

综述与进展

纤维填充毛细管柱技术及其应用进展

周阳, 高尧华, 牛妍妍, 吴波*

(山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要: 在毛细管中纵向填充耐热性、耐溶剂性和良好机械性能的合成纤维材料, 对其表面进行化学改性或涂渍固定液, 得到一类新型性能优异的色谱柱, 已经广泛用于气相色谱、液相色谱、毛细管电色谱、固相微萃取等领域。简要介绍了纤维填充毛细管柱技术, 讨论了该技术操作要点, 综述了不同类型的纤维作为毛细管填充材料在气相色谱、电色谱分析中的应用进展, 并进行了前景展望。

关键词: 纤维填充毛细管柱; 制备技术; 毛细管气相色谱; 毛细管电色谱

中图分类号: O657.8 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2011)12-1081-06

近年来, 随着科学的进步和工业技术的发展, 色谱柱技术取得了显著的进步。色谱柱是色谱仪的心脏, 决定色谱的分离性能和使用性能, 可见色谱柱技术的改进和提高对色谱分析的重要性。回顾整个色谱历史, 色谱柱工艺始于填充柱, 在气相色谱(GC)发展的早期由 Golay 引入的毛细管气相色谱使 GC 得到了高柱效和高分离度的优异性能^[1]。毛细管柱可分为填充毛细管柱和开管毛细管柱。填充毛细管柱是先填在较粗的厚壁玻璃管中松散地填充载体或固体吸附剂, 然后再拉成毛细管柱^[2]。它的主要缺点是填料密度不均匀、制作工艺复杂、易破碎、重现性差, 无法满足复杂样品分析的要求, 阻碍了它的发展。开管毛细管柱是将固定液涂渍或反应在空心毛细管内壁上, 流动相及其中的样品从中心的通道通过。现在应用最多的就是这种毛细管柱, 在各种色谱模式中均有应用, 在 GC 中尤为成功。但因其柱容量低, 对样品承受能力小(ng 级), 在液相色谱、毛细管电色谱中的应用受到了限制。随着生物高技术产业和制药工业的发展, 也对色谱柱提出了高效、高选择性、高柱容量以及快速检测等要求^[3]。色谱工作者也一直试图研制一种既具有高超的分离能力, 又具有较大样品负载量的色谱柱, 解决组分复杂的样品混合物的分析问题。而其有效途径就是增大毛细管内表面积, 在保证高分离效率的前提下, 提高起分离作用的柱内固定相的涂渍量, 进而增大柱容量。1998 年, Jinno 等^[4]开创性地将具有耐热性、耐溶剂性和良好机械性能的有机纤维填充到毛细管中, 得到一类新型性能优良的色谱

柱。和传统的颗粒填充柱相比, 纤维填充柱纤维排列整齐, 可采用严格控制纤维数量的方法来解决填充柱中由于填料不均所造成的柱重现性问题^[5]。细旦化平行排列的纤维束的引入极大地提高了毛细管内表面积, 在使流动相通道变窄的同时增大固定液的负载量, 有利于提高柱效和柱容量。在纤维表面涂渍聚合物固定液, 利用纤维表面极性基团的吸附作用和涂渍固定液的分配作用, 这两者的协同效应来提高保留值^[6], 也可以通过涂渍不同的聚合物或表面衍生化来调整选择性^[7]。耐热纤维填充的金属毛细管非常适合高温色谱^[8]及快速色谱^[9]分析。纤维填充毛细管柱作为分离媒介, 也广泛用于液相色谱^[10-44]、毛细管电泳^[15]、毛细管电色谱^[4]等。利用纤维填充柱的优异性能, 在环境科学、生物分析方面都得到了广泛的应用^[16]。本文介绍了纤维填充柱技术, 讨论了该技术操作要点, 综述了不同类型纤维材料作为毛细管柱固定相在气相色谱和电色谱分析中的应用进展。

1 纤维填充毛细管柱技术

1.1 常用的有机纤维填充材料

几种常用于填充毛细管柱的纤维材料化学结构如下所示, Zylon 纤维也就是我们所说的 PBO

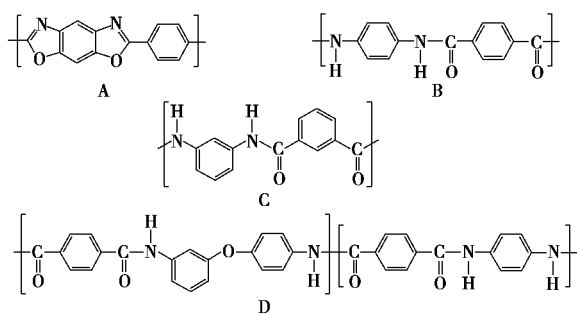
收稿日期: 2011-02-22

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(2008ZR01131)。

作者简介: 周阳(1987-), 女, 河南西峡人, 硕士, 研究方向为新型固定相的合成。

通讯作者: 吴波, E-mail: wubo369321@126.com。

(聚(*p*-苯撑-2,6-苯并二噁唑))纤维,它具有高强度、高模量、高耐热性等性能,热分解温度高达650 °C^[17]。后3类均是芳族聚酰胺类纤维,由于化学结构上的差异^[18],Kevlar、Nomex和Technora的热分解温度分别为550 °C^[19]、400 °C^[20]、500 °C^[21]。



(A) Zylon; (B) Kevlar; (C) Nomex; (D) Technora

几种填充纤维材料的化学结构图

Chemical structure of kinds of packed fibers material

这些细旦化平行排列连续纤维束,能在较小内径(0.25~0.53 mm)毛细管内松散、均匀地填充几百根纤维,具有适宜的填充密度和相比,既增大了内表面积,又使纤维丝之间具有彼此联通的、顺畅的流动通道;因表面能较高,临界表面张力大,有利于固定相润湿、铺展,在得到稳定涂层的同时提高了固定相的负载量。

1.2 填充毛细管柱的制备方法

Saito等^[22,23]曾多次报道了纤维填充毛细管柱的制备方法。采用牵引的办法分别将具有很好耐热性、耐溶剂性和良好机械性能的4种纤维材料填充在长为1 m的毛细管内,在纤维表面采用动态法涂渍色谱固定相,填充柱两端各截去一段,以保证填充质量均一性。在此过程中,为保证实验的重现性,纤维数目在填充前后必须精确计数,尽量避免纤维束缠绕、弯曲,使纤维在毛细管中呈纵向平行排列。这样的填充方法使得纤维材料在管内形成了许多同轴的狭窄的通道,减小了管内的死体积^[24]。

在此过程中,纤维的填充密度是一个很关键的实验参数^[23]。例如一根长10 cm、内径0.25 mm聚醚醚酮毛细管柱作萃取管使用时,需要填充直径11.5 μm的Zylon纤维大约300~350根,相应的填充密度约为63%~74%^[22]。和固相微萃取技术相比,在气相色谱分离中,纤维材料的填充密度应该适当减小,以获得合适的相比^[23]。如内径分别为0.32和0.53 mm的熔融石英毛细管

柱填充纤维数目通常为330和600根(填充率分别为42.6%、28.2%)^[25];内径为0.30 mm的不锈钢金属毛细管柱填充纤维数为166±2根,填充率约为20.2%。Ogawa等^[26]曾分别将166、332、450根Zylon纤维填充在内径0.33 mm、长度1 m的金属毛细管柱来分离3种正构烷烃。结果表明,纤维填充数目越多,对烷烃的保留能力就越大。这是因为纤维数目越多,所涂渍固定相的表面积越大,柱的死体积越小,固定相与待测物在巨大的表面积上发生有效的相互作用。

2 纤维填充毛细管柱的应用

2.1 纤维填充毛细管柱在气相色谱中的应用

纤维填充毛细管柱用于气相色谱,具有耐温性好、固定相负载量大、保留能力强、选择性高的优势,在低沸点物质分析、高温色谱及快速色谱分析方面都取得了可喜的进展。

Saito等^[25]最早研究的是熔融石英填充毛细管柱。使用直径是11.5 μm的330根和600根涂有HR-1701(7%苯基-7%氰丙基-86%甲基聚硅氧烷)的Zylon纤维分别填充于内径为0.32和0.53 mm的熔融石英毛细管内,可以完全分离烷基苯、烷烃,同时分离直链烷烃和直链醇也取得了很好的效果^[27]。结果表明,容量因子的对数(log*k*)随烷基苯上烷基链长度的增加而增大,并成线性关系。而且证明,涂有固定相HR-52(5%苯基-95%甲基聚硅氧烷)和HR-1701(7%苯基-7%氰丙基-86%甲基聚硅氧烷)的纤维毛细管柱与壁涂空心毛细管相比,对烷烃化合物的保留时间更长。Saito等^[28]还系统地研究了Zylon纤维和Technora纤维与不同极性固定相的兼容性,结果表明Zylon纤维适宜涂渍非极性固定相(如HR-1)而Technora纤维适合涂渍极性固定相(如HR-17,50%苯基-50%甲基聚硅氧烷)。尽管作为载体材料的纤维和涂渍固定相对分离的协同作用机理尚不明确,但纤维种类对分离选择性的影响确实存在差异,有待进一步深入研究。

聚合物涂渍的纤维填充不锈钢金属毛细管柱结合了不锈钢和纤维的耐热性优点,使用温度可以达到450 °C。Saito等^[29]报道了分别选用160根4种不同纤维材料填充不锈钢毛细管柱分离石油馏分标样的方法,尽管它的柱效没有开管毛细管柱高,但是用聚合物HR-1(100%二甲基聚硅氧烷)涂渍的纤维材料具有很高的保留值,表明这

样的填充柱在较高温度下可以分离低沸点化合物,短的柱子也可用于快速分离。Ogawa^[26]曾报道了纤维填充的纵向微型化毛细管柱,用 450 根 0.5% HR-1 涂渍的 Zylon 纤维填充 0.05 m 的毛细管柱,用快速升温的方法在 100 s 内完全分离了 3 种烷烃混合物,显示了该柱型在快速色谱分析上的实力。随后 Saito^[30]报道了用 Dexsil 300 涂渍的 Zylon 纤维填充不锈钢毛细管柱高温分离不同分子量的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯以及聚乙二醇混合物,通过色谱数据计算出的分子量与理论分析一致,表明这样的柱子可以很好地分离极性聚合物。大表面积纤维的引入减小了毛细管内壁对分离的影响,通过对十二、十四、十六烷烃分离结果表明这种聚合物的液膜在纤维表面和金属毛细管内壁的分布都是均匀的,证明了填充方法的可行性。

对于纤维材料,还可以通过对其表面进行衍生化,通过引入憎水基团,改善纤维的表面性能^[31]。Abe 等^[32]用溴代辛烷、氯苯、溴代乙苯对芳香族聚酰胺类 Kevlar 纤维进行表面衍生化,作为固定相用于气相色谱分析。键合官能团的化学结构决定了它的选择性,可以通过优化衍生化反应和选择合适的配位基提高纤维填充柱的保留能力,改善峰形。

纤维填充毛细管也可用于色谱分析中的固相微萃取研究^[33],这种装置不仅耐高温、萃取效率高,样品室温下存储时间长,而且使用寿命长,重复使用 100 次萃取效率也不会降低。Saito 等^[34]采用这种针形萃取装置对挥发性有机化合物进行气相色谱分析,随后用此装置同步衍生和预富集挥发性醛类,对空气中的醛类污染物进行分析^[35]。Ogawa 等^[36]用同样的方法对水样中的芳烃污染物进行动态萃取分析。结果表明,对于邻苯二甲酸二乙酯((Diethyl phthalate, DEP),用 HR-17 涂渍的 Technora 纤维萃取效果最好,可以通过优化填充密度来提高萃取效率。用聚二甲基硅氧烷涂渍的 Zylon 纤维填充的萃取针可以检测水样及石油样品中的双酚 A^[37]。Ueta 等^[38]提出用这种装置对香烟烟雾和汽车尾气样品中的环氧乙烷进行定性定量分析,此法能够同步衍生和预富集气态环氧乙烷,具有耗时少、灵敏度高的优点,适于分析室内、外空气中的环境污染物。Saito 等^[39]提出将 1.0 mg 的吸烟者头发填充到空的针形装置,将头发挥发物引入色谱分离柱,可以检测

出吡啶、甲苯、尼古丁等危害物,并定量检测出“二手烟”中的挥发性有机污染物^[40]。此方法在实际定量检测汽车尾气、空气中的挥发性污染物方面有潜在的应用价值。Saito^[23]2009 年综述了针形萃取装置在气相色谱分析中的应用。

2.2 纤维填充毛细管柱在电色谱中的应用

毛细管电色谱(Capillary electrochromatography, CEC)是一种正在逐步发展的新型色谱分离方法。它是用电渗流或电渗流结合压力作为流动相的推动力,溶质依其在固定相和流动相间分配平衡常数和自身电泳淌度的差异实现分离。这种高效微分离技术结合了高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)的高选择性和毛细管电泳(Capillary electrophoresis, CE)的高效性^[41-42],已成为色谱分析领域研究的热点。目前使用的毛细管电色谱柱按照固定相在毛细管中的存在形式可以分为填充柱、开管柱和整体柱,均存在一定的局限性^[43-45]。而纤维填充毛细管柱应用于电色谱,柱子制备工艺简单,填充纤维密度均一,不需要增压装置,没有气泡产生,优化分离条件可以进行快速分析,且容易和其他技术联用,如固相微萃取、气相色谱、液相色谱等^[46]。

在毛细管电色谱中应用最多的是醋酸纤维素(Cellulose acetate, CA)纤维,它是制作半透膜的材料,用于透析、超滤和反渗透等。Kiso^[47]曾报道了 CA 作为固定相在液相色谱分析中的应用,又制成纤维填充柱在微柱液相色谱中分离醇类^[48]和多环芳烃^[49]。Mayer 等^[50]曾将 CA 衍生物作为固定相应用于填充毛细管电色谱中进行异构体的分离。1998 年, Jinno 等^[4]报道了将 70 根 CA 纤维作为固定相填充到内径是 250 μm 、有效柱长是 30 cm 的石英毛细管柱中,利用毛细管电色谱成功分离了可可碱和咖啡因。在 pH 7.0 的磷酸钠缓冲溶液中,可可碱和咖啡因在空的毛细管中不能分离,却在纤维填充柱中得到很好的分离。分离电压从 5 kV、8 kV 依次增加到 10 kV,待测物的保留时间明显缩短,且分离效率增强。CA 纤维填充毛细管电色谱柱的分离效率大约是 LC 颗粒填充柱的 10 倍,两者具有不同的分离模式。随后又将 70 根的 CA 纤维填充入内径是 200 μm 、柱长是 5 cm 的熔融石英毛细管中,分离对羟基苯甲酸酯类混合物^[51]。在此 Jinno 改进了仪器装置,利用 T 型连接器作为进样装置,解决了注射样品时液体在柱入口容易断开的问题。实验结果

表明,进样时间和峰面积成线性关系,便于进行定量分析。同时证明,内径减小、填充密度增大,柱效升高。利用这种装置对对羟基苯甲酸酯类和酚类混合物在 5 cm 长的柱子上得到充分、快速分离。这种技术填充过程和性能测试简单,可通过多种方式对 CA 进行修饰,所需的 CEC 系统方便快捷,具有极大的潜在应用价值。Jinno^[52]还研究了 Zylon、Kevlar 等其他纤维材料作为 CEC 的固定相的分离性能。实验证明,用 Kevlar 纤维填充的柱子对苯甲酸酯类的保留能力比 Zylon 纤维填充柱大。采用内径是 200 μm 、柱长是 5 cm 的 Kevlar 纤维填充柱,以内径 100 μm 、柱长 20 cm 的毛细管为前置柱,内径 530 μm 、柱长 45 cm 的毛细管为后置柱,30 s 就可完全分离 3 种对羟基苯甲酸酯类混合物,其他混合物如萘的同系物和烷基苯酮等化合物的分离在几分钟内就可以完成,因此用短的柱子可以进行快速分离分析。最近,Saito^[46]详细讨论了毛细管内径、填充密度、填充纤维长度对分离和柱效的影响,总结了聚合物纤维材料在 CEC 中的应用。同时探究了流动相 pH 对苯甲酸盐保留因子的影响,结果证明周围液体的 pH 对纤维丝表面性质影响不大,也说明了纤维聚合物在酸碱环境中具有良好的稳定性。

3 结语与展望

聚合物涂渍的纤维材料作为毛细管色谱柱的固定相,以其优异的性能在环境检测、生物分析中已经得到了广泛的应用^[53]。但是目前纤维填充毛细管柱存在以下不足:1) 其制造方式是采用牵引的办法,将纤维束引入预先拉制好的毛细管中,可能会使纤维弯曲、缠绕,填充均一性差,造成各通道间流动相流速不均^[5];2) 目前只能采用动态法涂渍固定相,液膜较厚,涂渍不均,也使单位柱长柱效降低。0.32 mm: 1300 ~ 1500 P/m,0.53 mm: 1100 ~ 1200 P/m,仅相当于相同规格开管柱柱效的一半,远低于理论预测的每米近万块理论板数值;3) 不能制备长柱子(一般为 1 m),总柱效较低,仅适合组成简单的物质分析,不能分离复杂混合物;4) 适合于表征和评价纤维填充柱性能的相关理论还需进一步完善。

柱效不高一直是这类色谱柱的瓶颈问题。如果对纤维填充工艺加以改进,采用拉制毛细管时纤维束的在线填充方式,在原料管软化温度拉制成毛细管时,纤维束即填充在毛细管内,一次得到

几百米乃至上千米长的填充纤维的毛细管,可保证纤维排列规整,重现性好。采用先进的静态法涂覆色谱固定相材料,有助于提高柱效。对分离选择性的改善,可采用新型固定相,或利用不同聚合物对管壁及纤维材料进行修饰,或试用其他纤维材料,如石英纤维^[54]、碳纤维、碳化硅纤维、氮化硅纤维等,以适应各种复杂物质的分离。总之,要使纤维填充毛细管柱得到普及应用,还需经过一个漫长的过程。

参考文献:

- [1] 傅若农. 毛细管气相色谱柱近年的发展[J]. 化学试剂 2009 31(3): 183-190.
- [2] 丁筱强, 张亚娥, 张守萍. 色谱分析中毛细管技术的进展[J]. 现代化工, 1994 4(4): 18-20.
- [3] 傅若农, 刘虎威. 高分辨气相色谱及高分辨裂解气相色谱[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992: 3.
- [4] JINNO K, WU Jing, SAWADA H. Cellulose acetate fiber as stationary phase in capillary electrochromatography [J]. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1998, 21(11): 617-619.
- [5] 李薇, 贡素萱, 薄涛, 等. 纤维填充柱在固相微萃取及色谱分析中的应用[J]. 生命科学仪器 2004 2(6): 3-9.
- [6] SAITO Y. Miniaturization of separation systems and its applications [J]. *Chromatography* 2003 24(1): 7-17.
- [7] JINNO K, OGAWA M, UETA L, et al. Miniaturized sample preparation using a fiber-packed capillary as the medium [J]. *Trends Anal. Chem.* 2007 26(1): 27-35.
- [8] SAITO Y, OGAWA M, IMAIZUMI M, et al. Short metal capillary columns packed with polymer-coated fibrous materials in high-temperature gas chromatography [J]. *J. Chromatogr. Sci.* 2005 43(10): 536-541.
- [9] INOUE M, SAITO Y, UETA I, et al. Rapid temperature-programmed separation and retention prediction on a novel packed-capillary column in gas chromatography [J]. *Anal. Sci.* 2010 26(6): 687-691.
- [10] IMAIZUMI M, SAITO Y, HAYASHID M, et al. Polymer-coated fibrous extraction medium for sample preparation coupled to microcolumn liquid-phase separations [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003 30(6): 1 801-1 808.
- [11] YOGO K, QUIMING S N, SAITO Y, et al. Prediction of chromatographic retention of pyrazine and alkylpyrazines in reversed-phase liquid chromatography [J]. *Chromatographia* 2009 70(5): 677-684.
- [12] ABE A, SAITO Y, UETA I, et al. Development of novel fiber-packed needle interface for off-line reversed-phase

- liquid chromatography-capillary gas chromatography [J]. *J. Chromatogr. A* 2009 **1 216**(44): 7 456-7 460.
- [13] IMAIZUMI M ,SAITO Y ,BAN K ,et al. In-valve sample preparation cartridge designed for microcolumn liquid chromatography [J]. *Chromatographia* ,2004 ,**60** (11): 619-623.
- [14] MARCUS R K ,DAVIS W C ,KNIPPEL B C ,et al. Capillary-channeled polymer fibers as stationary phases in liquid chromatography separations [J]. *J. Chromatogr. A* 2003 **986**(1): 17-31.
- [15] JINNO K ,KAWAZOE M ,SAITO Y ,et al. Sample preparation with fiber-in-tube solid-phase microextraction for capillary electrophoretic separation of tricyclic antidepressant drugs in human urine [J]. *Electrophoresis* 2001 , **22**(17): 3 785-3 790.
- [16] SAITO Y ,JINNO K. Miniaturized sample preparation combined with liquid phase separations [J]. *J. Chromatogr. A* 2003 **1 000**(1): 53-68.
- [17] 汪家铭. PBO 纤维发展概况与应用前景 [J]. 合成技术及应用 2010 **25**(2): 23-28.
- [18] 何叶丽译,陈颖校. 高性能纤维 [J]. 印染,2006 **32**(3): 50-51.
- [19] 江建明,李光,金俊弘. 超高性能 PBO 纤维的最新研究进展 [J]. 合成纤维 2008 **37**(1): 5-9.
- [20] 李旭,王鸣义,钱军. 高性能 PBO 纤维的开发和应用 [J]. 合成纤维 2010 **39**(6): 1-6.
- [21] 王曙中. 高科技纤维概论 [M]. 上海: 东华大学出版社,1999: 307-337.
- [22] SAITO Y ,JINNO K. Development of miniaturized sample preparation with fibrous extraction media [J]. *J. Chromatogr. A* 2004 **1 025**(1): 27-32.
- [23] SAITO Y ,UETA I ,OGAWA M ,et al. Fiber-packed needle-type sample preparation device designed for gas chromatographic analysis [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* , 2009 **393**(3): 861-869.
- [24] 骆红琴,李乃璋,孙文晓. 纤维状固定相的应用进展 [J]. 理论检验-化学分册 2007 **43**(7): 611-616.
- [25] SAITO Y ,IMAIZUMI M ,NAKATA K ,et al. Fibrous rigid-rod heterocyclic polymer as the stationary phase in packed capillary gas chromatography [J]. *J. Microcol. Sep.* 2001 **13**(7): 259-264.
- [26] OGAWA M ,SAITO Y ,IMAIZUMI M ,et al. Longitudinal miniaturization of fiber-packed capillary column in high temperature gas chromatography [J]. *Chromatographia* , 2006 **63**(9): 459-463.
- [27] SAITO Y ,TAHARA A ,OGAWA M ,et al. Polymer-coated fibrous materials as the stationary phase in packed capillary gas chromatography [J]. *Anal. Sci.* ,2004 **20**(2): 335-339.
- [28] SAITO Y ,TAHARA A ,IMAIZUMI ,et al. Polymer-coated fibrous materials as the stationary phase in packed capillary gas chromatography [J]. *Anal. Chem.* 2003 **75**(20): 5 525-5 531.
- [29] SAITO Y ,OGAWA M ,IMAIZUMI M. Polymer-coated fibrous materials in metal capillary gas chromatography [J]. *Chin. J. Chromatogr.* 2004 **22**(4): 369-371.
- [30] SAITO Y ,OGAWA M ,IMAIZUMI M ,et al. High-temperature separation with polymer-coated fiber in packed capillary gas chromatography [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005 **382**(3): 825-829.
- [31] SHIRAI S ,SAITO Y ,SAKURAI Y ,et al. Retention behavior on aminoethyl-modified poly (*p*-phenyleneterephthalamide) fiber stationary phase in gas chromatography [J]. *Anal. Sci.* 2010 **26**(9): 1 011-1 014.
- [32] ABE A ,SAITO Y M ,IMAIZUMI M ,et al. Surface derivatization of poly (*p*-phenyleneterephthalamide) fiber designed for novel separation and extraction media [J]. *J. Sep. Sci.* 2005 **28**(17): 2 413-2 418.
- [33] SAITO Y ,NOJIRI M ,IMAIZUMI M ,et al. Polymer-coated synthetic fibers designed for miniaturized sample preparation process [J]. *J. Chromatogr. A* ,2002 **975**(1): 105-112.
- [34] SAITO Y ,UETA I ,KOTERA K ,et al. In-need extraction device designed for gas chromatographic analysis of volatile organic compounds [J]. *J. Chromatogr. A* ,2006 **1 106**(1): 190-195.
- [35] SAITO Y ,UETA I ,OGAWA M ,et al. Simultaneous derivatization/preconcentration of volatile aldehydes with a miniaturized fiber-packed sample preparation device designed for gas chromatographic analysis [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006 **386**(3): 725-732.
- [36] OGAWA M ,SAITO Y ,UETA I ,et al. Fiber-packed needle for dynamic extraction of aromatic compounds [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007 **388**(3): 619-625.
- [37] OGAWA M ,SAITO Y ,SHIRAI S ,et al. Determination of bisphenol a in water using a packed needle extraction device [J]. *Chromatographia* 2009 **69**(7): 685-690.
- [38] UETA I ,SAITO Y ,GHANI N B A ,et al. Rapid determination of ethylene oxide with fiber-packed sample preparation needle [J]. *J. Chromatogr. A* ,2009 **1 216**(14): 2 848-2 853.
- [39] SAITO Y ,UETA I ,OGAWA M ,et al. Miniaturized sample preparation needle: a versatile design for the rapid analysis of smoking-related compounds in hair and air samples [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2007 **44**(1): 1-7.

- [40] UETA I, SAITO Y, TERAOKA K et al. Determination of volatile organic compounds for a systematic evaluation third-hand smoking [J]. *Anal. Sci.*, 2010, **26**(5): 569-574.
- [41] 谷雪, 瞿其曙, 阎超. 毛细管电色谱柱及其固定相制备技术的进展 [J]. *色谱*, 2007, **25**(2): 157-162.
- [42] 吴君艳, 汤锋, 吴存兵, 等. 毛细管电色谱法的研究进展与应用 [J]. *安徽农业科学*, 2006, **34**(20): 5138-5140.
- [43] 郭怀忠, 毕开顺, 孙毓庆. 毛细管电色谱及其在药物分析中的应用 [J]. *药物分析杂志*, 2005, **25**(6): 735-741.
- [44] 瞿其曙, 徐强, 王玉宝, 等. 毛细管电色谱柱制备技术及其进展 [J]. *烟台师范学院学报: 自然科学版*, 2004, **20**(3): 215-220.
- [45] 高文惠, 杨桂君, 赵文伟, 等. 毛细管整体柱的制备技术及其应用进展 [J]. *化学研究与应用*, 2009, **21**(9): 1223-1230.
- [46] SAITO Y, JINNO K. The use of fibrous polymer materials in capillary electrochromatography [J]. *Chromatography*, 2001, **22**(3): 151-158.
- [47] KISO Y. Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose acetate in an aqueous solutions system [J]. *Chromatographia*, 1986, **22**(1): 55-58.
- [48] KISO Y, JINNO K, NAGOSHI T, et al. Liquid chromatography in a capillary packed with fibrous cellulose acetate [J]. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 1986, **9**(12): 763-764.
- [49] KISO Y, TAKAYAMA K, JINNO K et al. Cellulose acetate as stationary phase in microcolumn LC [J]. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1989, **12**(3): 169-173.
- [50] MAYER S, BRIAND X, FRANCOLTE E. Separation of enantiomers by packed capillary electrochromatography on a cellulose-based stationary phase [J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, **875**(1): 331-339.
- [51] JINNO K, WATANABE H, KISO Y. Fibrous stationary phase in capillary electrochromatography [J]. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2001, **48**(3): 209-218.
- [52] JINNO K, WATANABE H, SAITO Y, et al. Capillary electrochromatography using fibers as stationary phases [J]. *Electrophoresis*, 2001, **22**(16): 3371-3376.
- [53] SAITO Y, JINNO K. Polymer-coated fibrous materials as the stationary phase in packed capillary gas chromatography and the applications for sample preparation in environmental analysis [J]. *J. Environ. Chem.*, 2003, **22**(3): 241-245.
- [54] LI Peng-zhi, XU Ze-min, YANG Xiu-pei et al. Single fiber-in-capillary annular column for gas chromatographic separation [J]. *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**(15): 3343-3348.

Progress in fiber packed capillary column technology and application ZHOU Yang, GAO Yao-hua, NIU Yan-yan, WU Bo* (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China), *Huaxue Shiji*, 2011, **33**(12), 1081-1086

Abstract: Several kinds of common organic fibers were longitudinally packed into capillary column as the stationary phase taking into account the heat resistance, solvent resistance and the physical strength. Taking advantage of large sample loading capacity and practical retentivity, several successful applications were demonstrated specially gas chromatography (GC), liquid chromatography (LC), solid-phase microextraction (SPME) and capillary electrophoresis (CE). The principal technical characteristics of fiber packed capillary column was introduced and the influential factors and operation key points were discussed. It's the application progress was reviewed, focus on the application of different sorts of fiber packed capillary column in gas chromatography and electrochromatography. The development trends of fiber packed capillary column technology was also presented.

Key words: fiber packed capillary column; preparation technique; capillary gas chromatography; capillary electrochromatography

《化验员基础知识问答》

该书2003年11月由化学工业出版社出版,至2006年已作了第3次印刷。本书紧紧围绕化验分析工作中的重点难点,采用问答形式并配以必要图表,突出各种标准和法规在化验分析工作中的应用,强调了基本理论、基本操作通用性和规范化。本书内容包括基础知识、常用标准物质和溶液;滴定法、重量法、比色法、分光光度法(包括可见光、紫外光、红外光)、比浊法、原子吸收和火焰发射光谱法、电化学分析法、色谱法、物理常数检验法;产品外观、气味、粒度、色度、白度、浊点、平均聚合度和数均分子量的测定。本书定价:37元(含邮费)。

购书地址:北京市东城区东东南大街160号 全国化学试剂信息站

邮政编码:100010 电话:010-65267161;010-65283411 传真:010-65267161