

耐高温三乙醇胺毛细管气相色谱柱的制作和测评

吴秀红, 王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 三乙醇胺可以被用作固定液来制作气相色谱柱. 由于三乙醇胺分子量较低, 固定相容易挥发, 因而该色谱柱允许使用温度很低. 为了提高此类色谱柱的使用温度, 用溶胶-凝胶法制作了三乙醇胺的毛细管气相色谱柱. 甲基三甲氧基硅烷单体水解后逐渐缩聚成凝胶结构, 此凝胶也可与含羟基的三乙醇胺以及石英毛细管内壁上的硅羟基脱水缩合, 因此三乙醇胺与毛细管内壁间通过一系列化学键维系着. 测试结果表明, 用此法制成的色谱柱最高使用温度可以大幅度地提高.

[关键词] 三乙醇胺, 溶胶-凝胶, 气相色谱

[中图分类号] O657.7⁺1, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2004) 04-0068-03

0 引言

三乙醇胺是浅黄色的粘稠液体, 可以作为固定液制作气相色谱柱. 这种色谱柱通常用来分析低级醇和火箭助推剂中的胍及甲胍等化合物^[1]. 然而, 这类小分子的固定液制成的色谱柱都有一个致命的缺陷: 色谱柱能承受的最高使用温度都比较低. 三乙醇胺气相色谱柱能承受的最高使用温度是 75℃^[1]. 而在这样低的温度下, 某些分子量较大或极性较强的化合物在三乙醇胺柱上的保留时间将会很长, 往往很难出峰, 甚至有可能不能出峰而沉积在色谱柱中, 导致色谱柱损坏. 因此, 提高三乙醇胺色谱柱的允许使用温度以拓宽该柱的使用范围便成了一件有意义的工作.

1 实验部分

1.1 主要仪器和药品

HP4890D 气相色谱仪(带 FID 检测器)(安捷伦公司); ϕ 0.25 mm i. d. 石英毛细管(河北永年石英毛细管厂); 三乙醇胺(南京化学试剂厂); 丙酮(上海凌峰化学试剂有限公司, AR); 甲基三甲氧基硅烷(武汉大学化工厂); 三氟乙酸(上海化学试剂公司, CP).

1.2 毛细管色谱柱的制作

截取 ϕ 0.25 mm i. d. 的石英毛细管 6 m, 用氮气将丙酮 1 mL 压入毛细管并流出进行冲洗, 继续通入氮气 30 min 将毛细管吹干. 将 0.18 g 三乙醇胺、200 μ L 丙酮、100 μ L 甲基三甲氧基硅烷及 100

μ L 三氟乙酸混合均匀. 将此溶液压入毛细管并让其在毛细管内停留约 20 min, 然后将多余溶液压出管外. 继续通氮气 60 min 将毛细管内壁上的涂层吹干. 将该毛细管柱放入气相色谱仪的烤箱内, 一端接入色谱仪的气化室, 通以氮气, 另一端放空, 从 60℃开始, 以 1℃/min 升至 250℃后维持该温度 180 min. 取出该柱, 压入 1 mL 丙酮冲洗后, 吹干备用.

2 结果与讨论

2.1 几类化合物的分离

图 1~ 图 4 分别是醇、胺、酯、芳香化合物的分离, 最低使用温度是 120℃, 最高使用温度是 185℃. 从图中可以看出, 峰形左、右对称, 不对称因子(*A*)基本为 1. 该柱并不长, 仅为 6 m, 但是化合物的分离效果较好.

2.2 固定相的极性

固定相的极性可用麦氏常数(McReynold's Constant)之和来表示. 表 1 是该毛细管柱麦氏常数测定结果.

表 1 三乙醇胺为固定相的溶胶-凝胶毛细管色谱柱的麦氏常数						
Stationary phase	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i>	<i>S</i>	General polarity
Triethanol amine	472	754	643	892	814	3 575

注: *X*: benzene(苯); *Y*: 1-butanol(正丁醇); *Z*: 2-pentanone(2-戊酮); *U*: 1-nitropropane(1-硝基丙烷); *S*: pyridine(吡啶).

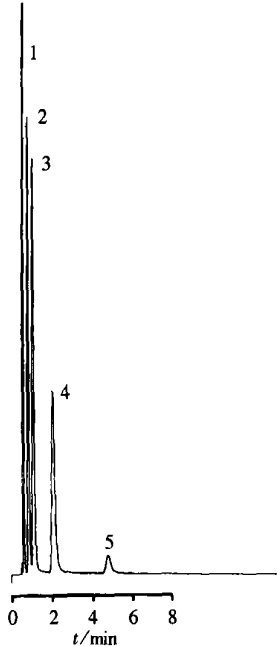
根据三乙醇胺的结构, 其极性应该是比较高的. 120℃时实际测定的用麦氏常数之和表示的总极性(general polarity)如表 1 所示为 3 575. 文献记载的弱极性的聚二甲基硅氧烷柱的总极性为 229^[2].

收稿日期: 2004-02-12.
基金项目: 南京师范大学留学回国人员启动基金资助项目(2001HXXXGQB912).
作者简介: 吴秀红(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事溶胶凝胶法毛细管气相色谱柱的研制的学习与研究. E-mail: sunnywuxh@163.com
通讯联系人: 王东新(1949-), 博士, 副教授, 主要从事色谱学的教学与研究. E-mail: dongxinw@sohu.com

由此可见, 三乙醇胺是一种极性相当强的固定相. 图 1 中相对分子质量较小但极性较强的 1, 4 丁二醇比分子量较大但极性较弱的正辛醇出峰迟这一事实也表明了固定相三乙醇胺的强极性.

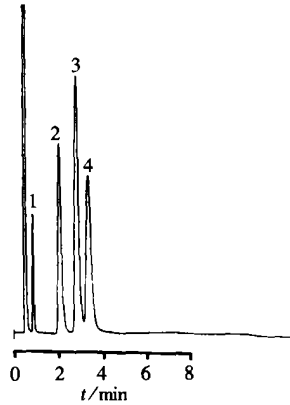
2.3 色谱柱的重复性

表 2 是在同一根三乙醇胺柱上重复 10 次测定醇的保留时间的平均值和相对标准偏差(RSD). 其相对偏差最大不超过 0. 15%. 良好的时间重复性说明了这种色谱柱的固定相在远高于其文献记载的最高允许使用温度条件下使用时的稳定性.



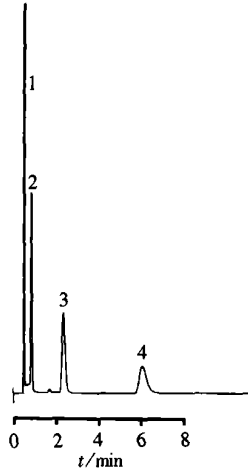
分离柱: 6 m× 250 μm i. d. 石英毛细管柱; 固定相: 三乙醇胺; 载气: N₂; 进样: 分流进样(50 1, 250℃); 检测器: FID, 300℃; 柱温: 150℃. 峰号对应物: (1) 丙醇; (2) 戊醇; (3) 己醇; (4) 辛醇; (5) 1,4-丁二醇

图 1 醇和二醇在三乙醇胺柱上的分离



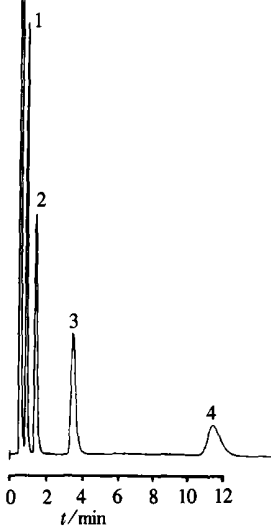
分离柱: 6 m× 250 μm i. d. 石英毛细管柱; 固定相: 三乙醇胺; 载气: N₂; 进样: 分流进样(50 1, 250℃); 检测器: FID, 300℃; 柱温: 150℃. 峰号对应物: (1) 甲酰胺; (2) N, N-二甲苯胺; (3) N-甲基苯胺; (4) 邻甲苯胺

图 2 苯胺衍生物和酰胺在三乙醇胺柱上的分离



分离柱: 6 m× 250 μm i. d. 石英毛细管柱; 固定相: 三乙醇胺; 载气: N₂; 进样: 分流进样(50 1, 250℃); 检测器: FID, 300℃; 柱温: 185℃. 峰号对应物: (1) 乙酸乙酯; (2) 丙二酸二乙酯; (3) 苯甲酸异戊酯; (4) 邻苯二甲酸二乙酯

图 3 酯在三乙醇胺柱上的分离



分离柱: 6 m× 250 μm i. d. 石英毛细管柱; 固定相: 三乙醇胺; 载气: N₂; 进样: 分流进样(50 1, 250℃); 检测器: FID, 300℃; 柱温: 120℃. 峰号对应物: (1) 甲苯; (2) 氯苯; (3) 苯甲醛; (4) 1, 2, 3-三氯苯

图 4 一些芳香化合物在三乙醇胺柱上的分离

表 2 醇在溶胶-凝胶三乙醇胺柱上保留时间的重现性(n = 10)

Solute	Average <i>t_r</i> /min	RSD(%)
<i>n</i> -propanol	0.56	0.14
<i>n</i> -pentanol	0.81	0.15
<i>n</i> -hexanol	1.05	0.11
<i>n</i> -octanol	2.05	0.09
1, 4 butanediol	4.78	0.08

注: 实验条件与图 1 相同.

2.4 色谱柱中固定相的结构

在上述三乙醇胺柱的制作中, 使用了溶胶-凝胶法^[3, 4]. 甲基三甲氧基硅烷在三氟乙酸(含微量的水)的催化作用下水解为多羟基化合物. 这些多羟基化合物互相之间脱水缩聚为三维网状结构. 随

着聚合度的增加,凝胶逐渐生成.在此过程中,具有羟基的三乙醇胺也会参加缩聚反应.石英毛细管内壁上的硅羟基同样也会和上述三维网状结构间发生缩合^[2].实际的结果是三乙醇胺和石英毛细管新的内表面之间形成了化学键.这就是用溶胶-凝胶法制取的三乙醇胺柱在远高于其固定相最高允许使用温度(75℃)的条件下连续使用而固定相并未流失的原因.此种制柱法由于将毛细管去活、固定相涂渍及固载化同步完成,制柱时间大为缩短,而且克服了传统制柱法中去活不均匀等缺点^[5].

3 结论

上述的溶胶-凝胶法是一种较新的制取毛细管柱的方法.对于一些小分子固定相,其最主要的优点是可以提高柱子的可使用温度.只要固定相分子有可参加缩合反应的羟基,就可以使用这种方法来

制取毛细管气相色谱柱.其缺点是由于固定相的羟基发生了缩合,小分子固定相可能会发生一定程度的改性.

[参考文献]

- [1] 吉化公司研究院物化室色谱组,顾蕙祥,阎宝石.气相色谱实用手册[M].第2版.北京:化学工业出版社,1990.72.
- [2] Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography[M]. Amsterdam: Elsevier, 1991.93.
- [3] Wang D, Chong S L, Malik A. Sol-Gel Column Technology for Single-Step Deactivation, Coating, and Stationary-Phase Immobilization in High-Resolution Capillary Gas Chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69(22): 4566-4576.
- [4] 王东新, Malik A. 溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱[J]. 色谱, 2002, 20(3): 279-282.
- [5] 王东新. 新一代气相色谱柱——溶胶-凝胶毛细管柱[J]. 化学世界, 2003, 44(5): 266-269, 273.

Making and Evaluating of Triethanol Amine Capillary Column for GC Used at High Temperatures

WU Xiuhong, WANG Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Triethanol amine can be used as stationary phase to make capillary columns for GC. As the stationary phase, the molecular weight of triethanol amine is relatively small and the molecules are easy to evaporate at high temperatures, so the highest temperatures at which the column can be used is limited. In order to be used at high temperatures, the triethanol amine capillary column is made by using sol-gel method. The methyltrimethoxysilane is hydrolyzed and this reaction is followed by condensation, with the three-dimensional gel gradually formed. Triethanol amine and the silanols on the inner wall of the capillary also take part in the condensation so that triethanol amine is actually bonded to the inner wall of the column. The testing result has shown that the maximum temperature at which the sol-gel column can be used is over twice as high as before.

Key words: triethanol amine, sol-gel, gas chromatography

[责任编辑: 严海琳]