

气相色谱定性指标和 区域宽度变化规律

第四部份：气相色谱定性指标随柱温 的变化规律的探讨

黄茂春* 钱玉民 戴玉文

曲淑蕙 王书媛 徐福培 王志模

(化学系)

气相色谱中，组分的定性是采用单位固定液重量的保留体积 V_R 值来表示的。即

$$V_g = \frac{V_R - V_0}{g} \quad (1)$$

式中 g 为固定液的重量， V_R 为保留体积。由于在一定的条件下 V_g 值仅决定于物质的性质，因此在色谱分析中，就用它作为组分的定性指标，为了不用纯物质的校正，即可预测未知物的结构，人们常常在一定的条件下研究各物质的 V_g 值的互相联系，或在不同的条件下研究同一的物质的 V_g 值的内在联系，以便通过这些关系来辨别未知物。目前，对于同系物中 V_g 值存在的各种经验规律，已由许多学者加以总结了，但对这些经验规律的理论处理这是很缺乏的。

定性指标的一条重要经验规律是 $\lg V_g$ 或 $\lg V_R$ 相对柱温的倒数成直线关系^[1,2]。但其中的经验常数的物理意义是不够明确的，而且对这一规律的解释，也只是从热函的变化加以讨论而不研究熵变的影响^[3]。我们认为这是不全面的。因为大家都

-
- * 本工作是中山大学化学系教师黄茂春在中国科学院石油研究所卢佩章和周模良先生的领导下进行的。同时参加进行的有：钱玉民（长春应用化学研究所）；戴玉文（安徽科学分院化学所）；曲淑蕙（沈阳医学院）；徐福培（上海科技大学）；王书媛（吉林化工研究设计院）；王志模（陕西化工研究设计院）。

知道, 色谱过程实际上是一系列的平衡过程。在一定的条件下, 定性指标 V_0 值作为组分的特征常数是和平衡常数 (或分配系数) K 有简单的关系。从热力学可知, 对于 K , 除了温度的影响外, 还与热函与熵有关。因此作者认为, 从平衡角度考察 V_0 值与热函及熵的变化规律总是一个正确的方向。

本文, 采用了在气液色谱中当纯组分在两相中的分配达到平衡时化学位相等的原理, 进一步导出了上述经验规律, 其中经验常数的物理意义也较为明确。因而有可能指出上述规律的适用范围。

一 理論的探討

I. 柱温对 V_0 值的影响

我們研究一个純物質在气液色谱柱中的运动情况。从平衡色谱理論可知, 在綫型分配等温綫的条件下, 流出曲綫濃度最大点的位置反映了组分在色谱柱中的平衡关系。故当此物質在色谱柱中的分配达到平衡时, 组分在流动相及在固定相中的化学位是相等的, 从热力学的理論推导可得到

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

K 为平衡常数, ΔZ^0 为标准自由能变化, R 为克分子气体常数, T 为柱温。在低濃度时, V_0 和平衡常数存在的简单关系可用下法得到。

設色谱柱长为 L , 柱截面积为 q , κ 为柱截面上气相所占面积的百分数, 保留时间为 t_m , 保留体积为 V_R , 组分在柱中运动的速度 $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_0 = U$, 流动相的綫速为 α [4]

$$\text{因为} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_0 = \frac{\partial q}{\kappa q + (1-\kappa)Kq} = U$$

$$\text{和} \quad t_m = \frac{L}{U}$$

$$V_R = \alpha q t_m$$

$$\therefore V_R = V_0 + V_L K \quad (3)$$

$$\text{其中} \quad V_0 = Lq\kappa \quad V_L = (1-\kappa)Lq$$

式中 V_0 为死体积, V_L 为固定液所占的体积, 設固定液的重量为 g , 其密度为 ρ , 則

$$V_L = \frac{g}{\rho}$$

代入式 (3) 得

$$\frac{V_R - V_0}{g} = \frac{K}{\rho}$$

式(1)代入上式即有

$$V_g = \frac{K}{\rho} \quad (4)$$

比較式(4)和式(2)得

$$\ln V_g = - \frac{\Delta Z}{RT} - \ln \rho \quad (5)$$

$$\because \Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

$$\therefore \ln V_g = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \rho \quad (6)$$

$$\text{或} \quad \ln V_g = - \frac{\Delta H}{RT} + f(s) \quad (7)$$

$f(s)$ 是和固定液性質及組分在固定液上的分布状态(即熵)有关的函数。

因此,从式(7)可見,分配系数 V_g 或 K 除了热函的影响外,还必須考虑熵的影响,这个結果也和卢佩章^[5],彭少逸,周良模^[6]从混合热及自由体积的理論所获得的結果一致的。假計在某温度范围内 $\ln \rho$ 和 ΔS (按Hildebrand 准則)为常数,

則 $f(s)$ 也是一常数,所以 $\lg V_g$ 对 $\frac{1}{T}$ 就成直綫关系。此时式(7)又可写成

$$\frac{d \ln V_g}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

此即为Phillips等^[7]的結果。 ΔH 称为溶解热。

II. 柱温对相对 V_g 值的影响

在文献中,除了采用 V_g 的绝对值作为組分的定性指标外,还广泛地采用相对 V_g 值(用 $I_g V_g$ 相对表示)。在文献中也总结出了另一条經驗規律,即 $I_g V_g$ 相对对 $\frac{1}{T}$ 成直綫关系,此規律也同样缺乏理論解释。在上述討論所获得結果的基础上,对此規律便可作如下解释。

从式(7)可知,对于物质A及标准物质B分别有

$$\ln V_{gA} = - \frac{\Delta H_A}{RT} + f_A(s)$$

$$\text{和} \quad \ln V_{gB} = - \frac{\Delta H_B}{RT} + f_B(s)$$

比較两式得到

$$\ln \frac{V_{gA}}{V_{gB}} = - \frac{\Delta H_A - \Delta H_B}{RT} - [f_A(s) - f_B(s)]$$

$$\text{即 } \ln V_{0\text{相对}} = - \frac{\Delta\Delta H}{RT} + \frac{\Delta\Delta S}{R} = - \frac{\Delta\Delta Z}{RT} \quad (9)$$

$$\text{其中 } \Delta\Delta Z = \Delta Z_A - \Delta Z_B$$

$$\Delta\Delta H = \Delta H_A - \Delta H_B$$

$$\Delta\Delta S = \Delta S_A - \Delta S_B$$

如果在一定的温度范围内 $\Delta\Delta Z$ 趋于一常数、或具有加和性时,表明 $\ln V_{0\text{相对}}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系也是直线关系。

下面用实验结果作验证。

二 实验结果及讨论

从式(7)可见,如果在一定的条件下, ΔH 和 $f(s)$ 均为常数时,则 $\ln V_0$ 与 $\frac{1}{T}$ 具有线性关系。我们以Squalane为固定液,以 N_2 为冲洗剂,求得在 $110^\circ - 140^\circ\text{C}$ 范围内的戊烷,己烷庚烷和辛烷的 V_0 值,并列于表1。图1是 $\ln V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系图,说明是成直线。

表1: 柱温对正构烷烃 V_0 值的影响

物 质	140°C	130°C	120°C	110°C
戊 烷	10.6	12.0	15.4	18.3
己 烷	21.6	27.3	32.6	38.7
庚 烷	40.8	52.2	65.9	79.8
辛 烷	76.6	102.4	133.1	165.8

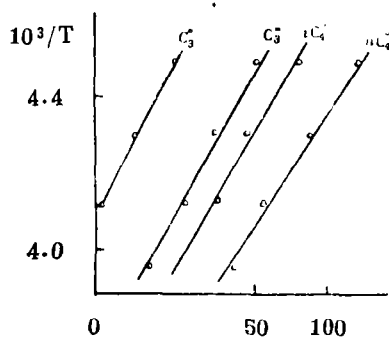


图2: 柱温对 V_0 值的影响。

我们又以丁酮酸乙酯为固定液, CO_2 为冲洗剂,在 $0^\circ - 40^\circ\text{C}$ 范围内,研究了一些气体的 $\ln V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系,获得的结果见图2,说明也能成直线。

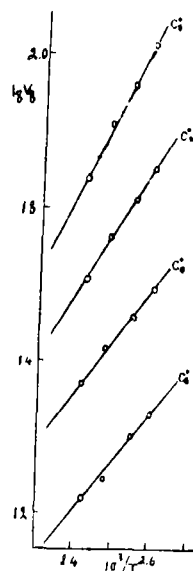


图1

柱温对 V_0 值的影响。

但是研究工作进一步指出, 只有在一定的温度范围内, $\lg V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的线性关系才能成立, 本实验发现, 在固定液熔点前, 此直线发生偏差。表3是本实验结果。实验条件为: 固定液为硬脂酸锌(熔点 120°C), 温度范围 $110-150^\circ\text{C}$, N_2 为冲洗剂。图3是在这实验条件下正构烷烃的 $\lg V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系图。

表2: 柱温对一些物质 V_0 值的影响

物质	150°C	140°C	130°C	120°C	110°C
戊烷	5.48	6.40	6.94	7.96	4.70
己烷	9.99	11.5	13.4	15.6	7.00
庚烷	17.3	20.6	24.8	32.6	13.5
辛烷	30.7	37.9	47.7	57.6	28.5
丙酮	5.57	6.00	6.91	7.60	4.1
甲乙酮	10.2	11.0	12.9	14.5	7.3
甲丙酮	16.9	18.6	23.0	25.7	13.0
甲丁酮	29.0	34.4	43.2	50.3	25.3

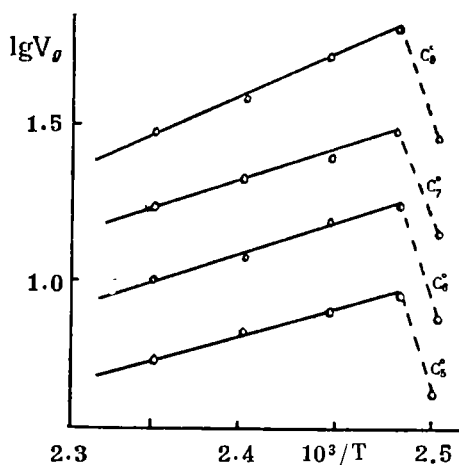
图3: 柱温对正构烷烃 V_0 值的影响。

表2和图3可见, 110°C 时各物质的 V_0 值比其他温度下的低, $150-120^\circ\text{C}$ 各物质的 V_0 随温度降低而增大, 并符合 $\lg V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的直线规律, 但在固定液熔点前此

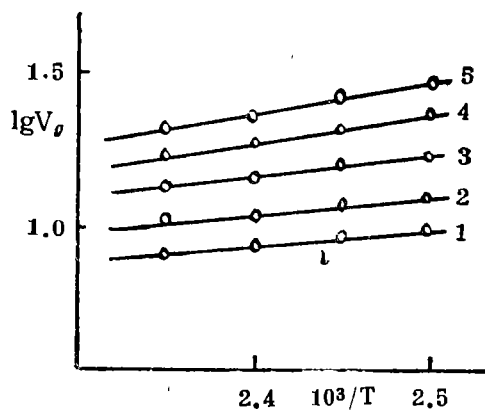


图4:

$\lg V_0 - \frac{1}{T}$ 关系固定液: 硬脂酸锌, N_2 为冲洗剂; 被分离的物质为乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丙酯, 乙酸丁酯, 乙酸戊酯。分别以曲线1, 2, 3, 4和5表示。

直线发生严重的偏差, 这现象在文献中还没有报导过。

对此偏差的原因, 我们认为〔见式(7)〕, 除了 ΔH 的加和性规律破坏外, 组分在固定液上的分布状态发生的改变(即熵变)也是不可忽略的一个因素。

但是从大量的实验及文献数据可知, [1,8] 在某一温度范围内, $\lg V_0$ 对 $\frac{1}{T}$ 的直线关系仍是很好的, 见本实验所得的图4和图5, 故可以认为, 在此条件下, 函数 $f(s)$ 为一常数, 将式

(7) 写成经验式即为

$$\lg V_g = A + \frac{B}{T} \quad (10)$$

常数 A 与固定液的性质及组分在固定液上的分布状态有关, 常数 B 与热函有关。

和上述讨论相似, 如果在某温度范围内, $\Delta\Delta Z$ 不随温度而变, 则 $\lg V_g$ 相对 $\frac{1}{T}$ 可成直线关系, 见图 6。由直线的斜率可求得 $\Delta\Delta Z$ 值。也可以按下式计算。

$$\Delta\Delta Z = -RT \lg V_{g\text{相对}} \quad (11)$$

表 3 是按此式算得的一些烷烃的自由能变化值。

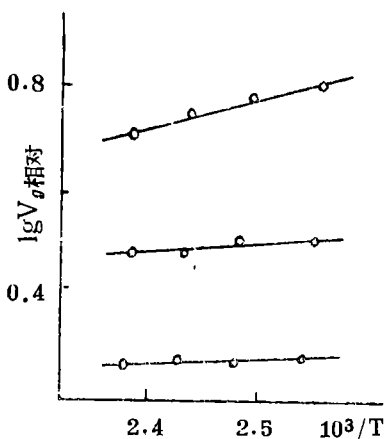


图 6: $\lg V_{g\text{相对}} - \frac{1}{T}$ 关系固定液: Squalane, N_2 为冲洗剂。烷烃。

$$\Delta Z = \Delta Z_0 + n \Delta\Delta Z \quad (12)$$

式中 ΔZ_0 为常数, n 为碳原子数。可以指出, 对于其他同系物, 此规律在一定的条件下也是适用的。

但是本实验也发现, 在固定液熔点前 $\lg V_{g\text{相对}} - \frac{1}{T}$ 的直线关系也可能发生偏差, 见本实验得到的图 7。因此利用此直线图外推以确定另一温度下的 V_g 值时要注意

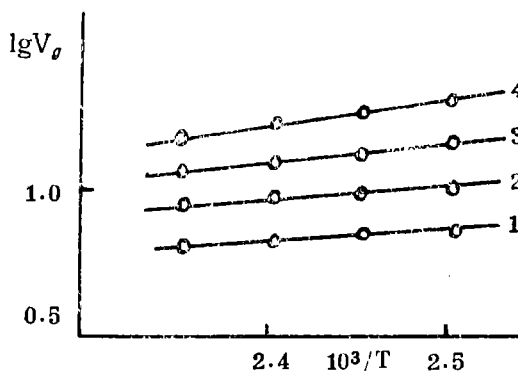


图 5: $\lg V_g - \frac{1}{T}$ 关系实验条件同图 4。

被分离的物质为丙酮, 甲乙酮, 甲丙酮和甲丁酮。分别以曲线 1, 2, 3 和 4 表示。

表 3: 烷烃的 $\Delta\Delta Z$ 值 (卡/克分子)

物 质	65.5°C		81°C		101°C	
	V_g	$\Delta\Delta Z$	V_g	$\Delta\Delta Z$	V_g	$\Delta\Delta Z$
丁 烷	14.5	272				
戊 烷	36.8	282	24.2	272	14.5	273
己 烷	96.4	272	59.4	261	34.0	254
庚 烷	244	266	138	273	74.0	254
辛 烷	604	264	332	256	161	244
壬 烷	1482		742		340	

由上表可见, 对烷烃同系物, 每增加一碳原子, ΔZ 的变化值趋于一常数, 且温度对它的影响不大。由此可得到

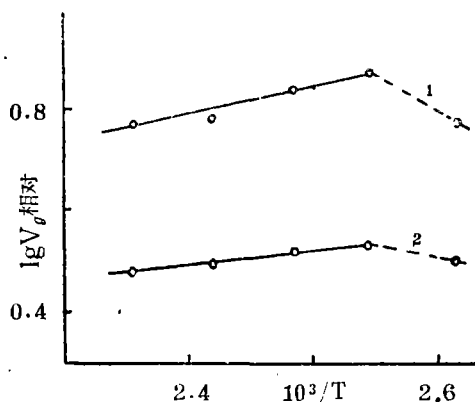


图7: 柱温对 $lgV_{0相对}$ 的影响, 曲线1为 $V_{0辛烷}/V_{0戊烷}$; 曲线2为 $V_{0甲丙酮}/V_{0丙酮}$ 。

意其应用范围, 否则会引起误差。但从文献的及实验的数据可知(9), 在一定的温度范围内, $lgV_{0相对}$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系仍是很好的, 故可将(9)式写成经验式, 即

$$lgV_{0相对} = A_1 + \frac{B_1}{T} = C/T$$

C与自由能变化值有关的常数。

三 結 論

利用相平衡的观点, 探讨了保留体积及其相对保留体积随柱温的变化规律, 并得到

$$lgV_0 = -\frac{\Delta H}{RT} + f(s)$$

$$lgV_{0相对} = -\frac{\Delta\Delta H}{RT} + \frac{\Delta\Delta S}{R} = -\frac{\Delta\Delta Z}{RT}$$

$$\text{和 } \Delta Z = \Delta Z_0 + n\Delta\Delta Z$$

指出只有在一定的条件下, lgV_0 或 $lgV_{0相对}$ 对 $\frac{1}{T}$ 才成直线关系。在此条件下, 并认为对同系物, 每增加一碳原子, 其自由能的变化值符合加和性的规律, 并能得到实验及文献数据的证明。

参 考 文 献

- [1] 卢佩章: 中国科学院石油研究所报告集刊第1集第1页(1961)
- [2] D. Ambrose and J. H. Purnell, Gas Chromatography, Butterworths sci. publ., London P 369(1958)
- [3] D. H. Desty and W. T. Swanton, J. Phy. Chem., 65 No 5 766(1961)
- [4] 章素, 楼南泉, 科学通报 № 8, 28(1963)
- [5] 卢佩章, 科学通报 № 9, 13(1961)

- [6] 彭少逸、周良模, 第一次全国气相色谱报告会资料第29号 (1961)
- [7] C.Phillips, Gas Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London (1956)
- [8] A.B.Littlewood, C.S.G.Phillips, and D.T.Price, J.Chem. Soc., 1480 (1955)
- [9] Э.Байер, Хроматография газов, Изд—во иностранной литературы Москва 1961.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАЧЕСТВЕННОГО ПОКАЗАТЕЛИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хуан Мао Цунь, Чянь Юи Минь, Ван Шу Юань,
Цюй Шу Хуэй, Дай Юи Вэнь, Сюй фу Пэй,
Ван Чжи Мо.

Резюме

Исходя из фаз равновесий, мы обсуждали закономерности объема удерживания V_g и относительного объема удерживания V_g^{om} от температуры T . Показывает, что зависимость $\lg V_g$ или $\lg V_g^{om}$ от $\frac{1}{T}$ выражается прямой линией, которая условина, и увеличение углеродной цепи на группу CH_2 , увеличивает изменение свободной энергии выражающей аддивность в гомологу.