

研究报告

超临界流体色谱保留值基本方程的考察

陈农 张玉奎 卢佩章

(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, 116011)

(摘要) 本文在超临界流体色谱保留值方程(1)的基础上, 用文献中同系物的数据考察了方程 $\ln k' = a + b/T - c \cdot \rho_m/T + d \cdot \rho_m^{2.0}$ (1)

程中的各参数, 并在此方程的基础上解释了定柱压下 $\ln k'$ 与 $1/T$ 图中的最大值效应

当物质处于其临界温度、压力以上时, 其状态为单一相态。此时既没有液体存在也不存在一般的气体, 这状态便是超临界状态。超临界流体(SFC)就是以超临界流体作为流动相的色谱方法。它是近几年内才发展起来的新型色谱技术, 对其保留规律的研究国外还处在实验数据积累阶段。我们从统计热力学导出的描述超临界流体色谱保留值方程式(1)能较好地说明超临界流体色谱的保留规律⁽¹⁾。式中 ρ_m 为超临界流体的密度; a, b 二参数的物理意义参见式(2)、(3)

$$\ln k' = a + b/T - c \cdot \rho_m^2/T + d \cdot \rho_m^{2.0} \quad (1)$$

$$a = \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln V_s + \ln \frac{1}{t_A} \quad (2)$$

$$b = \frac{B_1^s \cdot \alpha_A + B_2^s \cdot \mu_A^2 + B_3^s}{R} = \frac{N_0}{r^0 \cdot R} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_{吸} \cdot I_A \cdot I_{吸}}{(I_A + I_{吸})} + \mu^2_{吸} \right) \alpha_A + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^2_{吸}}{kT} + \alpha_{吸} \right) \cdot \mu_A^2 \right] + \frac{N_0}{R} \cdot x^0_{氢} \quad (3)$$

c 参数可由式(4)推出, 在使用 CO₂ 及烃类做超临界流体时, 一般有 $B_3^m = 0$ 。

$$\frac{B_1^m \cdot \alpha_A + B_2^m \cdot \mu_A^2 + B_3^m}{R \cdot T} = \frac{c \cdot \rho_m^2}{T} \quad (4)$$

$$c = \frac{N_0^3 \cdot Z}{R \cdot M^2} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_m \cdot I_A \cdot I_m}{(I_A + I_m)} + \mu_m^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_m^2}{kT} + \alpha_m \right) \mu_A^2 \right] \quad (5)$$

d 参数则是从组分分子在流动相体系中的自由体积 v_A^{fm} 来估算的。

$$-\ln v_A^{fm} = d \cdot \rho_m^{2.0} \quad (6)$$

本文将在此基础上用同系物来考察方程(1)中的系数, 并用此方程来解释在定柱压下的 $\ln k'$ 与 $1/T$ 图中极大值效应。

基本方程的考察

方程(1)中 a 项反映了固定相及组分平动能对保留的贡献, b/T 项代表了组分分子与固定相之间的范德华吸引能对保留值的贡献, $-c \cdot \rho_m^2/T$ 反映了组分分子与流动相之间的范德华吸引能对保留的贡献, $d \cdot \rho_m^{2.0}$ 则是组分在流动相中自由体积变化对保留的贡献。在定柱温下, 式(1)可简化为式(7)

$$\ln k' = a' + b' \cdot \rho_m^2 + d \cdot \rho_m^{2.0} \quad (7)$$

$$a' = \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln V_s + \ln \frac{1}{t_A} + \frac{N_0}{RT \cdot \gamma^0} \cdot$$

$$\left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_{吸} I_A I_{吸}}{I_A + I_{吸}} + \mu^2_{吸} \right) \alpha_A + \left(\frac{2}{3} \frac{\mu^2_{吸}}{kT} + \alpha_{吸} \right) \mu_A^2 \right] + \frac{N_0 \cdot x^0_{氢}}{R \cdot T} \quad (8)$$

$$c' = \frac{-N_0^3 \cdot Z}{RT \cdot M^2} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_m \cdot I_A \cdot I_m}{(I_A + I_m)} + \mu_m^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_m^2}{3kT} + \alpha_m \right) \mu_A^2 \right] \quad (9)$$

表1列出了饱和正构烷烃同系物在不同柱

压下的k'实验值及用式(7)计算的计算值。原始数据取自文献[3]。流体密度是在已知温度、压力从文献[2]中查得。表中同时还给出了用最小二乘法拟合得到的参数a', c', d值。

从表1可以看出：反映溶质组分与流动

表1 正构烷烃的实验值k'及计算值k'和参数a', c', d值*

柱压 (Pa×10 ⁵)	ρ(g/cm ³)	nC' ₁₅	nC' ₁₆	nC' ₁₇	nC' ₁₈	nC' ₁₉
111	0.47	**0.44	0.58	0.75	0.96	1.23
		0.45	0.58	0.75	0.97	1.24
121	0.495	0.22	0.24	0.30	0.38	0.46
		0.19	0.24	0.30	0.37	0.46
131	0.561	0.10	0.12	0.15	0.18	0.22
		0.10	0.12	0.15	0.18	0.22
141	0.605	0.073	0.088	0.10	0.12	0.14
		0.070	0.083	0.10	0.12	0.14
152	0.638	0.050	0.059	0.069	0.081	0.094
		0.053	0.062	0.072	0.085	0.099
162	0.671	0.042	0.048	0.056	0.065	0.075
		0.041	0.047	0.055	0.063	0.073
拟合值参数	a'	1.77	2.23	2.61	2.92	3.28
	c'	-28.3	-31.1	-32.2	-32.6	-33.9
计算值参数	d	22.0	24.5	25.3	25.3	26.4
	a' (计算)	1.81	2.18	2.56	2.93	3.30
	c' (计算)	-29.1	-30.4	-31.7	-32.9	-34.2

* 原始数据取自文献[3]。固定相：聚甲基硅氧烷16m×9μm55℃；流动相：CO₂。

** 上行为实验值，下行为计算值。

相的范德华作用项c'参数都为负值，这主要是由于范德华力都为吸引力，所以c'为负值。而且随碳数增加，c'绝对值增加。这可以从c'的表达式(9)看出来：由于同系物组分的极化率α_A可以写成式(10)。式中n_i为同系物中端基、侧链基以及极性基团的数目。n_c为主链碳氢化合物的碳数。代入c'式中：

$$\alpha_A = \sum_i n_i \Delta \alpha_i + n_c \cdot \Delta \alpha_{CH_2} \quad (10)$$

$$c' = - \frac{N_0^3 Z}{M^2 \cdot RT} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_m \cdot I_A \cdot I_m}{(I_A + I_m)} + \mu_m^2 \right) \sum_i n_i \Delta \alpha_i + \left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_m \cdot I_A \cdot I_m}{I_A + I_m} + \mu_m^2 \right) \cdot \Delta \alpha_{CH_2} \cdot n_c + \right]$$

$$+ \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_m^2}{3kT} + \alpha_m \right) \mu_A^2 \quad (11)$$

对于非极性同系物 μ_A=0，在电离能和处于溶解态与处于吸附态组分分子的流动相分子配位数之差基本不变时，则影响c'参数的只有主链碳数 n_c，这也是c'随n_c增加而增加的统计热力学解释。表1列出了按式(11)计算的计算值c' (c'(计算))。

对于a'参数，将式(10)代入式(8)中也可看出：a'参数也随n_c的增加而增加。参见式(12)

$$a' = \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln V_s + \ln \frac{1}{t_A} + \frac{N_0}{RT \cdot \gamma^0} \left[\left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_{吸} I_A I_{吸}}{I_A + I_{吸}} + \right. \right]$$

$$\begin{aligned}
 & + \mu^2_{\text{吸}} \sum_i n_i \Delta \alpha_i + \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{\text{吸}} \cdot I_A \cdot I_{\text{吸}}}{I_A + I_{\text{吸}}} + \right. \\
 & \left. + \mu^2_{\text{吸}} \right) \cdot \Delta \alpha_{\text{H}_2} \cdot n_c + \left(\frac{2}{3} \frac{\mu^2_{\text{吸}}}{kT} + \right. \\
 & \left. + \alpha_{\text{吸}} \right) \mu_A^2 \left. \right] + \frac{N_0 x_{\text{氢}}}{RT} \quad (12)
 \end{aligned}$$

表1也列出了根据式(12)计算的a'参数值(a'(计算))。

超临界流体色谱的另一个特征是柱温对保留的影响,在SFC中柱温对保留的影响比较复杂。在这里有二种情况必须分开:一种是在恒定的超临界流体密度下,这时lnk'与1/T不成很好的直线关系,斜率的正负取决于 $b - c \cdot \rho_m^2$ 的大小,在一般的密度范围内,此项为正值,使得溶质在恒定密度下,随着温度的上升,溶质k'减小。

另一种情况是在恒定柱压下,这时柱温对保留值的影响就比较复杂。在超临界流体临界温度之上,当温度上升时k'先上升,当达到最大值后再下降,在lnk'对1/T的图上就出现了一个最大值。很多作者都发现了这个“最大值效应”^[4-6],到目前仍没有很好的解释。

由于超临界流体的行为可以相当精确地用压缩因子 Z_m 的简单图表来表示。参见式(13)。

$$Z_m = \frac{P \cdot M}{\rho_m \cdot RT} \quad (13)$$

将式(13)代入式(1)中可得:

$$\begin{aligned}
 \ln k' = & a + b/T - \frac{c \cdot P^2 \cdot M^2}{R^2} \cdot \frac{1}{Z_m^2 T^3} + \\
 & + d \cdot \frac{(P \cdot M)^{2 \cdot \theta}}{R^{2 \cdot \theta}} \cdot \frac{1}{(Z_m T)^{2 \cdot \theta}} \quad (14)
 \end{aligned}$$

从式(14)可以看出:在恒定柱压P下,lnk'同时与1/T、1/(Z_m²T³)、1/(Z_m^{2·θ}·T^{2·θ})有关,可以看出:lnk'对1/T的图中将会出现极大值效应。图1显示了在三氟甲烷流动相下,柱末端压力150Pa下,几种多环芳烃在硅胶柱上lnk'与1/T的关系图。点为实验点,线是根据方程(14)计算所作。Z_m是

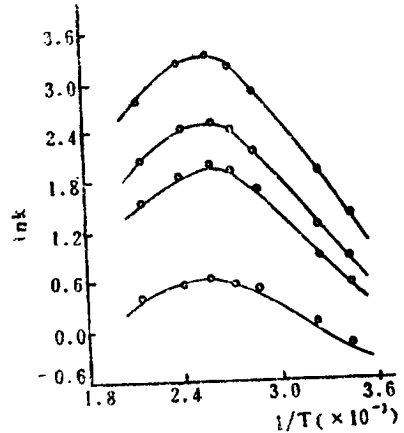


图1 恒定柱压下lnk'与1/T的关系图
固定相: Lichrosorb-Si 60 10μm
流动相: 三氟甲烷。取自文献[4]

根据已知柱温、柱压下从文献^[2]中所查得,而且可以看出,当柱压降低时,最大点将向1/T轴增大的方向移动^[6]。

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; t_A——溶质组分平动配分函数; α——极化率; μ——偶极矩; R——气体常数; k——玻尔兹曼常数; h——普朗克常数; N₀——阿佛加德罗常数; I——电离能; γ——被吸附的组分与吸附剂表面的有效距离; x^{*}_氢——组分分子与固定相的氢键作用能; ρ_m——流动相密度; T——柱温; Z——处于溶解态分子与处于吸附态组分分子的流动相分子的配位数之差; M——流动相分子量; v_A^{fm}——组分分子在流动相体系中的自由体积; n_c——同系物主链碳数; n_i——同系物中端基、侧链基以及极性基团的数目; Z_m——流动相压缩因子; P——柱压。

下标 m, A, 吸分别表示流动相、组分、吸附剂; 上标 s, m, 分别表示固定相和流动相。

参 考 文 献

- (1) 戴朝政、李浩春、卢佩章, 色谱, 5, 259(1988).
- (2) "International Thermodynamic Tables of the Fluid State", Pergamon Press, 1976, Oxford, p.179.
- (3) 蒋宏丽, <毛细管超临界流体色谱基本参数的研究及其应用>, 硕士论文, 中国科学院大连化学物理研究所, 1988年6月.
- (4) D. Leyendecker, F. P. Schmitz, E. Klesoer, J. Liq. Chromatogr., 10, 1917(1987).
- (5) T. Tabeuchi, K. Ohta, D. Ishii, Chroma-

tographia, 25, 125(1988).

(6) T. L. Chester, D. P. Innis, HRC&CC, 8, 561(1985).

(收稿日期: 1989年4月10日)

Investigation on the Fundamental Elution Equation in SFC Chen Long, Zhang Yukui and Lu Peichang, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian Chromatographic R.

& D. Center of China, 116011

The elution equation (1) in SFC

$$\ln k' = a + b/T - c \cdot \rho_m^2/T + d \cdot \rho_m^2 \quad (1)$$

was studied with published data for homologue. The phenomena of maximum in the plot of $\ln k'$ vs. $1/T$ under the constant pressure mode was explained based on the above equation.

多β-二酮型开链冠醚键合液相色谱固定相的研究*

胡云雁 陈立仁 涂浚哲 王 淇

(中国科学院兰州化学物理研究所, 730000)

【摘要】 在两种不同条件下, 以三种不同碳数的多β-二酮型开链冠醚为试剂, 制备出六种键合液相色谱固定相, 对其色谱行为进行了研究。结果表明, 制备条件不同, 所得固定相对无机离子的选择性亦不相同。由某些分离实例可以看出, 该类固定相对无机离子有良好的分离性能。

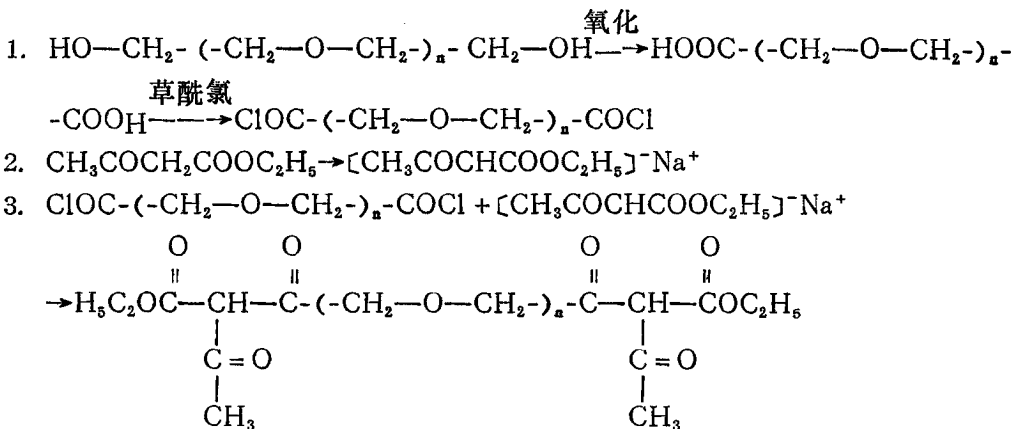
冠醚键合液相色谱固定相的研究已有许多报道^(1, 2)。这种固定相对金属和其它一些离子有良好的分离作用。但是冠醚化合物存在着某些不足之处: 合成较难, 产率低, 成本高且有毒性。对开链冠醚键合液相色谱固定相的研究还不多^(3, 4)。我们用我所新近合成的系列多β-二酮型开链冠醚与多孔硅胶键合, 制成液相色谱固定相, 并对它们的色谱

行为进行了考察。

实 验 部 分

(一) 多β-二酮型开链冠醚的合成

以二甘酸、三甘醇、四甘醇、草酰氯、乙酰乙酸乙酯为基本原料, 按文献[5]介绍的方法, 合成出三种多β-二酮型开链冠醚。合成路线如下:



其中, 当n=1, 2, 3时, 分别记作冠醚A、B、C。

键合相。由本实验室合成。

(二) 堆积硅珠—氨基
粒度为3~5μ的球形多孔硅胶的氨基

(三) 色谱仪
由802C型输液泵 (法国 Gilson 公司)

* 国家自然科学基金会资助课题。