

磷酸钛作为气相色谱固定相的机理探讨

19-22

冯文科 殷伯海

TQ425.22
0657.71

(西北大学化学系, 710069, 西安太白北路1号; 第一作者 33岁, 男, 讲师)

摘要 从热力学和动力学角度分析了用不同形态的无机离子交换剂磷酸钛作为气固色谱固定相的分离机理。通过测定被分离有机物在不同柱上的吸附热和焐变, 认为在分离过程中并不存在因微晶形磷酸钛的层状结构而产生的分子筛机理, 而主要是由吸附作用决定的。测定不同类型的有机物在该类柱上的柱效能及进样量与保留的关系, 认为色谱峰扩张主要是由于气相及吸附相传质阻力而引起。微晶形磷酸钛较无定形磷酸钛有较好的分离能力。

关键词 无机离子交换剂; 磷酸钛; 气相色谱; 保留机理

分类号 O657.71

无机离子交换剂

无机离子交换剂微晶形磷酸铝和砷酸铝可作为气相色谱的固定相^[1], 对某些有机化合物的分离是令人满意的, 这为无机离子交换剂的应用开拓了新的途径。作者^[2,3]曾报道了用磷酸钛作为吸附色谱固定相分离了一些气体物质和低沸点物质。本文则对分离机理进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

102 G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂), 热导池检测, 氢气作载气。实验样品均为色谱纯, 其余试剂为分析纯。色谱柱制备见文献 2。

1.2 死体积测定

考虑到磷酸钛对空气可能具有一定的吸附作用, 因此采用测空气峰的保留确定死体积可能带来的误差。本实验采用 Peterson^[4]公式计算死体积:

$$V_m = \frac{V_{R_2}^2 - V_{R_1} \cdot V_{R_3}}{2V_{R_2} - V_{R_1} - V_{R_3}} \quad (1)$$

式中 V_m 为死体积, V_{R_1} , V_{R_2} , V_{R_3} 分别为正戊烷、正己烷、正庚烷的保留体积。

1.3 实验方法

根据热力学基本方程 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 及 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$ 和色谱基本理论可得:

$$\ln V_r = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln A^{(5)} \quad (2)$$

式(2)中 V_r 为校正保留体积, ΔH° , ΔS° 分别为吸附热和焐变, A 为固定相的总表面积, R 为气体常数, T 为绝对温度。根据式(2), 测一定温度下某物质在磷酸钛固定相上的保留值, 然后用 $\ln V_r$ 对 $1/T$ 作图, 即可求得 ΔH° 及 ΔS° 。吸附等温线的测定采用峰轮廓法^[6]。

2 结果与讨论

2.1 吸附热及熵变

根据式(2)测得的一些有机物,在经不同温度处理的几种磷酸钛上的吸附热及熵变列于表 1。图 1 为 $\ln V'_R$ 对 $1/T$ 的关系。

表 1 几种物质在不同形态磷酸钛柱上的 $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 值

		A-TiP-1	A-TiP-2	A-TiP-3	MC-TiP-1	MC-TiP-2
正戊烷	$-\Delta H^\circ$	27.02	28.19	9.644	20.27	34.77
	$-\Delta S^\circ$	92.18	70.12		46.76	93.60
正己烷	$-\Delta H^\circ$	31.48	27.94	15.47	25.67	36.00
	$-\Delta S^\circ$	97.49	61.20		58.06	90.71
正庚烷	$-\Delta H^\circ$	32.12	34.83	21.00	32.07	37.69
	$-\Delta S^\circ$	91.67	71.16		71.08	88.87
正辛烷	$-\Delta H^\circ$	39.19	35.03	23.75	39.27	39.66
	$-\Delta S^\circ$	103.1	64.17		85.44	88.45
异辛烷	$-\Delta H^\circ$	34.58	31.23	17.46		36.44
	$-\Delta S^\circ$	95.82	59.82			84.14
环己烷	$-\Delta H^\circ$	25.04	28.18	7.418	25.48	34.94
	$-\Delta S^\circ$	79.24	63.71		56.30	86.69
苯	$-\Delta H^\circ$	31.33	29.59	15.41	26.95	31.90
	$-\Delta S^\circ$	88.49	49.31		54.42	73.84
四氯化碳	$-\Delta H^\circ$	21.21	28.87	38.71	25.03	31.40
	$-\Delta S^\circ$	66.81	61.99		54.21	75.47
三氯甲烷	$-\Delta H^\circ$	23.12	36.01	4.902	26.12	29.48
	$-\Delta S^\circ$	70.53	73.88		56.64	69.15
二氯甲烷	$-\Delta H^\circ$	20.98	32.82	3.868	19.46	17.28
	$-\Delta S^\circ$	68.90	69.57		40.88	40.66

注: A-TiP-1, A-TiP-2, A-TiP-3 分别表示在 200, 500, 700℃ 处理后的无定形磷酸钛。MC-TiP-1, MC-TiP-2 分别表示在 200, 500℃ 处理后的微晶形磷酸钛。 $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 的单位分别为 $\text{kJ/mol}, \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ 。

图 1 表明,在相当大的温度范围内, $\ln V'_R$ 与 $1/T$ 线性关系良好。在微晶形磷酸钛柱上,几种低沸点烷烃的吸附热和熵变与烷烃碳原子数成正比(图 2)。在己戊烷—正辛烷范围内,每一亚甲基对吸附热的贡献平均为 $-6.333 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$,对熵变的平均贡献为 $-12.89 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 。已知微晶形磷酸钛具有层状结构^[7],在液相色谱中存在分子或离子筛效应。但从上述讨论及一些有机物在此柱上的保留次序^[2],可以看出在气相色谱中并无分子筛效应,而分离过程是由吸附作用决定的。

这点我们还可以从正烷烃的 ΔH° 与 ΔS° 的关系看出(图 3)。在微晶形磷酸钛柱上,正烷烃的 ΔH° 与 ΔS° 之间存在着良好的线性关系,相关系数达 0.9999。这种关系在气液分配色谱或气固吸附色谱中存在^[8],并称之为热力学补偿效应。而在分子筛分离中,这种关系是不存在的。

2.2 柱效能

表 2 列出了几种磷酸钛柱的柱效能。比较微晶形磷酸钛与无定形磷酸钛可看出,微晶形柱效显著高于无定形。

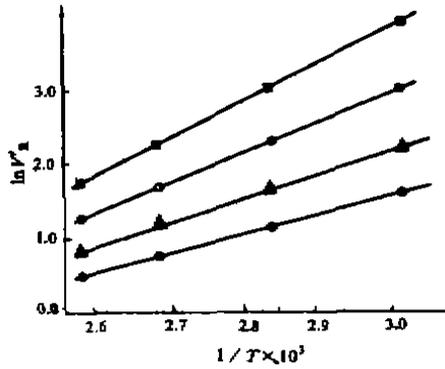


图 1 $\ln V_R - 1/T$ 图

●正戊烷 ▲正己烷 ○正庚烷 ■正辛烷
柱, MC-TiP-1, V_R (mL)

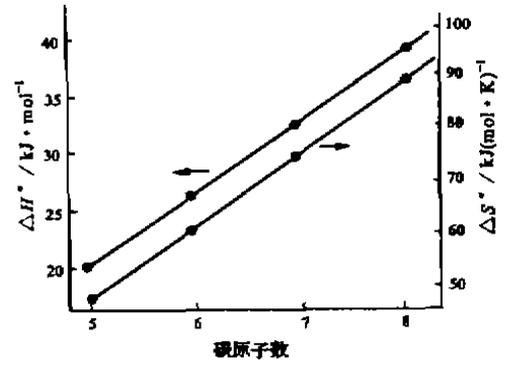


图 2 $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 与正烷烃碳原子数的关系
柱, MC-TiP-1

表 2 不同磷酸钛的柱效能(正戊烷)

柱填料	A-TiP-1	A-TiP-2	A-TiP-3	MC-TiP-1	MC-TiP-2
柱温/°C	180	120	84	90	90
N	145	194	221	1 392	835

根据气固色潜动力学方程⁽⁹⁾

$$\bar{H} = 2\lambda \bar{d}_p + \frac{2\gamma^2 D_m^2}{U^2} + \frac{\omega \bar{d}_p^2 U^2}{D_m} + \frac{2k'}{(k' + 1)^2} \bar{i} d U^2 j \quad (3)$$

上式中 \bar{H} 为平均理论板高, \bar{d}_p 为平均颗粒直径, U^2 为柱出口载气流速, D_m 是分子的气相扩散系数, k' 为容量因子, $\bar{i} d$ 为平均吸附时间, j 为压力校正因子, λ, ω, γ 为与颗粒及填充有关的因子。第 1 项为涡流扩散项, 第 2 项为分子扩散项, 第 3, 4 项分别为气相和吸附相传质阻力项。经分析可知, 对于不同形态的磷酸钛, 式(3)中 1, 2, 4 项对柱效能的影响相似, 引起色谱峰扩张的不同因素是气相传质阻力项。

从式(3)中第 3 项看出, \bar{H} 与 $1/D_m$ 成正比, 而 D_m 与 $\gamma e \sqrt{T/M}$ (γe 为平均孔径, M 为分子量) 也成正比⁽¹⁰⁾, 则 \bar{H} 与 $1/\gamma e \sqrt{T/M}$ 有正比关系, 即板高与平均孔径成反比, 而温度升高, \bar{H} 降低, 分子量增大, \bar{H} 增大。

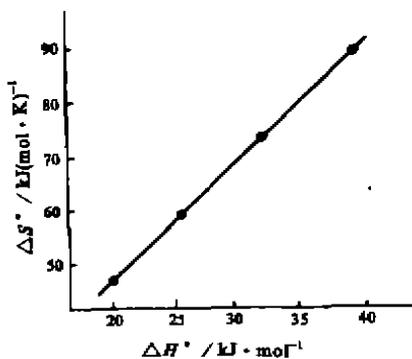


图 3 $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 在 MC-TiP-1 柱上的关系
样品 正戊烷—正辛烷

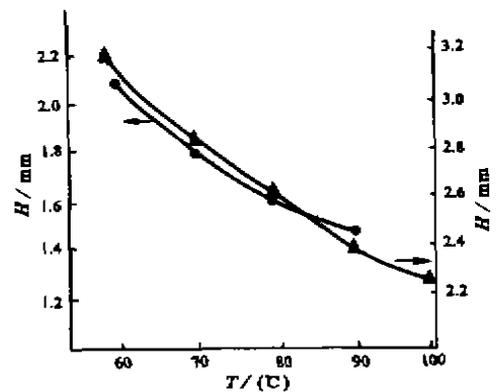


图 4 H 与 T 的关系
●柱 MC-TiP-1 ▲柱 MC-TiP-2

对于无定形磷酸钛, 由于孔径远不如微晶形磷酸钛均匀, 因此柱效低。表 3 为不同物质在微晶形磷酸钛

柱上的柱效能。对于非极性组分,随分子量增大,柱效降低,与上述分析一致,表明气相传质阻力起了主要作用。而对于二氟甲烷、三氟甲烷等极性分子,由于在磷酸钛表面上的吸附时间 t_d 加长,柱效降低,显然此时吸附项传质阻力起了主要作用。

表 3 不同物质在 MC-TiP-2 上的柱效能(柱温:58℃)

物 质	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷	异辛烷	苯	四氯化碳	三氟甲烷	二氟甲烷
柱效(块)	639.4	345.8	305.0	244.1	240.5	178.6	416.1	192.4	303.8

柱温对柱效的影响同样也可用极方程描述,从图 4 看出,柱温升高,柱效能均有提高。提高柱温,气相扩散系数增大,使传质阻力减小,因此柱效提高。这是磷酸钛柱的一般规律。同时提高柱温,还能使慢速吸附位置上的吸附解吸速度加快,有利于柱效提高。

参 考 文 献

- 1 Allulli S, Tomassini N, Bertoni G, et al. Synthetic inorganic ion exchangers as absorbents for gas chromatography. *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1259~1261
- 2 冯文科, 殷伯海. 无机离子交换剂磷酸钛的合成及其吸附色谱性能的研究. 离子交换与吸附, 1991, 7, 427~431
- 3 冯文科, 殷伯海. 磷酸钛的气相色谱应用—正辛烷试剂中 1,2-DMCH 的分析. 西北大学学报(自然科学版), 1992, 22(1), 77~78
- 4 孙科夫, 朱明华. 一种求取色谱死时间的新方法—外推法. 色谱, 1985, 3, 230
- 5 Sawyer D T, Brookman D J. Thermodynamically based gas chromatographic retention index for organic molecules using salt-Modified. aluminas and porous silica beads. *Anal. Chem.*, 1968, 40, 1847~1853
- 6 Alberti G, Giammari G, Grassini - Strazza G. Chromatographic behaviour of inorganic ions on Crystalline titanium phosphate or zirconium phosphate thin layer. *J. chromatogr.*, 1967, 28, 118~123
- 7 Katsanos N A, Lycourghiotis A, Tsiatsios A. Thermodynamics of adsorption Based on gas-liquid chromatography. *J. Chem. Soc. Faraday. Tras. 1*, 1978, 74, 575~578
- 8 Pesek J J, Graham J A. Evidence for solute-Brush interactions on nonpolar chemically bonded stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem.*, 1977, 49, 133~137
- 9 Hargrove G L, Sawyer D T. Thermodynamics and separation efficiencies for g-l chromatography with modified alumina columns. *Anal. Chem.*, 1968, 40, 409~413
- 10 [美]塞脱菲尔特 C N. 多相催化中的传质. 陈涌英译. 北京, 石油工业出版社, 1980. 38, 47

Investigation on the Mechanism for Titanium Phosphate as the Packings in Gas Chromatography

Feng Wenke Yin Bohai

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Based on the standpoint of thermodynamics and kinetics, the separation mechanism for titanium phosphate under different states on the gas-solid Chromatographic packings is investigated. By determining both the absorption heat and the entropy change, it was found that the traditional molecular sieve mechanism, due to the layer structure of microcrystalline titanium phosphate, does not exist in the Separation process. And the mechanism may be mainly dominated by the absorption effect. Also, by studying the column efficiency and the relationship between the sample size and the retention, it is concluded that the peak spreading mainly comes from the resistance of mass transfer in the chromatographic process.

Key words inorganic ion exchanger; titanium phosphate; gas chromatography; retention mechanism