

气相色谱定性指标和区域宽度变化规律(續)

黃茂春* 錢玉民 戴玉文 王书媛

曲淑蕙 徐福培 王志模

第二部分: 气相色谱柱总的分离效能指标

寻找高效能的色谱柱,是多年来气相色谱工作者的一个努力的方向。对于一个高效的色谱柱来说,决定的因素有两个:一个是固定相的选择性;一个是操作变数对分离的影响。^[12]围绕着这些方面的工作很多。近年来,卢佩章发表了一系列的研究成果^[1-6]。提出用选择性指标 H 值和操作效能指标 F 值之乘积代表气相色谱柱的总的分离效能指标。

对色谱的分离来说,我們曾指出^[7],应该考虑两个因素对分离的影响,即馏出曲线峰间的距离和馏出物的区域宽度。并在研究气液色谱的基础上提出了

$$P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2}$$

可作为它的分离效能指标。并用实验和文献结果作了验证。

本文的目的,是进一步从理论上阐明,指标 P 象 $\frac{C_m}{C_o}$ 或 HF 值一样,可作为气体色谱柱的一个通用的分离效能指标。它不仅适用于气液色谱,而且也是冲洗吸附色谱和冲洗吸附热色谱的分离效能指标。并用文献及实验结果作验证。

一、气液色谱的分离效能指标

前报告中^[7],我們指出,“物质对”的分离效能指标 $P \geq 1.2$ 时,一般可得到完全分离; $P \leq 0.5$ 的“物质对”是不能分离的。图1是我们的实验结果,图2是文献的结果^[12]。这就进一步表明,指标 P 在一般情况下是适用的。

* 本工作是中山大学化学系教师黃茂春在中国科学院石油研究所卢佩章先生和周良模先生的领导下进行的。同时参加进行的有: 錢玉民(长春应用化学研究所); 戴玉文(安徽科学分院化学所); 王书媛(吉林化工研究设计院); 徐福培(上海科技大学); 王志模(陕西化工研究设计院)。

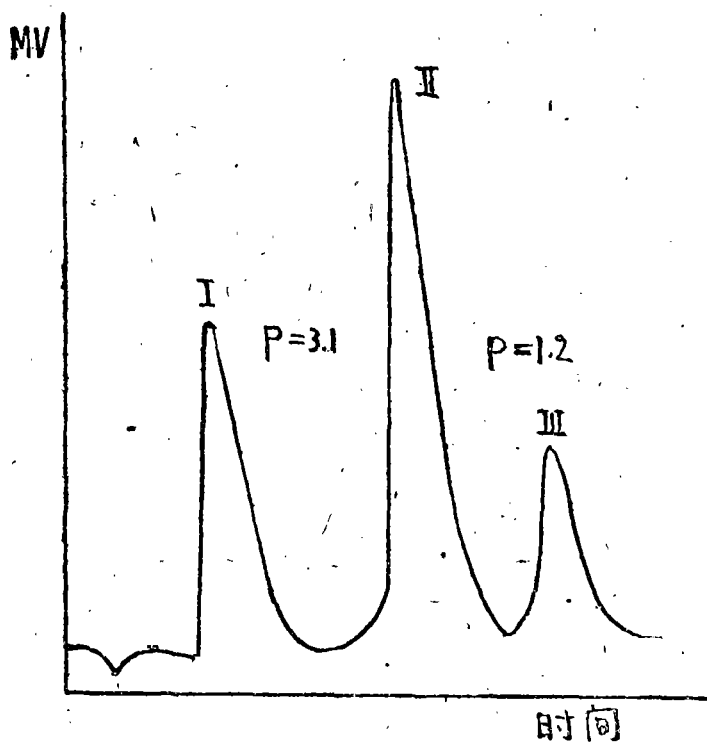


图 1: 烷烴流出曲綫固定液Squalane N_2 流速30毫升/分 柱溫 $100^{\circ}C$ I 戊烷 II 己烷 III 甲基环己烷

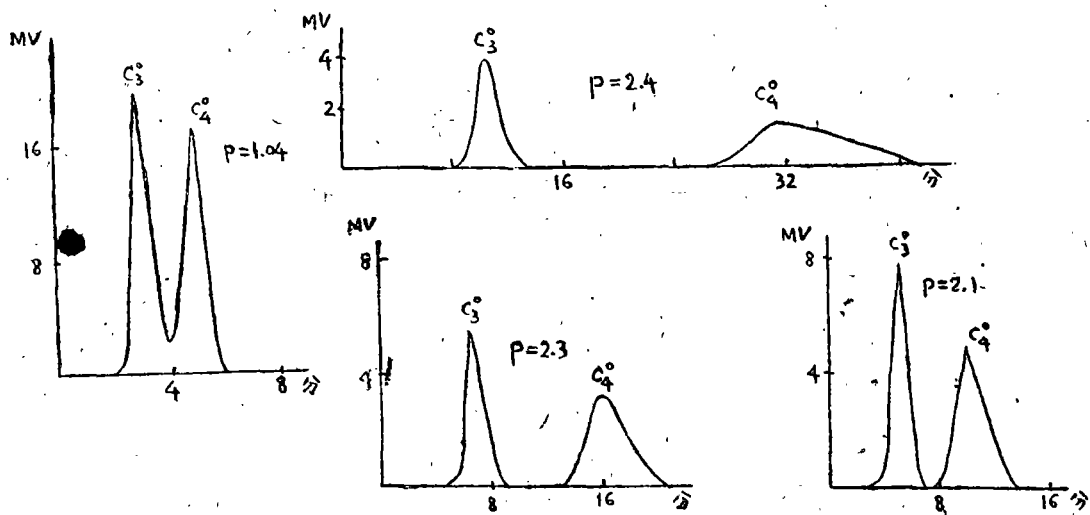


图2. 分离效能的比較

二、控制熱色譜的分离因素

熱色譜是1959年 Жуковичский 等首先提出來的^[8]。這個方法的實質，是在色譜分离顯示的同時進行熱解附的過程。在其後來的理論研究中指出，色譜區域擴張的主要因素是縱向擴散，並進行了壓縮區域寬度以改善分离效能的實驗^[9]。

根據物料平衡和考慮縱向擴散因素時，可得到方程式

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = (1-n) \frac{\partial a}{\partial t} + n \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

Жуковичский 等作了些簡化處理後，曾得到適合綫性吸附等溫綫的微分方程(1)的解，即

$$-\frac{\alpha S}{2D} P^2$$

$$C = C_m e \quad (2)$$

$$P = x - x_m \quad (3)$$

$$S = \frac{Qr}{RT_m^2} \quad (4)$$

盧佩章進一步研究了熱色譜理論，從而提出了代表熱色譜柱的操作效能指標 F 值，選擇性指標 H 值及分离效能指標 HF 值，即

$$F = \frac{1}{\sqrt{2R}} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{0\phi\phi r}}} \quad (5)$$

$$H = \frac{T_{m2} - T_{m1}}{\frac{T_{m1}}{\sqrt{Q_1}} + \frac{T_{m2}}{\sqrt{Q_2}}} \quad (6)$$

$$HF = \sqrt{\ln \frac{C_m}{C_0}} \quad (7)$$

並在其一系列的工作中得到驗證^{[3][4]}。

但是不難了解，為了獲得熱色譜柱的分离效能指標 HF 值，必須通過式(5)(6)極複雜的計算。本文研究工作進一步指出，熱色譜的分离效能指標，同樣可用 $P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2}$ 來描述。

I 理論推導

式(4)代入式(2)，可得

$$\Delta V = 2(x - x_m) = \sqrt{\frac{2D_{0\phi\phi} R T_m^2}{\alpha Q r} \ln \frac{C_m}{C}} \quad (8)$$

對半寬度來說，由式(8)可得

$$\Delta V = 2\sqrt{\frac{2D_{0\phi\phi} R T_m^2}{\alpha Q r} \ln 2} \quad (9)$$

$$\text{令 } P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \quad (10)$$

$$\text{因为 } \Delta x = (T_{m2} - T_{m1}) \cdot \frac{1}{r} \quad (11)$$

同时, 为了简便起见, 对两个性质相近的物质分离来说, 假定 $D_{B\phi\phi 1} = D_{B\phi\phi 2}$, 那末在同一操作条件下, 式(9)和(11)代入式(10), 即可得到

$$P = \frac{T_{m2} - T_{m1}}{\frac{T_{m1}}{\sqrt{Q_1}} + \frac{T_{m2}}{\sqrt{Q_2}}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{2RD_{B\phi\phi}r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \quad (12)$$

可见, 式(12)右边第一项, 就是卢佩章所指的热色谱的选择性指标 H 值; 第二项就是他所指的热色谱的操作效能指标 F 值; 第三项是一常数。故

$$P = \frac{HF}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (13)$$

$$\text{和 } \frac{C_m}{C_o} = e^{-4\ln 2 p^2}$$

$$\text{或 } \frac{C_m}{C_o} = e^{-kp^2} \quad k \text{ 为常数} \quad (14)$$

因为在同一操作条件下, F 是一常数, 如表一所示, 指标 P 也就反映了柱的选择性指标 H 值。

表 1 操作条件对 F 值影响[3]

气 体	α 厘米/分	W 厘米/分	η	F
C_3H_8	250	4	0.016	1.4
C_3H_6	250	4	0.016	1.4
C_3H_8	175	2	0.011	1.6
C_3H_6	175	2	0.011	1.5
nC_4H_{10}	175	2	0.011	1.5
C_4H_8	175	2	0.011	1.5
C_3H_8	150	4	0.027	1.7
C_3H_6	150	4	0.027	1.7

II 操作变数对 P 值的影响

$$\text{因为 } T_m = -\frac{Q}{R \ln \eta A} \quad (15)$$

$$\eta = \frac{W}{\alpha} \quad (16)$$

为了简单起见 假定 $A_1 = A_2$

式(15)代入式(6)得到

$$H = \frac{\Delta Q}{\sqrt{Q_1} + \sqrt{Q_2}} = \Delta \sqrt{Q} \quad (17)$$

上式代入式(12), 即有

$$P = \frac{\Delta \sqrt{Q}}{2\sqrt{2\ln 2}} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{\Phi\Phi} R r}} \quad (18)$$

从式(17)可见, 如果两物质的性质相近, 即 $Q_1 \approx Q_2$ 时,

$$\text{则 } H = \frac{\Delta Q}{\sqrt{Q_1} + \sqrt{Q_2}} \approx \frac{\Delta Q}{2\sqrt{Q}} \quad (19)$$

$$\text{即有 } P = \frac{\Delta Q}{4\sqrt{Q}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{2D_{\Phi\Phi} R r}{\alpha}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \quad (20)$$

显然, 上式右边第一项就是最近 Туркельтауб^[10]提出的热色谱的分离效能指标 k_1 值, 故有

$$P = \frac{K_1}{\sqrt{\ln 2}} = \frac{HF}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (21)$$

由式(18)和式(20)可见, 比值 $\frac{\alpha}{D_{\Phi\Phi}}$ 越大, r 值越小, 则分离得越好。这和卢佩章及

Жуховицкий 等的结果相一致。[3][10]

三、吸附色谱的分离效能指标

从文献[5]知道

$$F = k_{\text{吸}} \sqrt{L} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta V} t_m$$

$$\text{或 } \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{k_{\text{吸}} \sqrt{L}} t_m \quad (22)$$

$$\text{又因 } \Delta x = t_{m2} - t_{m1} = u_2 - u_1 \quad (23)$$

$$\text{令 } P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \quad (24)$$

式(22)(23)代入式(24), 可得

$$P = \frac{t_{m2} - t_{m1}}{t_{m1} + t_{m2}} \cdot k_{\text{吸}} \sqrt{L} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (25)$$

可见式(25)右边第一项就是卢佩章所指的吸附色谱柱的选择性指标 H 值; 第二项是他所指的操作效能指标 F 值; 第三项是一常数, 故有

$$P = \frac{HF}{2\sqrt{\ln 2}}$$

或 $\frac{C_m}{C_0} = e^{-KP^2}$ K 为常数

因为在一定的操作条件下 $F = k_{\text{吸}}\sqrt{L}$ 是一常数, 如表 2 所示, 故指标 P 也反映了柱的选择性指标 H 值。

表 2 气体的性质和柱温对 F 值的影响[6]

气 体	柱 温 $^{\circ}\text{C}$	m 毫 升	t_m 秒	$\alpha \cdot \Delta t$	F
C_2H_6	120	5	297	80	6
C_2m_6	145	0.5	168	38	7
C_3H_8	202	2.8	305	92	6
C_3H_8	232	4.0	166	49	6
C_3H_8	300	2.0	70	22	6
C_4H_{10}	274	3.0	355	135	6
C_4H_{10}	300	1.9	260	97	5

对吸附色谱来说, 因为

$$u = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (26)$$

假定 $A_1 = A_2$

因为 $H = \frac{t_{m2} - t_{m1}}{t_{m1} + t_{m2}} = \frac{u_2 - u_1}{u_1 + u_2}$

或 $H = \frac{e^{-\frac{Q_2}{RT}} - e^{-\frac{Q_1}{RT}}}{e^{-\frac{Q_1}{RT}} + e^{-\frac{Q_2}{RT}}}$

即 $H = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}} \quad (27)$

如果 ΔQ 不大时, 则利用级数展开并取前二项, 由上式可得

$$H = \frac{\Delta Q}{2RT} \quad (28)$$

$$\text{故 } P = \frac{\Delta Q}{2RT} \cdot k_{\text{吸}} \sqrt{L} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (29)$$

$$\text{或 } P = \frac{\Delta Q}{RT} \cdot k_{\text{吸}} \sqrt{L} \cdot K \quad K \text{ 为常数}$$

若分子扩散是色譜区域扩张的控制因素时, 則

$$k_{\text{吸}} = k_{\text{分}} \sqrt{\frac{\alpha}{D_1}}$$

$$\text{故 } P = \frac{\Delta Q}{RT} \sqrt{\frac{L\alpha}{D_1}} \cdot K \quad (30)$$

若涡流扩散是 ΔV 的控制因素时,

$$k_{\text{吸}} = k_{\text{涡}} \cdot d_p^{-0.5}$$

$$\text{故 } P = \frac{\Delta Q}{RT} k_{\text{涡}} \sqrt{\frac{L}{d_p}} \cdot K \quad (31)$$

若内扩散为 ΔV 的控制因素时, 則

$$k_{\text{吸}} = k_{\text{动}} q^{-0.5} \alpha^{-0.25} d_p^{-0.75}$$

$$\text{故 } P = \frac{\Delta Q}{RT} \sqrt{\frac{L d_p^{\frac{1}{2}}}{q \alpha^{\frac{1}{2}}}} \cdot K \quad (32)$$

由上列各式可见, 对吸附色譜的分离来说, 作为一般的准则可认为, 增加柱长和降低柱温是有益于色譜分离的。这些结果也为许多作者讨论过^{[11][12]}。

我們知道, 当 $\frac{C_m}{C_o} \leq 2$ 即 $P \leq 0.5$ 时, 两物质是不能分离的。只有当 $P > 0.5$ 时, 才能对物质定性或定量。所以利用 P 值的大小, 可以判別物质在色譜柱中的分离情况。

例如: 我們用硅胶为固定相, N_2 为冲洗剂, 于室温下分离了 H_2 和 CH_4 , 流出曲线如图3所示, 表3列出了它们的 t_m 和 ΔV 及 P 值

表3. H_2 和 CH_4 的分离效能

气 体	t_m (秒)	ΔV	Δx	P
H_2	23	5.6	19	1.2
CH_4	42	9.8		

表4. $P_{\text{計}}$ 和 $P_{\text{实}}$ 值比較

气 体	F	HF	$P_{\text{計}}$	$P_{\text{实}}$
H_2	6.9			
CH_4	7.2	2.1	1.2	1.2

可见, 由于 $P_{H_2-CH_4} > 0.5$, 故可以获得分离。表4列出 P 的实驗值和計算值的比較即表明計算結果和实驗結果相一致。

又如: 我們用活性炭为吸附剂, CO_2 为冲洗剂于室温下分离了 H_2 , $N_2 + O_2$ 和 CH_4 , 图4是所得的流出曲线, 結果亦表明, 利用 P 作为吸附色譜的分离效能指标是准确的。

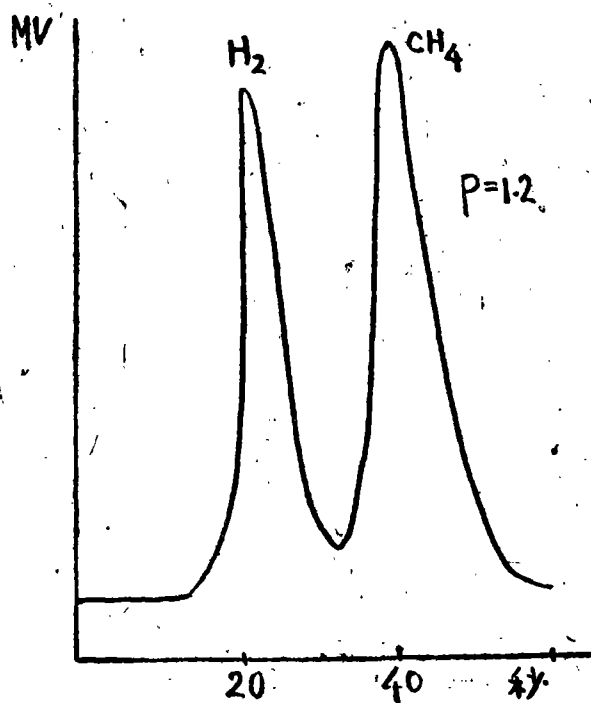


图3. 色谱流出曲线

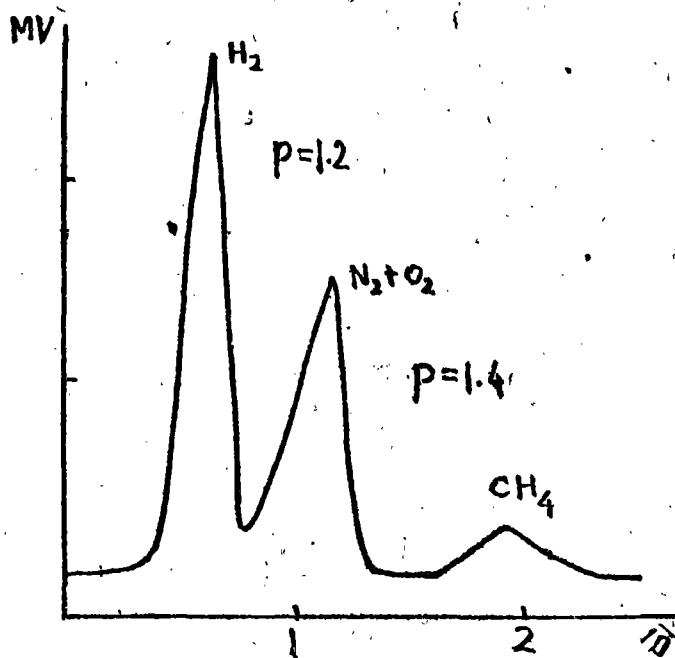


图4. 色谱流出曲线

四、气相色谱分离效能指标的有效性及互相关系

上面我們着重討論了准則 P 和 HF 的关系, 得到

$$P = \frac{HF}{2\sqrt{\ln 2}}$$

$$\text{或 } \frac{C_m}{C_o} = e^{-KP^2}$$

Жуховицкий 等在早期研究吸附色譜时指出:

“物质对”在完全分离时, 可用准則 K_1 描述它們的分离情况

$$\text{即 } K_1 = \frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2} \quad (33)$$

若它們不完全分离时, 可用准則

$$K_2 = \frac{C_{m1} + C_{m2}}{C_m} \quad (34)$$

我們认为, 准則 K 来描述色譜柱的分离好坏是确切的, 因为, 在 $\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = 1$ 时, K 和

P 的关系变成

$$P = \frac{K_1}{\sqrt{\ln 2}} \quad (35)$$

$$\text{和 } P = \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \sqrt{\ln \frac{K_2}{2}} \quad (36)$$

Кузьмова 采用 δ 作为分离系数⁽¹⁴⁾即

$$\delta = \frac{C_{m1,2} - C_{min1,2}}{C_{m1,2}}$$

同样是确切的。因为当 $\frac{C_{m1}}{C_{m2}} = 1$ 时, 即有

$$P = \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \sqrt{\ln \frac{1}{1-\delta}} \quad (38)$$

我們认为, Brennan 采用

$$R = \Delta x - (\Delta V_1 + \Delta V_2) \quad (39)$$

作为色譜柱的总的分离准則是不确切的。此时

$$P = 1 - \frac{R}{\Delta x} \quad (40)$$

这就表明, 分离准則 R, 除了受分离效能指标 P 的影响外, 还因两峰間的距离 Δx 的不同而有所改变⁽¹³⁾。

总 結

研究了气相色谱总的分离效能指标,从理論上闡明并提出

$$P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2}$$

可作为气液色谱,冲洗吸附色谱及冲洗吸附热色谱的分离效能指标。从关系式

$$P = \frac{1}{2\sqrt{\ln 2}} \cdot H \cdot F$$

表明,分离效能 P 的好坏,是受操作条件准则 F 和柱的选择性准则 H 的影响。

在討論操作变数对热色谱分离影响时,得到

$$P = \frac{\Delta Q}{4\sqrt{Q}} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{\phi\phi} R r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\ln 2}}。$$

在討論各种变数对吸附色谱分离影响时,得到

$$P = \frac{\Delta Q}{RT} \cdot k_{\text{吸}} \sqrt{L} \cdot \frac{1}{4\sqrt{\ln 2}}$$

表明适当地增加柱长和低温操作是有利于分离的。

对色谱分离来说,当 $P \leq 0.5$ 时,两物质是不能分离的。完全分离的条件,对气液色谱来说,它要求 $P > 1.2$ 。为了适于对組分的定性和定量,一般应要求 $P > 0.5$ 。

本文还討論了外国作者所采用的分离准则和我們所提出的分离准则 P 的互相关系,并且討論了它們的准确性。

符号說明:

α —— 冲洗剂的綫速。

c —— 浓度。

n —— 自由截面部分。

a —— 被吸附的物质质量。

t —— 时间。

$(X - X_m)$ —— 区域宽度。

Q —— 吸附热。

γ —— 温度梯度。

R —— 气体常数。

T_{m_i} —— 当离开色谱柱的冲洗剂中,成分 i 的浓度为极大时,热色谱柱尾端的温度。

$D_{\phi\phi}$ —— 有效扩散系数。

D —— 扩散系数。

C_m —— 某一成分 i 在离开色谱柱的冲洗剂中的浓度的最大值。

C_0 ——某两成分在相交点时的分别浓度，此时在离开色譜柱的冲洗剂中該两成分的浓度相等。

ΔV ——半宽度。

ΔX ——两个色譜峰間的距离。

ω ——电炉移动速度。

η —— $\eta = \frac{\omega}{\alpha}$ 。

L ——色譜柱长。

u ——吸附色譜的特性吸附值。

T ——绝对温度。

D_f ——分子扩散系数。

d_p ——担体粒度。

q ——色譜柱截面积。

μ ——色譜区域宽度。

k 吸, k 动, k 涡, k 分, K 为常数。

参 考 文 献

- (1) 卢佩章等 燃料学报 第3卷第4期255 (1958)
- (2) 卢佩章等 燃料学报 第1卷第2期146 (1956)
- (3) 卢佩章等 燃料学报 第3卷第2期77 (1958)
- (4) 卢佩章等 中国科学院石油研究所煤炭研究室报告集刊第1卷第1頁
- (5) 卢佩章 中国科学 第4卷第1期70 (1961)
- (6) 卢佩章 Газовая хроматография Изд-во АН СССР Москва 172 (1960)
- (7) 黄茂春等 中山大学学报 (自然科学) 第1期22 (1961)
- (8) Жуховицкий А.А., ДР. ДАН СССР Москва 77 435 (1951)
- (9) Жуховицкий А.А., ДР. ДАН СССР Москва 291 1960
- (10) Туркельтауб Н.М. ДР.Хроматография ее Теория и Применение Изд-во АН СССР Москва 291 (1960)
- (11) Жуховицкий А.А., ДР. Газовая Хроматография Изд-во АН СССР Москва 144 (1960)
- (12) Жуховицкий А.А., ДР. Газовая Хроматография Изд-во АН СССР Москва 144 (1960)
- (13) 卢佩章 科学通报 第9期13 (1961)
- (14) Кузьмова, М., Газовая Хроматография Изд-во АН СССР Москва 231 (1960)