文章编号: 1004 - 1656(2006)11 - 1343 - 03

溶胶 凝胶柠檬酸三丁酯毛细管气相色谱柱的研究

吴秀红[1],王东新[2*]
(1.盐城师范学院化学系,江苏 盐城 224002;
2.南京师范大学化学与环境科学学院,江苏 南京 210097)

关键词:柠檬酸三丁酯;溶胶凝胶;气相色谱;毛细管柱
中图分类号: O657.71 文献标识码: A

柠檬酸三丁酯是浅黄色的液体,可作为固定相,文献记载它被制备成色谱柱的最高使用温度为 150℃[1]。鉴于最高使用温度低的限制,柠檬酸三丁酯作为色谱固定相时,一些分子量大的化合物不能使用该柱分析。本文将其作为固定相用溶胶 -凝胶法制备毛细管气相色谱柱,并在色谱柱上初步研究了一系列低沸点有机物的分离和保留行为,发现其对醇类、胺类、芳烃等有很好的分离效果。同时使用该种方法制得的毛细管柱能承受的最高温度现为 240℃,这对提高柠檬酸三丁酯的利用价值有较好的意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器和药品

Agilent4890D气相色谱仪 (带 FID检测器): φ0.25mm id石英毛细管 (河北永年石英毛细管厂);柠檬酸三丁酯 (上海试剂一厂,气固)其余试剂均为分析纯。

1.2 毛细管色谱柱的制备

截取 φ0.25mm id石英毛细管 7m,用氮气将丙酮 1mL压入毛细管并流出进行冲洗,继续通入氮气 30min将毛细管吹干。将 95mg柠檬酸三丁酯、300 μL二氯甲烷、60mg含氢硅油、100μL甲基三甲氧基硅烷及 100μL三氟乙酸混合均匀。将此溶液压入毛细管并让其在毛细管内停留约 20min,然后将多余的溶液压出管外。继续通氮气 60min将毛细管内壁上的涂层吹干。将毛细管柱放入气相色谱仪的烤箱内,一端接入色谱仪的汽化室,通以氮气,另一端放空,从 40℃开始,以 1℃/min升至 240℃维持该温度 180min,取出该柱,压入 1mL丙酮冲洗后,吹干备用。

2 结果与讨论

2.1 毛细管柱的性能考查

选择非极性化合物来评价弹性石英毛细管柱,柱效为 2600/m。评价条件: 80℃,纯氮作载气,柱前压力 20kPa。可见所制备的色谱柱的柱效较高,表明柠檬酸三丁酯在该法制备过程中作为气相色谱固定相,具有一定的涂渍性能和成膜能力,适合作 GC固定相。

麦氏常数 △I是固定相的相特征常数。用苯、正丁醇、戊酮 -2、硝基丙烷、吡啶作为基准物在柱温 120℃、柱头压力 20kPa下测定各自的保留指数,△I的总和为 567,如表 1。由此可见该柱属于中等极性柱。

表 1 溶胶凝胶柠檬酸三丁酯气相色谱柱的麦氏常数

Table 1 McReynold's Constants for the Sol - Gel tributyl citrate Capillary Column

	苯	正丁醇	戊酮 -2	硝基丙烷	吡啶
$I_{极}$	724	709	724	817	814
$I_{非极}$	653	590	627	652	699
$\triangle I = I_{极} - I_{非极}$	71	119	97	165	115
$\sum \triangle I = 567$					

表 2是在同一个柠檬酸三丁酯柱上重复 10次的烷烃的保留时间的平均值和相对标准偏差。很好的时间重现性说明色谱柱的热稳定性。柱温最高达到 240℃时基线没有漂移。

收稿日期: 2006 - 04 - 28;修回日期: 2006 - 07 - 15
联系人简介:王东新 (1949 -),男,博士,副教授,主要从事色谱学的教学与研究。Email: dongxinw@sohu.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 芳烃在溶胶凝胶柠檬酸三丁酯气相色谱柱上保留时间的重现性 (n = 10)

Table 2 Retention time repeatability for aromatic compounds on a sol-gel tributyl citrate column (n = 10)

Solute	平均保留时间 Average t_R /min	相对标准偏差 RSD/%
氯化苯	1.151	0.20
苯酚	3.670	0.30
N-甲基苯胺	3.913	1.04
邻甲苯酚	4.565	0.99
萘	5.310	0.49
1,2,3-三氯苯	5.659	0.86
2,3-二甲苯酚	6.410	0.47

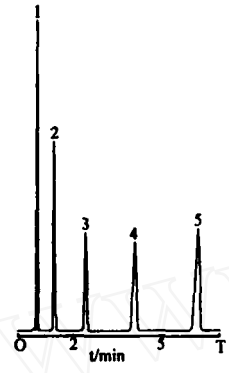

图 1 烷烃在柠檬酸三丁酯毛细管柱上的分离

Fig. 1 Separation of alkyl compounds on a tributyl citrate column

分离柱: 7m ×250μm i.d.石英毛细管柱;固定相:柠檬酸三丁酯;载气: N_2;进样:分流进样 (50∶1, 220℃);检测器: FID, 250℃;程序升温 ∶60℃, 5℃/min, 140℃;峰号对应物: 1.正辛烷; 2.正壬烷; 3.正癸烷; 4.正十一烷; 5.正十二烷

2.2 对化合物分离能力的讨论

使用该色谱柱对一些化合物进行分离,使用温度范围在 60℃～180℃。使用该柱分离了系列烷烃、醇以及一些混合化合物,见图 1～图 4。从图中看到:辛烷、异辛烷两异构烷烃也在该柱得到了很好的分离;烷烃和低沸点醇以及芳烃化合物的分离,其峰形对称性较好。表 3是图 1～图 4色谱峰的不对称因子统计表,表明色谱峰的对称性较好。

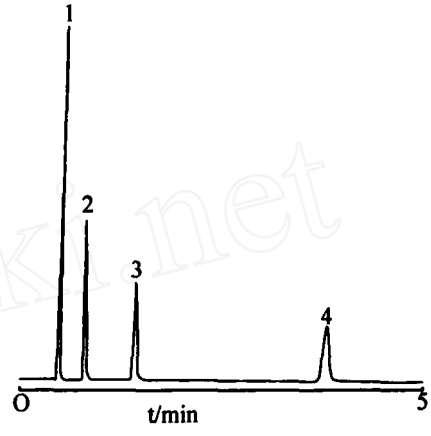

图 2 醇类在柠檬酸三丁酯毛细管柱上的分离

Fig. 2 Separation of alcohols on a tributyl citrate column

分离柱: 7m ×250μm i.d.石英毛细管柱;固定相:柠檬酸三丁酯;载气: N_2;进样:分流进样 (50∶1, 220℃);检测器: FID, 250℃;程序升温: 50℃, 5℃/min, 140℃;峰号对应物: 1.正丁醇; 2.正戊醇; 3.正己醇; 4.正辛醇

表 3 化合物在溶胶凝胶柠檬酸三丁酯气相色谱柱上的不对称因子

Table 3 α values of compounds on a tributyl citrate colum

色谱峰	正辛烷	正壬烷	正癸烷	正十一烷	正十二烷	正丁醇
α	1.00	1.02	0.96	1.00	0.94	1.10
色谱峰	正戊醇	正己醇	正辛醇	异辛烷	辛烷	氯化苯
α	1.12	1.05	1.12	1.00	1.00	1.08
色谱峰	苯酚	N-甲基苯胺	邻甲苯酚	萘	1,2,3-三氯苯	2,3-二甲苯
α	1.05	1.01	0.99	1.00	0.98	0.98

2.3 固定相结构

柠檬酸三丁酯固定液结构中含有羟基结构。配置好的溶胶溶液中的甲基三甲氧基硅烷在三氟乙酸的催化作用下发生水解,并开始缩聚成三维网状结构;同时固定液的羟基和毛细管内壁表面的硅羟基也会参与缩聚反应,产生一层既与毛细管内壁有化学键,又相互之间交联的固定液涂层[2-4]。经过检测,这样的涂层结构具有很好的惰性且能承受的最高温度为 240℃,与文献记载的温度相比提高了 90℃;同时,由于柠檬酸三丁酯本身的分子结构限制了使用温度的进一步提高。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

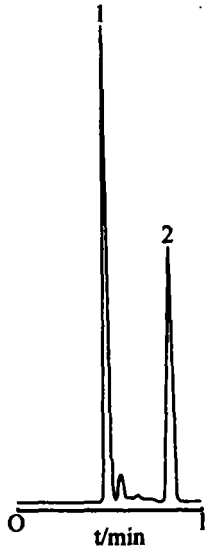

图 3　异辛烷和辛烷在柠檬酸三丁酯毛细管柱上的分离

Fig. 3　Separation of octane and isooctane on a tributyl citrate column

分离柱: 7m ×250μm i d 石英毛细管柱;
固定相:柠檬酸三丁酯;载气: N_2;
进样:分流进样 (50∶1, 220℃);
检测器: FID, 250℃;程序升温:
50℃, 8℃/min, 140℃;峰号对应物: 1. 异辛烷; 2. 辛烷

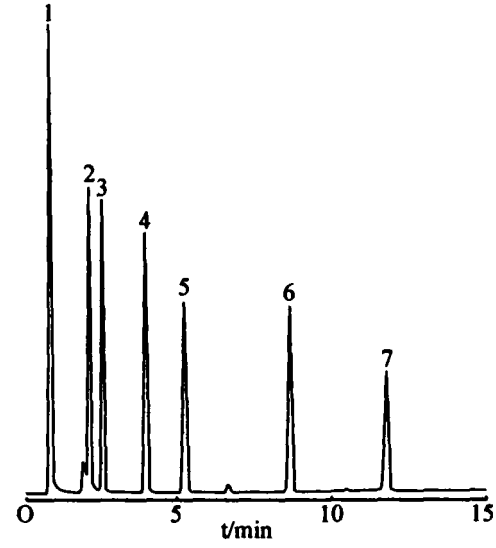

图 4　芳烃化合物在柠檬酸三丁酯毛细管柱上的分离

Fig. 4　Separation of aromatic compounds on a tributyl citrate column

分离柱: 7m ×250μm i d 石英毛细管柱;
固定相:柠檬酸三丁酯;载气: N_2;
进样:分流进样 (50∶1, 220℃);
检测器: FID, 250℃;程序升温: 50℃, 8℃/min, 140℃;
峰号对应物: 1. 氯化苯; 2. 苯酚;
3. -基苯胺; 4. 邻甲苯酚; 5. 萘;
6. 1, 2, 3 - 三氯苯; 7. 2, 3 - 二甲苯

参考文献:

[1] 吉化公司研究院物化室色谱组,顾惠祥,阎宝石主编. 气相色谱使用手册 [M],第二版. 北京:化学工业出版社, 1990: 6.

[2] Wang D X, Chong S L, Malik A. Sol - Gel Column Technology for Single - Step Deactivation, Coating and Stationary - Phase Immobilizatio in High - Resolution Capillary Gas Chroma toraphy[J]. *Anal Chem*, 1997, 69 (22): 4566 - 4576.

[3] 王东新, Malik A. 溶胶 - 凝胶法制备用于分析极性有机化合物的毛细管气相色谱柱 [J]. 色谱, 2002, 20 (3): 279 - 282.

[4] 吴秀红,王东新. 耐高温三乙醇胺毛细管气相色谱柱的制作和测评 [J]. 南京师范大学学报, 2004, (4): 68.

Preparation and evaluating of tributyl citrate capillary column for GC by sol-gel

Wu Xiuhong[1], Wang Dongxin[2]

(1. Yancheng Teachers' College, Department of Chemistry, Yancheng　224002, China;
2 Nanjing Normal University, College of Chemistry and Enviironmental Science, Jiangsu Nanjing　210097, China)

Abstract: Tributyl citrate is used to make capillary column for GC by sol-gel as stationary phase. On the column the polarity, the thermal stability, and the separation power are studied. The results show that the sol - gel column has the higher thermal stability, better inertness, more efficient separations for alcohols, amines etc., compared with the column made using conventional approach.

Key word: Tributyl citrate; sol - gel; GC; capillary column

(责任编辑　李　方)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net