

新型溶胶 - 凝胶气相色谱柱：聚甲基苯基硅氧烷柱、Carbowax 柱及 PEG - Silane 柱

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要: 采用聚甲基苯基硅氧烷、Carbowax 20M、PEG - silane 为固定相制取了溶胶 - 凝胶气相色谱毛细管柱。在这些色谱柱上脂肪酸、酚类、胺和苯胺类、醇、醛等各类化合物都得到很好的分离。采用这些固定相的溶胶 - 凝胶柱对化合物的分离也表现出很好的重现性。溶胶 - 凝胶法制柱对各类固定相是普遍适用的方法。

关键词: 气相色谱; 溶胶 - 凝胶; 聚甲基苯基硅氧烷; Carbowax; PEG - silane; 色谱柱

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2004)04 - 0005 - 04

New Members in the Family of the Sol - gel Columns for Gas Chromatography: PMPS Column, Carbowax Column and PEG - Silane Column

WANG Dong - xin

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The sol - gel technology was employed to prepare new GC capillary columns with PMPS, Carbowax 20M and PEG - silane as stationary phases. On these columns, free carboxylic acids, phenols, amines and anilines, alcohols, aldehydes, etc., can be properly separated. Good separation repeatability on these columns was observed. This method is versatile for the preparation of columns with various stationary phases.

Key words: Gas chromatography; Sol - gel; PMPS; Carbowax; PEG - silane; Column

溶胶 - 凝胶气相色谱毛细管柱诞生于 1997 年, 是由美国南佛罗里达大学的 Malik 博士和本文作者首先提出来的^[1]。溶胶 - 凝胶柱的诞生是因为传统毛细管色谱柱的一些难以克服的固有缺陷。石英毛细管内表面的硅羟基需要衍生化而去活。由于内表面的硅羟基的分布模式和浓度都不同, 用同样方法将它们衍生化, 效果却可能各相迥异, 这给毛细管柱的批量生产造成很大问题。传统的制柱法是一个冗长的多步骤的过程, 主要包括去活、静态涂渍、固载化 3 个步骤^[2], 其中, 仅静态涂渍过程就长达 10 h 以上。为防止固定相的流动和在高温下的流失, 必须使固定相分子间交联而形成网状结构将其固载化。但是固定相分子和管壁间并未形成化学键, 高温下固定相的挥发流失仍不可忽视。另外, 自由基交联反应可产生难以控制的固定相改性。针对以上问题而设计的溶胶 - 凝胶法制得的柱子表现出良好的惰性、出色的分离性能、高柱效及高稳定性。而且, 与传统柱比较, 制柱时间大为缩短^[1,3]。已经进行的研究表明, 溶胶 - 凝胶柱能很好地分离游离的脂肪酸、胺、醇、酚等化合物^[1,4]。由于固定相与毛细管内壁间的键合, 溶胶 - 凝胶柱可在高温下正常工作。以制取的聚二甲基硅氧烷柱为例, 可在超过 400 °C 时使用^[3]。而且, 此类色谱柱的柱容量也远大于传统色谱柱^[5,6]。作者已经就最早研制的溶胶 - 凝胶聚二甲基硅氧烷柱、溶胶 - 凝胶 Ucon 柱进行了较为深入的研究^[1,6]。现对几种不同的采用新型固定相的溶胶 - 凝胶柱加以探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与药品

气相色谱仪: 岛津 17A, 带 FID 检测器。

自制溶胶 - 凝胶气相色谱柱所需材料与试剂: 石英毛细管 (250 μ m i. d., 美国 Polymicro Technology

收稿日期: 2003 - 07 - 19; 修回日期: 2004 - 04 - 05

作者简介: 王东新 (1949 -), 男, 江苏扬州人, 副教授, 博士。

gies Inc.) ; 二氯甲烷 (Fisher Scientific) ; 含氢硅油、三氟乙酸 (Aldrich) ; Carbowax 20M (Union Carbide Co.) ; O-[2-(trimethoxysilyl)ethyl]-O-methyl polyethylene glycol (即 PEG-Silane, Aldrich) ; 端羟基聚甲基苯基硅氧烷 (含苯基 14% ~ 18%)、甲基三甲氧基硅烷 (United Chemical Technologies Inc.) ; 所有其它试剂购自 Sigma 或 Aldrich。

1.2 溶胶 - 凝胶气相色谱毛细管柱的制备

1.2.1 制备溶胶 - 凝胶聚甲基苯基硅氧烷柱 截取石英毛细管 20 m \times 250 μ m i. d., 用氦气 (或氮气) 将 5 mL 二氯甲烷压入并流过该毛细管。继续通惰性气体 30 min 让其干燥。将 400 mg 端羟基聚甲基苯基硅氧烷、100 mg 含氢硅油、400 μ L 甲基三甲氧基硅烷、400 μ L 二氯甲烷及 200 μ L 三氟乙酸 (含 5% 水) 依次加入有盖微型离心管并振荡混和均匀。离心 1 min (13 000 r/min), 取上层清液 (Sol 溶液) 备用。

用惰性气体将上述 Sol 溶液压入石英毛细管。让溶液在管内停留约 20 min, 然后将溶液用惰性气体压出管外。继续通惰性气体 60 min, 让涂层干燥并与石英毛细管内表面键合^[1]。将该柱放入气相色谱仪内, 一端放空, 另一端接入汽化室, 在通入惰性气体的条件下, 以 1 $^{\circ}$ C/min 速率缓慢升温加热至 350 $^{\circ}$ C 并维持该温度 5 h。然后取出该柱, 压入 1 mL 二氯甲烷进行清洗。

1.2.2 制备溶胶 - 凝胶 Carbowax 20M 柱 截取石英毛细管 10 m \times 250 μ m i. d., 用氦气 (或氮气) 将 5 mL 二氯甲烷压入并流过该毛细管。继续通惰性气体 30 min 让其干燥。约 0.18 g Carbowax 20M 溶解在 500 μ L 二氯甲烷中, 加入 100 μ L 甲基三甲氧基硅烷及 45 μ L 三氟乙酸 (含 5% 水), 充分混合后, 离心 1 min (13 000 r/min), 取上层清液备用。以下步骤与 1.2.1 中相同, 但是其老化温度为 250 $^{\circ}$ C。

1.2.3 制备溶胶 - 凝胶 PEG-Silane 柱 用氦气 (或氮气) 将 5 mL 二氯甲烷压入并流过 10 m \times 250 μ m i. d. 石英毛细管, 继续通惰性气体 30 min 让其干燥后备用。固定相是 PEG-Silane, 用量与 1.2.2 中 Carbowax 20M 相同。其余药品的种类与用量完全与 Carbowax 20M 柱相同。色谱柱的制作步骤和处理条件也与 Carbowax 20M 柱相同。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离结果

图 1~5 为游离的脂肪酸、酚类、胺和苯胺类、醇、醛等各类化合物在溶胶 - 凝胶 Carbowax 20M 柱、溶胶 - 凝胶聚甲基苯基硅氧烷柱及溶胶 - 凝胶 PEG-Silane 柱上的分离。从这些图中可以看出, 所有的化合物峰形尖锐而对称。事实上, 这些谱峰的不对称因子 A 都为 1 (或几乎等于 1)。

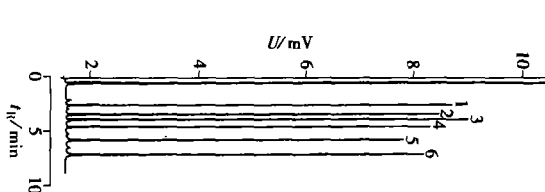


图 1 游离羧酸在溶胶 - 凝胶 Carbowax 毛细管柱上的分离

Fig. 1 GC separation of free carboxylic acids on a sol-gel coated Carbowax column

column: 10 m \times 250 μ m (i. d.) fused silica capillary column; stationary phase: sol-gel Carbowax 20M; carrier gas: helium; injection: split (100 $^{\circ}$ C, 250 $^{\circ}$ C); detector: FID, 350 $^{\circ}$ C; column temperature: programmed from 90 $^{\circ}$ C at 9 $^{\circ}$ C/min. peaks: (1) propionic acid, (2) butyric acid, (3) isovaleric acid, (4) valeric acid, (5) caproic acid, (6) 2-ethylhexanoic acid

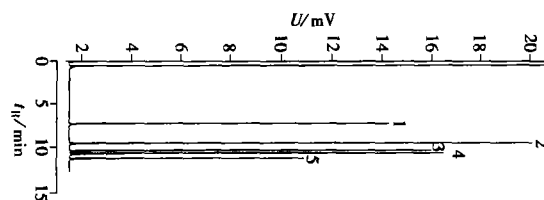


图 2 酚类化合物在溶胶 - 凝胶 Carbowax 毛细管柱上的分离

Fig. 2 GC separation of phenolic compounds on a sol-gel coated Carbowax column

column: 10 m \times 250 μ m (i. d.) fused silica capillary column; stationary phase: Carbowax 20M; carrier gas: helium; injection: split (100 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C); detector: FID, 350 $^{\circ}$ C; column temperature: programmed from 90 $^{\circ}$ C at 8 $^{\circ}$ C/min; peaks: (1) 2,6-dimethylphenol, (2) 2,5-dimethylphenol, (3) 2,3-dimethylphenol, (4) 3,5-dimethylphenol, (5) 3,4-dimethylphenol

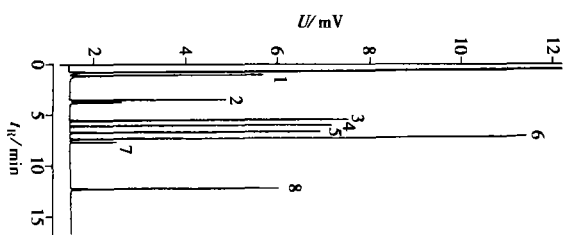


图3 胺和苯胺类化合物在溶胶-凝胶聚甲基苯基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig. 3 GC separation of amines and anilines on a sol-gel-coated PMPS column

column: 20 m \times 250 μ m(i. d.) fused silica capillary column; stationary phase: sol-gel PMPS; carrier gas: helium; injection: split (100 : 1, 300 : 1); detector: FID, 350 $^{\circ}$ C. column temperature: programmed from 80 $^{\circ}$ C at 7 $^{\circ}$ C/min. peaks: (1) ethanolamine, (2) 2-ethylcyclohexylamine, (3) *N*-methylaniline, (4) *N,N*-dimethylaniline, (5) *N*-ethylaniline, (6) 2-ethylaniline, (7) 3-ethylaniline, (8) dicyclohexylamine

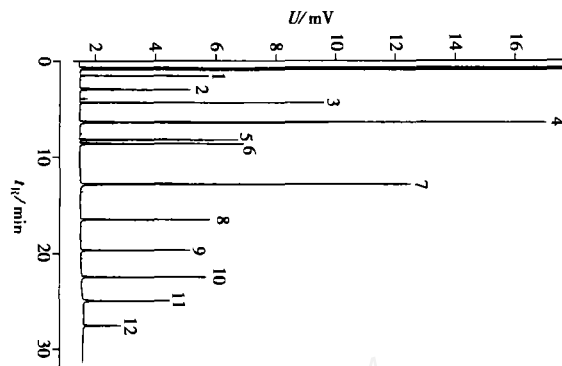


图4 醇在溶胶-凝胶聚甲基苯基硅氧烷毛细管柱上的分离

Fig. 4 GC separation of alcohols on a sol-gel-coated PMPS column

column: 20 m \times 250 μ m(i. d.) fused silica capillary column; stationary phase: sol-gel PMPS; carrier gas: helium; injection: split (100 : 1, 300 : 1); detector: FID, 350 $^{\circ}$ C. column temperature: programmed from 70 $^{\circ}$ C at 7 $^{\circ}$ C/min. peaks: (1) 1-butanol, (2) 2,3-butanediol, (3) 1-hexanol, (4) 1-heptanol, (5) *trans*-1,2-cyclohexanol, (6) 1-octanol, (7) 1-decanol, (8) 1-dodecanol, (9) 1-tetradecanol, (10) 1-hexadecanol, (11) 1-octadecanol, (12) 1-eicosanol

尤其值得一提的是游离羧酸和胺类化合物的分离。游离的酸在气相色谱分离中通常很难出峰,即使能出峰,峰形常常较宽且有拖尾。通常将其衍生为酯以后分析^[7]。但是如果衍生不完全,将会产生较大的分析误差。胺类化合物也比较难以分离。胺是碱性的,如果石英毛细管的去活不彻底,石英毛细管的内表面残留的呈酸性的硅羟基将对胺类表现出很大的活性,胺的峰形也会出现拖尾和变宽。

然而在图1和图3中,游离酸和胺的峰形证明了溶胶-凝胶柱的极好的去活效果。这种去活效果在本文作者的前期工作中已经得到了证明^[1,3]。

2.2 溶胶-凝胶柱的重现性

表1是二甲苯酚的异构体在同一根溶胶-凝胶 Carbowax 20M柱上的保留时间。10次测量的结果表明其测量的相对标准偏差不超过0.14%。而表2则是 Grob试剂在同一根溶胶-凝胶聚甲基苯基硅氧烷柱上10次重复测定的保留时间和相对误差。其相对误差不超过0.26%。

表1 二甲苯酚的异构体在溶胶-凝胶 Carbowax 20M柱上保留时间的重现性 ($n=10$)^{*}

Table 1 Retention time repeatability for dimethyl phenol isomers on a sol-gel Carbowax 20M column ($n=10$)^{*}

Solute	Average retention time t_R /min	RSD s_r /%
2,6-Dimethylphenol (2,6-DMP)	6.15	0.14
2,5-Dimethylphenol (2,5-DMP)	8.12	0.14
2,3-Dimethylphenol (2,3-DMP)	8.88	0.11
3,5-Dimethylphenol (3,5-DMP)	9.19	0.11
3,4-Dimethylphenol (3,4-DMP)	9.67	0.078

* Experimental conditions are the same as in Fig. 2

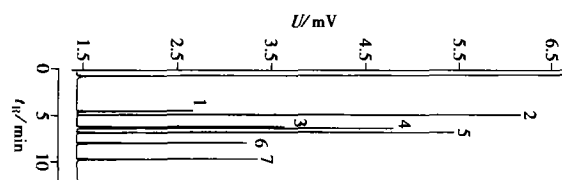


图5 醛类化合物在溶胶-凝胶 PEG-Silane 毛细管柱上的分离

Fig. 5 GC separation of aldehydes on a sol-gel-coated PEG-Silane column

column: 20 m \times 250 μ m(i. d.) fused silica capillary column; stationary phase: trimethoxysilane-terminated PEG; carrier gas: helium; injection: split (100 : 1, 300 : 1); detector: FID, 350 $^{\circ}$ C. column temperature: programmed from 70 $^{\circ}$ C at 7 $^{\circ}$ C/min. peaks: (1) nonanal, (2) benzaldehyde, (3) decylaldehyde, (4) *o*-tolualdehyde, (5) *p*-tolualdehyde, (6) undecylaldehyde, (7) dodecanal

表 2 Gob 试剂在溶胶 - 凝胶聚甲基苯基硅氧烷柱上保留时间的重现性 ($n = 10$)^{*}
 Table 2 Retention time repeatability for components of the Gob Test Mixture on a sol - gel PMPS column ($n = 10$)^{*}

Solute	Average retention time \bar{t}_R / min	RSD $s / \%$
2,3 - Butanediol	5.29	0.12
<i>n</i> - Decane	11.40	0.09
1 - Octanol	12.66	0.06
2,6 - Dimethylphenol	13.12	0.02
1 - Nonanal	13.58	0.02
<i>n</i> - Undecane	13.89	0.04
2 - Ethylhexanoic acid	14.18	0.26
2,6 - Dimethylaniline	14.54	0.02
Methyl decanoate	18.70	0.06
Dicyclohexylamine	20.57	0.05
Methyl undecanoate	20.77	0.05
Methyl dodecanoate	22.70	0.04

* Column: 20 m \times 0.25 mm i. d. fused silica capillary; stationary phase: sol - gel PMPS; carrier gas: helium; injection: split (100 : 1, 300); detector: FID, 350; column temperature: from 40, increased at 6 /min

保留时间良好的重现性表明溶胶 - 凝胶柱中固定相的稳定性。然而, 色谱柱之间的重现性是色谱柱更为重要的特性参数。作者用 Gob 试剂在同样尺寸的 3 根溶胶 - 凝胶 Carbowax 柱上进行测试, 柱与柱之间的最大相对标准偏差 (RSD) 不大于 2.13%, 而在溶胶 - 凝胶聚甲基苯基硅氧烷柱及 PEG - Silane 柱上, 此数值分别为 2.11% 和 2.35%。

溶胶 - 凝胶法制取以上几种不同固定相的毛细管色谱柱的平均成功率达 70%, 但是其中 PEG - Silane 柱的成功率却低于 70%。其原因可能是对固定相的性能不够了解, 操作过程中的条件控制有待进一步探索。前面所述 PEG - Silane 色谱柱的柱与柱之间的相对标准偏差较大, 其原因可能也在于此。

3 结 论

溶胶 - 凝胶法是一种全新理念上的制柱法。它创建了一个全新的毛细管内表面层, 摒弃了传统制柱法中试图让表面硅羟基衍生化的做法, 克服了传统方法中去活效果不一致的缺点。在这个过程中, 去活、固定相的涂渍及固定相的固载化被一步完成, 因而制柱时间大为缩短。溶胶 - 凝胶柱的柱效高、耐热性能好、柱容量大。最为重要的一点是溶胶 - 凝胶制柱法是一个普遍适用的方法, 用各种不同的固定相都可以制出性能稳定、分离效果好的溶胶 - 凝胶色谱柱。这包括已成功制取的溶胶 - 凝胶聚二甲基硅氧烷柱和 U - con 柱, 而上述 3 种不同固定相的溶胶 - 凝胶柱的测定结果再次证明了这一点。同时, 这一结果也为其他研究者的结果所证实^[8]。

参考文献:

- [1] WANG D X, CHONG S L, MALIK A. Sol - gel column technology for single - step deactivation, coating, and stationary - phase immobilization in high - resolution capillary gas chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69: 4566 - 4576.
- [2] POOLE C F, POOLE S K. Chromatography today[M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1991. 144 - 156.
- [3] 王东新, MALIK A. 溶胶 - 凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 467 - 471.
- [4] 王东新, MALIK A. 溶胶 - 凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱 [J]. 色谱, 2002, 20(3): 279 - 282.
- [5] 王东新, MALIK A. 聚二甲基硅氧烷溶胶 - 凝胶气相色谱毛细管柱与传统毛细管柱的柱容量比较[J]. 色谱, 2002, 20(6): 534 - 536.
- [6] WANG D X. Sol - gel chemistry - mediated novel approach to column technology for high - resolution capillary gas chromatography [D]. Tampa, Florida: University of South Florida, 2000.
- [7] BIAU K, KING G S. Handbook of derivatives for chromatography[M]. London: Heyden & Son Ltd, 1977. 39 - 103.
- [8] 孙代红, 李良超, 韩惠敏, 等. 溶胶凝胶法制备开链冠醚毛细管气相色谱柱[J]. 化学通报, 2002, 3: 182 - 184.