

溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱

王东新¹, MALIK Abdul²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097;

2. Department of Chemistry, University of South Florida, Tampa 33620, USA)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了用于分离有机极性化合物的毛细管气相色谱柱, 其制备工艺简单, 制柱时间较传统工艺大为缩短。该柱涂层与毛细管内壁间形成的化学键使得其热稳定性好。游离的脂肪酸、有机碱可直接在该柱上得到很好的分离, 其他极性化合物也在该柱上得到极好的分离。该类色谱柱不仅在同一色谱柱上显示了良好的分离重复性, 而且不同柱间在容量因子、柱效、对称性及姆氏常数上也显示了良好的重复性。

关键词 溶胶-凝胶法; 毛细管气相色谱柱; 制备; 游离脂肪酸; 胺; 极性化合物

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2002)03-0279-04

Preparation of Capillary Gas Chromatographic Columns for Separation of Polar Organic Compounds by Sol-Gel Method

WANG Dong-xin¹, MALIK Abdul²

(1. College of Chemistry & Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;

2. Department of Chemistry, University of South Florida, Tampa 33620, USA)

Abstract: A sol-gel method was used in preparing capillary gas chromatographic columns with simplicity and rapidity. Due to the formation of the chemical bonds between the coating layer and the inner wall of the capillary, the thermal stability of the column was greatly increased. The sol-gel poly(dimethylsiloxane) (PDMS) column was able to withstand temperatures as high as 400 °C. This column showed excellent separation of free fatty acids, amines, and other polar compounds. The sol-gel column also showed good repeatability of retention time on a single column as well as good repeatability of capacity factor, column efficiency, symmetry and McReynold's constant on several columns of the same type.

Key words: sol-gel method; capillary gas chromatographic column; preparation; free fatty acid; amine; polar compound

采用气相色谱法常常比较难直接分离强酸性、强碱性的有机物及其他强极性化合物^[1-3]。这些化合物与石英毛细管柱内表面的未被转化的硅羟基产生强烈的相互作用而导致分离困难, 色谱峰变形。以往人们用普通固定相(如聚二甲基硅氧烷)色谱柱分离这类化合物时常将其衍生化, 例如, 有机酸常被衍生为酯, 然后再进行分离^[4]; 人们也采用特殊的固定相直接分离这类化合物^[5], 而不需要衍生化, 例如, 用以 FFAP (free fatty acid phase) 为固定相的色谱柱可较好地分离游离的脂肪酸^[6]。但衍生法使分析所需的时间增加, 且衍生化不易进行完全, 导致分析结果不准确; 使用特殊固定相则存在能分离有机酸的色谱柱对有机碱的分离不理想的现象, 反之亦然。而且, 不管使用普通固定相或特殊固定相, 毛细管色谱柱的传统制备工艺都较为复杂, 它包括

内壁硅羟基去活、固定相的涂渍及固载化等几个步骤^[7-10], 制备过程相当费时。另外, 采用传统制柱工艺制得的气相色谱柱的固定相与毛细管内壁间通常无化学键, 使得最高允许使用温度较低(如 FFAP 的最高允许使用温度为 260 °C^[6])。

溶胶-凝胶(sol-gel)制柱法将传统制柱工艺中的去活、涂渍、固定相固载化三个步骤合为一步^[11]。将端羟基聚二甲基硅氧烷与含氢硅油、甲基三甲氧基硅烷、含水 5% 的三氟乙酸及溶剂二氯甲烷组成的溶胶溶液涂渍在石英毛细管的内表面。由于此时涂层与毛细管内表面形成化学键合, 将传统制柱法中的毛细管内表面的去活、固定相的涂渍及固定相的固载化一步完成, 使制柱时间大为缩短。作者通过直接分离有机酸、胺、酚和醇类等化合物, 考察了按该法制备的毛细管柱的色谱性能、重复性及热稳

定性,得到了较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津 GC-17A 气相色谱仪(配火焰离子化检测器(FID));石英毛细管(250 μm i.d., Polymicro Technologies Inc.);二氯甲烷(Fisher Scientific Inc.);含氢硅油、三氟乙酸(Aldrich Inc.);端羟基聚二甲基硅氧烷、甲基三甲氧基硅烷(United Chemical Technologies Inc.)。自配 Grob 试剂:以二氯甲烷为溶剂,配制含有下列各组分的混合溶液,各组分的质量浓度为癸酸甲酯 37.9 mg/L,十一酸甲酯 26.8 mg/L,十二酸甲酯 20.3 mg/L,二环己胺 23.1 mg/L,2,6-二甲苯酚 26.7 mg/L,1-辛醇 31.7 mg/L,2,6-二甲苯胺 35.0 mg/L,癸烷 32.2 mg/L,十一烷 9.8 mg/L,壬醛 8.3 mg/L,2,3-丁二醇 58.0 mg/L,2-乙基己酸 10.5 mg/L。

1.2 石英毛细管的清洗与干燥

截取 10 m(或 20 m)石英毛细管,用氮气将 5 mL 二氯甲烷压入并流过该毛细管。继续通惰性气体 30 min,使其干燥。

1.3 溶胶溶液的配制

将 200 mg 端羟基聚二甲基硅氧烷、50 mg 含氢硅油、200 μL 甲基三甲氧基硅烷、200 μL 二氯甲烷及 100 μL 三氟乙酸依次加入到 Eppendorf 聚丙烯微型离心管(1.5 mL 或 2 mL,购自 Brinkman Instruments, Inc., USA)中,振荡混合均匀。将其放入 Microcentaur Model APO 5760 离心机中以 13 000 r/min 的速率离心 1 min,取上层清液备用。

1.4 涂渍固定相及柱的老化

用氮气将溶胶溶液压入石英毛细管。让溶液在管内停留 20 min,然后用惰性气体将溶液压出管。继续通惰性气体 60 min 使涂层干燥并与石英毛细管内表面键合。将该柱放入气相色谱仪内,一端放空,另一端与进样器连接,在通入氮气的条件下,以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率缓慢升温加热至 400 $^{\circ}\text{C}$,并在该温度下维持 300 min。取出该柱,压入 1 mL 二氯甲烷进行清洗。

2 结果与讨论

2.1 极性有机化合物的色谱分离

图 1~5 为各种极性有机化合物在采用 sol-gel 法制备的毛细管气相色谱柱上的分离图。从图中可以看出所得色谱峰均尖锐且对称,表明 sol-gel 法制柱使毛细管内壁较大程度地失去了活性。

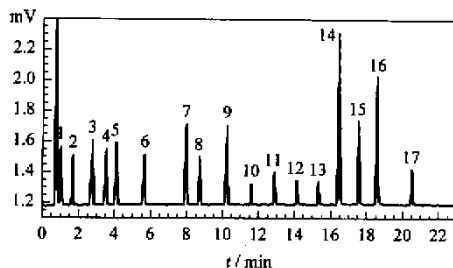


图 1 游离脂肪酸在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig. 1 Separation of free fatty acids on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: column, 10 m \times 250 μm i.d. fused silica capillary column; stationary phase, hydroxyterminated PDMS; carrier gas, helium; injection, split(100:1, 330 $^{\circ}\text{C}$); detector, FID, 350 $^{\circ}\text{C}$; column temperature, programmed from 40 $^{\circ}\text{C}$ at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

1. acetic acid; 2. propionic acid; 3. butyric acid; 4. isovaleric acid; 5. valeric acid; 6. caproic acid; 7. 2-ethylhexanoic acid; 8. caprylic acid; 9. nonanoic acid; 10. decanoic acid; 11. undecanoic acid; 12. lauric acid; 13. tridecanoic acid; 14. myristic acid; 15. pentadecanoic acid; 16. palmitic acid; 17. stearic acid.

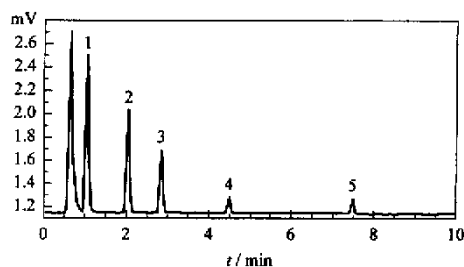


图 2 卤代酸在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig. 2 Separation of halogenated acids on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: column temperature, programmed from 80 $^{\circ}\text{C}$ at 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; others are the same as in Fig. 1.

1. trifluoroacetic acid; 2. monochloroacetic acid; 3. monobromoacetic acid; 4. dichloroacetic acid; 5. dibromoacetic acid.

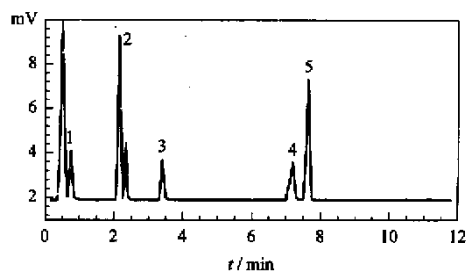


图 3 胺类化合物在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig. 3 Separation of amine derivatives on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: injection, split(100:1, 250 $^{\circ}\text{C}$); column temperature, programmed from 70 $^{\circ}\text{C}$ at 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; others are the same as in Fig. 1.

1. ethanolamine; 2. 2-methylcyclohexylamine; 3. di-ethanolamine; 4. triethanolamine; 5. dicyclohexylamine.

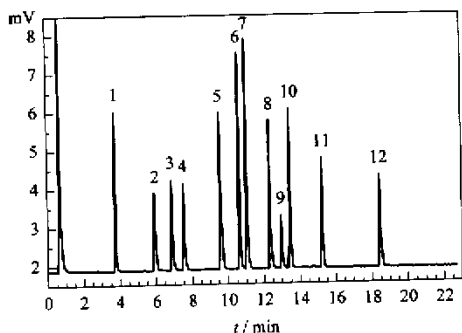


图4 酚类化合物在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig.4 Separation of phenolic compounds on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: column temperature, programmed from 70 °C at 6 °C/min; others are the same as in Fig.1.

1. 2-chlorophenol; 2. 2-nitrophenol; 3. 2,4-dichlorophenol; 4. 2,6-dichlorophenol; 5. 4-chloro-3-methylphenol; 6. 2,4,6-trichlorophenol; 7. 2,3,4-trichlorophenol; 8. 3,4-dichlorophenol; 9. 2,4-dinitrophenol; 10. 3-nitrophenol; 11. 4,6-dinitro-*o*-cresol; 12. pentachlorophenol.

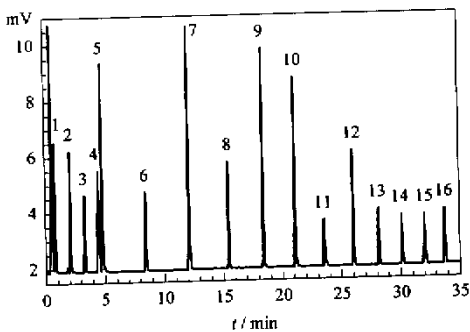


图5 醇和二醇在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig.5 Separation of alcohols and diol on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: detector, FID, 400 °C; column temperature, programmed from 70 °C at 7 °C/min; others are the same as in Fig.1.

1. *n*-butanol; 2. *n*-hexanol; 3. *n*-heptanol; 4. *trans*-1,2-cyclohexanediol; 5. *n*-octanol; 6. 1-decanol; 7. 1-dodecanol; 8. 1-tetradecanol; 9. 1-hexadecanol; 10. 1-octadecanol; 11. 1-eicosanol; 12. 1-docosanol; 13. 1-tetracosanol; 14. 1-hexacosanol; 15. 1-octacosanol; 16. 1-triacotanol.

2.2 气相色谱柱的重复性及成品率

表1是在同一根色谱柱上测定的游离羧酸的保留时间数据。10次重复测定的结果表明,所测羧酸的保留时间的相对标准偏差不大于0.33%。保留时间良好的再现性表明了sol-gel固定相的稳定性。

作者曾制作5根20 m×250 μm i.d.的sol-gel聚二甲基硅氧烷色谱柱,并在恒温250 °C的条件下用荧蒽(fluranthene)测定柱效,5根色谱柱的柱效都在3400块理论塔板/m左右,柱效不是很高,但相

表1 脂肪酸在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷色谱柱上保留时间的重复性*(n=10)

Table 1 Retention time repeatability for free fatty acids on a sol-gel coated PDMS column*(n=10)

Solute	t_r /min	RSD(%)
Acetic acid	0.98	0.26
Propionic acid	1.71	0.33
Butyric acid	2.78	0.31
Isovaleric acid	3.56	0.18
Valeric acid	4.18	0.22
Caproic acid	5.69	0.12
2-Ethylhexanoic acid	8.01	0.09
Caprylic acid	8.76	0.05
Nonanoic acid	10.24	0.04
Decanoic acid	11.64	0.04
Undecanoic acid	12.99	0.02
Lauric acid	14.27	0.02
Tridecanoic acid	15.49	0.02
Myristic acid	16.66	0.03
Pentadecanoic acid	17.76	0.02
Palmitic acid	18.82	0.02
Stearic acid	20.81	0.02

* Experimental conditions are the same as in Fig.1.

当稳定。图6为Grob试剂在上述5根色谱柱之一上分离的色谱图,谱峰尖锐而对称。Grob试剂为自行配制,各组分浓度并未按标准量加入。事实上,Grob试剂以及其他各种极性和非极性试样不仅在同种sol-gel柱上,而且在长短不一、柱径各异、固定相各不相同的溶胶-凝胶柱上的谱峰的不对称因子A都基本稳定在1。该结果表明,sol-gel色谱柱的柱效稳定、谱峰对称性好。

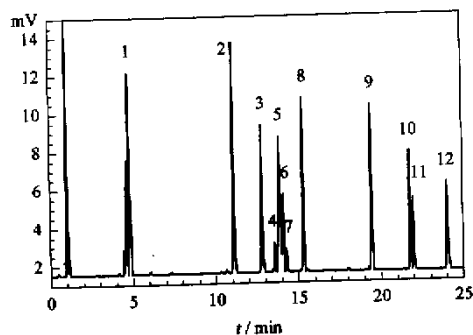


图6 自配Grob试剂在溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig.6 Separation of home-made Grob mixture on a sol-gel coated PDMS column

Conditions: column, 20 m×250 μm i.d. fused silica capillary column; injection, split (100:1, 250 °C); column temperature, programmed from 40 °C at 6 °C/min; others are the same as in Fig.1.

1. 2,3-butanediol; 2. *n*-decane; 3. 1-octanol; 4. 1-nonanal; 5. 2,6-dimethyl phenol; 6. undecane; 7. 2-ethylhexanoic acid; 8. 2,6-dimethyl aniline; 9. methyl decanoate; 10. methyl undecanoate; 11. dicyclohexyl amine; 12. methyl dodecanoate.

对于一项制柱新技术,同一根色谱柱上分离的重复性固然重要,但不同色谱柱之间的重复性更值得考虑,这对批量生产至关重要。为此,作者在 3 根完全相同的 sol-gel 聚二甲基硅氧烷色谱柱上对

Grob 试剂进行分离,每根柱上重复运行 3 次。根据保留时间计算出在每根柱上不同化合物的容量因子 k' 。3 根色谱柱上得到的同种化合物的 k' 值的相对标准偏差不大于 2.08%,结果如表 2 所示。

表 2 Grob 试剂组分的容量因子 k' 在 3 根溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷色谱柱上的重现性*

Table 2 Retention factor k' repeatability for components of Grob test mixture on three sol-gel coated PDMS columns*

Solute	k'			mean	RSD(%)
	column 1	column 2	column 3		
2,3-Butanediol	4.13	4.11	4.16	4.13	0.61
<i>n</i> -Decane	12.65	12.46	12.94	12.68	1.90
1-Octanol	15.35	15.03	15.67	15.35	2.08
1-Nonanal	16.30	15.97	16.62	16.30	1.99
2,6-Dimethyl phenol	16.59	16.27	16.92	16.59	1.96
Undecane	16.86	16.54	17.19	16.86	1.93
2-Ethylhexanoic acid	18.30	17.90	18.63	18.28	2.00
2,6-Dimethyl aniline	18.60	18.24	18.94	18.59	1.88
Methyl decanoate	25.19	24.71	25.54	25.05	1.65
Methyl undecanoate & dicyclohexyl amine	28.76	28.27	29.12	28.72	1.48
Methyl dodecanoate	32.14	31.65	32.52	32.10	1.36

* Conditions: column temperature, programmed from 40 °C at 6 °C/min; others are the same as in Fig. 1.

Sol-gel 法制备的色谱柱良好的重复性也表现为稳定的姆氏常数(McReynold's constant)。该常数可表征固定相的极性。用本文方法制成的数根聚二甲基硅氧烷色谱柱在 120 °C 时有基本相同的姆氏常数,其平均值是 $X=28, Y=68, Z=51, U=68, S=49$ 。总极性(general polarity)在 120 °C 时稳定为 264 左右,而传统方法制取的聚二甲基硅氧烷(OV-1)色谱柱的总极性为 229^[12]。可见, sol-gel 固定相极性稍大,这可能是因为 sol-gel 固定相为无机-有机复合结构,而且固定液高分子具有端羟基。

Sol-gel 法制柱的成品率约为 70%。

3 结论

溶胶-凝胶法提供了一种快速有效的制备毛细管气相色谱柱的方法,制备时间仅为传统制柱法的 1/10,因而这种方法对批量生产极有意义。由于固定相与毛细管内壁间形成化学键,此毛细管柱有很好的热稳定性。溶胶-凝胶法制备的毛细管气相色谱柱对游离脂肪酸、胺、酚类化合物、醇和二醇等有极好的分离,证明了其表面去活质量优于或等于传统的色谱柱。除了能制备气相色谱柱外,溶胶-凝胶法还可应用于毛细管液相色谱、毛细管电泳及固相萃取中^[13-15]。

参考文献:

[1] Ballesteros E, Cardenas S, Gallego M, *et al.* Anal

Chem, 1994, 66(5):628

[2] Brown P R, Beebe J M, Turcotte J. Crit Rev Anal Chem, 1989, 21(3):193

[3] De Jong C, Badings H T. J High Resolut Chromatogr, 1990, 13(2):94

[4] Blau K, King G S. Handbook of Derivatives for Chromatography. London: Heyden & Son Ltd, 1993. 39

[5] KOU Deng-min, QI Jing. Chinese Journal of Chromatography, 1999, 17(6):550

寇登民 祁 静. 色谱, 1999, 17(6):550

[6] Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1991. 256

[7] Poole C F, Poole S K. Chromatography Today. Amsterdam: Elsevier, 1991. 144

[8] Woolley C L, Kong R C, Richter B E, *et al.* HRC CC, 1984, 7:329

[9] Bouche J, Verzele M. J Gas Chromatogr, 1968, 6:501

[10] Blomberg L G. J Microcolumn Sep, 1990, 2(2):62

[11] Wang D, Chong S L, Malik A. Anal Chem, 1997, 69(22):4566

[12] Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1991. 93

[13] Chong S L, Wang D, Hayes J D, *et al.* Anal Chem, 1997, 69(19):3889

[14] Hayes J D, Malik A. J Chromatogr B: Biomed Sci Appl, 1997, 69(1):3

[15] Hayes J D, Malik A. Anal Chem, 2000, 72(17):4090