

毛细管气相色谱柱知识简介

通常来说，一根毛细管色谱柱由两部分组成——管身和固定相。管身一般使用熔融二氧化硅或不锈钢作为基本材质；而固定相种类就有许多了。大部分的固定相是液体或胶状的高分子量，具有高热稳定性的聚合物，最常用的是聚硅氧烷（有时误称为硅氧烷）和聚乙二醇，另外还有一类是小的多孔粒子组成的聚合物或沸石(例如氧化铝、分子筛等)。

管身：熔融二氧化硅即高纯度合成石英（以下通称熔融石英），通常在其表面涂上一层聚酰亚胺做为保护层。涂层后的熔融石英毛细管呈褐色；但是涂层后的毛细管之间的颜色却不尽相同。色谱柱的颜色对于其色谱性能没有什么影响。经过持续的较高温度处理后，聚酰亚胺涂层管的温度会变得比以前更深；标准的聚酰亚胺涂层管熔融石英管的温度上限为 360℃，高温聚酰亚胺涂层管的温度上限为 400℃。

熔融石英管的内表面会用一些化学方法进行处理，尽量的减小样品和管壁之间可能存在的相互作用。所用的试剂和处理方法一般是依据将要涂在内壁上的固定相种类来确定的。硅烷硅烷化处理则是最为常用的处理方式，即使用硅烷类的试剂和管壁内表面上的硅基醇基团进行反应，使其变为甲基硅烷基或苯甲基甲基硅烷基。

当实验要求更高的使用温度时，我们可以来用不锈钢毛细柱来代替熔融石英毛细柱。不锈钢毛细柱在使用温度(耐高温)及日常维护(不易折断等)的性能和指标上都优于熔融石英毛细柱。但是不锈钢材质的惰性没有熔融石英好，它可以和许多的化合物相互作用，产生反应。所以通常可以用化学方法对其进行处理，或者是在它的内壁再涂上薄薄的一层熔融石英，以增加不锈钢管的惰性；经过适当处理后，不锈钢毛细柱的惰性与熔融石英毛细柱的不相上下。

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)

固定相：聚硅氧烷、聚乙二醇

聚硅氧烷在其用途的多用性、性质的稳定性上都有优良的表现也是目前最为常用的固定相。标准的聚硅氧烷是由许多单个的硅氧烷重复联接构成：每个硅原子与两个功能基团相连，功能基团的类型和数量决定了固定相总体类型和性质常见的四种功能基团为甲基、氰丙基、三氟丙基和苯基。

最基本的聚硅氧烷是由 100%甲基取代的。当有其他种类的取代基出现时，该基团的数量将由一个百分数来表示。例如：5%二苯基—95%二甲基聚硅氧烷表示其包含有 5%的苯基基团和 95%的甲基基团。“二”是表示每个硅原子包含有两个特定基团，但当两个特定基团完全相同时，我们有时也会省略这种叫法。如果甲基的百分数没有表征，则表示它的含量可能是 100%(如 50%苯基—甲基聚硅氧烷表示甲基的含量为 50%)。有时我们可能对氰丙基苯基的百分含量产生错误的理解，如 14%氰丙基苯基—二甲基聚硅氧烷表示的是其含有 7%氰丙基和 7%苯基(另有 86%的甲基)，因为一个氰丙基和一个苯基连接于同一个硅原子上，所以 14%是一种加和的表征方式。

我们有时会用低流失或“ms”来表征一类固定相。这一类固定相是在硅氧烷聚合物中链接一定数量的苯基或苯基类的基团，通常我们称之为“亚芳基”。由于它们的加入，聚合物的链接变得更加坚固稳定，保证了在较高温度时，固定相不会产生降解。也就是说，进一步降低了色谱柱的柱流失，提高了色谱柱的使用温度。与原始的非亚芳基类型的固定相相比，亚芳基固定相不仅拥有相同的分离指数，而且在色谱柱的维护等方面也有许多的调整（例如 SE 52 和 SE54）。尽管同类普通型和低流失型固定相的分离性能相同或极为相似，但是在某些方面还有微小的区别。另外，我们也使用一些没有相应“普通型”的独特低流失固定相。

聚乙二醇是另外一类广泛应用的固定相。有些我们称之为“WAX”或“FFAP”。聚乙二醇不象聚硅氧烷那样有多种取代基团，它是 100%固定基质的聚合物。相对于聚硅氧烷，聚乙

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)

二醇固定相色谱柱的寿命较短，而且容易受温度和环境（有氧环境等）的影响。另外，聚乙二醇固定相在相应的 GC 实验条件下需保持液态。但由于其独特的分离性能，聚乙二醇仍是我们常用的固定相之一。

常用的聚乙二醇 GC 固定相有两种，一种是能在较高温度下使用的，但是它的活性相对较高一些（也就是说有些化合物的色谱峰会有拖尾现象）另一种的使用温度上限较低，温度下限也较低，但使用中所表现出的再现性和惰性比上一种要好。在分离指数上，上述两种固定相有轻微的差异。还有一种是 pH 阳离子改性聚乙二醇固定相。FFAP 柱就是一类用对苯二甲酸改性的聚乙二醇作为固定相的。这种色谱柱常用于分析分离酸性化合物。另外，我们也用碱性化合物对聚乙二醇固定相改性用来分析分离碱性化合物（CAM）。普通分析色谱柱分离强酸或强碱化合物时会出现色谱峰拖尾现象，使用 pH 改性固定相后，这种现象会明显地减小。

气-固固定相：就是在管壁表面粘合很薄一层的小颗粒物质，通常叫做多孔层开口管（PLOT）柱。样品是通过在气-固固定相上产生吸附/脱附作用来分离的。因为所用颗粒是多孔的，所以在分离过程中，既有尺寸排阻作用，也有分子择形过程。最为常用的 PLOT 柱固定相有苯乙烯衍生物、氧化铝和分子筛等。PLOT 柱的保留性能非常突出，用它可以进行那些常规固定相做不到的分析分离。对于那些要求在低于室温的条件下，使用聚硅氧烷或聚乙二醇固定相进行的分析分离，PLOT 柱在室温或高于室温的状态下就可以轻易完成。烃类和硫化物气体、惰性和永久性气体以及低沸点溶剂等都是常用 PLOT 柱进行分析分离的化合物。

有些 PLOT 柱的固定相有时会有粒子的流失，由于这个原因，可能会对那些依靠检测颗粒物质的检测器产生负面的影响。例如质谱检测器由于在色谱柱的出口是一个高真空的空间，所以极易受色谱柱离子流失的影响。

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)

要做，就做最好的！要干，就干最专业的！ 色谱，关键是样品预处理！

欢迎大家与我交流，我的邮箱：sh.wangxf@hotmail.com

键合和交联固定相：交联是将多个聚合物链单体通过共价键进行连接，键合是将其再通过共价键与管壁表面相连。这样处理的结果使得固定相的热稳定性和溶剂稳定性都有较大的提高。所以，键合交联固定相色谱柱可以通过溶剂的浸洗，从而去除柱内的污染物。大多数的聚硅氧烷和聚乙二醇固定相都是经过键合交联处理的。另有少数固定相是不用键合或键合交联进行处理的。但如有可能，能够进行键合交联的，都会对固定相做出相应的处理。

柱流失：所有的色谱柱都有柱流失的现象。这是由于固定相的正常降解而产生的被洗脱物质。柱流失会随着温度的升高加剧。我们可以通过流失曲线或图清楚地看到这种变化。一般我们会在程序升温的条件下做一次空白试验，温度要升至色谱柱的温度上限，并持续该温度 10—15 分钟，这样就可以得到该色谱柱的正常流失曲线图。

从流失图中我们可以得到几个重要的指标。空白试验的基线在较低温度区域相对平坦，到离温度上限 30—40℃时开始急速地上升，直至达到温度上限。在上限温度持续期间，基线又变得平稳许多。几分钟后基线会又变得完全平坦。如出现明显或严重的偏差，其并不是由于色谱柱流失引起的。色谱柱的流失是一种持续的过程--并不会偶然地开始，也不会突然地停止。如果在空白试验中得到了色谱峰，这并不是由于柱流失而引起的，它极有可能是 GC 系统中的污染物质。使用质谱检测器进行检测并与谱库对照，您会发现它们是一些含硅的化合物。它们的来源极有可能是进样垫。

一般来说，极性固定相的流失率较高，较低温度下，它们的流失就很明显。如果您使用的检测器对固定相中任何原子或功能团都有特别灵敏的响应，那么柱流失就非常明显了。就算柱流失不是很严重，但由于检测器对柱内降解产物有较灵敏的响应，会导致很强的基线噪声。在氰丙基取代聚硅氧烷固定相与 NPD 系统或聚乙二醇柱与 ECD 系统中，这种现象就很突出。由流失图中我们可以看到，在高温区域柱流失会迅速升高。当流失率增高时，我们无法用一种绝对的方法去测量指示。柱流失最佳的测量方法是测量在两种温度下背景信号的

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)

要做，就做最好的！要干，就干最专业的！ 色谱，关键是样品预处理！

欢迎大家与我交流，我的邮箱：sh.wangxf@hotmail.com

不同或改变。通常我们会选择色谱柱的温度上限和 100℃这两个点，绝对的背景信号通常是整个 GC 系统背景的组合，我们不可能测量出柱流失对这个信号有多大的贡献。而测量柱流失的相对数量，其它对背景信号有贡献的因素也就被减去了。大多数的色谱柱是通过 FID 进行检测的。FID 的输出信号为微微安培(pA)。流失水平就是在两种温度下 FID 信号值的差 (ΔpA)。由于这些数值随检测器响应的变化而变化，所以只有在相同的实验条件下使用同一个检测器，或者，在标准的流量条件下使用相同标准的检测器，并且流失数值以 $pg C / 克$ 固定相来表示，这样做的数据才真实有效。

随着色谱柱的使用，柱流失会不断地升高。色谱柱暴露于有氧环境(空气)中和 / 或者持续在等于或接近色谱柱的上限温度条件下被使用，都会加速色谱柱的流失。柱流失突然或快速的升高则可能是色谱柱有损坏或 GC 系统有问题出现。而持续在高于色谱柱上限温度下操作使用，持续使色谱柱暴露于有氧环境中(通常由于泄漏)，或者不断分析的样品中有破坏性物质，这些都可能是问题的原因。

色谱柱温度极限：一根色谱柱通常有两个温度极限，温度下限和温度上限。如果在低于温度下限的条件下实验，得到的色谱峰又圆又宽(柱效降低)。但是色谱柱并不会受到什么损坏。这样并不能发挥色谱柱的正常功能。在达到下限温度或者高于下限温度时，得到的色谱峰会有明显的好转。

温度上限一般有两个固定的数值。较低的是恒温极限，在该温度下色谱柱可以正常地使用，柱流失的寿命不会受到影响。较高的数值是程升极限，在此温度下色谱柱使用时间如果在 10—15 分钟内，色谱柱的流失和寿命不会受到太大的影响。但如果持续时间过长，则会增加色谱柱的流失，缩短色谱柱的寿命，固定相和熔融石英管的惰性都有可能被破坏。

色谱柱容量：色谱柱容量是指色谱柱对一种溶质可容纳的最大量值，一旦超过此数值，该溶质的色谱峰就会发生畸变，也就是说该溶质超载。超载的色谱峰并不均衡而且沿固定方

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)

要做，就做最好的！要干，就干最专业的！ 色谱，关键是样品预处理！

欢迎大家与我交流，我的邮箱：sh.wangxf@hotmail.com

向变化。一般我们称之为“鲨鳍”峰。PLOT 柱超载表现为色谱峰的拖尾。不过以上种种情况对色谱柱本身没有什么影响。

柱容量与固定相的极性、膜的厚度、柱内径和溶质保留度等有关。如果色谱柱对一种溶质的容量很高，则表明该溶质与固定相的极性很相似(相似相溶)。例如，一根极性柱对极性化合物的容量一定大于对非极性化合物的容量；厚膜和大口径的色谱柱，其相对柱容量也会较高；而溶质的保留度增加会使柱容量降低；如果两种溶质极性类似，后出峰的化合物更容易发生超载现象。

Good attitude + Good study + Good practice = Good service + Good business

QQ: 182296889

Mail: sh.wangxf@hotmail.com

—————By (维修工一家有田)