

流量对快速气相色谱分离系统的影响分析

李志东, 周 围, 王晓辰, 郭 兴, 朱远飞, 周 琪, 李俊成, 张思祥*

(河北工业大学现代测控技术研究所, 天津 300130)

摘要: 芯片式色谱柱具有体积小, 效率高, 易于集成化等特点, 将其引入到色谱分离系统中取代原有的传统色谱柱。利用芯片式色谱柱, 针对几种典型的挥发性有机物 (VOCs) 进行实验。在不同载气流量下对基线值、甲苯响应值以及甲苯、甲硫醚混合气的分离进行对比验证实验, 根据其响应值和分离度的大小确定最佳载气流速。在保证色谱柱柱效尽可能高的前提下, 确定最佳载气流量为 6 mL/min。

关键词: 芯片式色谱柱; 气相色谱; 分离度; 最佳载气流速; 挥发性有机物

中图分类号: O657.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0198-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.048

Effect of flow rate of carrier gas on the rapid gas chromatographic separation system

LI Zhi-dong, ZHOU Wei, WANG Xiao-chen, GUOXing, ZHU Yuan-fei, ZHOU Qi,
LI Jun-cheng, ZHANG Si-xiang*

(Research Institute of Modern Measurement and Control Technology, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130, China)

Abstract: Chip column has the characteristics of small volume, high efficiency and easy integration. It is introduced into the chromatographic separation system to replace the traditional column in this study. The separation of several typical volatile organic compounds (VOCs) is performed by using chip column. The baseline value, the toluene response and the separation of toluene and methyl sulfide mixtures at different carrier gas flow rates are compared. The optimal carrier gas flow rate is determined as 6 mL/min according to the response value and the separation degree of toluene and methyl sulfide mixtures.

Key words: chip column; gas chromatography; resolution; optimal carrier gas flow rate; volatile organic compounds

近年来, 工农业生产以及生活垃圾排放出大量挥发性有机物 (VOCs), 造成一系列的大气污染问题。挥发性有机物 (VOCs) 对人类的呼吸系统、消化系统、内分泌系统等造成危害, 常见的心理及情绪伤害有烦躁不安、头晕脑胀、恶心呕吐。环境污染已经引起世界各国的普遍重视。国内外现在对气体的检测方法主要是气相色谱法^[1]。传统的气体分离检测设备体积和质量较大, 操作过程复杂, 耗时费力, 分析速度较慢, 分离混合气采用较长的色谱柱, 造成分析周期长。课题组为此开发制备了芯片式色谱柱, 其具有样品体积小, 检测效率高, 使用成本低, 便携化, 易于和其他技术设备集成以及兼容性好等特点^[2]。本文中涉及的气相色谱分离检测系统采用北京明尼克的十通阀作为进样系统, 芯片式色谱柱为分离系统, PID (Photoionization Detector) 为检测系统, 根据速率理论, 载气流速影响色谱柱的理论塔板高度, 进而影响对某种气体的检测限。选择最佳载气流速对仪器的工作性能及检测精度的评价具有

重要意义。

1 实验部分

1.1 芯片式色谱柱的分离原理

芯片式色谱柱采用的是气相色谱法的分离原理。气相色谱法是将被分析样气快速地被载气携带进入色谱柱, 色谱柱内含有固体固定相或液体固定相, 样气中各组分的极性、沸点或吸附的物理化学性能不同, 致使各组分在固定相和流动性之间不断地进行分配或吸附/解吸附, 导致各组分流出色谱柱的速度不同, 从而使使得各组分在色谱柱中的保留时间不同, 按时间顺序依次流出色谱柱并进入末端的检测器进行检测^[3]。

1.2 芯片式色谱柱的加工制备

芯片式色谱柱利用微细喷砂射流工艺对硼硅玻璃表面进行刻蚀, 采用阳极键合加工方法, 加工成基于 Pyrex 型的硼硅玻璃材质的芯片, 尺寸为 115 mm × 60 mm × 6 mm, 如图 1 所示。沟道被设计成横截面

收稿日期: 2016-07-27

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项资助基金(2012YQ060165)

作者简介: 李志东 (1991-), 男, 硕士生, 研究方向为现代传感技术与信息处理, 1009781518@qq.com; 张思祥 (1959-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 长期从事光学仪器和分析仪器的研究, 通讯联系人, zhangsixiang@hebut.edu.cn。

为圆形的S沟道,其优点是在柱体体积相同的情况下,保证各组分的气体分子在芯片式色谱柱沟道内外侧走过相等的路径^[5]。沟道内径为400 μm,长度为5.8 m。为了实现对VOCs的分离,分别涂敷100%二甲基聚硅氧烷、14%氰丙苯基-86%二甲基聚硅氧烷和聚乙二醇3种固定液。芯片的管路连接方式选用夹具固定方式连接,采用有螺纹接口的聚四氟乙烯管连接,连接头的形式采用锥形压环连接,可以承受300℃的温度。

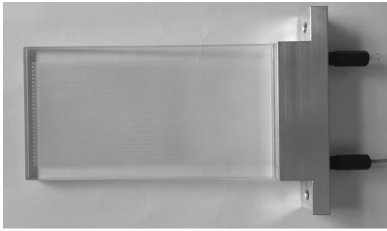


图1 芯片式色谱柱实物图

2 色谱分析的速率理论

2.1 评价色谱柱性能的几个参数

理论塔板数 N 和理论塔板高度 H 是反映色谱柱柱效性能的2个主要指标, N 的计算公式为^[5]:

$$N = 5.54(t_R/W_{1/2})^2 = 16(t_R/W_b)^2 \quad (1)$$

式中: t_R 为保留时间,是指从进样开始,直至样品通过色谱柱产生最高峰时所需的时间; W_b 为峰底宽,是指在色谱峰流出曲线的两侧拐点处所作切线与峰底或基线相交两点间的距离; $W_{1/2}$ 为半峰宽,是指在峰高中点处作平行于峰底的直线,与色谱峰两侧交点间的距离。

H 的计算公式为^[6]:

$$H = L/N \quad (2)$$

式中: L 是指色谱柱的长度。

由此可见,色谱峰变窄,塔板高度减小,色谱柱柱效将增加。 N 和 H 是描述色谱柱柱效性能的主要指标。

(上接第197页)

产品中的杂质(如可溶性纤维素)经降解也会产生小分子还原糖,使测定结果偏高。凝胶渗透色谱法以 10^4 分子质量的葡聚糖为标准,可快速、便捷地直接测得多糖质量分数为75.24%,但难以鉴定分离组别。

参考文献

[1] 鹿保鑫,杨健,刘婷婷. 亚麻胶提取工艺的研究[J]. 黑龙江农业科学,2007,(3):95-97.

组分分离程度—分离度的计算式为^[7]:

$$R = [2(t_{R2} - t_{R1})]/(Y_1 + Y_2) \quad (3)$$

式中: Y_1 、 Y_2 为色谱峰的峰底宽。

R 值的大小可以定量地反映组分间的分离程度。当色谱峰形不对称或相邻2峰间稍有重叠时,较难测量峰底宽,可用半峰宽来代替,此时分离度 R 可表示为:

$$R = [1.18(t_{R2} - t_{R1})]/(Y_{1/2(1)} + Y_{1/2(2)}) \quad (4)$$

式中: $Y_{1/2(1)}$ 、 $Y_{1/2(2)}$ 为色谱峰半峰高时的峰宽。

2.2 速率理论^[8]

在色谱柱和试样一定,最佳流速下,柱效最高, $H-u$ 的关系式为:

$$H = A + B/u + Cu \quad (5)$$

式中: H 为塔板高度; u 为载气线速度; A 、 B 、 C 为3个常数,其中 A 为涡流扩散项, B 为分子扩散系数, C 为传质阻力系数。式(5)即为范第姆特方程的简化式。根据式(5),用在不同流速下测得的塔板高度 H 对流速 u 作图,得 $H-u$ 曲线,如图2所示。在 $H-u$ 曲线的最低点,理论塔板高度 H 最小,此时色谱柱的柱效最高,该点所对应的流速即为最佳流速 $u_{最佳}$, $H_{最小}$ 及 $u_{最佳}$ 可由式(5)微分求得,即:

$$dH/du = -B/u^2 + C = 0, u_{最佳} = \sqrt{B/C} \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)中得:

$$H_{最小} = A + 2\sqrt{BC} \quad (7)$$

在实际工作中,在不明显影响色谱柱柱效的前提下尽量缩短分析时间,往往使流速稍高于最佳流速。

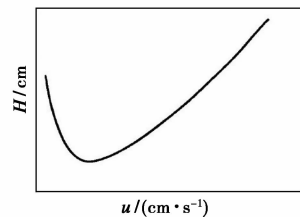


图2 塔板高度与载气线速度的关系曲线

[2] 王惠芳,尉蕊仙. 亚麻籽中提取亚麻胶的工艺探讨[J]. 西部粮油科技,2002,27(5):23-24.
 [3] Qian K Y, Cui S W, Wu Y, et al. Flaxseed gum from flaxseed hulls: Extraction, fractionation, and characterization [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28(2): 275-283.
 [4] 韩振泰,赵玉娟,刘惠文,等. 高效液相色谱法测定灵芝多糖含量[J]. 中国农业科技导报,2009,11(1):65-67.
 [5] 黄群,麻成金,马美湖,等. 超声波辅助提取鹌鹑蛋黄卵磷脂研究[J]. 食品科学,2007,27(11):297-300.
 [6] 张泽生,张兰,徐慧,等. 亚麻粕中亚麻胶提取与纯化[J]. 食品研究与开发,2010,31(9):234-237. ■

将常数项 A 、 B 、 C 的关系式带入式(5),得:

$$H = 2\lambda d_p + 2\gamma D_g/\mu + \{ [0.01k^2/(1+k)^2] \cdot (d_p^2/D_g) + (2/3) \cdot [k/(1+k)^2] \cdot (d_p^2/D_1) \} \mu \quad (8)$$

由式(8)可知,色谱柱的填充均匀程度、担体粒度、载气种类、载气流速、柱温、固定相液膜厚度等对柱效及峰扩张有影响。

3 实验与数据

3.1 载气流量对基线值的影响

基线是指在正常工作条件下,气路中仅有氮气通过色谱柱、检测器时,检测器产生的信号曲线。理想稳定的基线应是一条水平直线。峰高是指色谱峰最高点到峰底之间的垂直距离,也指色谱峰最高点与基线之间的垂直距离,在气相色谱分析中,峰高是常用定量参数之一。由速率理论可知,流量影响理论塔板高度,从而影响基线值的大小。通过更改柱前流量,利用电压表监测 PID 的输出电压值,待基线稳定后,得出对应的基线值。载气流量对基线值的影响如图 3 所示。

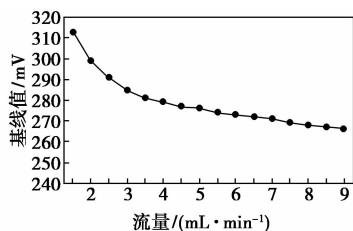


图 3 载气流量对基线值的影响

3.2 载气流量对甲苯响应值的影响

由速率理论可知,载气流速对传质阻力项和纵向扩散项的作用相反。如载气流速 u 增加,纵向扩散项减小,使柱效提高,但同时传质阻力项增大,又使柱效降低。载气流速影响塔板高度,故存在 1 个最佳流速,使得柱效最高。此实验中,样气采用大连大特制备的 200 ppb 甲苯标准样气,通过改变柱前载气流量,200 ppb 甲苯标气对应的响应值如图 4 所示。

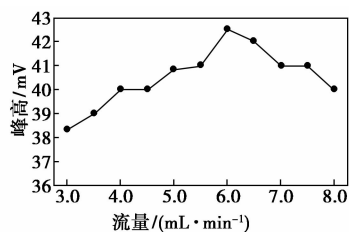


图 4 载气流量对 200 ppb 甲苯响应值的影响

3.3 载气流量对混合气分离的影响

利用气体发生器制备甲硫醚、甲苯混合气,通过

本课题组开发的气相色谱分离检测系统对该混合气进行分离检测^[9-10],本实验中,采用 99.999% 氮气 (N_2) 为载气,芯片式色谱柱的温度为 $85^\circ C$,选择北京堀场汇博隆精密仪器有限公司生产的 S48 300/HMT 型质量流量控制器,将流量控制在 $2 \sim 7 \text{ mL/min}$,每个流量均进行 2 次重复进样检测,检测混合物的保留时间和峰宽,并求取其平均值。混合物的分离主要是利用其通过分离系统时,固定相对各个组分的沸点、极性以及吸附解吸附等物理化学性质的差异来实现^[11]。对甲硫醚和甲苯的混合气进行分离检测实验后,利用上位机软件进行数据处理,计算甲硫醚与甲苯在不同流量下的保留时间与峰宽,根据式(3)计算出其分离度,具体数据结果如表 1 所示。

表 1 甲硫醚与甲苯在不同流量下的分离实验结果

流量/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	物质	保留时间/s	峰宽	分离度
2.0	甲硫醚	78	26	2.79
	甲苯	176	44	
2.5	甲硫醚	65	37	2.13
	甲苯	146	39	
3.0	甲硫醚	55	46	1.66
	甲苯	127	41	
3.5	甲硫醚	47	46	1.51
	甲苯	107	34	
4.0	甲硫醚	44	33	1.68
	甲苯	96	29	
4.5	甲硫醚	37	33	1.53
	甲苯	85	29	
5.0	甲硫醚	34	26	1.68
	甲苯	76	24	
5.5	甲硫醚	28	20	1.63
	甲苯	61	21	
6.0	甲硫醚	26	26	1.50
	甲苯	60	20	
6.5	甲硫醚	24	20	1.74
	甲苯	57	18	
7.0	甲硫醚	23	23	1.58
	甲苯	54	16	

由表 1 可知,流量在 $2 \sim 7 \text{ mL/min}$ 之间,甲硫醚和甲苯的分离度 $R > 1.5$,2 峰完全分离^[12]。在流量较低的情况下,随着流量的增加,色谱峰的峰宽变窄,保留时间变短,理论塔板数变多,芯片式色谱柱的柱效将增加^[13]。

(下转第 202 页)

《食品包装用原纸卫生标准》(GB 11680—89)以及《国家食品卫生标准》(GB 147—81)都有明确规定:食品包装所使用的材料不得检出荧光增白剂之类的荧光性物质,并且在《食品包装用原纸卫生标准的分析方法》(GB/T 5009.78—2003)、《出口食品接触材料纸和纸制品荧光增白剂的测定液相色谱法》(SN/T 2901—1011)及《纸和纸板可迁移性荧光增白剂的测定》(GB/T 27741—2011)等标准中给出了荧光增白剂的检测方法 & 检出限。

笔者以纸质食品包材中使用较为广泛的 3 种荧光增白剂 CBS、VBL、BBU 为研究对象,利用四丁基溴化铵水溶液反向离子对优化检测条件的高效液相色谱法,建立 FWAS 更为科学、高效的 HPLC 检测方法。

1 材料与amp;方法

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 材料与试剂

标准品 CBS、VBL、BBU,质量分数均大于 99%,德国 DR 公司生产;甲醇,色谱纯,南京大唐化工有限责任公司;氨水,分析纯,上海化学科技有限公司生产;甲醇,分析纯,西格玛奥德里奇上海有限公司

生产;乙醇,分析纯,上海化学科技有限公司生产;四丁基溴化铵,分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司生产;纸质食品包材:奶茶杯、爆米花桶、方便面纸杯、牛奶纸盒、糖纸,均为市售。

1.1.2 主要仪器设备

三用紫外分析仪,ZF-2 型,上海市安亭电子仪器厂生产;数控超声波清洗器,KQ-300DE 型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;高效液相色谱仪,Agilent 1200 型,配 G-1311 四元泵、G-1329A 自动进样器、G-1321A 荧光检测器、G-1316A 柱温箱,安捷伦中国科技有限公司生产;液相色谱柱:安捷伦 C18(4.6 mm × 250 mm,5 μm),安捷伦中国科技有限公司生产;水浴氮吹仪,LB-W 型,青岛路博伟业环保科技有限公司生产。

1.2 试验原理及amp;方法

1.2.1 试验原理

当离子对试剂加入到流动相后,离子对试剂中电离能力较强的反离子与待测组分的离子在流动相中生成中性的离子对化合物,从而在非极性固定相中的溶解度增加,大大增强了该目标离子化合物的保留能力,从而使分配系数增加,分离效果得以改善。

(上接第 200 页)

4 结论

根据速率理论,载气流速影响塔板高度,进而影响色谱柱的柱效。利用开发制备的芯片式色谱柱在不同的载气流量下进行实验,考察了载气流量对基线值、200 ppb 甲苯的响应值以及混合气分离的影响。流量在 2 ~ 7 mL/min 之间,基线值逐渐降低,200 ppb 甲苯的响应值先升高后降低,甲硫醚与甲苯的混合气分离度不小于 1.5,均为完全分离。综合色谱柱柱效高,气体响应值高,混合气分离度高,分析周期短等因素,得出芯片式色谱柱的最佳载气流速为 6 mL/min。

参考文献

- [1] Pfahler J, Harley J, Bau H, *et al.* Liquid transport in micro and sub-micron channels[J]. Proceedings of Spie, 1992, 1167 (89): 159 - 169.
- [2] 余明芬,曾洪梅,张桦,等. 微流控芯片技术研究概况及其应用进展[J]. 植物保护, 2014, 04: 1 - 8.

- [3] 孙东平. 现代仪器分析实验技术(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 90 - 96.
- [4] 杨丽, 张思祥, 李姗姗, 等. 用于恶臭气体检测的微型气相色谱柱的研发[J]. 微纳电子技术, 2014, 07: 447 - 450.
- [5] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 10 - 28.
- [6] 齐美玲. 气相色谱分析及amp;应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 43.
- [7] 韩金土. 气相色谱分离度的探讨[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1990, 04: 351 - 353.
- [8] 朱明华, 胡坪. 仪器分析(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 15 - 21.
- [9] 杨新颖. 恶臭气体检测系统开发与实验研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015: 12 - 19.
- [10] 王凤娇. 恶臭气体检测系统数据处理与标定技术研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2016: 12 - 16.
- [11] Cram S P, Juvet R S. Gas chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2002, 44 (5): 213 - 41.
- [12] 奚海明, 孙梅华. 分离度对色谱定量分析的影响[J]. 污染防治技术, 2006 (6): 49 - 50.
- [13] Nasreddine R, Person V, Serra CA, *et al.* Development of a novel portable miniaturized GC for near real-time low level detection of BTEX[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 224: 159 - 169. ■