

用单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯制备溶胶-凝胶 毛细管气相色谱柱及其分离能力之研究

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] 采用溶胶-凝胶法制备了以单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯为固定相的毛细管气相色谱柱. 该毛细管气相色谱柱显示了良好的分离能力, 色谱图表明: 烷烃、芳烃、醇、胺、酸、酚、酯等各种极性与非极性化合物都可在该柱上得到很好的分离. 良好的重现性与平稳的基线说明色谱柱出色的热稳定性. 尖锐狭窄的峰形与 2 802/m 的理论塔板数表明较高的柱效. 对称的色谱峰与数值为 1 的不对称因子则表明良好的柱惰性.

[关键词] 溶胶-凝胶, 毛细管柱, 气相色谱, 单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯

[中图分类号] O 657. 7 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009) 02-0048-04

Preparation of the Sol-Gel Capillary Column for Gas Chromatography With Polyoxyethylene Sorbitan Monolaurate as Stationary Phase and Separation on the Column

Wang Dongxin

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

Abstract Sol-gel method was used in preparing capillary column with polyoxyethylene sorbitan monolaurate as stationary phase for gas chromatography. The gas chromatography of the sol-gel column showed excellent separation of various compounds including nonpolar and polar compounds such as alkanes, aromatic hydrocarbons, alcohols, amines, carboxylic acids, phenols, esters etc. Good repeatability and low base-line indicated excellent thermostability. Sharp and narrow peaks and the theoretical plate number (2 802/m) indicated good column efficiency. Symmetric peaks and the value of asymmetric factor showed good inertness of the column.

Key words sol-gel, capillary column, gas chromatography, polyoxyethylene sorbitan monolaurate

毛细管气相色谱为了某些特殊化合物分离的需要, 往往采用特定的固定相. 通常这些固定相的分子量都不大, 高温时会大量流失. 解决这个问题的方法之一是采用溶胶-凝胶方法制备毛细管色谱柱.

溶胶-凝胶法^[1]是针对传统的气相色谱柱的缺陷而设计的. 溶胶-凝胶法制得的色谱柱表现出良好的惰性、出色的分离性能^[2]、高柱效及高稳定性^[3]. 本实验采用溶胶-凝胶法制备了以单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯为固定相的毛细管柱, 并对各种有机物进行分析测试以检测该柱的色谱性能.

1 实验部分

1.1 仪器、材料与药品

仪器: 安捷伦 4890D 气相色谱仪 (带 FID 检测器); 自制的气体压力填充装置; 800 型离心机 (上海手术器械厂); WH-2 微型旋涡混合仪 (上海沪西分析仪器厂).

材料与试剂: 石英毛细管 (250 μm id, 河北省永年锐泽色谱器件有限公司); 二氯甲烷 (AR, 上海宏图化学试剂厂); 三氟乙酸 (AR, 中国西药 (集团) 上海化学试剂公司, 加入 5% 水); 单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯 (上海至柔化工有限公司); 含氢硅油 (武汉大学化学试剂厂); 甲基三甲氧基硅烷 (武汉大学化学试剂厂).

收稿日期: 2008-09-10

通讯联系人: 王东新, 博士, 教授, 研究方向: 色谱分离技术与新型色谱柱开发. E-mail: wangdongxin@njnu.edu.cn

1.2 制备溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱

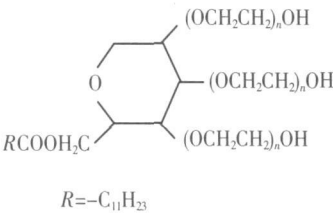
截取石英毛细管 (250 μm i d) 10 m, 用惰性气体 (氮气或氦气) 将少许二氯甲烷压入并流经该毛细管, 继续通惰性气体 30 m in 让其干燥; 取单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯 (0. 074 0 g)、含氢硅油 (50 m g)、二氯甲烷 (300 μL)、甲基三甲氧基硅烷 (300 μL)、三氟乙酸 (100 μL) 依次加入有盖微型离心管并振荡混合均匀. 于 4 000 r / m in 离心 1 m in 取上层清液备用.

用惰性气体将上述溶胶溶液压入石英毛细管, 让溶液在管内停留约 20~ 30 m in, 然后将溶液用惰性气体压出管外, 继续通惰性气体 60 m in 让涂层干燥并与毛细管内表面键合; 将该柱放入气相色谱仪内, 一端放空, 另一端接入气化室. 在通入惰性气体的条件下, 以 1℃ / m in 速率缓慢升温至 280℃并维持该温度 300 m in, 然后取出该柱, 压入 1 m L 二氯甲烷清洗后备用.

2 结果与讨论

2.1 溶胶-凝胶制柱方法的原理

本研究中采用的固定相是单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯. 它的分子式如下所示, 作为气相色谱固定相, 其最高允许使用温度为 180℃:



这种固定相分子中有活性官能团 —OH, 这正好符合溶胶-凝胶柱中固定相与凝胶层键合的需要. 其反应机理参见文献 [1].

溶胶-凝胶柱中固定相和石英毛细管的内表面产生了化学键, 这种固载化模式与固定相分子间的交联不同, 它使固定相有更高的热稳定性, 色谱柱能承受更高的温度. 在本实验中, 加热老化时色谱柱温度一直到 280℃, 远远超过手册中给出的该固定相最高允许使用温度 180℃. 加热后色谱柱对各种有机物不仅表现出良好的分离效果, 而且热稳定性大增, 这表现为色谱柱升温超过 180℃时基线没有上升或只有微小幅度的升高.

2.2 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱色谱分离结果

单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯色谱柱对于各类化合物, 尤其是极性化合物, 有很好的分离性能, 如图 1~ 4 所示. 由图可知, 分离效果良好, 峰形尖锐对称, 表现出良好的柱效与惰性.

图 1~ 4 中在温度上升的过程中基线平稳或略有上升, 这说明固定相有很好的热稳定性, 并没有随着温度的升高发生热分解或是大量挥发. 溶胶-凝胶法产生的键合固载化效果明显.

2.3 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱的极性

分离极性化合物的色谱柱固定相也应该是极性的. 色谱柱固定相的极性可以用麦氏常数 (McReynolds constants) 来表示. 麦氏常数分别是指苯、丁醇、戊酮-2、硝基丙烷和吡啶在某一固定液上的保留指数和非极性固定液 (角鲨烷) 上的保留指数之差.

这 5 个差值分别用 X、Y、Z、U、S 表示. 这些差值之和或者平均值作为该固定液相对极性强弱的度量, 数值越大, 极性越强.

表 1 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯毛细管柱的麦氏常数

Table 1 The McReynolds constants of the column using sol gel polyoxyethylene sorbitan monolaurate as stationary phase

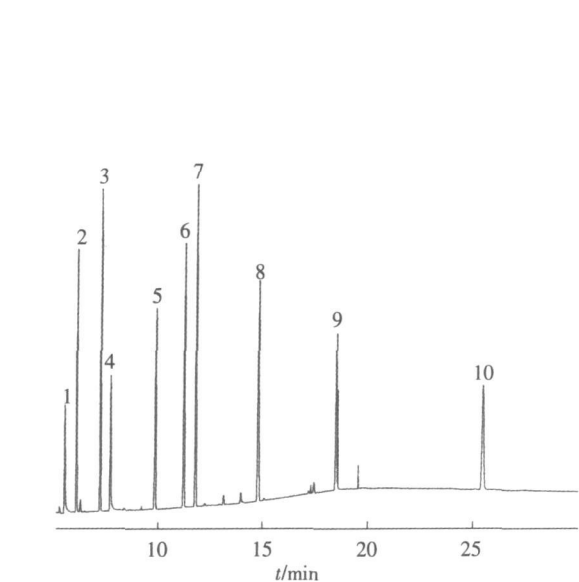
X	Y	Z	U	S	总极性
105	266	175	185	281	1 012

X: 苯; Y: 1-丁醇; Z: 2-戊酮; U: 硝基丙烷; S: 吡啶; 温度: 120℃

由表 1 可见, 以单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯为固定相的溶胶-凝胶柱极性为中等强度.

2.4 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱保留时间的稳定性

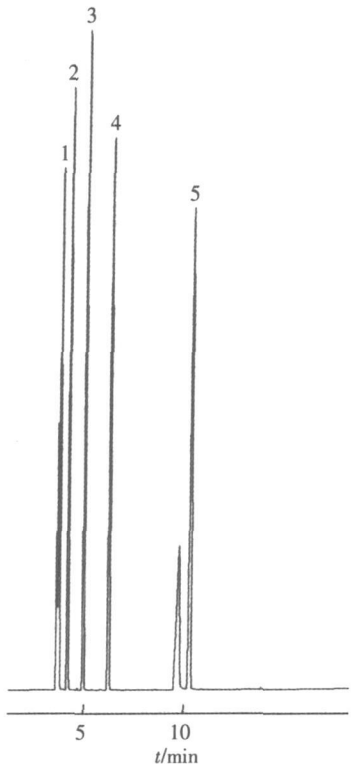
表 2 是图 1 色谱条件下混合物在单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的保留时间及其变异系数 (相对



分离柱:10 m×250 μm i.d.石英毛细管柱; 固定相: 单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯; 载气: N₂; 进样: 分流进样 (50:1, 250℃); 检测器: FID, 280℃; 程序升温: 60℃, 10℃/min, 245℃. 峰号对应物: 1. 十一烷; 2. 正己醇; 3. N,N-二甲基苯胺; 4. 丁酸; 5. 1,4-丁二醇; 6. 萘; 7. 2,3-二甲苯酚; 8. 苯甲酸异戊酯; 9. 邻苯二甲酸二乙酯; 10. 邻苯二甲酸二丁酯

图 1 混合物在溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的分离

Fig.1 The separation of mixture on the sol-gel polyoxyethylene sorbitan monolaurate column

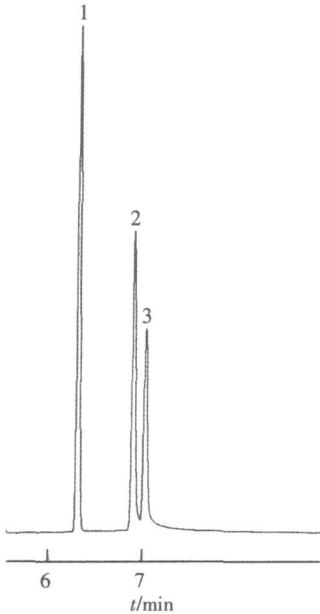


色谱条件与图 1 相同.

峰号对应物: 1. 丙醇; 2. 丁醇; 3. 戊醇; 4. 己醇; 5. 1,4-丁二醇; 6. 辛醇

图 2 醇类化合物在溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的分离

Fig.2 The separation of alcohols on the sol-gel polyoxyethylene sorbitan monolaurate column

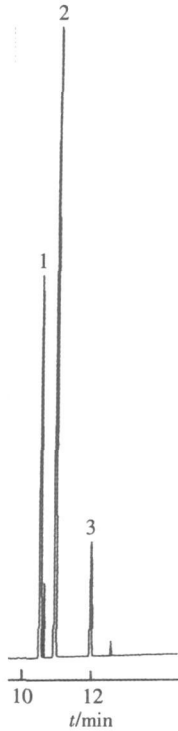


色谱条件与图 1 相同.

峰号对应物: 1. 苯胺; 2. N-二甲基苯胺; 3. N,N-二甲基苯胺

图 3 胺类化合物在溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的分离

Fig.3 The separation of amines on the sol-gel polyoxyethylene sorbitan monolaurate column



色谱条件与图 1 相同.

峰号对应物: 1. 苯酚; 2. 邻甲苯酚; 3. 2,3-二甲苯酚

图 4 酚类化合物在溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的分离

Fig.4 The separation of phenols on the sol-gel polyoxyethylene sorbitan monolaurate column

标准偏差). 测试次数为 10次. 测定保留时间的相对标准偏差不超过 1. 12%. 保留时间良好的重现性也同样表明了该柱中溶胶-凝胶固定相的稳定性.

表 2 混合物在溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱上的保留时间的重现性 (n = 10)

化合物	十一烷	正己醇	N, N-二甲苯胺	丁酸	1, 4-丁二醇	萘	2, 3-二甲苯酚	苯甲酸异戊酯	邻苯二甲酸二乙酯	邻苯二甲酸二丁酯
平均保留时间 /min	5. 499	5. 997	7. 075	7. 669	9. 814	11. 162	11. 826	14. 834	18. 506	25. 498
相对标准偏差 (RSD, %)	1. 12	0. 54	0. 63	0. 85	0. 73	0. 52	0. 55	0. 68	0. 75	0. 81

2. 5 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯柱的柱效和不对称因子

采用苯甲酸异戊酯为探测物, 在 120℃测定了该色谱柱的效率. 理论塔板数约为 2 800 /m 左右, 表明柱效较好, 图 1~ 4中狭窄而尖锐的色谱峰也表明了这一点. 同时测定了该色谱柱的不对称因子, 测定结果基本为 1, 表明峰形左右对称, 无明显拖尾, 即表明固定相惰性良好.

表 3 溶胶-凝胶单月桂酸聚乙二醇山梨醇酐酯毛细管柱的不对称因子和柱效率

柱尺寸 (m ×mm i d)	不对称因子	柱效率探测化合物	柱效率探测温度 /℃	柱效率 /m
10× 0. 25	1	苯甲酸异戊酯	120	2 802

3 结 论

溶胶-凝胶法是一种迅速、简单地制取毛细管气相色谱柱的新方法, 它克服了传统方法中去活效果不一致的缺点. 在这个过程中, 去活、固定相的涂渍及固定相的固载化被一步完成, 因而在制柱时间上大为缩短. 溶胶-凝胶柱的柱效高、耐热性能好、柱容量大^[4]. 且溶胶-凝胶制柱法是一个普遍适用的方法^[5], 用各种不同的固定相都可以制备出性能稳定、分离效果好的溶胶-凝胶色谱柱.

[参考文献] (References)

[1] Wang D X, Chong S L, Malk 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): 4 566-4 576

[2] 王东新, Malk 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): 280-282
Wang Dongxin, Malk A. Preparation of capillary gas chromatographic columns for separation of polar organic compounds by sol-gel method[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(3): 280-282 (in Chinese)

[3] 王东新, Malk A. 溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 467-471.
Wang Dongxin, Malk A. The inspection of the thermostability of the sol-gel column in gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2003, 31(4): 467-471 (in Chinese)

[4] 王东新, Malk A. 聚二甲基硅氧烷溶液-凝胶气相色谱毛细管柱与传统毛细管柱的柱容量比较[J]. 色谱, 2002, 20(6): 534-536
Wang Dongxin, Malk A. Comparison of the capacity of a sol-gel coated poly(dimethylsiloxane) capillary column and a conventional column[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(6): 534-536 (in Chinese)

[5] 王东新. 新型溶胶凝胶气相色谱柱: 聚甲基苯基硅氧烷柱、Carbowax柱及 PEG-Silane柱[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 5-8
Wang Dongxin. New members in the family of the sol-gel columns for gas chromatography: PMPS column, carbowax column and PEG-silane column[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23(4): 5-8 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]