

新的聚乙二醇类气相色谱柱的工业应用

应用简报

作者

Taylor Hayward¹、Yujuan Hua¹、
Ronda Gras^{1,2} 和 Jim Luong^{1,2}

¹ 陶氏化学加拿大公司

PO BAG 16, Highway 15,
Fort Saskatchewan,
Alberta, T8L 2P4

² 塔斯马尼亚大学澳大利亚分离

科学研究中心 (ACROSS)
Private Bag 75, Hobart,
Tasmania 7001, Australia

Gary Lee、Allen Vickers 和
Ngoc A Dang
安捷伦科技公司

摘要

市场对高灵敏度、高重现性且可靠的活性分析物分析法的需求日益增长，因此，对气相色谱的柱技术要求也越来越高。活性分析物之所以难以分析，是因为可能被气相色谱流路中的活性位点所吸附。安捷伦科技最近推出了一款 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱。这种惰性极高的毛细管柱涂覆了一层创新型聚乙二醇 (PEG) 固定相。本应用简报展示了该固定相在分析含极性官能团的化合物时出色的惰性。结果表明该色谱柱适用于多种棘手的工业应用。

前言

对于气相色谱分析，色谱柱是该系统的核心，分析物与固定相之间相互作用从而实现组分的分离。采用聚乙二醇 (PEG) 固定相的气相色谱柱广泛用于分析含极性官能团的化合物。基于氢键和酸碱相互作用的独特分离机制，PEG 固定相可轻松应对许多复杂的工业应用。同时也是为 GC-GC 或 GC×GC 等技术提供固定相正交分离的一项良好选择。但 PEG 类色谱柱不太稳定、耐用性较差，并且与大部分聚硅氧烷键合色谱柱相比，其最高操作温度较低。而且，PEG 类色谱柱的寿命短，也更易因过热或氧气暴露而导致损坏。



Agilent Technologies

传统 PEG 色谱柱由于固定相的总体惰性较差，尤其在分析醇类、醛类以及有机酸类等活性极性化合物时就有局限性 [1]。这些极性化合物的分子会吸附或吸收到固定相的活性位点上，导致响应降低并形成拖尾峰，从而影响系统的可靠性和性能。

表面去活技术领域的最新进展以及高效的静电喷涂技术促成了升级版 PEG 色谱柱的开发、商业化和应用。这些色谱柱中就包括了惰性极高的 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱 [1-4]。

本应用简报针对多个棘手的工业应用，从柱效、反应性以及总体惰性的角度对 Agilent DB-WAX 超高惰性色谱柱进行了评估。使用含有难处理化合物（包括醇类、醛类以及有机酸类在内）的指定测试标样对柱进行了检验，结果表明该色谱柱的惰性性能极为出色。

实验部分

仪器

本研究采用配有 Agilent 7693 自动进样器、两个分流/不分流进样口和一个火焰离子化检测器的 Agilent 7890A+ 网络化气相色谱系统。表 1 汇总了仪器和分析条件。色谱数据由 Agilent ChemStation 软件 (B.04.03. SP 版) 获取。

表 1. 气相色谱条件

参数	值
气相色谱系统:	Agilent 7890A+/FID
色谱柱:	Agilent J&W DB-WAX 超高惰性柱, 20 m × 0.18 mm, 0.3 μm (部件号 121-7023UI)
自动进样器:	Agilent 7693, 1.0 μL 进样量
载气:	氢气, 恒流模式, 28 cm/s
进样口:	分流/不分流, 250 °C, 分流比 25:1, 配有安捷伦超高惰性进样口衬管 (部件号 5190-2294)
柱温箱升温程序:	40 °C (1 分钟), 然后以 20 °C/min 的速率升至 250 °C
FID	250 °C, H ₂ 30 mL/min, 空气 350 mL/min, N ₂ 30 mL/min (恒定色谱柱气流 + 尾吹气流)

样品、化学品和试剂

三种测试混标: DRO/ORO 范围校准标样、极性 ISO 测试混标和 Grob 测试混标, 均购自 Restek 公司 (Bellefonte, Pennsylvania)。用环己烷为溶剂配制八组分的酚类混标。使用活塞式萃取装置并按 1:1 的比例用环己烷萃取工艺用水中的氯代烃 [5]。以己烷为溶剂配制浓度为 100 μg/mL 的丁基苯基醚、苯二甲醚和三甲氧基苯溶液。标准品和样品前处理所使用的化学品和溶剂购自 Sigma-Aldrich。

结果与讨论

测试方法和标准品

为评估新固定相的整体性能, 本研究分析了三种测试混标。

- **12 组分 DRO/ORO 范围校准标样:** 使用 DB-WAX 超高惰性色谱柱分析碳原子数在 10 到 32 之间的 12 组分 DRO/ORO 范围校准标样, 以评估该色谱柱的烃类分析范围。图 1 的色谱图表明所有烃类化合物均以对称尖峰的形式洗脱

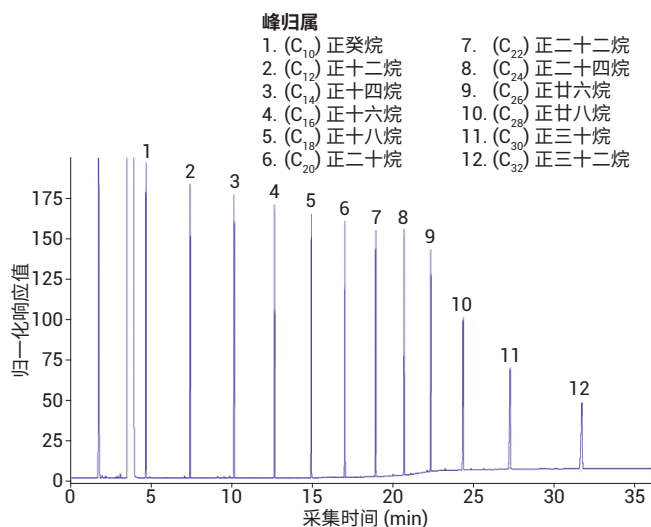


图 1. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分析碳原子数在 10 到 32 之间的烃类混标

- **极性 ISO 色谱柱测试混标：**利用极性 ISO 色谱柱测试混标检测色谱柱活性。该混标包含多种含不同极性官能团（包括苯胺、氯苯酚、醇、酯和带有长烃链的酮）的代表性化合物。图 2 显示了包括碱性化合物苯胺（峰 3）在内的全部活性化合物的对称峰形，这表明 DB-WAX 超高惰性色谱柱具有极高的惰性

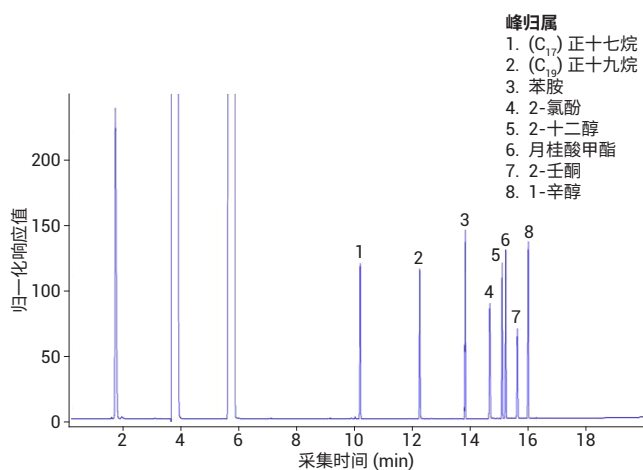


图 2. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分离极性 ISO 测试混标

- **Grob 测试混标 (12 组分)：**除极性 ISO 色谱柱测试混标外，还使用更加严苛的测试混标 Grob 进行分析，以进一步评估 DB-WAX 超高惰性色谱柱的惰性性能。该混标包含更有挑战性的测试标样，例如 2,3-丁二醇、二环己胺和 2-乙基己酸。如图 3 所示，该新型色谱柱表现出了绝佳的分离性能和效率。据文献报道，二环己胺、2,3-丁二醇和 2-乙基己酸这类化合物的色谱分析效果均不太理想。但图 3 表明，使用 DB-WAX 超高惰性色谱柱分析这些化合物时均得到了出色的对称峰

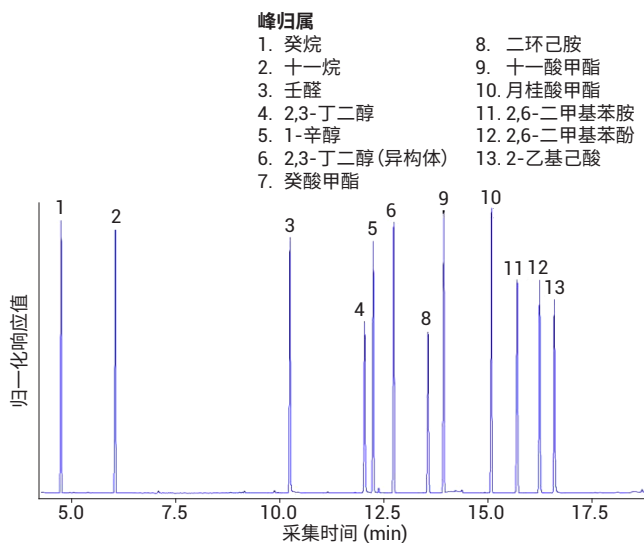


图 3. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分离 Grob 测试混标得到的 GC/FID 色谱图

水解和溶胀研究

部分传统 PEG 固定相在进水溶液样时会变得不稳定，进而导致色谱柱降解、使用寿命缩短以及重现性变差。为评估该 DB-WAX 超高惰性色谱柱在进水溶液样时的性能，本研究以极性 ISO 测试混标为样品重复进样，两次进样之间进样 30 次水，每次 1 μL 。结果表明，重复进样水不会导致保留时间稳定性漂移问题。即使重复进样 150 次水，分离度和峰形仍然保持良好（图 4）。DB-WAX 超高惰性色谱柱在水溶液进样时表现出绝佳的情性和固定相稳定性。对水的高度耐受使得直接进水溶液样品成为可能，也因省去了繁琐的样品预处理步骤而实现了快速分析。

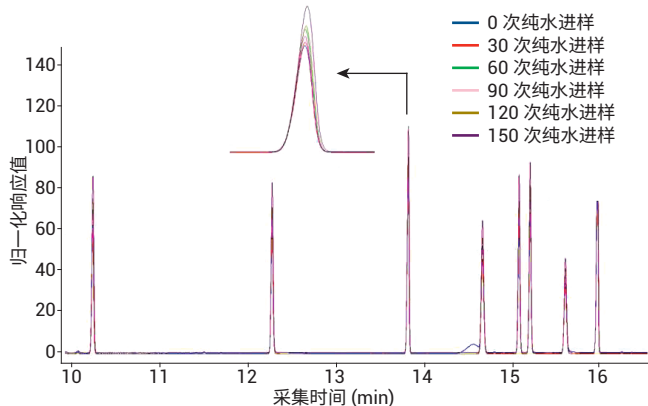


图 4. 在 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱上重复分析极性 ISO 混标，并在两次进样之间重复进样 30 次水，每次 1 μL

应用

工艺用水中的氯代烃

氯代烃参与了包括工业溶剂和农药生产在内的多种工业应用。这些化合物如处置不当或意外泄漏则可能对环境健康构成威胁。因此，这些污染物的有效监控至关重要。图 5 展示了对工艺用水中氯代烃的分析结果。检出五种氯代烃化合物，并且洗脱出的所有化合物均是对称尖峰的峰形。

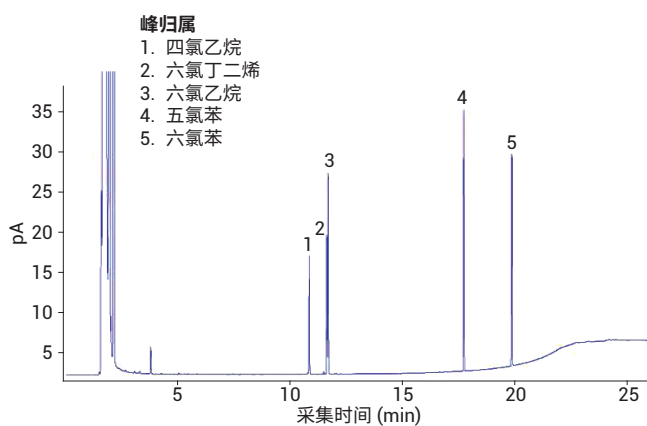


图 5. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分离工艺用水中的氯代烃化合物

燃料和润滑剂中的酚类物质分析

现已发现，燃料和润滑剂的抗氧化添加剂中均存在多种酚类化合物，包括苯酚和叔丁基苯酚。图 6 是对含八种常见酚类化合物（浓度均为 100 ppm w/w，溶剂为环己烷）的酚类混标进行分离得到重复三次的叠加色谱图。这些化合物得到了不错的分离度和峰不对称性。三次重复进样得到的叠加色谱图表明所有组分的保留时间均具有出色的重现性。上述酚类化合物在许多工业生产（例如纸浆与纸张、染料以及纺织品的生产）过程中也十分常见。

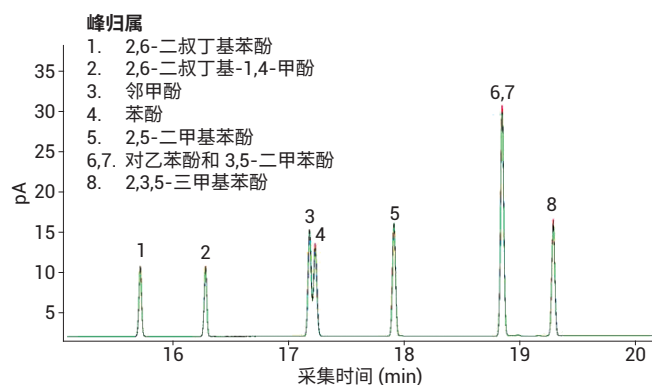


图 6. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分析燃料和润滑剂中的酚类物质

非放射性批量传递标记物

非放射性批量传递标记物可作为独特的产品标记物添加到产品中，用于防伪和产品鉴别。上述化合物可添加至复杂基质中，用于评估样品完整性以及进行来源鉴定。通常来说，这些化合物都带官能团，由于分析物会与流路表面发生相互作用，从而使分析具有挑战性。图 7 所示为丁基苯基醚、苯二甲醚和三甲氧基苯的分离结果。这些化合物常作为石油烃以及其他燃料和石油的标记物。DB-WAX 超高惰性气相色谱柱能全部分离出三种化合物，峰形尖锐且对称。三次重复进样的保留时间和峰形一致，如丁基苯基醚插图所示，这表明 DB-WAX 超高惰性色谱柱具有稳定性和惰性。

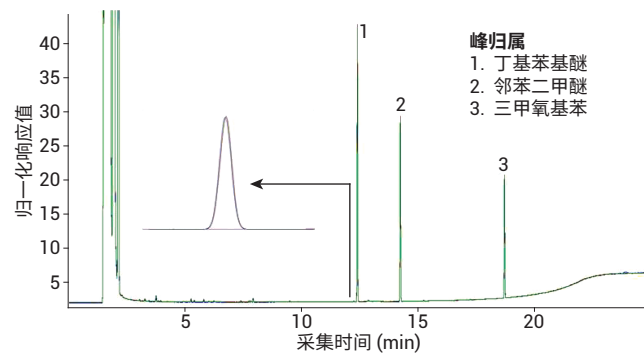


图 7. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分析燃料标记化合物

选择挥发性有机化合物

工业上重要的轻质烃可能既具有活性又具有吸附性，对这些分子进行分析非常困难，会出现拖尾峰和响应损失。要想准确定量，惰性色谱柱至关重要，而痕量组分分析更是如此。图 8 表明新型固定相对挥发性化合物具有高度的惰性，即使分析的是乙醛（峰 6）这类高活性化合物。使用该惰性色谱柱可以得到出色的峰形，即使在低浓度条件下（0.5–1 ppm，蓝色迹线）也是如此，这使得低浓度化合物的峰积分更容易，定量也更为可靠。

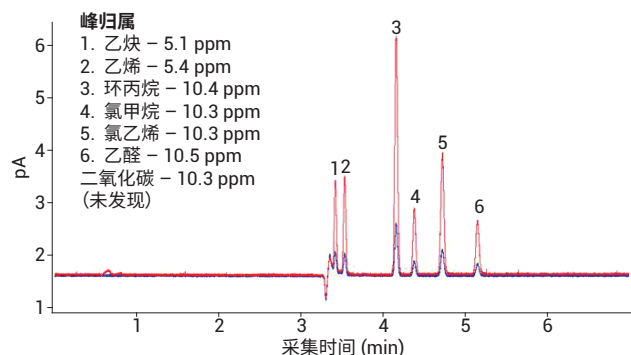


图 8. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分析挥发性有机化合物。浓度对应红色色谱迹线。蓝色迹线是稀释 1 至 10 倍的气体标样（范围：0.5–1 ppm）

局限性 — 强碱性化合物

强碱性化合物（例如胺类）自身反应性高，还易于吸附到活性表面，因此这类化合物的色谱分析相当棘手。如图 9 所示，单乙醇胺 (MEA) 和甲基二乙醇胺 (MDEA) 均因分析物和固定相之间的相互作用而出现了明显的峰拖尾。

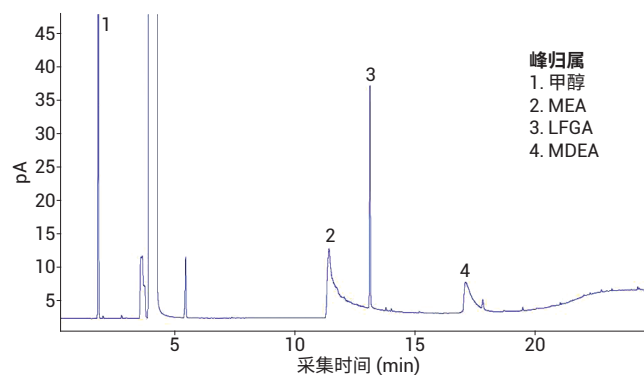


图 9. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性气相色谱柱分析强碱性化合物。LFGA：低凝固点胺，MEA：单乙醇胺，MDEA：甲基二乙醇胺

结论

Agilent DB-WAX 超高惰性色谱柱的性能在经典 PEG 固定相的基础上得到了进一步的提升，能够获得更好的峰形，活性化合物分析的灵敏度也更高。惰性的提升得益于整体均采用惰性流路。在进水溶液样时对固定相水解和溶胀的评估结果表明，未出现惰性降低的现象，因此能够直接分析水溶液样品。研究结果显示，DB-WAX 超高惰性色谱柱因出色的惰性而适用于多种重要工业应用中的极性化合物分析。这些应用包括测定燃料和润滑剂中作为抗氧化剂使用的苯酚及烷基化酚类物质、非放射性批量传递标记物（例如燃料标记化合物）和挥发性有机化合物。该色谱柱固定相还可用于多维和全二维气相色谱，能够显著增强选择性和单位时间内色谱系统的峰容量。

致谢

感谢安捷伦科技有限公司（荷兰米德尔堡）的 Janice Perez 博士以及 Tonya Stockman 博士给予的大力支持。本项目的部分资金由 2016 分析技术中心的技术创新和开发基金提供。

参考文献

1. Dang, N.; Vickers, A. K. 惰性更高、色谱柱使用寿命更长的新型 PEG 气相色谱柱；竞产比较，安捷伦科技公司，出版号 5991-6683CHCN, **2016**
2. Zou, Y. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性毛细管气相色谱柱对薰衣草精油进行分析；应用简报，安捷伦科技公司，出版号 5991-6635CHCN, **2016**
3. Zou, Y. 牙膏中二醇类化合物的气相色谱分析；安捷伦科技应用简报。出版号 5991-6637CHCN, **2016**
4. Lynam, K.; Zou, Y. 使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性毛细管气相色谱柱对蒸馏酒进行分析；应用简报，安捷伦科技公司，出版号 5991-6638CHCN, **2016**
5. J. Luong, R. Gras, K. Gras, R. A. Shellie. Piston-cylinder-based micro liquid-liquid extraction with GC-qMS for trace analysis of targeted chlorinated compounds in water. *Canadian Journal of Chemistry* **2015**, 93(11), 1283-1289

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017

2017年3月23日，中国出版

5991-7961ZHCN



Agilent Technologies