

研究报告

# 不锈钢高温毛细管色谱柱的研制

邹乃忠 崔子生 孙加和 陆婉珍

(石油化工科学研究院, 北京, 100083)

**〔摘要〕**以甲硅烷高温裂解的方法钝化不锈钢毛细管内表面。用钝化后的柱管制备了涂渍固定液的开管柱(WCOT)和固体吸附剂的多孔层开管柱(PLOT),两种柱子都能在400℃以上的高温操作,并在石油化工业分析中得到应用。不锈钢高温毛细管柱的出现,解决了弹性石英毛细管柱在高温下容易断裂的问题。

十年前,我们在研制弹性石英毛细管色谱柱时<sup>(1)</sup>,曾发现过这种柱型机械强度不好的问题,有的柱子即使存放在室温下也会自然断裂。为此,我们曾设想:如其制备一个惰性好而强度差的石英柱,不如发展一种内壁涂有石英或其他惰性材料的不锈钢毛细管柱,并预料将来不锈钢毛细管柱会重新被人们广泛使用。十年过去了,随着技术改进和发展,石英毛细管柱的强度问题似乎已经解决,它的生产、供应和应用已经立足国内。然而,随着高温毛细管色谱的发展和需要,上述问题又重新出现。聚酰亚胺涂层的石英毛细管在400℃以上的柱温操作时,涂层很快碳化,柱管很容易断裂。虽然出现了外层涂金属铝的石英毛细管,据我们的经验,在高温下这种柱管的强度也很快变差,易断。为了避开这些缺点,我们曾发表了制备玻璃高温毛细管柱的报告<sup>(2)</sup>。本文又进一步报道以不锈钢为柱管的高温毛细管色谱柱的研究结果。

不锈钢柱管价格便宜,易得,固有机械强度高,缺点是内壁活性大。实验表明:绝大多数有机化合物通过未经脱活处理的不锈钢毛细管柱都不同程度的被吸附或吸收,即使是烃类在较高柱温下也会被催化分解。然而现代色谱技术已经提供了各种成熟的内壁脱活方法,其中之一是硅膜化处理。Pretorius、Bertsch、Rohwer和高毅飞等分别报道了在玻璃、石英以及某些金属材质上沉积硅膜制备不同固定液的毛细管柱的技术<sup>(3-7)</sup>。然而,对于常规色谱,与石英柱相比,这些硅膜化处理的柱子没有很强的竞争力,因而

多年来一直未被广泛采用。但是对于发展高温色谱,硅膜化处理的不锈钢毛细管色谱柱却是一个有意义的方向。

## 实 验 部 分

(一) 色谱仪 HP 5890A, FID, 毛细管分流进样器。

(二) 色谱柱管 不锈钢毛细管(山东新华医疗器械厂), 内径0.30—0.64mm。

(三) 化学试剂 甲硅烷: 含N<sub>2</sub> 80%、北京878厂产; 端羟基聚甲基硅氧烷: 北京化工三厂产。

(四) 硅膜化处理 经过清洗的柱管在抽真空后充入甲硅烷(200kPa), 封死两端, 在500℃煅烧2小时。硅膜化处理一般进行五次。硅膜厚度约0.3—0.5μm。

(五) 色谱柱的制备

1. WCOT 柱 用静态法涂渍固定液(端羟基聚甲基硅氧烷), 液膜厚度控制在0.15—1.28μm。采用高温热交联制备高温柱。交联条件: 在N<sub>2</sub>气流下, 从120℃以2℃/min升至280℃, 恒温2小时; 再以1℃/min升至400℃, 恒温1小时。

2. PLOT 柱 用动态法涂柱<sup>(8)</sup>。13X分子筛PLOT柱, 长12m, 内径0.3mm, 用作分析柱。镁离子交换的13X分子筛PLOT柱, 长3m, 内径0.3mm, 用作预柱。

## 结 果 与 讨 论

## (一) WCOT 柱

1. 柱效率及惰性 用 SGE 公司提供的七元混合物和自配的试剂测试了柱性能。柱效率接近相应规格的石英柱水平。就空柱管而言, 硅膜化不锈钢柱管惰性要比氯化氢气相腐蚀的玻璃管为好, 但较石英管差。在涂渍并交联后的色谱柱上, 虽然各被测组分都能出峰, 但辛醇-1、2,6-二甲基苯酚以及 2,4-二甲基苯胺都明显拖尾。文献报道硅膜化温度在 250—500℃<sup>[3,7]</sup>。有资料提到甲硅烷形成单质硅的温度应大于 500℃。按本文选定的硅膜化条件, 我们发现在硅膜化处理后的不锈钢柱管内壁具有像固体吸附剂那样的吸附作用。当涂渍一定厚度的固定液后, 这种吸附作用可以被排除。硅膜化过程还生成一定量的硅氧桥和硅羟基<sup>[5]</sup>, 它们是柱活性的主要来源。然而这些又是端羟基聚硅氧烷交联和生成化学键合固

定相有用反应基团。为了制备柱惰性相当于石英柱的色谱柱, 硅膜化处理后的不锈钢柱管可能要进一步脱活。

2. 高温性能 经过高温交联的 WCOT 柱子具有很好的热稳定性, 和相应的石英柱相比, 其线漂移要小。这是因为在硅膜化处理的不锈钢柱上固定液交联度和化学键合程度比石英柱大。不锈钢柱外壁没有有机涂覆物, 在插入 FID 喷嘴处没有像聚酰亚胺挥发、分解的问题。图 1 是在一根 10m 长大口径 (0.64mm) 不锈钢柱上分离模拟蒸馏用的沸点校正标样的色谱图。在 400℃ 时, 基线漂移不大, 可分离到  $nC_{62}$  烷烃。制备更薄的液膜 (如 0.1 $\mu$ m) 和更短的柱子可以在更高的柱温 (430℃) 操作, 从而分离更高碳数的样品 (如  $C_{100}$  左右)。高温不锈钢毛细管柱解决了石油重馏分模拟蒸馏的急需。

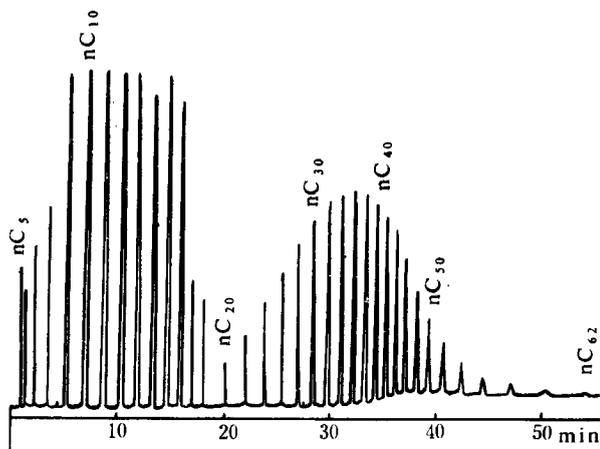


图 1 模拟蒸馏沸点校正标样色谱图

色谱柱: 硅膜化处理不锈钢高温交联端羟基聚甲基硅氧烷, 柱长 10m, 内径 0.64mm, 液膜厚度 1.28 $\mu$ m。载气: 高纯氮。柱温: 起始温度 35℃, 以 10℃/min 升至 400℃, 恒温 15 分钟。样品:  $nC_5$ — $nC_{18}$  烷烃加 Polywax500 (溶剂二硫化碳); 进样量: 0.8 $\mu$ l; 冷柱上进样, 进样后进样器程序升温至 450℃。

## (二) PLOT 柱

一般, 气固色谱柱都要在很高的柱温 (450℃ 或更高) 下操作。我们曾用未经处理的不锈钢毛细管制备了 13X 分子筛 PLOT 柱。实验表明: 在 350℃ 时,  $C_{12}$  烃在这根柱子上会有部分裂解。采用硅膜化处理后的柱子, 克服了裂解现象。用 3m、镁离子交换 13X 分子筛 PLOT 柱, 在 390℃ 可将苯拉到  $nC_{12}$  烃之后, 时间仅为 1 分钟左右。

该柱被用于分离汽油中芳烃的预柱; 用 13X 分子筛 PLOT 柱 (12m) 可将烃类按碳数 ( $C_1$ — $C_{12}$ )、烃族 PNA (烷烃、环烷烃、芳烃) 及某些单体烃进行选择分离。这根柱子可用作分离汽油的分析柱。图 2 是由上述预柱和分析柱组成的 PLOT 柱多维色谱系统分离石脑油的色谱图。从该分离结果看出这些色谱柱具有很高的柱效和良好的选择性。由于不锈钢柱管采取硅膜化处理, 在高温

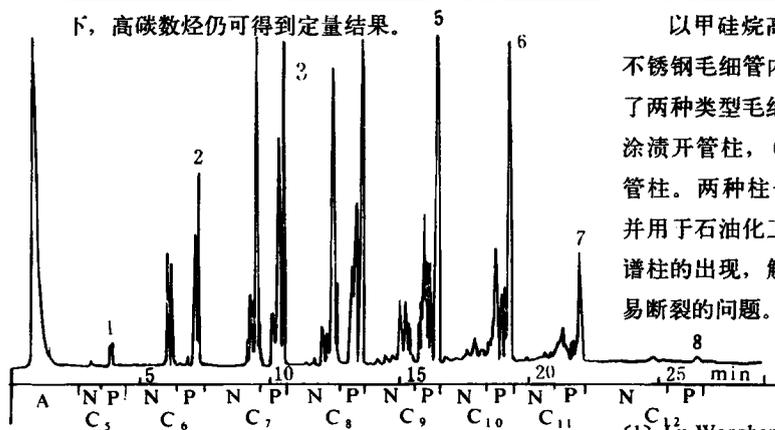


图2 石脑油 PNA 多维色谱分析的色谱图

预柱: 镁离子交换 13X 分子筛 PLOT 柱, 长 3m, 内径 0.3mm; 分析柱: 13X 分子筛 PLOT 柱, 长 12m, 内径 0.3mm. 柱温: 分析柱 160℃ 恒温 2 分钟, 15℃ / min 升至 440℃, 保持 8 分钟; 预柱 恒温 390℃. 载气: 高纯氮, 进样量 0.5μl. 分流比 1 : 65.

A. 总芳烃, N. 环烷, P. 烷; 1.nC<sub>5</sub>, 2.nC<sub>6</sub>, 3.nC<sub>7</sub>, 4.nC<sub>8</sub>, 5.nC<sub>9</sub>, 6.nC<sub>10</sub>, 7.nC<sub>11</sub>, 8.nC<sub>12</sub>

### (三) 气相色谱联结管线的脱活

不锈钢毛细管内表面的脱活处理不仅对制备毛细管色谱柱是必要的, 严格地说, 所有样品经过的不锈钢联结管线, 都应经过脱活处理。我们注意到短短几厘米长的 FID 不锈钢喷嘴导管, 在 420℃ 时, 可以将 >nC<sub>62</sub> 的烷烃完全裂解而不出峰。

(四) 和弹性石英柱相比, 不锈钢毛细管的另一优点是可制备内径大于 0.53mm 的柱子。图 1 中, 所用的柱子内径是 0.64mm。大柱径有利于实现柱上进样, 并进一步扩大柱容量。

(五) 硅膜化不锈钢毛细管柱在高温下长期使用也存在寿命问题, 主要表现为液膜变薄, 柱效下降, 这时柱子可以回收再用。回收方法是在高温下煅烧后再次硅膜化处理, 随后涂成色谱柱。

(六) 不锈钢柱不透明是一个缺点, 涂柱时有一定困难。现代色谱制柱技术可以克服此困难。

## 结 论

以甲基硅烷高温气相裂解的方法可以有效地将不锈钢毛细管内表面钝化。用钝化后的柱管制备了两种类型毛细管色谱柱: (1) WCOT, 固定液涂渍开管柱, (2) PLOT, 固体吸附剂多孔层开管柱。两种柱子都可在 400℃ 以上的高温操作, 并用于石油化工样品分析。高温不锈钢毛细管色谱柱的出现, 解决了弹性石英毛细管柱在高温容易断裂的问题。

### 参 考 文 献

- (1) Lu Wanzhen, Zou Naizhong, Yu Erguo and Wang Xieqing, "Proceedings of Sino-West German Symposium on Chromatography", Science Press, Beijing, China, P82, 1983.
- (2) 邹乃忠、孙加和、王昌时、陆婉珍, 《第七次全国色谱学术报告会文集》, 北京, P3, 1989.
- (3) V.Pretorius et al., HRC&CC, 4, 344(1981).
- (4) W.Bertsch et al., HRC&CC, 5, 498(1982).
- (5) W.Bertsch et al., HRC&CC, 5, 539(1982).
- (6) E.R.Rohwer et al., "Proceedings of the Sixth International Symposium on Capillary Chromatography", Ital, P39, 1985.
- (7) 高毅飞等, 色谱, 3, 214 (1985) .
- (8) 邹乃忠、李景兰、陆婉珍, 分析化学, 9, 204 (1978) .

(收稿日期: 1991年3月14日)

**Preparation of Stainless Steel Capillary Columns for High Temperature Gas Chromatography**  
Zou Naizhong, Cui Yusheng, Sun Jiahe and Lu Wanzhen, Research Institute of Petroleum Processing, P.O.Box 914, Beijing, 100083

A layer of elemental silicon was deposited on the surface of stainless steel tubing by means of CVD. With the deactivated tubings two kinds of capillary columns were prepared: (1) cross linked, silanol-terminated methyl polysiloxane WCOT, (2) Molecular sieve 13X PLOT. Instead of fused silica capillary columns both stainless steel WCOT and PLOT columns can be operated at temperature over 400℃. With a macrobore WCOT co-

lumn, high temperature simulated distillation was performed successfully. Rapid PNA (paraffin, naphthene and aromatic) analysis by a

multidimensional GSC system using PLOT columns is described.

## 气相色谱环糊精手性毛细管柱的研制

万 宏 董运宇 欧庆瑜

(中国科学院兰州化学物理研究所, 730000)

**(摘要)** 本文报道了全戊基取代的  $\beta$ -环糊精衍生物手性固定相合成和超动态法快速制备手性毛细管柱的方法, 并对几种卤代烃、酯对映体进行了分离。

对映体分离在很多方面具有十分重要的作用, 如: 测定手性药物中对映体的纯度, 研究植物挥发油和香料组成中对映体的香味和绝对构型的测定, 测定不对称合成中对映体过剩量 (ee 值) 及探讨化学反应机理等<sup>(1)</sup>。用气相色谱手性毛细管柱分离对映体已成为一种重要技术<sup>(2,3)</sup>。近年来国外对 Chiralsal-Val 类手性聚合物固定相研究较多<sup>(4-6)</sup>, 国内也有报道<sup>(7)</sup>。从 1988 年以来, König 等人报道了新改进的一系列糊精衍生物手性固定相<sup>(8-10)</sup>。由于这类固定相除有特殊笼状空穴外, 还有附加选择性, 不仅对含氮化合物, 而且对烯烃、卤代烃、萜类化合物以及醇、酮、糖等许多手性化合物选择性极

高。它将是气相色谱中最有前途的手性固定相之一<sup>(11)</sup>, 国内目前尚未见此方面的报道。

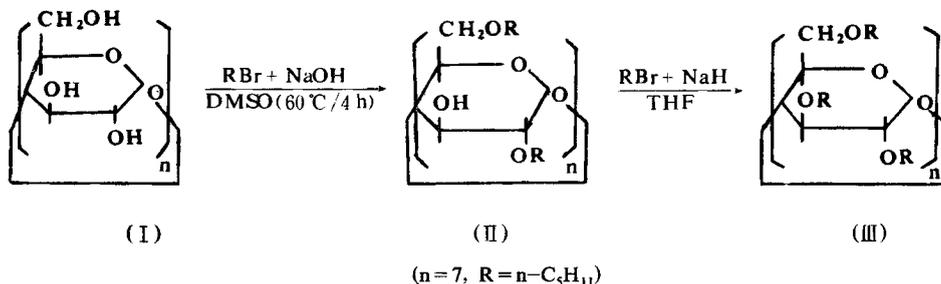
本文报道了全戊基取代的  $\beta$ -环糊精衍生物的合成以及用超动态法快速制备的手性毛细管柱和几种卤代烃、酯的分离结果。

### 实 验 部 分

#### (一) 仪器与主要试剂

上分-1001 气相色谱仪, HP-3390A 积分仪,  $\beta$ -环糊精和有机胶 (兰州化物所), 正溴戊烷 (由正戊醇溴化自制), 氢氧化钠 (Fluka, AG), 异丙醚 (上海试剂一厂)。

#### (二) 全烷基化 $\beta$ -环糊精衍生物合成



我们参考文献<sup>(8,10)</sup>按上述路线合成了全取代  $\beta$ -环糊精衍生物。实验中我们升高反应温度缩短了第一步反应时间, 用乙醚、二氯甲烷代替文献中叔丁基甲醚分别萃取产物 II 和 III。产物 III 经硅胶

柱纯化后为浅黄色透明粘状液体。红外光谱分析表明无羟基吸收 (见图 1) 元素分析结果: C: 67.88% (C<sub>理</sub>: 67.70%), H: 11.04% (H<sub>理</sub>: 10.76%)。