

谨以此文庆贺卢佩章院士 80 华诞 !

毛细管电色谱柱制备技术的进展

尤慧艳^{1,2}, 平贵臣², 张丽华², 张维冰², 张玉奎²

(1. 大连大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622 ;

2. 中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究分析中心, 辽宁 大连 116023)

摘要 :介绍了毛细管电色谱开管柱、填充柱和整体柱的各种制备技术及其优势与不足,特别是对于近期发展的毛细管电色谱整体柱的制备方法及其应用进行了系统综述。引用文献 100 篇。

关键词 毛细管电色谱 柱制备技术 进展

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2005)05-0464-06

Advances in Packing Capillary Electrochromatographic Columns

YOU Huiyan^{1,2}, PING Guichen², ZHANG Lihua², ZHANG Weibing², ZHANG Yukui²

(1. *Environmental and Chemical Engineering Department, Dalian University, Dalian 116622, China ;*

2. *National Chromatographic R. & A. Center, Dalian Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract :The columns in capillary electrochromatography can be classified into three classes : open tubular, packed and monolithic columns. The monolithic columns can be divided into three categories :organic polymer-based monolithic columns made from the polymerization of acrylamide, styrene, acrylate or methacrylate monomers, silica-based monolithic columns generally prepared by using sol-gel technology, and packed particulate-based monolithic columns. Monolithic columns are receiving quite remarkable attention and developing rapidly with a focus on monolithic stationary phases prepared from synthetic polymers. The preparation methods for various types of capillary electrochromatographic columns and their advantages and disadvantages are reviewed according to 100 research articles. In particular, recent advances in the preparation methods of monolithic columns and their applications are discussed in details.

Key words :capillary electrochromatography ;column preparation technology ;advances

毛细管电色谱 (capillary electrochromatography, 简称 CEC) 是在毛细管电泳 (CE) 技术不断发展和高效液相色谱 (HPLC) 理论日益完善的基础上发展起来的一种具有 CE 和 HPLC 双重分离性能的分 离分析方法^[1,2]。毛细管电色谱分离是在毛细管两端施加高电压,电渗流驱动流动相经过色谱分离柱,同时,带电溶质基于其质荷比在流动相中迁移,使中性和带电样品中的各组分根据其在色谱固定相和流动相间的吸附、分配平衡常数的差异及本身电泳淌度的差异得以分离。由于毛细管电色谱柱中可以填充各种小颗粒液相色谱固定相,因此毛细管电色谱不但具有毛细管电泳的高柱效,还具有高效液相色谱的高选择性 ;既可分离带电物质又可分离中

性物质,形成了自己独特的高效、微量、快捷的特点,开辟了高效微分离技术的新途径。近年来 CEC 一直是分析化学研究领域的热点课题,并已逐渐进入应用领域^[3~10]。

众所周知,色谱柱是色谱仪的心脏部件,是色谱分离理论与应用研究的重点。在毛细管电色谱的长足发展中,不可缺少的是毛细管电色谱柱制备技术的发展。一直以来,人们采用内径为 25 ~ 320 μm (常用的为 50 ~ 100 μm) 的熔融石英毛细管为材料进行内部加工,制成 10 ~ 100 cm (常见的为 20 ~ 40 cm) 有效长度的毛细管电色谱柱。根据加工方法的不同,毛细管电色谱柱被分为开管毛细管电色谱柱和填充毛细管电色谱柱。填充毛细管电色谱柱可进

收稿日期 2004-10-22

作者简介 尤慧艳,女,博士,研究方向为毛细管电色谱,E-mail :dlyhy@dicp.ac.cn.

通讯联系人 张玉奎,男,中国科学院院士,博士生导师,Tel/Fax : (0411) 84379560,E-mail :ykzhang@dicp.ac.cn.

基金项目 国家重点基础研究发展规划项目 (国家“973”研究项目) (批准号 :2001GB5102)、大连大学博士启动基金项目和科技发展基金项目。

一步分为颗粒填充毛细管电色谱柱和连续床层毛细管电色谱柱(也称毛细管电色谱整体柱)。整体柱又包括以聚合物整体柱、硅胶整体柱和以填充柱为基础的柱,它们是近年研究的重点。本文即对各类柱的制备方法、优缺点及其应用加以综述。

1 毛细管电色谱开管柱

毛细管电色谱开管柱主要通过涂布^[11~14]、键合^[15~20]和溶胶-凝胶^[21~23]等方法在柱内壁制备薄层固定相。它的制备关键是如何通过增大表面积来增大柱容量。开管柱的优点是制备过程简单、柱效高,但相对于填充柱,其相比低、柱容量小、检测灵敏度低。

1.1 涂布法

涂布法过程较简单。通常是将熔融硅胶毛细管在高温和氢气流条件下处理 2 h,然后通过静态方法使待涂溶液在毛细管内壁形成薄膜,最后将其固化。Pfeffer 等^[11]在 20 世纪 90 年代初即开展了这项工作,此后 Tan 等^[12]又通过在毛细管内壁键合线性聚合物,使硅羟基部分露出,增加了电渗流,因而扩大了应用范围。近年来有人在毛细管内壁涂布无机氧化物,如锆镁复合氧化物^[13]和氧化钛^[14]等,分离了碱性物^[13]、无机阴离子、中性化合物和肽^[14]。

1.2 键合法

键合法通常分为两类。一是先对易刻蚀的钠或硼玻璃柱内壁进行刻蚀,再键合上相应的固定相^[15~17]。二是先在内壁上键合一层多孔硅胶,即四乙氧基硅烷、乙醇、盐酸或氨水以一定比例混合,通过水解、缩聚反应,与毛细管内壁上的硅羟基相连,再在硅胶上引入其他官能团^[18~20]。键合法制柱可提高相比,但是制作步骤多,时间长。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法通过溶胶-凝胶技术在毛细管内壁形成一层含官能团的多孔硅玻璃膜,将固定相直接嵌入玻璃介质中。它的基本原理和制柱过程与键合法中的第二类相似,只是在制备多孔硅胶中先加入带有固定相基团的三乙氧基硅烷,使硅胶和固定相键合一步完成。该法既简化了制备过程又有效地提高了相比,故经常被采用。但由于必须加入带有固定相基团的三乙氧基硅烷,因而限制了固定相的选择。最近,Zeng 等^[23]用该法制备了大环多胺开管毛细管电色谱柱,并成功地分离了苯胺类化合物。

2 毛细管电色谱填充柱

毛细管电色谱填充柱即是将粒度为 1~5 μm (最常用的为 3 μm) 的固体填充料填入石英毛细管

中。毛细管电色谱固定相有反相正构烷烃固定相(如 C_4 、 C_8 、 C_{12} 和 C_{18} 等)、两性固定相(如 CN、PH 等)、正相固定相(如 SI 等)、离子交换固定相(如 WAX、SCX、WCX 和 SAX 等)、手性固定相(如环糊精手性及生物手性等),这些固定相目前已经商品化。另外还有混合固定相^[24]、纤维素基质固定相^[25]等。由于有多种固定相可供选择,因而极大地增加了毛细管电色谱的分离选择性,拓宽了它的应用范围。但由于将固体颗粒封于毛细管内需要制备塞子,而塞子的制备很困难,重现性也难保证,同时塞子又被认为是导致柱内产生气泡的主要原因,因此使毛细管电色谱填充柱的使用受到了限制。

毛细管电色谱填充柱的制备方法主要有匀浆法^[26,27]、拉伸法^[28]和电动填充法^[29,30]。

2.1 匀浆法

匀浆法是目前常用的方法。用它制备色谱柱的过程是首先在毛细管的一端用硅胶颗粒烧结初始塞子。然后将填料与一定体积的有机溶剂混合成匀浆,在压力作用下将填料装入毛细管中。达到所需长度后,将有机溶剂换成水冲洗一定时间,直接烧结固定相制备末端塞子。接着将装好的毛细管柱倒接至泵上,重新烧结初始塞子以保证两个塞子尽量一致。高压冲出空管中多余的填料。该方法的优点是操作简单、设备要求低。但对于小颗粒填料或过长的色谱柱,由于其反压大,不易填充。

无论用哪一种方法制柱,均需要在柱末端(通常是在靠近第二个塞子的地方)开一个检测窗口。检测窗口的制备方法有一定的技术难度。一般可采用加热钳子、加热电阻丝或微火焰直接将毛细管外涂层烧掉;用十分锋利的刀片将毛细管外涂层刮掉;在毛细管上欲制窗口处滴 1 小滴浓硫酸,然后用环型电阻丝微热等方法。后一种方法可以克服前面方法的不足,值得提倡。

2.2 拉伸法

拉伸法是将硅胶先装入到大内径的毛细管中,再用玻璃拉伸仪于高温下将其拉至所需内径。该方法的优点是无塞子,免去了塞子的影响;但高温拉伸时均匀性难以控制,且会破坏填料的键合基团,需先填硅胶后衍生,所以应用较少。

2.3 电动填充法

电动填充法是在装填时用高压电源代替高压泵,在毛细管柱两端加高电压,利用固定相本身的电泳力来进行装填。在装填过程中,可以通过调节高压电电压的高低来控制装填速度。同时,为使匀浆罐中的匀浆均匀分散,不发生沉淀,匀浆罐要一直处于振荡状态(使匀浆罐与一振荡器相连)。装填至

所需长度后,关闭高压电,取下柱,其余步骤与匀浆法相同。该方法的优点是填充均匀,一次可填多根,并且由于没有反压,可以填充更长的色谱柱,因此既可以提高制柱效率,又可以保证柱的重复性。柱性能的研究结果已经充分证明了这一点^[30]。

You 等^[31~33]用此方法已填充了多种固定相毛细管电色谱柱,并对 C₁₈、CN、SI 等固定相的色谱柱进行了机理考察。

3 毛细管电色谱整体柱

毛细管电色谱整体柱(monolithic column),又称棒柱(rod)、连续床(continuous bed)、无塞柱(fritless column)。它是将单体、引发剂、致孔剂、交联剂、电渗流产生剂等混合液(或悬浊液)灌入毛细管中,在一定温度条件下通过原位聚合形成一个棒状整体。具有制备方法简单,内部结构均匀,通透性、重现性好,柱效高,固定相表面易于改性,无需制备塞子和可进行快速分离等优点,近几年发展迅速。

毛细管电色谱整体柱主要有聚合物整体柱、二氧化硅整体柱和以填充柱为基础的整体柱。

3.1 聚合物整体柱

在制备聚合物整体柱时,通常先采用双官能团试剂——甲基丙烯酸-3-(三甲氧硅烷)丙酯对毛细管内壁进行处理,其甲氧基与毛细管内壁的硅羟基反应,双键留在外面,单体在柱内聚合时,双官能团试剂的双键同时也参与了聚合,从而间接地实现了整体固定相与毛细管管壁的键合。聚合时大多使用脂肪醇、环己醇、聚环氧乙烷作为致孔剂,引发剂则通常采用偶氮二异丁腈、过硫酸铵、过氧化甲酰。如所制备的整体柱在毛细管电色谱模式下使用,为使色谱柱在电场下产生稳定的电渗流,一般需在聚合物中引入 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)、丙烯酸或乙烯磺酸等含有可解离基团的单体。

3.1.1 聚丙烯酰胺类整体柱

该类整体柱采用的功能单体有丙烯酰胺、*N*-异丙基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸丁酯、*N*-烯丙基二甲胺,交联剂则为二丙烯酰哌嗪、亚甲基二丙烯酰胺(BIS)^[34~41]。Fujimoto 等^[34]将丙烯酰胺、BIS、AMPS 在毛细管柱内聚合,在毛细管电色谱模式下,乙酰苯的柱效达 150 000 塔板/m;他认为该种整体柱的主要分离机理为筛分而非溶质与固定相之间的相互作用。之后,Fujimoto 等^[38]又采用疏水性较强的 *N*-异丙基丙烯酰胺替代丙烯酰胺,柱性能有所改善。聚合物凝胶作为固定相分离疏水化合物显现出一些反相色谱的性质,同最初的聚丙烯酰胺

凝胶相比,体积排阻不再是唯一的分离机理,溶质与整体固定相的疏水相互作用也有助于分离。

人们一直通过选择合适的单体、溶剂等使这类整体柱具有特殊的用途。Fréchet 等^[35]将二甲基亚砷和脂肪醇作为反应物的溶剂,采用 BIS、丙烯酰胺、丙烯酸丁酯在柱内制成疏水相互作用色谱柱,该柱可在 3 min 内分离 5 种蛋白质。Ueno 等^[40]将烯丙基氨基甲酰化的 β -环糊精(β -CD)与固定相键合制成手性固定相,在毛细管电色谱模式下分别拆分酸性和中性对映体。Hoegger 等^[41]用该类混合模式柱分析了氨基酸和多肽。

3.1.2 聚苯乙烯类整体柱

该类整体柱可供使用的单体种类较少,目前所使用的单体仅为苯乙烯、氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯^[42~46]。采用氯甲基苯乙烯作为反应单体聚合后,氯甲基与十八烷基二甲基胺反应,进而实现在固定相中引入季胺基团,可在离子交换模式下使用。Horváth 等^[46]尝试在该类柱上分离多肽,其分离机理是基于电渗流、色谱保留、肽在电场中的迁移这三者的共同作用。Xiong 等^[47]以苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸为单体和交联剂,以甲苯为制孔剂一步合成制备了苯乙烯、二乙烯基苯整体柱。Jin 等^[48]在此基础上选用甲苯-异辛烷为制孔剂,发展了快速合成这类柱的新方法。

3.1.3 聚甲基丙烯酸酯类整体柱

该类柱可采用多种功能材料作单体以增加色谱固定相的选择性。常采用的功能单体有甲基丙烯酸酯、AMPS、甲基丙烯酸缩水甘油酯、*N*-烯丙基二甲胺,交联剂为乙叉二甲基丙烯酸酯^[49~55]。该类柱在 pH 2 至 12 范围内均具有良好的稳定性。

Peters 等^[49]将甲基丙烯酸丁酯作为功能单体聚合后,首次实现了在电渗流驱动体积排阻色谱模式下分离相对分子质量为 1 000 000 的聚苯乙烯。他还选择含有手性选择基的单体制备整体固定相,制成手性连续床,实现了在毛细管电色谱模式下拆分手性化合物^[50]。

将甲基丙烯酸缩水甘油酯作为功能单体聚合后,缩水甘油酯中的环氧基团与二乙胺反应生成 1-*N,N*-二乙胺基-2-羟基丙基官能团^[51~53,55],该固定相在离子交换色谱模式下可用于蛋白质和低聚核苷酸的分离。

最近,Fu 等^[56,57]制备了混合模式的整体柱及两性电荷型整体柱,成功地分离了碱性药物和苯胺类化合物。

3.1.4 分子印迹整体柱

分子印迹是合成对印迹分子具有预定分子识别

能力的聚合物的一种方法,近年来受到了越来越多的关注,其有望在外消旋体的拆分、基底选择性催化、人工抗体合成等方面获得应用。特别是1997年大孔印迹整体柱的出现^[58-60],使得该技术得以应用于毛细管电色谱。分子印迹整体柱的柱效一般不高,因而寻找新型交联剂,提高分子印迹聚合物孔径的均匀性,以获得较高的柱效将是其今后研究的主要方向。

3.2 硅胶整体柱

硅胶整体柱的制备方法通常采用溶胶-凝胶法。将四烷氧基硅烷、聚环氧乙烷及催化剂在柱内水解缩聚成凝胶,经干燥、老化,制成硅胶整体柱。其可直接作为固定相或再进行衍生化,Tanaka等^[61-65]在这方面做了大量的工作。该方法制成的色谱填料具有两种孔结构,分别为 μm 级的通孔(through-pore)和nm级的中孔(mesopore)。通孔的存在使得硅胶整体柱具有优异的渗透性。改变反应物组成的比例,可独立控制通孔和中孔的孔径。不同的反应条件可使硅胶整体柱分别具有颗粒聚集型结构^[61]和网络结构^[65]。由于硅胶为紫外透明体,因此该类柱可以直接采用柱内检测。有关硅胶类整体柱的制备国外已有综述文章^[66]发表。

最近硅胶类整体柱的制备又有新进展。Toyo 'oka等^[67-69]发展了温和反应条件下的溶胶-凝胶技术,制备了蛋白质包埋的硅胶整体柱。Dulay等^[70]在365 nm紫外线照射下,在毛细管中一步原位合成了多孔硅胶连续床。此柱表现出反相色谱的特性,可用于低相对分子质量中性化合物的分离分析。El Rassi等开展了大量的相关工作,制备了含有羟基和氨基等键合基团的硅胶整体柱,成功地分离了中性及带电化合物^[71]、核酸等天然极性成分^[72]以及蛋白质^[73]。

3.3 以填充柱为基础的整体柱

以填充柱为基础连续床层柱的制备方法一是先将固体填料填充到毛细管中,再将聚合反应物注入毛细管柱中,通过溶胶-凝胶技术^[74-78]、聚合^[79]或高温烧结^[80]形成连续床色谱柱;二是将固体填充料先与制备连续床的反应物混合均匀,形成悬浮液,装入毛细管中,再经热处理形成连续床^[81]。

Zare等^[74]和Ratnayake等^[77]在聚乙氧硅烷、乙醇、盐酸等反应物中加入5或3 μm 的ODS固定相,超声后ODS颗粒与反应物形成悬浮液,将悬浮液装入75 μm i. d. 的毛细管中,热处理后形成整体连续床。存在于连续床中的ODS颗粒可减少床层因内部压力差异而引起的裂缝。使用3 μm ODS的柱效比使用5 μm ODS的柱效高。该类柱渗透性

好,但不易实现ODS颗粒在连续床内的均匀分布。

为了使整体固定相在较宽的pH范围内具有相对恒定的电渗流,Tang等^[78]在ODS/SCX混合填充柱中注入硅溶胶,经超临界 CO_2 干燥后形成整体柱。该柱在pH 2~9下电渗流均保持恒定。

Chirica等^[79]在ODS填充柱中注入单体及致孔剂混合物,单体聚合后形成连续整体,有机基底将填料颗粒固定,从而无需封口。因在反应单体中含有AMPS,故可通过调节AMPS的含量对电渗流进行精确的调控。

烧结法是将普通的硅胶柱进行热处理,使硅胶填料表面熔融,相互连结,进而形成连续床^[81]。Horváth等^[80]采用匀浆法制成6 μm ODS填充柱,经过一系列处理后分别在120 $^\circ\text{C}$ 和360 $^\circ\text{C}$ 下进行热处理,填料表面因熔融而相互连结在一起,然后键合 C_{18} 。与普通填充柱相比,该方法制成的整体柱的机械强度、稳定性都得到改善。分别在毛细管电色谱和微柱液相色谱模式下对柱效进行了考察,其柱效与普通填充柱的柱效接近。但该方法仍需繁琐的填料装填过程,并且高温烧结破坏了已键合的 C_{18} 固定相,需重新键合固定相,与溶胶-凝胶法相比,这种色谱柱制备相对复杂,因此报道不多。

毛细管电色谱整体柱也有其缺点。对于聚合物整体柱,其溶胀效应使固定相的稳定性和机械性能受到负面影响。此外,在制备聚合物整体固定相时,很难获得孔径分布非常均一的连续床,小孔的存在会影响柱效和色谱峰不对称度,因此小分子化合物很难得到较高的柱效。同传统的填料相比,聚合物的比表面积较小,从而导致其柱容量较低。

4 小结

毛细管电色谱柱的制备是近年来发展起来的新型技术,它对毛细管电色谱这一分离方法的发展具有举足轻重的作用。上述每种制备技术各有优势,目前正被逐渐完善并进入应用领域。毛细管电色谱开管柱在生物样品的分离^[16,17]、手性体的拆分^[82-83]等方面获得了应用。毛细管电色谱填充柱在环境样品如除草剂^[84]、农药^[85]、炸药^[86],生物样品如肽^[87]、核苷^[88]、糖^[89],食品^[90,91],特别是药物如酸性药品^[92-94]及碱性药品^[95,96]等的分离中发挥了巨大作用。毛细管电色谱整体柱在反相色谱^[37-39,42,49,50,62,65]、离子交换色谱^[36,43,51,53,57,97]、疏水作用色谱^[35,82]、亲和色谱^[98]、体积排阻色谱^[42,49]中获得了应用,且成功分离了肽^[41,44,51,54]、蛋白质^[35,36,44,57,82]、类固醇^[38]、芳烃^[37,62,65]、聚合物^[45,46,49]、低聚核苷酸^[51,53]、氨基酸^[41]等物质。由

于毛细管电色谱整体柱中孔结构可直接控制,因而在生物大分子的分离中具有一定的优势。近两年,国外已有关于毛细管电色谱整体柱的综述文章^[99,100]发表,对整体柱的发展与应用有较详细的介绍。随着柱制备技术的不断改进,毛细管电色谱法将会有更广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Tsuda T. Anal Chem, 1987, 59(3) :521

[2] Ettre L S. Chromatographia, 2000, 51(1-2) :7

[3] Zou Hanfa, Liu Zhen, Ye Mingliang, Zhang Yukui. Capillary Electrochromatography and Its Application. Beijing: Science Press (邹汉法, 刘震, 叶明亮, 张玉奎. 毛细管电色谱及其应用. 北京:科学出版社), 2001. 165

[4] Krull I S, Stevenson R L, Mistry K, Swartz M E. Capillary Electrochromatography and Pressurized Flow Capillary Electrochromatography. New York: HNB Publishing, 2000

[5] Kang J, Wistuba D, Schurig V. Electrophoresis, 2002, 23(22-23) :4 005

[6] Bedair M, El Rassi Z. Electrophoresis, 2004, 25(23-24) :4 110

[7] Liu Z, Wu R A, Zou H F. Electrophoresis, 2002, 23(22-23) :3 954

[8] Dermaux A, Sandra P. Electrophoresis, 1999, 20(15-16) :3 027

[9] Dabek-Zlotorzynska E, Aranda-Rodriguez R, Keppel-Jones K. Electrophoresis, 2001, 22(19) :4 262

[10] Colón L A, Burgos G, Maloney T D, Cintrón J M, Rodríguez R L. Electrophoresis, 2000, 21(18) :3 965

[11] Pfeffer W D, Yeung E S. Anal Chem, 1990, 62(20) :2 178

[12] Tan Z J, Remcho V T. Anal Chem, 1997, 69(4) :581

[13] Xie M J, Feng Y Q, Da S L, Meng D Y, Ren L W. Anal Chim Acta, 2001, 428(2) :255

[14] Fujimoto C. Electrophoresis, 2002, 23(17) :2 929

[15] Pesek J J, Matyska M T. J Chromatogr A, 1996, 736 :255

[16] Huang X, Zhang J, Horvath C. J Chromatogr A, 1999, 858 :91

[17] Pesek J J, Matyska M T, Cho S J. J Chromatogr A, 1999, 845 :237

[18] Tock P P H, Boshoven C, Poppe H, Kraak J C, Unger K K. J Chromatogr, 1989, 477 :95

[19] Crego A L, Diez-Masa J C, Dabrio M V. Anal Chem, 1993, 65(11) :1 615

[20] Crego A L, Dabrio M V, Diez-Masa J C. J Chromatogr A, 1994, 659 :255

[21] Ye Mingliang, Zou Hanfa, Liu Zhen, Ni Jianyi, Zhuang Qianyi, Zhang Yukui. Chinese Journal of Chromatography (叶明亮, 邹汉法, 刘震, 倪坚毅, 庄谦义, 张玉奎. 色谱), 1999, 17(2) :142

[22] Rodriguez S, Colo L A. Anal Chim Acta, 1999, 397(1-2) :207

[23] Wang Yuanchao, Zeng Zhaorui, Guan Na, Fu Enqin, Cheng Jieke. Chinese Journal of Analytical Chemistry (王朝朝, 曾昭睿, 管娜, 傅恩琴, 程介克. 分析化学), 2002, 30(2) :227

[24] Zhang L H, Zhang Y K, Shi W, Zou H F. J High Resol Chromatogr, 1999, 22(12) :666

[25] Maruska A, Pyell U. J Chromatogr A, 1997, 782 :167

[26] Boughtflower R J, Underwood T, Paterson C J. Chromatographia, 1995, 40(5-6) :329

[27] Shi Wei, Zhang Lihua, Dong Lifu, Zou Hanfa, Zhang Yukui. Chinese Journal of Chromatography (施维, 张丽华, 董礼孚, 邹汉法, 张玉奎. 色谱), 1997, 15(3) :201

[28] Tsuda T, Tanaka I, Nakagawa G. Anal Chem, 1984, 56(8) :1 249

[29] Yan C. USP 5453163, 1993

[30] Li Zhixue, You Huiyan, Hu Sanhe, Wei Wei, Luo Guoan. Chinese Journal of Chromatography (李志学, 尤慧艳, 胡三河, 魏伟, 罗国安. 色谱), 1997, 15(1) :67

[31] You Huiyan, Zhang Weibing, Yan Chao, Zhang Yukui. Chinese Journal of Chromatography (尤慧艳, 张维冰, 阎超, 张玉奎. 色谱), 2002, 20(3) :237

[32] You Huiyan, Zhang Weibing, Zhang Yukui. Chinese Journal of Chromatography (尤慧艳, 张维冰, 张玉奎. 色谱), 2003, 21(2) :102

[33] You H Y, Zhang W B, Zhang Y K. Chromatographia, 2003, 58(5/6) :317

[34] Fujimoto C, Kino J, Sawada H. J Chromatogr A, 1995, 716 :107

[35] Xie S F, Svec F, Fréchet J M J. J Chromatogr A, 1997, 775 :65

[36] Hjertén S, Mohammad J, Nakazato K. J Chromatogr A, 1993, 646 :121

[37] Ericson C, Liao J L, Nakazato K, Hjertén S. J Chromatogr A, 1997, 767 :33

[38] Fujimoto C, Fujise Y, Matsuzawa E. Anal Chem, 1996, 68(17) :2 753

[39] Liao J L, Chen N, Ericson C, Hjertén S. Anal Chem, 1996, 68(19) :3 468

[40] Koide T, Ueno K. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :59

[41] Hoegger D, Freitag R. J Chromatogr A, 2003, 1 004 :195

[42] Wang Q C, Svec F, Fréchet J M J. Anal Chem, 1993, 65(17) :2 243

[43] Seubert A, Klingenberg A. J Chromatogr A, 1997, 782 :149

[44] Moore R E, Licklider L, Schumann D, Lee T D. Anal Chem, 1998, 70(23) :4 879

[45] Petro M, Svec F, Gitsov I, Fréchet J M J. Anal Chem, 1996, 68(2) :315

[46] Gusev I, Huang X, Horváth C. J Chromatogr A, 1999, 855 :273

[47] Xiong B H, Zhang L H, Zhang Y K, Zou H F, Wang J D. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :67

[48] Jin W H, Fu H J, Huang X D, Xiao H, Zou H F. Electrophoresis, 2003, 24(18) :3 172

[49] Peters E C, Petro M, Svec F, Fréchet J M J. Anal Chem, 1998, 70(11) :2 296

[50] Peters E C, Lewandowski K, Petro M, Svec F, Fréchet J M J. Anal Commun, 1998, 35(3) :83

[51] Sykora D, Svec F, Fréchet J M J. J Chromatogr A, 1999, 852 :297

[52] Mihelic I, Koloini T, Podgornik A, Strancar A. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :39

[53] Podgornik A, Barut M, Jancar J, Strancar A. J Chromatogr A, 1999, 848 :51

[54] Yu C, Svec F, Fréchet J M J. Electrophoresis, 2000, 21(1) :120

[55] Svec F, Fréchet J M J. J Chromatogr A, 1995, 702 :89

- [56] Fu H J, Xie C H, Xiao H, Dong J, Hu J W, Zou H F. J Chromatogr A, 2004, 1 044 :237
- [57] Fu H J, Xie C H, Dong J, Huang X D, Zou H F. Anal Chem, 2004, 76(16) :4 866
- [58] Schweitz L, Andersson L I, Nilsson S. Anal Chem, 1997, 69(6) :1179
- [59] Takeuchi T, Matsui J. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :44
- [60] Schweitz L, Andersson L I, Nilsson S. J Chromatogr A, 1997, 792 :401
- [61] Tanaka N, Nogayama H, Kobayashi H, Ikgami T, Hosoya K. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :111
- [62] Minakuchi H, Nakanishi K, Soga N, Ishizuka N, Tanaka N. Anal Chem, 1996, 68(19) :3 498
- [63] Minakuchi H, Nakanishi K, Soga N, Ishizuka N, Tanaka N. J Chromatogr A, 1998, 797 :121
- [64] Minakuchi H, Ishizuka N, Nakanishi K, Soga N, Tanaka N. J Chromatogr A, 1998, 828 :83
- [65] Minakuchi H, Nakanishi K, Soga N, Ishizuka N, Tanaka N. J Chromatogr A, 1997, 762 :135
- [66] Allen D, El Rassi Z. Electrophoresis, 2003, 24 (22-23) :3 962
- [67] Kato M, Sakai-Kato K, Toyo 'oka T, Dulay M T, Quirino J P, Bennett B D, Zare R N. J Chromatogr A, 2002, 961 :45
- [68] Kato M, Matsumoto N, Sakai-Kato K, Toyo 'oka T. J Pharmaceut Biomed Anal, 2003, 30 :1 845
- [69] Sakai-Kato K, Kato M, Nakakuki H, Toyo 'oka T. J Pharmaceut Biomed Anal, 2003, 31 :299
- [70] Dulay M T, Quirino J P, Bennett B D, Zare R N. Sep Sci, 2002, 25(1-2) :3
- [71] Allen D, El Rassi Z. Electrophoresis, 2003, 24(3) :408
- [72] Allen D, El Rassi Z. J Chromatogr A, 2004, 1 029 :239
- [73] Bedair M, El Rassi Z. J Chromatogr A, 2003, 1 013 :47
- [74] Dulay M T, Kulkarni R P, Zare R N. Anal Chem, 1998, 70(23) :5 103
- [75] Chirica G, Remcho V T. Electrophoresis, 1999, 20(1) :50
- [76] Tang Q L, Xin B M, Lee M L. J Chromatogr A, 1999, 837 :35
- [77] Ratnayake C K, Oh C S, Henry M P. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :81
- [78] Tang Q L, Lee M L. J Chromatogr A, 2000, 887 :265
- [79] Chirica G S, Remcho R T. Anal Chem, 2000, 72(15) :3 605
- [80] Asiaie R, Huang X, Farnan D, Horváth C. J Chromatogr A, 1998, 806 :251
- [81] Cabrera K, Lubda D. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(1) :93
- [82] Hofstetter H, Hofstetter O, Schurig V. J Microcolumn Sep, 1998, 10(3) :287
- [83] Liu Z, Zou H F, Ye M L, Ni J Y, Zhang Y K. Electrophoresis, 1999, 20(14) :2 891
- [84] Lopez-Avila V, Benedicto J, Yan C. J Chromatogr Sci, 1999, 37(5) :165
- [85] Mayer M, Rapp E, Marck C, Bruin G J M. Electrophoresis, 1999, 20(1) :43
- [86] Bailey C G, Yan C. Anal Chem, 1998, 70(15) :3 275
- [87] Ye M L, Zou H F, Liu Z, Ni J Y. J Chromatogr A, 2000, 869 :385
- [88] Helboe T, Hansen S H. J Chromatogr A, 1999, 836 :315
- [89] Suzuki S, Yamamoto M, Kuwahara Y, Makiura K, Honda S. Electrophoresis, 1998, 19(15) :2 682
- [90] Sander L C, Pursch M, Marker B, Wise S A. Anal Chem, 1999, 71(16) :3 477
- [91] Dermaux A, Sandra P, Ferraz V. Electrophoresis, 1999, 20(1) :74
- [92] Euerby M R, Johnson C M, Bartle K D. LC-GC, 1998, 15 :387
- [93] Altria K D, Smith N W, Turnbull C H. J Chromatogr B, 1998, 717 :341
- [94] Robson M M, Gikalo M G, Myers P, Euerby M R, Bartle K D. J Microcolumn Sep, 1997, 9(5) :357
- [95] Gillott N C, Barrett D A, Shaw P N, Euerby M R, Johnson C M. Anal Commun, 1998, 35(7) :217
- [96] Wei W, Luo G A, Hua G Y, Yan C. J Chromatogr A, 1998, 817 :65
- [97] Bedair M, El Rassi Z. J Chromatogr A, 2003, 1 013 :35
- [98] Bedair M, El Rassi Z. J Chromatogr A, 2004, 1 044 :177
- [99] Legido-Quigley C, Marlin N D, Melin V, Manz A, Smith N W. Electrophoresis, 2003, 24(6) :917
- [100] Hilder E F, Svec F, Fréchet J M J. J Chromatogr A, 2004, 1 044 :3

书 讯

《毛细管电色谱及其在生命科学中的应用》

作者 罗国安 估价 50 元 出版单位 科学出版社 出版日期 2005 年 9 月

毛细管电色谱是近年发展起来的一种新型微分离分析技术,它整合了毛细管电泳与微径柱液相色谱的优点,通过在填充微细颗粒液相色谱填料的微径柱两端施加直流高压电场,达到其对痕量复杂生物及化学体系样品优越的分离能力。本书是作者及其研究生近年来从事毛细管电色谱领域研究工作的积累和总结,介绍了毛细管电色谱基本原理、分离机理和分离行为,加压毛细管电色谱仪的研制,以及一些应用实例。

本书可供大专院校化学、生物等专业的高年级学生及研究生和科研人员参考阅读。

购书者请与科学出版社联系,电话:(010)64033515,联系人:黄 海。