

高效阿匹松L玻璃毛细管柱的研制

——用PEG20M+KF法脱活的探讨

龚 健
(化学系)

摘要

本文提出了一种制备高效能 APL 玻璃毛细管色谱柱的快速方法。用 PEG+KF 法能有效消除玻柱内壁上的活性吸附中心, 柱性能稳定, 适于分析各类极性化合物。

关键词: 毛细管色谱; 动态法; 稳定性试验

作为高科技的毛细管色谱技术, 在许多学科领域和科研、生产中获得广泛应用^[1]。特别在一些前沿学科中占有重要的地位, 甚至已成为生命科学发展的基础。目前, 该技术国内外仍在广泛深入地研究。作为其核心部分的毛细管色谱柱, 正是人们研究的重点。玻璃毛细管柱由于本身具有许多特点, 仍然是当前的主要柱型; 但经常遇到因玻璃表面的活性中心的吸附作用, 使待分离的混合物(特别是极性化合物)出现不对称色谱峰、柱效低以及柱性能不稳定等现象。针对这些弊端, 国内外学者已进行过许多脱活方法的研究, 但目前还没有一种简便、有效的通用方法。

本工作在总结前人工作的基础上, 采用PEG20M+KF法快速脱活并制备出高效能、高稳定性的阿匹松L 玻璃毛细管柱。实践证明该法具有良好的重复性, 柱性能稳定, 特别适合于分离各种极性化合物。

1 实验部分

1.1 色谱柱的制备

软质玻璃毛细管柱柱长27m, 内径0.25mm。空柱预先用丙酮清洗且用干燥N₂气吹干。用流动法将0.1%的PEG20M+0.5%KF的甲醇溶液压入柱内, 当液柱为柱长的1/3后, 用N₂将压入的液体冲扫整个柱子; 然后继续在N₂气流下以8℃/min的速率升温至200℃, 再以2℃/min的速率升温至280℃且恒温1.5h。柱内残留物用新蒸的四氢呋喃冲洗。重新升温(4℃/min)至280℃保持0.5h。最后用0.1%的阿匹松L的石油醚静态法涂渍阿匹松L固定相。

1.2 仪器

SC-7型毛细管色谱仪(川分厂生产); 色谱数据处理器(上海计算所生产)。

1.3 柱性能评价

制备的色谱柱装在仪器上, 先在高纯N₂气流中于250℃下老化3h。在选定的操作条件下测定柱效和色谱峰的对称性, 用程序升温法和定期测定组分峰的保留指数考察柱子的稳定性和重复性; 用甲烷测定准确时间, 所有测定结果为5~7次的平均值, 平均相对偏差为2%以内。

本文于1990年9月14日收到

2 试验结果

2.1 柱效能

图1、2为不同极性化合物的色谱图。根据谱图和有关参数测定柱效和拖尾因子为表1所列。

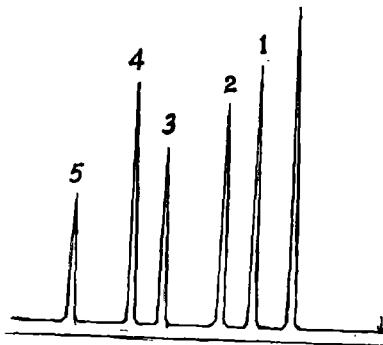


图1 标准试样(1)的色谱图

1. 2—甲基吡啶 2. 庚胺 3. 辛酮—2
4. 2, 6—二甲基吡啶 5. 甲基辛胺

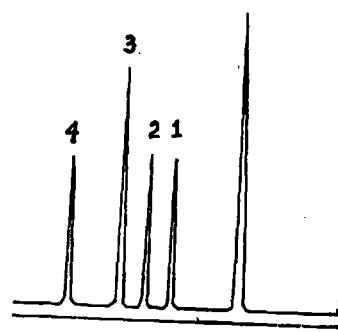


图2 标准试样(2)的色谱图

1. 4—甲基吡啶 2. 正丁醇 3. 2, 6—
二甲基吡啶 4. 2, 5—二甲基吡啶

表1 柱性能测定结果

色谱柱	理论板数 [•] (n/m)	有效板数 [•] (n'/m)	拖尾因子TF %				
			辛酮—2	正丁胺	吡啶	间甲酚	正丁醇
1	2900	1850	97	92	95	98	96
2	3000	1900	98	93	94	98	97
3	2850	1820	97	92	95	97	96

• 以2, 6—二甲基吡啶计算

以上结果表明, 本法制备的阿匹松L色谱柱, 较适合于测定不同类型的极性化合物。图1、2中的色谱峰中既有给电子基团、亦有受电子基团的化合物, 但每个峰的对称性良好, 拖尾因子均在90%以上(见表1), 同时柱效高, 理论塔板数和有效塔板数分别为2900/m和1850/m左右。然而, 我们用未经脱活的阿匹松L柱分离上述混合物, 则出现色谱峰严重拖尾, 滞留时间长、甚至不出峰等现象。

2.2 柱子的稳定性和重复性

制备的阿匹松L玻璃毛细管柱, 在8个月的使用中定期测定不同极性化合物的保留指数, 结果见表2。

从表2可以看到, 在操作温度下长期使用过程中柱性能十分稳定, 同时制柱的重复性很好。

另外, 在8个月使用期间同时测定柱效, 其结果是理论塔板数(n/m)和有效塔板数(n'/m)分别为2900~2880和1850~1830(以2, 6—二甲基吡啶计算), 这表明柱效基本无改变。

为了进一步考察其热稳定性, 采用以8℃/min和18℃/min的升温速率, 使柱温升至250℃下保持1h, 并且反复多次操作, 结果每次基线漂移很小(氢焰信号未衰减, 记录仪为2mV档);

然后测定柱效和保留指数, 其值与上述相同, 证明在高温下固定液基本没流失。

表 2 阿匹松 L 玻璃毛细管柱的稳定性和重复性

色谱柱	组 分	测定保留指数 (100℃) 的时间范围 (天)						
		3	15	30	60	90	120	240
1	2-甲基吡啶	818	818	817	818	819	818	819
	辛酮-2	954	953	955	954	954	955	954
	甲基辛胺	1089	1088	1088	1090	1089	1088	1089
2	2-甲基吡啶	819	816	817	818	817	819	818
	辛酮-2	955	953	954	954	953	955	954
	甲基辛胺	1088	1089	1088	1089	1087	1088	1088

2.3 应用

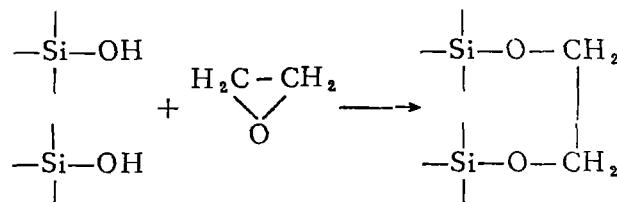
使用证明, 此柱不但可以分析非极性化合物, 同时可以快速分析不同类的极性化合物。如我们在烃类裂解气、氯甲苯制甲酚的反应液、醇类、芳胺类、吡啶等试样的分析中, 均获得良好的应用效果。有关部分定量分析的准确性和重复性考察结果如表 3 所列。

表 3 测定结果的准确性和重复性

组 分	已知量 (%)	平行测定结果 (%)					平均 (%)	平行测定 中最大绝 对误差	平均相 对误差 (%)
		1	2	3	4	5			
甲 苯	8.20	8.40	8.10	7.95	8.30	8.40	8.23	-0.25	0.37
邻氯甲苯	10.40	10.20	10.50	10.35	10.30	10.20	10.31	-0.20	0.87
邻氯代酚	12.10	11.90	12.30	12.25	12.20	12.00	12.13	-0.20	0.25
苯 酚	19.20	19.40	19.40	19.30	19.10	19.30	19.30	+0.20	0.52
邻 甲 酚	23.90	24.20	23.70	24.10	24.00	23.80	23.96	+0.30	0.25
间 甲 酚	26.20	25.90	26.00	26.05	26.10	26.07	26.07	-0.30	0.50

3 讨 论

a. 众所周知, 要获得高效能、高稳定性的色谱柱, 除了合理选择固定液等条件外, 还决定于制柱技术。由于玻璃表面主要存在硅醇基团 ($-\text{Si}-\text{OH}$), 从而导致对极性化合物具有较强的吸附作用, 并且使其表面的能量分布不均匀, 难以使固定液沿表面均匀分布, 这必然导致柱效低、柱性能不稳定等弊端。用PEG20M脱活, 文献中已有许多报道, 但对玻璃表面与PEG20M之间的相互作用的准确机理尚少研究。我们推测可能是PEG20M受热分解的产物(如环氧乙烷)按如下反应覆盖了玻璃表面的硅醇基团:



由于在其表面形成桥式结构—O—CH₂—CH₂—O—，基本消除了活性吸附中心。

需要指出的是，用PEG20M脱活，文献报道一般都用较浓的PEG20M溶液（较厚的液膜）和在280℃～300℃下恒温加热近20h，这很费时，且制备的柱子仍呈现对某些极性化合物（如脂肪胺类）的吸附作用和较低的柱效。本工作采用较稀的PEG20M溶液（较薄的液膜）和慢速程序升温法，不但大大缩短了脱活时间，同时可以在玻壁上形成上述均匀桥式结构的薄膜，有效地消除其活性吸附中心。本工作获得上述良好结果，根本原因就在于玻柱内壁脱活效果好，固定液沿柱壁分布均匀、紧密。由此可见，虽用同一种脱活剂，但做法不同，其效果亦不同。

b. 特别应当强调用KF处理毛细管柱的作用。根据我们的体会，KF具有如用NaCl或BaCO₃处理柱内壁的作用，即这些盐的微粒粘附于柱内壁，可以增加其粗糙性，从而提高柱容量。但KF还具有更大的作用，它在非水介质中可看作碱，对柱内壁可以起一定的脱活作用^[2]。因此PEG20M+KF作脱活剂，更有利于减少柱内壁的活性点和保证固定液沿壁均匀分布。另外，KF能给H⁺组分进行受授相互作用形成KF^{-δ}……A^δ氢键，从而提高柱子的选择性。这种效果在工作中^[3]已被证实。因此，KF起了固定相的作用。

为了检验上述快速脱活方法，我们还制备了强极性PEG20M玻璃毛细管柱，再次证实了本方法的可行性。

c. 采用快速脱活制备的阿匹松L玻璃毛细管柱，具有低吸附活性，适用于分析极性和非极性混合物的特点，同时，制柱的重复性和实用中的稳定性很好。

参 考 文 献

- 1 俞惟乐. 近三年来气相色谱法的新进展. 色谱, 1984, 1 (1), 52
- 2 Головня Р В, Самусенко А Л. Термодинамическая оценка характера взаимодействия ароматических углеводородов с полиэтиленгликолем при анализе на стеклянных колонках обработанных KF и Na₃PO₄. Изв АН СССР Сер Хим, 1983, 1993
- 3 Головня Р В, Самусенко А Л. Влияние Солей KF и Na₃PO₄ на изменение дифференциальной мольной свободной энергии сорьции полярных веществ при анализе на стеклянных капиллярных колонках С полиэтиленгликолем. Изв АН СССР Сер Хим, 1981, 2060

PREPARATION OF THE HIGH-EFFICIENT GLASS CAPILLARY CHROMATOGRAPHY COLUMNS COATED WITH APIEZON L—USING PEG20M+KF AS A DEACTIVATOR

Gong Jian

(Department of Chemistry)

Abstract

The paper gives a rapid method of preparing "high-efficient glass capillary chromatography columns coated with Apiezon L. The columns' active adsorption sites on internal wall could be exterminated with PEG20M+KF. In this way, the columns become stable and are adaptable to analysis of lots of polar compounds.

Key words: capillary chromatography; dynamic method; stability test