

溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱极性初探

王东新

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

关键词 溶胶-凝胶; 气相色谱; 毛细管柱; 极性

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2003)05-0528-01

溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱是一种新型的色谱柱。这种色谱柱分离效果佳^[1,2], 柱容量大, 耐热性能好, 制作工艺简单^[3]。本文采用几种方法对自制溶胶-凝胶柱^[1-3]的极性进行了探讨, 并与传统柱作了比较。所用色谱仪为岛津 17A 型, 配有火焰离子化检测器(FID); 色谱柱尺寸为 10 m×0.25 mm i.d., 载气为 He, 汽化室温度 250 ℃, 分流 100:1 进样。

1 极性评价方法与结果

1.1 不同化合物流出顺序的测定

色谱条件: 溶胶-凝胶柱, 固定液为 Ucon 75-H-90000 及端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)毛细管柱; FID 温度 300 ℃; 柱温 80 ℃ $\xrightarrow{6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃。试液: 含亚油酸甲酯和十八烷酸甲酯及其他甲酯的二氯甲烷溶液。

一系列的脂肪酸甲酯的混合物, 包括亚油酸甲酯和十八烷酸甲酯, 分别在溶胶-凝胶 Ucon 柱上和溶胶-凝胶 PDMS 柱上进行分离。在溶胶-凝胶 Ucon 柱上, 十八烷酸甲酯在亚油酸甲酯之前流出, 而在溶胶-凝胶 PDMS 柱上, 两者流出的顺序正好相反^[1]。亚油酸甲酯碳链中含有两个双键, 极性较强, 根据“相似相溶”的原则, 与极性较强的固定相之间的作用也应该较强, 保留时间较长; 十八烷酸甲酯则应在极性较弱的固定相上有较强的保留, 故溶胶-凝胶 Ucon 柱极性强于溶胶-凝胶 PDMS 柱。

1.2 麦氏常数(McReynolds Constant)的测定

色谱条件: 溶胶-凝胶色谱柱, 固定液分别为端羟基 PDMS, Ucon 75-H-90000、端羟基聚二甲基二苯基硅氧烷(PDMDPS); FID 温度 300 ℃, 柱温 120 ℃。试液: 含戊烷到十二烷以及苯、1-丁醇、2-戊酮、1-硝基丙烷、吡啶的二氯甲烷溶液。测定溶质的保留时间, 计算的部分麦氏常数见表 1。

表 1 毛细管气相色谱柱上的麦氏常数

色谱柱类型	苯	1-丁醇	2-戊酮	1-硝基丙烷	吡啶	总极性
溶胶-凝胶 PDMS	28	68	51	68	49	264
传统 PDMS	17	57	45	67	43	229
溶胶-凝胶 Ucon						
75-H-90000	263	452	309	478	425	1927
传统 Ucon 75-H-90000	255	452	299	470	406	1882
溶胶-凝胶 PDMDPS	54	68	89	138	103	452

表 1 中数值表明, 溶胶-凝胶柱用麦氏常数之和表示的“总极性”要比传统方法制成的柱子略高, 这可以用溶胶-凝胶柱的有机-无机复合结构及固定液分子两端的羟基来解释。就 3 种溶胶-凝胶柱来说, PDMDPS 柱的“总极性”是 452, 大于溶胶-凝胶 PDMS 柱的 264 而小于溶胶-凝胶 Ucon 柱的

1927。3 种柱的极性顺序与传统柱相同。

1.3 醇和烷烃表观碳数(apparent carbon number)差(ΔC)的测定^[4,5]

色谱条件: 溶胶-凝胶色谱柱, 固定液为端羟基 PDMS, Ucon 75-H-90000、端羟基 PDMDPS; FID 温度 350 ℃, 柱温 120 ℃。试液: 含直链烷烃 C₁₀~C₁₉的二氯甲烷溶液、含 C₆~C₁₄直链醇的二氯甲烷溶液。测定所有溶质的调整保留时间 $t_{R'}$ 。以 $\ln t_{R'}$ 对 Z(分子中的碳原子数目)作图。对于直链烷烃 $\ln t_{R_p} = a_p + b_p \cdot Z$, 其中 a_p, b_p 为常数; 对于直链醇则有类似的表达式 $\ln t_{R_{OH}} = a_{OH} + b_{OH} \cdot Z$ 。对同一色谱柱, 烷烃和醇可获两条平行的直线, 即 $b_p = b_{OH}$ 。测量(或计算)平行线间的水平距离, 以此来决定色谱柱的极性。

溶胶-凝胶端羟基 PDMS 柱上两条平行线间的水平距离 2.58 即为“表观碳数差” ΔC ($\Delta C = 2(a_{OH} - a_p)(b_{OH} + b_p)$)。而传统 PDMS 柱的 ΔC 值仅为 2.43。色谱柱固定相极性愈大 ΔC 的值也就愈大。很明显, 溶胶-凝胶 PDMS 柱比传统 PDMS 柱具有较大的极性。这和前面用麦氏常数得到的结论是一致的。对于溶胶-凝胶 Ucon 柱和溶胶-凝胶 PDMDPS 柱, 同样以直链烷烃和直链醇在柱上进行分析, 作出两条平行线, 其水平距离分别为 6.80 和 3.00。显然, 在溶胶凝胶柱当中, 仍然是 Ucon 柱极性最强, PDMDPS 柱次之, PDMS 柱在三者中最小。其中, 溶胶-凝胶 PDMS 柱上直线的斜率 b_p 和 b_{OH} 是 0.581, 溶胶-凝胶 Ucon 柱上, 两者的斜率是 0.561。而溶胶-凝胶 PDMDPS 柱上两者的斜率是 0.589。

2 溶胶-凝胶毛细管柱间的重现性

用同样尺寸和同样固定相制成 3 根溶胶-凝胶 PDMS 柱, 在同样的色谱条件下测定其麦氏常数及总极性, 其总极性的相对标准偏差(RSD)不超过 0.35%, 而 3 根溶胶-凝胶 Ucon 柱总极性的 RSD 不超过 0.05%。溶胶-凝胶 PDMDPS 柱此数值为 0.21%。本文作者也用 Grob 试剂测定了同种柱子保留因子 k 的 RSD。Grob 试剂中的相同化合物的 k 在 3 根溶胶-凝胶 PDMS 柱上的 RSD 不超过 2.08%。而对于溶胶-凝胶 Ucon 柱和 PDMDPS 柱此数值不大于 2.14% 和 2.11%。

参考文献:

[1] Wang D, Chong S L, Malik A. Anal Chem, 1997, 69: 4566
 [2] 王东新, Malik A. 色谱, 2002, 20(3): 279
 [3] Wang Dongxin. [PhD Dissertation]. Tampa, Florida: University of South Florida, 2000
 [4] Castello G, D'Amato G. J Chromatogr, 1992, 623: 289
 [5] Castello G, D'Amato G, Vezzani S. J Chromatogr, 1993, 646: 361