

# 色谱保留值方程的统一形式

戴 朝 政

(中国科学院成都分院分析测试中心, 成都 610015)

卢佩章 李浩春

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012)

## 摘 要

本文采用点阵模型, 运用统计热力学方法推导出色谱保留值方程的统一形式. 根据不同的条件从此统一形式可获得描述气-固色谱、气-液色谱、液-固色谱、液-液色谱以及超临界流体色谱保留值规律的方程. 上述方程均采用实验数据予以验证.

**关键词:** 色谱保留值方程, 色谱保留值规律, 气相色谱, 液相色谱, 超临界流体色谱

无论是气相色谱、液相色谱还是超临界流体色谱, 尽管采用的流动相、固定相其凝聚形态有所不同, 但其分离过程都是基于物质在两相间分配系数的差异而实现的. 从微观角度来看, 吸附色谱与分配色谱之主要区别仅在于固定相的形态, 而不在于基本原理. 物质的溶解与吸附都是分子间的 Van der Waals 力在起作用(在通常的分配色谱与吸附色谱过程中, 一般说来无化学变化发生), 只不过吸附过程发生在吸附剂表面, 而溶解过程可以渗透到溶液内部. 不同色谱技术流动相的差别实际上是分子间距离的差别. 由于流动相分子间距离的不同导致流动相形态的不同, 从而区分出了气相色谱、超临界流体色谱以及液相色谱. 由此看来分配色谱、吸附色谱其实质是相同的, 它们的保留值规律应有一个统一的方程来描述, 在不同的具体条件下, 这个统一方程可以演化为各个特定色谱技术的保留值公式. 为此, 本文从统计热力学原理出发, 采用点阵模型推导色谱保留值规律统一方程, 并采用文献数据及实验数据予以验证.

色谱保留值可以采用不同的单位来度量, 如保留时间  $t_R$ 、保留体积  $V_R$ 、保留指数  $I$ 、容量因子  $k'$  等. 这些不同的度量单位可以通过一定的公式相互换算. 保留时间受流动相线速影响、保留体积测量起来不太方便、保留指数现阶段仅适合于气液色谱体系. 容量因子不受流动相线速影响, 测量也容易. 作为度量色谱保留值的单位、容量因子可在各种色谱体系中运用. 在采用统计热力学方法研究  $k'$  变化规律时, 它的数值实质上反映了在两相间分配达到平衡时溶质在固定相中的量与在流动相中的量之比值. 因此本文仅讨论容量因子  $k'$  的变化规律, 而其它保留值度量单位的规律可以通过相应的换算公式得出.

## 一、点阵模型体系中组份 A 的化学位<sup>[1-3]</sup>

考虑一包含组份 A、溶剂  $B_0, B_1, \dots, B_n$  的体系。A,  $B_0, B_1, \dots, B_n$  分子的个数分别为  $N_A, N_{B_0}, N_{B_1}, \dots, N_{B_n}$ 。在色谱体系中, 一般恒有  $N_A \ll N_{B_0}, N_{B_1}, \dots, N_{B_n}$ 。把体系中的各个分子视为定域相倚子, 采用点阵模型可得体系的总配分函数为

$$Q = (T_A \cdot J_A)^{N_A} \prod_{i=0}^n (T_{B_i} \cdot J_{B_i})^{N_{B_i}} \cdot Q, \quad (1)$$

其中  $T_A, T_{B_i}$  为分子动能对总配分函数的贡献,  $J$  为内配分函数, 下角标 A,  $B_i$  分别代表 A 分子与  $B_i$  分子。

上式中的构型积分

$$Q = \frac{1}{N_A! \prod_{i=0}^n N_{B_i}!} \left( \int e^{-\frac{\epsilon_A}{kT}} d\omega_A \right)^{N_A} \prod_{i=0}^n \left( \int e^{-\frac{\epsilon_{B_i}}{kT}} d\omega_{B_i} \right)^{N_{B_i}}, \quad (2)$$

其中  $d\omega$  为积分体积元;  $\epsilon$  为相倚子的位能函数。

定域相倚子的位能函数可以分解为两个部分, 其中一部分为点阵中心平衡位置相倚子之间相互作用能  $x$ ; 另一部分为相倚子偏离平衡位置位能场的增量  $\Delta x$ 。故有

$$\epsilon = x + \Delta x. \quad (3)$$

把公式(3)代入公式(2)中, 视分子为硬球, 采用囚胞法可得:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N_A! \prod_{i=0}^n N_{B_i}!} e^{-\frac{1}{kT} \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} N_{B_i} \right)} \\ &\quad \left( \int e^{-\frac{\Delta x_A}{kT}} d\omega_A \right)^{N_A} \prod_{i=0}^n \left( \int e^{-\frac{\Delta x_{B_i}}{kT}} d\omega_{B_i} \right)^{N_{B_i}} \\ &= \frac{1}{N_A! \prod_{i=0}^n N_{B_i}!} e^{-\frac{1}{kT} \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} N_{B_i} \right)} \cdot \nu_A^{N_A} \prod_{i=0}^n \nu_{B_i}^{N_{B_i}}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $\nu = \int e^{-\frac{\Delta x}{kT}} d\omega$  称为自由体积。

将公式(4)代入公式(1)中, 可得体系的总配分函数为

$$\begin{aligned} Q &= (T_A \cdot J_A)^{N_A} \prod_{i=0}^n (T_{B_i} \cdot J_{B_i})^{N_{B_i}} \cdot \frac{1}{N_A! \prod_{i=0}^n N_{B_i}!} \\ &\quad \cdot e^{-\frac{1}{kT} \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} N_{B_i} \right)} \cdot \nu_A^{N_A} \prod_{i=0}^n \nu_{B_i}^{N_{B_i}}. \end{aligned} \quad (5)$$

体系的 Helmholtz 函数为

$$F = -RT \ln Q$$

$$\begin{aligned}
&= -RT \left[ N_A \ln (T_A \cdot J_A \cdot \nu_A) + \sum_{i=0}^n N_{B_i} \ln (T_{B_i} \cdot J_{B_i} \cdot \nu_{B_i}) \right. \\
&\quad \left. - \ln N_A! - \sum_{i=0}^n \ln N_{B_i}! - \frac{1}{kT} \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} \cdot N_{B_i} \right) \right], \quad (6)
\end{aligned}$$

其中  $R$  为气体通用常数。

组份在体系中的化学位:

$$\begin{aligned}
\mu_A = \frac{\partial F}{\partial N_A} \Big|_{T,V} &= -RT \left[ -\ln N_A - \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \times \ln N_{B_i} - \frac{1}{kT} \right. \\
&\quad \cdot \left( x_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \right) + \ln (T_A \cdot J_A \cdot \nu_A) \\
&\quad \left. + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \cdot \ln (T_{B_i} \cdot J_{B_i} \cdot \nu_{B_i}) \right]. \quad (7)
\end{aligned}$$

把被吸附在吸附剂表面的分子视为分布在二维平面上的点阵气体, 在吸附剂的表面总配分函数为

$$Q = \frac{N_s!}{N_A! \prod_{i=0}^n N_{B_i}!} e^{-\frac{1}{kT} \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} N_{B_i} \right)} : J_A^{N_A} \prod_{i=0}^n J_{B_i}^{N_{B_i}}, \quad (8)$$

其中  $N_s = N_A + \sum_{i=0}^n N_{B_i}$  为吸附分子的个数。

在吸附剂表面二维点阵气体的 Helmholtz 函数为

$$\begin{aligned}
F = -RT \ln Q &= -RT \left[ \ln N_s! - \ln N_A! - \sum_{i=0}^n \ln N_{B_i}! - \frac{1}{kT} \right. \\
&\quad \cdot \left( x_A N_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} N_{B_i} \right) + N_A \ln J_A + \sum_{i=0}^n (N_{B_i} \ln J_{B_i}) \Big]. \quad (9)
\end{aligned}$$

从公式(9)可得二维点阵气体中组份 A 的化学位为

$$\begin{aligned}
\mu_A = \frac{\partial F}{\partial N_A} \Big|_{T,V} &= -RT \left[ \left( 1 + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \right) \ln N_s - \ln N_A \right. \\
&\quad - \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln N_{B_i} - \frac{1}{kT} \left( x_A + \sum_{i=0}^n x_{B_i} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \right) \\
&\quad \left. + \ln J_A + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln J_{B_i} \right]. \quad (10)
\end{aligned}$$

比较公式(7)与公式(10), 组份 A 的化学位可以概括为

$$\mu_A = -RT \left[ -\ln N_A - \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln N_{B_i} \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{kT} \left( x_A + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} x_{B_i} \right) + \ln J_A \\
& + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln J_{B_i} + \delta \Big]. \quad (11)
\end{aligned}$$

对于三维空间的点阵模型:

$$\delta = \ln \nu_A + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \nu_{B_i} + \ln T_A + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln T_{B_i}, \quad (12)$$

对于二维空间的点阵模型:

$$\delta = \left( 1 + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \right) \ln N_s. \quad (13)$$

## 二、色谱保留值公式的统一形式

以上角标  $m$  代表流动相中的各个参量;  $s$  代表固定相中的各个参量。当两相接触物质分布达到平衡时有

$$\mu_A^m = \mu_A^s. \quad (14)$$

将公式(11)代入公式(14)中, 可得

$$\begin{aligned}
& \ln N_A^m + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln N_{B_i}^m + \frac{1}{kT} \left( x_A^m + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} x_{B_i}^m \right) \\
& - \ln J_A^m - \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln J_{B_i}^m - \delta^m = \ln N_A^s \\
& + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln N_{B_i}^s + \frac{1}{kT} \left( x_A^s + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} x_{B_i}^s \right) \\
& - \ln J_A^s - \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln J_{B_i}^s - \delta^s. \quad (15)
\end{aligned}$$

公式(15)经移项, 整理后可得

$$\begin{aligned}
& \ln k' = \ln \frac{N_A^s}{N_A^m} \\
& = \ln \frac{J_A^s}{J_A^m} + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \frac{J_{B_i}^s}{J_{B_i}^m} + \delta^s - \delta^m \\
& + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \frac{N_{B_i}^m}{N_{B_i}^s} + \frac{1}{kT} \left[ x_A^m - x_A^s + \sum_{i=0}^n \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} (x_{B_i}^m - x_{B_i}^s) \right]. \quad (16)
\end{aligned}$$

公式(16)即为色谱保留值统一方程, 它概括了迄今所知的分配色谱、吸附色谱保留值的规律。

## 三、色谱保留值公式的演化

气-固吸附色谱采用永久气体为流动相, 固定相对载气的吸附可以不予考虑。因此有

$N'_{B_i} = 0$  及  $\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} = 0$ . 色谱系物理过程, 通常不会引分子构型或结构的改变. 因此, 内配分函数  $J'' \approx J'$ . 将公式(12), (13)表示的  $\delta$  代入公式(16)中, 可得气-固吸附色谱保留值公式<sup>[3]</sup>:

$$\ln k' = \ln N_s - \ln \nu_A'' - \ln T_A'' + \frac{1}{kT} (x_A'' - x_A'). \quad (17)$$

把气体视为理想气体, 则有  $x_A'' = 0$ , 而  $\nu_A''$  等于气相占有的体积即死体积  $V_0$ . 上式可简化为

$$\ln k' = \ln N_s - \ln V_0 - \ln T_A'' - \frac{x_A'}{kT}. \quad (18)$$

通过对分子间作用能的分析, 最后可得

$$\ln k' = \frac{B_1 \alpha_A + B_2 \mu_A^2 + B_3}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT} + \ln \frac{N_s}{V_s} - \ln \beta, \quad (19)$$

其中  $V_s$  为吸附剂体积;  $\beta$  为相比;  $\alpha_A$  为组份分子的极化率;  $\mu_A$  为组份分子的偶极矩;  $h$  为 Planck 常数;  $m_A$  为组份分子量, 系数

$$B_1 = \frac{N_0}{r^6} \left( \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\text{吸}} I_A I_{\text{吸}}}{I_A + I_{\text{吸}}} + \mu_{\text{吸}}^2 \right),$$

$$B_2 = \frac{N_0}{r^6} \left( \frac{2\mu_{\text{吸}}^2}{3kT} + \alpha_{\text{吸}} \right),$$

$$B_3 = N_0 x_{\text{吸}},$$

其中  $N_0$  为 Avogadro 常数;  $r$  为分子间有效距离;  $x_{\text{吸}}$  为氢键作用能;  $I$  为分子的第一电离能; 下角标“A”代表组份相应参量, 下角“吸”代表吸附剂相应参量.

对于气-液分配色谱同样有  $N'_{B_i} = 0$ ;  $\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} = 0$ ;  $J' \approx J''$ ;  $x_A'' = 0$  与  $\nu_A'' = V_0$ , 因此有

$$\ln k' = \delta' - \delta'' - \frac{x_A'}{kT} = -\frac{x_A'}{kT} + \ln \nu_A' - \ln V_0. \quad (20)$$

通过对分子间作用能位能场的分析, 可得气-液分配色谱保留值公式<sup>[3]</sup>:

$$\ln k' = \frac{B_1 \alpha_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 + B_4}{RT} + \ln \nu_A' - \ln V_0, \quad (21)$$

其中

$$B_1 = N_0 \frac{z}{r^6} \left( \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\text{剂}} I_A I_{\text{剂}}}{I_A + I_{\text{剂}}} + \mu_{\text{剂}}^2 \right),$$

$$B_2 = N_0 \frac{z}{r^6} \left( \frac{2\mu_{\text{剂}}^2}{3kT} + \alpha_{\text{剂}} \right),$$

$$B_3 = N_0 x_{\text{剂}},$$

$$B_4 = N_0 x_{\text{斥}},$$

其中  $z$  为溶液中 A 分子周围溶剂分子有效配位数;  $x_{\text{斥}}$  为分子间排斥能; 下角标“剂”代表固定相相应参量.

现代流行的高效液相色谱, 无论是采用正相技术还是反相技术均可归属于液-固吸附色谱. 把公式(12), (13)代入公式(16)中, 忽略物质在两相中内配分函数的差异, 把分子作为质点考虑则有  $\nu_A' = \nu_{B_i}' = V_0$ , 可得液-固色谱保留值公式<sup>[4]</sup>:

$$\begin{aligned} \ln k' = & \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \frac{N_{B_i}^{\pi}}{N_{B_i}^{\prime}} + \left(1 + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\right) \ln \frac{N_S}{V_0} \\ & + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT} + \frac{3}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \frac{h^2}{2\pi m_{B_i} kT} \\ & + \frac{1}{kT} \left[ x_A^{\pi} - x_A^{\prime} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} (x_{B_i}^{\pi} - x_{B_i}^{\prime}) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

液-液分配色谱采用互不相溶的液体作为流动相与固定相, 则有

$$\ln k' = \delta' - \delta^{\pi} + \frac{1}{kT} (x_A^{\pi} - x_A^{\prime}), \quad (23)$$

其中  $\delta' - \delta^{\pi} = \ln(\nu_A^{\prime}/\nu_A^{\pi})$ .

通过对分子间作用能的分析, 可得液-液分配色谱保留值公式:

$$\ln k' = \ln(\nu_A^{\prime}/\nu_A^{\pi}) + \frac{B_1^{\prime}\alpha_A + B_1^{\prime}\mu_A^2 + B_3^{\prime} + B_4^{\prime}}{RT}. \quad (24)$$

在超临界流体色谱过程中, 常采用不可被抽提的物质为固定相. 这类固定相与组份的作用可视为吸附作用. 因此可得

$$\ln k' = \delta' - \delta^{\pi} + \frac{1}{kT} (x_A^{\pi} - x_A^{\prime}). \quad (25)$$

分析影响分子间作用能的因素后可得<sup>[3]</sup>:

$$\begin{aligned} \ln k' = & \ln \frac{N_S}{V_S} + \ln V_S + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT} \\ & + \frac{B_1^{\prime}\alpha_A + B_1^{\prime}\mu_A^2 + B_3^{\prime} + B_4^{\prime}}{RT} - \frac{B_1^{\pi}\alpha_A + B_1^{\pi}\mu_A^2 + B_3^{\pi} + B_4^{\pi}}{RT} - \ln \nu_A^{\pi}. \end{aligned} \quad (26)$$

分子间作用能与分子间距离有关, 分子间距离与物质的密度有关, 最终可导出超临界流体色谱保留值与柱温  $T$ 、流动相密度  $\rho$  的关系为

$$\ln k' = a + b/T - c\rho^2/T + d\rho^{2.6}. \quad (27)$$

## 四、验 证

忽略对数项的影响, 从公式(19)可以得到气-固色谱同系物保留值的碳数规律:

$$\ln k' = a + bn, \quad (28)$$

其中  $a, b$  为常数;  $n$  为分子中碳原子数.

同系物的相对保留值 ( $R_i$ ) 也有类似的规律存在. 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  填充柱上,  $80^\circ\text{C}$  时, 正构烷烃的相对保留值对数可表示为

$$\ln R_i = -4.425 + 1.096n.$$

按此式计算的  $R_i$  值与文献值的比较列在表 1 之中<sup>[6a]</sup>.

气-固吸附色谱保留值与柱温有关, 忽略温度对数项的影响,  $\ln k'$  与柱温的关系可表示为

$$\ln k' = a + b/T. \quad (29)$$

由于  $k' = (t_R - t_0)/t_0$ , 因此保留时间  $t_R$  与死时间  $t_0$ , 柱温  $T$  的关系为

$$t_R = t_0 + \exp[a' + b/T]. \quad (30)$$

表 1 在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充柱上正构烷烃  $R_i$  计算值与文献值比较

| 组 份   | 碳 数 | $R_i$ |       |
|-------|-----|-------|-------|
|       |     | 计 算 值 | 文 献 值 |
| 乙 烷   | 2   | 0.11  | 0.10  |
| 丙 烷   | 3   | 0.32  | 0.35  |
| 正 丁 烷 | 4   | 0.96  | 1.00  |
| 正 戊 烷 | 5   | 2.88  | 2.72  |

载气:  $\text{H}_2$ , 柱温:  $80^\circ\text{C}$ .

据文献上的数据,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  在碳分子筛柱上的  $t_R$  可分别表示为

$$t_{R|\text{CO}} = t_0 + \exp[-5.055 + 2827/T],$$

$$t_{R|\text{C}_2\text{H}_6} = t_0 + \exp[-3.955 + 3989/T].$$

上述公式计算值与文献值的比较列在表 2 之中<sup>[6b]</sup>.

表 2 不同温度下  $t_R$  计算值与文献值的比较\*

| 组 份                    | 25°C     |          | 100°C    |          | 175°C    |          | 200°C    |          | 225°C    |          | 275°C    |          |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                        | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ | $t_{Rc}$ | $t_{Re}$ |
| CO                     | 105      | 90       | 34       | 35       | 25       | 27       | 24       | 24       | 23       |          | 22       | 22       |
| $\text{C}_2\text{H}_6$ |          |          | 863      | 875      | 162      | 158      | 109      | 112      | 79       | 76       | 49       | 50       |

\*  $t_{Rc}$ : 计算值,  $t_{Re}$ : 文献值,  $t_0 = 21.3\text{s}$ , 固定相: 碳分子筛 CMS(Carbon sieve-B), 载气:  $\text{He}$ .

从公式(21)可以导出气-液色谱保留值遵循温度规律:

$$\ln k' = a + b/T,$$

双柱规律:

$$\ln k'_a = a + b \ln k'_b, \quad (31)$$

及同系物保留值的碳数规律:

$$\ln k' = a + bn.$$

由于单位重量固定相上的保留体积  $V_r$  正比于  $k'$ , 于是也有

$$\ln V_r = a' + b'/T. \quad (32)$$

利用此式计算正庚烷在鲨鱼烷柱上的  $V_r$  值与实验值的比较见表 3<sup>[7]</sup>.

同族化合物在不同固定相上的保留值符合双柱规律. Pirrotti 曾给出了很好的例子(参见图 1)<sup>[8]</sup>.

相对保留值  $R_i$  与  $k'$  成正比, 因此同系物的  $k'$  存在碳数规律则  $R_i$  值也应当符合碳数规律. 表 4 列出了按照碳数规律计算正构烷烃在甲基硅油 (GE. SF-96) 上的  $R_i$  值与文献值的比较<sup>[9]</sup>.

从公式(22)可导出液-固色谱保留值与流动相组成的关式为

$$\ln k' = a + \sum_i b_i \ln C_{B_i} + \sum_i c_i C_{B_i}, \quad (33)$$

表 3 不同柱温下正庚烷在鲨鱼烷柱上  $V_R$  计算值与实验值比较

| 柱 温 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $V_{R,e}(\text{ml/g})$ | $V_{R,i}(\text{ml/g})$ | 相对误差(%) |
|----------------------------|------------------------|------------------------|---------|
| 30                         | 1110                   | 1070                   | -3.6    |
| 50                         | 493                    | 468                    | -5.1    |
| 60                         | 304                    | 302                    | -0.7    |
| 70                         | 218                    | 214                    | -1.9    |
| 80                         | 148                    | 151                    | 2.0     |
| 111                        | 55                     | 57.5                   | 4.6     |
| 139                        | 27                     | 26.9                   | -0.4    |
| 150                        | 20.8                   | 21.4                   | 2.9     |

$V_{R,e}$ : 实验值,  $V_{R,i}$ : 计算值  $\ln V_{R,e} = \frac{1850}{T} - 3.07$ .

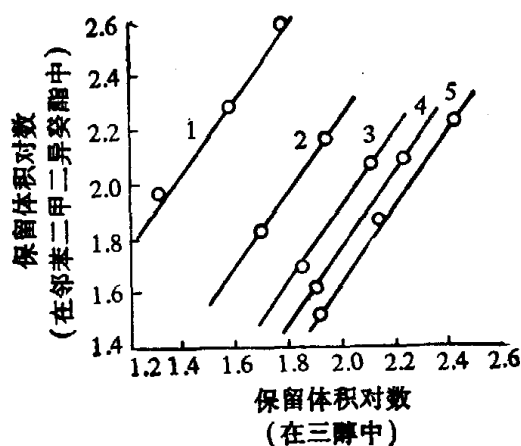


图 1 保留体积的双柱规律

(根据 Pierotti 等人, 1——正构烷类, 2——烷酮类, 3——叔烷醇类, 4——仲烷醇类, 5——伯烷醇类)

表 4 正构烷烃  $R_i$  计算值与文献值的比较

| 碳 数 | $R_i$ |      |
|-----|-------|------|
|     | 计算值   | 文献值  |
| 1   | 0.01  | 0.01 |
| 2   | 0.03  | 0.02 |
| 3   | 0.06  | 0.07 |
| 4   | 0.16  | 0.21 |
| 5   | 0.40  | 0.44 |
| 6   | 1.00  | 1.00 |
| 7   | 2.49  | 2.35 |
| 8   | 6.20  | 5.54 |

计算值  $R_i = \exp[-5.524 + 0.919n]$ .

其中  $a, b_i, c_i$  为常数;  $C_B$  为溶剂浓度。对于二元溶剂, 上式可简化为

$$\ln k' = a + b \ln C_B + c C_B, \quad (34)$$

在反相色谱体系中有  $b \approx 0$ 。

表 5、表 6 分别列出了正相色谱体系、反相色谱体系  $k'$  计算值与实验值的比较<sup>1)</sup>。

液-固色谱  $\ln k'$  与柱温的倒数呈线性关系。对于同系物  $\ln k'$  与柱温  $T$ 、碳数  $n$ 、强溶剂浓度的综合关系应为

$$\ln k' = a + b \ln C_B + c/T + d C_B/T - \frac{3}{2} \ln m_A + e n/T + f C_B n/T, \quad (35)$$

式中  $a, b, c, d, e, f$  均为常数。

按照公式

$$k' = \exp[-4.60 + 2848/T - 2039 C_B/T - 0.085n + 373.1n/T - 287.9 C_B n/T].$$

1) 卢小明, 中国科学院大连化学物理研究所研究生论文, 1981.

表 5 PTH-氨基酸  $k'$  计算值与实验值比较

| 异丙醇体积分数<br>(V/V) | Pro   |       | Gly   |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
|                  | $k_c$ | $k_o$ | $k_c$ | $k_o$ |
| 0.01             | 7.81  | 7.77  | 79.74 | 84.1  |
| 0.03             | 3.62  | 3.49  | 19.83 | 18.8  |
| 0.05             | 2.52  | 2.57  | 10.39 | 10.01 |
| 0.10             | 1.52  | 1.62  | 4.33  | 4.33  |
| 0.20             | 0.90  | 0.91  | 1.81  | 1.84  |
| 0.30             | 0.65  | 0.65  | 1.09  | 1.11  |
| 0.40             | 0.51  | 0.49  | 0.76  | 0.77  |
| 0.50             | 0.42  | 0.39  | 0.58  | 0.54  |
| 0.60             | 0.35  | 0.35  | 0.46  | 0.48  |
| 0.70             | 0.30  | 0.32  | 0.38  | 0.41  |
| 0.80             | 0.27  | 0.28  | 0.33  | 0.34  |
| 0.90             | 0.23  | 0.24  | 0.28  | 0.27  |
| 1.00             | 0.21  | 0.20  | 0.25  | 0.24  |

固定相: 硅胶, 流动相: 异丙醇+正乙烷;

|     | $a$    | $b$    | $c$    |
|-----|--------|--------|--------|
| Pro | -1.130 | -0.693 | -0.437 |
| Gly | -1.461 | -1.268 | 0.071  |

表 6 稠环芳烃  $k'$  计算值与实验值比较

| 甲醇体积分数<br>(V/V) | 萘     |       | 蒽     |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|                 | $k_c$ | $k_o$ | $k_c$ | $k_o$ |
| 1.00            | 0.29  | 0.32  | 0.45  | 0.50  |
| 0.95            | 0.43  | 0.43  | 0.75  | 0.74  |
| 0.90            | 0.65  | 0.61  | 1.25  | 1.17  |
| 0.85            | 0.97  | 0.92  | 2.08  | 2.01  |
| 0.80            | 1.45  | 1.41  | 3.46  | 3.38  |
| 0.70            | 3.24  | 3.18  | 9.61  | 9.53  |
| 0.60            | 7.28  | 7.72  | 26.68 | 28.32 |

固定相: YQG-C<sub>18</sub>; 流动相: 甲醇+水,

|   | $a$  | $c$    |
|---|------|--------|
| 萘 | 6.81 | -8.05  |
| 蒽 | 9.41 | -10.21 |

计算  $n$ -烷基苯  $k'$  与文献值的比较列在表 7 中<sup>[10]</sup>.

公式(34)中的系数  $b$  之值与色谱过程中的顶替效应有关。通过观察可知  $b$  值受组份分子官能团性质影响, 而与组份分子烷链结构, 构型关系不大(表 8)。

超临界流体色谱  $k'$  值与流动相密度、柱温均有关。按照(27)式计算的  $k'$  值与文献值的比较列在表 9 之中<sup>[11]</sup>。

在保持流动相密度  $\rho$  恒定的条件下, 超临界流体色谱的  $\ln k'$  与  $1/T$  之间线性关系仍然成

表7  $n$ -烷基苯  $k'$  计算值与文献值比较

| 烷基碳数 | $T = 31.8^{\circ}\text{C}$ $C_B = 1.0(V/V)$ |        | $T = 51.0^{\circ}\text{C}$ $C_B = 0.8(V/V)$ |        |
|------|---------------------------------------------|--------|---------------------------------------------|--------|
|      | $k'_c$                                      | $k'_s$ | $k'_c$                                      | $k'_s$ |
| 1    | 0.17                                        | 0.17   | 0.61                                        | 0.64   |
| 2    | 0.21                                        | 0.22   | 0.87                                        | 0.89   |
| 3    | 0.26                                        | 0.27   | 1.25                                        | 1.27   |
| 4    | 0.31                                        | 0.32   | 1.78                                        | 1.79   |
| 5    | 0.38                                        | 0.39   | 2.54                                        | 2.57   |
| 6    | 0.46                                        | 0.49   | 3.62                                        | 3.66   |
| 7    | 0.56                                        | 0.57   | 5.17                                        | 5.18   |
| 8    | 0.68                                        | 0.68   | 7.37                                        | 7.45   |
| 9    | 0.82                                        | 0.82   | 10.52                                       | 10.41  |
| 10   | 1.00                                        | 0.97   | 15.00                                       | 14.87  |
| 11   | 1.21                                        | 1.18   | 21.41                                       | 21.10  |
| 12   | 1.47                                        | 1.38   | 30.55                                       | 29.86  |

表8 甲基酮的  $b$  值

| 组 份   | $b$   | 组 份   | $b$   |
|-------|-------|-------|-------|
| 甲 甲 酮 | -0.81 | 甲 己 酮 | -0.92 |
| 甲 乙 酮 | -0.84 | 甲 庚 酮 | -0.94 |
| 甲 丙 酮 | -0.88 | 甲 辛 酮 | -0.94 |
| 甲 丁 酮 | -0.92 | 甲 壬 酮 | -0.92 |
| 甲 戊 酮 | -0.89 | 平 均   | -0.90 |

固定相：YWG-5 $\mu$  硅胶，流动相：乙酸乙酯+正己烷<sup>1)</sup>。

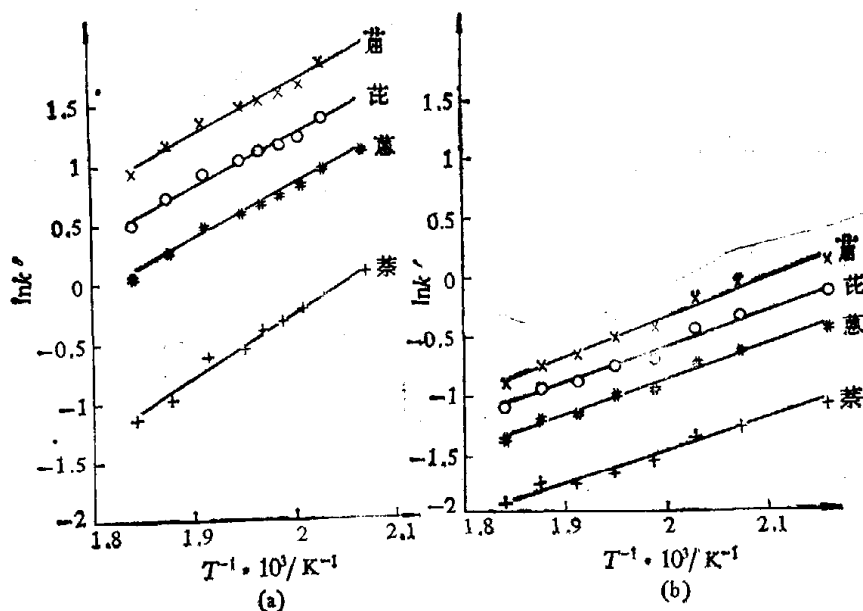


图2 流动相密度  $\rho$  恒定时超临界流体色谱  $\ln k'$  对  $1/T$  作图  
(流动相：戊烷，(a)  $\rho = 0.144 \text{ gcm}^{-3}$ ，(b)  $\rho = 0.360 \text{ gcm}^{-3}$ )

1) 夏金涛，中国科学院大连化学物理研究所研究生论文，1985。

表 9 超临界流体色谱  $k'$  计算值与文献值的比较

| 实 验 条 件 |                     | 萘      |        |       | 蒎      |        |       |
|---------|---------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| 柱温(°C)  | $\rho(\text{g/ml})$ | $k'_c$ | $k'_d$ | 偏差    | $k'_c$ | $k'_d$ | 偏差    |
| 110     | 0.216               | 5.53   | 6.19   | -0.66 |        |        |       |
| 120     | 0.216               | 4.16   | 4.20   | -0.04 | 15.00  | 17.12  | -2.12 |
| 130     | 0.216               | 3.17   | 3.39   | -0.22 | 10.90  | 12.68  | -1.78 |
| 140     | 0.216               | 2.45   | 1.97   | 0.48  | 8.06   | 6.70   | 1.36  |
| 150     | 0.216               | 1.92   | 1.68   | 0.24  | 6.05   | 5.31   | 0.74  |
| 160     | 0.216               | 1.52   | 1.42   | 0.10  | 4.60   | 4.49   | 0.11  |
| 170     | 0.216               | 1.21   | 1.18   | 0.03  | 3.54   | 3.66   | -0.12 |
| 180     | 0.216               | 0.98   | 0.99   | -0.01 | 2.75   | 2.79   | -0.04 |
| 190     | 0.216               | 0.80   | 0.73   | 0.07  | 2.17   | 2.05   | 0.12  |
| 200     | 0.216               | 0.66   | 0.66   | 0.00  | 1.72   | 1.73   | -0.01 |
| 100     | 0.288               | 2.32   | 2.04   | 0.28  | 6.14   | 5.62   | 0.52  |
| 110     | 0.288               | 1.88   | 1.87   | 0.01  | 4.93   | 4.45   | 0.48  |
| 120     | 0.288               | 1.55   | 1.64   | -0.09 | 4.00   | 3.76   | 0.24  |
| 130     | 0.288               | 1.28   | 1.50   | -0.22 | 3.28   | 3.48   | -0.20 |
| 140     | 0.288               | 1.07   | 1.40   | -0.33 | 2.72   | 3.04   | -0.32 |
| 150     | 0.288               | 0.91   | 1.07   | -0.16 | 2.27   | 2.66   | -0.39 |
| 160     | 0.288               | 0.77   | 0.79   | -0.02 | 1.92   | 1.96   | -0.04 |
| 100     | 0.360               | 0.84   | 0.84   | 0.00  | 1.67   | 1.84   | -0.17 |
| 110     | 0.360               | 0.77   | 0.69   | 0.08  | 1.58   | 1.57   | 0.01  |
| 120     | 0.360               | 0.71   | 0.65   | 0.06  | 1.51   | 1.47   | 0.04  |
| 130     | 0.360               | 0.65   | 0.64   | 0.01  | 1.44   | 1.36   | 0.08  |
| 140     | 0.360               | 0.61   | 0.61   | 0.00  | 1.38   | 1.33   | 0.05  |

立(图 2)。但在恒压条件下  $\ln k'$  与  $1/T$  之间不存在线性关系。把非理想气体方程

$$PV = nRT \left[ 1 + \frac{9}{128} \frac{PT_c}{P_c T} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right]$$

(上述方程下角标“c”表示临界参数)代入超临界流体色谱保留值公式(27)中,获得恒压下  $\ln k'$  与  $T$  的关系曲线如图 3 所示。曲线的形状符合现在观察到的事实,即随着柱温升高  $\ln k'$  出现极大值、极大值的纵坐标与组份性质有关、横坐标与流动相性质有关。(27)式中系数  $b, c$  同系物应存在碳数规律,而  $\alpha$  值大小主要决定于流动相性质与组份性质也有关。

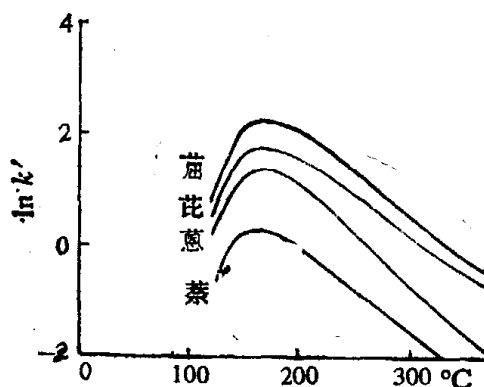


图 3 恒压条件下超临界流体色谱  $\ln k'$  对  $T$  作图  
( $P = 100\text{bar}$ )

## 五、结 论

任何客观事物都存在它的现象与本质。现象是指事物的外部形态、外部联系;本质是指事物内部实质性的矛盾与运动。本文通过科学抽象更深刻、更全面地研究了吸附色谱与分配色谱的热力学过程,在此基础上运用统计热力学方法推导出了色谱保留值方程的统一形式。本文明确指出了液相色谱、超临界流体色谱、气相色谱机理的内在联系、其实质性的区别仅在于流动相分子间距离之不同。随着流动相分子间距离的增加,色谱体系由液相色谱过渡到超临界流体色谱,再进入气相色谱。这项研究进一步揭示了色谱过程保留的机理,并从色谱理论研究的角度验证了量变引起质变这一辩证唯物主义真理。

## 参 考 文 献

- [1] 唐有祺,统计力学及其在物理化学中的应用,科学出版社,1979,465.
- [2] 李政道,统计力学,中国科学技术大学研究生院,1979,180.
- [3] 卢佩章、戴朝政,色谱理论基础,科学出版社,1989,149—187.
- [4] Lu Peizhang, Dai Chaozheng & Lu Xiaoming, *Scientia Sinica (Series B)*, **20**(1986), 471.
- [5] 戴朝政、李浩春、卢佩章,色谱, **6**(1988), 259.
- [6] 吉林化学工业公司研究院,气相色谱实用手册,化学工业出版社,1980, a)357, b)355.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所色谱组,科学通报, **19**(1974), 291.
- [8] Pierotti, G. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(1956), 2989.
- [9] 吉林化学工业公司研究院,气相色谱实用手册,化学工业出版社,1980, 137.
- [10] 卢佩章、戴朝政,色谱理论基础,科学出版社,1989, 246.
- [11] Leyendecker, D. et al., *J. Chromatogr.*, **395**(1987), 89.