

关于液相色谱保留值公式 $\ln k' = A + B \ln C_{B_1} + C C_{B_1}$ 的改进*

戴朝政

卢佩章

(中国科学院成都分院分析测试中心, 成都610041)

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连116011)

关键词 液相色谱保留值规律、色谱热力学、二元溶液吸附理论

早在60年代,著名色谱学者 Snyder^[1]应用顶替吸附模型导出了关联到某些热力学参数的液-固色谱保留值方程。

$$\log k' = C - n \log C_B. \quad (1)$$

70年代中期, Jandera 等人应用溶解度参数理论得到^[2,3]

$$\log k' = a - b C_B, \quad (2)$$

而 Scott 等^[4]人发展起来的理论则认为调整保留体积 V' 与流动相组成的关系为^[4]

$$1/V' = A + B C_B. \quad (3)$$

在上述学者的研究结果中, Snyder 的公式在描述正相二元流动相色谱体系中溶质的保留行为取得了成功。因为在正相二元流动相色谱体系中顶替吸附、脱附是溶质获得保留的主要原因。但在强溶剂的极性变大或整个溶剂体系极性加强而固定相极性减弱的情况下,由于溶液内聚力增加溶液内分子与分子之间的作用远大于溶液分子与固定相表面的作用,因此在固定相表面不能生成溶剂分子的吸附层。在这种情况下溶质分子与溶剂分子的竞争顶替吸附作用对保留值的贡献退居次要地位,顶替模型的基本假设就会偏离色谱过程的实际情况。正如研究者自己承认顶替模型假设分子的吸附方式一样,忽视了在溶液体系中分子之间作用能对保留值的影响。故顶替模型理论只能在一定的范围之内如正相色谱体系内适用。

溶解度参数理论强调了在液相体系中分子之间的作用。然而这个理论却忽视了在液-固色谱过程中溶质、溶剂分子在固定相表面的竞争、顶替吸附对色谱保留值的影响。因此这个理论只能解释无顶替吸附过程的色谱现象,如反相色谱体系就正是这种色谱类型的例子。

Scott 等人的理论反映了一些特殊溶剂体系的色谱过程。这个理论的主要优点在于充分注意到了溶质-溶剂以及溶质-固定相之间相互作用对溶质保留行为的影响, Scott 理论的核心是强调溶质在两相间作用能之比对其保留过程起到支配的作用,但这个理论却忽略了顶替模型最有价值的假设,即发生在固定相表面的顶替吸附过程。因此 Scott 理论在实践中有一定的局限性。

1981年,卢小明承袭了运用统计热力学研究色谱保留值规律的方法^[5]。通过理论推导与实验研究获得容量因子 k' 的对数与强溶剂浓度 C_B 之间的关系

$$\ln k' = A + B \ln C_B + C C_B. \quad (4)$$

1992-09-04 收稿, 1992-12-11 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

第一次采用统计热力学方法研究液相色谱保留值规律,由此获得具有相当实用价值的保留公式(4)是卢小明努力的成果,但卢小明在其理论推导过程中却留下了缺陷^[5,6]。

鉴于上述原因,我们曾对液-固色谱保留值方程的推导过程作了重新考虑,并推广到了多元流动相的情况^[7,8]。

在新的推导过程中,改正了过去推导方法上的不足之处。从逻辑角度来看,新的推导过程比以前有所进步,但依然存在的错误为:1)采用了气体吸附等温式代替了液相吸附方程。2)沿袭了溶质A分子在吸附过程中只顶替被吸附的强溶剂分子的错误观点。

新导出的关系式中采用 Langmuir 吸附等温式可得

$$\ln k' = A + B \ln(1 + KC_B) + CC_B. \quad (5)$$

采用 Freundlich 吸附等温式可得

$$\ln k' = A + B \ln C_B + CC_B, \quad (6)$$

公式(6)显然同样未能避免 $C_B \rightarrow 0$ 时 $k' \rightarrow \infty$ 的谬误。

发生在液-固界面上的吸附与发生在气-固界面上的吸附被吸附的分子所处的环境是有很大的不同的。气相吸附与液相吸附的重要差别在于:1)气体分子间距离长,分子之间的作用力弱。故气体分子之间的 Van der Waals 作用能可以不予考虑,气体可视为理想气体。在液相中,分子之间距离近,分子间 Van der Waals 作用力强。液相分子之间、液相分子与被吸附分子之间的 Van der Waals 作用能就必需充分地给予重视。2)对于液相吸附只有二元以上的溶液才有实际研究价值。由于多组分的出现,随之而产生不同种类分子在吸附剂表面竞争及顶替效应将会对吸附方程产生影响。

以上因素都是在推导 Langmuir 方程、B.E.T. 公式等气体吸附等温式过程中未曾考虑到的复杂情况。由于以上因素的出现大大增加了液相吸附理论研究的困难程度,还未曾有人从液体结构的本质出发导出与分子微观参数相关联的液-固吸附方程。

由于液相吸附与气相吸附存在明显的差别,直接引用气体吸附方程解决液相吸附问题在作法上是错误的。推导正确的液-固色谱保留值方程必需首先从液相吸附过程的研究入手。本文将在二元溶液吸附方程的基础上重新考虑液-固色谱保留值公式的推导过程。

1 二元流动相液-固色谱保留值方程的推导

设在液-固吸附色谱体系中,流动相仅包含 B_0 、 B_1 两种成分。 B_0 为弱溶剂, B_1 为强溶剂。采用统计热力学方法,运用均一位势模型及理想势阱模型可得在固定相表面溶剂 B_0 的吸附方程为:

$$\frac{\theta_{B_0}}{(1 - \theta_{B_0})^p} = \frac{C_{B_0}}{(1 - C_{B_0})^p} e^{a + \frac{1}{kT}(b + cC_{B_0})}, \quad (7)$$

其中

$$a = \ln \nu_{B_0} + p \ln \nu_{B_1} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_0} kT} \right) - \frac{3}{2} p \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_1} kT} \right),$$

$$b = (K_{B_0 B_1} - K_{B_0 B_1}^a) X_{B_0 B_1} - p(K_{B_1 B_1} - K_{B_1 B_1}^a) X_{B_1 B_1} + X_{B_0 B_1}^1 - X_{B_0}^{a'} - p(X_{B_1 B_1}^1 - X_{B_1}^{a'}),$$

$$c = (K_{B_0 B_0} - K_{B_0 B_0}^a) X_{B_1 B_0} - p(K_{B_1 B_0} - K_{B_1 B_0}^a) X_{B_0 B_1} - (K_{B_0 B_1} - K_{B_1 B_1}^a) X_{B_0 B_1} + p(K_{B_1 B_1} - K_{B_1 B_1}^a) X_{B_1 B_1},$$

$$p = - \frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_{B_0}} \text{ 为吸附顶替数; } C_{B_0} \text{ 为溶液中组分 } B_0 \text{ 的体积分数; } \nu \text{ 为单个分子占有的}$$

体积; m 为分子量; T 为绝对温度; k 为 Boltzmann 常数; h 为 Planck 常数; X 为分子位能场; K 为分子配位比例系数.

上角标 1 代表液态; a 代表吸附态; 下角标 B_0, B_1 分别代表 B_0 分子及 B_1 分子; 氢代表氢键; B_0B_0, B_0B_1, B_1B_1 代表相应的分子对. 因

$$C_{B_0} + C_{B_1} = 1, \quad (8)$$

$$\theta_{B_0} + \theta_{B_1} = 1, \quad (9)$$

可得强溶剂 B_1 的吸附方程

$$\frac{\theta_{B_1}}{(1 - \theta_{B_1})^{p'}} = \frac{C_{B_1}}{(1 - C_{B_1})^{p'}} e^{a' + \frac{1}{kT}(b' + c'C_{B_1})},$$

其中

$$p' = \frac{1}{p}, \quad a' = -\frac{a}{p}, \quad b' = -\frac{b+c}{p}, \quad c' = \frac{c}{p}.$$

根据色谱保留值理论^[8]组分 A 在二元流动相的液-固色谱体系中容量因子 k' 的对数与有关参数的关系为:

$$\begin{aligned} \ln k' = & \sum_{i=0}^1 \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \frac{N_{B_i}^1}{N_{B_i}^a} + \left(1 + \sum_{i=0}^1 \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\right) \ln \frac{N_s}{V_0} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_A kT}\right) \\ & + \frac{3}{2} \sum_{i=0}^1 \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_i} kT}\right) \\ & + \frac{1}{kT} \left[X_A^1 - X_A^a + \sum_{i=0}^1 \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} (X_{B_i}^1 - X_{B_i}^a) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

B_0, B_1 分子结构不同, 在色谱体系中与固定相作用的 Van der Waals 能也不同. 习惯规定, 与固定相作用能大者为强溶剂, 作用能小者为弱溶剂. 由于弱溶剂与固定相表面 Van der Waals 作用能弱, 故在色谱过程中组分 A 被吸附时总是选择性地顶替弱溶剂分子, 因此有 $\frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_A} \approx 0$. 从(7)式有

$$\frac{C_{B_0}}{\theta_{B_0}} = \frac{(1 - C_{B_0})^p}{(1 - \theta_{B_0})^p} e^{-a - \frac{1}{kT}(b + cC_{B_0})},$$

而

$$\frac{C_{B_0}}{\theta_{B_0}} = \frac{N_{B_0}^1}{N_{B_0}^a} \cdot \frac{N_s v_{B_0}}{V_0}.$$

考虑到(8),(9)两式则有

$$\ln \frac{N_{B_0}^1}{N_{B_0}^a} = \ln \frac{V_0}{N_s v_{B_0}} + p \ln \frac{C_{B_1}}{\theta_{B_1}} - a - \frac{1}{kT}(b + c - cC_{B_1}). \quad (11)$$

由于 A 为样品分子, 在实际中有 $N_A \ll N_{B_0}, N_{B_1}$, 故可忽略 A 分子之间的相互作用,

$$X_A^1 - X_A^a = \sum_{i=0}^1 (K_{AB_i} - K_{AB_i}^a) X_{AB_i} C_{B_i} + X_{A\infty}^1 - X_{A\infty}^a, \quad (12)$$

$$X_{B_i}^1 - X_{B_i}^a = \sum_{j=0}^1 (K_{B_i B_j} - K_{B_i B_j}^a) X_{B_i B_j} C_{B_j} + X_{B_i\infty}^1 - X_{B_i\infty}^a. \quad (13)$$

将(11)–(13)三式代入(10)式之中,并注意到 $\frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_A} = 0$, 从而得到二元流动相液-固色

谱保留值方程

$$\begin{aligned}
 \ln k' = & \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \left[\ln \frac{V_0}{N_S \nu_{B_0}} + p \ln \frac{C_{B_1}}{\theta_{B_1}} - a - \frac{1}{kT} (b + c - c C_{B_1}) \right] \\
 & + \left(1 + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \right) \ln \frac{N_S}{V_0} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_A kT} \right) \\
 & + \frac{3}{2} \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_0} kT} \right) \\
 & + \frac{1}{kT} \left\{ \sum_{i=0}^l (K_{AB_i} - K_{AB_i}^a) X_{AB_i} C_{B_i} + X_{A\infty}^1 - X_A' \right. \\
 & \left. + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \left[\sum_{j=0}^l (K_{B_0B_j} - K_{B_0B_j}^a) X_{B_0B_j} C_{B_j} + X_{B_0\infty}^1 - X_{B_0}' \right] \right\} \\
 = & \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \left[-\ln \nu_{B_0} - a - \frac{1}{kT} (b + c) \right] + \ln \frac{N_S}{V_0} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_A kT} \right) \\
 & + \frac{3}{2} \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_0} kT} \right) + \frac{1}{kT} \left[(K_{AB_0} - K_{AB_0}^a) X_{AB_0} \right. \\
 & \left. + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (K_{B_0B_0} - K_{B_0B_0}^a) X_{B_0B_0} + X_{A\infty}^1 - X_A' + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (X_{B_0\infty}^1 - X_{B_0}') \right] \\
 & + p \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \ln \frac{C_{B_1}}{\theta_{B_1}} + \frac{1}{kT} \left\{ [(K_{AB_1} - K_{AB_1}^a) X_{AB_1} - (K_{AB_0} - K_{AB_0}^a) X_{AB_0}] \right. \\
 & \left. + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} [(K_{B_0B_1} - K_{B_0B_1}^a) X_{B_0B_1} - (K_{B_0B_0} - K_{B_0B_0}^a) X_{B_0B_0}] - c \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \right\} C_{B_1} \\
 = & A + B \ln \frac{C_{B_1}}{\theta_{B_1}} + C C_{B_1}, \tag{14}
 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 A = & \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \left[-\ln \nu_{B_0} - a - \frac{1}{kT} (b + c) \right] \\
 & + \ln \frac{N_S}{V_0} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_A kT} \right) + \frac{3}{2} \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m_{B_0} kT} \right) \\
 & + \frac{1}{kT} \left[X_{A\infty}^1 - X_A' + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (X_{B_0\infty}^1 - X_{B_0}') + (K_{AB_0} - K_{AB_0}^a) X_{AB_0} \right. \\
 & \left. + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (K_{B_0B_0} - K_{B_0B_0}^a) X_{B_0B_0} \right], \tag{15}
 \end{aligned}$$

$$B = p \partial N_{B_0} / \partial N_A, \tag{16}$$

$$C = \frac{1}{kT} \left\{ (K_{AB_1} - K_{AB_1}^a) X_{AB_1} + \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (K_{B_0B_1} - K_{B_0B_1}^a) X_{B_0B_1} \right. \\ \left. - (K_{AB_0} - K_{AB_0}^a) X_{AB_0} - \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} (K_{B_0B_0} - K_{B_0B_0}^a) X_{B_0B_0} - c \frac{\partial N_{B_0}}{\partial N_A} \right\}. \quad (17)$$

2 讨 论

而当强溶剂 B_1 浓度 C_{B_1} 趋于零时, (14) 式右端对数项

$$\lim_{C_{B_1} \rightarrow 0} \frac{C_{B_1}}{\theta_{B_1}} = \lim_{C_{B_1} \rightarrow 0} \left(\frac{1 - C_{B_1}}{1 - \theta_{B_1}} \right)^p e^{-a' - \frac{1}{kT}(b' + cC_{B_1})} = \text{常数}$$

故当强溶剂 B_1 浓度 C_{B_1} 趋于零时, 组分 A 的容量因子 k' 也趋于常数。

当强溶剂 B_1 浓度不致太低时, 固定相表面大部分区域由 B_1 分子占据, 则有 $\theta_{B_1} \approx 1$, 故 (14) 式可简化为

$$\ln k' = A + B \ln C_{B_1} + C C_{B_1}. \quad (18)$$

系数 B 的数值取决于流动相分子之间, 组分与流动相分子之间在固定相表面的顶替过程。在反相色谱体系中, 由于流动相分子间有强烈的氢键作用, 固定相表面不能有效地对流动相分子产生吸附, 组分分子与固定相作用时不必顶替下流动相分子, 故有 $\partial N_{B_0} / \partial N_A = 0$ 或 $B = 0$, 从而得到反相色谱保留值方程

$$\ln k' = A + C C_{B_1}. \quad (19)$$

3 结 论

本文介绍了液-固色谱保留值规律研究的现状。在二元溶液吸附方程的基础之上, 运用色谱保留值公式统一形式导出了二元流动相的液-固色谱保留值方程。并从理论上证明了强溶剂浓度趋于零时液-固色谱保留值趋于常数。从而纠正了长期以来存在于正相液-固色谱热力学理论中强溶剂浓度趋于零时保留值趋于无穷大的谬误。

参 考 文 献

- [1] Snyder, L.F., *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- [2] Jandera, P., *J. Chromatogr.* 1974, **91**:207.
- [3] Shoemaker, P.J., Billiet, H.A.H., Tijssen, R. et al., *J. Chromatogr.*, 1978, **149**:519-537.
- [4] C.F. 辛普森主编, 许征帆译, 实用高效液相色谱法, 中国建筑工业出版社, 北京, 1981, 49.
- [5] 卢佩章, 卢小明, 李秀珍等, 科学通报, 1982, **27**(19): 1175.
- [6] 卢佩章, 卢小明, 李秀珍等, 科学通报, 1982, **27**(21): 1307.
- [7] Lu Pei-zhang, Dai Chao-zheng, Lu Xiao-ming, *Scientia Sinica, Series B*, 1986, **XXIX** (5):471.
- [8] Dai Chao-zheng, Lu Pei-zhang, Li Ho-chun, *Science in China, Series B*, 1991, **34** (1):13.