

一种溶胶-凝胶改性聚二甲基硅氧烷 气相色谱柱的制作和分离效果的研究

王东新¹, 周宁琳^{1,2}

(1 南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097;

2 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 用醋酸乙烯酯 (VAc) 与端羟基聚二甲基硅氧烷 (hydroxy-terminated PDMS 或 OH-terminated PDMS) 反应得到 PDMS-VAc 接枝共聚物. 以此共聚物为固定液用溶胶-凝胶法制成毛细管气相色谱柱. 此色谱柱的分离能力较强, 不仅对于烷烃类和芳烃类等化合物达到有效的分离, 而且对酚类和胺类等较难分离的化合物也有令人满意的分离效果. 更值得一提的是该柱对各类有机物的混合物的分离也相当出色. 测定结果表明该色谱柱对各类化合物, 特别是对极性化合物的惰性良好, 不对称因子 (A) 的测定结果均为 1. 柱效率较高, 理论塔板数达到 2940/m. 该柱且具有良好的稳定性, 各类化合物保留时间 10 次测定的相对标准偏差不超过 0.30%. 麦氏常数总和测定值为 464 表明此固定相已达中等极性.

[关键词] 醋酸乙烯酯, 端羟基聚二甲基硅氧烷, 毛细管气相色谱

[中图分类号] O657.7⁺ **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292-(2005)01-0076-04

A New Modified Poly-Dimethylsiloxane and Its Application in Gas Chromatography

WANG Dongxin¹, ZHOU Ninglin^{1,2}

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

2 Jiangsu Research Center of Biomedical Functional Material Engineering, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract PDMS-VAc is obtained from the reaction between VAc and hydroxy-terminated poly-dimethylsiloxane (or OH-terminated PDMS). It is used as stationary phase to make capillary column for gas chromatography by using sol-gel method. The column has a strong separative power and can not only efficiently separate alkyl compounds and aromatic compounds, but also satisfactorily separate such compounds as hydroxybenzenes and amines which are difficult to separate. What is more, the column can separate various organic compounds quite well. The testing results show that the column has a good inertia for various organic compounds and especially polar compounds. The testing result of unsymmetric gene (A) is 1. This column also shows good column efficiency, satisfactory stability and fine symmetry of the peaks. The testing result of the sum of McReynolds constants is 464, which shows that the polarity of the new stationary phase is stronger than that of PDMS, reaches the middling polarity.

Key words vinyl acetate, hydroxy-terminated poly-dimethylsiloxane, capillary column for gas chromatography

聚二甲基硅氧烷是高分子化合物, 可用来作气相色谱中的固定相. 它的涂渍性能好, 用它作固定相制成的毛细管气相色谱柱性能稳定, 使用温度高, 分析范围广, 是目前使用最广泛的气相色谱固定相之一. 聚二甲基硅氧烷也可以在分子链上引入含各种不同的基团的侧链而将其改性. 使用改性后的聚二甲基硅氧烷为固定相能使其色谱分析范围大为增加. 醋酸乙烯酯改性的聚二甲基硅氧烷就是

其中一种, 它是一种新型的气相色谱的固定相.

在本研究中采用的是具有端羟基的聚二甲基硅氧烷 (OH-terminated PDMS), 这就使得采用溶胶-凝胶法制取毛细管气相色谱柱成为可能. 溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱是本文作者在 1997 年与南佛罗里达大学 (University of South Florida) 的 Malik 博士共同提出的^[1]. 此类色谱柱可在高达 400°C 以上的温度下使用, 对各类有机化合物分离效果极佳,

收稿日期: 2004-06-23

基金项目: 南京师范大学留学回国人员启动基金资助项目 (2004HXXXQB912).

作者简介: 王东新 (1949-), 博士, 副教授, 主要从事新型气相色谱柱的研制等方面的教学与研究. E-mail: dongxin@sohu.com

它的柱效、谱峰的对称性、保留值的重现性等都是一流的,而且制作过程简便易行^[1-7]。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

搅拌器,回流冷凝管,温度计,通氮导管,四颈瓶,Agilant 4890D 气相色谱仪(带有 FID 检测器), ϕ 0.25 mm 的石英毛细管(河北永年石英毛细管厂),端羟基聚二甲基硅氧烷($M = 4\,000$ OH-terminated PDMS 武汉大学化工厂),醋酸乙烯酯(VAc, CP, 上海化学试剂公司),过氧化苯甲酰(BPO, CP, 上海化学试剂公司),含氢硅油($M = 1\,000$ 武汉大学化工厂),N,N-二甲苯胺(AR, 上海精化科技研究所),己醇(CP, 上海凌峰化学试剂公司),1,4-丁二醇(CP, 扬中县化剂厂),邻苯二甲酸二乙酯(CP, 上海化学试剂公司),邻苯二甲酸二丁酯(AR, 永华特种化学试剂厂),苯甲酸异戊酯(GR, TCI),正十一烷(AR, Merck-Schuchardt Germany),2,3-二甲苯酚(AR, Fluka Chemie AG, Germany),萘(AR, 上海化学试剂公司)。

1.2 接枝共聚物的合成

将醋酸乙烯酯(VAc)重新蒸馏,收集74℃的馏分;引发剂过氧化苯甲酰(BPO)精制后备用。精制过程: BPO 与 CHCl_3 以 1:4(W/W)混合,溶解并过滤以后,将滤液滴入甲醇(为 CHCl_3 的质量的两倍),BPO 以针状晶体析出,过滤后得到晶体,用溶剂冲洗后真空干燥。

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计、通氮导管的四颈瓶中加入一定量的端羟基聚二甲基硅氧烷,加热搅拌。然后,在氮气气氛中在60℃下滴加1/3溶有引发剂 BPO 的醋酸乙烯酯单体,滴加完毕后在60℃反应1h,升温至回流温度,再滴加剩余的单体和引发剂,滴加完毕后,让其在回流温度下反应5h。反应完毕后,减压抽去未反应的多余低分子物,然后以甲醇为溶剂,用索氏提取器将形成的均聚物溶解除去,与接枝共聚物分离,最后得到乳白色的 OH-terminated PDMS-VAc 粘稠接枝共聚物。

FT-R 数据: $3\,450\text{ cm}^{-1}$, $1\,732\text{ cm}^{-1}$, $1\,448\sim 1\,388\text{ cm}^{-1}$, $2\,963\text{ cm}^{-1}$, $1\,261\text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} , $1\,093\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 。 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处有很强的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰是接枝共聚物的有力证据。

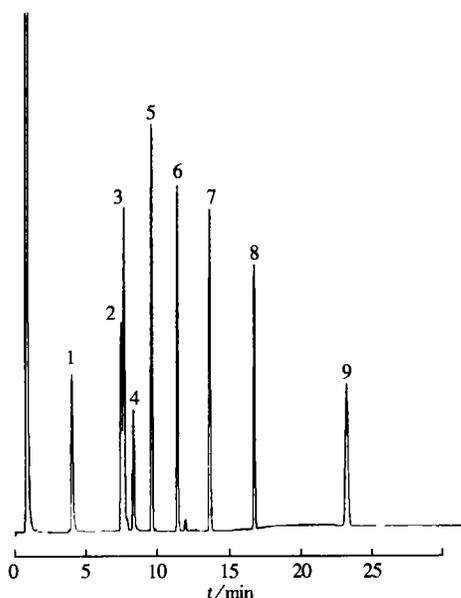
1.3 色谱柱的制作

截取 ϕ 0.25 mm 的石英毛细管 8 m, 用氮气将 2 mL 二氯甲烷压入并流过该毛细管进行清洗。继续通氮气 30 min 吹干毛细管。

称取 1.2 中得到的 OH-terminated PDMS-VAc 接枝共聚物 0.0535 g 再加 20 mg 含氢硅油($M = 1\,000$)、400 μL 二氯甲烷、90 μL 的甲基三甲氧基硅烷及 90 μL 三氟乙酸,将其振荡混合均匀,得一澄清溶液。将该溶液以 4 000 r/min 离心处理,以除去可能的沉淀。将上层清液取出,压入毛细管并让其在毛细管内停留 30 min,然后将溶液压出管外。继续通氮气 60 min,让粘附在管壁上的固定相溶液干化并与管壁间成键^[1]。然后,将该毛细管柱的一端接入气相色谱仪的气化室通以氮气,另一端在柱箱内放空。将柱箱升温,升温程序:起始温度为 40℃,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高至 280℃并维持该温度 5 h。最后,将该柱取出,用 1 mL 二氯甲烷压入并流过该柱进行冲洗。

1.4 色谱柱测试

以丙酮为溶剂,将正己醇、丁二醇、十一烷、N,N-二甲苯胺、萘、2,3-二甲苯酚、苯甲酸异戊酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯溶于丙酮,配制成每种化合物约为 10~30 mg/L 的混合溶液并用该色谱柱对混合溶液进行色谱分析。结果见图 1。

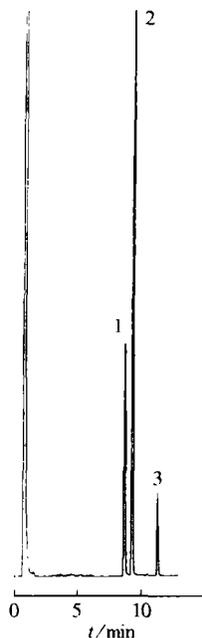


分离柱: $8\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ i.d. 石英毛细管柱; 固定相: 醋酸乙烯酯改性端羟基聚二甲基硅氧烷; 载气: N_2 ; 进样: 分流进样 ($50:1$, 250°C); 检测器: FID, 300°C ; 柱温: 从 60°C 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高。峰号对应物: (1) 正己醇; (2) 十一烷; (3) N,N-二甲苯胺; (4) 1,4-丁二醇; (5) 萘; (6) 2,3-二甲苯酚; (7) 苯甲酸异戊酯; (8) 邻苯二甲酸二乙酯; (9) 邻苯二甲酸二丁酯。

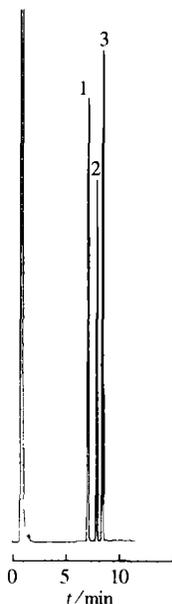
图 1 自配有机混合试剂在溶胶-凝胶醋酸乙烯酯改性聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

该混合液的组成与 Grob 试剂相类似: 包含有醇、胺等各种类型的化合物。Grob 试剂常用来测定色谱柱对各类物质的分离性能和与其它色谱柱参数。该测定重复 10 次,观测 10 次测定中被分离物的保

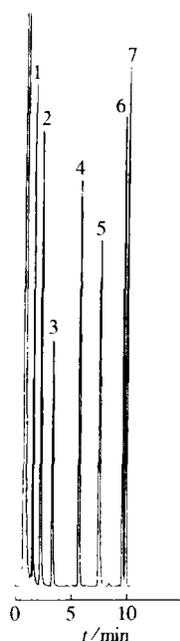
留时间的重现性. 其后, 测定了该色谱柱上谱峰的不对称因子、柱效率、麦氏常数. 然后, 再次用此柱分别测试酚类、胺类及烷烃与芳烃等, 如图 2 图 3 和图 4 所示.



分离柱: $8\text{ m} \times 250\ \mu\text{m}$ i d 石英毛细管柱; 固定相: 醋酸乙烯酯改性端羟基聚二甲基硅氧烷; 载气: N_2 ; 进样: 分流进样 (50: 1, 250°C); 检测器: FID, 300°C ; 柱温: 从 60°C 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高. 峰号对应物: (1) 苯酚; (2) 邻甲基苯酚; (3) 2,3-二甲基苯酚
图 2 苯酚及其衍生物在溶胶-凝胶醋酸乙烯酯改性聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离



分离柱: $8\text{ m} \times 250\ \mu\text{m}$ i d 石英毛细管柱; 固定相: 醋酸乙酯改性端羟基聚二甲基硅氧烷; 载气: N_2 ; 进样: 分流进样 (50: 1, 250°C); 检测器: FID, 300°C ; 柱温: 从 60°C 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高. 峰号对应物: (1) 苯胺; (2) N-甲基苯胺; (3) 2-甲基苯胺
图 3 苯胺及其衍生物在溶胶-凝胶醋酸乙酯改性聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离



分离柱: $8\text{ m} \times 250\ \mu\text{m}$ i d 石英毛细管柱; 固定相: 醋酸乙酯改性端羟基聚二甲基硅氧烷; 载气: N_2 ; 进样: 分流进样 (50: 1, 250°C); 检测器: FID, 300°C ; 柱温: 从 60°C 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高. 峰号对应物: (1) 正庚烷; (2) 甲苯; (3) 氯苯; (4) 苯甲醛; (5) 正十一烷; (6) 萘; (7) 1,2,3-三氯苯

图 4 烷烃及芳烃等在溶胶-凝胶醋酸乙酯改性聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的制作

此毛细管柱的制备采用了溶胶-凝胶法. 使用该法制毛细管柱无需采用通常的自由基引发交联的方式来使固定相固载化. 带有端羟基的固定相参与单体 (如本文中的甲基三甲氧基硅烷) 的水解产物多羟基化合物之间的缩合脱水反应, 缩合后所得三维结构再与石英毛细管壁上的硅羟基进一步缩合, 从而达到固载化的目的. 在此过程中, 传统的石英毛细管柱制法中的去活、固定相的涂渍与固载化同步完成, 制柱时间大为缩短. 新生的涂层覆盖了石英毛细管原有的内表面而形成了一个崭新的层面, 这就避免了传统方法中去活效果不均匀的缺点. 由于固定相与管壁间通过上述三维结构而形成了化学键, 因而固定相表现出良好的稳定性^[1,2].

2.2 分离效果、惰性、柱效率

图 1 是此色谱柱对 1.4 中的混合物的分离色谱图. 由图 1 可见, 色谱柱对各类有机化合物分离效果良好. 色谱峰对称而又尖锐, 从表 1 可知: 其不对称因子 A 为 1. 用正十四烷为探测物, 在 180°C 时测定其柱效率为 2940 块塔板 /m.

表 1 PDMS-VAc 色谱柱的性能

柱尺寸 (m × mm i d)	涂层膜 厚度 / μm	不对称 因子	柱效率探 测化合物	柱效率探 测温度 / $^{\circ}\text{C}$	柱效率 μm
8 × 0.25	0.5	1	正十四烷	180	2.940

2.3 固定相的极性

端羟基聚二甲基硅氧烷 (OH-terminated PDMS) 与醋酸乙烯酯 (VAc) 接枝反应后的固定相的极性可由表 2 的麦氏常数表示. 作为比较, 表 2 中同时给出了未接枝的端羟基聚二甲基硅氧烷的麦氏常数^[3].

表 2 PDMS 与 PDMS-VAc 为固定相的溶胶-凝胶毛细管色谱柱的麦氏常数的比较

固定相	X	Y	Z	U	S	总极性
溶胶-凝胶- PDMS-VAc	40	111	80	140	93	464
溶胶-凝胶 PDMS	28	68	51	68	49	264

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

由上述麦氏常数的总和 (general polarity) 可见, 改性的固定相为中等极性, 大于原固定相的极性.

2.4 色谱柱的稳定性

表 3 是在该色谱柱上测定 1.4 中的混合物的保留时间数据. 10 次重复测定的结果的相对标准偏差不超过 0.30%, 此值表明了该溶胶-凝胶色谱柱的稳定性.

表 3 混合物组分在溶胶凝胶 PDMS-VAc 毛细管柱上保留时间的重现性 ($n=10$)

溶质	t_r , min (平均)	RSD (%)
正己醇	3.94	0.30
正十一烷	7.46	0.22
N, N-二甲苯胺	7.64	0.25
1, 4-丁二醇	8.29	0.10
萘	9.51	0.08
2, 3-二甲苯酚	11.39	0.03
苯甲酸异戊酯	13.63	0.03
邻苯二甲酸二乙酯	16.69	0.02
邻苯二甲酸二丁酯	23.17	0.02

注: 上表中测定条件如图 1 所示.

3 结论

用接枝共聚物 OH-terminated PDMS-VAc 为固定相的色谱柱表现出的极性要大于未接枝的 OH-terminated PDMS. 这是由于引入了极性的醋酸乙烯酯为侧链的原因. 此固定相仍为普适型的固定相. 由图 1 可见, 用溶胶-凝胶法制成的 OH-terminated PDMS-VAc 色谱柱对含各类官能团的化合物都表现出良好的分离性能及惰性. 对柱性能的测试进一步表明该毛细管柱有较高的柱效率和良好的稳定性.

[参考文献]

- [1] 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.
- [2] 王东新, Malik 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.
- [3] 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.
- [4] Wang Dongxin. Sol-Gel chemistry mediated novel approach to column technology for high-resolution capillary gas chromatography [D]. Florida University of South Florida, 2000.
- [5] 王东新, Malik A. 聚二甲基硅氧烷溶-胶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.
- [6] 孙代红, 李良超, 韩惠敏, 等. 溶胶凝胶法制备开链冠醚毛细管气相色谱柱 [J]. 化学通报, 2002, (3): 182 - 184.
- [7] 曾昭睿, 仇文丽, 邢焕, 等. 溶胶-凝胶法制备羟基苯并冠醚固定相用于毛细管气相色谱 [J]. 色谱, 2000, 18(4): 304 - 307.

[责任编辑: 严海琳]