

研究报告

液固吸附色谱保留值方程的考察

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, 116012)

〔提要〕 本文系统的考察了液固吸附色谱保留值方程 $\ln k' = a + c \cdot C_B + b \cdot \ln C_B$ 中各系数的物理意义以及 a、b、c 相互之间的关系; 并提出了计算同系物 a、b、c 三参数的方法。

在液固吸附色谱中, 研究保留值与冲洗剂浓度的关系仍然是一个比较活跃的课题^{〔1,2〕}。因为在液固吸附色谱中, 溶质对固定相的作用比较特定、专一, 从而用来研究分子的结构、构型对色谱行为的影响, 提供很多关于液相色谱分离机制方面的信息。我们早在八十年代初就推出了方程 (1) 来描述液固色谱中溶质在二元冲洗剂全浓度范围内的保留行为^{〔1〕}。方程综合考虑了溶质、溶剂在吸附剂表面的吸附、顶替以及溶质与冲洗剂各组分之间的相互作用能, 应用这一方程解释了正相、

反相色谱系统内的保留值变化规律。

$$\ln k' = a + c \cdot C_B + b \cdot \ln C_B \quad (1)$$

式(1)中 C_B 为二元冲洗剂中强冲洗剂组分 B 的浓度。a、b、c 参数的物理意义参见式 (2) — (4)。式中下标 A、B、C 分别代表溶质、强冲洗剂组分、弱冲洗剂组分; t、j 分别为平动配分函数及内配分函数; x 为相互作用能, v_B 为冲洗剂 B 之分子体积; N 为分子数目; $N_s = N_A^a + N_B^a + N_C^a$; 上标 a 表示处于吸附态; T 为柱温, 其余各参数均为常数。

$$a = \ln \frac{N_s}{V_0} + T_B \ln \frac{1}{t_B} \frac{j_B^a}{j_B} + \ln \frac{1}{t_A} \frac{j_A^a}{j_A} + \frac{1}{kT} \{ x_{A(H)} - x_A^a + (K_{AC} - K_{AC}^a) x_{AC} + T_B [x_{B(H)} - x_B^a + (K_{BC} - K_{BC}^a) x_{BC}] \} + T_B \ln \frac{1}{k_1 v_B} \quad (2)$$

$$b = \frac{\partial N_B^a}{\partial N_A^a} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = T_B \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3)$$

$$c = \frac{1}{kT} \{ (K_{AB} - K_{AB}^a) x_{AB} - (K_{AC} - K_{AC}^a) x_{AC} + T_B [(K_{BB} - K_{BB}^a) x_{BB} - (K_{BC} - K_{BC}^a) x_{BC}] \} \quad (4)$$

采用统计热力学研究色谱保留值规律的最大优点是: 它能将分子中各种微观参数对色谱保留值的影响具体地表达出来。所以认真考察色谱保留值基本方程的各项

系数与分子结构参数的内在联系对认识色谱保留机理、发展高选择性色谱系统、预测保留值、选择色谱最佳操作条件以及解决色谱柱的标准化问题都具有十分重大的

作用。本文将在方程 (1) 的基础上, 考察 a、b、c 各参数与分子结构参数的关系, 并提出了计算同系物各参数的方法。

方程参数的考察

(一) 参数 b 之考察

参数 b 为顶替参数。它与溶质由于被吸附剂吸附在其表面而顶替掉的冲洗剂组分 B 的分子数目有关 (即 $\partial N_B^a / \partial N_A^a$ 这一项); 还与冲洗剂组分 B 在吸附剂表面的吸附方式以及吸附类型有关, 即与经验常数 n 有关, n 为 Freundlich 吸附等温式中的经验常数。Freundlich 吸附等温式可以表达成式(5)。

$$\ln M = 1/n \cdot \ln C_B + \ln k_1 \quad (5)$$

式中 M 为溶剂组分 B 在吸附剂表面的吸附量, 通常经验常数 n 在 1~10 之间变化 ($1 < n < 10$)。所以 $(1 - \frac{1}{n})$ 始终是大于零的, 这样, 如果溶质在固定相表面顶替了 n_B 个溶剂 B 分子, 则 b 参数就为 $-n_B(1 - \frac{1}{n})$ 。所以 b 参数通常为负数。

表 1 显示了苯甲酸酯类同系物的 b 参数值。表 2 显示了烷基酮类同系物的拟合的 a、b、c 各参数值。

表 1 苯甲酸酯类同系物的 b 参数值*

化合物	b	化合物	b
苯甲酸甲酯	-0.64	苯甲酸己酯	-0.76
苯甲酸乙酯	-0.69	苯甲酸庚酯	-0.77
苯甲酸丙酯	-0.72	苯甲酸辛酯	-0.77
苯甲酸丁酯	-0.74	平均 b	-0.73
苯甲酸戊酯	-0.75		

* 原始数据取自文献[2]。担体: YWG 硅胶(5 μ m);

流动相: 正己烷+乙酸乙酯。

从两个表中可以看出, 对同系物而言, 顶替效应则主要取决于分子中的极性基团与硅羟基的作用而与烷基链长 n_C 关

表 2 烷基酮类同系物的 a、b、c 各参数值以及计算值*

化合物	n_C	a	b	c	a_C	c_C
甲乙酮	1	1.75	-0.075	-2.02	1.75	-2.00
甲丙酮	2	1.59	-0.073	-2.05	1.60	-2.07
甲丁酮	3	1.48	-0.078	-2.11	1.48	-2.11
甲戊酮	4	1.40	-0.082	-2.17	1.39	-2.16
甲己酮	5	1.32	-0.085	-2.21	1.32	-2.21
甲庚酮	6	1.27	-0.087	-2.26	1.27	-2.26
甲辛酮	7	1.22	-0.088	-2.29	1.23	-2.32
甲壬酮	8	1.20	-0.086	-2.41	1.20	-2.39

* 原始数据取自文献[2]。固定相: YWG 硅胶 (5 μ m);

流动相: 己烷+二氯甲烷(0.5%乙酸乙酯)。

系不是很显著。因为同系物分子在吸附顶替过程中采取了极性功能基指向硅胶表面而非极性烷基则溶于流动相中的优势构象。从表 1、2 中可以看出, b 参数的绝对值随碳数 n_C 增加缓慢; 当 n_C 很大时趋近常数; 当然 b 参数除了与溶质本身的性质有关外还与它在流动相中的溶解性有关。对于采用同一牌号的担体、同一冲洗剂系统, 顶替参数 b 变化不大。表 3 列出了八种化合物的 b 参数在不同文献中的数值。

表 3 八种极性化合物 b 参数的比较

化合物	b*	b**
邻甲基硝基苯	-0.41	-0.42
硝基苯	-0.37	-0.37
苯乙醚	-0.54	-0.50
对氯硝基苯	-0.49	-0.50
邻氯硝基苯	-0.27	-0.26
苯甲酸正丁酯	-0.78	-0.82
苯甲酸正丙酯	-0.78	-0.81
苯甲酸乙酯	-0.74	-0.79

* 取自文献[3]。担体: YWG 5 μ m 硅胶; 冲洗剂: 正己烷+乙醚。

** 原始数据取自文献[4]。色谱条件同上。

在使用此数据时, 我们采用了全浓度点拟合来求 a、b、c 各参数。

(二) 参数 c 的考察

在正相吸附色谱中, 参数 c 主要反映了溶质、冲洗剂各组分间的相互作用能, 顶替参数 b 对 c 参数也有一定影响, 这可以说是正相吸附色谱较之反相色谱的一大

特点⁽⁵⁾。

c 参数中包含有溶质分别与强、弱冲洗剂组分 B、C 的作用能 x_{AB} 、 x_{AC} ; 以及冲洗剂 B、C 之间的作用能 x_{BB} 、 x_{BC} , 考虑到 x_{AB} 、 x_{AC} 可以表达成式(6)、(7)⁽⁵⁾:

$$x_{AB} = -\frac{1}{\Gamma_{AB}^6} \left[\left(\frac{3\alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B)} + \mu_B^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \mu_A^2 \right] \quad (6)$$

$$x_{AC} = -\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} \left[\left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_C^2}{3kT} + \alpha_C \right) \mu_A^2 \right] \quad (7)$$

式中 α 、 μ 分别为极化率、偶极矩; I 、 r 分别为电离势和作用距离; 把式 (6)、(7) 代入式 (4) 中可得:

$$c = \frac{1}{kT} \left\{ \left[\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) - \frac{1}{\Gamma_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \cdot \left(\frac{3\alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B)} + \mu_B^2 \right) \right] \alpha_A + \left[\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{2\mu_C^2}{3kT} + \alpha_C \right) - \frac{1}{\Gamma_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \right] \mu_A^2 \right\} + \frac{T_B}{kT} [(K_{BB} - K_{BB}^a)x_{BB} - (K_{BC} - K_{BC}^a)x_{BC}] \quad (8)$$

从式(8)可以看出: 微观上影响参数 c 的因素有: 溶质、冲洗剂组分的极化率、偶极矩, 还有溶质从吸附剂表面顶替的冲洗剂 B 的分子数 T_B , 还有柱温 T、作用距离的影响。

对于同系物, 极化率 α_A 可写成式(9); 式中 n_i 为分子中端基、侧链的基团数; n_C 为主链碳氢化合物的碳数。对同系

物来说, 偶极矩大致相同, 在溶质与冲洗剂作用的作用距离不是碳数 n_C 的函数时, 将式 (9) 代入式 (8) 可得(10)式:

$$\alpha_A = \sum_i n_i \Delta\alpha_i + n_C \cdot \Delta\alpha_{CH_2} \quad (9)$$

$$c = c_1 \cdot n_C + c_2 \cdot b + c_3 \quad (10)$$

式中:

$$c_1 = \frac{1}{kT} \left\{ \left[\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) - \frac{1}{\Gamma_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \left(\frac{3\alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B)} + \mu_B^2 \right) \right] \cdot \Delta\alpha_{CH_2} \right\} \quad (11)$$

$$c_2 = \frac{1}{kT} \left(\frac{n}{n-1} \right) [(K_{BB} - K_{BB}^a)x_{BB} - (K_{BC} - K_{BC}^a)x_{BC}] \quad (12)$$

$$c_3 = \frac{1}{kT} \left[\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) - \frac{1}{\Gamma_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \left(\frac{3\alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B)} + \mu_B^2 \right) \right] \sum_i n_i \Delta\alpha_i + \frac{1}{kT} \left[\frac{1}{\Gamma_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{2\mu_C^2}{3kT} + \alpha_C \right) - \frac{1}{\Gamma_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \right] \mu_A^2$$

$$-\frac{1}{r_{AB}^6} (K_{AB} - K_{AB}^a) \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) \mu_A^2 \quad (13)$$

表 2 列出了用式(10)计算的烷基酮类系物的 c 参数值(c_c)。

(三) 参数 a 之考察

参数 a 的影响因素比较复杂。它主要包括溶质与冲洗剂 c 的作用能 x_{AC}; 溶质在吸附剂上的吸附能 x_A^a; 与冲洗剂形成的氢键能 x_{A(H)}; 以及冲洗剂 B、C 的相互作用能 x_{BC}; 同时还受到溶质 A、溶剂 B 处

于吸附态和溶解态的内配分函数 j_A^a, j_A, j_B^a, j_B 和溶质 A、溶剂 B 的平动配分函数 t_A、t_B 的影响; 溶质在吸附剂表面顶替的冲洗剂 B 的分子数 T_B 对 a 参数也有影响。

考虑到范德华吸附能 x_A^a 可以表达成式 (14)。

$$x_A^a = -\frac{1}{r_a^6} \left[\left(\frac{3\alpha_a I_A I_a}{2(I_A + I_a)} + \mu_a^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_a^2}{3kT} + \alpha_a \right) \mu_A^2 \right] \quad (14)$$

式中下标 a 表示吸附剂; 组分 A 的平动配分函数 t_A 为 $\left(\frac{2\pi M_A kT}{h^2 N_0} \right)^{3/2}$; M_A 为 A 的分子量; N₀ 为阿佛加德罗常数。所以

对同系物, 在偶极矩以及氢键能变化不是很大, 溶质对冲洗剂 C 以及吸附剂作用的作用距离不是链长 n_C 的函数时, 将式 (14)、(9)、(7) 代入式 (2) 可得:

$$a = a_1 \cdot n_C + a_2 \cdot b + a_3 \cdot \ln M_A + a_4 \quad (15)$$

$$a_1 = \frac{1}{kT} \left\{ \left[\frac{1}{r_A^6} \left(\frac{3\alpha_a I_A I_a}{2(I_A + I_a)} + \mu_a^2 \right) - \frac{1}{r_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) \right] \Delta\alpha_{CH_2} \right. \quad (16)$$

$$a_2 = \left(\frac{n}{n-1} \right) \cdot \ln \frac{1}{k_1 v_B} + \frac{1}{kT} \left(\frac{n}{n-1} \right) [x_{B(H)} - x_B^a + (K_{BC} - K_{BC}^a) x_{BC}] \\ + \left(\frac{n}{n-1} \right) \cdot \ln \frac{1}{t_B} \frac{j_B^a}{j_B} \quad (17)$$

$$a_3 = -1.5 \quad (18)$$

$$a_4 = \ln \frac{N_s}{V_0} + \ln \left(\frac{2\pi kT}{h^2 N_0} \right)^{-3/2} \cdot \frac{j_A^a}{j_A} + \frac{1}{kT} \left\{ x_{A(H)} + \left[\frac{1}{r_a^6} \left(\frac{3\alpha_a I_A I_a}{2(I_A + I_a)} + \mu_a^2 \right) - \frac{1}{r_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{3\alpha_C I_A I_C}{2(I_A + I_C)} + \mu_C^2 \right) \right] \Sigma n_i \Delta\alpha_i + \left[\frac{1}{r_a^6} \left(\frac{2\mu_a^2}{3kT} + \alpha_a \right) - \frac{1}{r_{AC}^6} (K_{AC} - K_{AC}^a) \left(\frac{2\mu_C^2}{3kT} + \alpha_C \right) \right] \mu_A^2 \right\} \quad (19)$$

表 2 列出了用式(15)计算的烷基酮类同系物的 a 参数值(a_c)。表 4 还列出了苯

甲酸酯类同系物的实测值 a 参数(a_{exp})及计算值 a 参数(a_{cal})值。

表4 苯甲酸酯类同系物的计算值及实测值 a 参数

化 合 物	a_{exp}	a_{cal}
苯甲酸甲酯	-2.14	-2.13
苯甲酸乙酯	-2.50	-2.52
苯甲酸丙酯	-2.76	-2.76
苯甲酸丁酯	-2.95	-2.94
苯甲酸戊酯	-3.03	-3.03
苯甲酸己酯	-3.13	-3.14
苯甲酸庚酯	-3.31	-3.29
苯甲酸辛酯	-3.28	-3.29

* 色谱条件见表1。

参 考 文 献

- (1) Lu Peichang, Lu Xiaoming, J.Chromatogr., 292, 169(1984).
- (2) 夏金强, 液固吸附色谱中溶质保留值与其结构和流动相组成关系的研究, 硕士学位论文, 中科院大连化物所, 1985.
- (3) 窦林, 高效液相色谱最佳操作条件的选择, 硕士学位论文, 中科院大连化物所, 1986.
- (4) 王武明、卢小明、李秀珍、卢佩章, 色

谱, 6, 285 (1986)。

(5) 陈农、张玉奎、李玉珊、卢佩章, 色谱, 6, 325 (1988)。

(6) Lu Peichang, Dai Chaozheng, Lu Xiaoming, Scientia Sinica (Series B), XXIX, 471(1986).

(收稿日期: 1989年5月16日)

The Investigation on the Parameters in the Fundamental Elution Equation in Liquid-Solid Chromatography Chen Long, Zhang Yukui, Lu Peichang, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica; Dalian Chromatographic R.&D. Center of China, 116012.

In this paper, we made a detailed investigation on the parameters in the fundamental elution equation (1) in LSC.

$$\ln k' = a + b * \ln C_B + c * C_B \quad (1)$$

The mutual relationship among parameters a, b, c was also investigated. The method for calculating the parameters a, b, c of homologues is described by using literature data.

单炉双载气串联毛细管气相色谱系统中选择性的调节

林 乐 明

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

〔提要〕在对利用串联毛细管气相色谱系统的选择性调节进行了系统研究的基础上, 着重研究了通过分别改变串联系统中两柱载气流速对系统选择性的巨大影响及其规律性。本工作建立了102G-D改装单炉双载气串联毛细管气相色谱系统, 为获得不同的色谱选择性提供了一种简单、方便和经济的技术。本文还指出了该系统的应用潜力和前景。

“多维”色谱技术, 主要是发展通过分别改变物质在两柱中滞留时间, 以实现选

择性可调的串联柱系统。1973年, Deans等人曾采用串联柱系统, 通过影响两柱载