

气相色谱仪不分流进样条件下的溶剂问题之--溶剂与固定相的相容性

谯应召

(青岛科技大学, 山东 济南 250014)

摘要: 气相色谱工作者采用不分流进样分析方法时, 溶剂聚焦是常用的改善色谱峰形状, 提高柱效的手段。在此情况下, 一定要考虑溶剂和色谱柱固定相的相容问题。对于一根特定固定相的色谱柱, 样品溶剂选择不良, 可能会导致色谱峰形状的劣化。

关键词: 气相色谱; 不分流进样; 相容性

1 常见的不分流进样条件下的柱温程序案例

气相色谱在使用不分流进样条件时, 参考文献中往往会给出类似如图 1 所示的柱温程序:

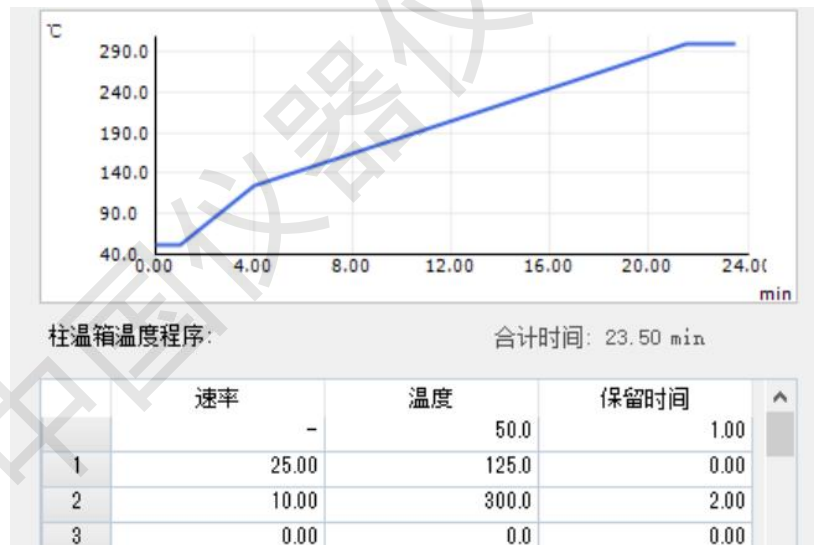


图 1 典型程序升温曲线

仪器: Shimadzu GCMS-TQ8050 色谱柱 Rtx-5ms 30m*0.25mm*0.25mm

我们以农残分析为例, 使用如果按照这个柱温程序来进样的话, 保留较弱 DDV、甲拌磷等组分的保留时间可能会在 6min 以上。分析方法中较低的初始柱温似乎造成了组分保留时间的延长。

那么分析文献为什么要这样来设定呢, 是否可以提高柱箱初始温度来缩短分析时间呢?

2 溶剂聚焦的原理

采用较高的柱箱初始温度，往往会带来不良的分析结果，例如增大色谱峰宽、降低峰高或者色谱峰分叉。

主要原因是分流进样方式下，样品在衬管中运行速度低，气化时间长，造成物质的起始谱带较宽。因此一般需要采用辅助聚焦的方法，溶剂聚焦就是常用的手段。

溶剂聚焦实现的方法很简单，降低色谱柱的初始温度，一般会低于样品溶剂沸点 10 度以下。

样品在进样后缓慢气化进入色谱柱，由于色谱柱温度较低，样品就会发生冷凝，在色谱柱固定相表面就会有一定长度的分布（区域 A）。在载气的推动下，沸点较低的溶剂会慢慢气化和向前运行，沸点较高的目标组分仍然溶解在溶剂中。

一段时间之后，液态样品的空间分布就会变得比较窄（区域 B），此时柱温迅速升高，样品气化就会得到较窄的色谱峰，这个过程即为溶剂聚焦。



图 2 溶剂聚焦图解

3 溶剂和固定相的相容

虽然溶剂聚焦的实现似乎比较容易，但是在实际实验中，需要注意溶剂选择的问题——应当使用与色谱柱固定相相容的溶剂。

某用户使用图 1 所示的分析条件，采用 Rtx-5（5%苯基甲基硅氧烷固定相）弱极性色谱柱，进样 666 和 ddt 农残（甲醇作为溶剂），获得的谱图中 666 色谱峰发生了分叉，如图 3 所示。

在完全相同的操作条件下，将样品溶剂更换为正己烷之后，故障解除，666 的色谱峰变得尖锐。

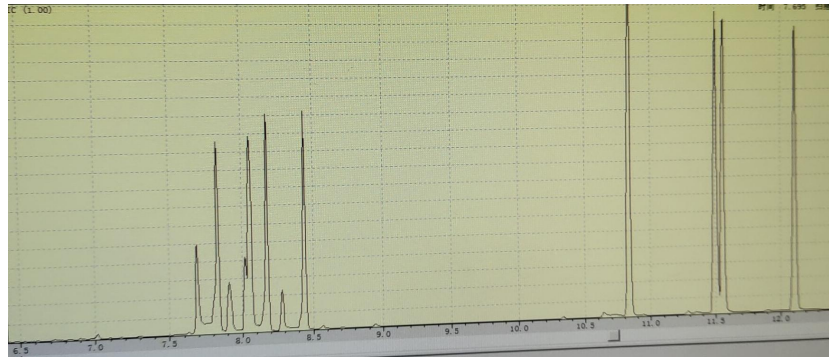


图3 不良色谱图

该故障原因就是溶剂和色谱柱的不相容。

如图4所示，如果溶剂不能浸润固定相（样品难以在色谱柱内部形成较为均匀的液膜），溶剂在色谱柱内就会发生不规则的分段方式的分布（区域A），相同条件下区域B的分布也会不均匀，最终使得色谱峰形状产生分叉的问题。



图4 溶剂不良时色谱柱内样品的分布状态

如果不更换溶剂，也可以采用固定相聚焦的方法来改善色谱峰形状，不过会延长总分析时间，可以将柱温程序的低温段时间延长或者将柱温程序的升温速率降低——这本质上是利用了色谱柱固定相的聚焦。

4 小结

色谱工作者在使用不分流进样进行分析时，需要考虑样品溶剂与色谱柱固定相的相容性问题。