

三种气相色谱溶胶-凝胶毛细管柱的极性与温度关系的研究

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] 采用表观碳数差 ΔC 测量了自制的溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱的极性. 测定结果表明极性的与非极性的色谱柱经过长时间使用后, 在不同的温度下固定相的极性不变, 这就保证了在不同温度下溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱上的出峰顺序不变.

[关键词] 固定相, 极性, 表观碳数差, 溶胶-凝胶

[中图分类号] O 657. 71 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)03-0047-04

Study on the Relationship Between Polarity of Three Sol-Gel Columns and Temperatures

Wang Dongxin

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

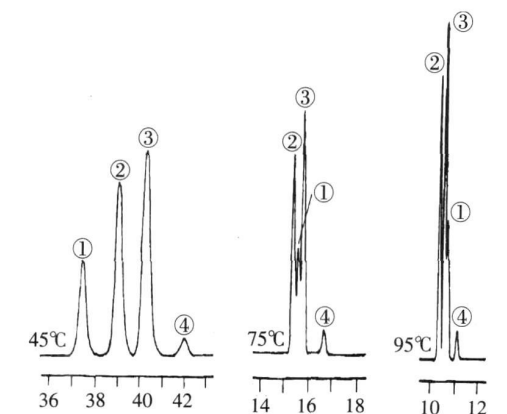
Abstract The polarity of the self-made sol-gel capillary columns for GC was measured by the difference in apparent carbon number of alcohols and alkanes. The result showed that the polarity of the polar and nonpolar sol-gel columns kept steady at different temperatures after long-term usage, which means that the elution order of compounds on these columns remained the same at different temperatures.

Key words stationary phase, polarity, difference of apparent carbon number, sol-gel

H inshaw^[1]指出: 不同极性的固定相上色谱柱出峰的相对位置会发生改变. 在某些色谱柱上, 同一色谱柱采用不同的温度, 化合物出峰的相对位置也会发生改变. 他举例指出, 在以角鲨烷为固定相的气相色谱柱上甲基环己烷等 4 种不同的烃类的分离情况如图 1 所示^[1].

随着温度的变化, 原来分开的峰可能会因为峰的相对位置的改变发生错位或重叠, 给样品的定性分析带来困难. 对复杂混合物进行初步甄别时, 如果发生错位或共馏出, 则可能将混合物样品中化合物的种类与数目搞错.

温度不同时峰的相对位置发生改变表明此色谱柱的极性发生了变化. 色谱柱固定相的极性评价可以采用多种形式. 色谱柱的极性可以用不同化合物流出的顺序来表示^[2,3], 但是这种方法很难对极性大小进行定量说明. 极性大小也可以用麦氏常数之和表示^[2,4], 但麦氏常数的测定要以角鲨烷柱为参比, 而角鲨烷柱的使用温度范围是 20℃ ~ 150℃^[5], 对稍高温度的色谱测定这个温度范围不够, 此外麦氏常数的测定还需要探测样品如: 苯、1-丁醇、2-戊酮、硝基丙烷、吡啶等. 测定色谱柱的极性大小最为



色谱柱: 45 m×0.50 mm i.d. 毛细管柱, 固定相为角鲨烷; 载气: He, 20 cm/s, 恒温; 出峰: (1) 甲基环己烷; (2) 2,5-二甲基己烷; (3) 2,4-二甲基己烷; (4) 2,2,3-三甲基戊烷

图 1 不同温度下烃类化合物在色谱柱上的分离^[1]
Fig.1 Separation of hydrocarbons at different temperatures

收稿日期: 2009-03-12

基金项目: 南京师范大学“211 工程”项目资助.

通讯联系人: 王东新, 博士, 教授, 研究方向: 新型气相色谱柱的研制. E-mail wangdongxin@njnu.edu.cn

方便的方法是 Castello提出的用醇和烷烃的表观碳数 (apparent carbon number)的差 (ΔC)表示^[6 7], Castello用此法在不同的温度时测定了色谱柱的极性^[8]. 这个量化极性的方法测定简单, 没有太多的限制, 无需参照固定相. 本研究对自制的新型溶胶-凝胶毛细管柱在不同温度时的表观碳数差进行了测定, 以确定其极性的稳定程度.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

HP- 4890D气相色谱仪(带有 FD 检测器, Agilent Technologies); 自制的溶胶-凝胶色谱柱 (10 m × 0. 25mm i d), 其固定相分别为端羟基聚二甲基硅氧烷、端羟基聚二苯基二甲基硅氧烷 (含苯基 14% - 18%)、Carbowax- 20M.

1.1.2 试剂与样品

直链烷烃 (C_{10} - C_{18})的二氯甲烷溶液、直链醇 (C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14})的二氯甲烷溶液, 试剂购自上海化学试剂公司, AR.

1.2 色谱条件

色谱柱: 10 m × 0. 25mm i d 石英毛细管柱, 固定相为溶胶-凝胶端羟基聚二甲基硅氧烷、溶胶-凝胶端羟基聚二苯基二甲基硅氧烷 (含苯基 14% ~ 18%)、溶胶-凝胶 Carbowax- 20M; 载气: N_2 ; 进样: 分流比 100: 1, 250℃; 检测器: FD, 350℃; 柱温: 恒温测定, 80℃、100℃、120℃、140℃、160℃.

1.3 测定

在各个不同温度下将直链烷烃与直链醇的试样进样, 测定其调整保留时间 t_r' .

测量表观碳数差方法^[8]: 在某一温度时测定所有直链烷烃、直链醇的调整保留时间 t_r' , 用 $\ln t_r'$ 对各个分子中的碳原子数 Z 作图. 对于直链烷烃可得一条直线, 直线方程为 $\ln t_r' = a_p + b_p \times Z$, 式中 b_p 为直线的斜率, a_p 为直线在纵轴上的截距. 对于直链醇同样可得直线 $\ln t_r' = a_{OH} + b_{OH} \times Z$. 对同一色谱柱这两条直线是平行的, 测量两条平行线间的水平距离来表征色谱柱的极性, 这是最方便的方法, 其数值愈大, 极性愈强. 这个数值就是 ΔC , 叫做表观碳数差.

表观碳数差 ΔC 也可以用公式计算: $\Delta C = \frac{(a_{OH} - a_p)}{(b_{OH} + b_p)/2}$ 其中 $(b_{OH} + b_p)/2$ 是两条平行线斜率的平均值.

表 1 仅以 120℃时在溶胶-凝胶端羟基聚二甲基硅氧烷柱上直链醇与直链烷烃的测定数据为例.

表 1 为确定溶胶-凝胶端羟基聚二甲基硅氧烷柱极性而计算 ΔC 所需实验数据

Table 1 Experimental data for the calculation of ΔC to determine the polarity of sol-gel PDMS column (120℃)					
化合物	调整保留时间 t_r' (min)	$\ln t_r'$	化合物	调整保留时间 t_r' (min)	$\ln t_r'$
正己醇	0. 360	- 1. 022	正癸烷	0. 834	- 0. 182
正庚醇	0. 663	- 0. 411	正十一烷	1. 522	0. 420
正辛醇	1. 209	0. 190	正十二烷	2. 736	1. 006
正癸醇	3. 862	1. 351	正十三烷	4. 871	1. 583
正十二醇	12. 152	2. 497	正十四烷	8. 836	2. 156
正十四醇	37. 586	3. 627	正十五烷	15. 214	2. 722

根据表 1 的数据作图 2 所示.

为确定溶胶-凝胶端羟基聚二苯基二甲基硅氧烷柱极性而计算 ΔC 所需直炼烷烃为 $C_{10} \sim C_{15}$, 直链醇为 C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} , C_{12} .

为确定溶胶-凝胶 Carbowax 柱极性而计算 ΔC 所需直炼烷烃为 $C_{10} \sim C_{18}$, 直链醇为 C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_{10} , C_{12} .

表 2 是在不同的温度下烷烃线与醇线的斜率.

表 2 不同温度下的溶胶-凝胶色谱柱上烷烃线与醇线的斜率

Table 2 Slope of the plots of *n*-alkanes and *n*-alcohols at different temperatures

色谱柱	溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷柱		溶胶-凝胶聚二苯基二甲基硅氧烷柱		溶胶-凝胶 Cabowax 柱	
温度 (℃)	<i>b_P</i>	<i>b_{OH}</i>	<i>b_P</i>	<i>b_{OH}</i>	<i>b_P</i>	<i>b_{OH}</i>
80	0.742	0.739	0.759	0.757	0.725	0.727
100	0.657	0.656	0.671	0.674	0.645	0.644
120	0.581	0.581	0.588	0.589	0.570	0.571
140	0.514	0.513	0.523	0.521	0.504	0.505
160	0.455	0.457	0.458	0.459	0.445	0.448

下面表 3 是在不同温度下各溶胶-凝胶柱表观碳数差的测定结果.

表 3 不同温度下的溶胶-凝胶色谱柱的表观碳数差

Table 3 The differences of apparent carbon numbers on sol-gel columns

色谱柱	溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷柱		溶胶-凝胶聚二苯基二甲基硅氧烷柱		溶胶-凝胶 Cabowax 柱	
温度 (℃)	新制备	约 15 个月后	新制备	约 15 个月后	新制备	约 15 个月后
80	2.58	2.58	3.00	3.00	5.51	5.50
100	2.58	2.57	3.01	3.00	5.51	5.51
120	2.57	2.58	3.00	3.01	5.50	5.52
140	2.58	2.58	3.01	3.00	5.50	5.50
160	2.58	2.59	3.00	3.00	5.51	5.51

从表 3 的数据可以看出溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷柱是三者中极性最小的, 溶胶-凝胶 Cabowax 柱则是其中极性最强的, 溶胶-凝胶聚二苯基二甲基硅氧烷柱的极性居中. 当测定的温度提高时, 尽管每种化合物的调整保留时间都会缩短, 但是其表观碳数差却几乎不改变, 说明该色谱柱极性无变化. 对 G rob 试剂中各类化合物分离, 出峰的相对顺序无变化. 色谱柱使用约 15 个月极性也无任何变化. 数据表明在某些温度范围内 ΔC 对于温度 T 的变化率 $d(\Delta C)/dT$ 会产生小于 0.1×10^{-3} 的数值, 这种微小变化可视作为由于实验与测量计算中的误差引起的.

2 结果与讨论

虽然上述的测定仅仅在 3 种溶胶-凝胶色谱柱上进行, 但这种情况应该是溶胶-凝胶柱的共性.

传统毛细管色谱柱的固定相的固载化是通过固定相大分子之间的交联完成的, 这使得固定相分子量增加、挥发性降低, 固定相更加稳定. 但是与石英玻璃毛细管的内壁没有键合, 在更高的温度下, 或经过长期使用, 固定相仍会发生变化, 从而导致柱极性发生变化.

溶胶-凝胶法制备的色谱柱完全不同. 溶胶-凝胶法制备毛细管柱的基本原理如下:

溶胶-凝胶柱制备中, 单体四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷等在催化剂作用之下与加入催化剂中少量的水发生了水解反应, 其结果生成多羟基化合物. 多羟基化合物之间发生脱水缩合, 分子量逐渐增大, 先是生成溶胶分子, 最终生成凝胶大分子.

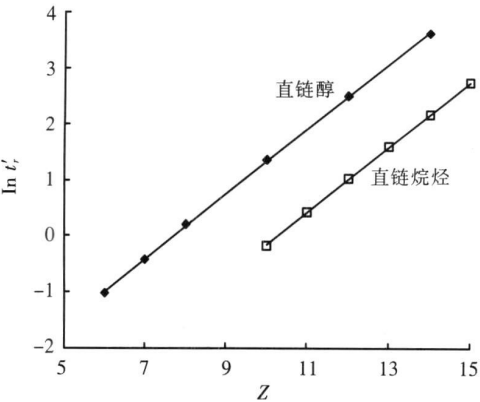
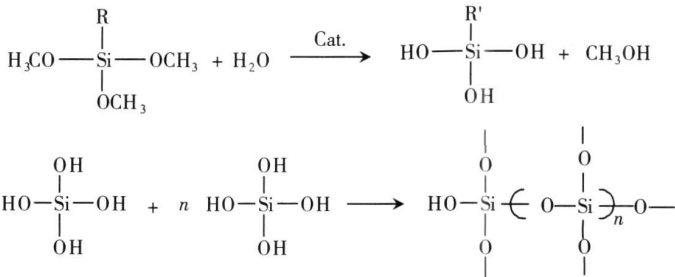
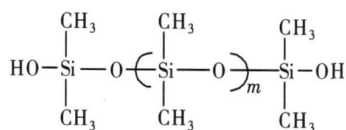


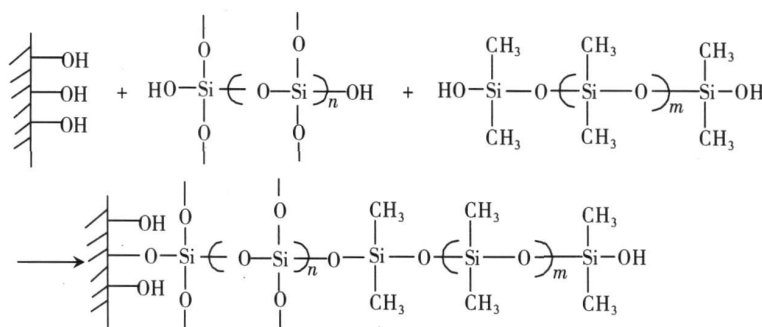
图 2 溶胶-凝胶端基聚二甲基硅氧烷柱上直链醇、直链烃调整保留时间的对数对碳原子数(Z)的线性关系
Fig.2 Linear behavior of logarithm of the adjusted retention time of *n*-alcohols and *n*-alkanes on sol-gel-coated PDMS column

而凝胶分子表面所具有的羟基可以与石英毛细管内壁上的硅羟基发生缩合,这实际是毛细管去活的过程。

所用固定相分子有端羟基,例如端羟基聚二甲基硅氧烷,结构如下图所示:



固定相大分子的链端羟基,也可以与凝胶发生缩合,这就是固定相分子的固载化过程.在溶胶-凝胶法制柱的过程中去活、涂渍、固载化等制柱的关键步骤实际是同步完成的,其反应如下所示,反应物从左向右依次是毛细管内壁羟基、凝胶层以及带有羟基的固定相。



与通常商用色谱柱采用固定相大分子之间的交联固载化不同,在这里固定相的分子与内壁之间有化学键的生成.固定相分子更加稳定,这就是极性稳定的重要原因。

[参考文献] (References)

- [1] H inshaw J V, Ettre L S. Introduction to open-tubular column gas chromatography[M]. Cleveland Ohio: Advantech Communications, 1994: 68-71, 119-122.
- [2] 王东新. 溶胶凝胶气相色谱毛细管柱极性初探[J]. 色谱, 2003, 21(5): 528.
Wang Dongxin. Study of polarity of sol-gel capillary column in gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2003, 21(5): 528. (in Chinese)
- [3] 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.
- [4] Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1991: 91-93.
- [5] 顾惠祥, 阎宝石. 气相色谱实用手册[M]. 2版. 北京: 化工出版社, 1990: 20.
Gu Huixiang, Yan Baoshi. The Applied Handbook of Gas Chromatography[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 20. (in Chinese)
- [6] Castel G, D'Amato G. Fast evaluation of the polarity of gas chromatographic columns using the difference in apparent carbon number of linear alkanes and alcohols with the same retention[J]. Journal of Chromatography, 1992, 623: 289-295.
- [7] Castel G, D'Amato G, Vezzani S. Evaluation of the polarity of packed and capillary columns by different classification methods[J]. Journal of Chromatography, 1993, 646: 361-368.
- [8] Castel G, Vezzani S, D'Amato G. Effect of temperature on the polarity of some stationary phases for gas chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1997, 779: 275-286.

[责任编辑: 严海琳]