

气相色谱柱切换技术与应用

王清海

(中国科学院大连化学物理研究所)

作为分析化学重要分析手段之一的气相色谱技术,已在许多科学领域得到越来越广泛的应用,解决了分析化学中许多重要课题。但在实际应用中,有时还会遇到困难。问题在于样品的复杂性和样品中痕量组分的分析。世界上物质种类之多无法计算,而样品的复杂性也是难以估量的。例如有人分析烟草烟雾得到了上千个色谱峰,可是经质谱定性表明,平均每个峰又含有二个组分。对于这样的复杂样品,用常规的单柱色谱分析,无论怎样增加柱效,也无法得到满意的分离。况且,许多样品中还会含有沸点相近、极性相近、结构异构和光学异构等难分离物质对,这就使靠一种固定相的选择性解决这些物质对的分离难以实现。至于痕量组分的分析,无论用毛细管色谱定量,还是以分离度相对低的填充色谱分析,同样会遇到许多困难。为了解决大量存在的复杂样品的分离和痕量组分的定量问题,Deans⁽¹⁻⁵⁾Schomberg^(6,7)Bertsch^(8,9), Jennings⁽¹⁰⁾和 Willis^(11,12)等许多科学家进行了多柱切换技术的研究。

柱切换技术在文献上报道时多称为二维或多维(Two or Multi-Dimensional)柱切换技术。系指两柱或多柱的联用。这种联用不只是柱子的简单连接,而且能改变载气(或样品)在各柱中的流动方向。本文主要讨论二维柱切换技术,二维柱切换的功能和应用。

二维柱切换技术的讨论

二维柱切换也可分有阀和无阀柱切换技术两类。其原理流程见图1(1)。有阀切换是用一个或几个可以转动(或滑动)的多通阀连结柱子。这里,用一个四通和一个六通阀为例来讨论双柱系统操作方法。如图2, I 为进样器, D₁、D₂为检测器。(一)为直通式,设两阀均为A位,此时样品经柱1后再经柱2进入检测器D₂。(二)为切割

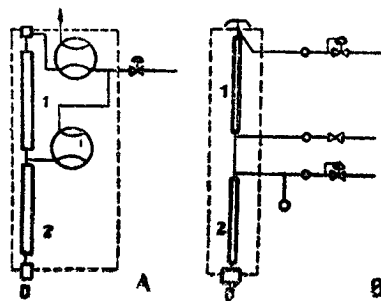


图1 有阀切换(A)和无阀切换(B)原理图

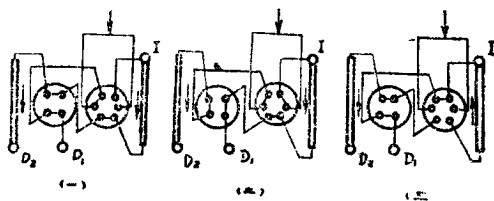


图2 有阀切换流程图

式,六通阀位置不变(仍为A位),而把四通阀转到B位,此时样品不进入柱2,仅经柱1流入检测器D₁。(三)为反吹式,把四通阀转回A位,六通阀转到B位。当系统在直通式进样后转入(三),则仅进入柱2的部分样品能进入检测器D₂,而留在柱1的样品会从柱1的进口被吹出。

无阀切换技术是根据Deans的压力平衡原理设计的(如图1B)。通过使用稳压器、电磁阀和调流阀来控制双柱系统的柱前压力和载气流向,从而实现直通式,切割式和反吹式三种操作状态。由于所用的阀件都设在炉外,而且样品不通过这些阀件,所以和有阀技术相比,把这种技术称为无阀切换技术。下面以西门子公司生产的双毛细管柱切换系统为例说明无阀切换技术操作方法(如图3)。

图3中, NV₁, NV₂和 NV₃为三个调流阀, DR₁和 DR₂分别为两柱前之稳压阀, MV₁和 MV₂为电磁阀, Dr₁和 Dr₂为阻力毛细管。柱1和柱2之间

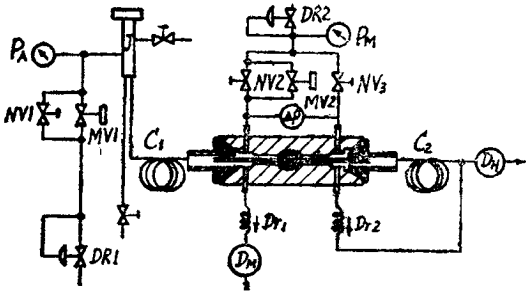


图 3 SICHROMAT 2 无阀切换系统

是一个带阻力的六通接头。柱1前压力为 P_A ，柱2前压力为 P_M ，六通接头两端压差为 ΔP 。各种操作就是通过调节稳压阀和调流阀的大小，控制电磁阀的开闭，从而控制 P_A 、 P_M 和 ΔP 的大小来实现的。操作方式如下表，其载气流向如图4。

操作方式	电磁阀状态		系统压力		载气流向	
	MV_1	MV_2	P_A	P_M	ΔP	柱1 柱2
一直通式	开	开	$P_A > P_M$	正	正	正
二切割式	开	闭	$P_A > P_M$	负	正	正
三反吹式	闭	开或闭	$P_A < P_M$	正或负	反	正

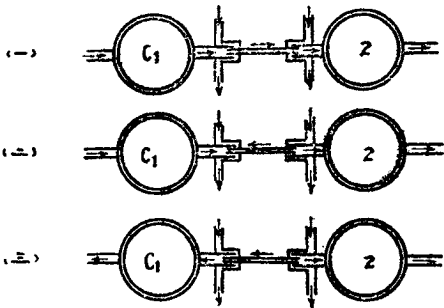


图 4 三种操作方式载气流向图

比较有阀切换和无阀切换两种技术，只是改变载气流向的动力不同，而它们的功能是完全相同的。即都能实现直通式、切割式和反吹式三种操作方式。都可以通过直通式和切割式的结合把样品峰选择的切入柱2完成中心切割 (Heart Cutting)，从而提高系统的分离能力。或者用反吹操作，控制某些重组分不流出柱1，而被反吹放空，从而缩短分析时间，并起到保护主柱 (柱2) 的作用，这是它们的共同优点。

有阀切换早在五十年代就开始了，由于阀件要放在炉内，而且样品要通过阀体，因而有样品的污

染、吸附和反应等问题，对阀件本身的结构 (死体积大小)、材料的化学和热稳定性都有较高要求。因而限制了有阀切换的发展。只是在填充色谱，低温和气体分析中得到应用。近年来由于人们注意到研制小体积 (或称无死体积)、化学和热稳定性好的多通阀，才使应用范围逐渐扩大，并且希望用于毛细管色谱系统中。在这类阀件中，美国 Valco 公司产的各类多通阀较为有代表性，结构如图5 (13)。这种阀是由特种钢和碳氟化合物的高聚物制成的，死体积很小，化学稳定性好，可耐350℃。

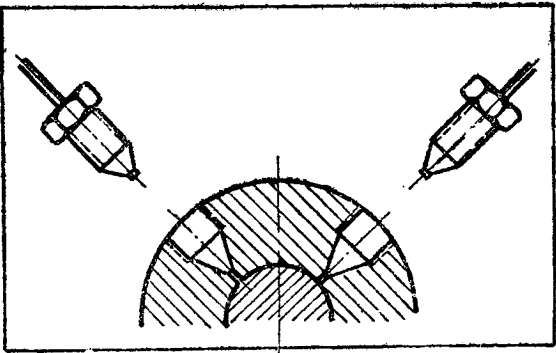


图 5 Valco多通阀结构图

对于无阀切换系统，两根柱子连在带内阻力管的六通接头上，载气流向是靠改变压力平衡来控制的。图6是西门子公司SICHROMAT型色谱仪的六通接头剖面示意图。结构简单，关键是有一根长24毫米，内径小到0.1毫米的铂铱管，而这管的外径细到足以插入毛细管柱的内部。无阀切换技术是从六十年代末开始研究的，由于样品不通过所有控制的阀件，不会有污染问题，两柱间死体积小而不受温度限制，因而发展较快。

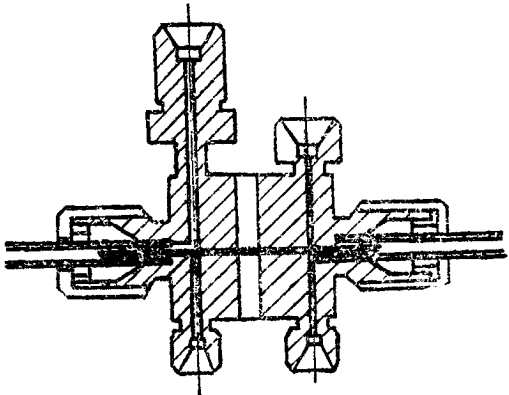


图 6 无阀切换系统六通接头柱切换技术的功能及其应用

(一) 溶剂切割：以单柱气相色谱分析时，有时会遇到样品峰出在溶剂峰的尾上；或者预测定的

微量组分峰出在一个浓度较高组分峰的尾上，给定量带来困难，这时采用溶剂切割是很有效的。操作步骤是先用切割式操作，把预分析组分的前峰（溶剂峰或高浓度组分峰）切入第一检测器或在柱1后放空，当预测组分接近第1柱尾端时，迅速改为直通式操作，这时，全部预测组分连同少量溶剂（或浓组分）进入第2柱再分离，分离度会大大提高。图7是面粉中磷酸三乙酯测定的色谱图（14）。溶剂切割前，预测组分（峰1）和溶剂在填充预柱和毛细管主柱上的分离情况分别如图7A、B所示。而溶

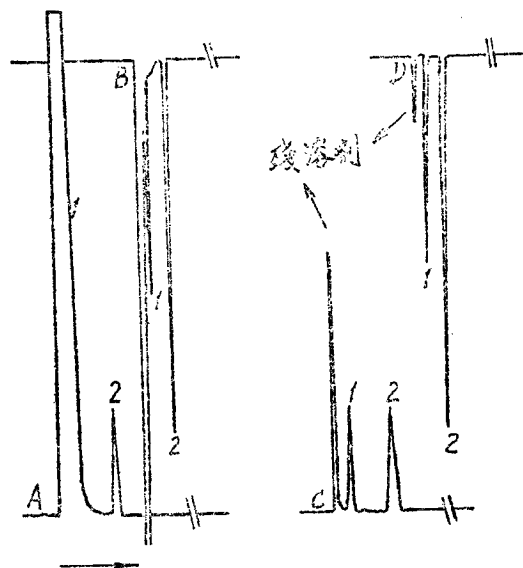


图7 面粉中磷酸三乙酯的定量测定

剂切割后，在预柱和主柱上的分离情况分别如图7C、D所示。可以看出，切割后，磷酸三乙酯（峰1）得到了完全的分离。己烷中微量苯的测定是溶剂切割的又一例子（15）。图8A、B分别为溶剂切割前后的色谱图。

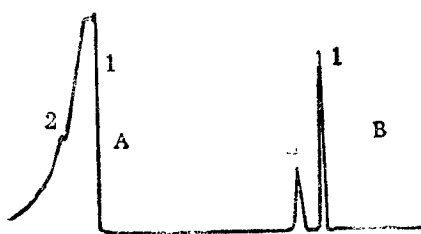


图8 己烷中痕量苯的测定
峰 1. 己烷, 2. 苯。

（二）中心切割：中心切割（Heart Cutting）主要解决难分离组分或难分物质对的分离。操作方法是先用切割式把难分组分前面组分在柱2前面放空，而后以直通式操作把难分组分放入柱2，然后

再用切割或反吹把难分组分后的组分在柱1后放空或从柱1反吹出去。这样就仅把中间一组难分组分切入柱2，并在性能不同的柱2上得到完全分离。图9是一个典型中心切割色谱图。在柱1上没能得到分离的一组峰，切入柱2后，被分离成八个单个峰，可见，中心切割操作是非常有效的，它不仅利用了两个柱子的分离效率和选择性，而且排除了前后各组分的干扰。

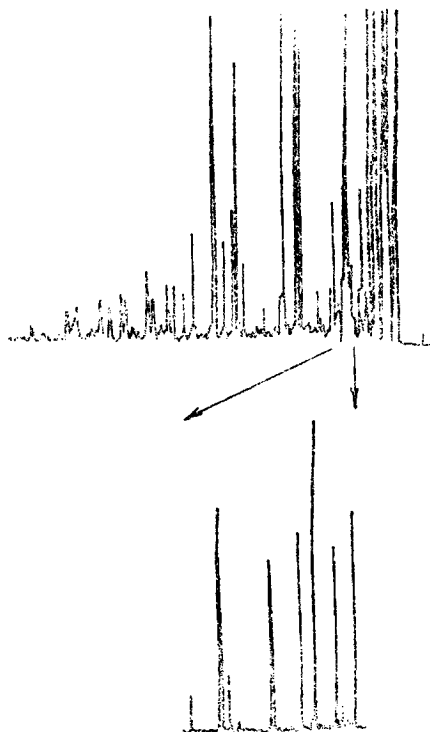


图9 中心切割操作的色谱图

另一个中心切割操作的例子，是用OV—101预柱和手性毛细管主柱，分离蛋白质氨基酸光学异构体（图10）（16）。在图10D中，虽然九对峰得到基本分离，但峰密度大，相互交错。图10中B、C为切割操作时在OV柱上和手性柱上得到的色谱图。明显看出，中心切割，在手性柱分出的4、5和8号三对峰，无论对定性和定量都是满足要求的。

3.反吹：反吹操作就是把样品的重组分从柱1进口吹出。开始用直通式操作，当预测的轻组分进入柱2后，立即改用反吹操作，使重组分反吹出去，缩短了分析时间，减少了重组分对柱2的污染，起到保护主柱作用。图11石油中二硫化碳的测定体现了反吹操作的多种优点。在鲨鱼烷柱上，二硫化碳与C₆组分同时流出（如图11A）。采用反吹时，把碳六以后组分全部吹除，因此，仅二硫

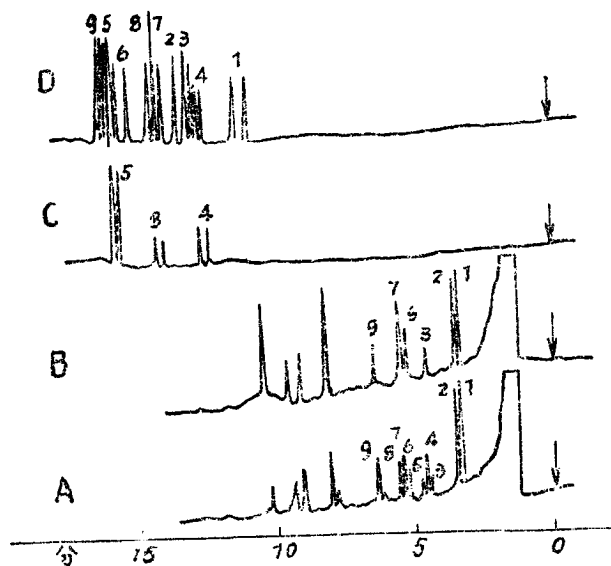


图10 中心切割分氨基酸对映体

化碳、碳六和碳六以前组分在柱2后的氢焰-氮磷组合检测器上得到检测(图11, B)。使二硫化碳得到很好的分离。

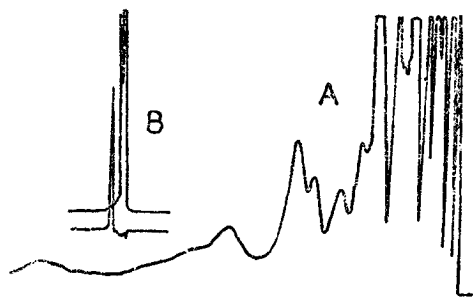


图11 以柱切换技术测定石脑油中二硫化碳

(四) 痕量组分浓缩: 预柱加冷阱的双柱切换系统是在线浓缩痕量组分的一个有效方法。图12是在两根3米×2.4毫米, 涂APIZON填充柱和中间冷阱系统上得到的色谱图(5)。痕量组分对二甲苯在溶剂中, 保留时间为 t (图12 A), 用多次中

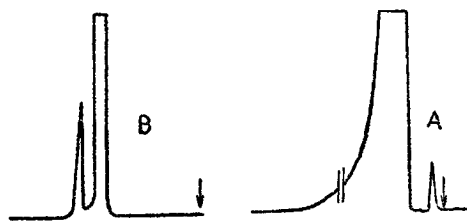


图12 痕量组分浓缩色谱图

心切割, 把 $4t$ 时间流出的组分切入冷阱。而后二次进样就得到如图12B的色谱图。

(五) 分析复杂样品: 航空煤油中低级芳烃的分析。预柱是交联毛细管柱, 长20米; 主柱是长72米的N,N-双氰乙基甲酰胺柱。这是一个选用不同极性柱, 配合切割操作进行复杂样品分离的一个实例。先用切割式操作, 把包括轻芳烃在内的 C_{10} 以前的组分切入主柱。由于主柱对芳烃的特殊选择性, 即苯会在 C_{10} 以后流出, 所以主柱分离后, 低级芳烃与其它组分得到完全分离(图13B)。

双毛细管柱切换系统, 用中心切割配合保留指数定香料油组分, 是又一个复杂样品分析的例子(图14)(7)。柱1为20米×0.25毫米的OV-101柱, 柱2为35米×0.25

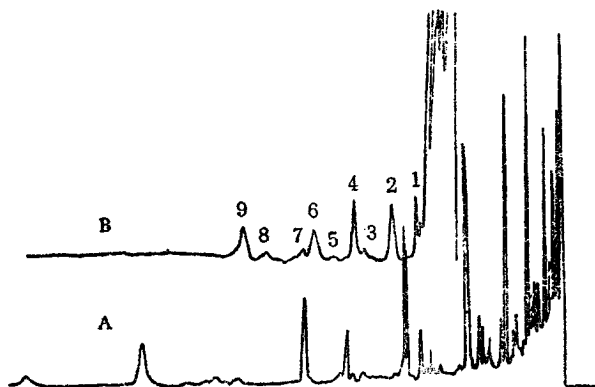


图13 航煤中轻芳烃双柱系统测定

1. 苯, 2. 甲苯, 3. 乙苯, 4. 间对二甲苯, 5. 正丙苯, 6. 邻二甲苯, 7. 1,3,5-三甲苯, 8. 1,2-甲乙基苯, 9. 1,2,4-三甲苯。

毫米的OS-138柱, 在160℃等温操作。柱1流出包括了加入的甲烷, C_3 、 C_4 和 C_5 标准样, 用以标出中心切割时间。从 C_{12} 到峰8被切入冷阱, 然后二次进样, 得到如图14B的色谱图。图中包括了标样正构烷烃以测香料油中几个峰的流出顺序。

参考文献

- (1) D. R. Deans, *Chromatographia*, 1, 13(1968).
- (2) D. R. Deans, *J. Chromatogr.*, 13, 477(1965).
- (3) D. R. Deans, M. T. Huckle and R. M. Peterson, *Chromatographia*, 4, 279(1971).
- (4) D. R. Deans, *Anal. Chem.*, 43, 2026(1971).
- (5) D. R. Deans, *J. Chromatogr.*, 203, 19(1981).
- (6) G. Schomburg and F. Weeks, *Gas Chromatography*, Edited by S. G. Perry, Applied

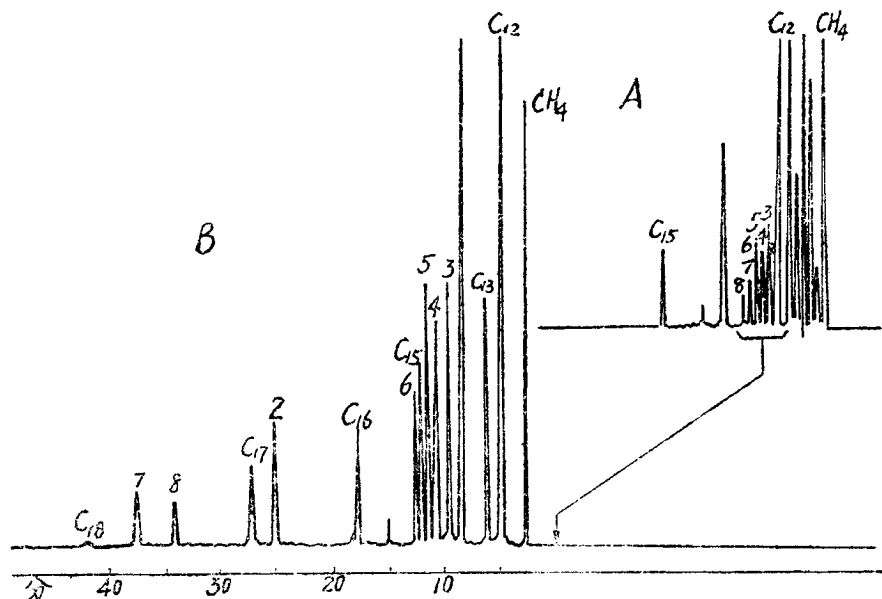


图14 中心切割测定香油

- Science Publ. London, p. 235, 1972.
- (7) G. Schomburg, H. Husmann and F. Weeks, J. Chromatogr., 112, 205 (1975).
- (8) W. Bertsch, E. Anderson and G. Holzer, Chromatographia, 10, 449 (1977).
- (9) W. Bertsch, HRC & CC, 1, p. 35. p. 187. and p. 239 (1978).
- (10) W. Jennings, J. A. Settlege and R. J. Miller, HRC & CC, 2, 441 (1979).
- (11) D. E. Willis, Anal. Chem., 50, 827 (1978).
- (12) D. E. Willis, Anal. Chem., 44, 387 (1972).
- (13) Catalog, Valco Instrument Co., Houston Texas
- (14) W. Blass and G. Guiochon, J. Chromatogr., 172, 67 (1979).
- (15) 周良模, 朱道乾, 王清海, 王光华, 卢佩章, 分析化学, 463, (1984).
- (16) 王清海, 福朗克, 王光华, 周良模, 拜耳, 卢佩章, 分析化学, 8, 662 (1984).
- (17) Zhou Liangmo, Wang Qinghai, Wang Guanghua and Lu Peichang, 《中日分析化学双边讨论会论文摘要》, p. 117, 1983.

(收稿日期: 1985年2月27日)