

毛细管柱知识总汇



hotdoglet

选择毛细管柱的几个指标

本部分介绍了毛细管柱的固定液、内径、柱长度和膜厚的内容。

一、固定液使用

固定相: AT SE-30, AT OV-1

组成 100%甲基聚硅氧烷

极性 非极性

应用 碳氢化合物

同类型号 DB(HP)-1、AC1、SPB-1、CPSIL5、DM-1、RT-1

使用温度 50—300℃

固定相: AT OV-101

组成 100%甲基聚硅氧烷（胶体）

极性 非极性

应用 氨基酸、基油

同类型号 HP-101、AC1、SP-2100

使用温度 0—350℃

固定相: AT SE-52, AT SE-54

组成 5%苯基甲基聚硅氧烷，1%乙烯基 5%苯基甲基聚硅氧烷

极性 非极性

应用 多核芳烃、酚、酯、碳氢化合物、药物、醇

同类型号 DB(HP)-5、AC5、SPB-5、DM-5、CPSiL8、Rtx-5

使用温度 50—350℃

固定相: AT OV-1701

组成 7%氰丙基 7%苯基甲基聚硅氧烷

极性 非极性

应用 药物、醇、酯、硝基化合物

同类型号 DB(HP)-1701、AC10、DB-1701、SPB-1701、RT-1701、CP-Sil 19CB

使用温度 0—280℃

固定相: AT XE-60

组成 25%氰乙基甲基聚硅氧烷

极性 中极性

应用 酯、硝基化合物

同类型号 DB (HP) -225、AC225

使用温度 0—280℃

固定相: AT OV-17

组成 50%苯基甲基聚硅氧烷

极性 中极性

应用 药物、农药

同类型号 DB(HP)-17、AC10

使用温度 0—250℃

固定相: AT FFAP

组成 聚乙二醇—TPA 改性

极性 极 性

应用 酸、醇、醛、酯、腈、酮、基油

同类型号 DB (HP) -FFAP、SP-1000、Supecl-NUKOL、AC20

使用温度 50—250℃

固定相: AT PEG-20M

组成 聚乙二醇—20M

极性 极 性

应用

同类型号 HP- Wax、DB-Wax、AC20

使用温度 50—200℃

固定相: AT 农残 I 号 AT 农残 II 号

组成

极性

应用 六六六、DDT 等八种含氯农药拟除虫菊酯类、含磷类农药

同类型号 SPB-608、HP-608

使用温度 25—300℃

二、毛细管柱内径

0.53mm 具有近似填充柱的负荷量，总柱效则远远超过填充柱。达到同样的分离度时，0.53mm 大口径柱的分析时间

显著快于填充柱。可方便的采用柱上进样或直接进样技术，适合于分析不太复杂的样品，是填充柱理想的替代柱。

0.32mm 柱效稍低于 0.25mm 常规柱，负荷量大于常规柱的 60%，用特制注射针可做柱上进样。

0.25mm 最常用的内径规格。有较高的柱效，负荷量较低，必须分流进样或无分流进样。用于复杂多组份样品分析。

0.20mm 柱效高,负荷量低，流失较小，适合与质谱等灵敏检测器联用。

三、毛细管柱长度

5—12m 短柱：分离少于 10 个组份（不包含难分离物质对）的简单样品。

25—30m 中长柱：分离 10—50 个组份的样品。

50m 长柱：分离大于 50 个组份或包含有难分离物质对的复杂样品。

四、膜 厚

0.1—0.2 μ m 薄液膜：低负荷量，高温下流失较小，适合于高沸点化合物的分析，适于配高灵敏检测器。

0.25—0.33 μ m 标准液厚：一般商品柱的标准液膜。

0.5—5.0 μ m 厚液膜：较高的样品负荷量，在高温下流失较大，适于分析低沸点样品。

气相色谱柱固定相简介

毛细管色谱柱最常用的是聚硅氧烷和聚乙二醇，另外还有一类是小的多孔粒子组成的聚合物或沸石(例如氧化铝、分子筛等)。

1、聚硅氧烷

聚硅氧烷由于其用途广泛、性能稳定性，是目前最常用的固定相。标准的聚硅氧烷是由许多单个的硅氧烷链接而成。每个硅原子与两个功能集团相连，最常见的功能集团为甲基和苯基，此外还有氰丙基和三氟丙基。这些功能集团的类型和数量决定了色谱柱固定相的性质。最基本的聚硅氧烷是由 100%甲基取代的，相应的柱子牌号有：HP-1、BP-1、DB-1、SE-30 等。若有其他取代基取代甲基时，该取代基的数量一般由一个百分数来表示。例如：5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷表示其包含有 5%的苯基集团和 95%的甲基集团（“二”是表示每个硅原子包含有两个特定集团）。相应的柱子牌号有：HP-5、BP-5、DB-5、SE-54 等。如果甲基的百分数没有表征，则表示它们的含量是 100%(如 50%苯基-甲基聚硅氧烷表示甲基的含量为 50%)。相应的柱子牌号有：HP-50+、BPX-200、DB-17 等。

2、聚乙二醇

聚乙二醇是另外一类广泛应用的固定相。有些我们称之为“WAX”或“FFAP”。聚乙二醇的稳定性、使用温度范围都比聚硅氧烷要差一些。聚乙二醇固定相色谱柱的寿命较短，而且容易受温度和环境(有氧环境等)的影响。但由于它的极性比较强，对极性物质有特殊的分离效能，所以仍是我们常用的固定相之一。为了提高分离效能，还有用 pH 阳离子改性聚乙二醇固定相。FFAP 柱就是一类用对苯二甲酸改性的聚乙二醇作为固定相的(DB-FFAP)。这种色谱柱常用于分析分离酸性化合物。另外，我们也用碱性化合物对聚乙二醇固定相改性用来分析分离碱性化合物(CAM)。相应的柱子牌号有：HP-Wax、DB-Wax、Carbowax-10, HP-INNOWax、DB-WAXetr、Carbowax-20M, HP-FFAP、DB FFAP、OV-351 等。

3、气-固固定相

气-固固定相就是在管壁表面粘合很薄一层的小颗粒物质，通常叫做多孔层开口管(PLOT)柱。样品是通过在气—固固定相上产生吸附/脱附作用来分离的。它们常用来分离各种气体及低沸点溶剂。最为常用的 PLOT 柱固定相有苯 乙烯衍生物、氧化铝和分子筛等。相应的柱子牌号有：HP PLOT Al2O3“S”、HP PLOT Al2O3“KCl”、GS-Al2O3、 CP-Al2O3/KCl、HP PLOT Q、HP PLOT U 等。

4、键合和交联固定相

为了改善柱子的性能，常采用键合和交联的方式。交联是将多个聚合物链单体通过共价键进行连接，键合是 将其再通过共价键与管壁表面相连。这样处理的结果使得固定相的热稳定性和溶剂稳定性都有较大的提高。所以， 键合交联固定相色谱柱可以通过溶剂的浸洗，从而去除柱内的污染物。

常见色谱柱固定相的使用温度

1、聚二甲基硅酮类固定相： OV-1 , SE-30 (弹性体, OV-101 , SF96 , DC2000 流体), 使用温度上限为 300C,但把 温度上限改为 280℃，可使柱子寿命显著延长。一般来说，弹性体类固定液比流体类更稳定些，SF96 , DC200 因含有 较高水平的残留催化剂和不纯物，不宜作 GC/MS 分析。

2、聚苯基乙基硅酮： SE-52（弹性体，5％苯基），SE-54（弹性体，5％苯基，1％乙烯基），DC10（液体，35％苯 基），OV-17(液体，50％苯基)实际上限 250℃。SE-52、SE-54 在 280 时稳定性很好，常用于 GC/MS 分析，并能容纳 超负荷的大进样量。苯基含量增加、稳定性要差点。

3、聚氰丙基硅酮是极性强的硅酮固定液： OV225（液体，25％氰丙基，25％苯基），Silav10c、SP2340（液体，75 ％氰丙基），实际温度上限是 250℃。

4、聚乙二醇型（Carbowax or PEG）固定液是乙烯氧化物聚合体的混合物，其名称反映了他们分子量变化范围的 平均值。Carbowax 20000（腊状固体），FFAP（两终端都是对苯二甲酸的 Carbowax 20000），实际温度上限是 220℃。

色谱柱固定液英汉对照

阿皮松（真空润滑脂）	Apeizon-
八（2-羟内基）蔗糖	Hyprose SP-80
苯磺酸钠乳化剂	Otonite-
苯喹啉	7.8-Benzoquinoline
苯乙腈	Bebzylcyanide
苄基联苯	Benzyldiphenyl
丙烷壬酸 三甲酯（纤烷丝酯）	Celanese Ester No.9
NN-一,二（2 氰乙基）甲酰胺	N,N-Bis-(2cyanoethyl)formamide(BCEF)
N,N-一,二甲基硬脂酸酰胺（混以十四十六烷碱）	Hallcomiol
M- 二甲基双十八烷基皂士	Bentone34
癸二腈	Sebaconitrile
癸二酸 二（2-乙氧基乙）酯	Bis-(2-ethoxyethyl)Sebacate.BEES
癸二酸二辛酯.....	Diocetyl Sebacate(DOS)
环氧树脂.....	EPON-

己二酸二(2-甲氧基乙)酯	Bis-(2-methoxyethyl)adipate(bmea)
己二酸二(2-乙氧基乙)酯	Bis-(2-methoxyethyl)adipate(bmea)
甲基硅氧烷与聚乙醇丁二酸共聚物	ECSS-X
甲基三氧苯基(10%)硅氧烷	Versilube F-50
甲基硅油(甲基硅氧烷)	OV-
角鲨烷	Spulane
角鲨烯	Squalene
季戊四醇四氰乙基醚	Tetracyanoethylated penterthriol(tcepe)
聚 1,4-丁二醇丁二酸酯	Butanel,1,4-diol succinate(BDS)
聚乙烯基吡咯烷酮	Polyvinylpyrrolidone(PVP)
聚苯基二乙醇胺丁二酸酯	Phenyldiethanolamine succinate(PDEAS)
聚苯醚	Polyphenylether
聚苯醚砜	Poly-S-
聚丙二醇己二酸酯.....	Roplex400
聚二乙二醇丁二酸酯	Dientheneglycol succinate(DECS,LAC-3R-728)
聚二乙二醇己二酸酯	Dientheneglycol adipate(DEGA,LAC-1R-296)
聚环己烷二甲醇丁二酸酯	Cyclohexanedimethanolsuccinate(CHDMS)
聚三氟氯乙烯油	Kel-FOil#10
聚碳硼烷甲基硅氧烷	Dexsil-
聚烷撑二醇	UCON-
聚酰胺	Poly-A-
聚新戊二醇丁二酸酯.....	Neeopentyl glycol succinate(NGS)
聚亚酰胺 110	Poly-110-
聚乙二醇	Carbowax-,PEC-
聚乙二醇 20M 与 2-硝基对苯二甲酸反应物	EfFAP,OV-351 ..
聚乙二醇 20M 与对苯二甲酯反应物	Carbowax20M-TPA
聚乙醇单硬脂酸酯	Ethofat60/25
聚乙二醇丁二酸酯	Ethylene glycol succinate(EGS,LAC-4-R866)
聚乙二醇己二酸酯	Ethylene glycol adipate(EGA)
聚乙二醇壬基苯基醚.....	Lgepal CO
邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙)酯	Bis(2-butoxyethyl)phthalan
邻苯二甲酸二癸酯	DI-N-decyl phthalate(DDP)
邻苯二甲酸二壬酯.....	Dinonylphthalate(DNP)
邻苯二甲酸二辛酯.....	Diocyl phthalate(DOP)
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate
邻苯二甲酸二异癸酯.....	Diisodecyl phthalate(DDP)
磷酸邻三甲苯酯	Tricresyl phosphate.

β, β -硫代二丙腈	β, β -Thiodipropionitrile(TDPN)
碳油	Halocarbon oil-
马来酸二正丁酯	Di-n-butyl maleate(DBM)
1-羟基-2-十七碳烷基噻唑啉.....	Amine-220
氰丙基苯基硅氧烷	Silar-
氰乙基甲基硅氧烷与聚乙二醇丁二酸酯共聚物	ECNSSM.
曲拉通	Triton
1、2、3-三(2-氰乙氧基)丙烷	1.2.3-Tris-(2-Cyanoethoxy)propane(TGEP)
三氟丙基(50%)甲基硅氧烷	QF-
三乙醇胺	Triethanolamine
山梨糖醇	Sorbitol
双甘油	Diglycerol
四(2-羟乙基)乙二胺.....	Tetrahydroxyethyl ethylenediamine(THEND)
四乙二醇二甲醚 T	1,4-bis(2-hydroxyethyl) ether
β - β -氧二丙腈	β, β -Oxydipropionitrile(ODPN)
液体石蜡	Nujo
液晶	BMBTBMBI
有机皂土.....	34Bentone34
正十六烷	n-Hexadecane
聚酰胺树脂.....	Versamid900
聚新戊二醇己二酸酯.....	Neeopentyl glycol adipate(NGA)

毛细管柱的安装及其维护

1. 毛细管柱的安装

当选择好合适的毛细管柱之后，就应该进行正确地安装工作。先将毛细管柱的两端截取一段（如果是已经使用过的柱子，安装之前一定要分清楚哪个是与进样口相连，哪个是与检测器相连），然后安装，注意螺帽不用拧的太紧。

安装柱子应该在进样口部件都安装好之后。当柱子的一段与进样口接好后，应该通载气，将接检测器的一端放置在丙酮溶液中，观察是否有气泡，用以判断毛细管柱是否被堵。

2. 柱子的老化。

毛细管柱特别是新的柱子，使用之前的老化是很重要的，老化的目的就是使涂层固定相中的低沸点物质挥发干净，使得固定液分配的比较均匀。老化时，毛细管柱的一端接进样口，另一端不接检测器，放置于柱箱内。老化的最高温度应该低于柱子最高使用温度的 20~30℃，老化时应该采用程序升温，升温的速率尽量小，然后在最高温度保持 4 小时左右。第一次老化结束后，将连接检测器的一端的毛细管柱截取一段，安装后查看基线是否正常，若不正常还需要继续老化。

3. 毛细管柱的维护

毛细管柱在平时不使用的时候，因该妥善保管，柱子的两端都应该封好（可用废旧的进样垫），主要是防止固定液被氧化和杂物进入。放置时也应该留意柱子的那一端是连接检测器，哪一端是连接进样口。

不同毛细管柱压力的设置

压力单位（psi）

压 力 单 位 （ psi ） 柱 长 内 径	15m	25m	30m	50m	100m
0.20mm	10-15	20-30	18-30	40-60	80-120
0.25mm	8-12	13-22	15-25	28-45	55-90
0.32mm	5-10	8-15	10-20	16-30	32-60
0.53mm	1-2	2-3	2-4	4-8	6-14

气相色谱分析中柱长、柱内径、柱温、载气流速、固定相、进样等操作条件对分离的影响

1、柱长，柱内径：一般讲，柱管增长，可改善分离能力，短则组分馏出的快些；柱内径小分离效果好，柱内径大处理量大，但柱内径过大，将导致担体不能均匀地分布在色谱柱中。分析用柱管一般内径为3—6毫米，柱长为1—4米。

2、柱温：是一个重要的操作变数，直接影响分离效能和分析速度。选择柱温的根据是混合物的沸点范围，固定液的配比和鉴定器的灵敏度。提高柱温可缩短分析时间；降低柱温可使色谱柱选择性增大，有利于组分的分离和色谱柱稳定性提高，柱寿命延长。一般采用等于或高于数十度于样品的平均沸点的柱温为较合适，对易挥发样用低柱温，不易挥发的样品采用高柱温。

3、载气流速：载气流速是决定色谱分离的重要原因之一。一般讲流速高色谱峰狭，反之则宽些，但流速过高或过低对分离都有不利的影响。流速要求要平稳，常用的流速范围每分钟在10—100毫升之间。

4、固定相：固定相是由固体吸附剂或涂有固定液的担体构成。

（1）固体吸附剂或担体粗细：一般采用40—60目、60—80目、80—100目。当用同等长度的柱子，颗粒细的分离效率就要比粗的好些。

（2）固定液含量：固定液含量对分离效率的影响很大，它与担体的重量比一般用15%—25%。比例过大有损于分离，比例过小会使色谱峰拖尾。

5、进样：一般讲进样快，进样量小，进样温度高其分离效果好。对进液体样，速度要快，汽化温度要高于样品中高沸点组分的沸点值，一次汽化，保证色谱峰形不致展宽、使柱效高。当进样量在一定限度时，色谱峰的半峰宽是不变的。若进样量过多就会造成色谱柱超载。一般讲柱长增加四倍，样品的许可量增加一倍。对于常规分析，液体进样量为1—20微升；气体进样量为0、1—5毫升。