

参 考 文 献

- [1] M. V. Russo, G. C. Goretti and A. Liberti, HRC & CC, 8,535(1985).
- [2] 夏爱竹、林炳承、叶 芬、卢佩章, 色谱, 3,216(1985).
- [3] 康星武、王小宇、王 红、赵令琪、周应才, 色谱, 8,98 (1990).
- [4] 曾昭睿、吴采樱、韩惠敏、刘丽娜, 第七次全国色谱学术报告会文集, 上册, 北京, P. 77, 1989.
- [5] 康星武、周应才, 同上, P. 70, 1989.
- [6] 吴采樱、曾昭睿、岳卫华, 分析化学, 18(4), 310 (1990).

(收稿日期: 1992年3月7日, 修回日期: 6月26日)

Preparation of the Immobilized DEGS Fused-

Silica Capillary Column with Azo-*tert.*-Butane as a Cross-Linking Initiator Zeng Zhaorui, Wu Caiying, Han Huimin and Liu Lina, Department of Chemistry, Wuhan University, 430072

Polar stationary phase diethylene glycol succinate (DEGS) has been successfully immobilized with ATB as the initiator on the fused-silica capillary column. The results indicated that the inertness, the column efficiency, the thermal stability and the cross-linking efficiency were good. The surface of of fused-silica columns deactivated with DEGS had low surface activity and satisfactory wettability.

液晶气相色谱固定液特殊选择性的研究

IV. 采用溶解焓差 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 和溶解熵差 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$

金鑫荣 孙俊杰 罗曦云

(华东化工学院, 上海, 200237)

1984年葛海霖等人^[1]首先提出用溶质在不同相上的保留指数之差值($\Delta I^T = I_{LC}^T - I_L^T$)来反映固定液的特殊液晶效应。1982年 Witkiewicz^[2]提出了芳烃异构体在液晶固定液上的溶解焓差 $\Delta(\Delta H)$ 和溶解熵差 $\Delta(\Delta S)$ 值。1986年金鑫荣等^[3]采用同分异构体(如葱与非)作为探测物, 测定在液晶固定液上的 $\Delta(\Delta H)$ 和 $\Delta(\Delta S)$, 并把它与微观物理量联系起来。本文在原二文的基础上, 研究了不同类型溶质在液相(L)和液晶相(LC)上的 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 和 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 值, 阐明 ΔI^T 的宏观与微观的物理意义。

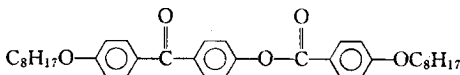
实 验

(一) 试剂和仪器

1. 液晶固定液(由本院有机化学教研组提供):

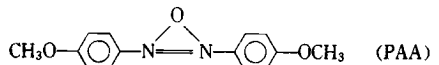
对-(对辛氧基苯甲酸)-对苯二酚酯: 121.9 C

^{S*} — 126 C —^N 195 C

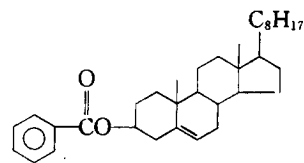


(PBOB)

对, 对' - 二甲氧基氧化偶氮苯: 118 C —^N 135 C



胆固醇苯甲酸酯: 150.5 C —^N 182.6 C



(CMB)

2. 本文采用 SQ-204 气相色谱仪 (FID), 由北京分析仪器厂生产; Apple- II 微型计算机。

3. 色谱柱采用真空涂布法涂渍液晶固定液, 载体 Chromosorb-W-AW60-80目, 配比 10:100, 柱内径 3mm, 柱长 3m。

(二) 实验步骤

色谱柱需在液晶固定液澄清点以上 30 C 左右老化时间大于 12h, 才能正式使用。固定液在液态温度范围内, 每隔 5 C 左右测定溶质的保留值; 在液晶态

• S 代表近晶相, N 代表向列相。

温度时,同样每隔5℃左右测定保留值。以 $\log k'$ (容量因子 $k' = t_R/t_M^{-1}$) 与 T^{-1} 作图,求出溶质在固定液为液态时的 ΔH_L ΔS_L 和液晶态时的 ΔH_{LC} ΔS_{LC} 。在不同态时的差值即为 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 和 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 。数据处理由 Apple- II 微型计算机完成。

结果与讨论

(一) 实验结果

见表1(只列出部分溶质数据,略去相关系数)。

表1 在不同固定液上溶质的 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 和 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 值

固定液	溶质	ΔH_{LC} (kJ/mol)	ΔS_{LC} (J/mol·K)	ΔH_L (kJ/mol)	ΔS_L (J/mol·K)	ΔH_{L-LC} (kJ/mol)	ΔS_{L-LC} (J/mol·K)
PAA	邻二甲苯	0.3	-6.8	26.7	56.1	26.4	63.0
	间二甲苯	0.2	-6.8	24.6	52.7	24.4	59.4
	对二甲苯	0.3	-6.8	25.6	55.2	25.3	62.0
PBOB	邻二甲苯	22.4	51.6	30.3	67.2	7.9	15.7
	间二甲苯	18.8	52.1	30.3	68.7	11.5	16.6
	对二甲苯	22.8	53.8	29.0	65.8	6.1	12.0
	1,3,5-三甲苯	23.5	51.2	28.1	60.2	4.6	8.9
	1,3,4-三甲苯	23.2	49.1	28.0	58.8	4.8	9.7
	1,2,3-三甲苯	23.9	48.7	31.4	64.2	4.5	15.5
	顺式-十氢萘	20.1	41.3	48.2	98.9	28.1	57.7
	反式-十氢萘	20.4	40.1	47.4	95.3	27.1	55.2
CMB	邻二甲苯	24.7	65.0	26.8	69.6	2.1	4.6
	间二甲苯	24.7	64.7	26.8	71.1	2.1	6.4
	对二甲苯	24.5	65.4	26.6	72.4	2.1	7.0
	1,3,5-三甲苯	14.9	38.1	27.0	66.2	12.1	28.1
	1,3,4-三甲苯	13.8	34.7	29.1	69.3	15.3	34.7
	1,2,3-三甲苯	16.1	37.7	31.6	73.0	15.5	35.2
	顺式-十氢萘	13.5	31.6	34.1	77.5	20.5	45.9
	反式-十氢萘	12.7	27.8	36.2	79.7	23.5	52.9

(二) $\Delta(H)_{L-LC}$ 的物理化学意义^[3]

$$\text{已知 } -\Delta H = B_1\alpha_A + B_2\mu_A^2 + B_3 + B_4 \quad (1)$$

式中, α_A 为溶质分子极化率, μ_A 为溶质分子的偶极矩, B_1 为受溶剂色散力影响的常数, B_2 为受溶剂偶极矩影响的常数, B_3 、 B_4 为受氢键力、排斥力影响的常数。

根据 Dewas^[5,6] 的解释,液晶固定液分离机理主要由溶质-溶剂间的定向效应决定,即点阵理论;而 ΔH 主要决定于溶质-溶剂间的极性效应(与分子间偶极矩、电离能有关)。同一种固定液在液态和液晶态时,溶质的偶极矩比较小的同分异构体之间的 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 相差比较小,例如,固定液为 PAA 时,溶质为 *o*-、*m*-、*p*-二甲苯的 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 值分别为 26.4、24.4 和 25.3,固定液为 PBOB 时,溶质为顺式-、反式-十氢萘的值分别为 28.1 和 27.1。

$\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 的意义是指由于固定液状态不同所

引起的液晶相极性效应。

(三) $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 的物理化学意义^[4]

$$\text{已知 } \Delta S/R = V_A/V_{\text{剂}} - \ln \rho \quad (2)$$

式中 V_A 、 $V_{\text{剂}}$ 为溶质与溶剂的摩尔体积, ρ 为溶剂的密度。

由式(2)可得:

$$\Delta S_L - \Delta S_{LC} \propto (V_A V_{\text{剂}}^{-1})_L - (V_A V_{\text{剂}}^{-1})_{LC} \quad (3)$$

上式指出, $\Delta(S)_{L-LC}$ 是由于固定液状态不同而引起的体积效应。固定液的特殊选择性往往由 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 所决定。当同分异构体中 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 相互比较数值接近时,液晶固定液的选择性主要决定于 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 值。表1中各种液晶固定液(PAA、PBOB、CMB)上的溶质为二甲苯、三甲苯的异构体时,其 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 差值就说明了它的意义。

(四) ΔI^T_0 与 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 、 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 的关系

$$\Delta I^T_0 = I^T_{\text{液晶}} - I^T_{\text{液}} \quad (4)$$

上式的物理意义^[1]是指同一溶质在液晶态的保留指数 $I_{液晶}$ 与在液态的保留指数 $I_{液}$ 外推到同一温度 T_0 时的保留指数之差。

保留指数与微观参数之间的关系^[7]为：

$$I = 100n + 100 \frac{B_1 a_A + B_n a_n + B_2 \mu_A^2 + B_3 + RT \Delta V_A / V_{剂}}{B_n \Delta a_{CH_2} (1 + RT \Delta V_{CH_2} / B_n V_{剂} \Delta a_{CH_2})} \quad (5)$$

式中, B_n 为正构烷烃的 B_1 值, $\Delta V_A = V_A - V_n$, V_n 为 n 个碳原子正构烷烃的摩尔体积, Δa_{CH_2} 为溶质同系物中每增加一个亚甲基引起分子极化率的变化。式中其它符号见式(2)、(3)解释。

同样, $I_{液晶}^{T_0}$ 和 $I_{液}^{T_0}$ 也符合上式。由于同一溶质都在同一外推温度下, 因此在由 $(I_{液晶}^{T_0} - I_{液}^{T_0})$ 所得出微观参数之间的关系式中可消去 $100n$ 和 $B_n a_n$, 而分母部分两者完全相等, 分子部分为 $(B_1 a_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 + RT \Delta V_A / V_{剂})_{液晶} - (B_1 a_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 + RT \Delta V_A / V_{剂})_{液}$ 。结合式(1)和(2)可以得出结论: 某溶质在液晶固定液上的特殊液晶效应 ΔI^{T_0} 值, 实质上就等于宏观物理量 $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$ 和 $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$ 。

参 考 文 献

[1] 葛海霖、朱明华、邵令娴、金鑫荣, 化学学报, 42(5), 447(1984).
 [2] Z. Witkiewicz, J. Szule et al., J. Chromatogr., 246, 37(1982).

[3] 金鑫荣、葛海霖等, 分析化学, 14(11), 801(1986).
 [4] 卢佩章、戴朝政, 《色谱理论基础》, 科学出版社, 北京, P. 188, 1989.
 [5] M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 86, 5235(1964).
 [6] M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder, J. Org. Chem., 30, 3485(1965).
 [7] 同[4], P. 204.

(收稿日期: 1992年3月12日, 修回日期: 7月24日)

Studies of Particular Selectivity for Liquid-Crystal GC-Stationary Liquid N. Use of the Enthalpy Differences of Dissolution, $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$, and the Corresponding Entropy Differences, $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$
 Jin Xinrong, Sun Junjie & Luo Xiyun, East China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237

The differences of enthalpies of dissolution in liquid and liquid-crystal states, $\Delta(\Delta H)_{L-LC}$, and the corresponding entropy differences, $\Delta(\Delta S)_{L-LC}$, for several sorts of aromatic hydrocarbon isomers have been measured by GC. The correlation between macroscopic and microscopic quantities for particular liquid-crystal effect, ΔI^{T_0} , which is equal to $I_{液晶}^{T_0} - I_{液}^{T_0}$, was made also.

衍生化反相高效液相色谱测定 葡萄酒中有机酸的研究

关家锐 邓丛蕊 王吉顺 王淑仁

(山东大学实验中心, 济南, 250100)

葡萄酒中有近百种有机酸^[1], 其中主要是乳酸、乙酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸和琥珀酸, 它们的含量占葡萄酒中有机酸总量的95%以上。这些酸的含量决定着葡萄酒的口感、品质和稳定性等特性。葡萄酒中有机酸的主要测定方法有酸碱滴定法^[2,3]、纸色谱法^[4]、薄层色谱法^[5]和气相色谱法^[6]等。近年来, 离子色谱法^[7]和直接高效液相色谱法^[8]得到重视, 但由于检测方法的限制和葡萄酒中其它物质的干扰, 使这两种方法的检测灵敏度及定量结果受到影响。

葡萄酒中多种多元有机酸的存在使衍生化液相色谱法分析葡萄酒中有机酸比较困难, 很少有报道。我们在研究中, 选用 α -溴苯乙酮作酯化试剂, 不预分离葡萄酒中有机酸, 以18-冠-6作相转移催化剂进行衍生化反应。衍生化后的样品使用 C_{18} 柱分离, 紫外检测器检测, 定量测定了葡萄酒中六种主要有机酸。本方法操作简单, 分析结果重现性好, 定量准确, 样品中水、糖、色素等其它物质的存在不干扰衍生化反应及色谱分析。