



高效微填充柱—毛细管柱直接联接性能考察

叶芬 王艳萍* 李浩春 卢佩章

(中国科学院大连化学物理研究所 中国大连色谱技术研究开发中心, 116011)

理论和实践已证明填充柱—毛细管柱系统在多维切换系统中匹配较为合理(1, 2)。从公式可以看出柱效利用率对分离性能起重要的影响。如果匹配不合理, 柱效利用率仅达30%, 甚至更低, 这时双柱的分离效能比单柱还低。我们研制了适于与高效毛细管柱匹配的高效、高速微填充柱(3), 使双柱直接联接成为可能。本文对此流程的柱效利用率及定量的准确度和精度进行考察, 验证其合理性。

实验部分

(一) 仪器 上分GC-103改装的双柱系统及无阀切换装置; C-R1B微处理机。

(二) 色谱柱 主柱: Chrompak Sil 5CB 26m×0.21mm(1.5×10⁵塔片数); 微填充柱 12cm×2mm(1.2×10⁸塔片数)。

结果与讨论

(一) 主柱柱效利用率 分别以分流比、预柱柱温这两个影响预柱峰扩张的重要因素来考察柱效的损失。

1. 分流比对柱效利用率的影响, 在主柱线速固定的条件下, 测分流比对主柱塔片高度H及柱效利用率 η 的影响, 见表1。

由表1可以看出: 分流比<27, H明显变大,

表1 分流比对主柱H和 η 的影响

分流比	12:1	27:1	65:1	83:1	99:1	136:1	194:1
H _n C ₁₀ '(mm)	0.24	0.18	0.20	0.22	0.20	0.22	0.20
η_n C ₁₀ '(%)	73	90	87	80	87	80	87
H _n C ₁₃ '(mm)	0.32	0.22	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18
η_n C ₁₃ '(%)	53	80	90	100	90	90	90

* T_主=100℃, T_预=270℃*; *T_主=160℃; T_预=270℃

当分流比>27时, H趋向稳定, η 也有相同趋势。这可从 $\eta = W_2 / (W_1^2 + W_2^2 + W^2)$ 外来解释。其中W₁、W₂分别为预、主柱的峰扩张。W_外为联用引起的柱外峰扩张。由于预柱柱效为10⁴/米塔片数, 传质

速率系数为2.2×10⁻³sec(3), 所以分流比高于27时, η 就可以达到80%, 趋于定值。

2. 柱温对 η 的影响 柱温对H和 η 的影响见表2 由表2可以看出: 当柱温高于250℃, 无论

表2 主、预柱柱温对主柱H和 η 的影响(分流比为27:1)

T _主		T _预	200℃	250℃	270℃	300℃	320℃
100℃	H _n C ₁₀ '(mm)		0.43	0.20	0.18	0.20	0.17
	η_n C ₁₀ '(%)		40	87	90	87	100
100℃	H _n C ₁₀ '(mm)		0.43	0.18	0.18	0.18	0.18
	η_n C ₁₀ '(%)		40	90	90	90	90
100℃	H _n C ₁₃ '(mm)		0.52	0.18	0.20	0.18	
	η_n C ₁₃ '(%)		33	90	87	90	

* 抚顺石油学院85届论生。

nC_{10} 。还是 nC_{11} 的 η 都趋向90%。数据波动较大是因为半峰宽小于3', 手动进样和读数误差可达0.1', 对 η 产生±8%的误差。

(二) 定量精度和准确度的考察 测 nC_6 溶液中的 nC_{12} - $_{17}$ 的定量数据, 计算精度和准确度见表3、4。

表3 分流比对定量的影响

$T_{主}=160^{\circ}C, T_{预}=270^{\circ}C$; 进样0.2 μ l, 内标 nC_{14} 。

组分	项目	12:1		27:1		59:1		28:1		
		实际值	测量值	SD	测量值	SD	测量值	SD	测量值	SD
nC_{12}		13.61%	13.66%	0.3	14.14%	3.8	13.67%	0.4	14.05%	3.2
nC_{13}		9.79%	10.10%	3.2	10.23%	4.5	10.00%	2.2	10.18%	4.0
nC_{16}		9.26%	9.42%	1.6	9.31%	0.5	9.69%	4.6	9.31%	0.5
nC_{17}		11.59%	11.46%	1.1	11.34%	2.2	11.88%	2.5	11.11%	4.1
RSD%			0.98		0.68		0.53		0.5)	

表4 定量误差的测定

$T_{主}=160^{\circ}C, T_{预}=200^{\circ}C$, 分流比200:1; 进样0.4 μ l; 内标 nC_{14} 。

组分	项目	实际值%	实测值%	相对误差%
nC_{12}		1.479	1.487	0.5
nC_{13}		0.999	1.025	2.6
nC_{16}		2.112	2.174	2.9
nC_{17}		1.922	1.860	3.2
RSD%		0.49		

高于80%, 在适当选择条件下, 定量的相对误差小于3.2%, 相对标准偏差优于0.5%, 达到国外柱上进样的水平。

参 考 文 献

- (1) 张剑英、林炳承、卢佩章, 色谱, 3,73(1985).
- (2) 叶芬、林炳承、卢佩章, 色谱, 3,85(1985).
- (3) 叶芬、郭雁冰、林炳承、卢佩章, 色谱, 6(3), 136(1938).
- (4) H. M. Mcnair, M. W. Ogden, J. L. Hensley, American Laboratory, 8,15(1985).

(收稿日期: 1988年3月11日)

The Examination of the Performance of the Directly Connected Packed—Capillare Columns *Ye Fen, Wang Yanping, Li Haochun and Lu Peichang, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian Chromatographic R. & D. Centre of China, 116011.*

The performance of the high efficiency system of capillary column with directly connected precolumn has been examined. The utilization ratio of the efficiency of the main column is more than 80% when keeping the precolumn at or above 250 $^{\circ}C$ and the split ratio more than 27. This system guarantees the precision and accuracy of quantitative analysis as compared with that of on-column injection.

以上是7组以上数据的平均值, 当分流不是太小时, 定量的准确度优于5%, 精度在0.5—0.6%。不同进样技术的定量数据见表5。

表5 不同进样技术的相对标准偏差(RSD%)

进样方式	分流	不分流	柱上进样	填充柱
手动进样	0.70	1.85	0.55	0.85
自动进样	0.70	1.4		0.56

以上数据是以 nC_{13} 做内标, 取 $nC_{10}, 12, 11, 13$, 5个烃的RSD平均值(4)。

综上所述: 高效微填充柱—毛细管柱流程在预柱柱温高于250 $^{\circ}C$, 分流高于27时, 柱效利用率可

向编辑部补订1990年《色谱》优惠办法

优惠办法与1989年相同。单位订购八折收费, 全年每套12.48元, 个人订购七折收费, 全年每套10.92元(不开报销用收据)。三份以上单位订购七折收费, 个人订购六折收费(全年每套9.36元)。需订者请从邮电局汇款, 寄116011, 大连市100号信箱《色谱》编辑部, 务必写明订户邮政编码及详细地址。