

第二章 气相色谱柱

第一节 气相色谱柱的类型

气相色谱法 (gas chromatography, 简称 GC) 亦称气体色谱法, 气相层析法。其核心即为色谱柱。

气相色谱柱有多种类型, 可按色谱柱的材料、形状、柱内径的大小和长度、固定液的化学性能等进行分类。色谱柱使用的材料通常有玻璃、石英玻璃、不锈钢和聚四氟乙烯等, 根据所使用的材质分别称之为玻璃柱、石英玻璃柱、不锈钢柱和聚四氟乙烯管柱等。在毛细管色谱中目前普遍使用的是玻璃柱和石英玻璃柱, 后者应用范围最广。对于填充柱色谱, 大多数情况下使用不锈钢柱, 其形状有 U 型和螺旋型, 使用 U 型柱时柱效较高。按照色谱柱内径的大小和长度, 又可分为填充柱和毛细管柱。前者的内径在 2~4mm, 长度为 1~10m 左右; 后者内径在 0.2~0.5mm, 长度一般在 25~100m。在满足分离度的情况下, 为提高分离速度, 现在也有人使用高柱效、薄液膜的 10m 短柱。

根据固定液的化学性能, 色谱柱可分为非极性、极性与手性色谱分离柱等。固定液种类繁多, 极性各不相同。色谱柱对混合样品的分离能力, 往往取决于固定液的极性。常用的固定液有烃类、聚硅氧烷类、醇类、醚类、酯类以及腈和腈醚类等。新近发展的手性色谱柱使用的是手性固定液, 主要有手性氨基酸衍生物、手性金属络合物、冠醚、杯芳烃和环糊精衍生物等。其中以环糊精及其衍生物为色谱固定液的手性色谱柱, 用于分离各种对映体十分有效, 是近年来发展极为迅速且应用前景相当广阔的一种手性色谱柱。

在进行气相色谱分析时，色谱柱的选择是至关重要的。不仅要考虑被测组分的性质，实验条件（例如柱温、柱压的高低），还应注意和检测器的性能相匹配。有关内容我们将在以后章节中详细讨论。

第二节 填充气相色谱柱

填充气相色谱柱通常简称填充柱，在实际分析工作中的应用非常普遍。据资料统计，日常色谱分析工作大约有 80% 是采用填充柱完成的。填充柱在分离效能和分析速度方面比毛细管柱差，但填充柱的制备方法比较简单，定量分析的准确度较高，特别是在某些分析领域（例如气体分析、痕量水分析）具有独特用途。从发展上看，虽然毛细管柱有逐步取代填充柱的趋势（例如已有一些日常分析使用 PLOT 柱代替过去常用的气-固色谱填充柱），但至少在目前一段时期内，填充柱在日常分析中仍是一种十分有价值的分析分离手段。

填充柱主要有气固色谱柱和气液色谱填充柱两种类型。在色谱柱中关键的部分是固定相。在本节我们将首先介绍柱管的选择及其处理方法，然后再分别重点讨论气-固色谱柱和气液色谱填充柱有关固定相的内容。

一、填充柱柱管的选择与处理

用作填充色谱柱柱管的材料通常有不锈钢管、铜管、铝管、铜镀镍管、玻璃管以及聚四氟乙烯管等^[1~5]。铜管和铝管由于催化活性太强且易变形已不太常用。分析用的填充柱内径一般采用 2~4mm，制备用的柱内径可大些，一般使用 5~10mm。长度可选择 1~5m。柱子的形状可以是螺旋形的，也可以是 U 型的。使用后者较易获得较高的柱效。如果使用螺旋形的，应注意柱圈径的大小对柱效会有-定的影响^[3~6]，一般柱圈径应比柱内径大 15 倍。

柱材料的选择应依据待分析的样品性质和实验条件而定。如果

待分析的样品易分解或具有腐蚀性，应考虑使用玻璃管或聚四氟乙烯管。玻璃管柱的优点是化学惰性好，制备的柱子柱效高，便于观察柱子的填充情况，但玻璃管易碎是其缺点。聚四氟乙烯管的优点是耐腐蚀，缺点是不耐高温高压。在填充柱中目前最常使用的是不锈钢管。它的最大优点是不破碎，传热性能好，柱寿命长，能满足常见样品分析的要求。缺点是内壁较粗糙，有活性，比较难于清洗干净。

填充柱的柱管在使用前应该经过清洗处理和试漏检查。清洗的方法与柱管材料有关。对于不锈钢管，通常先用 10% 热氢氧化钠水溶液浸泡，抽洗除去管内壁的油污，然后用自来水洗至中性。如果用 1:20 的稀盐酸水溶液重复处理一次，则可显著降低柱内壁的吸附作用。玻璃柱的清洗可参照上面所述的方法，不同的是通常使用洗液浸泡。同样，为了减少玻璃内壁的活性，可以用 5% 二甲基二氯硅烷的甲苯溶液浸泡处理，然后用甲苯和甲醇分别冲洗干净。柱子的检漏方法比较简单：可将柱子泡在水里，堵死柱的一端，在另一端通气，若无气泡冒出即说明柱子无泄漏现象。

二、气固色谱填充柱

我们知道，色谱分离的基本原理是试样组分通过色谱柱时与填料之间发生相互作用，这种相互作用大小的差异使各组分互相分离而按先后次序从色谱柱流出。我们把色谱柱内不移动、起分离作用的填料称为固定相。气固色谱填充柱常采用固体物质作固定相。这些固体固定相包括具有吸附活性的无机吸附剂、高分子多孔微球和表面被化学键合的固体物质等。

（一）无机吸附剂

这一类吸附剂包括具有强极性的硅胶、中等极性的氧化铝、非极性的碳素及有特殊吸附作用的分子筛。它们大多数能在高温下使用，吸附容量大，热稳定性好，是分析永久性气体及气态烃类混合物理想的固定相。但使用时应该注意：①吸附剂的吸附性能与其制备、活化条件有密切关系。不同来源的同种产品或者同来源的不同批产品，其吸附性能可能存在较大的差异；②一般具有催化活

性，不宜在高温和存在活性组分的情况下使用；③吸附等温线通常是非线性的，进样量较大时易出现色谱峰形不对称。

(1) 硅胶

硅胶是一种氢键型的强极性固体吸附剂，其化学组成为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。品种有细孔硅胶、粗孔硅胶和多孔硅球等。气相色谱使用较多的是粗孔硅胶，其孔径为 $80 \sim 100\text{nm}$ ，比表面积近 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，可用于分析 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、 SF_6 、 CF_2Cl_2 以及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷烃等物质。硅胶的分离能力主要取决于孔径大小和含水量。用前通常需要经过处理。方法：对市售的色谱专用硅胶，可在 200°C 下活化处理 2h 后使用；如果使用市售的非色谱专用硅胶，则先将硅胶用 6mol/L 盐酸浸泡 2h，然后用水冲洗至无 Cl^- 。晾干后置于马弗炉内，在 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度下灼烧活化 2h 后降温取出，贮存于干燥器中备用。

(2) 氧化铝

氧化铝有五种不同的晶型，气相色谱常用的主要是 γ 型，具有中等极性，主要用于分析 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烃类及其异构体，在低温下也能用于分离氢的同位素。氧化铝具有很好的热稳定性和机械强度，但其活性随含水量有较大的变化^[7]。故使用前通常需对其进行活化处理（在 $450 \sim 1350^\circ\text{C}$ 灼烧 2h）。为保持使用过程中含水量稳定，可将载气先通过含结晶水的硫酸钠（或硫酸铜）后再进入色谱柱。经过氢氧化钠处理改性的氧化铝，能在 $320 \sim 380^\circ\text{C}$ 柱温下分析 C_{36} 以下的碳氢化合物，峰形很好。

(3) 碳素

碳素是一类非极性的固体吸附剂，主要有活性炭、石墨化炭黑和碳分子筛等品种。活性炭是无定形碳，具有微孔结构，比表面积大（ $800 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ），可用于分析永久性气体和低沸点烃类。若涂少量固定液，可用来分析空气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙炔、乙烯等混合物。石墨化炭黑是炭黑在惰性气体保护下经高温（ $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ ）煅烧而成的石墨状细晶，特别适用于分离空间和结构异构体，也可用于分析硫化氢、二氧化硫、低级醇类、短链脂肪酸、酚、胺类。上述两种碳素固定相用前都需进行活化处理。方

法是用等体积的苯（或甲苯、二甲苯）冲洗 2~3 次，然后在 350℃ 通水蒸气洗涤至无浑浊，最后在 180℃ 活化 2h 即可使用。

碳分子筛又称为炭多孔小球，是聚偏二氯乙烯小球经高温热解处理后的残留物，比表面积 800~1000m²/g，孔径约 1.5~2nm，主要用于稀有气体、空气、二氧化碳、氧化亚氮、C₁~C₃ 烷类分析。多孔炭黑国内外都有商品出售，如由中国科学院化学研究所研制、天津化学试剂二厂生产的 TDX-01 和 TDX-02，国外产品 Carbon Sieve B 等即属于此类。使用前通常在 180℃ 通氮气活化 3~4h，降温后存于干燥器内备用。

(4) 分子筛

分子筛是一类人工合成的硅铝酸盐，其基本化学组成为 MO·Al₂O₃·xSiO₂·yH₂O，其中 M 代表 Na⁺、K⁺、Li⁺ 或 Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺ 等金属阳离子。分子筛具有均匀分布的孔穴，其大小取决于 M 金属离子的半径和其在硅铝构架上的位置。一般认为，分子筛的性能主要取决于孔径的大小和表面特性。当试样分子经过分子筛时，比孔径小的分子可进入孔内，比孔径大的分子则被排除于孔外。气相色谱分析中应用的分子筛通常有 4A、5A 和 13X 等三种类型。前面的数字表示分子筛的平均孔径，例如 4A 指的是该分子筛的平均孔径为 0.4nm (10⁻⁸cm)。A、X 表示类型，其化学组成稍有差异。A 型中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的比例为 1:2，而 X 型的硅铝比则高一些。分子筛的表面积很大，内表面积通常有 700~800m²/g，外表面积为 1~3m²/g。在气相色谱中主要用于分离 H₂、O₂、N₂、CO、CH₄ 以及低温下分析惰性气体等。

分子筛极易因吸水而失去活性。因此，用前应在 550~600℃ 或在减压条件下于 350℃ 活化 2h，降温后贮存于干燥器内。使用过程中要对载气进行干燥处理，样品中如果存在水分也应设法除去。此外，使用时还应注意，某些物质如氨、甲酸、二氧化碳等会被分子筛不可逆吸附。分子筛是否失效通常可从氮、氧的分离情况来判断。失活后的分子筛可以采用上述方法重新活化使用。常见的分子筛及其性能见表 2-1。

表 2-1 常用分子筛及其性能^[1~3,7]

分子筛	化学组成	比表面 /(m ² /g)	孔径 /nm	最高使用温度/℃	可吸附的物质	产地及国外相似品牌
4A	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ ·4H ₂ O ₃	~8000	0.48	4000	He、Ne、Ar、Kr、Xe、 H ₂ 、O ₂ 、N ₂ 、CH ₄ 、CO、 CO ₂ 、H ₂ O、NH ₃ 、H ₂ S、 CS ₂ 、N ₂ O ₂ 、C ₂ H ₄ 、 C ₂ H ₂ 、CH ₃ OH、CH ₂ Cl、 CH ₃ Br、CH ₃ CN	大连红光厂 上海试剂厂 美国 Davison 4A 美国 Linde 4A 俄国 Zeolit NaA 法国 Silporite K-1
5A	0.7CaO·0.3Na ₂ O· Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ · 4H ₂ O	750~800	0.55	400	C ₃ H ₈ 、C ₄ 以上正构烷 烯 烃 C ₂ H ₅ Cl、C ₂ H ₅ OH、 C ₂ H ₆ NH ₂ 、CH ₂ Cl ₂ 及 4A 分子筛可吸附者	大连红光厂 上海试剂厂 美国 Davison 美国 Linde 5A 俄国 Zeolit CaA 法国 Silporite K-20
13X	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · 2.5SiO ₂ ·6H ₂ O	1030	1.0	400	异构烷烯烃、异构醇 类、苯类环烷类及 5A 分 子筛可吸附者	大连红光厂 上海试剂厂 美国 Davison 10A 美国 Linde 13X 俄国 Zeolit NaX

(二) 高分子多孔小球

高分子多孔小球 (GDX) 是以苯乙烯等为单体与交联剂二乙烯苯交联共聚的小球。这种聚合物在有些方面具有类似吸附剂的性能,而在另外一些方面又显示出固定液的性能^[8]。因此,它本身既可以作为吸附剂在气固色谱中直接使用,也可以作为载体涂上固定液后用于分离。在烷烃、芳烃、卤代烷、醇、酮、醛、醚、脂、酸、胺、腈以及各种气体的气相色谱分析中已得到广泛应用。其优点主要有:(1) 吸附活性低。无论对非极性物质还是极性物质,使用这种固定相通常都可以获得对称色谱峰;(2) 对含羟基的化合物具有相对低的亲和力。羟基作用力越强,亲和力越弱。在非极性固定相上出峰次序基本上按分子量大小分离,故特别适合有机物中痕量水的快速测定;(3) 可选择的范围大。不仅可以依据样品性质选

择合适的孔径大小和表面性质的产品直接使用,还可以涂上固定液,使亲油性化合物的保留时间缩短,极性组分的保留时间适当延长,从而增加色谱柱的选择性。此外,高分子小球在高温时不流失,机械强度好,圆球均匀,较易获得重现性好的填充柱。由中国科学院化学研究所研制、天津化学试剂二厂生产的 GDX - 系列高分子小球产品即属于此类。

在交联共聚过程中,使用不同的单体或不同的共聚条件,可获得不同分离效能、不同极性的产品。从化学性质上可将它们分为极性和非极性两种。为方便读者选用,表 2-2 简要列出国内外一些重要的高分子多孔小球产品及其性能。详细情况也可参考有关手册^[7]。

高分子多孔微球有一个缺点是小球经常带有“静电”,易贴附于仪器和器皿上而难以清理,通常可用润湿过丙酮的纱布擦拭来消除。

表 2-2 一些重要高分子多孔小球产品及其性能^[3,7,9]

名 称	组 成	颜色	堆密度 /(g/ml)	比表面 /(m ² /g)	极性	最高使用 温度/℃	主要分析用途	生产厂
GDX-101	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.28	330	非极 性	270	烷烃、芳烃、卤 代烷、醇、酮、 醛、醚、脂、酸、 胺、腈及各种气体	天 津 化 学 试 剂 二 厂
GDX-102	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.20	680	非极 性	270	高沸点物质	
GDX-103	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.18	670	非极 性	270	高沸点物质,还 可分离正丙醇-叔 丁醇	
GDX-104	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	半透 明	0.22	590	非极 性	270	气体分析	
GDX-105	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	透明	0.44	610	非极 性	270	微量水及气体分 析	

续表

名 称	组 成	颜色	堆密度 /(g/ml)	比表面 /(m ² /g)	极性	最高使用 温度/℃	主要分析用途	生产厂
GDX-201	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.21	510	非极 性	270	较高沸点化合物	天津化学 试剂二厂
GDX-202	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.18	480	非极 性	270	较高沸点化合 物,还可分离正丙 醇/叔丁醇体系	
GDX-203	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.09	800	非极 性	270	较高沸点化合 物,还可分离乙酸 /苯/乙醚体系	
GDX-301	二乙烯苯、 三氯乙烯共 聚物	白	0.24	460	弱极 性	250	乙炔/氯化氢	
GDX-401	二乙烯苯含 氮杂环单体共 聚物	乳白	0.21	370	中等	250	乙炔/氯化氢/ 水,氨水,甲醛水 溶液	
GDX-403	二乙烯苯 含氮杂环单 体共聚物	乳白	0.17	280	中等	250	水/低级胺/甲醛 等	
GDX-501	二乙烯苯 含氮杂环单 体共聚物	淡黄	0.33	80	较强	270	C ₄ 烯烃异构体	
GDX-502	二乙烯苯 含氮杂环单 体共聚物	白	—	170	较强	250	C ₁ ~ C ₂ 烯烃, CO, CO ₂	
GDX-601	含强极性 基团的聚二 乙烯苯	黄	0.3	90	强极 性	200	环己烷/苯等	中国科学院 化学研究所
401	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.32	300~400	非极 性	270	相当于 GDX-101	上海试 剂一厂
402	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.27	400~500	非极 性	270	相当于 GDX-102	
403	二乙烯苯、 苯乙烯等共 聚物	白	0.21	300~500	非极 性	270	相当于 GDX-103	
404	二乙烯苯、 含氮极性单 体共聚物	—	—	<80	较强	270	相当于 GDX-105	

续表

名 称	组 成	颜色	堆密度 /(g/ml)	比表面 /(m ² /g)	极性	最高使用 温度/℃	主要分析用途	生产厂
405	二乙烯苯、 三氯乙烯共聚物	—	—	<150	较强	—	—	上海 试剂一厂
406	二乙烯苯、 苯乙烯共聚物	—	—	—	—	—	乙烯、乙炔、烷 烃、芳烃、卤代烃、 含氧有机化合物	
407	二乙烯苯、 乙基乙烯共聚物	—	—	—	—	—	乙烯、乙炔、烷 烃、芳烃、卤代 烃、含氧有机化 合物,还可用于正丙 醇与叔丁醇分离	
408	二乙烯苯、 苯乙烯、极性 单体共聚物	—	—	—	—	—	活泼化合物,如 氯化氢及氯中的水	
A101	二乙烯苯、 乙基乙烯苯 共聚物	白	0.2	—	非极 性	250	气体、芳烃同系 物、含氮化合物、 脂类	浙江 黄岩分析化学材料厂
A102	二乙烯苯、 乙基乙烯苯 共聚物	白	0.21	—	非极 性	250	气体、芳烃同系 物、含氮化合物、 脂类	
A101S	硅烷化的 A101	白	0.21	—	非极 性	250	气体、芳烃同系 物、含氮化合物、 脂类	
A102S	硅烷化的 A102	白	0.23	—	非极 性	250	气体、芳烃同系 物、含氮化合物、 脂类	
B101	二乙烯苯、 苯乙烯、乙 基苯乙烯共 聚物	白	0.12	—	非极 性	250	相当于 GDY-101	
B102	二乙烯苯、 苯乙烯、乙 基苯乙烯共 聚物	白	0.23	—	非极 性	250	相当于 GDX-102	
B101S	硅烷化的 B102	白	0.12	—	非极 性	250	相当于 GDX-101	

续表

名 称	组 成	颜色	堆密度 (g/ml)	比表面 (m ² /g)	极性	最高使用 温度/℃	主要分析用途	生产厂
B102S	硅烷化的 B102	白	0.12	—	非极 性	250	相当于 GDX- 102	浙江 黄岩 分析 化学 材料 厂
C101	二乙烯苯、 含氮极性单 体共聚物	—	0.24	—	较强	250	相当于 GDX- 501	
C102	二乙烯苯、 含氮极性单 体共聚物	—	0.25	—	较强	250		
D101	二乙烯苯、 苯乙烯、含 氮极性单体 共聚物	—	—	—	较强	250	腈类、醛类	
D102	二乙烯苯、 苯乙烯、含 氮极性单体 共聚物	—	—	—	较强	250	腈类、醛类	
Chromo- sorb 101	苯乙烯、 二乙烯苯共 聚物	白	0.30	30~40	弱	275	酸、二元醇、 烷、脂、酮、醛、 醚、氟化物	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 102	苯乙烯、 二乙烯苯共 聚物	白	0.29	300~400	中等	250	低沸点化合物、 永久气体、水、 醇	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 103	交联聚苯 乙烯	白	0.32	15~25	中等	275	C ₁ ~C ₆ 胺类、 醇、醛、酮	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 104	丙烯腈、二 乙烯苯共聚物	白	0.32	100~200	强	250	硫化氢水溶液、 氨、腈、硝基烷、 氮氧化物	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 105	聚芳族高 聚物	白	0.34	600~700	中等	250	甲醛、乙炔、 水、沸点低于 200℃的有机物	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 106	交联聚苯 乙烯	白	0.28	700~800	弱	250	C ₂ -C ₅ 脂肪酸和 醇	Mache- rey Nagel
Chromo- sorb 107	交联聚丙 烯酸酯	白	0.30	400~500	中等	250	甲醛水溶液	Mache- rey Nagel

续表

名 称	组 成	颜色	堆密度 (g/ml)	比表面 (m ² /g)	极性	最高使用 温度/℃	主要分析用途	生产厂
Chromo- sorb 108	交联聚丙 烯酸酯	白	0.3	100~200	中等	250	水、醇、醛、 酮、气体	Macher- rey Nagel
Porapak P	苯乙烯、 二乙烯苯共 聚物	白	0.28	100~200	弱	250	乙烯、乙炔、 烷烃、芳烃、含 氧有机物、卤代 烷等	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak P _s	硅烷化的 Porapak P	白	—	—	弱	250	乙烯、乙炔、 烷烃、芳烃、含 氧有机物、卤代 烷等	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak Q	乙基乙烯 苯、二乙烯 苯共聚物	黄	0.25~ 0.35	500~600	非极 性	250	乙烯、乙炔、 烷烃、芳烃、含 氧有机物、卤代 烷等	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak Q _s	硅烷化的 Porapak Q	白	—	—	非极 性	250	乙烯、乙炔、 烷烃、芳烃、含 氧有机物、卤代 烷等	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak R	苯乙烯、 二乙烯苯、 极性单体共 聚物	白	0.33	450~600	中等	250	氯与氯化氢等 活性物质中的水	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak S	苯乙烯、 二乙烯苯、 极性单体共 聚物	白	0.35	350~450	中等	250	醇类、极性气 体	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak T	苯乙烯、 二乙烯苯、 极性单体共 聚物	白	0.44	250~350	很强	200	醇类、极性气 体	Waters Assoc- iated Inc. (美国)
Porapak N	苯乙烯、 二乙烯苯、 极性单体共 聚物	白	0.39	437	中等	200	甲醛水溶液组 分	Waters Assoc- iated Inc. (美国)

(三) 化学键合固定相

化学键合固定相又称化学键合多孔微球固定相。这是一种以表面孔径度可人为控制的球形多孔硅胶为基质，利用化学反应方法把固定液键合于载体表面上制成的键合固体相。这种键合固定相大致可以分为以下三种类型：

(1) 硅氧烷型 这是以有机氯硅烷或有机烷氧基硅烷与载体表面硅醇基反应，生成 Si—O—Si—C 键合相。这种键合相的最大特点是热稳定性好。在气相色谱和液相色谱中广泛使用。

(2) 硅脂型 通常利用扩孔后的硅珠表面羟基与醇类的酯化反应生成 Si—O—C 键合相。这种键合相在一定条件下有水解和醇解的可能性，热稳定性比硅氧烷型稍差。

(3) 硅碳型 将载体表面的硅醇基用 SiCl_4 等氯化后，再与有机锂或格氏 (Griynard) 试剂反应可制得 Si—C 键合相。这样制备出来的键合相，其最大的特点是对极性溶剂不起分解作用，耐高温。在高达 300°C 下使用也不容易发生水解。缺点是制备手续比较麻烦。除了上述三种类型，还有一些其他类型的键合相，例如将表面氯化的硅胶与伯胺反应，可以制得 —Si—N—C 键合相，其稳定性和选择性也很好。

与载体涂渍固定液制成的固定相比较，化学键合固定相主要有下述优点：(1) 具有良好的热稳定性。例如采用一般涂渍法时， β ， β -氧二丙腈，PEG 400 和正辛烷在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 就开始流失。若选用 Porasil-S 为骨架得到的键合相，则流失温度可提高到 200°C ；(2) 适合于做快速分析。键合相的 $H/U-U$ 图中，有一长的平滑最小 H/U 区域，即线速增加，板高不变；(3) 对极性组分和非极性组分都能获得对称峰。这种固定相具有较均匀的液相结合型分布，在载体表面上的液膜很薄，因此液相传质阻力小，柱效高；(4) 耐溶剂。特别是耐极性溶剂的抽提。化学键合固定相在气相色谱分析中常用于分析 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 烷烃、烯烃、炔烃、 CO_2 、卤代烃及有机含氧化合物。国产商品主要有上海试剂一厂的 500 硅胶系列与天津试剂二厂的 HDG 系列产品，国外的品种主要有美国 Waters 公

司生产的 Durapak 系列。

三、气液色谱填充柱

气液色谱填充柱中所用的填料是液体固定相。它是由惰性的固体支持物和其表面上涂渍的高沸点有机物液膜所构成。通常把惰性的固体支持物称为“载体”，把涂渍的高沸点有机物称为“固定液”。

(一) 载体

载体又称担体，是一种化学惰性的物质，大部分为多孔性的固体颗粒。它的作用是使固定液和流动相间有尽可能大的接触面积。一般对载体有以下要求：即有较大的表面积；孔径分布均匀；化学惰性好，即不与固定液或样品组分起化学反应；热稳定性好；有一定的机械强度；表面没有吸附性或吸附能力很弱。在实际工作中要找出完全满足上述要求的载体比较困难，只能根据具体分析对象选出性能比较优良的载体。

1. 载体的种类与性能

能用于气相色谱的载体品种很多，大致可分为无机载体和有机聚合物载体两大类。前者应用最为普遍的主要有硅藻土型和玻璃微球载体。后者主要包括含氟塑料载体以及其他各种聚合物载体。国内一些常见的重要载体及其性能见表 2-3。

表 2-3 一些重要的载体及其性能^[1~3,7~9]

名 称	组成及处理	颜色	催化吸附性能	产 地
上试 101	硅藻土载体	白	有	上海试剂厂
上试 101 酸洗	经盐酸处理的上试 101	白	小	
上试 101 硅烷化	经 HMDS 处理的上试 101	白	小	
上试 102	硅藻土载体	白	有	
上试 102 酸洗	经盐酸处理的上试 102	白	小	
上试 102 硅烷化	经 HMDS 处理的上试 102	白	小	
上试 201	硅藻土载体	红	有	
上试 201 酸洗	经盐酸处理的上试 201	红	小	
上试 201 硅烷化	经 HMDS 处理的上试 201	红	小	
上试 202	硅藻土保温砖载体	浅红	有	
上试 202 酸洗	经盐酸处理的上试 202	浅红	小	

续表

名 称	组成及处理	颜色	催化吸附性能	产 地
上试 301 釉化	经 B_2O_3 处理的上试 201	红	小	上海试剂二厂
上试 302 釉化	经 B_2O_3 处理的上试 202	浅红	小	
上试 303 釉化	经 B_2O_3 处理的上试 101	白	小	
上试 304 釉化	经 B_2O_3 处理的上试 102	白	小	
5701	硅藻土载体	红	有	中科院大化所
6201	硅藻土载体	红	有	大连催化剂厂
6201 硅烷化	经 HMDS 处理的 6201	红	小	
6201 釉化	经釉化处理的 6201	红	小	
405	—	白	小	
玻璃微球	特种高硅玻璃	无	小	上海试剂一厂
聚四氟乙烯	聚四氟乙烯烧结塑料	白	小	
Chromosorb A	硅藻土载体	白	有	John-Manville
Chromosorb C 48560	硅藻土载体	白	有	
Chromosorb G	硅藻土载体	白	有	
Chromosorb G AW	Chromosorb G 经过酸洗	粉红	有	
Chromosorb G AW -DMCS	Chromosorb G 经过酸洗、DMCS 处理	粉红	很小	
Chromosorb P NAW	非酸洗硅藻土载体	红	有	
Chromosorb P AW	酸洗硅藻土载体	红	有	
Chromosorb P AW -DMCS	硅藻土载体经过酸洗、DMCS 处理	红	小	
Chromosorb P AW -HMDS	硅藻土载体经过酸洗、HMDS 处理	红	小	
Chromosorb R	硅藻土载体	白	有	
Chromosorb T	聚四氟乙烯载体	白	小	
Chromosorb W	硅藻土载体	白	有	
Chromosorb W AW	Chromosorb W 经过酸洗	白	有	
Chromosorb W AW -DMCS	Chromosorb W 经过酸洗、DMCS 处理	白	小	
Chromosorb W AW -DMCS -HP	Chromosorb W 经过酸洗、DMCS 处理, 高效载体	白	很小	
Chromosorb W HMDS	Chromosorb W 经过 HMDS 处理	白	很小	
Chromosorb White	硅藻土载体	白	有	May & Baker Ltd.

续表

名 称	组成及处理	颜色	催化吸附性能	产 地
Gas Chrom A	酸洗的 Celaton 载体	白	有	Applied science Laboratories Inc
Gas Chrom CL	非酸洗的 Celite 载体	白	有	
Gas Chrom CLA	酸洗的 Gas Chrom CL	白	有	
Gas Chrom CLH	Gas Chrom CLA 经过 HMDS 处理	白	小	
Gas Chrom CLP	Celite 载体经过酸洗、碱 洗	白	有	
Gas Chrom CLZ	Celite 载体经过酸洗、 DMCS 处理	白	很小	
Gas Chrom P	Gas Chrom A 经过碱醇溶 液处理	白	有	
Gas Chrom Q	Gas Chrom P 经过 DMCS 处理	白	很小	
Gas Chrom R	非酸洗保温砖载体	红	有	
Gas Chrom RA	Gas Chrom R 经过酸洗	红	有	
Gas Chrom RP	Gas Chrom R 经过酸洗、 碱醇 溶液处理	红	有	
Gas Chrom RZ	Gas Chrom R 经过酸洗、 DMCS 处理	红	小	
Gas Chrom S	非酸洗的 Celaton 载体	白	有	
Gas Chrom Z	Gas Chrom A 经过酸洗、 DMCS 处理	白	很小	
Gas Pak F	表面涂全氟聚合物的硅藻 土载体	白	小	美国
Anaport Tee Six		白	小	Analabs Inc.
Chemalite TF	氟树脂载体	白	小	日本
C-22	硅藻土载体	红	有	美国

(1) 硅藻土型 硅藻土型载体使用的历史最长, 应用也最普遍。这类载体绝大部分是以硅藻土为原料制成的。在天然硅藻土中加入木屑及少量黏合剂于 900℃ 左右煅烧, 就得到红色硅藻土载体, 如国产的 6201 载体及国外的 C-22 火砖和 Chromosorb P 即属于这一类。如果将天然硅藻土经盐酸处理后干燥, 再加入少量碳酸

钠助熔剂在 1100℃ 左右煅烧, 就得到白色硅藻土载体。属于这一类载体的有国产的 101 白色载体、405 载体, 国外的 Celite 和 Chromosorb W 载体。

红色和白色硅藻土载体的化学组成基本相同, 内部结构相似, 都是以硅、铝氧化物为主体, 以水合无定形氧化硅和少量金属氧化物杂质为骨架。但是它们的表面结构差别很大, 红色载体和硅藻土原来的细孔结构一样, 表面孔隙密集, 孔径较小, 表面积大, 能负荷较多的固定液。由于结构紧密, 因而机械强度较好。与此相反, 白色硅藻土载体在烧结时由于助熔剂的作用, 硅藻土原来的细孔结构大部分被破坏, 变成了松散的烧结物。此种载体孔径较粗, 表面积小, 能负荷的固定液小, 机械强度不如红色载体。但是和红色载体相比, 它的表面吸附作用和催化作用比较小, 能用于高温分析, 特别是应用于分析极性组分时易获得对称峰。

(2) 玻璃微球 玻璃微球是一种有规则的颗粒小球。它具有很小的表面积, 通常把它看做是非孔性、表面惰性的载体。为了得到较为理想的表面特性, 增大表面积, 使用时往往在玻璃微球上涂敷一层固体粉末, 如硅藻土、氧化铁、氧化锆等^[11,12]。也有人用含铝量较高的碱石灰玻璃制成蜂窝状结构的低密度微球; 或用硅酸钠玻璃制成表面具有纹理的微球; 或用酸、碱腐蚀法制成表面惰性、多孔性的微球等。这类载体的优点是能在较低的柱温下分析高沸点物质, 使某些热稳定性差但选择性好的固定液获得应用。缺点是柱负荷量小, 只能用于涂渍低配比固定液。另外, 柱寿命较短。国产玻璃微球性能很好, 已有各种筛目的多孔玻璃微球载体可供选择。

(3) 氟载体 这类载体的特点是吸附性小、耐腐蚀性强, 适合用于强极性物质和腐蚀性气体分析, 其缺点是表面积较小, 机械强度低, 对极性固定液的浸润性差, 涂渍固定液的量一般不超过 5%。这类载体主要有两种, 常用的是聚四氟乙烯载体, 通常可以在 200℃ 柱温下使用。随着聚合和加工条件的变化, 不同型号的聚四氟乙烯载体其表面结构略有差异。国外的产品有 Teflon, Chromosorb T, Halopart F 等, 国内上海试剂总厂也有产品。除聚四氟

乙烯载体外，还有聚三氟氯乙烯等氟氯载体，如国外的产品 Ekatlurin, Daiflon, Kel-F300 和 Halopart K 等。与聚四氟乙烯载体相比，氟氯载体的颗粒比较坚硬，易于填充操作，但表面惰性和热稳定性较差，使用温度不能高于 160℃。

2. 载体的表面活性和去活方法

一种理想的载体，其表面应该无吸附性和催化性，在操作条件下不与固定液和样品组分反应。但是实际上载体表面完全没有吸附性能和催化性能是不可能的。实验表明，经过灼烧后制成的硅藻土类载体，其表面既有催化活性，也有吸附活性。当载体表面存在氢键活性作用点时，分析能与硅醇、硅醚形成氢键的物质例如水、醇、胺等一类化合物时就会观察到相应组分色谱峰的拖尾；同样，用具有酸性（或碱性）作用点的载体分离碱性（或酸性）化合物时也会引起相应色谱峰的拖尾，甚至发生一些醇类、萜类、缩醛类等化合物的催化反应。引起载体表面活性的原因主要有三：

① 表面硅醇基团：载体表面存在的硅醇基团（ $-\text{Si}-\text{OH}$ ）能与醇、胺、酸类等极性化合物形成氢键，发生吸附，引起色谱峰的拖尾；

② 无机杂质：载体中通常存在少量金属氧化物，在表面形成酸性或碱性活性基团。酸性活性基团能吸附碱性化合物甚至发生催化反应。碱性活性基团可以引起酸类及酚类物质的吸附，造成色谱峰严重拖尾。

③ 微孔结构：硅藻土载体本身有许多孔隙，孔隙的分布与孔径的大小对载体性质有很大影响。孔径小于 $1\mu\text{m}$ 的微孔会妨碍气体扩散，还会产生毛细管凝聚现象。例如红色载体存在许多这种微孔，它是产生吸附的主要原因。

为了取得好的分离效果，特别是在分析极性、酸碱性以及氢键型样品时获得对称的色谱峰，人们常采用下述方法对载体进行预处理：

① 酸洗：通常用 6mol/L 盐酸浸泡载体，加热处理 20 ~ 30min，然后用水冲洗至中性，用甲醇淋洗、烘干、过筛。也可以

用王水或硝酸进行酸洗处理。载体经酸洗后可除去无机杂质，减小吸附性能，适用于分析酸性物质和脂类。使用中应当注意，经酸洗的载体催化活性较大。例如在高温下会使 SE-30 的硅氧链断裂，PEG-400 裂解。不宜分析碱性化合物和醇类。

② 碱洗：将酸洗载体用 10% NaOH-甲醇溶液浸泡或者回流，再用水冲洗至中性，最后用甲醇淋洗、烘干备用。碱洗载体的表面酸性作用点较低，适合于胺类等碱性化合物的分析。但碱洗载体的表面仍残留有微量游离碱，可能会引起非碱性物质（如脂类）的分解。

③ 硅烷化：硅烷化是消除载体表面活性最有效的办法之一。它可以消除载体表面的硅醇基团，减弱生成氢键作用力，使表面惰化。一般的方法是将载体用 5%~8% 硅烷化试剂的甲苯溶液浸泡或回流，然后用无水甲醇洗至中性，烘干备用。常用的硅烷化试剂有二甲基二氯硅烷（DMCS）、三甲基氯硅烷（TMCS）和六甲基二硅氮烷（HMDS）。以 DMCS 的硅烷化效果最好，HMDS 其次，TMCS 较差。如果用酸洗的载体进行硅烷化，其效果比未酸洗的更好。硅烷化载体适用于分析水、醇、胺类等易形成氢键而产生拖尾的物质。载体经硅烷化处理后，表面由亲水性变成了疏水性，比表面也相应缩小 2~3 倍。因此，一般只能涂渍非极性或弱极性固定液，操作温度也应控制在 270℃ 以下。

④ 釉化：目的是堵塞载体表面的微孔，改善表面性质。通常将欲处理的载体置于 2.3% 的 Na_2CO_3 - K_2CO_3 (1:1) 水溶液中浸泡两昼夜，烘干后在 870℃ 灼烧 3.5h，再升温到 980℃ 灼烧约 40min。经过这样处理后，载体表面产生了一层玻璃状的釉质，从而屏蔽或惰化了载体表面的活性中心，增加了机械强度。釉化载体适于分析醇、酸类极性较强的物质，但分析甲醇、甲酸时有不可逆的化学吸附，分析非极性物质时柱效较低。

以上几种经过表面处理的色谱载体国内都有产品出售。

3. 载体的选择原则与评价

载体性能的优劣对样品的分离起着重要的作用，实际工作中主

要依据分析对象、固定液的性质和涂渍量来选择载体：

① 固定液：当固定液的涂渍量大于5%时，可以选用白色或红色硅藻土载体；若涂渍量小于5%，则应选用处理过的硅烷化载体；

② 分析对象：当样品为酸性时，最好选用酸洗载体，样品为碱性时用碱性载体。对于高沸点组分，一般选用玻璃微球载体，分析强腐蚀性组分时应选用氟载体。

常用的载体粒度一般在80~100目范围，为提高柱效也可使用100~120目。

对载体进行评价是为了比较不同处理方法或处理前后的效果，确定最佳处理条件。方法之一是将不涂固定液的裸载体填装到色谱柱中，选用丙酮、苯等有代表性的组分进行考察，测定相应的保留值、峰形和柱效。载体的吸附性越强，相应组分的保留时间则越长，峰形拖尾越严重，柱效越低。

（二）固定液

固定液是气液色谱柱的关键组成部分。它的种类繁多，应用极其广泛。与气固色谱柱中的吸附剂相比，固定液的优点主要是在通常的操作条件下，组分在两相间的分配等温线多是线性的，因此比较容易获得对称峰。

1. 对固定液的要求

适合用作气相色谱固定液的物质应能满足以下一些基本要求：

① 在操作温度下呈液态，黏度越低越好。组分在黏度高的固定液中传质速度慢，柱效下降。这决定了固定液的最低使用温度。

② 蒸气压低，热稳定性好。这样可以减少固定液的流失，延长色谱柱的使用寿命。这两者决定了固定液的最高使用温度。

③ 化学惰性高，润湿性好。化学惰性高是指固定液不与组分、载体、载气发生不可逆化学反应。润湿性好则可以使固定液均匀涂布在载体表面或毛细管柱内壁，形成结构稳定的薄层。

④ 有良好的选择性。选择性好的固定液对沸点相同或相近而类型不同的物质具有分离能力，即保留一种类型化合物的能力大于

另一种类型。

固定液的选择性取决于被分析组分与固定液两者分子之间的相互作用力^[14]。这种作用力有以下几种^[13]：

① 静电力：这是极性分子永久偶极间的作用力，由此力形成的平均势能 (E_k) 为

$$E_k = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTR^6} \quad (2-1)$$

式中， k 为玻兹曼常量， T 是开尔文温度，负号表示吸引力。从式 (2-1) 可见，静电作用能与两极性物质分子间的距离 R 的 6 次方及绝对温度 T 成反比，与两物质的偶极距 μ_1 ， μ_2 的平方成正比。

② 诱导力：这是非极性分子受极性分子永久偶极电场作用而产生诱导偶极时二者之间的作用力。由此力产生的平均作用能 (E_D) 为

$$E_D = \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{R^6} \quad (2-2)$$

式中， μ_1 ， μ_2 分别是固定液与组分的偶极矩。由式 (2-2) 可见，若两个分子的偶极距越大，诱导作用能则越大。如果两个分子越接近或分子体积越小，则诱导作用越强。

③ 色散力：这是非极性分子（弱极性分子）间由于分子内电子振动所产生的瞬时偶极而引起的相互作用力。这种力的相互作用能 (E_L) 可表达为

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (2-3)$$

式中， I_1 ， I_2 是固定液和组分分子的电离能， α_1 与 α_2 分别为其分子的极化率， R 为分子间距。色散力不受温度影响，具有加和性。对于非极性（弱极性）的物质而言，分子间的作用力主要是色散力。

④ 氢键作用力：这是与电负性原子（如 N、O、F 等）形成共价键的氢原子又和另一个电负性原子所生成的一种有方向性的相互作用力，常称为范德华力。这种作用力介于化学键力和色散力之

间, 通常在 $5 \sim 10 \text{ kcal/mol}$ ^①。

有机化合物形成氢键的能力按下列顺序递降: (1) 能形成三维空间结构的强氢键的化合物。如水、多元醇、氨基醇、羧基酸、多元酸、酰胺、多元酚等。(2) 含 α -活泼氢原子和带自由电子对的原子 (O、N、F) 的化合物。如醇、脂肪酸、酚、伯胺、仲胺、肟、硝基化合物、有 α -氢的腈以及氨、胂、氟化氢等。(3) 含电负性原子 (O、N、F) 但不带活泼氢原子的化合物。如醚、酮、醛、酯、叔胺、以及有 α -氢原子的腈和硝基化合物。(4) 含有活泼氢原子但不带电负性原子的化合物。如二氯甲烷、三氯甲烷、芳烃、烯烃等。(5) 不能形成氢键的化合物。如饱和烃、二硫化碳、硫醇、四氯化碳等。

“极性”一词常用来描述或评价固定液的性质。气相色谱中的所谓极性, 是指含有不同功能团的固定液与分析物质的功能团和亚甲基之间相互作用的程度。如果一种固定液保留某种化合物的能力大于另一类, 则认为这种固定液对于前一类化合物有较高的选择性。人们最初用来描述和区别固定液分离特性的方法是罗胥耐德 (Rohrschneider) 于 1959 年提出的相对极性方法。他首先规定固定液 β , β -氧二丙腈的相对极性为 100, 角鲨烷为零, 选用正丁烯与正丁烷或环己烷与苯作为物质对, 然后分别测定物质对在氧二丙腈、角鲨烷以及被测固定液柱上的相对调整保留值并取对数, 被测固定液的相对极性 (P_x) 按下式计算

$$P_x = 100 - \frac{100 (q_1 - q_x)}{q_1 - q_2} \quad (2-4)$$

式中, q_1 , q_2 , q_x 分别是物质对在氧二丙腈、角鲨烷、被测固定液柱上的相对调整保留值的对数。 P_x 值越大, 说明极性越大。这种方法主要反映的是组分和固定液分子间的诱导力。考虑到固定液与组分分子之间相互作用的复杂性 (偶极矩、色散力、氢键作用力等), 1966 年他又提出采用某标准物质 (M) 在某一固定液 (P)

① $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$, 下同。

和非极性固定液 (S) 的保留指数之差 (ΔI) 来衡量该固定液 (P) 相对极性的 大小, 即

$$\Delta I_p^M = I_p - I_s \quad (2-5)$$

式中, I_p 及 I_s 分别为标准物质 M 在被测固定液 (P) 和非极性固定液 (S) 上的 Kovats 保留指数。S 通常选用角鲨烷, 并规定在 100℃ 下进行实验。为了全面反映被测固定液的分离特征, 选用的标准物是 5 种不同性质的物质, 其中用苯作为电子给予体, 乙醇作为质子给予体, 甲乙酮代表定向偶极力, 硝基甲烷代表电子接受体, 吡啶代表质子接受体。根据分子间作用力的相加性, 被测固定液的极性则用下式表示:

$$\Delta I_p^M = I_p - I_s = aX + bY + cZ + dU + eS \quad (2-6)$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 、 e 是标准物的各种极性因子, 叫做组分常数。X、Y、Z、U、S 是固定液各种作用力的极性因子, 叫做固定液常数。组分常数随标准物的不同而异, 对不同的固定液则为常数。由于 5 种标准物质分别代表不同的作用力, 故人为规定它们的“组分常数”如表 2-4 所示。

表 2-4 5 种标准物的组分常数^[3]

标准物质	组 分 常 数				
	a	b	c	d	e
苯	100	0	0	0	0
乙醇	0	100	0	0	0
甲乙酮	0	0	100	0	0
硝基甲烷	0	0	0	100	0
吡啶	0	0	0	0	100

如果将表 2-4 中标准物的组分常数代入式 (2-6), 则可得到相应的固定相常数为

$$X = \Delta I_{\text{苯}}/100; \quad Y = \frac{\Delta I_{\text{乙醇}}}{100}; \quad Z = \frac{\Delta I_{\text{甲乙酮}}}{100}$$

$$U = \frac{\Delta I_{\text{硝基甲烷}}}{100}; \quad S = \frac{\Delta I_{\text{吡啶}}}{100} \quad (2-7)$$

求得的 X 、 Y 、 Z 、 U 、 S 值，即表示固定相极性的罗氏常数。数值越大极性越强。

对于罗氏所建议的方法，有些人仍认为不够完善。1970 年麦克雷诺 (McReynolds) 对这一方法提出改进方案。他采用丁醇、2-戊酮和硝基丙烷分别取代罗氏所用的乙醇、甲乙酮和硝基甲烷，实验温度改为 120°C 。为了与罗氏常数相区别，相应的麦氏常数用 X' 、 Y' 、 Z' 、 U' 、 S' 表示。许多色谱手册都列有这两种常数，但罗氏常数现在人们已经不太常用，使用比较广泛的是麦氏常数。

固定相的评价是一个比较复杂的问题。不论是罗氏常数还是麦氏常数，许多人认为都还有不少缺点^[13~15]。为了寻求比较完美的表征方法，近年来 Abraham 等人^[16~19]提出了一种“溶剂化参数模型” (solvation parameter model)。这一模型将溶质分子从气相溶解到固定相的过程分为三个阶段：①在固定相中形成一定大小的空穴。这一过程要打破溶剂-溶剂分子间的“键”，是一个吸收能量的过程。溶质分子越大，需要打破的溶剂-溶剂分子间的“键”越多，吸收的能量也越多。如果仅考虑这一阶段，溶质分子越大，其保留值越小；②孔穴周围的溶剂分子重新排列。这一过程虽然与熵及焓有关，但对 Gibbs 自由能的贡献不大；③溶质进入孔穴。这一过程产生溶质和溶剂之间的各种作用力。所有作用力都会导致释放能量，有利于溶质的溶解。根据这一模型，Abraham 提出某溶质在某固定相上的保留值用下式表示：

$$\log K_L = c + rR_2 + s\Pi_2^H + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + l\lg L^{16} \quad (2-8)$$

式中， K_L 为比保留体积； R_2 、 Π_2^H 、 α_2^H 、 β_2^H 、 $\lg L^{16}$ 是描述溶质性能的参数； R_2 为溶质修正的摩尔折光指数； Π_2^H 为溶质的偶极； α_2^H 为溶质的氢键酸性（给质子性）； β_2^H 为氢键碱性（受质子性）； $\lg L^{16}$ 为溶质在正十六烷烃上 25°C 时的保留值。这些溶质性能的参数可以从平衡常数或从气相色谱测定的数据计算而得到。而式中的 c 、 r 、 s 、 a 、 b 、 l 是表征固定相保留能力的常数，每种固定相有其特定值。其中 c 为常数； r 是表示溶剂与 n -电子对及 π -电子对

作用能力的常数； s 表示溶剂参与静电和诱导作用能力的常数； a 是度量溶剂参与氢键碱性作用能力的常数； b 为度量溶剂参与氢键酸性作用能力的常数； l 则是溶剂孔穴形成和溶剂-溶质间色散力大小的常数。从色谱角度它表示分离同系物能力的大小。

溶剂化参数模型有其科学性，但是要确定一个新的固定相的溶剂化参数，其实验和计算过程不如测定麦氏常数的方法那样简单易行，得到的表征固定相保留能力的常数 c 、 r 、 s 、 a 、 b 、 l ，其代表性是否优于麦氏常数，仍有待人们继续作进一步深入探索。

2. 选择固定液的原则和方法

到目前为止，固定液的选择尚无严格规律可循，多数情况下往往是根据文献的记载再经过实验比较才能最后确定。这里仅讨论固定液选择的一般原则和方法。

对于日常分析的样品，通常可知道大多数组分的性质，初步确定难分离物质对。此时固定液的选择应遵循“相似相溶”的基本原则。即对于非极性的样品，应首先考虑用非极性固定液分离。这时固定液与被分离组分间主要靠色散力起作用，固定液的次甲基越多，则色散力越强，各组分基本上按沸点顺序彼此分离，沸点低的组分先流出。如果被分离的组分是极性和非极性的混合物，则同沸点的极性物质先流出。对于极性物质的分离，应首先考虑选用极性固定液。这类固定液分子中含有极性基团，组分与固定液分子间的作用力主要为静电力，诱导力和色散力处于次要地位。各组分流出色谱柱的次序按极性排列，极性小的先流出，极性大的后流出。如果样品是极性和非极性的混合物，则非极性组分先流出，而且固定液极性越强，非极性组分流出越快，极性组分的保留时间就越长。对于分离能形成氢键的样品，如水、醇、胺类物质，一般可选择氢键型固定液。此时组分与固定液分子间的作用力主要为氢键作用力，样品组分主要按形成氢键能力的大小顺序分离。

利用固定液与被分离组分分子间生成弱的化学键这种特殊的作用力，有时也能实现一些组分的分离。例如在极性和氢键型固定液

中加入硝酸银，由于固定液中的银离子能和样品分子中的不饱和键生成松散的化学加成物，增大了烯烃在色谱柱内的保留，使其在同碳数的烷烃之后流出。又如使用硬脂酸锌等重金属脂肪酸酯作固定液时，由于脂肪酸与这种固定液的络合能力存在差异，故可选择地分离胺类。此外，某些固定液对芳烃具有特殊选择性，在实际工作中常有一定价值。常用的这类固定液有：聚乙二醇、磷酸三甲酚酯、四氯代邻苯二甲酸酯、3, 5-二硝基苯甲酸乙二醇酯等。这些固定液往往与被分离的芳烃形成所谓的 π -络合物，固而对芳烃产生选择性保留，而脂肪烃则较快地流出色谱柱。

3. 常用固定液

可以用作气相色谱固定液的物质很多，已被采用的有近千种。按我国国家标准 GB 2991—82 的规定，根据化学结构的不同，这些固定液可被分为烃类、聚硅氧烷类、聚二醇及聚烷基氧化物、酯类、其他含氧化合物、含氮化合物、含硫及硫杂环化合物、含卤素化合物及其聚合物、无机盐、其他固定液，共 10 类。在这些已被使用的近千种固定液中，实际上有许多固定液其色谱分离性能相同或者近似，我们可以限定少数几种或几十种固定液代替种类繁多的固定液，使人们在有限的几种固定液范围内进行选择，使分析工作简化。

1970 年，Preston 等^[20]依据文献资料的统计，提出了 21 种最为常用的固定液。后来 Leary 等^[21]采用“最相邻技术”考察了各种固定液的相似程度，认为 12 种可以作为常用固定液。Leary 确定常用固定液的标准是，色谱性能具有代表性；便于重复制备与精制；热稳定性好，使用温度范围宽；具有各种类型的作用力，极性范围广。现在文献中出现次数最多，使用概率最大，即可以认为最常使用的固定液为：OV-101（甲基聚硅氧烷）；OV-17（50% 苯基的甲基聚硅氧烷）；OV-210（50% 三氟丙基的甲基聚硅氧烷）；Carbowax 20M（聚乙二醇，平均分子量 2 万）；DEGS（二乙二醇脂丁二酸）。这组常用固定液性能稳定（表 2-5），极性间距均匀，应用面广，可从解决大量的一般性分析问题。

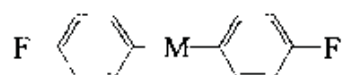
表 2-5 五种常用固定液的性能

固定液	型号	麦氏平均极性	常用溶剂	使用温度	类似型号
甲基聚硅氧烷	OV-101	43	氯仿	0/350	SE-30
苯基(50%)甲基聚硅氧烷	OV-17	177	己烷	0/350	
三氟甲基(50%)甲基聚硅氧烷	OV-210	300	氯仿	0/275	QF-1
聚乙二醇-200M	Carbowax 20M	462	氯仿	60/250	
二乙二醇丁二酸脂	DEGS	586	丙酮	20/200	

4. 新型高选择性固定液

新型高选择性固定液是一类特殊固定液，主要用于一些特殊样品的分析，例如不对称选择合成中对映体纯度及过剩量的测定，手性药物中对映体纯度以及天然产物绝对构象的测定等。这类特殊固定液不仅在毛细管气相色谱中应用广泛，在填充柱气相色谱中也有较好的应用效果。

新型高选择性固定液主要有过渡金属混合物、液晶、手性化合物及有机盐类等。过渡金属混合物通常用于分离顺反异构体，被称为“超选择性”的填料。将其涂敷在载体或吸附剂的表面可用于各种顺反异构体的分离。液晶是“液态晶体”的简称。是某些有机物在一定的温度范围内所呈现的一种中间状态，即所谓的“中介相”。在这种中介相状态下，分子排列有特殊的取向，分子的运动也有特殊的规律，从而液晶既具有液体的流动性和表面张力，又有像晶体一样的各向异性。液晶有三种类型，即近晶型、向列型和胆甾型。它们的化学结构通常为



F: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCO}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OXXO}$;

M: ---N=N--- , ---CH=N--- , $\text{---C}\equiv\text{C---}$, ---CO---O--- , ---N=N---
 $\downarrow$
 O

利用液晶作气相色谱固定液的优点是它们的高选择性，特别适

合分离几何异构体和位置异构体的混合物。例如有人使用苯甲酸甲酯衍生物液晶固定相分离苯、甲苯、乙苯以及间位、邻位和对位的二甲苯混合物获得很好的结果。液晶固定液在填充柱中使用已经很成功,在毛细管柱上使用也显示出既有高柱效又有高选择性。但是这种固定液成膜性能较差,涂渍比较困难,易出现高温下固定相流失是其缺点。在国内,傅若农的实验室在这一领域已经作了许多开拓性的研究,合成了一批具有低相变温度的高分子液晶固定液^[39]。

手性色谱固定液现在已发展成为一种分离对映体的特殊固定液。目前主要有三类:氢键型手性色谱固定液、形成包合物的手性色谱固定液和金属配体交换的手性色谱固定液。

(1) 氢键型手性固定液

这类手性色谱固定液主要用于分离氨基酸、羟基酸、羧酸、醇、胺、内酯、内酰胺等化合物的对映体。它们以手性氨基酸衍生物为选择体,利用对映体之间的氢键作用来达到分离的目的。将这类固定液再与聚硅氧烷固定液或毛细管壁交联,则形成手性聚硅氧烷固定液和交联手性固定液,其选择性和热稳定性都有较大的提高。缬氨酰叔丁胺因其对对映体的选择性强、外消旋趋势小而被选为常用的手性中心。许多研究表明,与手性碳原子相连的二级烷基、苯基取代基,与酰胺基相连的三级烷基取代基这类结构的手性中心对许多化合物都有高选择性。另外,手性中心的含量也是影响固定液的对映体选择性、耐温性的重要因素,如果手性中心含量太高就会使固定液的软化点升高,而含量太低则会降低固定液的对映体选择能力,较理想的手性中心含量为13%~25%。新近合成并交联的一种高温手性聚合物固定液,在聚合物中引入一个更稳定的手性中心,在280℃加热10h不流失,不发生外消旋,是手性聚合物固定液在热稳定性上的重要进展。

(2) 形成包合物的手性固定液

在形成包合物的手性固定液中,冠醚、环糊精及其衍生物和杯芳烃是近几年发展起来的一些高选择性手性固定液。由于它们都具有独特的环腔结构,所以是色谱中超分子化学理论的主要研究对

象。环糊精类衍生物固定液主要拆分各种手性对映体，而冠醚类固定液主要分离各种位置异构体。

环糊精固定液主要是 α -、 β -、 γ -环糊精的烷基化或酰基化衍生物，具有许多手性中心和特殊的笼状结构，能与被分析的化合物形成包合物，可分离非极性和弱极性的烃类、卤代烃类和环氧类化合物。其中以 β -环糊精作色谱固定液的应用最为广泛。 β -环糊精的内腔由亲脂性的—C—O—C—和—C—H 组成，自由羟基都伸向腔体外侧，中间空穴为 0.5~0.8nm，这种环状大分子空腔结构能包含许多化合物，能与对映体分子形成非对映包结物，导致对映体分子有选择地保留，其空穴大小对于手性化合物的对映体选择包结起着重要的作用。

环糊精衍生物分离对映体具有以下特点：①可分离一些在手性酰胺固定液上不能分离的含氮化合物；②对醇、二醇、多醇和糖类手性化合物对映体选择性极高，这些化合物不需要衍生化就能得到基线分离；③可直接分离外消旋混合物；④能分离一些易挥发、强极性的外消旋物。总之，由于环糊精分子上 2, 3, 6 位羟基活性的差异，它们可以选择性地分离多种类型的手性化合物。不难预见，这种高选择性的手性固定液在合成肽、香料、激素和手性药物的立体化学等方面将有广阔的应用前景。

冠醚也是一类有一定大小环腔的大环聚醚化合物，具有王冠状结构。环外沿是亲脂性的一撑基（—CH₂—CH₂—），环内沿是富电子的杂原子 O、N、S 等，极性集中在环内的氧原子上，所以它可以高选择性地配合阳离子及极性化合物。冠醚作为色谱固定液还处于初级阶段，其分离机理目前尚不明了。这类色谱固定液又可分为小分子冠醚固定性、聚硅氧烷高分子冠醚固定液、小分子开链冠醚固定液和套索冠醚固定液。将小分子冠醚固定液涂渍在白色硅藻土、耐火砖或白色 101 载体上，对酚和苯的衍生物、氨基化合物及硝基苯酚和硝基苯胺的各种异构体等都能取得很好的分离结果。将小分子冠醚高分子化，采用交联或共聚、加成等方法，使得高分子冠醚固定液色谱柱不仅柱效提高，而且最高使用温度可达 300℃，

对多种化合物的不同异构体都具有良好的选择性。国内傅若农等制备了两种饱和漆酚冠醚固定液,对醇、酚和一些芳香化合物取得了很好的分离效果。开链冠醚是一种具有类似冠醚 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 结构单元的非环多醚化合物,能分离一些非极性固定液不能分离的沸点相近的极性化合物,但热稳定性差,使用温度范围小($80\sim 200^\circ\text{C}$),柱寿命短,载气中如有水、氧等极易引起固定液降解,采用交联、键合 PFG 固定液或接枝到聚硅氧烷链等可弥补其不足。这类固定液可分析极性范围较宽的样品,如胺类异构体。武汉大学吴采樱合成的两种开链冠醚聚硅氧烷固定液,最高使用温度达 310°C ,对醇、酚、多种芳烃异构体具有良好的分离性能。套索冠醚固定液是在氮杂 18 冠 6 上引入“臂”基团,构成了独特的三维立体结构,使其具有更有利于溶剂分子的多点识别和包合作用,具有柱效高、易涂渍、表面惰性好、无活性吸附等特点,是一种适用于分离醇、卤代烃、芳香烃等各类异构体的一种中等极性、高选择性、色谱性能良好的特殊色谱固定液。

同时具有冠醚和环糊精包结能力的杯芳烃是另一类环状低聚物。通过控制杯芳烃中苯酚单元的数目、改变相邻苯酚单元的桥联基或对杯芳烃的上、下缘进行改性等,可以制得数量众多且性能不同的功能化杯芳烃。胡旭波等合成的杯芳冠醚聚有机硅氧烷将杯芳冠醚的环腔结构与聚硅氧烷的柔顺性、易成膜性结合在一起,获得了有效塔板 $N = 4500\text{m}^{-1}$ 的柱效,对醇类、卤代烃、芳烃、烷烃、各种多取代苯的位置异构体都具有良好的分离能力,使用温度范围宽,其热稳定性远远高于一般冠醚聚硅氧烷固定液。杯芳烃作为一种新型的特殊固定液还处于初始研究阶段,但这类环状低聚物是一类极具发展前景的新型色谱固定液。很有可能比冠醚和环糊精类固定液更优秀。

(3) 金属配体交换手性色谱固定液

这类手性色谱固定液主要是一些金属离子与手性试剂所形成的络合物。常用的金属离子有 Eu、Rh、Ni、Mn、Cu 等,手性配体为樟脑酸衍生物,水杨醛与手性胺形成的西佛碱等。这类手性固定

相可用于分离烯烃、环酮、醇、胺、氨基酸、羧基酸等化合物的对映体。

四、填充柱的制备方法

要制备一根高效能的填充柱，不仅要选择好合适的固定液和载体，还要掌握好固定液的涂渍方法和色谱柱的填充技术。

(一) 固定相的制备

气固色谱用的固体固定相的制备方法比较简单。通常先进行过筛，根据需要取 60~80 目或 80~100 目的筛分范围，然后按要求进行活化处理。活化后的固定相应干燥器内贮存备用。对于液体固定相的制备，可以根据实际情况选用下述方法：

1. 蒸发法

称取需要量的固定液溶解在选定的有机溶剂中制成涂渍溶液。为了使固定液完全溶解，可以将溶液置于热水浴上加热，但应控制温度低于所用溶剂沸点以下 20℃。待固定液完全溶解后，缓缓倒入经预处理和过筛备用的载体。在适当温度下轻轻摇动容器，让其中溶剂慢慢地自然挥发完全后即涂渍完毕。如果希望加快工作进度，也可以使用旋转蒸发器在适当的温度下除去有机溶剂。在涂渍过程中应注意不能猛烈搅料，以免损伤载体。有机溶剂的用量一般为载体体积的 2 倍。

2. 回流法

本法适合溶解性能较差的高温固定液的涂渍。方法是将已知量的固定液和溶剂置于圆底烧瓶内，上接冷凝器，然后加热回流 0.5h，待固定液完全溶解后缓缓加入载体，继续加热回流 1.5~2h。最后将载体和溶剂倒入烧杯，置通风橱内让溶剂自然挥发至干。

在制备液体固定相过程中，载体的粒度通常选用 80~100 目级分。有机溶剂的选用通常遵循三个原则：(1) 不与固定液起化学反应；(2) 能和固定液形成无限互溶体系，当加入载体后不会出现分层现象；(3) 沸点适当，有一定的挥发度。

(二) 固定相的填充

固定相填充质量的好坏直接影响填充柱的柱效。一根填充质量

较高的色谱柱，通常其理论塔板数应该达到 $2000 \sim 3000/\text{m}^{[22]}$ 。为了获得最佳的填充密度，可根据情况选择下面不同的方法：

(1) 加压法 将填充柱的一端塞好硅烷化的玻璃棉，另一端与填料池连接。先将固定相倒入填料池，填料池的另一端出口与氮气或空气钢瓶的减压阀连结。对于常见内径为 4.5mm 的填充柱，可调节气流为 $30\text{ml}/\text{min}$ （气流应随内径大小作相应调整），将填充池内的固定相压入填充柱中，同时用木棒轻敲填充柱体使固定相填充均匀。固定相填充完毕后，在原来连接填充池的一端塞上硅烷化的玻璃棉，注意这一端应该与色谱仪的进样室相连接，另一端作为出口端与检测器相连接，不能接反。

(2) 减压法 填充长柱子时多采用此法。这个方法采用真空泵抽气，将填充柱的一端塞好硅烷化的玻璃棉后与真空泵的缓冲安全瓶相连接。为了防止抽气时潮湿空气进入而使固定相性能受影响，可以在填料池加入固定相后，在入气口接氯化钙和硅胶干燥塔，其他操作过程与加压填充法相同。

(3) 手工填充法 这种方法一般只用于某些涂有沸点较低固定液的固定相的填充。通常采用边装边敲打的办法。每次加进柱内的填料约 5cm 。填充时应注意两点：一是固定相要填充均匀和紧密适度，柱内不留有死空间或者间隙；二是要避免填充过程中敲打振动过猛，造成固定相机械粉碎。

(三) 填充柱的老化与评价

新制备的填充柱在使用前必须经过老化处理，以便把柱内的残存溶剂、低分子量固定液以及低沸点杂质除去，使固定液在载体表面涂渍得更均匀牢固。老化的方法比较简单：在室温下将色谱柱的入口端与进样器相连接。为了避免污染，出口端与检测器断开。然后接通载气，调节载气流速 $10 \sim 20\text{ml}/\text{min}$ ，再以程序升温的方式缓慢将柱温升至比使用温度高 20°C ，并在此温度下老化 $4 \sim 8\text{h}$ 。注意，老化温度不能高于固定液允许的最高使用温度。如果使用氢气作载气，还应注意将出口端流出的氢气引出室外。老化处理后，将柱温降至室温，把色谱柱出口端与检测器相连接，在分析条件下观

察基线。若能获得平稳的基线,说明色谱柱已经老化合格,一般即可进行正式分析试验。

填充柱的评价方法基本与毛细管柱的评价方法相同,操作过程可参考毛细管柱的有关内容。

第三节 毛细管气相色谱柱

一、毛细管柱的制备

(一) 毛细管柱的材料

毛细管柱的材料对制备一支高质量的毛细管气相色谱柱是十分重要的。毛细管柱的材料应具有化学惰性,热稳定性好,内表面光滑易润湿以及操作方便等性能。自从毛细管气相色谱柱发明以来,对许多材料,如塑料、铜、镍、不锈钢等进行过研究^[23~26]。但目前普遍使用的则是玻璃和石英玻璃材料,应用最多的是后者。本节着重讨论玻璃和石英玻璃的结构、表面成分以及它们对色谱性能的影响。

1. 玻璃和石英玻璃的组成和结构

玻璃和石英玻璃的化学成分都是以二氧化硅为主。玻璃中的二氧化硅通常是一个硅原子和四个氧原子结合成四面体。每个二氧化硅四面体通过硅氧键形成一个三维网络,这样由硅和氧原子形成一个不规则的六元环,如图 2-1 所示。石英玻璃由于 Si—O—Si 之间的角度易于变动而具有柔性,这种环状结构相对稳定。根据硅氧键角大小不同而形成不同的同分异构体。石英玻璃的硅氧夹角为 150° ,是一种最简单的玻璃。通常人们称它为石英。其结构见图 2-1(a)。它具有高度交联的三维结构,因此它的熔点高(近 2000°C),热膨胀系数低。它的成分主要是二氧化硅,含有极少的金属氧化物,抗化学腐蚀性好和抗张强度高,可允许拉制成优质弹性薄壁毛细管柱。由它制作的毛细管柱人们通常称之为弹性石英毛细管柱(flexible fused silica capillary column)。

在玻璃生产过程中,常加入各种金属氧化物以改变物理和化学

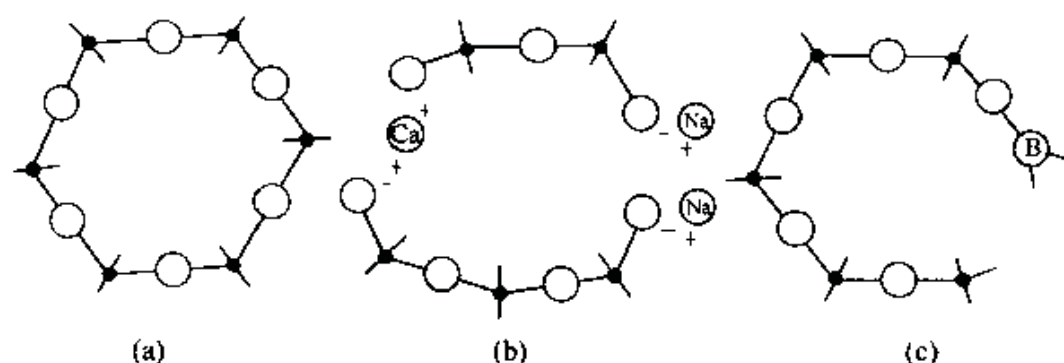


图 2-1 各种玻璃的结构

性能。加入 Na_2O 可切断 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键而使玻璃软化并降低黏度，增加热膨胀系数和在水中的溶解度，降低它的抗化学腐蚀性。加入 CaO 和 MgO 则为了减小溶解度，增加其抗化学刻蚀性。常用于毛细管柱材料的两种玻璃是钠钙玻璃（软玻璃）和硼硅玻璃（硬玻璃，如 Pyrex），其组成如表 2-6 所示。 Na_2O 、 CaO 和 B_2O_3 等氧化物的加入使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键截断，如图 2-1 (b)、(c) 所示。因此这些玻璃的熔点比石英要低得多。软玻璃的熔点约 700°C ，硬玻璃比软玻璃高 $100\sim 125^\circ\text{C}$ 。强度也比软玻璃好，不易脆碎，软玻璃由于含有较高的 Na_2O 而呈碱性；硬玻璃由于它含有 B_2O_3 而呈酸性。

表 2-6 钠钙玻璃和硼硅玻璃的组成^[27]

组 分	钠钙玻璃	硼硅玻璃	组 分	钠钙玻璃	硼硅玻璃
SiO_2	67.7	81.1	Na_2O	15.6	4.0
CaO	5.7	0.5	Al_2O_3	2.8	2.0
B_2O_3	—	13.0	MgO	3.9	—
BaO	0.8	—	K_2O	0.6	—

天然石英和人造石英都是作毛细管柱的好材料。天然石英在高温及真空下可熔化制成熔融石英。其纯度随石英原料的来源不同而异。如果在加工过程中柱意减少污染，一般情况下金属杂质含量可低于 $1\times 10^{-4}\text{g/g}$ 。经进一步提纯的熔融石英，其金属杂质含量可达 $1\sim 5\times 10^{-5}\text{g/g}$ 。人造石英则是在高温下用四氯化碳在火焰中与水反应水解而成，基本上是纯二氧化硅，其金属杂质含量小于 $1\times$

10^{-6}g/g_c

2. 玻璃表面成分对色谱性能的影响

玻璃表面的化学性质影响色谱柱的性能。各种金属氧化物在玻璃的表面形成路易斯酸作用点，可对醇、酮、氨以及含 π 键的分子（如芳香化合物和烯烃）等一类局部电子密度高的化合物产生吸附。石英材料因金属杂质含量极小，表面不存在或很少存在酸化点，故与玻璃相比具有天然惰性。玻璃和石英表面的羟基是构成氢键型吸附的主要因素。表面羟基团之间氧原子的距离大于 0.31nm 时，就不能在两个羟基之间形成氢键。这类羟基的活性最大，对一些电子云密度高的化合物如胺、酮、醇以及 π 键化合物产生吸附。也是进行表面硅烷化处理的主要作用点。氢和氧相距 $0.24 \sim 0.28\text{nm}$ 时容易形成氢键，大约 50% 表面的羟基彼此相互作用形成氢键。这种已形成氢键的羟基活性很小，几乎不再起自由羟基的作用。吸附在表面羟基的水也能对电子云密度高的化合物产生吸附，其活性与自由表面羟基相似。当加热时可以把物理吸附水除去，留下自由羟基进一步加热使二氧化硅表面与相邻羟基脱水形成氧桥。加热到 165°C 能把物理吸附水赶走，约在 400°C 左右会使羟基脱水而成氧桥。这时如把二氧化硅冷却并暴露于水蒸汽中，它还可以再恢复形成硅醇基。加热 400°C 以上时再冷却吸湿羟基恢复的数量要减少，如加热到 800°C 时二氧化硅表面羟基消失就不再恢复。温度对二氧化硅表面的失水情况可表示如下：

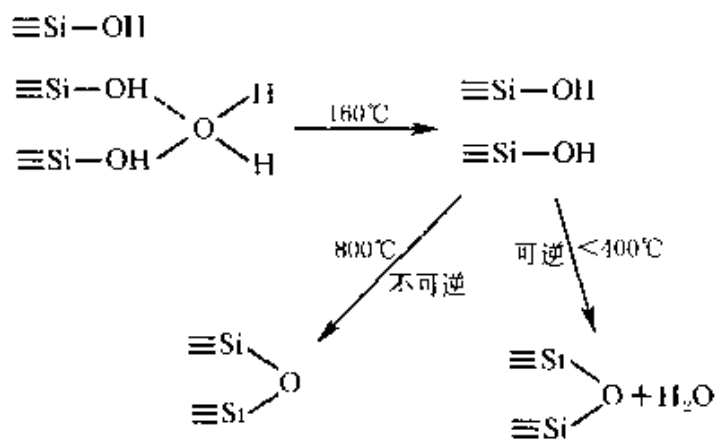


表 2-7 给出了在不同温度下二氧化硅表面羟基的浓度。另外表面的硅氧桥是氢键结合中的质子受体, 对醇类分子产生吸附并有较强的范德华力。由于在玻璃和石英表面不同程度存在金属氧化物、游离羟基、硅氧桥, 它们以不同形式会与分离物质产生一定吸附作用。

表 2-7 真空处理二氧化硅后表面羟基的浓度^[28]

真空处理温度/℃	每 1nm ² 上的羟基数	真空处理温度/℃	每 1nm ² 上的羟基数
200	4.8	600	1.6
300	3.6	700	1.2
400	2.7	800	0.9
500	2.1	900	0.7

(二) 毛细管柱的拉制

1. 玻璃毛细管柱的拉制

目前玻璃毛细管柱已很少使用, 但在需要大内径 (0.75mm) 的毛细管柱时还必须用玻璃材料。本节将玻璃毛细管柱的拉制作方法作一简要介绍。现代的玻璃毛细管拉制机由计算机控制, 基本原理与最早 Desty^[29] 的发明相似, 如日本岛津公司的 DM-2 型, 见图 2-2。外径为 4~10mm, 内径为 2~6mm 的原料玻璃管都可以用, 由送料轮送入温度为 650~850℃ 加热炉中软化, 然后拉伸轮以较快的速度驱动已软化的玻璃管, 使之变细成为需要的毛细管。再通过弯曲电热管中加热至 550~650℃ 而烧成盘管, 最后存放在支架托盘上。控制送料轮和拉伸轮的转速比可以拉制不同内径的毛细

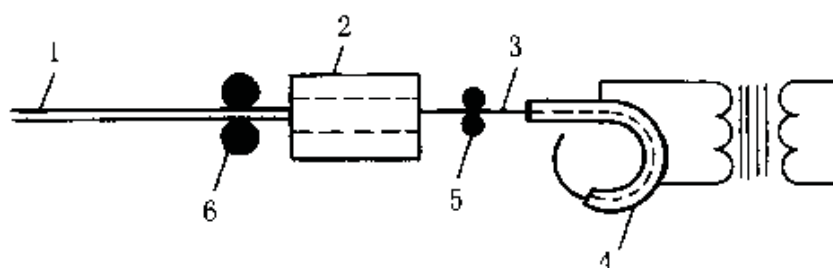


图 2-2 玻璃毛细管拉制机的示意图

1—原料玻璃管；2—电炉；3—毛细管；
4—弯曲电热管；5—牵引轮；6—送料轮

管。但值得注意的是所用原料管内外径粗细不均，加热炉及弯管炉温度波动以及送料轮与拉伸轮的转速之比过大都是引起拉制毛细管内径不均匀的因素。现在的商品玻璃毛细管拉制机拉出的毛细管内径不均匀性在 $\pm 3\% \sim \pm 5\%$ 之间。

2. 弹性石英毛细管柱的拉制

石英比玻璃熔点高，不能用一般玻璃拉制机拉制。石英毛细管的拉制机见图 2-3 所示。需将石英原料管在石墨炉中加热到 $1900 \sim 2000^\circ\text{C}$ 时才能拉制出薄壁毛细管柱。如果石英的表面被污染或受潮，其强度会下降而易破损。所以拉出的石英毛细管必须立即通过一个盛有耐高温聚合物溶液的容器。这种聚合物通常为聚酰亚胺。然后通过加热炉烘干，使柱子的外表敷上一层保护膜，最后是将拉好的毛细管缠绕到一个转鼓上。目前拉制的石英毛细管内径为 $0.1 \sim 0.5\text{mm}$ ，壁厚 $< 0.05\text{mm}$ 。作为柱子外涂层材料的聚酰亚胺最高使用温度为 350°C 。近年来市场上出现了铝涂层的弹性石英毛细管柱，可耐热 $400 \sim 480^\circ\text{C}$ 的高温。这类柱子可以用于一些高级烷烃（大于 100 个碳原子）以及甘油三酯类的分离。

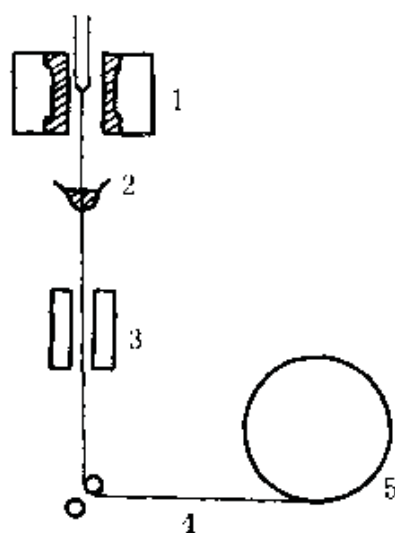


图 2-3 弹性石英毛细管柱拉制机示意图

- 1—电炉；2—聚酰亚胺炉；
3—烘干炉；4—拉好的毛细管；
5—转鼓

（三）毛细管柱的内壁改性

如上所述，玻璃和石英材料表面存在的硅醇基吸附电子密度高的化合物，硅氧桥的离子特征作为质子接受体形成氢键而吸附易给质子的化合物，玻璃表面存在的金属离子造成更严重的吸附和催化作用，将会使高温下的固定液分解而流失。因此在涂渍固定液之前必须对内表面进行处理，以改变化学和物理性能提高表面对固定液的湿润性。湿润性是指液体浸润固体表面的能力，这种能力是

通过接触角来衡量的。接触角是指液滴界面的切线与固体表面的夹角。当接触角为零时液态完全湿润固体表面，易于涂渍成均匀的薄膜。反之当接触角增大时液体覆盖固体表面能力降低，液体能否浸润固体表面取决于液体的内聚力和固体表面的能量。液体的内聚力由其表面张力来表征，固体的表面能则通过表面自由能表示。当液态的表面张力大于某一固体表面的临界表面张力（CST）时，此液体在固体表面上就有个大于零的接触角数值。CST 的参数是这样得到的，即把一组同系化合物在给定的固体表面上测定其接触角（ θ ），把 $\cos\theta$ 对同系物的表面张力作图，一般成一条直线，在 $\cos\theta = 1$ 时的表面张力即为该固体表面的临界表面张力。如果液体的表面张力小于某一固体表面的 CST，其接触角为零，该固体表面就可以被此液体所湿润。由此可见 CST 作为湿润性的标志，可用作衡量固定液是否易于涂渍成均匀薄膜的定量考查。光滑干净玻璃的 $CST < 3.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ ，而大多数固定液的表面张力 $= 3.0 \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ ^[30,31]，这说明大多数固定液对玻璃表面不湿润。要制作有效的毛细管柱，首先必须对玻璃和石英管内壁表面进行粗糙化或化学、物理改性，使它们的表面能增大，CST 值提高。表 2-8 和表 2-9 分别给出了一些固定液的表面张力和玻璃及石英经不同方法处理后的 CST 值。

表 2-8 室温下部分固定液的表面张力^[23,32]

固 定 液	N/cm	固 定 液	N/cm
甲基硅油	1.92×10^{-4}	Ucon 50 LB 500X	3.14×10^{-4}
OV-101	2.04×10^{-4}	癸二酸二辛脂	3.22×10^{-4}
OV-210	2.36×10^{-4}	Apiezon L	3.3×10^{-4}
OF-1	2.46×10^{-4}	Trion	3.4×10^{-4}
十八烯-1	2.76×10^{-4}	Ucon 50 HB 2000	3.57×10^{-4}
Ucon DLB-100-B	2.83×10^{-4}	2, 4-二甲-1, 1 二 氧四氢化噻吩	3.81×10^{-4}
邻苯二甲酸二癸脂	2.85×10^{-4}	聚丙烯癸二酸脂	4.02×10^{-4}
邻苯二甲酸二壬脂	2.88×10^{-4}	磷酸三甲基苯脂	4.09×10^{-4}
鲨鱼烷	2.995×10^{-4}	聚乙烯二醇 400	4.42×10^{-4}
柠檬酸三丁脂	3.04×10^{-4}	Os-124	4.61×10^{-4}

续表

固 定 液	N/cm	固 定 液	N/cm
双(乙基己基)癸二酸脂	3.11×10^{-4}	β 、 β -氧二丙腈	4.86×10^{-4}
聚丙烯二醇	3.13×10^{-4}	1, 2, 3-三(2-二氯乙氧基)丙烷	4.92×10^{-4}
双(2-乙基己基)邻苯二酸脂	3.13×10^{-4}	双甘油	5.03×10^{-4}
OV-17	3.14×10^{-4}	丁二酸二乙二醇脂	5.09×10^{-4}

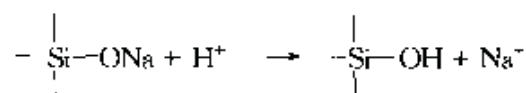
表 2-9 柱材料表面的临界表面张力^[23~32]

材 料	处 理	临界表面张力 N/cm
天然石英	用水蒸气平衡	$>5.0 \times 10^{-4}$
人造石英	未处理	$>6 \times 10^{-4}$
硬质玻璃	丙酮清洗	2.8×10^{-4}
硬质玻璃	硫酸铬清洗液净化	4.4×10^{-4}
硬质玻璃	氢氧化钠蚀刻	$3.2 \sim 3.4 \times 10^{-4}$
硬质玻璃	表面炭化	4.1×10^{-4}

1. 毛细管柱内表面的粗糙化

内壁表面粗糙化可采用表面腐蚀和在内壁沉积惰性微粒物质两种技术。但腐蚀只用于玻璃毛细管柱，不适用于石英柱，因腐蚀后的石英柱壁太薄，易于脆断。

玻璃毛细管柱内壁的腐蚀有氯化氢刻蚀和氟化氢刻蚀两种技术。氯化氢刻蚀法是将干燥的氯化氢气体通入柱于，用小火把两端封住，在 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 下加热 $3 \sim 12\text{h}$ ^[33~35]，于是在玻璃毛细管柱内壁形成有规则排列的氯化钠晶体粗糙层。Franken 等人^[34]详细地讨论了氯化钠晶体的生成规律，其过程是：钠钙玻璃有一层较丰富的碱金属，在与氯化氢作用时形成反应中心，高温下玻璃表面的钠离子易于流动，通过晶格游动到表面上，在表面上钠离子与氢离子进行交换，即



然后 Na^+ 通过表面与 Cl^- 结合形成氯化钠晶体。硅硼玻璃因碱金属离子浓度低，用氯化氢处理效果不显著。这种粗糙化方法的缺点是随金属离子浓度的增加可导致弱路易氏酸性吸附和一些固定液催化降解。所以本方法的应用受到一定的限制。

氟化氢刻蚀也叫晶须生成法，用氟化氢在高温下使玻璃表面形成二氧化硅晶须^[36]，其表面积是光滑玻璃的上千倍。因有剧毒，一般不直接使用氟化氢气体。通常是用 2-氯-1, 1, 2-三氟乙基甲基醚 (CTFME) 或二氟化铵充满毛细管柱。把两端封住，然后加热一段时间，CTFME 或二氟化铵放出 HF，这样使玻璃表面产生高密度须状物。晶须的粗细及长度取决于试剂的浓度、温度和反应时间。低于 250°C 不会形成晶须。刻蚀温度在 400°C ，试剂浓度在 2.5% ~ 10.0% 之间，24h 之后生成完全。

内壁粗糙化的另一种技术是从溶液中沉积一层薄而均匀的微粒物质，如石墨化炭黑、氯化钠微晶、碳酸钡以及二氧化硅等惰性微粒物质。

Nota^[37]和 Vidal^[38]等人分别以静态和动态法研究了在毛细管柱内壁沉积石墨化炭黑的方法，即把石墨化炭黑制成胶体溶液，然后涂渍在毛细管中，石墨化炭黑就牢固地粘附在毛细管内壁上，各种溶剂都冲洗不掉。这种粗糙化的方法可适应各种类型的固定液，但是不能涂渍厚液膜的固定液。

Frank 等人^[34]研究了用氯化钠胶体溶液使氯化钠沉积覆盖在柱内表面的方法。先把氯化钠制成饱和甲醇溶液，然后加入 1, 1, 1-三氯乙烷或三氯甲烷，使之成为胶体溶液，把此溶液通过毛细管柱，待溶剂蒸发后再涂第二次，这样反复四次以上，最后将柱子加热 350°C 并保温 1h。

碳酸钡沉积是在毛细管柱内壁涂以氢氧化钡溶液，然后通入二氧化碳气体除去溶剂，随即在毛细管柱内壁生成碳酸钡层。这一方法虽说可以达到粗糙化的目的，但是由于碳酸钡形成较强的活化点，以致于去活困难，对某些固定液热稳定性差。

二氧化硅沉积法是将 SiO_2 粉末 ($< 1\mu\text{m}$) 在 300°C 加热 3h，

然后以 CHCl_3 和二氧六环为溶剂配成 $6\sim 8\text{mg SiO}_2/\text{ml}$ 混合液。经超声 $1\sim 1.5\text{h}$ 使 SiO_2 分散成均匀的悬浮液。将此悬浮液吸入事先用 CHCl_3 湿润的毛细管柱子至柱长的 $1/10$ ，用氮气流使液栓通过柱子，再用低流速氮气赶走溶剂即可完成 SiO_2 涂层。这样处理后的柱子沉积一层 SiO_2 ，达到覆盖表面活性基团和粗糙化的双重目的。这种柱子适合涂渍极性较大的固定液。

2. 毛细管柱内表面的羟基化

在对毛细管柱内壁去活处理之前，无论是玻璃柱还是石英柱都要经过酸处理。目的是使柱内壁增加硅醇基，在下一步的去活化中降低或消除玻璃种类影响，从而制备出重现性好的毛细管柱。

玻璃毛细管柱的沥取：所谓沥取（leaching）就是用酸或碱把玻璃柱内表面的金属离子除去，使玻璃表面形成丰富的硅醇基。用碱沥取时玻璃表面被腐蚀形成多孔层，用酸沥取能得到较为平滑的表面，所以通常用酸沥取。在试验过的几种酸溶液，如硫酸、硝酸、磷酸、草酸和盐酸中，盐酸效果最好^[39]，不会在二氧化硅表层中留下残酸。合适的盐酸浓度为 18%。酸沥取玻璃表面是用氢离子取代金属离子，也就是说玻璃表层和表层上面稍微深层的金属离子会迁移出来。这是由于在沥取过程中玻璃表面部分被水化。硅酸盐网络结构成开放型，形成了许多亲水的硅醇基。由于水进入网络产生溶胀作用，表层的金属离子扩散到溶液中，而深层的金属离子向表层扩散，这一过程如图 2-4 所示。

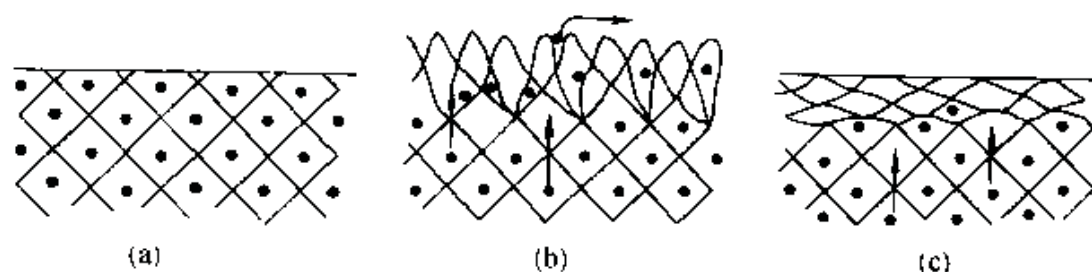


图 2-4 进行沥取玻璃表面的示意图

(a) 尚未处理的表面；(b) 沥取过程中；(c) 沥取后形成的硅酸表面

沥取方法是用负压法将酸溶液吸入毛细管柱中，然后把毛细管

缓慢加热,使管中的盐酸溶液溢流出一部分。待冷到室温后管内有一段是空的,在真空条件下把毛细管封死,继续加热过夜。在 150°C 下达到中等程度沥取,若需深度沥取可加热到 175°C 。沥取后的柱子应立刻进行洗涤,洗涤一般用 $0.2\% \sim 1.0\%$ 的盐酸或水,目的是除去浓盐酸溶液和沥取出来的金属离子。洗涤后的柱子通以干燥的氮气,置于约 250°C 下保温 $2 \sim 4\text{h}$,使柱内的水气、酸气彻底除去。Grob^[40]等对于动态沥取方法的研究表明,采用动态法沥取效果不好,易造成毛细管内壁结构的破坏,所以不宜使用。

弹性石英毛细管柱的水热处理:石英柱的水热处理是在高温下使表面充分羟基化。石英柱因在高温下拉制,表面羟基含量甚少,约 $0.2/\text{nm}^2$ 。这样少的羟基不易去活处理,水热处理后获得的丰富羟基对涂渍极性固定液十分重要。与玻璃柱的沥取一样,通常采用酸进行处理。Grob^[40]水热处理方法是:将 2% 的盐酸溶液充入至 25% 柱长之后,以 5cm/s 的速度使盐酸溶液向前移动至另一端流出溶液,用丁烷/氧火焰把柱两端封住,再把毛细管柱放入恒温箱中在 200°C 下保温 6h 。然后再一次充以 25% 的盐酸溶液至 25% 柱长,以 1cm/s 的速度把盐酸溶液赶出毛细管柱,最后将毛细管柱抽真空并在 230°C 下保温 1h 。

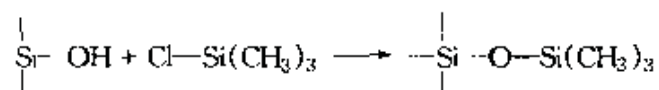
3. 毛细管柱内表面的惰性化

柱内壁粗糙化可使固定液液膜稳定,但也使内壁的活性增加,对一些固定液产生严重吸附。要制备一支柱效高、活性低、热稳定性好和保留值重复的毛细管柱,在填充之前,无论对于玻璃柱还是石英柱都要进行惰性化处理。目前应用的惰性化处理方法,使用有机聚合物或硅烷化试剂处理柱内壁。应用最多的是后者。

最早是 Aue^[41]使用 PEG20M 改性硅藻土色谱载体,后来 Cronin^[42]把 Aue 的方法用于改性毛细管柱内壁取得了很好的效果。一般认为去活机理是 PEG20M 在高温下产生环氧烷结构单元,然后开环与柱内表面的硅羟基发生键合反应,形成一层桥式结构的聚合物薄膜以掩蔽硅醇基的活性。PEG20M 惰性化处理有静态法和动态法。静态法是将 6% 的 PEG20M 的二氯甲烷溶液充入毛细管

柱，赶净溶剂后，将柱两端封住，放入恒温箱中在 280℃ 保温 2~4h。最后洗去剩余的 PEG20M。动态法是在载气的携带下将 PEG20M 蒸气与置于 250℃ 的毛细管柱内壁反应 12h。用 PEG20M 处理的柱子在高于 250℃ 使用时会降解流失。Franken^[28] 等人对于用 PEG20M 处理的柱子与固定液的湿润性进行了研究，认为 PEG20M 在柱子内壁形成薄的一层可与非极性固定液相容，如果是厚的一层可与极性固定液相容。

硅烷化是惰化毛细管柱内表面羟基活性的最有效方法。其原理是硅烷化试剂的活泼基团与柱内表面羟基反应，从而消除表面羟基的活性。反应式如下：

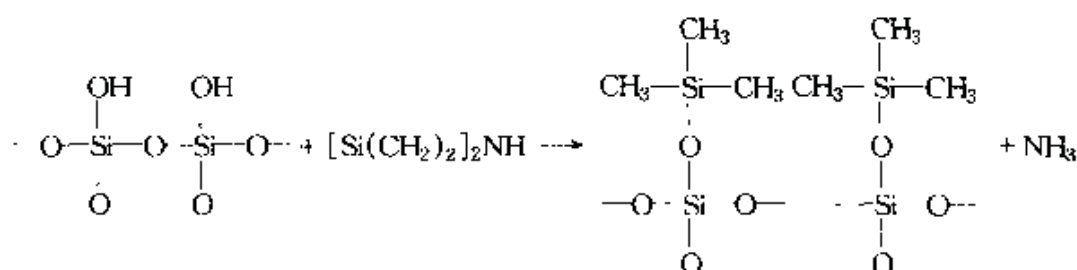


最早的硅烷化去活方法是在常温下进行。这样去活处理的毛细管柱要在低于 250℃ 下使用。20 世纪 70 年代末 Welsch^[44] 等人首次提出高温硅烷化方法。在此之后，Grob^[40] 和 Lee^[45] 等人对方法进行了改进，证明在高温下进行硅烷化得到的去活层可在 300~400℃ 稳定。现在普遍采用高温硅烷化去活玻璃和石英柱内壁的方法，简称 HTS (high-temperature silylation)。HTS 可采用静态或动态的方法进行。静态法是将硅烷化试剂用氮气以 4~5cm/s 的速度通过柱子，试剂排出后将两边封住，缓慢升温 (2~3℃/min) 至 300~400℃，保持 4~20h。再用甲苯和甲醇依次冲洗，氮气吹干。动态法是把柱子放在 400℃ 炉中，将两端伸出炉外，一端置于含有试剂的鼓泡器中，产生的蒸气通过干燥的氮气将其循环流过柱子，持续 48h 后将炉子冷却至 200℃，移去鼓泡器，用干燥氮气吹柱子，以除去未反应的试剂。动态法并不常用。HTS 法处理的柱表面形成了三甲基硅烷基层，临界表面张力为 $2.1 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 。涂制 OV-101、OV-1、SE-30 等非极性固定液可得稳定均匀液膜。硅烷化表面的覆盖度与羟基量有关，用酸淋洗沥取后增大硅醇基密度的柱表面可增加覆盖度和柱子的热稳定性。经六甲基二硅氮烷高温硅烷化的柱子表面能很低，也可涂制弱极性的固定液。若用二苯基

四甲基二硅氮烷和四苯基二甲基二硅氮烷进行硅烷化处理, 可得到更稳定的去活表面, 适用于中等极性固定液的涂制^[46,47]。

HTS 中的另一种常用方法是用聚硅氧烷高温降解^[48] 又称 PSD 法。聚硅氧烷在 300~400℃ 受热分解的部分产物与表面硅醇基键合形成一层高分子硅氧烷聚合层, 达到去活的目的。Blum 和 Grob^[49] 用 XF-1105 固定液 (含 50% 氰乙基和 50% 的甲基) 和二苯基四甲基二硅氮烷混合液在 370℃ 反应 8h 后, 用于涂制中等极性固定液的柱子。其他一些聚硅氧烷固定液如 OV-1701、OV-101、SE-54、SE-52、OV-17、Dexsil 400 等均可进行热解去活处理。

HTS 中的全硅烷化 (persilylation) 也是有效的去活方法^[50]。全硅烷化的去活机理没有一致的观点, 如在高温下硅烷化试剂如何与石英玻璃硅醇基作用, 在表面形成什么样的基团等问题, 有不少争论。Grob^[50] 等人用核磁共振谱研究了一些全硅烷化试剂与石英玻璃表面硅醇基反应的产物, 得到的结果如下:



他认为形成这种产物可使活性点得到屏蔽, 既有去活作用又能改进固定液的湿润性。因此这是一种令人十分满意的技术。常用的全硅烷化试剂有氯硅烷、硅氮烷、硅氧烷和聚硅氧烷。

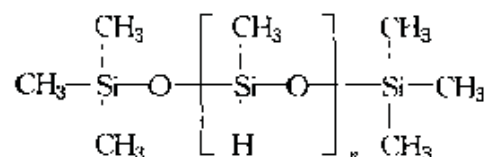
氯硅烷类: 三苯基氯硅烷 (TPCS); 二苯基氯硅烷 (DPD-CS); 六甲基二硅烷。

硅氮烷类: 六甲基二硅氮烷 (HMDS) 是空间障碍最小的硅烷化试剂, 它在玻璃表面形成非极性的甲基硅氧烷基团, 适合涂渍聚二甲基硅氧烷类固定液。二苯基四甲基硅氮烷 (DPTMDS) 在玻璃表面引入苯基, 所以适用于涂渍含苯基量不高的苯基甲基聚硅氧烷 (如 OV-61) 类固定液。四苯基二甲基硅氮烷 (TPDMDS) 适合于涂渍苯基含量小于 50% 的苯基甲基聚硅氧烷类固定液的去活,

例如从 OV-61 至 OV-17。

硅氧烷类：八甲基环四硅氧烷 (D_4) 是使用最多的一种硅烷化试剂。将 D_4 (20%) 制备在正戊烷中，以动态法涂渍，移动速度为 2cm/s，封口并用铝箔把色谱柱包住，在 400℃ 下保持 4h 后用正戊烷冲洗。用 D_4 处理过的柱子适用于涂渍非极性固定液。三苯基三甲基环三硅氧烷 (TMPCTS) 和八苯基三甲基环四硅氧烷 (OPCTS) 是用来作涂渍中等极性固定液的去活试剂。用二氯甲烷作溶剂，将 TMPCTS 与 DPTMDS 等体积混合液处理的玻璃毛细管柱，涂渍 OV-1701-OH 可得到很好的去活效果。将 OPCTS 制成二氯甲烷的饱和溶液，以 2~4cm/s 的流速动态法涂渍在弹性石英毛细管柱中，把柱两端接到真空系统上，抽空 0.5h 后封死，在 400℃ 下加热 16h，用 3 倍柱体积的二氯甲烷洗涤色谱柱。然后采用静态法涂渍 OV-17 或 Dixil 400，效果十分令人满意。二氰丙基六甲基环四硅氧烷 (BCHMCTS) 是含氢基（如 OV-225, Silar 10C 等）固定液的去活试剂^[51]。去活方法是把经沥取的玻璃柱或弹性石英柱以动态法涂渍 0.2g/ml 的 BCHMCTS 二氯甲烷溶液，用氮气赶走溶剂后，在抽真空下将柱两端封死，以 5℃/min 升温至 395℃ 并保持 1.5h。最后把温度慢慢冷却至室温，把柱子的一头放入二氯甲烷中后打开，这样有一部分二氯甲烷进入柱中并用此溶剂在氮气流下洗涤柱子。

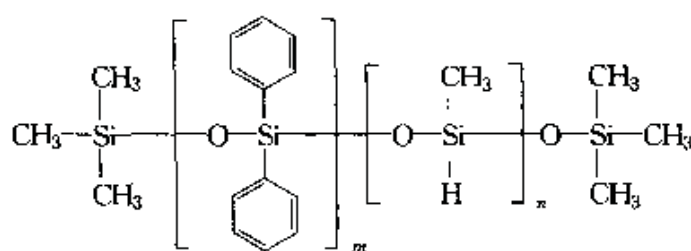
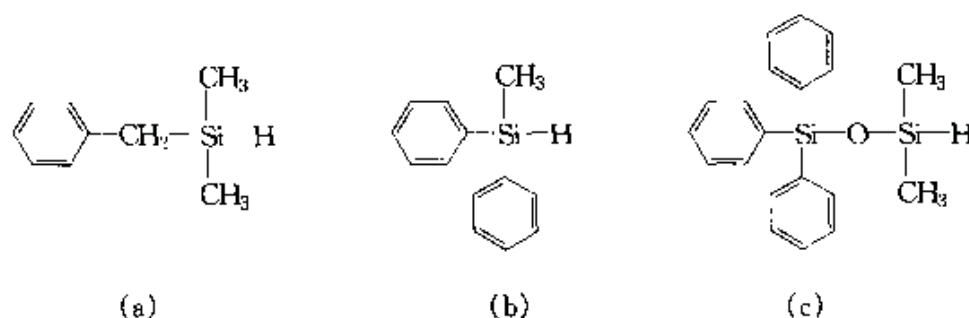
含氢聚甲基硅氧烷类更适用于石英毛细管柱的去活^[52]。它可在 250~350℃ 较低的温度下进行去活反应，克服了在高温下硅烷化石英柱外涂层聚酰亚胺被氧化的问题。这种去活试剂有含甲基、苯基和氰丙基的三种：聚甲基氢基硅氧烷（俗称含氢硅油），其结构如下：



硅烷化方法是将弹性石英柱以动态或静态法涂渍纯液体的含氢硅油，用氮气吹 5~10min 后封住柱口，放在恒温箱中加热到

250~350℃, 用约 10 倍柱体积的二氯甲烷洗涤柱子, 最后在 280℃老化 30min。用这种试剂处理的柱子只适用于涂渍非极性固定液。

含苯基聚甲基硅氧烷的去活试剂有苄基二甲基硅烷 (a)、二苯基甲基硅烷 (b) 1, 1, 1-三苯基甲基硅烷 (c) 和高分子量的含苯基的聚甲基氢基硅氧烷 (d)。它们的结构如下:

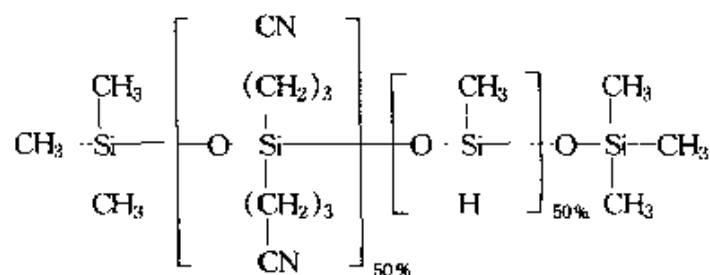


(d)

($m \approx 18$; $n \approx 16$)

使用这四种去活试剂处理弹性石英柱不仅可以去活而且可以使柱表面具有适合于涂渍极性固定液的湿润性。使用这几种试剂的去活方法^[53]是: 将 5%~10% 的聚苯基甲基氢基硅氧烷甲苯溶液以动态法涂渍到毛细管柱中, 用氩气吹柱子 10h 以除去溶剂, 将柱子两端封死, 注意不要让空气进入柱中。最后在 300℃下去活 10h。

二氰丙基甲基氢基硅氧烷的结构如下:



使用这种试剂处理石英柱的基本步骤同上。不同的是去活在 250℃ 下保持 10h，即可得到满意的效果。

(四) 毛细管柱的涂渍

1. 动态涂渍法

动态法系以惰性气体压力推动固定液溶液通过毛细管柱，在柱内壁上留下一层液膜。固定液的浓度一般为 10% ~ 20%，根据固定液黏度和极性不同，选择二氯甲烷或丙酮作溶剂。操作时需在毛细管柱尾连接一根与柱子内径相同、长度约 10m 的废毛细管，以免溶液走到柱尾时速度发生变化。柱子的另一端插入固定液溶液中，用高压氮气把固定液溶液压入柱内。当液体到达柱体积的 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 时，将插入固定液中的毛细管柱拉起离开液面。用 N_2 推动溶液的液柱向前移动，速度为 2~6cm/s，不得超过 10cm/s。涂完后柱子继续通 N_2 3~4h，以完全除去溶剂。

动态法涂渍固定液速度快，但常常得不到均匀的液膜，重复性较差，柱效也比较低。为了提高动态法的效果，人们不断提出改进的方法。Levy^[54]等人提出一种限制流速的办法，将装置置于要涂渍柱的后边，在涂渍过程中使溶液流动速度稳定。也可采用汞塞法提高动态法的效果：往色谱柱管中吸入柱长 10% 的固定液溶液，停止抽空，使毛细管入口离开液面，让液柱后的弯月面移动几厘米。然后把柱入口处擦干净，取一小滴干净的汞放入管中，使汞塞长度为 8~10cm，举起毛细管入口端以重力使汞塞进入柱中。把毛细管柱平放在没有对流风的桌面上，并用一块玻璃片盖在毛细管平面上，在毛细管末端装一段缓冲柱。施加一定压力使汞塞向前移动，速度约为 0.5~0.7cm/s，待液体离开毛细管柱之后，取下缓冲柱。加大气体流量吹扫色谱柱 20min，然后进行色谱柱的老化。

液膜厚度难于准确预测，通常只能近似按以下公式计算，

$$d_f = r_c / 200 (\nu\eta/\gamma)^{0.5}$$

式中， d_f 为液膜厚度； r_c 为毛细管柱内径； ν 为涂渍溶液移动速度； η 为涂渍溶液的黏度； γ 为涂渍溶液的表面张力。

2. 静态涂渍法

静态涂渍法的优点是重现性好,柱效高。其方法要点是把固定液的稀溶液(2~20mg/ml)用真空系统吸入毛细管柱中,一端封口,从另一端抽真空,在低于溶剂沸点10~15℃的恒温条件下使溶剂慢慢蒸发出去。这样在管壁留下一层薄薄的液膜,液膜厚度通常用 $d_f = r_c/200$ 公式计算。计算时应注意,涂渍液浓度为体积百分数,而实际配制时往往采用g/ml为单位,因此必须知道其相对密度。表2-10列出了一些固定液的相对密度。在静态涂渍法中,毛细管口的密封是一个关键性问题,溶剂与封口的交界面不能留下气泡,否则它将会把柱内的部分或全部涂渍液带出柱外。为此人们已经研究过许多封口方法和材料^[52~58],如用有机胶、水玻璃、各种蜡脂和聚四氟乙烯等。这里推荐硬脂酸甘油酯和水玻璃作封口材料。

表 2-10 部分固定液的密度^[59]

固定液	密度/(g/cm ³)	固定液	密度/(g/cm ³)	固定液	密度/(g/cm ³)
AN-600	1.08	OV-101	0.96	DC-200	0.97
OV-105	0.99	DC-510	1.00	OV-210	1.32
DC-550	1.07	OV-225	1.09	DC-710	1.10
OV-275	1.16	DEGS	1.26	PEG 400	1.13
OS-124	1.21	QF-1	1.32	OV-1	0.98
SE-30	0.96	OV-3	1.00	SE-54	0.98
OV-7	1.02	SF-96	0.97	OV-11	1.06
Silar 5CP	1.13	OV-17	1.09	Silar 10c	1.12
OV-22	1.13	SP-2401	1.30	OV-25	1.15
Squalane	0.83	OV-61	1.09	XE-60	1.08

为了缩短制作柱子的时间,选用溶剂时除考虑对固定液的溶解性能外,还应尽量选用挥发性强的。例如,一支20m长、内径为0.3mm的毛细管柱在室温下蒸发,若用二氯甲烷作溶剂需要15h,而选用戊烷只需要8h。

Kong和Lec^[60]提出了高温(85℃)下的静态涂渍法,加快了溶剂的挥发速度。国内徐秉玖等人^[61]改进了这一方法,建立了所

谓自由逸出静态涂渍法。该方法是在高于溶剂沸点 75℃ 或 80℃ 的恒温条件下进行。不需抽真空使溶剂自由挥发，蒸发溶剂时在毛细管柱上接上一段缓冲柱增加阻力。这种方法简便，涂渍速度快，柱效高，可用于各种柱径和固定液的涂渍。

3. 毛细管柱的交联

涂渍在毛细管柱内的固定液，通过分子间的共价连接（原位交联）或与毛细管柱壁连接（键合），使液膜稳定性得到提高。制备这种毛细管柱的技术称之为毛细管柱的交联。交联柱有下列优点：

① 增大黏度，减小柱流失，提高柱子的使用温度，交联使原来线性的固定液分子变成网状结构。制备好之后，用溶剂把未交联的低分子物质洗去，从而提高了固定液的热稳定性。

② 抗溶剂冲洗，有利于柱内污染物的清除。

③ 防止固定液在柱中脱落，允许注入大体积稀溶液，不致于造成柱子超载。

④ 防止固定液的热重排。固定液交联形成的固定液网状结构阻止热重排。

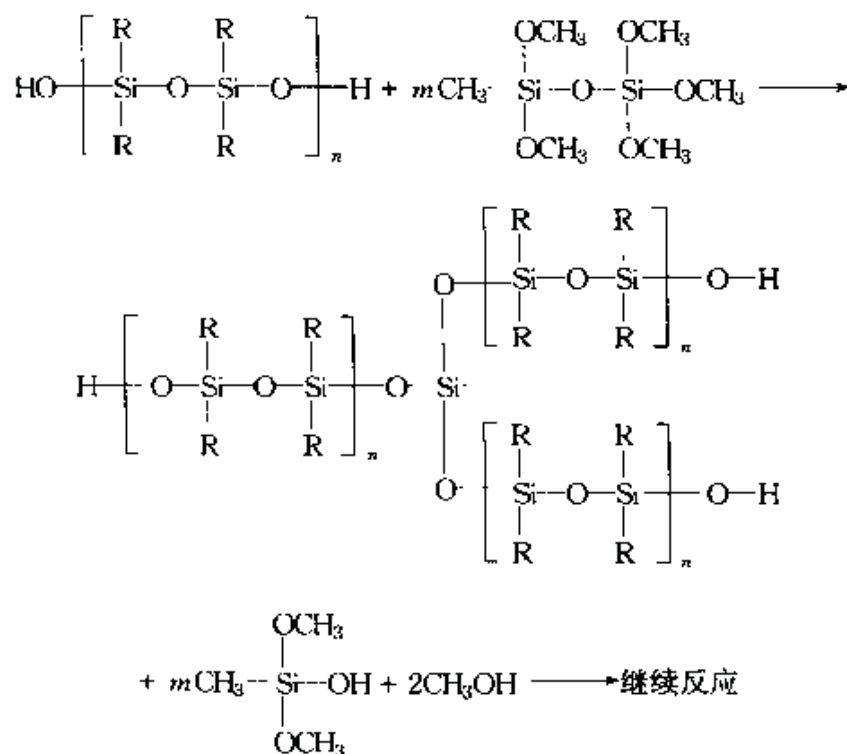
制备交联柱有两种方法，其一是通过固定液的缩合或固定液在柱壁上的硅醇基反应形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键而实现交联固化。另一方法是聚硅氧烷上的甲基（或乙烯基）经引发剂引发产生 $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}$ （即碳与碳间形成键）的反应。下面介绍几种交联的方法：

（1）加热缩合法

① 固定液直接与玻璃柱内壁上的 $\text{Si}-\text{OH}$ 缩合固化。其原理是涂渍在柱内的端羟基固定液在加热过程中与玻璃表面的硅醇基产生缩合键合而实现交联化。其方法是把涂渍完的柱装入气相色谱仪中，在大约 0.3bar 的压力下通入氢气冲洗，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 300°C 保持过夜，即可完成缩合固化。这种方法可应用于各类端羟基固定液，能得到热稳定性和惰性都很好的柱子。例如经过这种方法交联的 OV-1701-OH 和 OV-31-OH 色谱柱，可长期在 330°C 使用。而非极性的 PS-086 和 PS-347 色谱柱，使用温度可高达 380°C 。对于氰基固定液的缩合，应注意采用低的程升速度和高的

载气流速，目的是防止在缩合过程中可产生胺基而增加柱子活性。缩合键合的固化程度与可供缩合的柱壁硅醇基密度、固定液分子量和膜厚等因素有关。

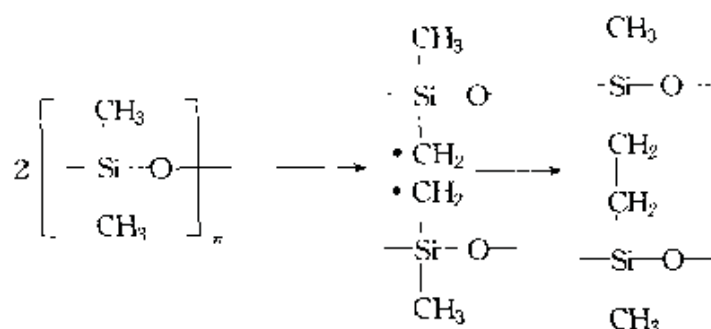
② 在交换剂作用下产生缩合固化常用的交换剂有：甲基三甲硅氧烷、二甲基二甲氧基硅氧烷和氰丙基三乙氧基硅氧烷。方法通常是将含有一定数量交联剂的端羟基固定液涂渍在柱子上后，用 N_2 吹 5min。然后把两端封住，在恒温箱 60°C 保持 1h，打开柱两端并将柱子装在色谱仪上，约在 0.4bar 压力下通 H_2 ，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 280°C 保持 6h，即可完成固化。这种交联固化可形成大分子网状结构，其反应式如下



柱内壁网状大分子的形成，可提高柱子的热稳定性，例如非极性固定液通过甲基三乙基硅氧烷的缩合固化，可使柱子使用温度提高到 $380 \sim 390^\circ\text{C}$ 。

(2) 原位自由基引发法 原位自由基引发法是广为应用的一类交联方法。这类方法的交联机理主要是通过不同自由基母体，如过氧化物、偶氮化合物、臭氧或 γ 辐射诱导等产生的自由基与聚

合物链形成 $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}$ 链段交联结构。其形成方式为



把引发剂按一定比例与固定液混合配成涂渍液，按静态法或动态法涂渍柱子，将两端封住后放在色谱仪柱室内，以 $41^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升到适当温度（决定于不同引发剂）。保持一定时间进行交联固化。对液体引发剂的交联方法是：先按常规方法涂渍毛细管柱，涂好后用氮气通入引发剂液体，把引发剂蒸气带入毛细管柱约 2h。然后与上述的相同的条件交联。对蒸气压较低的液体引发剂可直接加到固定液中。常用的引发剂有如下几类：

过氧化物引发剂：这类引发剂有过氧化苯甲酰（BP）、过氧化二异丙苯（DCP）、过氧化叔丁基（TBP）、过氧化 2,4-二氯苯甲酰（DCBP）。BP 和 DCBP 很活泼，可在较低的温度下进行交联。但缺点是会产生极性强的分解产物，改变固定液的极性，而且在甲基聚硅氧烷固定液中溶解度小，容易引起交联后的液膜不均匀，DCP 和 TBP 分解温度高，反应活性小一些。但它们的分解产物为中性，对固定液和柱极性影响不大。DCBP 分解温度比 TBP 低一些，是值得推荐的引发剂。

偶氮化合物引发剂：近年来研究表明多种极性和非极性固定液都可由偶氮引发交联，对固定液不会发生氧化，副产物对柱极性没有影响。这类引发剂主要有偶氮叔丁烷（ATB）、偶氮叔辛烷（ATO）、偶氮异丁腈（ATBN）和偶氮叔十二烷（ATD）。其效果最好的是 ATB 和 ATO。

臭氧引发剂：这类引发剂适用于中等极性和非极性固定液。对于 OV-1、SE-33、SE-54、OV-215 等固定液只需室温即可固化交联。而对 SE-30、OV-1701、SE-52 和甲基氰丙基聚硅氧烷等固定

液需在 50~150℃ 交联^[62]。臭氧也适合于含有甲苯基或乙烯基固定液的引发交联。但是由于 O₃ 要渗透到固定液中才能引发交联, 因此适用于薄膜毛细管柱的交联。为减少柱子浪费, 柱子可先经过评价, 选质量好的再通臭氧交联。这种方法重复性好, 设备简单, 无残留副产物。此外, Schomburg^[63] 和 Bertsch^[64] 等人曾提出用 ⁶⁰Co 高能照射法交联固定液。但由于这种方法费用昂贵, 而且对极性固定液的交联效果不理想, 对弹性石英毛细管柱的外涂层聚氯亚胺有破坏作用, 所以该方法应用不多。

二、毛细管柱的质量评价

无论是自制的还是商品的毛细管柱, 在使用前都要对其性能进行评价。能反映柱子综合性能的有三项主要指标, 即柱效、表面惰性和热稳定性。但这三项指标数值随测试样品和操作条件而异。规定标准化的色谱参数和测试样品, 才能准确地测量和客观地评价柱子性能。Grob^[40,65] 等人规定了标准化测试条件并且提出用各种极性、各种官能团的混合物进行测试, 以便考核柱子的不同性能, 如极性和酸碱性等。这些化合物包括醇类、醛类、酮类、酚类、游离醇、酯类、胺类、烷烃和芳香族化合物。目前一些色谱工作者和柱生产厂家采用 Grob 的检测实验方法。

(一) 毛细管柱的分离能力

柱效能常用每米柱长理论塔板数来衡量, 柱的性能、理论塔板数的大小, 很大程度上取决于操作条件, 如载气性质、流速、柱温以及进样量等, 通常可以用下式表达

$$n/m = 16 (t_R/w_b)^2/L$$

或
$$n/m = 5.54 (t_R/w_h)^2/L$$

式中 t_R —— 色谱峰保留时间;

w_b —— 色谱峰峰底宽;

w_h —— 色谱峰峰高一半处的宽度;

L —— 柱长。

1. 分离数

分解数是在碳原子数为 n 和 $n+1$ 的两个相邻标准同系物的峰之间, 使分离度达到时可插入组分峰的数目, 它是一个易于测量的参数, 既适用于恒温操作, 也适用于程序升温, 程序升流速操作。测试的样品要根据固定液的性质来选择。分离数的公式为

$$TZ = \frac{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}}{W_{h(n+1)} + W_{h(n)}} - 1$$

TZ 与容量有关, 常采用 $K=3$ 时的 TZ 来比较柱效。

2. 涂渍效率

涂渍效率是在最佳条件下, 理论与实测塔板高度之比, 用百分数表示为

$$CE\% = H_{\text{理论}}/H_{\text{实测}} \times 100$$

它表明一根毛细管柱达到“理想性”的程度。一般性能好的柱子涂渍效率在 80%~100% 之间。

(二) 毛细管柱活性的考查

毛细管柱的活性主要是由于玻璃和石英内壁的硅烷醇基与极性组分中的氢或硅氧烷桥之间氢键的键合作用。另外由于在玻璃内存在金属氧化物所表现出的酸碱活性所引起吸附。这些峰将造成峰扩宽和托尾, 响应值减小, 对试样产生催化作用。采用 Grob 的测试方法, 一次实验可以得到柱子的综合性能信息, 即分离效率、吸附活性、酸碱度以及固定液液膜厚度等数据, 包括某些定量的概念, 适用于不同类型和不同固定液柱子的性能评价, 由于该方法条件标准化, 所得结果可以直接比较。Grob 试剂组成和浓度, 以及实验的标准条件分别见表 2-11 和表 2-12。

表 2-11 Grob 实验混合物的组成

实 验 物 质	缩 写 符 号	20ml 正己烷溶剂 中溶解的量/mg
甲基癸酸脂	E ₁₀	242
甲基十一酸脂	E ₁₁	236
甲基十二酸脂	E ₁₂	230

续表

实 验 物 质	缩 写 符 号	20ml 正己烷溶剂 中溶解的量/mg
癸烷	C ₁₀	172
十一烷	C ₁₁	174
(十二烷) ^①	C ₁₂	
辛醇-1	Ol	222
壬醛	al	250
2, 3-丁二醇 ^②	D	380
2, 6-二甲苯胺	A	205
2, 6-二甲苯酚	P	194
二环己基胺	am	204
2-乙基己酸	S	242

①可代替 C₁₁以减少在极性固定液中可能出现的峰重叠。

②溶于氯仿。

表 2-12 Grob 实验方法的标准化测试条件

柱长/m	H ₂ 作载气时甲烷 流出时间/s	升温速率 /(℃/min)	N ₂ 作载气时甲烷 流出时间/s	升温速率 /(℃/min)
10	20	5.0	35	2.5
15	30	3.3	53	1.65
20	40	2.5	70	1.25
30	60	1.67	105	0.84
40	80	1.25	140	0.63
50	100	1.0	175	0.5

实验步骤为：柱室始温小于 40℃，用甲烷来调节载气流速和合适的分流比。使甲烷流出时间的误差调整到表 3-7 所示时间的 ±5% 之内。按表所示调节升温速率，注入样品量要使每一组分在 2.0mg 左右。注入样品后迅速将柱室升至 40℃（薄液膜柱 30℃），然后开始程序升温至达到终温。记录各组分的峰高，保留时间以及流出温度。可用流出峰的峰形和不对称因子（A_s）来考查柱子的可逆吸附。

$$A_s = \frac{a+b}{(a+b) - (a-b)}$$

式中， a 和 b 是从峰顶处画垂直线把基线分为两半，前一半为 a ，后一半为 b 。 A_s 反映出与高斯峰的偏离程度，表示在流出过程中溶质和色谱柱之间发生的作用。也可用拖尾因子来描述可逆吸附的程度，即

$$TF\% = (a'/b') \times 100$$

式中， a' 和 b' 与上式中的 a 、 b 类似，只是在 10% 峰高处测量峰宽，前边为 a' ，后边为 b' （见图 2-5）， TF 越大表示脱尾越严重。

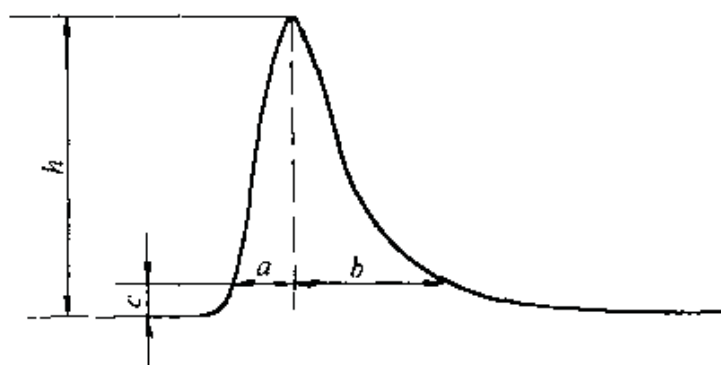


图 2-5 拖尾因子测定图

$c = 0.1h$, h 是峰高

柱子催化作用的测定比较困难。因为催化和吸附都会引起响应值减少。要区别催化作用还是吸附作用，可在不同温度下对各种官能团化合物进行色谱测定。吸附作用随温度升高而减弱，而催化作用随温度提高而加剧。

（三）毛细管柱热稳定性的考查

毛细管柱常常是在高温下或是程序升温到很高温度下使用。所以固定液涂渍的毛细管柱要具有良好的热稳定性。影响热稳定性的因素有两个方面。一是固定液本身的物理化学稳定性；另一方面是柱表面对固定液的催化作用会导致固定液的流失。玻璃表面的金属氧化物、碱可以使聚硅氧烷解聚。硼玻璃含碱量低，石英毛细管柱表面是纯净的二氧化硅，所以以其制成的毛细管涂渍柱的热稳定性一般都很好。

毛细管柱的热稳定性测试可采用流失速率试验。在程序升温条件下测量基线漂移，即把基线漂移随柱温变化画成曲线，如图 2-6 所示。各种柱子要在相同的实验条件下测试才能比较结果。为了防止检测器的污染，程序升温的最终温度要比最高使用温度低 20~30℃。

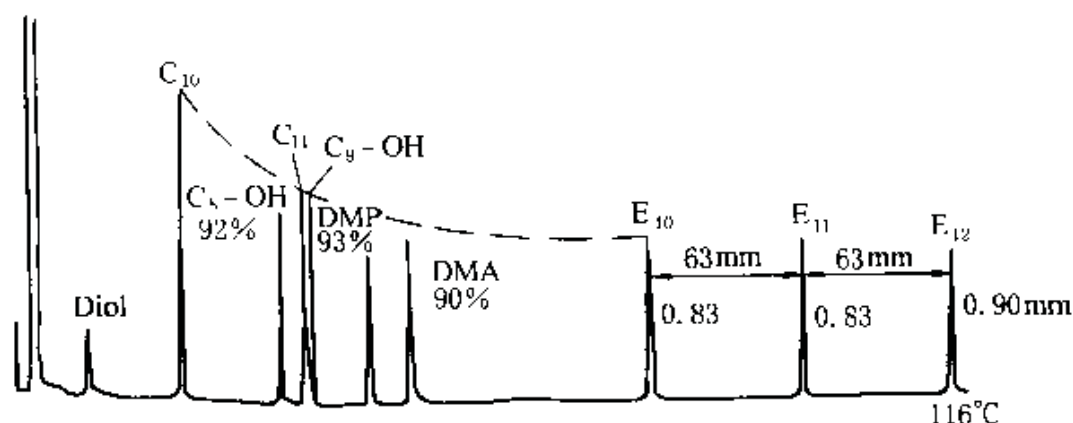


图 2-6 用 Grob 试剂测试混合物的色谱图

色谱柱：SE-52

色谱峰：Diol—2, 3-丁二醇；C₁₀—正十烷，C₈-OH—辛醇；C₁₁—正十一烷；

C₉-OH—壬醇；DMP—2, 6-二甲基苯酚；DMA—2, 6-二甲基苯胺；

E₁₀—癸酸甲酯；E₁₁—十一酸甲酯；E₁₂—十二酸甲酯

考察柱子的热稳定性也可采用在高温下使用后测定一些参数^[66]，如测量容量比（K）和理论塔板数；检查固定液的分解程度和液膜均匀性是否破坏；用标准化合物测保留指数，考查固定液和去活层是否变化等。

三、毛细管柱的安装

（一）毛细管柱安装前的检查

① 检查气瓶压力以确保有足够的载气、尾吹气和燃气。载气的纯度不低于 99.995%。

② 清洁进样口，必要时更换进样口密封垫圈，进样口衬管和隔垫。

③ 检查检测器密封垫圈，必要时更换。如有必要，清洗或更换检测器喷嘴。

④ 仔细检查柱子是否有破损或断裂。

(二) 毛细管柱的安装

① 从柱架上将色谱柱两端各拉出大约 0.5m，以用于进样口和检测器安装，避免色谱柱锐折。

② 在柱两端安装柱接头和石墨密封垫圈，向下套柱接头和密封垫圈，离端口大约 5cm。

③ 标记和切割柱子。在柱距两端大约 4~5cm 处用标记笔标记，拇指和食指尽量靠近切割点抓牢，轻轻地拉并弯曲柱子，柱会很容易折断。如果柱子不容易折断，不要用力强行折，换个在离柱端更远的地方再刻一下，使其折断口处光滑。为确保柱两头切口截面没有聚酰亚胺和玻璃碎片，可用放大镜检查切口。

④ 在进样口安装色谱柱时，先查看仪器说明书找到正确的插入距离，并且用涂改液把这个距离标出来。将色谱柱插入检测器，用手指拧紧柱螺帽直到它固定住色谱柱，然后再拧螺帽 $1/4 \sim 1/2$ 圈，这样当加压时色谱柱不会从接头脱出来。

⑤ 打开载气，确定合适的流速。设定柱头压力，分流比和隔垫吹扫至合适的水平。如果使用分流和不分流进样口，检查清洗分流阀至 ON（开）状态，确认载气流过色谱柱，将色谱柱一端浸入丙酮瓶中检查是否有气泡。

⑥ 将色谱柱安装到检测器上时，查看仪器说明书所提供的正确插入距离。

⑦ 检查有无泄漏。在未仔细检查色谱柱有无泄漏之前对柱子不能加热。

⑧ 清洗系统中的氧气至少数 10min，如果色谱柱被打开暴露到空气中很长时间（几天），那么需要更长时间（1~2h）来清洗系统以排除所有的氧气。

⑨ 设定正确的进样器和检测器温度。

⑩ 设定正确的尾吹气和检测器气流。点火、打开检测器至 ON 状态下。

⑪ 注射非保留物质 [甲烷 (FID)、乙腈 (NPD)、二氯甲烷

(ECD)、空气 (TCD)、氦气 (质谱)] 以检验进样器是否正确安装。如果出现对称峰则安装正确, 如果有峰拖尾, 重复进样口安装程序。

(三) 毛细管柱的老化

(1) 在比最高分析温度高 20°C 或最高柱温 (温度更低者) 的条件下老化柱子 2h, 如果在高温 10min 后背景不下降, 立即将柱子降温并检查柱子是否有泄漏。

(2) 如果用 Vespel 密封垫圈的话, 老化完后重新检查密封程度。

(3) 注射非保留物质以确定合适的平均线速度。

四、毛细管柱的保护

在使用毛细管柱过程中, 主要是防止固定液流失, 因为固定液流失会使柱效能降低。事实上色谱柱固定液流失是自然的、是热力学平衡过程。色谱柱固定液聚硅氧烷通过聚合物本身的取代基形成环状分子。聚合物碎片之间由于取代基作用也可形成一些短键聚合物碎片。当这些碎片从色谱柱流出, 它们会被检测到, 从而导致信号的增强。在毛细管柱使用的全过程中这种反应一直发生。因此, 所有的色谱柱都有不同程度的流失。氧是导致严重柱流失的主要因素, 在色谱分析时尽量减少色谱仪气路系统氧的含量、使用好材料的部件以及选择正确的操作条件, 可降低柱固定液的流失, 延长柱子使用寿命。下面介绍几点注意事项:

- ① 使用高纯度的载气。氧气含量不宜高于 $1 \times 10^{-6} \text{g/g}$ 。
- ② 利用净化器可以除去较低级别气体中的氧和碳氢化合物杂质。通常杂质含量可减少到 $100 \times 10^{-6} \text{g/g}$ 或更少。
- ③ 聚合物材料通常不稳定。因此, 调节器主体, 阀盘座, 密封圈和隔膜应首选金属材料。
- ④ 管线只能使用没有油或其他污染物的铜管或不锈钢管, 推荐使用制冷级铜管。
- ⑤ O 形圈或其他聚合物垫圈的阀最好用有焊接金属、波纹形密封垫。

⑥ 整个系统必须无泄露，并且确保样品中不存在非挥发性物质，因为氧和污染物对固定液的分解有催化作用，会导致柱流失增强。

⑦ 在柱子安装后加热柱箱之前，柱子必须用干净的载气清洗15min。如果色谱仪是新的，或进样器和仪器管线进行维护或修理过，仪器应当再清洗15~30min；

⑧ 各种固定液的热稳定性不一样，柱流失对背景信号的影响随固定液种类和所受温度变化而变化。当柱箱温度接近于柱温的上限时柱流失也会增加。所以应当尽量在较低的温度下工作以延长柱子的使用寿命。

⑨ 一旦柱子损坏，由于固定液降解的程度不同，重新老化后有可能改善柱性能。

五、商品毛细管柱

随着色谱固定相的发展，商品毛细管柱的品种迅速增加。不同长度、内径、膜厚的各种固定相商品柱品种繁多。在商品柱制造技术方面，国外厂家起步较早。它们生产的商品柱往往性能较为稳定，但价格比较昂贵。在国内，目前生产商品毛细管柱的单位也不少，中国科学院大连化物所、北京石油化工研究院、中国科学院兰州化物所、济南精益仪器研究所等单位都有商品柱可供选购。为方便选用，本节列出部分常用商品柱供色谱工作者参考。

（一）非极性毛细管柱

1. 100% 聚二甲基硅氧烷毛细管柱

相似固定相：AT-1，BP-1，CP-SIL-5，DB-1，DC-200，HP-1，MTX-1，007-1，MDN-1，OV-17，OV-101，Rtx-1，RSL-150，SE-30，SP-2100，SF-96。

使用温度范围：等温 - 60 ~ 325℃；程序升温 - 60 ~ 350℃。

规格：长度 5, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 105m；
内径 0.1, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53mm；膜厚 0.1, 0.11, 0.15, 0.17, 0.2, 0.25, 0.33, 0.4, 0.5, 0.88, 1.0, 1.5, 2.65, 3.0, 4.0,

5.0 μm 。

主要分析用途：胺类、烃类、酚类、杀虫剂、聚氯联苯、硫化物、香精和香料。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek, Supelco.

2. 5%-二苯基-95%-二甲基硅氧烷毛细管柱

相似固定相：AT-5, BP-5, BP-5, DB-5ht, CP-SIL BCB, DB-5, GC-5, HP-5, MTX-5, 007-2, MDN-5, OV-5, PTE-5, Rtx-5, RSL-150, SPB-5, SE-52, SE-54。

使用温度范围：等温 $-60\sim 325^{\circ}\text{C}$ ；程序升温 $-60\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。

规格：长度 5, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 105m；内径 0.1, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53mm；膜厚 0.1, 0.11, 0.15, 0.17, 0.2, 0.25, 0.33, 0.4, 0.5, 0.88, 1.0, 1.5, 2.65, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0 μm 。

主要分析用途：生物碱、脂肪酸甲酯、卤代化合物、芳香化合物、药品。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek.

(二) 中等极性毛细管柱

1. 6%氰丙基苯基-94%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-1301, DB-624, DB-1301, HP-1301, Rtx-1301, Rtx-624, 007-502。

使用温度范围：等温 $-20\sim 280^{\circ}\text{C}$ ；程序升温 $-20\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

规格：长度 15, 30, 60, 75, 105m；内径 0.25, 0.32, 0.53mm；膜厚 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 μm 。

主要分析用途：杀虫剂、醇类、氧化剂、亚老哥尔类 (Aroclors)。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek.

2. 6%氰丙基苯基-94%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-624, CP-624, CP-Select624CB, DB-VRX, Rtx-624, Rtx-502, VOCOL, 007-624。

使用温度范围：等温 $-20 \sim 260^{\circ}\text{C}$ ；程序升温 $-20 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 。

规格：长度 25, 30, 60, 75, 105 m；内径 0.18, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 1.0, 1.12, 1.4, 1.8, 3.0 μm 。

主要分析用途：挥发性卤代化合物。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek, Supelco。

3. 35%二苯基-65%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-35, DB-35, HP-35, Rtx-35, SPB-3, SPB-608, Sup-Herb。

使用温度范围：等温 $-40 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ；程序升温 $-40 \sim 320^{\circ}\text{C}$ 。
规格：长度 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 105m；内径 0.18, 0.25, 0.32, 0.53mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 μm 。

主要分析用途：胺类、杀虫剂、药品、亚老哥尔 (Aroclors)。

生产厂家：Agilent, Alltech, Restek, Supelco。

4. 4%氰丙基苯基-86%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-1701, DB-1701, HP-1701, OV-1701, Rtx-1701, SPB-1701, 007-1701。

使用温度范围：等温 $-20 \sim 280^{\circ}\text{C}$ ；程序升温 $-20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

规格：长度 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 105 m；内径0.18, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 μm 。

主要分析用途：杀虫剂、药品、除草剂、TMS糖、亚老哥尔类 (Aroclors)。

生产厂家：Agilent, Alltech, Restek, Supelco。

5. 50%二苯基-50%二苯基-50%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-50, BPX-50, CP-Sil 19, CP-Sil 24CBRSL-300, DB-17, DB-17ht, HP-50, OV-17, Rtx-50, SP-2250, SPB-50, 007-17。

使用温度范围：等温 40~260℃；程序升温 40~280℃。

规格：长度 10, 15, 20, 30, 25, 40, 50, 60 m；内径 0.18, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.16, 0.20, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5 μm 。

主要分析用途：药品、乙二醇、杀虫剂、甾族化合物。

生产厂家：Agilent, Restek, Alltech, J&W, Supelco.

6. 50%三氟丙基-50%甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-210, HP-210, DB-210, Rtx-200.

使用温度范围：等温 - 45~240℃；程序升温 - 45~260℃。

规格：长度 10, 15, 20, 30, 40, 60, 105m；内径 0.18, 0.25, 0.32, 0.4, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 μm 。

主要分析用途：醛类、酮类、有机或有机磷、杀虫剂、除草剂。

生产厂家：Alltech, Agilent, Restek, J&W.

7. 50%氰丙基苯基-50%二甲基硅氧烷共聚物毛细管柱

相似固定相：AT-225, BP-225, CP-Sil43CB, DB-225, HP-225, OV-225, Rtx-225, RSL-500, SP-2330, 007-225.

使用温度范围：等温 40~220℃；程序升温 40~240℃。

规格：长度 12, 15, 25, 30, 60 m；内径 0.2, 0.25, 0.32, 0.53, 0.75 mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 1.0 μm 。

主要分析用途：醛醇、乙酸酯类、中性甾醇、聚不饱和脂肪酸。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek, Supelco.

8. 50%氰丙基-50%甲基硅氧烷共聚物

相似固定相：DB-23, HP-23, Rtx-2330, SP-2330/2340/2380/2560, 007-23。

使用温度范围：等温 40~250℃；程序升温 40~260℃。

规格：长度 15, 25, 30, 50, 60 m；内径 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.2, 0.25, 0.5 μm 。

主要分析用途：顺/反脂肪酸异构体。

生产厂家：Agilent, J&W, Restek.

(三) 极性毛细管柱

1. INNOpaseTMbondable PEG 毛细管柱

相似固定相：AT-WAX, BP-20, 007-CW, CP wax52CB, Carbowax PEG 20M, DB-WAXetr, HP-INNOWax, Stabilwax, Supelcowax-10。

使用温度范围：等温 40~260℃；程序升温 40~270℃。

规格：长度 10, 15, 25, 30, 50, 60 m；内径 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μm。

主要分析用途：醇类、芳香族类、香精油、溶剂。

生产厂家：Alltech, Agilent, J&W, Restek, Supelco.

2. 键合聚乙二醇毛细管柱

相似固定相：Carbowax, HP-Wax, Rtx-Wax。

使用温度范围：等温 20~250℃；程序升温 20~264℃。

规格：长度 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 m；内径 0.1, 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5, 1.0 μm。

主要分析用途：醇类、芳香族类、香精油、溶剂、乙二醇类。

生产厂家：Agilent, Restek, Supelco.

3. 交联聚乙二醇毛细管柱

相似固定相：AT-1000, CP Wax 58CB, DB-FFAP, HP-FFAP, Nukol, OV-351, Stabilwax-DA, SP-1000, 007-FFAP。

使用温度范围：等温 60~240℃；程序升温 60~250℃。

规格：长度 15, 25, 30, 50, 60 m；内径 0.2, 0.25, 0.32, 0.53 mm；膜厚 0.1, 0.25, 0.3, 0.5, 1.0 μm。

主要分析用途：酸类、醇类、醛类、酮类、腈类、丙烯酸酯类。

生产厂家：Agilent, Alltech, J&W, Restek.

(四) PLOT 毛细管柱

1. Al_2O_3 毛细管柱

相似固定相: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, Alumina Plot, CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ PLOT HP-PLOT Al_2O_3 , AT-Alumina, GS-Alumina, Rt-Alumina Plot。

使用温度范围: 200℃。

规格: 长度 15, 30, 50m; 内径 0.25, 0.32, 0.53mm; 膜厚 5.0, 8.0, 16 μm 。

主要分析用途: $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烃、环丙烷、丙烯乙炔、丙二烯、1, 3-丁二烯。

生产厂家: Alltech, Agilent, J&W, Restek。

2. Molesieve 毛细管柱

相似固定相: AT-Mole Sieve, CP-Molesieve 5A, HP-PLOT Molesieve, Molesieve 5A-PLOT, RT-Msieve 13K, WGS-Molesieve。

使用温度范围: 300℃

规格: 长度 15, 30 m; 内径: 0.32 mm; 膜厚: 12, 25, 50 μm 。

生产厂家: Agilent, Alltech, J&W, Restek。

主要分析用途: 气体分析。

(五) 超低流失毛细管柱

1. 100% 聚二甲基硅氧烷毛细管柱

相似固定相: DB-1, HP-1, Rtx-1。

使用温度范围: 等温 60~325℃; 程序升温 60~350℃。

规格: 长度 15, 20, 25, 30, 60 m; 内径 0.1, 0.2, 0.25, 0.32 mm; 膜厚 0.1, 0.25, 0.33, 0.4, 0.5, 1.0 μm 。

主要分析用途: 胺类、烃类、酚类、杀虫剂、聚氯联苯、硫化物、香精和香料。

生产厂家: Agilent, Restek。

2. 5% 二苯基-95% 二甲基硅氧烷毛细管柱

相似固定相: DB-5S, HP-5MS, PTE-5, Rtx-5MS.

使用温度范围: 等温 60~325 ℃; 程序升温 60~350 ℃。

规格: 长度 12, 15, 25, 30, 50, 60 m; 内径 0.2, 0.25, 0.32 mm; 膜厚 0.1, 0.25, 0.33, 1.0 μm。

主要分析用途: GC/MS 痕量分析、生物碱、脂肪酸甲酯、卤代化合物、芳香化合物。

生产厂家: Agilent, J&W, Restek.

3. 5%二苯基-95%二甲基亚芳基硅氧烷毛细管柱

相似固定相: HP-5TA, CP-Sil 8CB-MS, DB-5MS, MDN-5S, PTE-5, Rtx-5MS, XTI-5。

使用温度范围: 等温 60~325 ℃; 程序升温 60~350 ℃。

规格: 长度: 12, 15, 25, 30, 50, 60 m; 内径: 0.2, 0.25, 0.32 mm; 膜厚: 0.1, 0.25, 0.33, 1.0, 1.5 μm。

主要分析用途: GC/MS 痕量分析、生物碱、脂肪酸甲酯、卤代化合物、芳香化合物。

生产厂家: Agilent, Restek.

4. 35%二苯基-65%二甲基亚芳基硅氧烷毛细管柱

相似固定相: BPX-35, DB-35MS, HP-35MS, MDN-35, Rtx-35。

使用温度范围: 等温 40~340 ℃; 程序升温 40~360 ℃。

规格: 长度 15, 30 m; 内径 0.25, 0.32, 0.53 mm; 膜厚 0.15, 0.25, 0.5, 1.0 μm。

主要分析用途: 胺类、杀虫剂、药品亚老哥尔 (Aroclors)。

生产厂家: J&W, Alltech, Agilent, Restek.

参 考 文 献

- 1 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 2 中国科学院大连化学物理研究所. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1973
- 3 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1998
- 4 Gidings J G. J Chromatogr. 1960, 3: 520
- 5 Matsen J M, Harding J W. J Chromatogr. 1963, 12: 145
- 6 Gidings J G. Anal Chem. 1965, 37: 1580

- 7 中国科学院化学研究所色谱组. 气相色谱手册. 北京: 科学出版社, 1977
- 8 Hollis O L. J Chromatogr Sci. 1973, 11: 335
- 9 Grushka E. Bonded Stationary Phase in Chromatography Michigan. Ann Arbor: Ann Arbor Science Pub, 1974
- 10 Halasz I. Angew Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8: 453
- 11 Dewar R A, Majer V E. J Chromatogr. 1963, 11: 295
- 12 Halasz I, Horvath C. Anal Chem. 1964, 36: 1178
- 13 Poole C F, et al. Chem Rev. 1989, 89: 377
- 14 Yancey J A. J Chromatogr. Sci. 1994, 32: 349
- 15 Yancey J A. J Chromatogr Sci. 1994, 32: 403
- 16 Abraham M H, et al. J Chromatogr. 1990, 518: 329
- 17 Abraham M H, et al. J Chromatogr. 1991, 587: 229
- 18 Poole S K, et al. J Chromatogr. A 1995, 697: 415
- 19 Poole S K, et al. J Chromatogr. A 1995, 697: 429
- 20 Preston S T. J Chromatogr. Sci. 1970, 8: 18A
- 21 Leary J J, Justice J B, Ltsuge S, Lowry S R, Isenhour T L. J Chromatogr. Sci. 1973, 11: 201.
- 22 Klaus K U. Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques. New York: Marcel Dekker, Inc, 1990
- 23 Lee M L, Wright B W. J. Chromatogr. 1980, 184: 235
- 24 Lee M L, Yang F J, Bartle K D. Open tubular column gas chromatography. New York: John & Wiley of Sons, 1984. 50
- 25 Onuska F I, Karasek F W. Open tubular column gas chromatography in environmental sciences. New York: Plenum Press, 1984. 27
- 26 Poole C F, Schutte S A. Contemporary practice of chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984. 79
- 27 吴采樱, 曾昭睿. 现代毛细管柱气相色谱法. 武汉: 武汉大学出版社, 1990.
- 28 Zhuravlev L T, et al. J Phys Chem. 1965, 39: 236
- 29 Desty D H, et al. Anal Chem. 1960, 32: 302
- 30 Grob K J. HRC. of CC. 1979, 2: 599
- 31 Bartle K D, et al. Chromatographia. 1961, 14: 387
- 32 Mccasova M, Terarik K. J Chromatogr. 1973, 79: 15
- 33 Alexander G, Rutten GAFM. J Chromatogr. 1974, 99: 81
- 34 Franken J J, et al. J Chromatogr. 1976, 126: 117
- 35 Bading H T, et al. Chromatographia. 1977, 10: 404
- 36 Schicke J D, et al. J Chromatogr. 1975, 112: 97

- 37 Nota G, et al. J Chromatogr. 1974, 95: 229
- 38 Vidal-Madjar C, et al. Anal Chem. 1977, 49: 768
- 39 傅若农, 刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱.
北京: 北京理工大学出版社, 1992. 113
- 40 Grob K. Making and manipulating capillary columns for gas chromatography. Berlin: Huthig Verlag, 1976.
- 41 Ane W A, et al. J Chromatogr. 1973, 77: 799
- 42 Gronin D A. J Chromatogr. 1974, 97: 263
- 43 Franken J J, et al. J Chromatogr. 1977, 144: 253
- 44 Welsch T H, et al. Chromatographia. 1977, 10: 22
- 45 Lee M L. J Chromatogr Sci. 1984, 22: 136
- 46 Grob K, et al. J Chromatogr. 1982, 244: 197
- 47 Grob K, Grob G. J HRC of CC. 1980, 3: 197
- 48 Schomburg G, et al. Chromatographia. 1979, 12: 651
- 49 Blum W, Grob K. J Chromatogr. 1985, 346: 341
- 50 Grob K, et al. J HRC of CC. 1979, 2: 31
- 51 Markides K, et al. J Chromatogr. 1985, 254: 53
- 52 Wooley C L, et al. J HRC of CC. 1984, 7: 329
- 53 Markides K, et al. J HRC of CC. 1985, 8: 378
- 54 Levy R L, et al. Anal Chem. 1968, 40: 459
- 55 Grob K, Grob G. J HRC of CC. 1982, 5: 119
- 56 Kim T R, et al. J HRC of CC. 1982, 5: 571
- 57 高毅飞, 张桂琴, 杨吉坡. 色谱. 1986, 4: 310
- 58 顾佩英, 王昌时. 色谱. 1986, 4: 108
- 59 Rijka J A, Rutten GAFA. Technique for static coating of glass capillary columns, in recent advance in capillary gas chromatography. Ed. Berisch: Huthig, 1982. 117
- 60 Kong R C, Lee M L. J HRC of CC. 1983, 6: 319
- 61 Xu B, Vermeulen N P E. Chromatographia. 1984, 18: 520
- 62 Buijten J, Blomberg L. J Chromatogr. 1984, 283: 341
- 63 Schomburg G, et al. Chromatographia. 1982, 15: 599
- 64 Bortsch W, Pretorius V, et al. J HRC of CC. 1982, 5: 432
- 65 Grob K, et al. J. Chromatogr. 1981, 219: 13
- 66 Schomburg G, et al. J Chromatogr. 1974, 99: 63