样或用于快速分析。

25 ~ 30m: 分离 10 到 50 个组份的中等至复杂混合物。

50 ~ 60m: 要求最高分辨率的应用, 分离大于 50 个组份或包含有难分离物质对的复杂试样程序升温分析。

当然在实际应用中选择毛细管柱时, 需要把以上 4 个参数加以综合考虑, 根据自己的仪器和进样系统方式选择适合于试样分析的毛细管柱。表 2、3、4 有助于我们选择毛细管柱。

表 2 柱内径与理论分离效率、最佳流速的关系

内径 ID (mm)	最小理论板高 (mm)	最大每米塔板数 (/m)	线速 (cm/s)	容积流量 (ml/min)
0.11	0.109	11000	40 ~ 50	0.12 ~ 0.3
0.25	0.22	4400	25 ~ 35	0.7 ~ 1.0
0.32	0.29	3500	20 ~ 35	1.0 ~ 1.7
0.53	0.45	2200	18 ~ 27	2.4 ~ 3.5

注: 流速以 He 气为标准。H₂ 约为 118 倍, N₂ 约为 0.15 倍。

表 3 不同内径下样品容量与液膜厚度关系

内径 ID (mm)	不同膜厚时的对应样品容量 (ng)						
	0.1 μm	0.25 μm	0.5 μm	1.0 μm	1.2 μm	2.5 μm	5.0 μm
0.1	10	25	50	100			
0.25	25	65	120	250	300	620	1200
0.32	32	80	160	320	380	800	1600
0.53	53	130	260	530	640	1300	2600

表 4 不同内径时柱长与分离效能关系

内径 ID (mm)	不同分离效能所对应的柱长 (m)		
	高	中	低
0.125	50 ~ 60	25 ~ 30	10 ~ 15
0.132	50 ~ 60	25 ~ 30	10 ~ 15
0.153	25 ~ 30	15	10

2 毛细管柱的正确使用

2.1 如何延长柱寿命

毛细管柱的寿命与使用载气的纯度、水蒸气含量以及分析样品的性质有关。因此一根柱子合理科学的使用是延长其寿命的最佳办法。

在没有载气通过时, 柱的固定液热分解较迅速, 所以在柱箱升温前应该先通上载气, 柱箱冷却后才能把载气关上。大多数情况下, 柱的寿命与它的使用温度成反比。采用稍低些的温度上限, 可以显著提高寿命, 程序升温到较高温度所维持的时间短对柱寿命的影响小。如 OV-101 使用温度上限为 300, 但把实际温度上限降到 280, 可使柱寿命显著延长。根据笔者经验, 一般实际使用温度上限可比固定相使用温度上限低 20。

载气中的水分能透过固定液膜吸在柱管表面上, 会取代或破坏固定液膜, 所以固定液极性越高, 越需要采用干燥的载气。例如 SE-30, SE-54 等对载气干燥要求不严, 而对 PEG20M, FFAP, 载气干燥就十分重要。而对于那些氧气能氧化的固定液(PEG20M, FFAP)对载气除氧亦很重要。因此, 停机使用时, 应将排空端密封住, 以防空气中的氧气对柱固定液的氧化作用。对于试样溶剂的选择也要注意, 如水、甲醇、二硫化碳等有着非常强的置换固定液的能力, 因此甲醇不宜用于 PEG20M。另外, 丙酮往往会引起硅酮降解。

212 毛细管的安装与老化

一根好的柱子, 由于安装不当, 可以造成理论

塔板数降低, 峰形增宽或拖尾, 灵敏度降低等。在毛细管色谱中, 由于柱体积很小, 载气流量很小, 微小的死体积将会引起峰拖尾, 柱效降低, 因此安装时应注意尽可能减少死体积的产生。毛细管色谱柱与不同进样器和检测器的连接, 不同公司的仪器均有严格要求, 我们在安装时应特别注意。

使用新毛细管柱前, 首先要对柱子进行老化处理。一般是先在 50 柱温下保持 1h, 赶走溶剂, 然后以 2~3 /min 的速度程序升温, 当达到固定液允许的最高使用温度老化 4h 即可。应当注意的是, 一根放置较长时间的柱子, 在使用之前, 也必须按上述程序进行老化, 而不可突然将柱温升至很高, 防止柱液膜被破坏。

参 考 文 献

- 1 孙传经 毛细管色谱法 北京: 化学工业出版社, 1991 :15~55
- 2 傅若农编译 大口径毛细管柱的优越性 国外分析仪器技术与应用, 1992, (3): 20~25
- 3 Hewlett2Packard Company. Analytical Columns and Supplies ·U. S. A. : Hewlett2Packard Company ·1995 80~90

收稿日期: 1998 - 04 - 02

(上接第 10 页)

“颜料垫片”的作用, 可减少昂贵的二氧化钛“底颜料”的用量。这无疑给涂料工业带来极大的好处。

315 油墨工业

油墨用超细碳酸钙可代替价格较高的胶质钙, 并可提高油墨光泽度和透明度。

4 发展前景

目前, 我国超细活性碳酸钙的产量约 5 万 t/a, 远远不能满足市场需求, 每年需从日本、英国等国家进口十几万吨, 1997 年 1~8 月份, 海关统计出口碳酸钙的产量为 27623t, 金额为 15311 万美元, 单价为 55 美元/t。进口碳酸钙量为 63318t, 金额为 1698128 万美元, 单价为 268 美元/t, 而 10 月份美国涂复用超细碳酸钙价格为 265 美元/t, 沉淀级超细碳酸钙(粒径为 0105~0.5 μ m)价格是 580 美元/t, 我国超细碳酸钙价格在 1400~1600 元/t, 沉淀碳酸钙价格为 550 元/t 左右。这说明我们以低价格出口普通碳酸钙, 以高价格购进超细钙, 我国现有中小型碳酸钙生产企业 200 多家, 但大多设备落

后, 技术水平低, 产品品种单一, 经济效益差。如果这些企业对设备进行必要的改造, 如改进反应塔, 增加温度控制、改善气体流量及表面改性的设备后, 可生产超细活性碳酸钙。同时, 我国有丰富的石灰石矿源, 全国大部分氨碱法生产纯碱的厂家都有自己的石灰窑, 除满足纯碱生产所需用外, 或有石灰乳过剩, 或有二氧化碳气体过剩, 甚至两者都有剩余, 因此, 这些厂家也可生产超细活性碳酸钙。由此可从根本上改变我国低价出口碳酸钙, 高价购进超细碳酸钙的现状。所以, 发展超细碳酸钙是大有可为的。

参 考 文 献

- 1 韩维屏 国外超细碳酸钙制备工艺概况 化学与粘合, 1984, (3): 183-186
- 2 毛麒麟 碳酸钙开发技术动向 化工科技动态, 1995, (10): 8~12
- 3 王毓娥 日本碳酸钙工业发展动向 无机盐工业, 1985(5): 39~42

收稿日期: 1997 - 11 - 12