



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93107560.2

[51]Int.Cl⁵

G01N 30/60

[43]公开日 1995年1月4日

[22]申请日 93.7.1
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号
[72]发明人 张桂琴 马玉珍 李有志

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的制备

[57]摘要

本发明属于硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的制备方法。本发明制备一种中等极性 OV-17 固定相硅膜改性弹性玻璃毛细管柱,该柱具有柱效高、惰性好、热稳定性好的色谱性能,用于极性、非极性、中等极性,酸碱化合物均能达到快速分析的目的。满足了环保饮用水质挥发性有机有害物及丙烯酰胺水溶液中丙烯酸的气相色谱分析。

权 利 要 求 书

1. 一种硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的制备方法，其特征在于分以下步骤完成：

1) 用氮气压涂渍液充分满全柱，控制约5秒/滴，从柱端滴出；

2) 将3克左右橡皮泥温热软化做成圆柱状；

3) 在液滴滴下前快速将柱端插入橡皮泥中约1.5cm左右；

4) 色谱柱另一端接真空系统且置于恒温箱内，橡皮泥封端留在箱外；

5) 将橡皮泥处于较低温度下(0℃)；

6) 橡皮泥硬化收缩后，开启真空，挥发柱内溶液，直到溶剂挥发完为止；

7) 将色谱柱置于色谱仪恒温箱中，通氮气，升温45~60℃，恒温10~20分钟后，以2℃-3℃/min的升温速率程序升温到160-170℃老化14小时；

8) 温度升至270℃老化16小时后进行实测。

说 明 书

硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的制备

本发明属于硅膜改性弹性玻璃毛细管柱的制备方法。

刚性玻璃毛细管柱和弹性石英毛细管柱对极性固定液的直接涂渍均有困难，通常需经改性内壁，改性方法有硅溶胶和 SiO_2 粉末等。周良模、王光华、蒋宏丽(<<色谱>>1985, 2, 138)公开了采用硅溶胶改性玻璃毛细管内壁的技术，将N,N-双(α -氧乙基)甲酰胺溶于丙酮中，加入硅溶胶，制成一定浓度的N,N-双(α -氧乙基)甲酰胺，0.8%硅溶胶丙酮溶液，用动态法涂渍，用氮气吹干后，在色谱仪中，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 60°C 程序升温到 110°C ，然后在 110°C 下恒温老化1.5小时等处理方法。孙加和、林瑞芳(<<色谱>>1985, 2, 65)，他们采用 SiO_2 粉末进行改性弹性石英毛细管内壁：(1). SiO_2 悬浮液的制备：先将 SiO_2 粉在 300°C 下烘3小时，然后将粉末 SiO_2 与三氯甲烷和二氧六环(3:2)相混合，配成1毫升含有10毫克 SiO_2 的悬浮液，超声波振荡1小时， SiO_2 分散成均一的悬浮液，密封好，以供使用。(2). SiO_2 的涂渍：把毛细管一头插入所制备的 SiO_2 悬浮液；另一头与真空系统连接。开启真空泵缓缓将 SiO_2 液吸入柱内约柱长的十分之一左右，将此柱从真空系统取下，把充有 SiO_2 悬浮液一头与高压气源相接，调整好压力使液柱以1厘米/秒左右的速度通过柱子，通氮气赶走溶剂。若要得到较厚的 SiO_2 涂层，可以再涂一次 SiO_2 悬浮液。弹性石英毛细管内壁用 SiO_2 涂渍后再涂渍固定液。以上两种处理方法目的是粗糙毛细管内表面使其适合固定液铺展。这些方法所需材料来源困难，改性制作上操作麻烦。

本发明的目的是制备一种中等极性OV-17 固定相硅膜改性弹性玻璃毛细管柱，该柱具有柱效高、惰性好、热稳定性好的色谱性能；用于极性、非极性、中等极性，酸碱化合物均能达到快速分析的目的。满足了环保饮用水质挥发性有机有害物及丙烯酰胺水溶液中丙烯酸的气相色谱分析。

极性固定液的表面张力很大，而玻璃及石英的表面能较低，故极性固定液很难涂渍在玻璃毛细管及弹性石英毛细管内壁上，需经改性毛细管内壁后，再涂渍固定液；而硅膜的表面过剩自由能很高 ($<6 \times 10^{-4} \text{N/cm}$)，故极性固定液能直接涂渍在硅膜改性弹性玻璃毛细管内壁上。

本发明毛细管柱的制备是将OV-17 固定液溶于二氯甲烷中，制成OV-17 0.5%浓度的二氯甲烷涂渍液，用超声清洗机的超声波振荡将涂渍液中的气体赶走，然后用静态法涂渍弹性柱，具体做法是：
1. 用氮气压涂渍液充满全柱，控制约5秒/滴，从柱端滴出；
2. 将3克左右橡皮泥温热软化做成圆柱状；
3. 在液滴滴下前快速将柱端插入橡皮泥中约1.5cm左右；
4. 色谱柱另一端接真空系统且置于恒温箱内，橡皮泥封端留在箱外；
5. 将橡皮泥处于较低温度下(0℃)；
6. 橡皮泥硬化收缩后，开启真空，开始挥发柱内溶液，直到溶剂挥发完为止。然后将制备的OV-17 硅膜改性弹性玻璃毛细管柱经读数显微镜观测涂渍液膜均匀，
7. 将色谱柱置于色谱仪恒温箱中，通氮气，升温45-60℃，恒温10-20分钟后，以2℃-3℃/min的升温速率程序升温到160-170℃老化14小时；
8. 温度升至270℃老化16小时后进行实测。

采用(1)辛酮-2，(2)正辛醇，(3) $n\text{C}_{12}$ ，(4)2,4-二甲基苯胺，(5) $n\text{C}_{18}$ ，(6)2,4-二甲基苯酚，(7)萘、丙酮为溶剂的七种混合物作为柱子的评价物进样量每组份为5-10ng左右，在柱温 160℃测试的柱效和惰性。

做了两组试验，采用不同温度分别老化色谱柱，其色谱柱性能变化很大。色谱柱自60℃开始，以2℃/min程升到160℃-170℃老化14小时为第1组试验，情况如下：第1组，16m×0.22mm OV-17柱，在160℃-170℃老化14小时后，色谱柱液膜没有变化，但该柱对极性化合物有明显的吸附作用。如2,4-甲基苯酚6号峰有明显拖尾现象；最为突出的是正辛醇2号峰未出来，如图1所示。自100℃柱温开始以5℃/min程序升温到260℃考察柱子的热稳定性。随即自100℃柱温开始，以5℃/min程序升温到270℃老化2小时，实测表明正辛醇出现1小峰，峰高约4mm其它组份峰稍有改进。

第2组试验是在第1组的实验基础上，将16m×0.22mm OV-17色谱柱，自60℃柱温开始，以2℃/min速率程序升温到270℃老化14小时进行测试表明正辛醇出峰正常，2,4-二甲基苯酚峰以及其它组份峰均较理想。自柱温100℃开始，以5℃/min程序升温到300℃考察了柱子的热稳定性。此时观察柱子的液膜仍然很好。

采用不同温度老化硅膜改性弹性玻璃毛细管柱，两组实验色谱性能测试结果如表1所示。

表1 色谱柱性能测试结果

色谱柱	柱尺寸 (m×mm)	液膜厚度 (μm)	平均线速 (cm/S)	理论每米 搭片数	容量比 K 萘	热稳定性基线 漂移(A)
第1组实 验OV-17	16×0.22	0.275	11.5	2410	1.88	4.84×10^{-11} (260℃)
第2组实 验OV-17	16×0.22	0.275	10.5	4260	1.70	1.04×10^{-11} (300℃)

采用不同温度老化硅膜改性弹性玻璃毛细管柱，两组实验色谱图如附图1.2所示。

图1为第1组OV-17固定相硅膜改性弹性玻璃毛细管柱色谱图。

图2为第2组03-17固定相硅膜改性弹性玻璃毛细管柱色谱图。

实验结果表明，采用第2组实验条件老化色谱柱，该柱具有柱效高、惰性好、热稳定性好的色谱性能，如图2及表1所示。

重复制备柱子实验，重现性很好，该柱在实际工作中已得到良好应用。

本发明制备的中等极性OV-17固定相硅膜改性弹性玻璃毛细管柱，具有柱效高、惰性好、热稳定性好的色谱性能：用于非极性、中等极性、极性以及强极性、酸、碱化合物均有分析快速、定量准确可靠、重现性好等优点。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：将涂渍的OV-17固定相， $16.5\text{M} \times 0.27\text{mm}$ 硅膜改性弹性玻璃毛细管柱置于色谱仪恒温箱中，恒温 45°C ，通氮气20分钟后，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温以 160°C ，老化14小时，及又在 270°C 老化16小时后进行实测，色谱柱性能很好。

实施例2：将涂渍的OV-17固定相 $16\text{M} \times 0.22\text{mm}$ 硅膜改性弹性玻璃毛细管柱置于色谱仪恒温箱中，恒温 55°C ，通氮气10分钟后，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温到 170°C 老化14小时，及又在 270°C 老化16小时后进行实测。其色谱性能与例1相同。

说明书附图

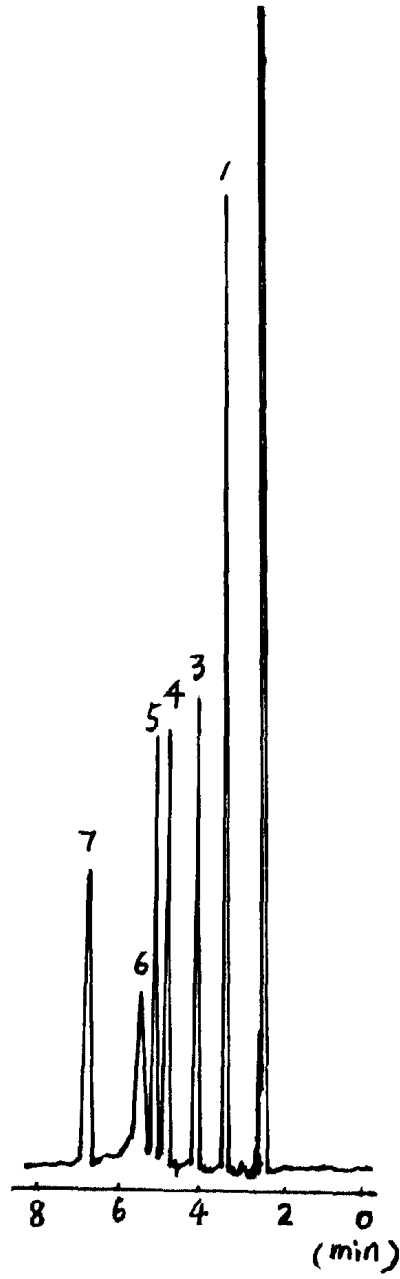


图 1

说明书附图

图
2

