

研究报告

对液固吸附色谱多元冲洗剂体系中保留值方程的考察

陈 农 张玉奎 卢佩章

(中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究分析中心,大连,116012)

【提要】 本文从微观分子相互作用的角度,考察了液固吸附色谱三元流动相方程 $\ln k' = a + c_1 C_{B_1} + c_2 C_{B_2} + b_1 \ln C_{B_1} + b_2 \ln C_{B_2}$ 中各系数的物理意义,研究了系数间的相互制约关系,同时提出了系数 c_1, c_2 的计算方法。

一、引言

近年来在高效液相色谱中越来越强调使用多元组分的流动相(通常是三元)以改善色谱分离,我们采用统计热力学建立的液固色谱多元冲洗剂下的保留值方程(1)能很好地描述全浓度范围内多元冲洗剂下溶质的保留行为^[1-2]。

$$\ln k' = a + \sum_{i=1}^n b_i \ln C_{B_i} + \sum_{i=1}^n c_i C_{B_i} \quad (1)$$

式中 C_{B_i} 为多元组分中强冲洗剂组分 B_i 的浓度, a, b_i, c_i 的物理意义参见式(2)~(4):

$$a = \ln \frac{N_s}{V_0} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{J_{B_i}^A}{T_{B_i} J_{B_i} k_i V_{B_i}} \right) \right] + \ln \frac{J_A^A}{T_A J_A} + \frac{1}{kT} [E_{AH} - E_A^A + \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} (E_{B_iH} - E_{B_i}^A)] \quad (2)$$

$$c_i = \frac{1}{kT} \{ (k_{AB_i} - k_{AB_i}^A) E_{AB_i} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial N_{B_j}}{\partial N_A} (k_{B_j B_i} - k_{B_j B_i}^A) E_{B_j B_i} \right] \} \quad (3)$$

$$b_i = \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \left(1 - \frac{1}{n_i} \right) \quad (4)$$

上式中各参数的物理意义参见文献^[2]。

二、保留值方程的考察

从统计热力学出发,在顶替与液相相互作用模型的基础上推导的方程(1)中的各系数 a, b_i, c_i 都具有明确的物理意义,对于三元流动相组成的色谱体系而言,式(1)可简化为式(5),各参数的物理意义参见式(6)~(10)。

$$\ln k' = a + c_1 C_{B_1} + c_2 C_{B_2} + b_1 \ln C_{B_1} + b_2 \ln C_{B_2} \quad (5)$$

$$a = \ln \frac{N_s}{V_0} + T_{B_1} \ln \frac{1}{t_{B_1}} \frac{J_{B_1}^A}{J_{B_1}} + \ln \frac{1}{t_A} \frac{J_A^A}{J_A} +$$

$$+ T_{B_2} \ln \frac{1}{t_{B_2}} \frac{J_{B_2}^A}{J_{B_2}} + \frac{1}{kT} (X_{A(H)} - X_A^A) + \frac{T_{B_1}}{kT} (X_{B_1(H)} - X_{B_1}^A) + \frac{T_{B_2}}{kT} (X_{B_2(H)} - X_{B_2}^A) + T_{B_1} \ln \frac{1}{k_1 V_{B_1}} + T_{B_2} \ln \frac{1}{k_2 V_{B_2}} \quad (6)$$

$$c_1 = \frac{1}{kT} \{ k_{AB_1} E_{AB_1} + T_{B_2} k_{B_2 B_1} E_{B_2 B_1} + T_{B_1} k_{B_1 B_1} E_{B_1 B_1} \} \quad (7)$$

$$c_2 = \frac{1}{kT} \{ k_{AB_2} E_{AB_2} + T_{B_1} k_{B_2 B_1} E_{B_2 B_1} + T_{B_2} k_{B_2 B_2} E_{B_2 B_2} \} \quad (8)$$

$$b_1 = \frac{\partial N_{B_1}^A}{\partial N_A^A} \left(1 - \frac{1}{n_1} \right) = T_{B_1} \left(1 - \frac{1}{n_1} \right) \quad (9)$$

$$b_2 = \frac{\partial N_{B_2}^A}{\partial N_A^A} \left(1 - \frac{1}{n_2} \right) = T_{B_2} \left(1 - \frac{1}{n_2} \right) \quad (10)$$

我们曾在 YWG-5 μ m 的硅胶上,在乙醚(B_1)、二氯甲烷(B_2)及正己烷冲洗剂下,验证了公式(5)的正确性,结果表明:式(5)能描述液固色谱多元冲洗剂下溶质的保留值变化规律,表1列出了三元冲洗剂体系中十一种溶质的参数 a, c_1, c_2, b_1, b_2 的数值。当三元冲洗剂体系中的一种强冲洗剂浓度 C_{B_i} 保持恒定时,式(5)就会转变成式(11)所示的形式:

$$\ln k' = a_2 + b_2 \ln C_{B_2} + c_2 C_{B_2} \quad (11)$$

表2列出了在这种特殊的三元冲洗剂系统中烷基酮类同系物的参数 a_2, b_2, c_2 值。本文将在上述保留值方程的基础上,从统计热力学微观分子相互作用角度分析、考察方程中各系数的物理意义。

三、参数 b_1, b_2 的考察

我们首先从物理意义比较简单的 b_1, b_2 参数开始考察。 b_1, b_2 为顶替参数,主要反映溶质从吸附剂硅胶表面顶替多少个分子的强冲洗剂组分 B_1 及 B_2 。

n_1, n_2 是描述强溶剂组分 B_1, B_2 在硅胶表面形成 Freundlich 吸附等温式的一个经验常数, 它取决于吸附剂、吸附质及温度, 通常 $1 < n < 10$ 。对于给定的吸附剂, n 也可看成是衡量溶剂在硅胶上吸附所偏离 Langmuir 单层吸附的程度。由于 $1 < n < 10$, 所以 $(1 - 1/n)$ 永远大于零, 而顶替一个冲洗剂分子

$B_1, B_2, T_{B_1} = T_{B_2} = -1$, 所以通常情况下, b_1, b_2 都为负数, 这可以从表 1、2 中看出。但顶替过程并非如此简单。由于溶质在流动相中的溶剂化作用, 因此在溶质顶替过程中, 会把部分溶剂分子带到表面, 这就使得顶替效应相对削弱了, 由于这种“净顶替”效应, 从而使顶替项的参数都不很大。

表1 十一种溶质在式(5)中各参数的实验值和由式(19)计算的 b_1, b_2 值*

溶质	a	c_1	c_2	b_1	b_2	c_1 (计算)	c_2 (计算)	N^{**}
苊葱	-2.38	-0.50	-3.55	-0.28	-0.074	-0.50	-3.96	35
邻硝基甲苯	-2.68	-0.34	-2.71	-0.50	-0.16	-0.60	-2.92	35
对硝基甲苯	-2.81	-0.42	-2.67	-0.55	-0.18	-0.74	-2.30	35
邻氯硝基苯	-1.65	-0.76	-2.89	-0.32	-0.25	-0.83	-2.73	35
对氯硝基苯	-2.97	-1.38	-2.23	-0.51	-0.18	-0.75	-2.40	35
苯甲酸正丙酯	-3.18	-0.64	-2.29	-0.80	-0.14	-0.54	-2.25	34
苯乙酮	-1.61	-0.61	-2.11	-0.73	-0.11	-0.57	-2.35	30
葱	-2.56	-0.21	-4.89	-0.35	0.015	-0.29	-4.50	35
氟苯	-2.13	-0.65	-2.54	-0.61	-0.18	-0.72	-2.20	35
硝基苯	-1.83	-0.69	-3.38	-0.40	-0.11	-0.49	-3.59	35
苯甲醇	-1.92	-0.54	-1.94	-0.65	-0.15	-0.71	-2.09	35

* 取自文献[2], 柱: YWG-硅胶(5 μ m), 流动相: 乙醚-二氯甲烷-正己烷, ** N 为实验浓度点数。

表2 三元冲洗剂下, 烷基酮类同系物的 a_2, b_2, c_2 参数值*

化合物	n_c	a_2	b_2	c_2
甲乙酮	1	1.75	-0.075	-2.02
甲丙酮	2	1.59	-0.073	-2.05
甲丁酮	3	1.48	-0.078	-2.11
甲戊酮	4	1.40	-0.082	-2.17
甲己酮	5	1.32	-0.085	-2.21
甲庚酮	6	1.27	-0.087	-2.26
甲辛酮	7	1.22	-0.088	-2.29
甲壬酮	8	1.20	-0.086	-2.41

* 流动相: 己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯(0.5%), 固定相: YWG-硅胶^[1]。

由于溶剂分子乙醚(B_1)中的醚氧键可以通过强的氢键与硅羟基发生作用, 使乙醚在硅胶表面的吸附更趋于多层, 而二氯甲烷没有氢键作用, 就容易在乙醚吸附层的外层形成吸附层, 所以通常 $n_1 > n_2$, 从而 $(1 - 1/n_1) < (1 - 1/n_2)$ 。这样就反映出: 对于特定溶质, 顶替乙醚的有效分子数比二氯甲烷多; 而二氯甲烷吸附层在外层, 比较接近流动相, 顶替效应就不太显著。反映在 b_1, b_2 上, 则 b_1 的绝对值总大于 b_2 (对特定溶质而言)。下面主要以 b_1 为依据对顶替机制加以讨论。

不同分子的顶替效应与分子的表面积有关, 而且还与溶质的极性有关。苯甲酸正丙酯(表面积 $A = 12.53\text{cm}^2/\text{mol}$ ^[3])、苯丙酮($A = 9.05\text{cm}^2/\text{mol}$)的顶替效应比较显著; 而非极性溶质, 如苊葱, 顶替效应就不显著。另外, 如果分子中存在极性较强的功能基团, 则顶替的溶剂分子数也会增多, 如共同带有强极

性基的硝基 $-\text{NO}_2$ 的两个化合物——对甲基硝基苯、对氯硝基苯, 它们的 b 值几乎相等。对于异构体, 如对甲硝基苯与邻甲硝基苯, 由于对位极性大 ($\mu = 4.30\text{D}$ ^[5,6]), 所以顶替较多, 而且对位的构型更有利于顶替。对于同系物(参见表 2), 由于溶质中强极性基团与硅羟基有较强的作用, 而分子中的烷基碳链与流动相中有机溶剂有较强的作用, 因此顶替就可能与极性基团的性质和位置有关, 而对碳链长短不太敏感。从表 2 可以看出: 烷基酮同系物的顶替参数 b_2 的绝对值随碳数的增加而微弱增加(参见图 1)。

四、参数 c_1, c_2 的考察

参数 c_1, c_2 主要反映溶质对强冲洗剂组分 B_1, B_2 的相互作用能以及顶替参数 b_1, b_2 的大小, 溶质 A 与强冲洗剂组分 B_1, B_2 的相互作用能 E_{AB_1}, E_{AB_2} 可以写成:

$$E_{AB_1} = -\frac{1}{r_{AB_1}^6} \left[\left(\frac{3\alpha_{B_1} I_A I_{B_1}}{2(I_A + I_{B_1})} + \mu_{B_1}^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_{B_1}^2}{3kT} + \alpha_{B_1} \right) \mu_A^2 \right] \quad (12)$$

$$E_{AB_2} = -\frac{1}{r_{AB_2}^6} \left[\left(\frac{3\alpha_{B_2} I_A I_{B_2}}{2(I_A + I_{B_2})} + \mu_{B_2}^2 \right) \alpha_A + \left(\frac{2\mu_{B_2}^2}{3kT} + \alpha_{B_2} \right) \mu_A^2 \right] \quad (13)$$

将式(12)、(13)代入式(7)、(8),得

$$c_1 = \frac{1}{kT} \left\{ - \left[\frac{k_{AB_1}}{r_{AB_1}^6} \frac{3\alpha_{B_1} I_A I_{B_1}}{2(I_A + I_{B_1})} + \mu_{B_1}^2 \right] \alpha_A - \left[\frac{k_{AB_1}}{r_{AB_1}^6} \left(\frac{2\mu_{B_1}^2}{3kT} + \alpha_{B_1} \right) \right] \mu_A^2 \right\} + \frac{1}{kT} [T_{B_1} k_{B_1 B_1} E_{B_1 B_1} + T_{B_2} k_{B_2 B_1} E_{B_2 B_1}] \quad (14)$$

$$c_2 = \frac{1}{kT} \left\{ - \left[\frac{k_{AB_2}}{r_{AB_2}^6} \left(\frac{3\alpha_{B_2} I_A I_{B_2}}{2(I_A + I_{B_2})} + \mu_{B_2}^2 \right) \right] \alpha_A - \left[\frac{k_{AB_2}}{r_{AB_2}^6} \left(\frac{2\mu_{B_2}^2}{3kT} + \alpha_{B_2} \right) \right] \mu_A^2 + \frac{1}{kT} [T_{B_2} k_{B_2 B_2} E_{B_2 B_2} + T_{B_1} k_{B_1 B_2} E_{B_1 B_2}] \right\} \quad (15)$$

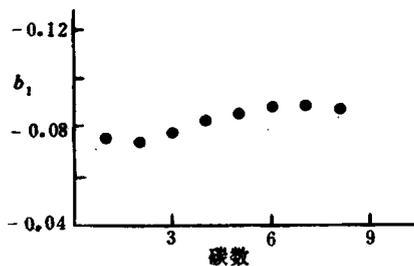


图1 顶替参数 b_1 与碳数的关系

上式中 I, α, μ 分别表示电离能、极化率、偶极矩, r 为作用距离。

对于二氯甲烷、乙醚和正己烷组成的冲洗剂体系而言,乙醚(B_1)和二氯甲烷(B_2)的偶极矩近乎相等,但 $\alpha_{B_1} > \alpha_{B_2}$ (B_1 为 8.73 \AA^3 , B_2 为 6.48 \AA^3),初看起来,对于给定溶质的 c_1 应比 c_2 小,但注意到后面顶替效应的影响以及冲洗剂溶剂间的相互作用能,其 $E_{B_1 B_1}, E_{B_2 B_2}, E_{B_2 B_1}$ 可以写成以下表达式:

$$E_{B_1 B_1} = - \frac{1}{r_{B_1 B_1}^6} \left[(2\mu_{B_1}^2 \alpha_{B_1} + \frac{2\mu_{B_1}^4}{3kT} + \frac{3}{4} \alpha_{B_1}^2 I_{B_1}) \right] \quad (16)$$

$$E_{B_2 B_2} = - \frac{1}{r_{B_2 B_2}^6} \left[(2\mu_{B_2}^2 \alpha_{B_2} + \frac{2\mu_{B_2}^4}{3kT} + \frac{3}{4} \alpha_{B_2}^2 I_{B_2}) \right] \quad (17)$$

$$E_{B_2 B_1} = - \frac{1}{r_{B_2 B_1}^6} \left[(\mu_{B_1}^2 \alpha_{B_2} + \mu_{B_2}^2 \alpha_{B_1}) + \frac{2\mu_{B_1}^2 \mu_{B_2}^2}{3kT} + \frac{3\alpha_{B_1} I_{B_1} \alpha_{B_2} I_{B_2}}{2(I_{B_1} + I_{B_2})} \right] \quad (18)$$

比较 $E_{B_1 B_1}$ 和 $E_{B_2 B_2}$ 的表达式可知, $E_{B_1 B_1}$ 的绝对值远远大于 $E_{B_2 B_2}$, 又注意到 T_{B_1} 的绝对值大于 T_{B_2} , 这样对于给定的溶质而言,由于参数 c 的表达式中后一项替项的补偿效应,使 c_1 比 c_2 值大。从表1可以看出:所有十一种溶质的 c_1 都大于 c_2 , 这与理论上的分析是一致的。

从上述分析可知,多元正相液固吸附色谱的 b_1 ,

b_2 参数对 c_1, c_2 有一定的影响,当两溶质对的 b_1 和 b_2 相等时,则 c_1, c_2 值反映了溶质与强冲洗剂 B_1 和 B_2 的相互作用能的相对大小。一般来说,对 μ_A 相等的化合物系列, α_A 越大, c_1, c_2 值越小;而对 α_A 相同的异构体, μ_A 越大, c_1, c_2 值越小。同系物就属于前一种情况。从表2列出的数据可以看出, c_2 值随碳数的增加而下降。同系物的 c_2 值可以通过 b_2 和碳数来求得^[1]。对于一般的化合物组分,我们发现 c_1, c_2 可以用式(19)来计算:

$$c_1 (\text{或 } c_2) = f_0 + f_1 V_w + f_2 \sqrt{T_b} + f_3 b_1 + f_4 b_2 \quad (19)$$

式中 V_w, T_b 分别代表范德华体积、沸点, f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 为常数。

表1同时列出了十一个化合物用式(19)计算的 c_1 和 c_2 值。

五、参数 a 的考察

参数 a 是式(5)中最复杂的一个系数,它除了包含两个顶替参数 T_{B_1}, T_{B_2} 外,还与溶质 A 与冲洗剂的氢键作用能 $X_{A(H)}$ 以及溶质与硅胶的吸附能 X_A^* 有关,吸附能越大, a 值越大。对同系物而言,随着分子中烷基部分的增长,而与流动相的作用加强、吸附能减小, a 值变小(参见表2)。所以通过考察三元流动相方程中各系数的物理意义,可以更深入地了解液固吸附色谱的保留机理,为从分子结构参数计算液固色谱的保留值打下基础。

参考文献

[1] 陈农、张玉奎、卢佩章, 色谱, 9, 1 (1991).
 [2] Lu Peichang, Dai Chaozheng, Lu Xiaoming, Scientia Sinica (Series B), Vol. XXIX, 472 (1986).
 [3] A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).
 [4] K. J. Müller, I. A. Savchik, J. Amer. Chem. Soc., 101, 7206 (1979).
 [5] 夏金强, 硕士学位论文, 大连化学物理研究所, 1981.
 [6] 张向宇, 《实用化学手册》, 国防工业出版社, 1986.

(收稿日期: 1992年3月9日, 修回日期: 6月19日)

Investigation on the Parameters in the Retention Equation in Ternary Solvent in Liquid-Solid Chromatography (LSC) Chen Nong, Zhang Yukui and Lu Peichang, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, National Chromatographic R. & A. Center, Dalian, 116012

In this paper, the parameters in the retention equation $\ln k' = a + c_1 * C_{B_1} + c_2 * C_{B_2} + b_1 * \ln C_{B_1}$

+ $b_2 * \ln C_{B2}$ in ternary solvent system in LSC were systematically investigated in view of the molecular interactions, b_1 and b_2 are displacement parameters and c_1 and c_2 stand for the interactions in the ternary

solvent. b_1 and b_2 play a significant role in parameters c 's equations in LSC. We also propose a method to calculate the parameters c_1 and c_2 .

离子交换纤维为固定相的离子色谱研究

陈励权 郑 重

(兰州大学现代物理系, 730000)

[提要] 研究了离子交换纤维做固定相在离子色谱中的应用。结果表明,用 VS-2型阴离子交换纤维和 VS-1型阳离子交换纤维分别填充分离柱和抑制柱,与树脂柱具有相同的效果,而纤维柱的阻力仅为树脂柱的十分之一左右。我们认为用离子交换纤维做固定相对离子色谱具有实际意义。

1975年 Small^[1]等的重要论文首次报道了无机及有机阴离子的快速分离和测定,这种集分离与分析于一体的现代色谱方法被称为离子色谱(IC)。它是一种快速、灵敏而准确的分析手段^[2]。我国从八十年代初开始从事离子色谱的应用研究^[3,4],同时也开展了柱填料和仪器的研制^[5]。现在使用的微粒树脂(直径5—10 μ m)固定相存在的主要不足是阻力大(有时高达 4.9×10^6 Pa),直接影响到淋洗剂流速的提高,甚至致使管道接头渗漏、连管迸裂,影响分离分析效果。八十年代初,一种新型功能材料——离子交换纤维问世^[6],它是一种表面功能材料,其特性是比表面大,交换容量小,交换速度快,耐酸碱,使用寿命长。与树脂比较更突出的优点是流通阻力小,淋洗峰拖尾小,转型及洗涤速度快。这些特性及优点完全符合高效离子色谱的要求。国外曾有用离子交换纤维膜填充抑制柱的报道^[7-9],但用离子交换纤维填充抑制柱、分离柱的报道不多。本文用国产 VS-1型、VS-2型离子交换纤维做固定相进行离子色谱的基础研究,取得了良好的结果。

实验部分

(一)仪器

SY-221型离子色谱仪,DDJ-01电导检测器(四川仪表九厂),YSB-2型平流泵(中科院上海分院)。

(二)色谱柱

分离柱 玻璃质, $\phi 1.8\text{mm} \times 250\text{mm}$,内充 VS-2型阴离子交换纤维($\phi 36\mu\text{m}$, $L \approx 1\text{mm}$, CO_3^{2-} 型)。交换容量相当于 $0.08\text{mmol CO}_3^{2-}$ 。

抑制柱 不锈钢质, $\phi 3.0\text{mm} \times 250\text{mm}$,内充

VS-1型阳离子交换纤维($\phi 36\mu\text{m}$, $L \approx 1\text{mm}$, H^+ 型)。交换容量相当于 0.71mmol H^+ 。

(三)试剂及材料

离子交换纤维(吉林辽源科学技术研究所),其他酸、碱、盐类试剂均为分析纯,均用去离子水配置。

(四)实验方法

装柱 将纤维剪成约1mm长度,用去离子水浸泡,湿法分层装柱,用1mol/L NaOH、 HNO_3 和去离子水交替淋洗三次后,分离柱用 $0.0024\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 转为 CO_3^{2-} 型,抑制柱转为 H^+ 型,洗至中性。

操作 分离柱在先,抑制柱在后,相互连接串入色谱仪。用 $0.0024\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 淋洗使电导池显示值低于20。调节泵流量、电导检测器零点和适宜的测量范围及记录仪相应的灵敏度、走纸速度,进样测定。

结果与讨论

(一)淋洗剂流速对保留时间和分离效果的影响

微粒树脂为固定相时,由于阻力较大,淋洗剂流速一般都低于 2ml/min 。本文以定量的 Cl^- 作研究对象,研究了淋洗剂流速对保留时间的影响,结果见表1和图1。

表1 淋洗剂流速和保留时间的关系

淋洗剂流速 (ml/min)	保留时间 (min)	峰半宽度 (mm)	峰高 (mm)
1.0	4.0	7.5	70
2.0	2.0	3.6	92
3.0	1.3	2.8	95
4.0	1.0	2.0	97

从表1、图1可以看出,淋洗剂流速提高时,保留时间减少,峰形变好,这对保留时间较长的样品分析