

溶胶-凝胶法制备单硬脂酸甘油酯 毛细管气相色谱柱

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] 以单硬脂酸甘油酯为固定相, 用溶胶-凝胶法研制出新的气相色谱毛细管柱, 并检测了该毛细管柱的性能, 包括色谱柱分离能力、柱效率、柱热稳定性、测定的重复性、固定相的极性、峰的对称性。色谱图 1~4 中各类化合物良好的分离表明此法制得的毛细管柱有较好的分离效果。它有较高的柱效, 理论塔板数为 2 900/m。此柱能耐高温, 250℃ 时也能正常使用, 此温度远高于用传统方法制备的同样固定相的商用色谱柱的使用温度 120℃。该色谱柱稳定性好, 10 次测定的保留时间的相对标准偏差不大于 0.26%。固定相的麦氏常数之和为 496, 显示为中等极性; 分离色谱峰显示出良好的对称性, 不对称因子测定值为 1。

[关键词] 溶胶-凝胶法, 单硬脂酸甘油酯, 气相色谱

[中图分类号] O657.7+1 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2006)04-0026-04

The Preparation of GC Capillary Columns with Glycerolmonostearate as Stationary Phase by Sol-Gel Technology

WANG Dongxin

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

Abstract In this paper the sol-gel technology is employed to prepare GC capillary columns with glycerolmonostearate as stationary phase. The chromatographic properties of the column are studied, including the separation power, the column efficiency, the thermal stability, the measurement repeatability, the polarity of the stationary phase and the symmetry of the peaks. In fig. 1~4 nice separation of various compounds on this column is showed. The column has good efficiency and the theoretical plate number is 2 900/m. It can stand high temperature and can be used at temperature of 250℃ that is much higher than the allowed maximum temperature of 120℃ for the commercial column prepared by traditional method with the same stationary phase. The RSD for 10 times of measurements of the retention time is less than 0.26%, which means the column has excellent repeatability. The sum of the McReynolds constants is 496, so the polarity of the stationary phase is medium. The excellent peak-shape is proved by the fact that the asymmetric factor of the peaks is 1.

Key words sol-gel, glycerolmonostearate, gas chromatography

0 引言

作为分离技术的重要手段, 气相色谱已经发展成为一门较为成熟的技术。气相色谱今后可能的发展方向之一是研制出新型固定相色谱柱以适应不断扩大的物质分析种类之需。另一可能的发展方向则是对某一已知固定相采用新的制柱方法, 研制出热稳定性更好、柱效率更高、分离能力更强的色谱柱。

单硬脂酸甘油酯作为气相色谱固定相, 可用于一般化合物的分离。传统工艺制得的单硬脂酸甘油酯固定相气相色谱柱最高使用温度只有 120℃^[1], 对很多被分离的化合物, 这个温度过低, 无法进行分离, 所以应用不多。

传统毛细管柱不仅使用温度受到限制, 而且传统的制柱法是一个冗长、多步骤的过程^[2]。本研究使用

收稿日期: 2006-06-19

作者简介: 王东新(1949-), 博士, 副教授, 主要从事新型色谱柱的教学与研究。E-mail: dongxinw@sohu.com

毛细管柱的制作新方法——溶胶-凝胶制柱法^[3-5]。该方法克服了传统制柱工艺的一些缺点, 不仅制备过程变得快速、简便, 而且让使用单硬脂酸甘油酯作为固定相的毛细管柱增强了分离能力, 提高了最高使用温度。在本研究中用溶胶-凝胶法制成了单硬脂酸甘油酯毛细管柱, 并测试了该柱的耐高温能力、柱效率、分离能力、固定相极性等色谱参数。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: Agilent-4890D 气相色谱仪, 配以 FID 检测器; 弹性石英毛细管, 0.25mm i d (河北永年石英毛细管厂); WH-2 微型漩涡混合仪 (上海沪西分析仪器厂); 800 型离心机 (上海手术机械厂); 自制的毛细管填充装置。

试剂: 单硬脂酸甘油酯 (常州新华活性材料研究所); 甲醇 (南京化学试剂一厂); 二氯甲烷 (AR, 上海凌峰化学试剂有限公司); 甲基三甲氧基硅烷 (武汉大学化工厂)。其余试剂均为分析纯。

1.2 毛细管柱的制备

1.2.1 涂渍液的配制

称取单硬脂酸甘油酯 39.5mg 溶于 400 μ L 的二氯甲烷、甲醇 (体积比 3:1) 的混合溶剂中。然后依次加入含氢硅油 50mg 甲基三甲氧基硅烷 100 μ L, 三氟乙酸 100 μ L, 震荡混合均匀, 离心 5 min (3 000 r/min) 后, 取上层清液备用。

1.2.2 毛细管柱的制备

截取石英毛细管 7m (250 μ m i d), 其余制备步骤请见参考文献 [4]。制备好的色谱柱老化时从 40℃ 以 1℃/min 速率升温至 250℃, 维持最终温度 240min 老化完毕, 用 1mL 二氯甲烷压入色谱柱冲洗并吹干备用。

1.3 色谱柱性能及参数的测试

为了测试色谱柱的分离性能, 将正己醇、十一烷、N, N-二甲苯胺、萘、2, 3-二甲苯酚、苯甲酸异戊酯、邻苯二甲酸二乙酯溶于二氯甲烷, 浓度为 10~30 mg/L。将此混合物试样 1 μ L 进样, 得到色谱图如图 1 所示。

图 2 是一些低沸点醇在该柱上的分离。而图 3 和图 4 则分别是正构烷烃的同系物的分离及酚类化合物分离的色谱图。

在该研究中对正构烷烃的分离在同一条件下重复 10 次, 观测了 10 次测定中被分离物的保留时间的重现性。10 次测定的相对标准偏差可用来表征溶胶-凝胶固定相涂层的稳定性。

随后对此色谱柱的不对称因子、柱效率、麦氏常数进行了测定。麦氏常数之和常用来表示柱子的极性。

2 结果与讨论

2.1 毛细管柱的溶胶-凝胶制法

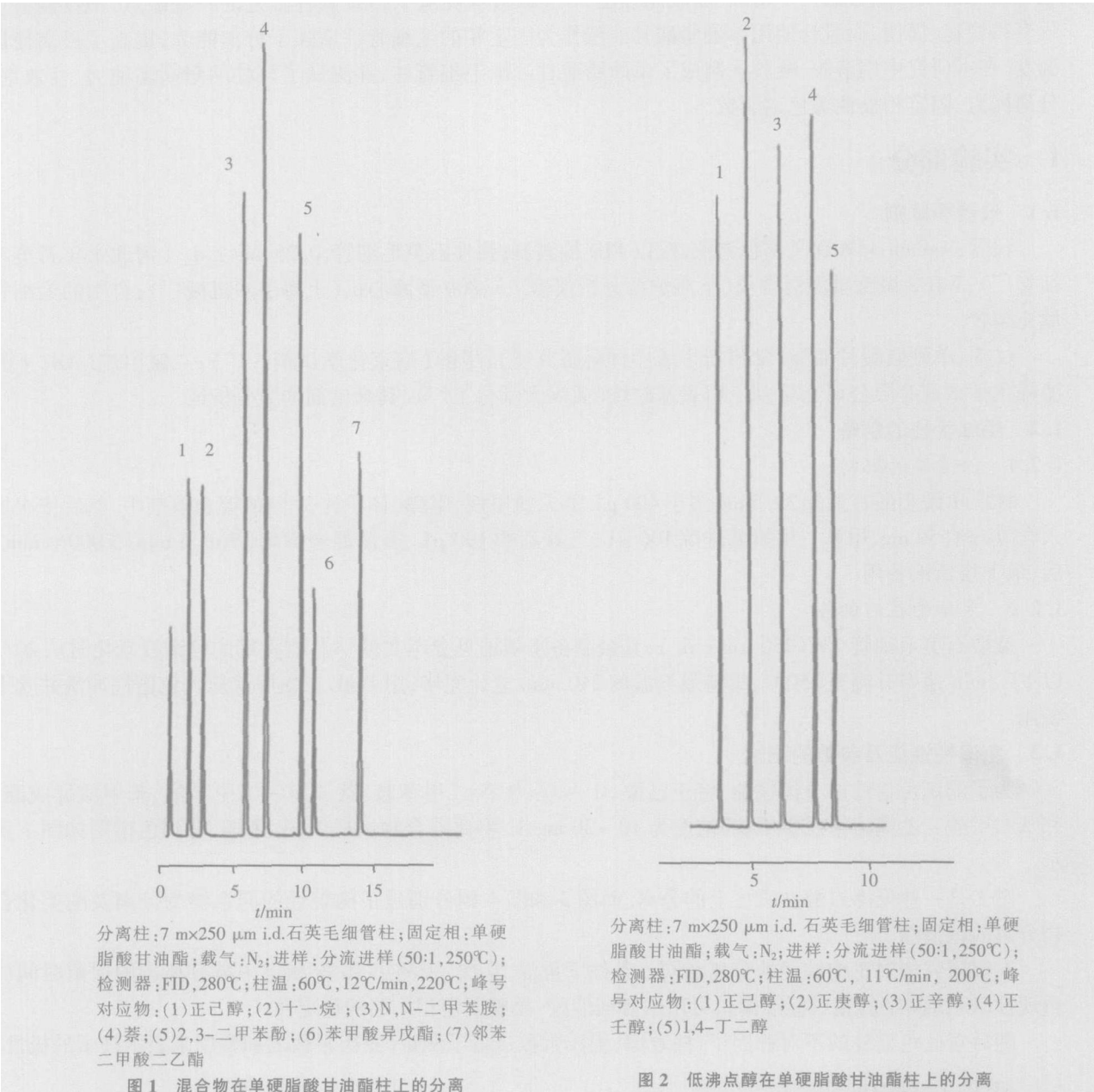
本实验采用的毛细管气相色谱柱的溶胶-凝胶制备方法是本文作者与美国南佛罗里达大学的 MALK 博士共同在 1997 年首先提出的。溶胶-凝胶色谱柱的原理、制作方法及其优良的色谱性能请见参考文献 [4]。

2.2 单硬脂酸甘油酯溶胶-凝胶毛细管柱特性

通常, 单硬脂酸甘油酯凝固点低、溶解性差, 若将其直接涂在石英毛细管上, 会因其成膜性能不好导致制得的毛细管柱效不高。采用溶胶-凝胶法制得的单硬脂酸甘油酯毛细管柱, 柱效显著提高, 分离能力也增强。从图 1~4 的色谱图可见, 分离效果良好, 色谱峰形尖锐而又左右对称, 不对称因子 A 的测量结果基本为 1。以十一烷为探测物在 120℃ 测定的理论塔板数是 2 900/m, 柱效较高, 表明由溶胶-凝胶法制备单硬脂酸甘油酯固定液毛细管气相色谱柱, 固定相表现出较好的涂渍性能和成膜能力, 适合作 GC 固定相。

表 1 溶胶-凝胶单硬脂酸甘油酯色谱柱的性能

柱尺寸 /m × mm i d	膜厚度 / μ m	不对称因子	柱效率探测物	测柱效的温度 /℃	柱效率 /m ⁻¹
7 × 0.25	0.6	1	正十一烷	120	2 900



麦氏常数 ΔI 是固定相的相特征常数, 用苯、正丁醇、戊酮- 2 硝基丙烷、吡啶作为基准物在一定柱温下 (通常为 120℃) 测定各基准物在角鲨烷和其它固定相上的保留指数, 然后再求两者之差. 120℃ 时该溶胶-凝胶柱 ΔI 的总和为 496 如表 2 所示, 由此可见该柱属于中等极性柱.

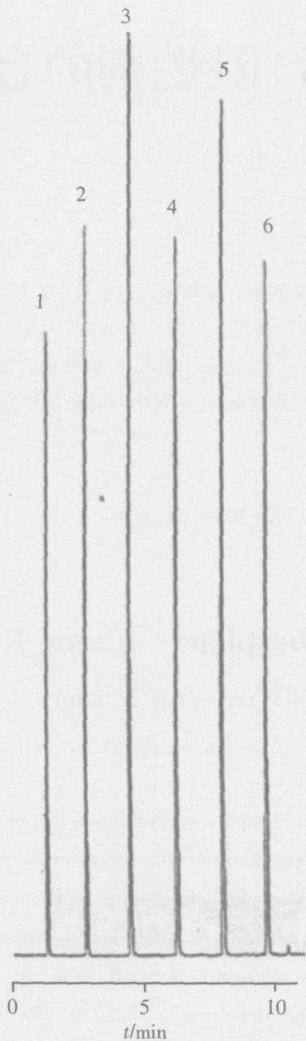
表 2 溶胶-凝胶单硬脂酸甘油酯的麦氏常数

	苯	正丁醇	戊酮 - 2	硝基丙烷	吡啶
I	711	717	718	792	809
I'	653	590	627	652	699
$\Delta I = I - I'$	58	127	91	140	110
$\Sigma \Delta I$			496		

注: I 为测定的溶胶-凝胶单硬脂酸甘油酯固定相的保留指数; I' 为角鲨烷固定相的保留指数.

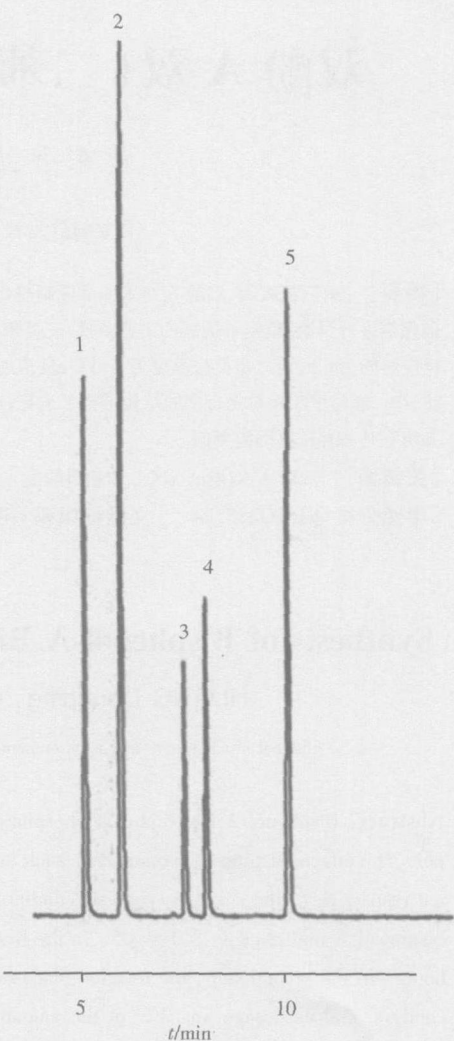
表 3 是在同一个单硬脂酸甘油酯柱上重复 10 次的烷烃的保留时间的平均值和相对标准偏差. 时间重现性很好说明色谱柱在允许温度范围内使用时的稳定性.

色谱图测定结果也显示, 当柱温最高达到 220℃ 时基线没有漂移.



分离柱: 7 m×250 μm i.d. 石英毛细管柱; 固定相: 单硬脂酸甘油酯; 载气: N₂; 进样: 分流进样 (50:1, 250℃); 检测器: FID, 280℃; 柱温: 起始温度 60℃, 以 8℃/min 升高; 峰号对应物: (1) 庚烷; (2) 辛烷; (3) 壬烷 (4) 癸烷; (5) 十一烷; (6) 十二烷

图 3 烷烃在单硬脂酸甘油酯柱上的分离



分离柱: 7 m×250 μm i.d. 石英毛细管柱; 固定相: 单硬脂酸甘油酯; 载气: N₂; 进样: 分流进样 (50:1, 250℃); 检测器: FID, 280℃; 柱温: 60℃, 12℃/min, 200℃; 峰号对应物: (1) 苯酚; (2) 邻甲苯酚; (3) 2,3-二甲苯酚; (4) 3,4-二甲苯酚; (5) 4-氯-3-甲基苯酚

图 4 酚类化合物在单硬脂酸甘油酯柱上的分离

表 3 烷烃在溶胶-凝胶单硬脂酸甘油酯柱上保留时间的重现性 (n = 10)

溶质	平均保留时间 Average t_R /min	相对标准偏差 RSD /%
正庚烷	1. 253	0. 20
正辛烷	2. 570	0. 26
正壬烷	4. 342	0. 23
正癸烷	6. 244	0. 14
正十一烷	7. 953	0. 11
正十二烷	9. 846	0. 08

3 结论

使用溶胶-凝胶法制得的柱子最高使用温度有了较大的提高, 可从原来的 120℃提升至 250℃. 这样, 大大拓宽了以单硬脂酸甘油酯为固定相的毛细管柱的分析范围. 实验显示, 溶胶-凝胶法制备的气相色谱毛细管柱有很好的惰性、较高的柱效、良好的稳定性.

(下转第 44 页)

- [4] VAN BEEK TER IS A. Comments on “ an extraction method for determination of ginkgolides and bilobalide in ginkgo leaf extracts” [J]. Anal Chem, 2000, 72: 3398
- [5] LANG G ingyong, WAI C M. An extraction method for determination of ginkgolides and bilobalide in ginkgo leaf extracts [J]. Anal chem, 1999, 71: 2929– 2933
- [6] 李合生. 现代植物生理学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 1– 91
LI Hesheng. Modern Plant Physiology [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002: 1– 91. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 29 页)

[参考文献] (References)

- [1] 顾惠祥, 阎宝石. 气相色谱实用手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1990: 62
GU Hu xiang, YAN Baoshi. The Applied Handbook of Gas Chromatography [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 62. (in Chinese)
- [2] POOLE C F, POOLE S K. Chromatography Today [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1991: 144– 156
- [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
WANG Dongxin, MALIK A. Preparation of capillary gas chromatographic columns for separation of polar organic compounds by sol-gel method [J]. Chinese J Chromatogr, 2002, 20(3): 279– 282. (in Chinese)
- [4] WANG D X, 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
- [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
WANG Dongxin. A new type of sol-gel capillary column for gas chromatography [J]. Chemical World, 2003, 44(5): 266– 269, 273. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]