细内径高效液相色谱柱的联接

张玉奎 包绵生 周柱敏 李秀珍 卢佩章

（中国科学院大连化学物理研究所）

从七十年代后期开始研究的细内径高效液相色谱柱目前已有了令人瞩目的发展[1-6]. 为在保持高效的基础上减小柱内径，我们曾系统地研究了柱外效应对柱效的影响[7,8]，并在此基础上发展出了 K-1 型细内径高效液相色谱柱以及为充分发挥细内径高效柱的柱效而专门设计的 K-2 型高效液相色谱仪[9]. 使 2 毫米内径，柱长为 100 毫米、150 毫米和 250 毫米的吸附型柱以及 150 毫米的键合相柱[10]分别达到了 6000、9000、20000 和 7000 以上的理论塔板数，并可用于快速分离（n^{∞}/t_r^0 值达 500 理论板/秒）[11]. 这已能满足一般分析的要求[12]. 对于复杂混合物的分离，则需要柱效更高的长柱子. 但细内径高效柱为保持其高效不可能填充得太长，因而需要把短柱子串联成长柱子. 目前文献所报道的有关细内径柱的联接总柱效最高可达 750000 理论板[3]，但每米柱效尚不到 60000 理论板，一般在 40000—50000 塔板范围[5,6].

本文通过研究联接方法对柱效的影响，将四根 2 毫米内径、250 毫米长的柱子串联，获得了 80000 以上的理论塔板数，从而达到了高效联柱的目的.

仪 器 与 试 剂

采用我所生产的 K-II 型细管径高效液相色谱仪及 VALCO 公司的 0.5 微升高压进样伐. 国产 2 毫米内径的精密内磨不锈钢管做色谱柱管，填充 YWG-5μ 无定形微粒硅胶. 脱水己烷作冲洗剂. 以四氯乙烯(不保留溶质)、苯、萘、联苯、菲做溶质评价柱效.

结 果 与 讨 论

仍然采用文献 [8] 中所推导的关系式来评价柱联接对柱效的影响：

$$2\Delta V_{1/2} = a' + b_1'(V_R/\sqrt{L}), \tag{1}$$

$$H = H^{\infty}(\beta + k'/1 + k')^2, \tag{2}$$

$$H^{\infty} = (b_1')^2/5.54, \tag{3}$$

$$\beta = (a'u/b_1'F\sqrt{L}) + 1. \tag{4}$$

1. 进样伐-柱入口间联接管对柱效的影响：

进样方式对柱效的影响很大. 为克服长柱的高阻力，采用高压进样伐进样. 表 1 列出了伐-柱间联管体积对柱效的影响. 显然 ϕ0.1 毫米的短管对减小样品的进样扩散最有利.

2. 对接法中断层效应对柱效的影响：

采用 Swagelok 零死体积接头的对接法联柱，两柱间的柱床必然有一捏合后的断层，因此

本文 1981 年 10 月 13 日收到.

表 1　伐-柱间联管体积对柱效的影响

色谱柱：ϕ2×250 毫米，YWG-5μ，己烷流量：0.2 毫升/分

进样方式	联管尺寸	联管体积	四氯乙烯柱效（理论板）
伐	ϕ0.2×100 毫米	3.14 微升	13,000
伐	ϕ0.2×100 毫米 插入 ϕ0.15 毫米丝	1.30 微升	15,400
伐	ϕ0.1×50 毫米	0.39 微升	18,700
注 射 器			21,600

表 2　断层效应对柱效的影响

色谱柱：ϕ2×100 毫米柱两根对接；注射器进样

	四氯乙烯	萘	联　苯	菲
无断层时柱效	10,800	11,700	11,600	11,900
断裂后柱效	6,100	8,500	10,000	9,500

表 3　不同柱长时各组份的柱效

伐进样，伐-柱间联管 ϕ0.1×50 毫米

柱尺寸(毫米)	压　降	四氯乙烯	苯	萘	联　苯	菲
ϕ2×250	50 公斤/厘米^2	21,800	17,900	20,000	22,100	23,500
ϕ2×500	100 公斤/厘米^2	41,700	42,000	45,200	47,000	43,700
ϕ2×750	150 公斤/厘米^2	69,900	61,400	64,300	68,700	60,100
ϕ2×1000	200 公斤/厘米^2	83,400	85,300	81,900	85,100	71,500

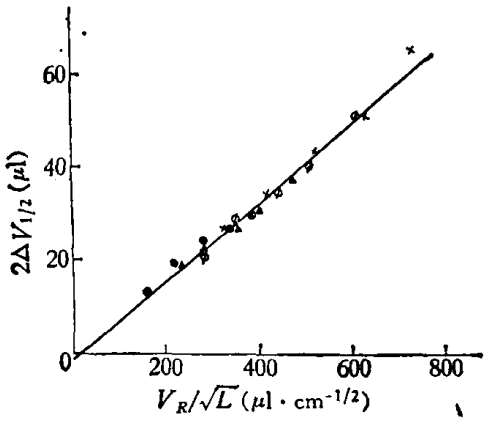

图 1　$2\Delta V_{1/2}$ 与 $V_R/\sqrt{L}$ 之间的关系曲线

线性回归处理结果为：$2\Delta V_{1/2} = -1.6 + 0.085 V_R/\sqrt{L}$

($a' = -1.6 \pm 1.3$，$b_1' = 0.085 \pm 0.003$，$r = 0.993$)

●——ϕ2×250 毫米，ϕ——ϕ2×750 毫米；

▲——ϕ2×500 毫米，×——ϕ2×1000 毫米

有必要考查这种断层效应对柱效的影响．实验中先将两根 2 毫米内径 100 毫米长的柱管对接后装柱，测定柱效，然后扭松接头处压帽，小心转动柱子使柱间填充床断裂，上紧压帽，使断层捏合后测定柱效．结果列于表 2．从表中看出断层效应使得柱效明显下降．

我们在上述接头中加入一特殊结构以使断层效应减小，将两根 2 毫米内径、250 毫米长的

柱子对接获得了半米柱 40,000 理论板．继续增加柱长，发现柱效不能再呈线性关系增加．

3. 用 0.1 毫米内径管联接柱子

采用 0.1 毫米内径的管子，将四根 2 毫米内径、250 毫米长的柱子串联，所得结果列于表 3．图 1 是各组份的 $2\Delta V_{1/2}$ 与 $V_R/\sqrt{L}$ 关系作图，显然其间存在如式 (1) 所示的近似线性关系，线性回归系数 $r = 0.993$．这种联接方法柱效随柱长线性增加．

结　　论

采用细管接柱法可将 2 毫米内径柱高效联接，其柱效随柱长基本上呈线性增加并符合方程 (2)．四根 2 毫米内径，250 毫米长的柱子串联后柱效达 80,000 理论塔片以上．

参　考　文　献

[1] Ishii, D., Asai, K., Hibi, K., Jonokuchi, T. & Nagaya, M., *J. Chromatogr.*, 144(1977), 157—168.

[2] Scott, R. P. W. & Kucera, P., *J. Chromatogr.*, 125(1976), 251—263.

[3] Scott, R. P. W. & Kucera, P., *J. Chromatogr.*, 169(1979), 51—72.

[4] Reese, C. E. & Scott, R. P. W., *J. Chromatogr. Sci.*, 18(1980), 479—486.

[5] Kraak, J. C., Poppe, H. & Smedes, F, *J. Chromatogr.*, 122(1976), 147.

[6] Dewaele, C. & Verzele, M., *HRC & CC*, 3(1980), 273.

[7] Zhang Yu-kui, Bao Mian-sheng, Li Xiou-zhen & Lu Pei-chang, *J. Chromatogr.*, 197(1980), 97.

[8] Zhang Yu-kui, Zhou Gui-min, Bao Mian-sneng, Li Xiu-zhen & Lu Pei-chang, *Chromatographia*, 14 (1981), 129—134.

[9] Chen, Hong-wei, Bao Mian-sheng, Fang Shu-hua & Lu Pei-chang, *Chromatographia*, 14(1981), 129—134.

[10] 王俊德、姚荣余、李景芝、包绵生、卢佩章，仪器仪表学报，2 (1981)，3: 82—89.

[11] Li Xiou-zhen, Zhou Gui-min, Bao Mian-sheng, Zhang Yu-kui & Lu Pei-chang, *HRC & CC* 4(1981), 569.

[12] Lu Pei-chang, Li Xiou-zhen & Zhang Yu-kui, *HRC & CC*, 3(1980), 551—567, 609—619.