

# 超微粒分子筛多孔层毛细管气相色谱柱的初步研制\*

傅春晓 云希勤 寇登民 项寿鹤 李艳红

(南开大学化学系 天津 300071)

**摘要** 探讨了以超微粒分子筛成功地沉积于玻璃毛细管内壁制备出新型 PLOT 柱的方法。实验证明,这种 PLOT 柱具有快速、高效、稳定和选择分离等独特特性。

**关键词** 气相色谱法,超微粒分子筛,多孔层毛细管色谱柱,性能试验

## 1 前言

分子筛是一种具有规则骨架结构的硅铝酸盐晶体,以其独特的晶体构型和颇大的比表面积而显示出理想的择形、筛分和吸附作用。早在1964年 Purcell<sup>(1)</sup> 就将 5A 分子筛应用于 PLOT 柱,1974 年 Soulages 等人<sup>(2)</sup> 又将 13X 分子筛应用于 PLOT 柱。1981 年以后国内邹乃忠等人<sup>(3~5)</sup> 也先后研制成了 13X 分子筛的石英毛细管柱和不锈钢毛细管柱,但其他类型的分子筛 PLOT 柱,特别是超微粒分子筛 PLOT 柱还未见报道。我们利用本室合成的 Y 型、 $\beta$  型 ZSM-5 型超微粒分子筛,探索性地研制了超微粒分子筛 PLOT 柱。超微粒分子筛颗粒直径在 0.1  $\mu\text{m}$  以下,易制得均匀而稳定的悬浮液(24h 不发生沉淀),克服了应用 13X 和 5A 分子筛制备 PLOT 柱时,由于悬浮液的不稳定性对柱效及色谱柱重复性产生的影响。超微粒分子筛与毛细管色谱的结合使分子筛作为色谱固定相的分离特点得以充分发挥。而且,通过不同种类分子筛 PLOT 柱的色谱行为,可以建立一种以色谱方法研究分子筛晶体结构的有效途径。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

德国 NEY100 型超声波振荡器,岛津 GDM-1B 玻璃毛细管控制机, MCT-1A 毛细管动态涂敷装置, 1001 型气相色谱仪。

NK ZSM-5、NKY、NK $\beta$  型超微粒分子筛(由本室合成)。

### 2.2 超微粒分子筛 PLOT 柱的制备

将超微粒分子筛在 300 $^{\circ}\text{C}$  活化 3h, 加少许蒸馏水调成糊状, 研磨充分以后, 配成 4%~11% (W/V) 的悬浮液(悬浮液浓度不影响柱效, 可根据悬浮情况而定)。在超声波振荡器中振荡 1h, 得到均匀、稳定的悬浮液, 静止 24h 备用。利用动态涂敷装置, 在预涂的毛细管柱中(前后各接 7m 相同内径的缓冲柱)首先涂一遍 0.5% 的有机胶溶液, 并以少量蒸馏水洗去多余的有机胶, 接着以 2.5m/s 的速度将事先充到缓冲柱内的分子筛悬浮液全部通过预涂柱, 然后接到色谱仪上老化。在 150 $^{\circ}\text{C}$ 、39.2kPa 的氮压下吹扫 1h。取下反接, 重复上述涂敷过程, 再接到色谱老化箱中, 在 19.6kPa 氮压下梯度升温老化。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$  下各保持 40min, 在 350 $^{\circ}\text{C}$  保持 3h, 缓慢降至室温后取出, 两端封死待用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 悬浮液的制备

由于分子筛对有机物有较强的吸附和催化活性, 因此为了避免不可逆吸附及高温老化过程中的催化反应, 甚至发生结炭, 我们选择蒸馏水作悬浮剂。通过调节 pH 可以得到稳定的悬浮液。

### 3.2 均匀超微粒分子筛膜的形成

为了得到均匀的分子筛膜, 我们在预涂柱前后各接 7m 相同内径的缓冲柱, 并通过压力阀严格控制氮压。为了使分子筛膜更牢固地附着在玻璃内壁, 我们除了使用有机胶作粘合剂以外, 在老化过程中还采用了梯度升温、逐步脱去蒸馏水的办法。

### 3.3 超微粒分子筛 PLOT 柱的分离特性

(1) 在 180 $^{\circ}\text{C}$   $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  280 $^{\circ}\text{C}$  程序升温条件下, 用 18m $\times$ 0.32mm i. d.  $\beta$  超微粒分子筛柱, 在 17min 内

\* 国家自然科学基金和天津市自然科学基金资助项目  
本文收稿日期: 1994 年 10 月 16 日, 修回日期: 1995 年 1 月 16 日

将  $nC_5 \sim nC_{14}$  烷按碳数分离,峰形比较对称(见图1)。以正十二烷来计算,理论塔板数为6568.5片/米,有效理论塔板数为5879.3片/米。

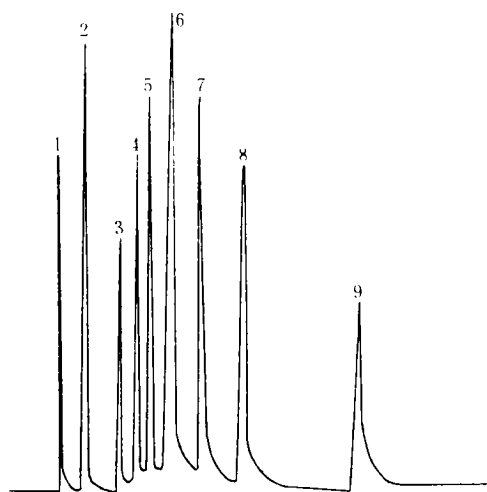


图1  $\beta$ 型 ZSM-5超微粒分子筛柱对正构烷烃的分离

峰(括号内为保留时间, min): 1. 正戊烷(2.38), 2. 正己烷(3.40), 3. 正庚烷(5.10), 4. 正辛烷(5.78), 5. 正壬烷(6.12), 6. 正癸烷(7.14), 7. 正十一烷(8.84), 8. 正十二烷(10.54), 9. 正十四烷(16.10)。

色谱条件: 柱温  $180^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280^{\circ}\text{C}$ , 柱前压  $3.92 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

(2)沸石分子筛独特的规整结构决定了沸石具有特定“筛”的性质,从而构成了独特的择形吸附选择性。利用  $30\text{m} \times 0.36\text{mm}$  ZSM-5柱可使  $C_5 \sim C_{10}$  之间7种正、异构烷烃得到分离(见图2)。其出峰顺序体现了分子筛的吸附与择形相结合的特点,并可以从分子筛内部孔结构上给予合理的解释:超微粒 ZSM-5的基本结构单元由8个五元环组成,构成 ZSM-5的十元环主要窗口,其孔径为  $5.3 \text{ \AA}$ ;而从结构计算分子的临界直径,正构烷烃为  $4.9 \text{ \AA}$ ,异构烷烃为大于  $5.6 \text{ \AA}$ 。所以,从这种 PLOT 柱的色谱行为上表现出正构烷烃的保留性能强于异构烷烃,而分子直径大小相近的正构烷烃则按沸点由低到高依次脱附。

(3)沸石晶体内强大的库仑场和极性作用,对不饱和分子和极性分子有强的亲合力,因此对沸点相近的不同极性的化合物,可以根据极性的大小进行分离。沸点仅相差  $0.6^{\circ}\text{C}$  的苯和环己烷在非极性柱中保留性能基本相同,而在这种 PLOT 柱中却表现出色谱性能的较大差别:在 ZSM-5柱上、 $265^{\circ}\text{C}$  柱温

下,环己烷只需  $1.8\text{min}$  即可出峰,苯却不出峰,在  $\beta$  柱中环己烷也早于苯出峰(见图3)。

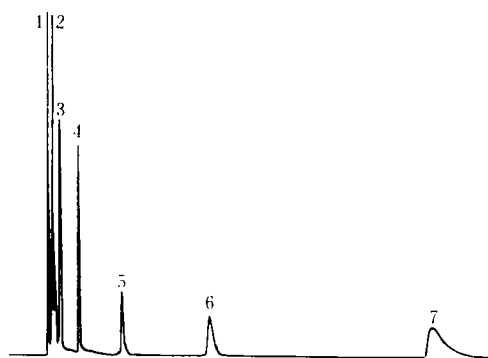


图2 超微粒 ZSM-5分子筛柱对正、异构烷烃的分离

峰(括号内为保留时间, min): 1. 异辛烷(1.12), 2. 异戊烷(1.28), 3. 正戊烷(1.73), 4. 正己烷(2.56), 5. 正庚烷(4.08), 6. 正辛烷(7.02), 7. 正壬烷(14.61)。

色谱条件: 柱温  $180^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280^{\circ}\text{C}$ , 柱前压  $3.92 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

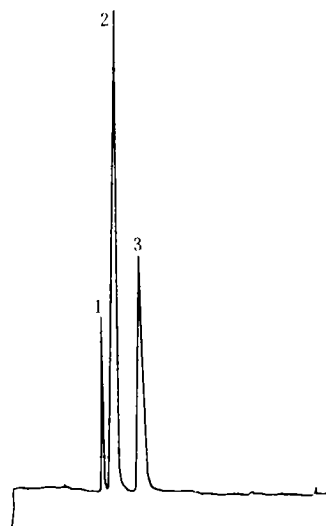


图3  $\beta$ 超微粒分子筛柱对正己烷、环己烷、苯的分离

峰(括号内为保留时间, min): 1. 正己烷(2.31), 2. 环己烷(2.65), 3. 苯(3.3)。

色谱条件: 柱温  $259^{\circ}\text{C}$ , 柱前压  $3.92 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

图3的现象可以从电子效应上给予解释:苯环上的  $\pi$  电子云与分子筛晶体内电场发生相互作用,脱附较难,增加了它的保留性能;而从分子构型上考虑,环己烷具有船式和椅式两种构象,在这两种构象下都因其不规则结构而难以进入分子筛孔道内;而苯为平面构型,苯分子临界直径也小于环己烷,可以顺利进入孔内,所以苯的保留性能较强。

#### 4 结语

初步研制结果表明,超微粒分子筛可在毛细管内壁成功地沉积,得到一类 PLOT 柱的新柱型。与已经出现的分子筛填充柱及分子筛 PLOT 柱相比,分离的烷烃碳数升高,分析速度快,分析温度下降 150°C 左右。

#### 参 考 文 献

- 1 Purcell J E. Nature, 1964;201:1321
- 2 Soulages N L, Brieva A M. J Chromatogr, 1974;101:365
- 3 邹乃忠等. 分析化学, 1981, 9(2):204
- 4 邹乃忠等. 第七次全国色谱学术报告会文集, 北京, 1989:3
- 5 邹乃忠等. 色谱, 1991, 9(4):211

## Preparation of New PLOT Column with Ultrafine Zeolite

Fu Chunxiao, Yun Xiqin, Kou Dengmin, Xiang Shouhe and Li Yanhong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

In this paper a method of preparing a new PLOT column with ultrafine zeolite is discussed. The special features of this kind of column are high speed, efficiency, stability and selectivity.

**Key words** gas chromatography, ultrafine zeolite, PLOT column, performance test

### 《高效液相色谱法及其专家系统》征购

由中国科学院大连化学物理研究所-国家色谱研究分析中心卢佩章、张玉奎研究员和梁鑫淼博士共同编著的《高效液相色谱法及其专家系统》一书由辽宁科学技术出版社正式出版。该书是基于大连化学物理研究所这个集体自七十年代初至今对高效液相色谱柱、仪器、色谱方法以及近几年发展的色谱专家系统的研究成果,通过作者系统地总结编写而成的。全书共48.4万字,分六章。书价37元/本,包装费2.5元/本,邮费5.5元/本,共45元。

欲订购者,请与《色谱》编辑部孙树平联系。地址:大连市中山路161号,邮编:116012。

### 新书《离子对高效液相色谱法》征购

中科院大连化学物理研究所-国家色谱研究分析中心邹汉法教授、张玉奎教授和卢佩章院士合著的《离子对高效液相色谱法》已于1994年10月由河南科学技术出版社出版发行。

本书共分十二章。第一章介绍了液相色谱法的发展史。第二、三章介绍了液相色谱中的基本参数及选择各种液相色谱分离模式的方法原理。第四~第六章介绍了离子对色谱法的保留机理和离子对色谱法分离条件最优化的方法。第七章是常用的离子对色谱检测器检测原理的介绍。第八~十二章是近来离子对色谱法在无机离子的分离分析、离子性手性对映体的分离、生物化学、临床医学和药品以及其他方面的应用举例和综述。

该书定价15元,邮费、包装费5元,合计20元。

欲购者请将款汇至:大连市中山路161号 国家色谱研究分析中心 于宋顺收,联系电话:3631841-355。