

530 μ 大口径毛细管柱在气相色谱分析中的潜力*

吕祖芳 赵国宏

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘要 详细讨论了大口径毛细管柱的优点及其在许多常规分析中的应用以替代填充柱的可能性,列举出了在国内的一些成功的应用实例,还阐述了大口径柱的进样等技术 and 推广大口径柱存在的一些问题。

关键词 气相色谱法,大口径毛细管柱,常规分析

1 前言

石英毛细管色谱柱的柱效、惰性、热稳定性及分析速度,都是填充柱所无法比拟的。然而,毛细管柱发展近四十年来,为何在大量常规分析中填充柱仍占主导地位,原因可能是:

1) 没有一种毛细管柱能简单地替代填充柱,如要求仪器配有适于毛细管柱的进样系统,要求检测器体积小、灵敏度高、响应快等,操作技术也较复杂。

2) 一般毛细管柱的样品负荷量比填充柱小 1~3 个数量级,不适合于痕量分析。最常用的分流进样技术不适合于宽沸程样品。Grob 无分流进样方法在一定程度上克服了分流进样之不足,满足了痕量分析的要求。目前国产色谱仪除北京分析仪器厂生产的 SP-34 系列仪器可配该进样器外,大部分国产色谱仪均无 Grob 无分流进样系统。

3) 填充柱可选用几百种固定液,以改变柱的选择性,使之满足分析上的要求。

4) 早期购买的色谱仪很多未配毛细管柱进样系统及附件。虽经简易改装可配用毛细管柱,但定量重复性往往较差。

第 2 点是最主要的因素。在保持一定高柱效的情况下,毛细管柱的负荷量若能增加接近于填充柱,毛细管柱就有可能简单使用,替代填充柱。

七十年代以来不少色谱工作者企图在不增加柱直径的前提下,在增加柱的样品负荷量上进行了大量的研究。如用各种化学方法处理柱管内表面^[1-5],以增加固定液的涂渍量(称 WTOT 柱)。也有用物理的方法将多孔物质沉积或涂敷于柱的内壁^[6-11],再将固定液涂渍于多孔物表面(称为 SCOT 柱)。这类毛细管柱(统称 PLOT 柱)的样品负荷量、效率、分析速度及柱寿命等都优于壁涂毛细管柱,样品负荷

量可提高一个数量级。1970~1980 年间,PLOT 柱的应用相当广泛^[12,13]。

1983 年美国惠普公司首先提出了 530 μ 内径的石英毛细管柱,称之为大口径柱或填充柱的替代柱^[14,15]。随后,国外不少毛细管柱的生产厂都有 530 μ 系列商品柱。国内也有不少学者开展大口径柱的研究^[16~21]。永年光导纤维厂于 1988 年成功地拉制出 530 μ 大口径弹性石英毛细管^[22],为我国发展国产 530 μ 系列商品柱奠定了基础。

本文主要阐述 530 μ 大口径毛细管柱的性能、操作条件和应用。从中可以看出大口径毛细管柱在气相色谱分析(特别是大量常规分析)中的潜力。

2 与填充柱比较,530 μ 大口径柱的特点

1) 530 μ 内径是能容纳标准微升注射针的最小尺寸。可以采用标准微升注射针做柱上进样。任何型号的气相色谱仪(柱上进样设计)都可方便地改为毛细管柱柱上进样或直接进样,只需改变汽化室内玻璃衬管的尺寸和连接接头,如图 1 所示。有的型号仪器(如 SP-34 系列)还可方便地改为冷柱上进样系统^[22]。这一优点是大大口径柱用于痕量分析、常规分析的重要基础。

2) 具有优异的惰性。厚液膜($>0.5\mu$)柱既无担体引起的吸附或催化活性,也不存在管壁残留的硅醇基,很有利于药物、类固醇和农药等极性化合物的分析。一般认为用玻璃材质柱管和酸洗硅烷化担体,就可以克服各种活性。实际上对于一些极性或不稳定化合物,仍有可能存在吸附或催化活性。图 2 是 98% 的盐酸苯环啉(Phencyclidine HCl)在填充柱和大大口径柱上的分析谱图。在填充柱的分离谱图中,多了一个由担体催化分解产生的峰(苯基环己烯),并且基线升高;在大大口径柱的谱图中只有溶剂峰尾部

* 谨以此文献给卢佩章老师,祝贺七十诞辰
本文收稿日期:1995 年 4 月 30 日,修回日期:1995 年 6 月 6 日

好或类似的分离度,而分析时间则快得多。

为充分发挥大口径柱的效率,当用高线速度时,

最好用氢气或氦气作载气^[20,21]。

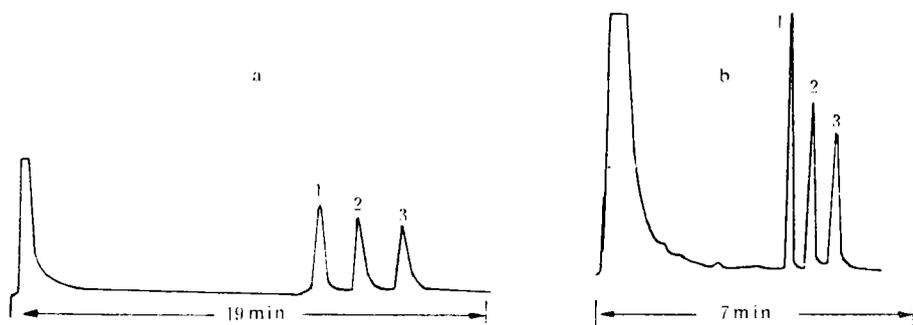


图 3 未衍生化的抗抑郁症药在两种柱上的色谱图

a. 填充柱, b. 大口径毛细管柱。峰号: 1. 阿米曲替林, 2. 去甲替林; 3. 普罗替林。

4 应用

大口径毛细管柱用于各种分析已很普遍。在美国国家环保局(EPA)对地下水有机磷农药残留量、可吹出芳烃以及氯代烃类等污染量的测定方法中,推荐用较厚液膜的 530 μ 大口径毛细管柱,如 EPA502.2, 8020, 8021, 6234 及 8260 等^[38]。除环境样品外,对食品中的农药残留量及化学品污染程度的分析和在进出口商品检验中,定量要求都很严格。无论国内国外,过去一贯用玻璃填充柱,现在逐渐用 530 μ 大口径柱来替代填充柱,它的柱效高、惰性好,一次可分析多种污染物,定量也满足要求^[29,30]。在石油及其化工产品分析中用大口径柱也很多,特别是模拟蒸馏,多用长 10m 左右的大口径柱^[27,28]。当分析高沸点物质时,选择较薄的液膜以缩短分析时间和降低流出温度,可分析那些在填充柱上不易流出的重组分。Dawes^[31]用膜厚 0.15 μ m,长 6m 大口径柱,当柱温升到 480 $^{\circ}$ C 时可分析 C₃₀~C₁₀₀ 饱和烃。我们试验室及 Nagta^[32]都成功地用大口径柱分析聚乙烯中的添加剂(由于这些添加剂的极性和高沸点,多用液相色谱分析)。我们仅用一根 3m 长的交联 SE-30 柱,在 7min 内,将 1076(2,6-二叔丁基对丙烯酸十八酯苯酚)与其反应原料一一分开。

除了用 530 μ 大口径柱作分析柱外,有人^[33]用它作保护柱,也有人^[34]用特厚液膜(100 μ m)柱作毛细管柱出口或顶空富集的收集柱。

以下着重介绍我们用大口径柱替代填充柱所做的工作:

1) 530 μ 大口径毛细管柱用于苯乙烯生产的控制分析^[35]。生产中原来用的 GB-3915-83 标准方法

是两根填充柱、两台色谱仪、两次进样分别用内外标定量。分析一个样品约 1h,结果的滞后无法对蒸馏过程进行指导。大口径柱恒温下分析一个样品只需 12min,提高了效率,节省了人力与物力。该柱寿命已 2 年有余,分析谱图示于图 4。

2) 大口径毛细管柱替代 931 型工业色谱仪的填充柱^[36]。用于工业色谱仪的柱子首先要求稳定性好、寿命长和快速。这样方能及时、准确地将流程样品的数据反馈至中央控制系统。扬子公司芳烃厂进口的 931A 型工业色谱仪带的色谱柱(分析苯中的非芳杂质)使用寿命不足半年。用交联大口径柱替代,采用 20mL/min 以上的载气流速,在 300s 内将苯中 C₈ 前的非芳与苯分离,且间距比填充柱宽,更有利于实现峰的自动切割。该柱使用至今已 2 年多,现仍在运转中。

3) 大口径农药残留分析专用柱。BHC(六六六)和 DDT(滴滴涕)含氯农药,是食品和环境样品要求检测最多的组分。以往都用 2m 长的玻璃填充柱,只能分析 HBC 和 DDT 8 个异构体,分析时间较长。若样品中存在未净化的杂质,容易与 HBC 或 DDT 重叠,造成“假阳性”的误判。大口径柱不仅一次可检测更多的组分,而且又可减少误判“假阳性”的几率。甘肃进出口商检局对该柱与填充柱的定量做了大量的对比,结果是满意的^[37]。只要改变柱温等操作条件,用这根柱还可分析多种含磷农药及兽残。现在国内有湖南、上海和甘肃等 30 多个省市的商检局已经用大口径毛细管柱替代 OV-17 和 QF-1 混合固定液填充柱。图 5 是 25m 农残柱分析 14 种含氯农药标样色谱图。

4) 大口径白酒勾兑及控制分析专用柱——LZP-930。用 DNP-吐温混合固定液填充柱分析白酒

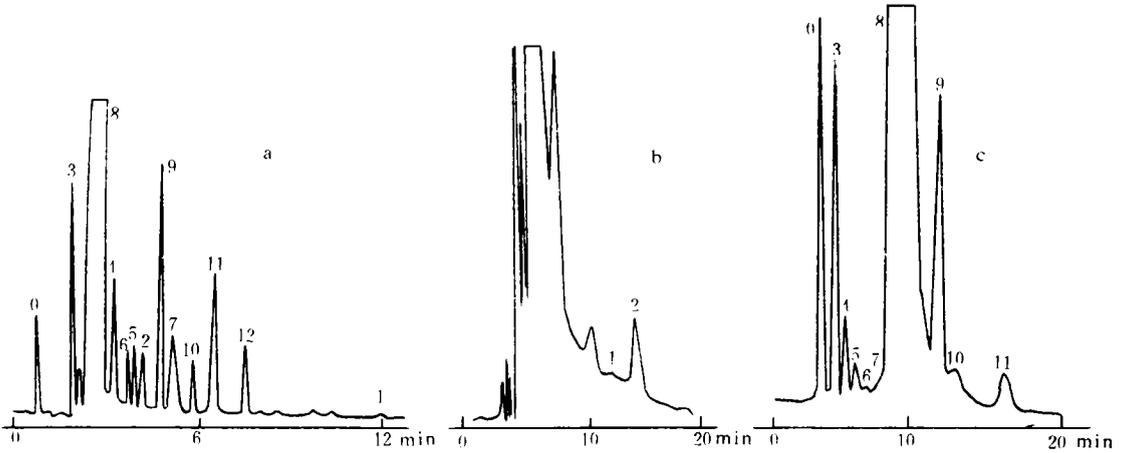


图4 两种柱分析苯乙烯中杂质谱图

a. 25m \times 530 μ m 石英大口径柱; b, c. GB-3915-83 标准用的填充柱。峰号: 0. 内标, 1. 二乙烯基苯, 2. 苯甲醛, 3. 乙苯, 4. 异丙苯, 5. 正丙苯, 6. 甲乙苯, 7. 叔丁基苯, 8. 苯乙烯, 9. α -甲基苯乙烯, 10. 甲基苯乙烯, 11. β -甲基苯乙烯, 无编号的为未知峰。

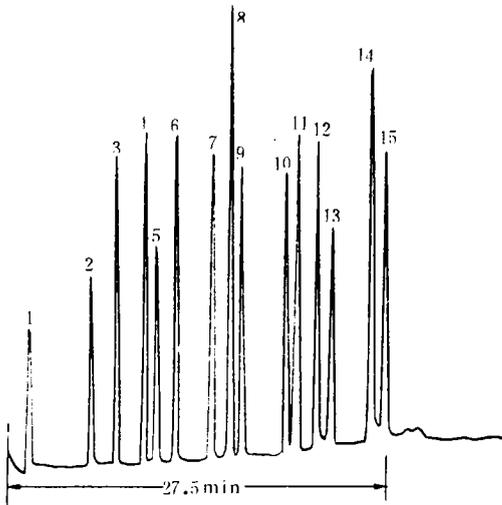


图5 14种含氯农药标样谱图

毛细管柱; 25m \times 530 μ m 农残-Ⅱ专用柱, 柱温: 175 $^{\circ}$ C恒温6min以2 $^{\circ}$ C/min升至220 $^{\circ}$ C, ECD检测器, N_2 载气流速: 3mL/min, 进样方式: 简易柱上进样, 进样: 1 μ L; 含量范围: 0.03~0.4ng/ μ L。峰号: 1. 溶剂; 2. 六氯苯; 3. α -BHC; 4. γ -BHC; 5. 七氯; 6. 艾氏剂; 7. β -BHC; 8. δ -BHC; 9. 环氧七氯; 10. p, p' -DDE; 11. 狄氏剂; 12. 依狄氏剂; 13. o, p -DDT; 14. p, p' -DDD; 15. p, p' -DDT。

中的主要酯、醇和醛, 在白酒行业中普及已有十余年, 对香味成分的研究和生产控制分析都起了重要作用。由于担体的重复性及混合固定液的配制常常影响填充柱的分离度和分析时间, DNP流失较大, 加上酒中微量重组分在柱中的积累, 所以填充柱寿命不长, 它已不能满足大量样品分析要求。

针对以上情况, 并在考虑众多酒厂仍利用原有色谱仪的前提下, 研制出18m长口径白酒分析柱, 替代原来的填充柱。在简易柱上进样和恒温条件下, 分析一个样品的时间是填充柱的1/2~1/3。在填充柱上能分离定量的组分都可定量, 还可分出乙酸、丙酸、醋酐、糠醛等微量组分^[39]。有的厂已将该柱用于微机勾兑分析。泸州曲酒厂连续进样4000余次, 柱效不减。甘肃皇台、内蒙河套、新疆八一、洋河、古井等几十个酒厂都把LZP-930大口径柱用于生产控制分析。

5 普及应用大口径毛细管柱存在的问题

1) 需要有好的色谱仪器。从我国广大生产企业来看, 提高常规分析水平的重要途径是用大口径柱替代填充柱。欲做到简单地替代和充分地利用大口径毛细管柱的分离效能, 关键在于仪器。一种好的色谱仪, 除性能稳定、灵敏度高及操作简便外, 还必须能方便地使用各种色谱柱及进样方式。

2) 需要有较多种类商品化的大口径毛细管柱。与细口径毛细管柱比较, 大口径柱要算是低效柱。可以从增加柱的选择性上来弥补这一不足, 即涂渍较多种类的固定液, 特别是有特殊选择性的固定液。

6 结语

大口径毛细管柱有较高的总柱效、理想的表面惰性、接近填充柱的负荷量、较长的柱寿命及较快的分析速度, 并可用标准微升注射针做柱上进样。因此, 在大量常规分析工作中替代填充柱, 必然会改善

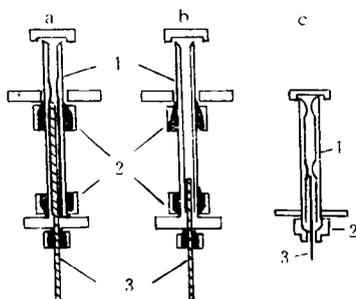


图1 简易柱上进样、直接进样示意图

a. 柱上进样; b, c. 直接进样。

1. 玻璃衬管, 2. 螺帽, 3. 毛细管柱。

有一杂质的痕迹峰。

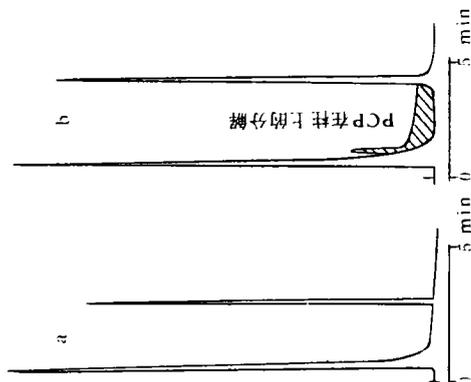


图2 盐酸苯环吡(PCP)在两种柱上的谱图

a. 10m \times 530 μ m NON-PAKD 柱, 柱温 210 $^{\circ}$ C, He 流速为 5mL/min; b. 2m \times 4mm 玻璃填充柱, 柱温为 210 $^{\circ}$ C, He 流速 34mL/min。

3) 具有较高的总柱效。大口径柱是毛细管柱中的低效柱, 其每米的塔板数与填充柱相近。大口径毛细管柱是空心的, 渗透性好, 即使应用 50m 的长柱, 在最佳线速度时柱前压也只有 0.02~0.03MPa。常用填充柱的长度是 2m 左右, 总塔片数约 4000。10m 大口径柱的总柱效约 20000。这个数字一般可以满足简单的样品分析要求。

4) 具有近似填充柱的负荷量。从式(1)可知, 柱的样品负荷量主要与柱直径和液相量有关。一般很难准确用公式计算出样品负荷量。

Ettré^[24] 提出一简便测定负荷量的方法:

$$V_{\max} = aV_G(1+k)/n^{1/2} \quad (1)$$

式中, V_{\max} 为柱的最大样品负荷量, V_G 为柱的气相体积, n 为理论塔板数, k 为容量因子, a 为系数。

Duffy^[14] 用该法测定了不同液膜厚度大口径柱

相对于填充柱的负荷量(见表 1)。武杰^[18] 测定了一根膜厚 1.8 μ 大口径柱的负荷量是 12 μ g, 相当于常规填充柱的 1/4。Lipsky^[25] 报道过膜厚 5.0 μ 的大口径柱的负荷量相当于 5% 低配比填充柱的 80%。由此可看出 530 μ 大口径柱的样品负荷量很接近低配比填充柱的负荷量。这是大口径毛细管柱可以不分流进样的基础。

表 1 膜厚 1.0 和 5.0 μ m 大口径柱的比较

	柱 A	柱 B
柱长	25m	25m
液膜厚度 (d_f)	1.0 μ m	5.0 μ m
相比 (β)	132	26
容量因子 (k)	1.9	9.6
相对样品容量*	13.6%	59.4%

* 同样组分在低配比填充柱上的负荷量为 100%。

3 仪器及操作

上面谈到的大口径毛细管柱可以采用不分流进样方式, 包括柱上进样和直接进样, 是填充柱普遍用的两种进样方式。但连接大口径柱时, 还必须作一些改装。简易柱上进样, 如图 1 所示的方式, 改装很简便。若采用直接进样方式, 对有些仪器不需任何改装, 如 HP-5890, 只要改换汽化室内的玻璃衬管(仪器配带的, 该衬管的体积比填充柱衬管小, 以适应较低的载气流速下的瞬间进样)即可。

还可适当增加载气流速(必然要牺牲一些柱效), 以保证瞬间进样。Ryder 认为, 对大口径毛细管柱可根据分析要求采用三种模式的流速: (1) 毛细管柱模式, 即最佳线速度 $\bar{u} = 12\text{cm/s}$ (氮气), 约相当于 1.6mL/min, 此时得到高柱效。(2) 混合模式, 用氮气作载气时的线速度约 30cm/s, 相当于 4mL/min。(3) 填充柱模式, $\bar{u} = 60\text{cm/s}$, 相当于 8mL/min。在这种条件下也能有一较好的分离, 分析时间可缩短很多, 对于不太复杂样品的常规分析很有实用价值。

曾庆梅等^[26] 在 SQ-204 色谱仪上(不作任何改装)接一根膜厚 1.0 μ m 的 15m 大口径柱, 采用直接进样方式, 氢气载气的柱前压为 0.025MPa, 流速约 15mL/min, 分析了 13 种农药, 分离度好于或等于填充柱, 分析时间仅为填充柱的 1~1/6。图 3 是一组未衍生化的药物在填充柱和大口径柱上的分离谱图。He 为载气, 流速为 20mL/min, 两柱用同一种固定液, 试验条件也相同, 直接进样 1.0 μ L, 其中每组含量 300ng, 以甲醇为溶剂。由这两个实例可以认为, 当载气流速增加到 15mL/min 以上时, 很多仪器都可以直接使用大口径毛细管柱, 能得到比填充柱

分离、提高效率和节省投入。相信在大量常规分析中大口径毛细管柱将会普遍地替代填充柱。

参 考 文 献

- 1 Sandra P. Verstaple M, Verzele M. *Chromatographia*, 1978;11(4):233
- 2 Badings H T, Van der Pol J J G, Schmidt G D. *Chromatographia*, 1977;10(8):401
- 3 Schicke J D, Pertorius V. *J Chromatogr.* 1975;112:97
- 4 Schicke J D, Pertorius V. *J Chromatogr.* 1977;132:217
- 5 Grant D W. *J Gas Chromatogr.* 1968;6:18
- 6 Cronin D A. *J Chromatogr.* 1974;101(2):271
- 7 Nikelly J G. *Anal Chem.* 1973;45:2280
- 8 Nikelly J G. *Anal Chem.* 1976;48:987
- 9 Nikelly J G. *Anal Chem.* 1975;47:168
- 10 Blumer M. *Anal Chem.* 1973;45:980
- 11 吕祖芳,董运宇,赵让梅等. 见:中科院兰州化学物理研究所编,多孔薄层玻璃毛细管柱会议文集,兰州,1977.北京:科学出版社,1980;1
- 12 董运宇. 见:中科院兰州化学物理研究所编. 多孔薄层玻璃毛细管柱会议文集,兰州,1977.北京:科学出版社,1980:23
- 13 Ettre L S, Purcell J E. *Advan Chromatogr.* 1974;10:1-97
- 14 Duffy M L. *Int Lab.* 1986;16:78
- 15 Metha A C. *J Chromatogr.* 1989;494:1
- 16 寇登民,云希勤,白云. 全国第三届毛细管色谱报告会文集,兰州,1988:18
- 17 吕茂昌. 全国第三届毛细管色谱报告会文集,兰州,1988:51.
- 18 武杰. 全国第三届毛细管色谱报告会文集,兰州,1988:66
- 19 修正佳,褚新华,夏爱竹等. 第七次全国色谱学术报告会文集(上册),北京,1989:10
- 20 吕祖芳,孔德玮,曾庆梅. 第七次全国色谱学术报告会文集(上册),北京,1989:17
- 21 吴烈钧,王蓉华. 第七次全国色谱学术报告会文集(上册),北京,1989:75
- 22 李庆民,韩杏梅,李彦周. 全国第三届毛细管色谱报告会文集,兰州,1988:63
- 23 赵国宏,吕祖芳. *分析仪器*,1993;(4):37
- 24 Ettre L S. *Chromatographia*, 1984;18:477
- 25 Lipsky S R. In: Bruner F ed. *Lectures presented at A. J. P. Martin honorary symposium*, Urbino, 1985, Amsterdam; Elsevier, 1985:257
- 26 曾庆梅,吕祖芳,庞增义. *分析仪器*,1991;(4):55
- 27 Workman D S, Noel F, Watt M R. *J Chromatogr Sci.* 1993;31:95
- 28 Kosman J J, Lukco R G. *J Chromatogr Sci.* 1993;31:88
- 29 Toyoda M, Adachi K, Ida T *et al.* *J AOAC.* 1990;73:770
- 30 Takatsuki K, Kikuchi T. *J AOAC.* 1990;73:886
- 31 Dawes P, Cumters M. *Int Lab.* 1989;19(9):34
- 32 Nagta M, Kishicka Y. *J HRC.* 1991;14:639
- 33 Neaeemi E D, AL-Kandari S. *Chromatographia.* 1994;39(5/6):363
- 34 Blomberg S, Roeracde J. *HRC&CC.* 1988;11:457
- 35 赵国宏,吕祖芳,刘岭等. *石油化工*,1993;22(3):187
- 36 雷俐英,李华欣,吕祖芳等. *分析仪器*,1993;(2):59
- 37 周 围,张述喜,苗春山等. “大口径石英毛细管柱简易柱上进样在农残分析中的应用”鉴定会资料,兰州,1992
- 38 Elcheberger J W, Bellar T A, Donnly J P *et al.* *J Chromatogr Sci.* 1990;28(9):460
- 39 金佩章. *酿酒*,1994;104(4):58

Potential of 530 μ Wide-Bore Capillary Columns in Gas Chromatographic Analysis

Lü Zufang and Zhao Guohong

(Lanzhou Institute of Physical Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

In this paper, we discussed the advantages of the wide-bore capillary columns and their potential application in many aspects of routine gas chromatographic analysis and the possibility of the substitution of the wide-bore capillary for packed columns. Especially, some practical examples of successful application in our country were given in detail. The techniques including the sample injection and the problems in the spread of the wide-bore capillary columns were also stated.

Key words wide-bore capillary, routine analysis, gas chromatography