

## 使用 Agilent J&W PLOT 气相色谱柱和 选择性调谐分离挥发性有机烃类化合物

### 作者

Neige Rudi, Yujuan Hua,  
Ronda Gras, Guangyu Liu,  
Jim Luong  
Dow Chemical Canada,  
Analytical Science,  
Core R&D  
Fort Saskatchewan,  
Alberta, Canada  
Vanessa Abercrombie  
安捷伦科技公司  
Folsom, CA, USA

### 摘要

本应用简报展示了一组二乙烯基苯基多孔层开管色谱柱的分离特性。用作固定相的多孔聚合物通过结合不同的官能团调节选择性和极性，以满足不同应用的需求。示例说明，选择性调谐是改变整体分离特性并获得单根色谱柱无法实现的分离效果的可行策略。多孔聚合物制造工艺的改进让色谱柱的稳定性和耐用性更高，惰性更强，产生的尖峰也更少。

## 前言

挥发性有机化合物 (VOCs) 是烃类化合物生产和加工过程中的常见物质。分离 VOCs 在原料筛选、产品质量控制、环境监测等很多工业应用中都至关重要。气相色谱 (GC) 是广泛应用于分析挥发性化合物的一种通用分析技术。根据分离原理可分为两种主要方法：气液色谱法 (GLC) 和气固色谱法 (GSC)<sup>[1,2]</sup>。如果固定相是沉积在惰性担体上的液体或是毛细管壁上涂敷的一层薄膜，此方法即称为 GLC。这种分离主要通过分配过程实现，因此也称为分配色谱法。在 GSC 中，由固体吸附材料充当固定相。它的主要分离机制是吸附，因而也称为吸附色谱法。虽然 GC 应用以 GLC 为主，但 GLC 并不是通用解决方案。在从科研到工业的各种应用中，人们越来越关注 GSC，这种情况在推出多孔层开管 (PLOT) 色谱柱后尤为明显。在 PLOT 色谱柱中，熔融石英毛细管的内壁上涂敷了稳定吸附剂涂层<sup>[2,3]</sup>。这些高保留固定相可在室温以上的条件下有效分离气体分子和挥发性液体，如永久性气体和轻质烃等。这些固定相可以是氧化铝、沸石、分子筛等无机物，也可以是有机多孔聚合物。

多孔聚合物由于具有高保留性和选择性而得到了广泛应用。聚合物材料通常由二乙烯基苯 (DVB) 聚合物或 DVB 基共聚物制成。将不同官能团与此基质材料相结合，可以调节色谱柱选择性并优化分离性能。市面上有几种类型的多孔聚合物以不同名称出售。最广为人知的非极性 Q 型聚合物由苯乙烯-二乙烯基苯构成。DVB-乙炔基吡啶共聚物被归为 S 型。由 DVB-乙二醇甲基丙烯酸酯共聚物构成的 U 型聚合物极性最强<sup>[4-6]</sup>。本研究选择了一系列 Agilent J&W PoraPLOT Q 型、S 型和 U 型气相色谱柱，说明官能团如何影响烃类化合物的分离结果和洗脱顺序。

尽管可供选择的固定相很多，但在需要处理高复杂性样品或需要分离异构体的具体应用中，单柱的选择性可能不足。由 Grob 和 Sandra 提出的选择性调谐是获得独特选择性高效而经济的策略<sup>[7-9]</sup>。执行选择性调谐有多种方式，例如将选择性不同的色谱柱串联、混合固定相，使用特殊合成的固定相，以及利用温度依赖性相对保留<sup>[9-11]</sup>。我们使用 J&W PoraPLOT 气相色谱柱阐述了通过色谱柱串联结合进行选择调谐的概念。

色谱柱制造工艺的最新进步已经催生了更稳定耐用的 PLOT 固定相，名称为 PoraBOND<sup>[12-16]</sup>。例如，PoraBOND Q 色谱柱可在高达 300 °C 的温度条件下使用，比 PoraPLOT Q 色谱柱的使用温度提高了 50 °C。由于键合技术的改进，从聚合物脱落的颗粒物也随之减少。本研究比较了 PoraBOND Q 色谱柱与 PoraPLOT Q 色谱柱的性能，包括选择性和惰性。

## 实验部分

使用配备分流/不分流进样口的 Agilent 7890B GC/FID 系统，以及配备 Agilent OpenLab (软件版本 A.02.05.021) 控制软件的 Agilent 7693 自动液体进样器进行 GC/FID 实验。气体样品使用 1 mL Hamilton 气密进样针 (Hamilton Company, Reno, NV, USA) 手动进样 0.5 mL。液体样品使用配备 10 µL 进样针的 Agilent 7693 自动进样器进样，进样量为 1 µL。使用超高惰性压合色谱柱接头 (部件号 5190-6979) 串联两根色谱柱，进行选择调谐研究。

载气及氦气、氮气、氢气、空气等公用气体均购自 Linde (Edmonton, Canada)。系统性能研究所用的气体标准品购自 Air Liquide (Edmonton, Canada)。化学品与试剂购自 Fisher Scientific (Edmonton, Canada)。

## 结果与讨论

### Agilent J&W PoraPLOT 气相色谱柱选择性比较

PoraPLOT 色谱柱是一系列二乙烯基苯 (DVB) 基多孔聚合物色谱柱，对于极性和非极性挥发性化合物具有独特的保留特性。由于加入了不同的官能团，固定相能提供不同的极性和选择性，以实现目标分离。PoraPLOT Q 色谱柱 100% 采用聚苯乙烯-二乙烯基苯，完全无极性。

PoraPLOT S 色谱柱采用二乙烯基苯/乙烯基吡啶共聚物，极性中等。PoraPLOT U 色谱柱采用乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA)，在三款色谱柱中极性最强。

图 1 对这三款色谱柱的饱和与不饱和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物的分离结果进行了比较。如图 1A 所示，使用 PoraPLOT Q 色谱柱时乙烯和乙炔发生共洗脱，而丙烯和丙烷实现了基线分离。极性较强的 PoraPLOT S 色谱柱延长了乙炔的保留时间，实现了乙炔和乙烯的分离；而乙炔与乙烷发生了部分共洗脱，如图 1B 所示。随着极性的增强，在 PoraPLOT U 色谱柱上实现了 C<sub>2</sub> 烃类化合物（乙烷、乙烯和乙炔）的基线分离；但丙烯和丙烷发生了共洗脱。

气相色谱条件	
色谱柱	Agilent J&W PoraPLOT Q, 25 m × 0.53 mm × 20 μm (部件号 CP7554) Agilent J&W PoraPLOT S, 25 m × 0.53 mm × 20 μm (部件号 CP7574) Agilent J&W PoraPLOT U, 25 m × 0.53 mm × 20 μm (部件号 CP7584) Agilent J&W PoraPLOT Q, 10 m × 0.53 mm × 20 μm (部件号 CP7553) Agilent J&W PoraBOND Q, 25 m × 0.53 mm × 10 μm (部件号 CP7354)
载气	氦气, 恒流模式, 5 mL/min
柱温箱	50 °C (1.0 min), 以 10 °C/min 的速率升至 200 °C (2 min) * 对于 J&W PoraPLOT U 色谱柱, 升至 180 °C
进样口	SSL 进样口, 分流模式, 200 °C, 分流比 20:1
进样口衬管	带玻璃毛的超高惰性低压降分流衬管 (部件号 5190-2295)
GC/FID	Agilent 7890B 气相色谱系统, 配备 FID
进样器	Agilent 7693 自动液体进样器
FID 条件	
温度	200 °C
氢气	30 mL/min
空气	350 mL/min
色谱柱 + 补偿气流速	25 mL/min

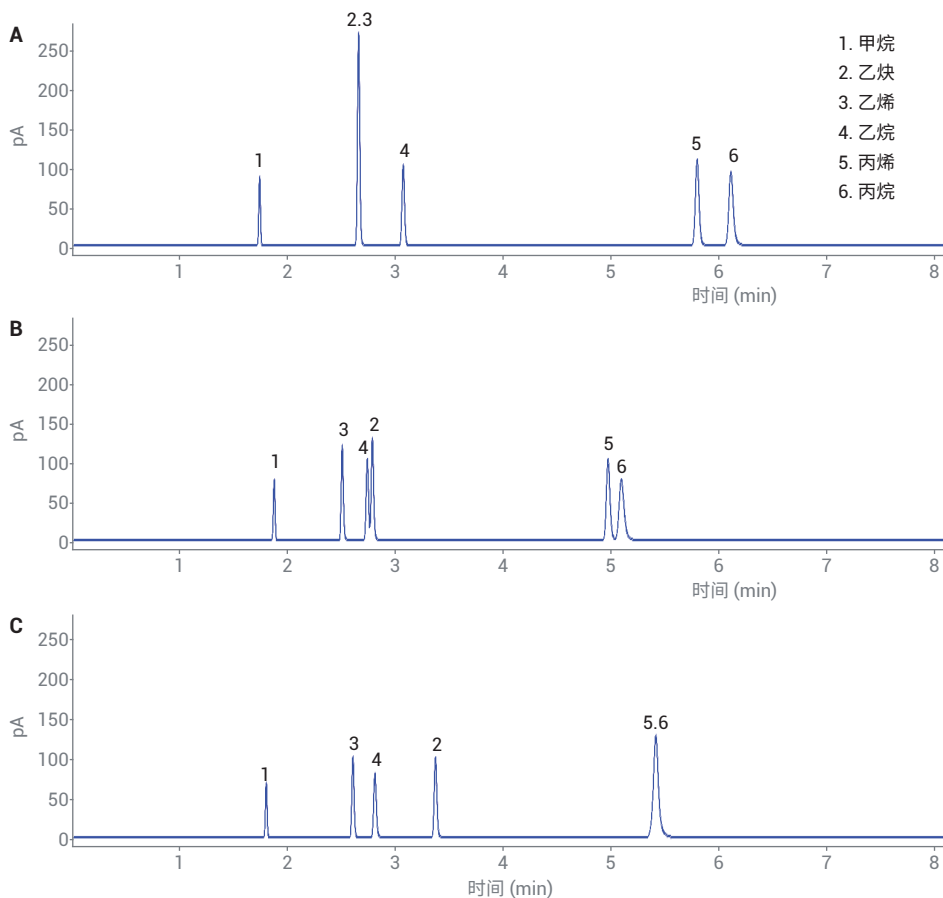


图 1. 使用 (A) Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱、(B) Agilent J&W PoraPLOT S 色谱柱和 (C) Agilent J&W PoraPLOT U 色谱柱分离饱和与不饱和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物

## 系统重现性

重复进样 1000 ppm v/v C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 正烷烃标准品, 评估系统的重现性。图 2 显示了 12 次气体标准品进样色谱图的叠加, 证明了手动进样技术以及该色谱平台的重现性。采用慢速但稳定的手动进样技术避免了进样口过压的可能性。过压会导致样品与隔垫接触, 或在隔垫吹扫出口气流中转向。从甲烷到己烷, 所有模型化合物保留时间的相对标准偏差均小于 0.2% (n = 12), 而峰面积的相对标准偏差小于 5%, 如表 1 所示。

## 选择性调谐

将两个具有不同固定相的 PoraPLOT 色谱柱串联, 以演示选择性调谐的概念。测试比较了所有六种组合 (PoraPLOT Q + U、PoraPLOT U + Q、PoraPLOT U + S、PoraPLOT S + U、PoraPLOT Q + S、PoraPLOT S + Q)。采用色谱柱串联进行选择选择性调谐时, 色谱柱的连接顺序是决定整体选择性的关键要素。因为色谱柱的压力降沿着色谱柱的方向增大, 所以通过第一根色谱柱的线性流速与预期一致, 而通过第二根色谱柱的线性流速要低于预期。因此, 前面的色谱柱对相对保留性和选择性调谐的影响更大。

例如, 将 PoraPLOT Q 色谱柱与 PoraPLOT U 色谱柱连接, 产生的色谱柱组合具有独特的选择性, 如图 3 所示。如图 3A 所示, PoraPLOT U 色谱柱放在后面的位置, 与图 1A 中单独使用 PoraPLOT Q 的情况相比, 乙炔的保留时间更长, 因而可与乙烯实现分离。丙烯和丙烷仍能得到分离; 但分离度从单独使用 PoraPLOT Q 的

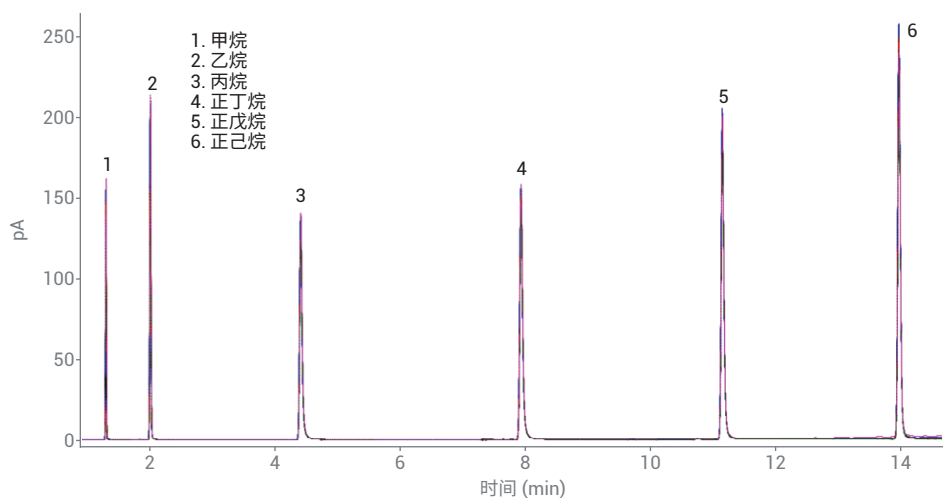


图 2. 在 Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱上进样 12 次 1000 ppm v/v C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 正烷烃标准品所得色谱图的叠加

表 1. 模型正烷烃化合物的保留时间、峰面积及其相对标准偏差 (RSDs)

化合物	t <sub>r</sub> (min)	RSD (n = 12)	峰面积	RSD (n = 12)
甲烷	1.32	0.16%	135.9	4.6%
乙烷	2.03	0.10%	263.4	4.6%
丙烷	4.43	0.04%	396.0	4.6%
正丁烷	7.95	0.02%	518.2	4.5%
正戊烷	11.16	0.01%	638.7	4.3%
正己烷	13.98	0.01%	762.6	4.6%

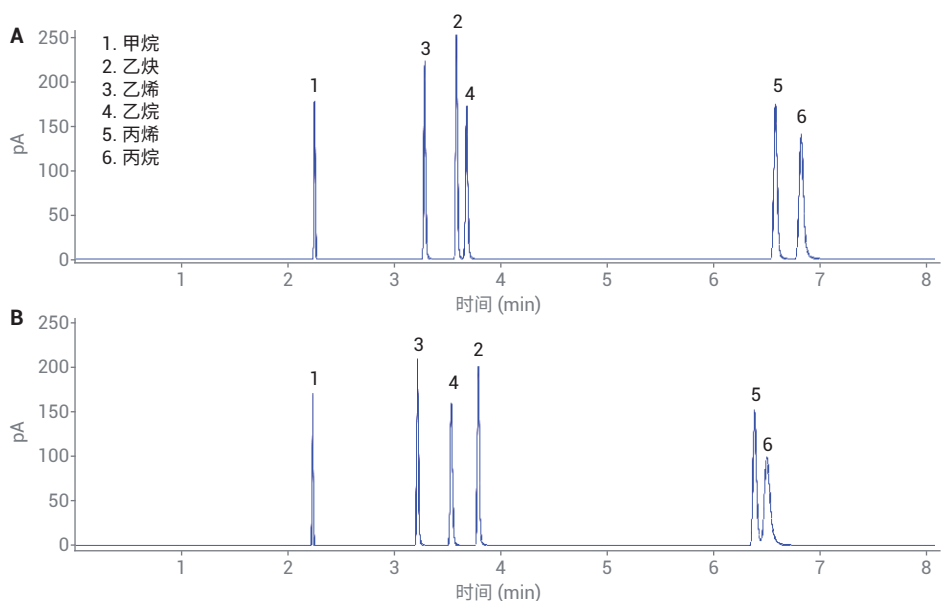


图 3. 使用 (A) Agilent J&W PoraPLOT Q + U 色谱柱和 (B) Agilent J&W PoraPLOT U + Q 色谱柱分离饱和与不饱和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物

4.4 降至使用 PoraPLOT Q + U 的 3.5。相反，在将 PoraPLOT U 放在 PoraPLOT Q 之前时（如图 3B 所示），PoraPLOT U 起主导作用，乙炔的保留性更高，C<sub>2</sub>（乙烷、乙烯、乙炔）实现了基线分离，但 C<sub>3</sub>（丙烯和丙烷）出现了部分共洗脱。洗脱顺序也发生了改变，乙炔在乙烷之后洗脱。

图 4 显示了使用所有六种色谱柱组合分离 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物的比较。C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 烃类化合物之间的分离度计算汇总于表 2。选择单根色谱柱还是色谱柱组合可根据具体应用的分离需求决定。例如，PoraPLOT S + Q 可对所有 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 实现最佳分离。如果仅需分离 C<sub>2</sub>，则 PoraPLOT U、PoraPLOT U + Q 或 PoraPLOT U + S 都是不错的选择。因此，理解固定相、样品基质及目标化合物等的化学性质，对于选择适合特定应用的色谱柱非常重要。

在串联两根色谱柱时，一定要特别注意使连接产生的死体积尽可能低，确保色谱性能不会因为额外的谱带展宽而降低。在上述实验中，两根色谱柱之间采用了死体积较低的压紧接头进行连接。

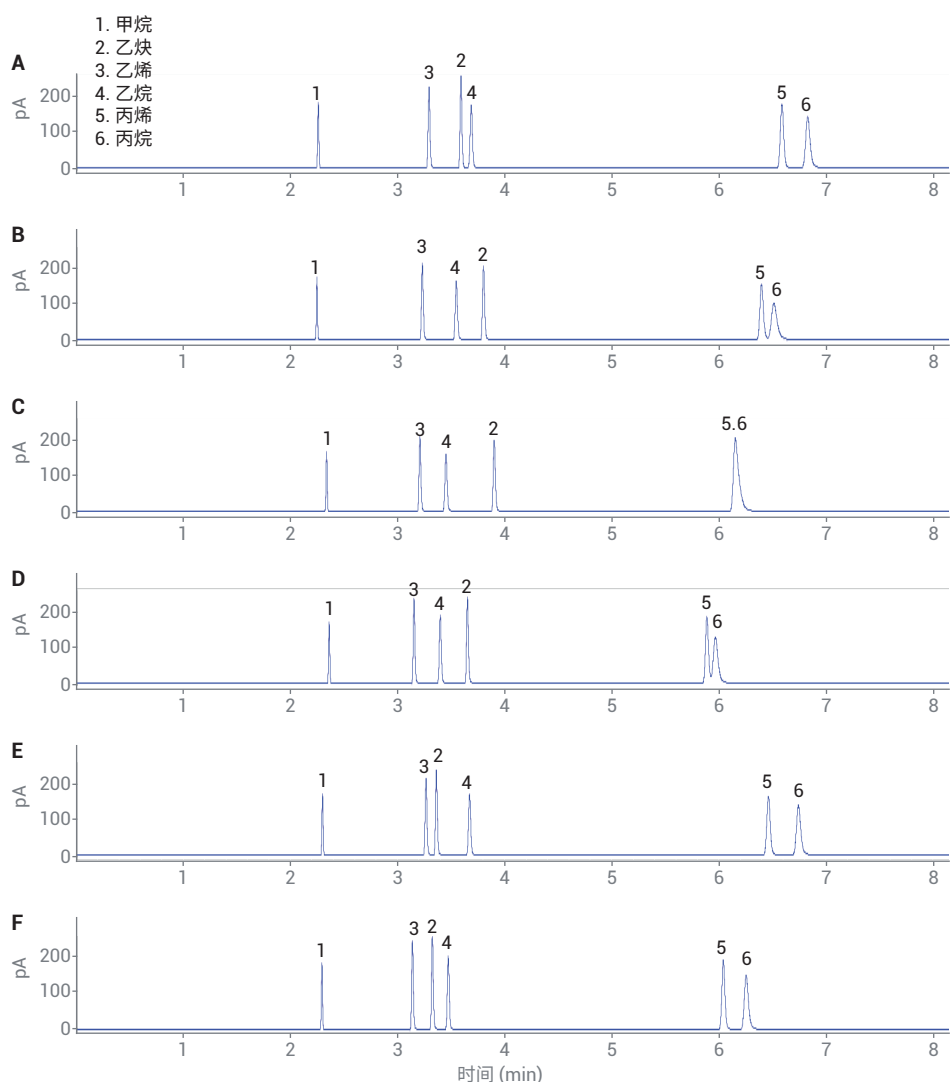


图 4. 使用 Agilent J&W PoraPLOT GC 色谱柱组合：(A) PoraPLOT Q + U、(B) PoraPLOT U + Q、(C) PoraPLOT U + S、(D) PoraPLOT S + U、(E) PoraPLOT Q + S、(F) PoraPLOT S + Q 色谱柱分离饱和与不饱和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物

表 2. 使用 Agilent J&W PoraPLOT 气相色谱柱及测试组合获得的分离度

PoraPLOT	分离度			
	乙烯-乙炔	乙烯-乙烷	乙炔-乙烷	丙烯-丙烷
Q	0.0	9.7	9.7	4.4
S	6.9	5.7	1.1	1.6
U	17.6	4.7	11.9	0.0
Q + U	9.0	16.2	2.6	3.5
U + Q	16.5	8.9	6.5	1.4
U + S	19.4	6.7	11.4	0.0
S + U	15.6	7.4	7.5	1.2
Q + S	2.9	11.1	8.5	4.1
S + Q	5.9	10.2	4.4	3.4

## 应用 — 轻质烃与芳烃的分析

作为示例，图 5 显示了分析 18 种饱和和轻质烃、不饱和轻质烃及芳烃获得的色谱图。图 5 表明，这些沸点范围很宽的化合物（从甲烷的  $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$  到甲苯的  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）可在 20 分钟内得到较好的分离。

### Agilent J&W PoraPLOT Q 和 PoraBOND Q 色谱柱的比较

PoraPLOT 色谱柱对挥发性化合物的分离非常有用。而传统 PLOT 色谱柱因内壁涂敷的多孔层缺乏稳定性而未能得到广泛应用。色谱柱在压力冲击下或运输过程中可能形成自由粒子。从多孔层脱落的松动微粒可能造成保留时间漂移、堵塞色谱柱，以及形成随机尖峰。在使用前，建议以高于分析流速 50% 的流速对色谱柱进行预老化。可在检测器端加装颗粒捕集阱，避免颗粒进入检测器并减少尖峰。这些局限成为了新型键合 PLOT 色谱柱开发的驱动因素。色谱柱的制造技术是取得的进展之一。利用原位聚合技术开发出了高稳定性、高纯度多孔聚合物固定相，名为 PoraBOND。键合技术的改进结果显著减少了颗粒脱落，并提升了机械稳定性。稳定的颗粒层提高了稳定性与重现性。纯度更高的聚合物材料为分析挥发性极性化合物和活性分析物（如含氧化合物和硫化物）提供了惰性更强的色谱柱。温度上限的提高扩展了应用范围。

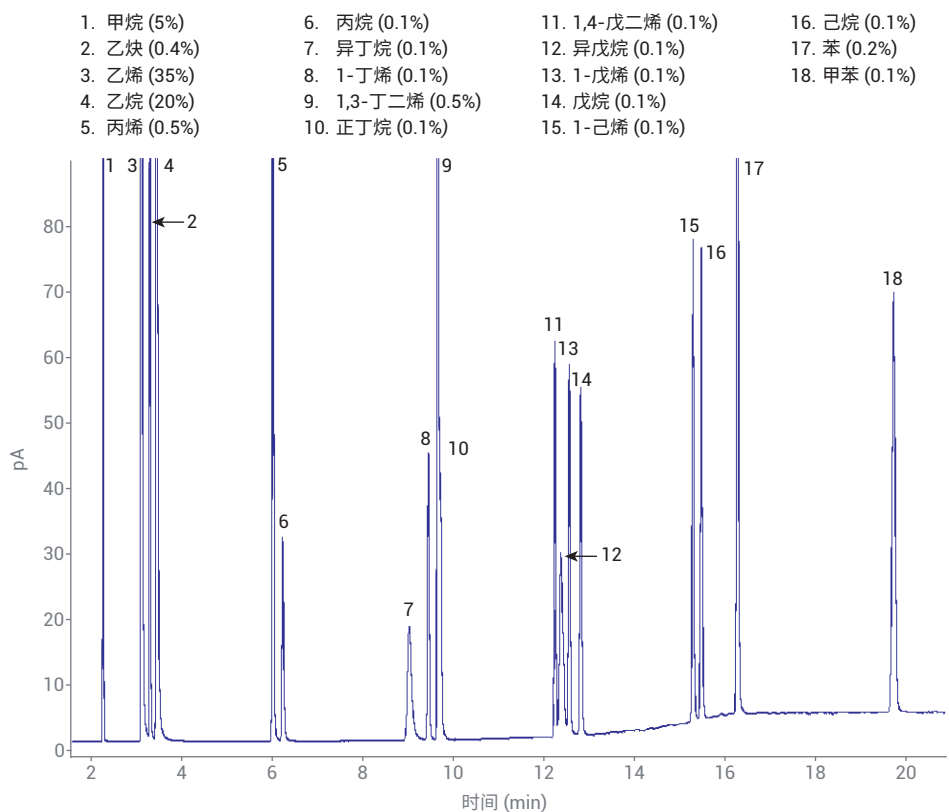


图 5. 使用 Agilent J&W PoraPLOT S + Q 色谱柱组合分离 18 种饱和与不饱和烃类化合物及芳烃

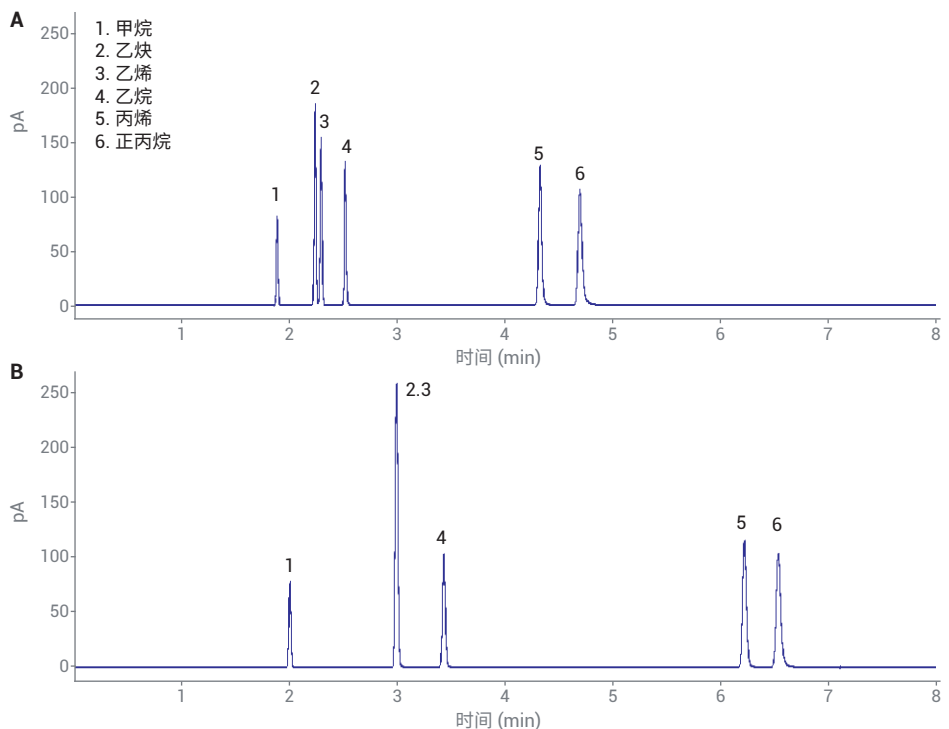


图 6. 使用 (A) Agilent J&W PoraBOND Q 色谱柱和 (B) Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱分离饱和与不饱和  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烃类化合物

本研究使用不同种类的多模型化合物对 PoraPLOT Q 和 PoraBOND Q 色谱柱的性能进行了比较。图 6 显示了使用这两款色谱柱对饱和与不饱和 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃类化合物进行的分析。可观察到两款色谱柱因制造工艺不同，选择性有轻微差异。使用 PoraBOND Q 色谱柱时，乙炔和乙烯基本上能够实现基线分离，而使用 PoraPLOT Q 时则出现了共洗脱。而且，PoraPLOT Q 色谱柱由于膜厚度更高而显示出更强的保留性。

轻质硫化物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 7 比较了四种含硫醇的硫化物标准品 (100 ppm v/v) 的分析。图 7A 显示 PoraBOND Q 色谱柱对这些化合物表现出更强的惰性，提供了更尖锐、更对称的峰形；相比之下，PoraPLOT Q 色谱柱的响应值较低，出现拖尾峰，如图 7B 所示。类似地，PoraBOND 色谱柱对含氧化合物也表现出更强的惰性，如图 8 所示。

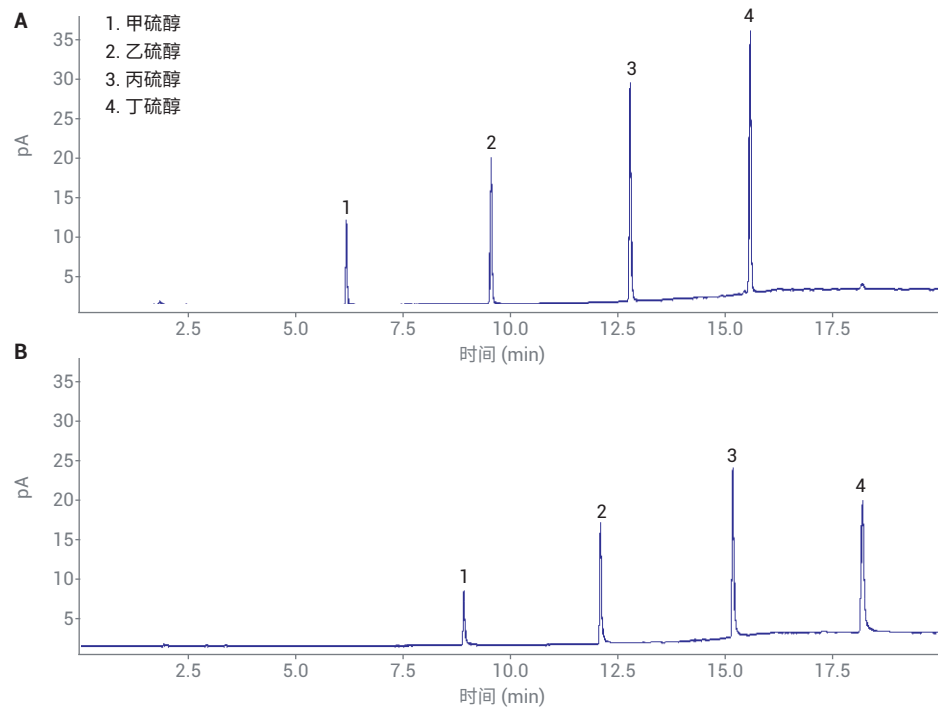


图 7. 使用 (A) Agilent J&W PoraBOND Q 色谱柱和 (B) Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱分析 100 ppm v/v 含硫化合物

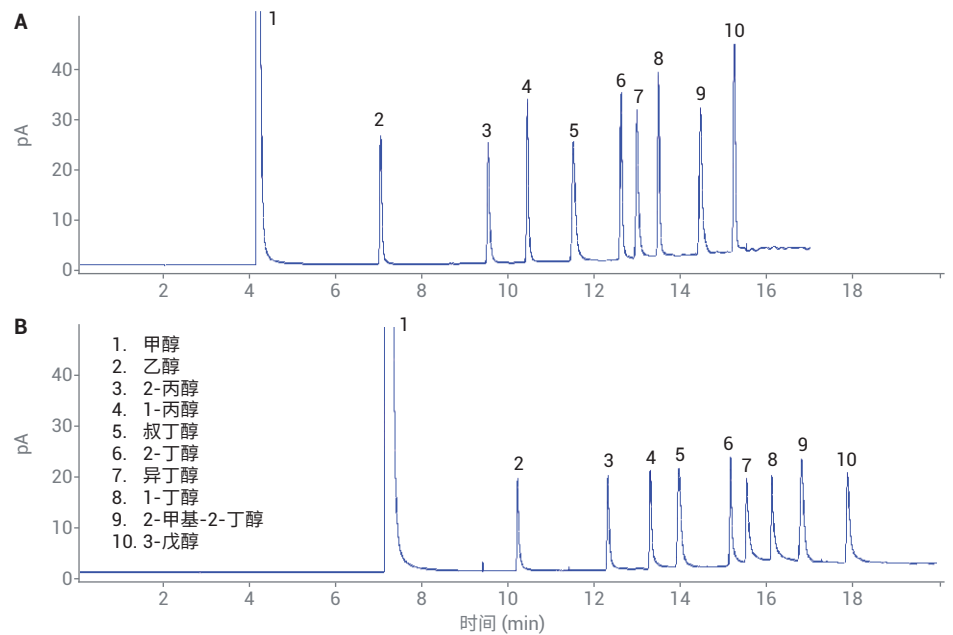


图 8. 使用 (A) Agilent J&W PoraBOND Q 色谱柱和 (B) Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱分析甲醇中的 1% w/w 含氧化合物

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) 和正甲基单乙醇胺 (NMEA) 等活性胺类化合物使用 PoraBOND Q 色谱柱分离均因于分析物与固定相之间的相互作用而出现了明显的峰拖尾。使用 PoraPLOT Q 色谱柱时，即使 MEA 与 NMEA 的浓度高达 1% w/w，也根本无法检出这两种化合物的存在。因此，这两类色谱柱均不适合用于活性胺类化合物的分析。

## 结论

多孔聚合物是独特的高保留性固定相，应用范围广，不仅适用于极性化合物也适用于非极性化合物。使用多孔聚合物固定相，无需低温冷却即可实现挥发性化合物的分离。根据所用的单体和结合的官能团，多孔聚合物可分为 Q 型、S 型或 U 型。这些固定相的极性顺序为  $Q < S < U$ 。色谱柱选择性的变化已由轻质烃分离的实验得到了说明。而且，在单根色谱柱无法提供足够选择性的情况下，通过将不同选择性的色谱柱串联进行选择性的调谐，是实现有效分离现实可行又成本低廉的解决方案。而尽管应用广泛，这些色谱柱也有局

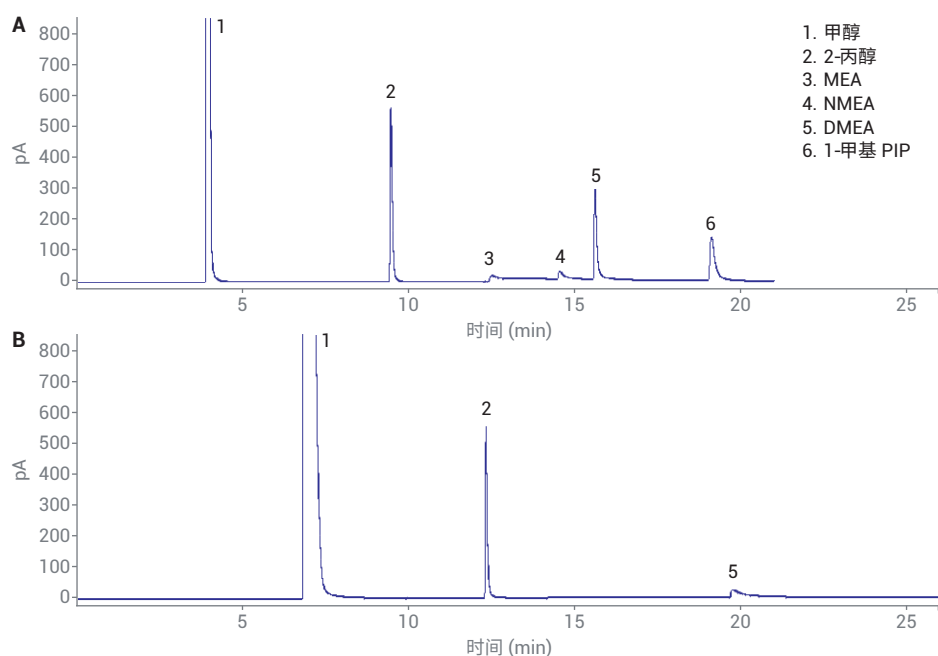


图 9. 使用 (A) Agilent J&W PoraBOND Q 色谱柱和 (B) Agilent J&W PoraPLOT Q 色谱柱分离甲醇中的 1% w/w 胺类化合物

限性，例如因颗粒脱落产生的随机尖峰。颗粒捕集阱可以解决这一问题。

使用原位聚合技术的现代制造工艺得到了稳定性更高、尖峰更少的多孔聚合物固定相，如 Agilent J&W PoraBOND 系列。对于分析挥发性极性化合物和活性分析物，这种类型的 PLOT 色谱柱也显示出较强的惰性。

## 致谢

感谢 Tonya Stockman、Wayde Konze、Grace Yang 和 Scott Wills 博士对本项目给予的大力支持。感谢安捷伦科技公司的 Mike Zhang 和 David Judd 先生提供富有成效的讨论和鼓励。

(\*) 作者 1 现在的通讯地址：National Technical Institute of the Deaf, Rochester Institute of Technology, New York, USA

## 参考文献

1. de Zeeuw, J. Gas Solid-Gas Chromatography. Encyclopedia of Separation Science, 1st ed. Academic Press; 2000, pp. 481–489
2. Berezkin, V.; de Zeeuw, J. Capillary Adsorption Chromatography. Hüthig, Heidelberg, Germany, **1996**
3. Ji, Z.; Major, R.; Guthrie, E. Porous Layer Open-Tubular Capillary Columns: Preparations, Applications, And Future Directions. *J. Chromatogr. A* **1999**, 842, 115–142
4. de Zeeuw, J. et al. PoraPLOT Q: A Porous Layer Open Tubular Column Coated with Styrene-Divinylbenzene Copolymer. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1988**, 11(2), 162–167
5. Van Loon, R. C1-C3 Hydrocarbon Analysis Using the Agilent 490 Micro GC – Separation Characteristics for PoraPLOT U and PoraPLOT Q Channels (使用 Agilent 490 微型气相色谱分析 C1–C3 烃类 — PoraPLOT U 和 PoraPLOT Q 通道的分离特性), 安捷伦科技公司, 出版号 5990-9165EN, **2012**
6. Ji, Z.; Hutt, S. A New Bonded Porous Polymer PLOTU Column with Increased Polarity. *J. Chromatogr. Sci.* **2000**, 38, 496–502
7. Grob, K. Gum Phases For Glass Capillary Columns; a Recommendation for Users, a Challenge for Polymer Scientists. *Chromatographia* **1977**, 10, 625
8. Grob, K.; Grob, G. Practical Aspects of the Dependence of Polarity on Temperature. *Chromatographia* **1983**, 17, 481–485
9. Sandra, P. et al. Selectivity and Selectivity Tuning in Capillary Gas Chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1985**, 8, 782–798
10. Freeman, R.; Kukla, D. The Role of Selectivity in Gas Chromatography. *Journal of Chromatographic Science* **1986**, 24, 392–395
11. Hinshaw Jr., J.; Ettre, L. Selectivity Tuning of Serially Connected Open-Tubular (Capillary) Columns In Gas Chromatography. Part I: Fundamental Relationships. *Chromatographia* **1986**, 21, 561–572
12. Cao, M.; Liu, Z.; Zou, Y. Agilent J&W PoraBOND Q PT Analyzes Oxygenates in Mixed C4 Hydrocarbon Streams by GC/FID and GC/MSD (Agilent J&W PoraBOND Q PT 色谱柱通过 GC/FID 和 GC/MSD 分析混合 C4 烃气流中的含氧化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-1549EN, **2012**
13. Hydrocarbons C1 – C3 (C1–C3 烃类化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 A01425, **2011**
14. Sulfur compounds (含硫化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 A01458, **2011**
15. Halogenated hydrocarbons, C1 – C2, hydrocarbons. C1 – C6 (卤代烃, C1–C2, 烃类化合物, C1–C6), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 A01429, **2011**
16. Volatile chlorinated compounds, sulfur compounds (挥发性含氯化物、含硫化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 A01427, **2011**

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE44299.5412384259

本文中的信息、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, 2021  
2021年4月21日, 中国出版  
5994-3485ZHCN