



描述超临界流体色谱保留值规律的基本方程

戴朝政

李浩春 卢佩章

(中国科学院成都分院分析测试中心) (中国科学院大连化学物理研究所
中国大连色谱技术研究开发中心)

〔提要〕 超临界流体色谱(SFC)是色谱领域内的一项新技术。本文导出了SFC保留值与柱温、流动相密度(ρ_m)的关系为:

$$\ln k' = a + b/T - c\rho_m^2/T + d\rho_m^{2.6}$$

上述方程是运用统计热力学方法推导出来的。借用文献发表的数据,在色谱实际应用范围内验证了此式。

一、前 言

超临界流体色谱是近年来发展起来的新型色谱技术。随着科学技术的进步,超临界流体色谱技术将日益推广。在超临界流体色谱技术推广应用的过程中,势必会遇到各种需要从理论上解决的问题。比如:在超临界流体色谱过程中,影响组分保留值的因素是什么?影响分离度的因素是什么?如何调节超临界流体色谱柱系统的选择性?如何选择超临界流体色谱的操作条件……等等。要回答这些问题,必须要对超临界流体色谱过程的热力学基础进行深入的研究。

由于超临界流体色谱技术的兴起也只是近几年的事,对于超临界流体色谱保留值规律的研究,国外学者也仅处于实验探索与数据积累的初始阶段。在《色谱保留值方程的统一形式》一文中,我们曾提出超临界流体色谱保留值方程⁽¹⁾。

$$\begin{aligned} \ln k' = & \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln V_s + \frac{2}{3} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT} + \\ & + \frac{B_1^s \alpha_A + B_2^s \mu_A^2 + B_3^s}{RT} - \\ & - \frac{B_1^m \alpha_A + B_2^m \mu_A^2 + B_3^m}{RT} \end{aligned}$$

$$- \ln v_{fA}^m \tag{1}$$

$$\left(\text{其中 } B_1^m = \frac{N_0 z'}{\gamma_m^0} \left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_m I_A I_m}{I_A + I_m} + \mu_m^2 \right); \right.$$

$B_2^m = \frac{N_0 z'}{r_m^0} \left(\frac{2\mu_m^2}{3kT} + \alpha_m \right)$; 现有情况下一般有 $B_3^m = 0$ 。)在本文我们将对上式进行进一步探讨,并以文献数据来验证。

二、基本方程的简化

现代的超临界流体色谱技术大多数是采用 CO_2 或烃类化合物为流动相,此时 $B_3^m = 0$ 。

从 B_1^m 、 B_2^m 的表达式可见, B_1^m 、 B_2^m 值的大小明显地受到组分分子与流动相分子间有效距离 r_m 的影响。分子间的距离与流动相的密度有关。1摩尔流动相的体积为 M/ρ_m 。因此,从点阵模型出发每个格占有的体积为 $M/N_0\rho_m$ 。其中 M 为流动相的分子量; ρ_m 为流动相的密度。故点阵点之间的距离

$$r_m = \sqrt[3]{M/N_0\rho_m} \tag{2}$$

由此可见,公式(1)中右端倒数第二项应当与 ρ_m^2 成正比,这一项便可概括为:

$$\begin{aligned} & \frac{B_1^m \alpha_A + B_2^m \mu_A^2 + B_3^m}{RT} \\ & = \frac{c\rho_m^2}{T} \end{aligned} \tag{3}$$

其中 c 为常数。

公式(1)中右端最后一项代表了组分分子在流动相体系中自由体积对保留值的贡献。对于稠密气体现在尚无精确估计其自由体积 v_f 值的方法。但毫无疑问的是自由体积的大小与流动相的密度有关，密度大自由体积小；密度小自由体积大。随着密度的减小点阵中心的分子可与远层次的分子碰撞，因此 v_f 变化的速度应比 $1/\rho_m$ 变化的速度快得多。在有限的实验数据面前，我们取 $-\ln v_{fA}^m$ 正比于 $\rho_m^{2.6}$ 似乎较为合理，即

$$-\ln v_{fA}^m = d \cdot \rho_m^{2.6} \quad (4)$$

其中 d 为常数。

把公式(3)与公式(4)代入公式(1)中可得：

$$\ln k' = a + b/T - c\rho_m^2/T + d \cdot \rho_m^{2.6} \quad (5)$$

$$\text{其中 } a = \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln V_s + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT}$$

$$b = \frac{B_1 \alpha_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 \delta}{R}$$

在上述公式中， b/T 项代表了组分分子与固定相之间范德华作用能对保留值的贡献； $-c\rho_m^2/T$ 项代表了组分分子与流动相之间范德华作用能对保留值的贡献； $d\rho_m^{2.6}$ 项代表了组分分子在流动相中自由体积变化对保留值的贡献。由此式可以看出：对于超临界流体色谱，人们既可以通过改变柱温调节保留值，也可以通过改变流动相的密度调节保留值。这正是超临界流体色谱技术与通常的气相色谱技术、液相色谱技术不同的地方，也是超临界流体色谱特点之所在。由公式(5)与公式(1)可见，当流动相密度 $\rho_m \rightarrow 0$ 时，超临界流体色谱保留值公式还原成气相色谱保留值公式。

三、超临界流体色谱保留值公式的验证

从公式(5)可见，在保持流动相密度 ρ_m 恒定的情况下 $\ln k'$ 应与 $1/T$ 成线性关系。这与 D. Leyendecker 等人观察结果一致。

为了进一步验证这一公式，我们计算了萘、蒽、芘、蒾在超临界色谱体系中的保留值。实验数据取自 Leyendecker 等人的文献⁽²⁾。其实验条件为：

固定相 Lichrosorb Si 100

色谱柱 25cm × 4.6mm i.d. 不锈钢柱

流动相 丙烷 (纯度99.5%)

柱温 100—200℃

流动相密度 0.216—0.380g/ml

仪器 改造后的HP1084B型

公式(5)中的系数 a, b, c, d 采用最小二乘法确定，其值列在表1之中。应用这套系数及公式(5)计算各组分在不同条件下的保留值，与实验数据的比较列于表2中。

表1 多环芳烃系数 a, b, c, d 的值*

组分 \ 参数	a	b	c	d
萘	-11.62	5989	36341	114.3
蒽*	-13.20	7449	51968	168.0
芘*	-9.517	5791	37381	112.0
蒾*	-10.47	6565	43765	132.9

* 取 $k' \leq 20$ 的实验值拟合。

从表2中可见，在容量因子 k' 不至太大时计算值与实验值能较好地吻合。在色谱实际应用中通常有 $k' < 20$ ，因此预测结果是令人满意的。

四、结 论

运用统计热力学方法研究色谱保留值规律的一个主要优点是把分子的微观参数与保留值的关系定量地关联起来。以前我们曾运用这一方法推导出了气—固色谱、气—液色谱、液相色谱的保留值方程⁽³⁾，在这基础上又进一步导出了描述超临界流体色谱保留值规律的基本关系式。借用文献数据，在色谱实际运用范围内验证了这一关系式的正确性。

表 2

容量因子计算值与实验值的比较

实 验 条 件		萘			葱			芘			蒽		
柱温(℃)	$\rho_m(g/ml)$	k'_e	k'_c	Δ	k'_e	k'_c	Δ	k'_e	k'_c	Δ	k'_e	k'_c	Δ
110	0.216	6.19	5.53	-0.66									
120	0.216	4.20	4.16	-0.04	17.12	15.00	-2.12						
130	0.216	3.39	3.17	-0.22	12.68	10.90	-1.78						
140	0.216	1.97	2.45	0.48	6.70	8.06	1.36	10.59	10.60	0.01			
150	0.216	1.68	1.92	0.24	5.31	6.05	0.71	8.31	8.41	0.10	15.65	14.80	-0.85
160	0.216	1.42	1.52	0.10	4.49	4.60	0.11	6.82	6.74	-0.08	11.14	11.60	0.46
170	0.216	1.18	1.21	0.03	3.66	3.54	-0.12	6.16	5.46	-0.70	11.04	9.15	-1.89
180	0.216	0.99	0.98	-0.01	2.79	2.75	-0.04	4.54	4.47	-0.07	7.52	7.31	-0.21
190	0.216	0.73	0.80	0.07	2.05	2.17	0.12	3.71	3.63	-0.08	5.90	5.89	-0.01
200	0.216	0.66	0.66	0.00	1.73	1.72	-0.01	2.74	3.06	0.32	4.23	4.79	0.56
100	0.288	2.04	2.32	0.28	5.62	6.14	0.52	7.80	8.11	0.31	12.83	13.80	0.97
110	0.288	1.87	1.88	0.01	4.45	4.93	0.48	6.31	6.72	0.41	10.40	11.20	0.80
120	0.288	1.64	1.55	-0.09	3.76	4.00	0.24	5.44	5.62	0.18	8.94	9.24	0.30
130	0.288	1.50	1.28	-0.22	3.48	3.28	-0.20	4.87	4.74	-0.13	7.65	7.68	0.30
140	0.288	1.40	1.07	-0.33	3.04	2.72	-0.32	4.30	4.04	-0.26	6.65	6.44	-0.21
150	0.288	1.07	0.91	-0.16	2.66	2.27	-0.39	3.49	3.46	-0.03	5.61	5.44	-0.20
160	0.288	0.79	0.77	-0.02	1.96	1.92	-0.04	2.94	2.99	0.05	4.36	4.64	0.28
100	0.360	0.84	0.84	0.00	1.84	1.67	-0.17	2.62	2.41	-0.21	3.98	3.52	-0.46
110	0.360	0.69	0.77	0.08	1.57	1.58	0.01	2.26	2.26	0.00	3.42	3.31	-0.11
120	0.360	0.65	0.71	0.06	1.47	1.51	0.04	2.03	2.12	0.09	2.98	3.12	0.14
130	0.360	0.64	0.65	0.01	1.36	1.44	0.08	1.94	2.00	0.06	2.84	2.95	0.11
140	0.360	0.61	0.61	0.00	1.33	1.38	0.05	1.90	1.89	-0.01	2.79	2.79	0.00

k'_e : 实验值; k'_c : 计算值; $\Delta = k'_c - k'_e$.

符 号 表

- k' 容量因子
- N_s 固定相表面吸附点数
- V_s 固定相体积
- h 普朗克常数
- m_A 组分分子量
- M 流动相分子量
- k 玻尔兹曼常数
- $B_1^s = \frac{N_0}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\alpha_{吸} I_A I_{吸}}{I_A + I_{吸}} + \mu_{吸}^2 \right)$
- $B_2^s = \frac{N_0}{r^6} \left(\frac{3}{2} \frac{\mu_{吸}^2}{kT} + \alpha_{吸} \right)$
- $B_3^s = N_0 X_{氢}^a$
- N_0 阿伏加德罗常数
- r 被吸附的组分分子与固定相表面分子间的有效距离
- α 分子极化率
- I 电离能

- μ 偶极矩
- T 绝对温度
- $X_{氢}^a$ 组分分子与固定相间氢键作用能位能场
- Z 处于溶解态的组分分子与处于吸附态的组分分子的流动相分子配位数差
- r_m 组分分子与邻近流动相分子间有效距离
- ρ_m 流动相密度
- v_{fA}^m 组分分子在溶解态时的自由体积
下标“A”代表组分; 下标“m”代表流动相; 上标“s”代表吸附态; 上标“m”代表溶解态。

参 考 文 献

(1) 卢佩章、李浩春、戴朝政, 待发表。
 (2) D.Leyendecker, D.Leyendecker, B.Lorenschat, F.P.Schmitz and E.Klesper, J.Chromatogr., 398,89(1987).
 (3) 卢佩章、戴朝政, 《色谱理论基础》, 华东化工学院, 1986.

(本刊约稿, 收稿日期: 1988年3月12日)

A Fundamental Equation for Describing the Retention Rule of Supercritical Fluid Chromatography *Dai Chaozheng, Measuring & Testing Centre, The Chengdu Branch of the Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Li Haochun & Lu Peichang Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian Chromatographic R. & D. Centre of China*

Supercritical fluid chromatography (SFC) is a new technique of chromatography. In this

paper, a fundamental equation for describing the relationship between the column temperature(T), density of mobile phases (ρ_m) and capacity factor(k') has been suggested

$$\ln k' = a + b/T - c\rho_m^2/T + d\rho_m^{2.6}$$

Where a,b,c and d are constants. This equation was derived by using statistical thermodynamic method. It had been proven by Leyendecker's experimental data.

液相色谱分离最佳化离散点有理逼近法

侯镜德 陈春明 徐红英

(浙江大学分析测试中心, 杭州)

(提要) 在高效液相色谱的理论研究中, 其中之一为色谱分离条件的最佳化, 本文对芳烃在丙醇-水, 乙腈-水二种流动相组成和柱温的分离最佳化进行了讨论, 以简单的调和分离度 \bar{x} 为优化指标, 用离散点有理逼近法对实验数据进行处理, 得到了同系物最佳分离条件, 并编制了计算机程序。

目前最优化数值处理方法有单纯形法(1)、三角形法(2)、Drouen(3)的半经验公式法等。上述各方法有的只能从局部反映出最佳值, 有的处理较麻烦, 也有的因缺少经验公式而无从计算。本文提出了离散点有理逼近法。

对于非离子型的反相液相色谱, 最佳化的关键是流动相组成。本文对丙醇-水、乙腈-水二种流动相组成和柱温的最佳化进行讨论。

实 验 部 分

(一) 仪器 美国 Varian 公司生产的 VISTA56 液相色谱仪, 色谱柱为 $10\mu\text{m}$, $\phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$ ODS柱, UV-254检测器, $10\mu\text{l}$ 定量进样阀, 流动相正丙醇、乙腈为 A.R.级, 去离子重蒸水。

(二) 试剂 苯、甲苯、乙苯、丙苯和丁苯均为色谱级。本文测定了不同流动相配

比, 不同柱温下各样品的保留值和半峰宽, 计算其理论塔板数和调和分离度 \bar{x} 。

理 论 部 分

(一) 最优化指标的确定 根据色谱的分离情况, 提出了简易的调和分离度 \bar{x} 的概念, \bar{x} 的表达式如下:

$$\bar{x} = \left[\sum_{i=1}^n R_{Si} \frac{t_M}{t_{Ri}} \right] / n \quad (1)$$

式中: R_{Si} 为第 i 与 $i+1$ 个峰间的分离度, t_M 为允许最长分析时间, t_{Ri} 为第 i 个峰保留时间, n 为出峰数。

(二) 离散型有理逼近法 设有一实验点列 $(x_0, f_0), (x_1, f_1) \dots (x_m, f_m)$, 已知目标函数为 $f(x)$ 。点列的变化趋势呈单峰或下凹, 则可求得 $f(x)$ 极值所对应的 x 值。

因 f 和 x 之间缺乏已知的函数关系式, 为此用下面的连分式形式函数 $\phi(x)$ 近似表示目标函数 $f(x)$ 。