

气相色谱定性指标和区域宽度变化规律

第三部分: 气相色谱半区域宽度变化规律

黄茂春* 钱玉民 戴玉文

曲淑惠 王书媛 徐福培 王志模

气相色谱在分析不稳定化合物及复杂混合物的分离方面是一种简单快速和有效的方法。数年来得到了极大的发展。正如 A. A. 涅斯米扬诺夫指出的一样, 化学如果没有气相色谱仪也是不可能发展的〔1〕。它不仅可以解决定性, 而且可以解决定量和分离的问题。在一定的条件下, 物质的定性是采用和纯化合物滞留时间 (t_m) 或滞留体积 (V_R) 的比较, 而定量是采用和纯化合物馏出曲线面积的比较。可见, 前者直接与定性指标相关; 后者与区域扩张相关。因此对彻底解决混合物的分离来说, 除了要研究色谱区域宽度和定量时校正因子的变化规律外, 还必须研究定性指标的变化规律。在研究上述这些基本变化规律方面, 卢佩章提出的气相色谱理论指出了明确的方向〔2〕〔3〕〔4〕〔5〕, 而且他的研究成果也有着极大的意义。这个理论不仅要研究各种操作变数对某一物质在色谱柱中的运动规律的影响, 而且还要研究不同物质在同一操作条件下它们的运动规律。由于化合物的种类很多, 因此用纯化物校正显然是件非常艰巨和繁重的工作, 不是一般实验室所能解决的。所以我们研究这些规律的目的是很明确的, 不仅为了克服物理方法中所需的校正, 以达到不用纯化物定性定量的目的, 而且希望从一种特殊的方法变成一种普通的方法。

在前报告中, 〔7〕〔8〕我们首先讨论了气相色谱的分离准则, 提出用 $P = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2}$ 作为色谱分离好坏的指标。要确定 P 值, 就要确定 ΔV_i 和 Δx (即 V_{gi})。下面, 我们先讨论半宽度的变化规律, 关于 Δx 的变化规律问题将在报告的第四部分进行讨论。

一、文献结果简述

在气相色谱中, 讨论区域宽度的压缩有着极大的意义。因而引起许多学者的兴趣。显然, 创造各种条件使色谱宽度大大地压缩以至零, 象光谱谱线一样, 这对分离有着实际的意义。

* 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良模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); 曲淑惠 (沈阳药学院); 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)。

为了改善分离效能, Klinkenberg 和 Туницкий 曾用統計的方法得到了描述色譜柱效率 λ 的方程〔9〕, 即

$$\lambda = \lambda_{\text{渦}} + \lambda_{\text{分}} + \lambda_{\text{液}} \quad (1)$$

式右边第一項为渦流扩散, 第二項为分子扩散, 第三項为传质速率中的液膜扩散。

Жуховицкий 考虑到色譜过程中气相传质的影响, 因此在上式中增加了气相传质項 $\lambda_{\text{气}}$ 。〔10〕〔11〕即

$$\lambda = \lambda_{\text{渦}} + \lambda_{\text{分}} + \lambda_{\text{液}} + \lambda_{\text{气}} \quad (2)$$

如果考虑到孔径扩散的影响, 上式又可写成〔14〕

$$\lambda = \lambda_{\text{渦}} + \lambda_{\text{分}} + \lambda_{\text{液}} + \lambda_{\text{气}} + \lambda_{\text{孔}} \quad (3)$$

柱效率 λ 和半宽度的关系, 卢佩章曾推出〔2〕

$$\Delta V = 2 \sqrt{2 \ln 2 L q^2 (K+n)^2} \sqrt{\lambda} \quad (4)$$

在假定 λ 具有加和性的条件下, 研究了冲洗吸附色譜和气液色譜的 Δv 的变化规律。指出, 吸附色譜的 Δv 与特性吸附值 u 的一次方成正比〔4〕; 指出, 气液色譜的 Δv 与单位重量保留体积 v_g 的 x (0.5—1.0) 次方成正比。〔2〕〔6〕即

L 为色譜柱

q 色譜柱截面积

n 柱截面上气相所占面积百分数

K 分配系数

$$\Delta v = K v_g^x \quad K \text{ 在一定条件下是常数} \quad (5)$$

因此, $\ln \Delta v$ 和 $\ln v_g$ 对画应成直綫, 而 x 就为此直綫的斜率, 其值应在 0.5—1.0 变化。这些結論, 和我們在固定液 Squalane 上分析烷烴及芳烴所获得的結果相一致。见图 1、2。

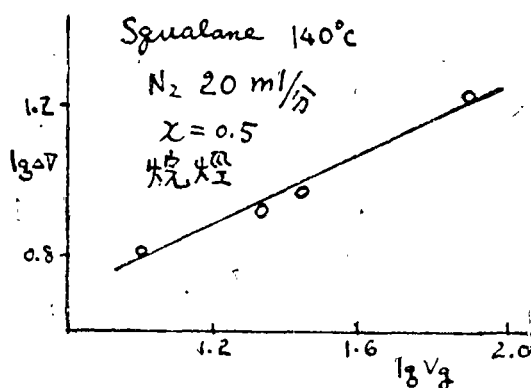


图 1

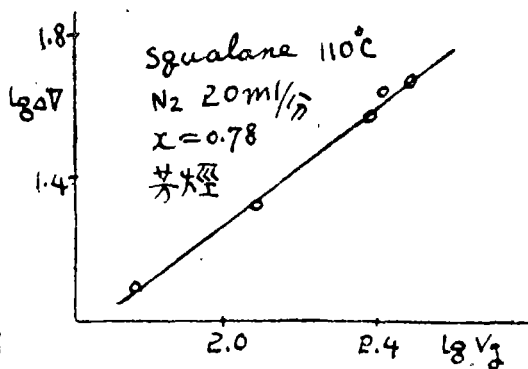
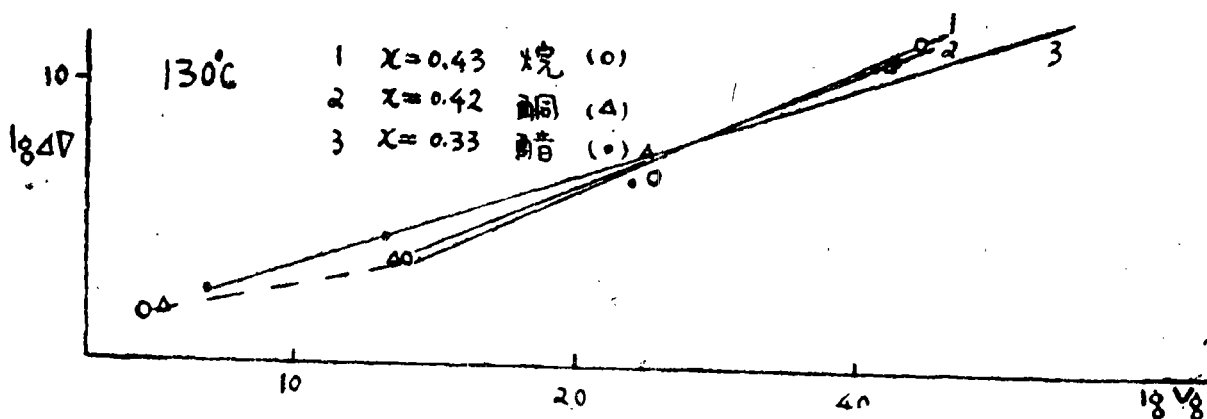


图 2

但是, 我們的实验也发现在另一些情况下即物质的 v_g 較小的时候 (如小于 10), x 值的变化规律受到破坏, 此时 x 值不是在 0.5—1.0, 而是在 0—1.0 变化。如用硬脂酸鋅分离烷、酮、酯类的結果所表明的一样, 见图 3。

下面, 研究这种偏差的原因。

二、 ΔV 变化规律图 3 $\lg \Delta V - \lg v_g$ 关系

I 用 $\Delta V = kv_g^x$ 描述半宽度变化规律的局限性。

在研究多元物质分离和色谱半宽度变化规律的时候,认为卢佩章用操作效能指标 F 和选择性指标 H 之乘积作为色谱柱总的分离效能是准确的。但研究进一步指出,用

$$F = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{\Delta V} v_g^x \quad (2) \quad (5)$$

$$H = \frac{v_{g2} - v_{g1}}{v_{g1}^x + v_{g2}^x} \quad (2) \quad (6)$$

作为柱的操作效能及选择性指标,以及用

$$\Delta V = K v_g^x \quad (6) \quad (7)$$

作为半宽度 ΔV 的变化规律和用 $\lg \Delta V - \lg v_g$ 关系图之直线斜率 x 值作为判别色谱区域扩张的主要因素的方法[2],只有在一定的条件下,例如当 v_g 足够大时才适用,因而有其局限性。这种局限性表现在:

第一: $\lg \Delta V - \lg v_g$ 并不都是很好的线性关系,即使在直线的情况下,直线也不通过原点,也就是说,对于空气峰,其 $v_g = 0$, 则 ΔV 也应为零,但实际上 ΔV 是不等于零的,这一点是和实验事实有很大的距离的;

第二: 在 $\lg \Delta V - \lg v_g$ 图中, x 值并不是 0.5—1.0,而是由 0—1.0 变化,因此用 $x \rightarrow 0.5$; 或 $x \rightarrow 1.0$, 作为液膜或气相扩散为 ΔV 的主要控制因素的方法是困难的;

第三: 由于 x 值偏差,就使 F 和 H 发生偏差,因而它们都不是真的实验值;

第四: 在给定的操作条件下, $\frac{C_m}{C_0}$ 对某一物质对是定值,即 HF 是一常数。若由于 x

偏差而使 F 增大則 H 將降低, 反之, F 降低則 H 增加而使 $H \cdot F$ 之積不變。這樣, 用 P 值作為分離效能是準確的。但 F 和 H 只有相對的意義。故有必要對上述關係式提出修正和補充。

III ΔV 變化規律

由塔板理論, 可得到計算塔板(n)的關係式:

$$n = 8 \ln 2 \left[\frac{V_R}{\Delta V} \right]^2 \quad (8)$$

$$\text{或 } \Delta V = 2 \sqrt{2 \ln 2} \frac{\lambda}{L} V_R^2 \quad (9)$$

盧佩章對方程式

$$\frac{P^n}{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{P^2(\gamma - \gamma_m)^2}{2n}} \quad (10)$$

作了某些簡化處理後, 得到

$$\Delta V = 2 \sqrt{2 \ln 2} \frac{\lambda}{L} L^2 q^2 (K + n)^2 \quad (11)$$

比較式(9)和式(11)即可得到

$$V_R = Lq(K + n) \quad (12)$$

$$\text{即令 } V_R = V_m + V_o \quad (13)$$

$$\text{其中 } V_m = LqK \quad V_o = Lqn \quad (14)$$

前面已指出, 影響柱效率 λ 的因素是相當複雜的。為便於研究起見, 我們仍認為 λ 是具有加和性的。所以:

(一) 當傳質速率中液膜擴散是 ΔV 的控制因素時

$$\lambda_{\text{液}} = \frac{8}{\pi^2} \frac{K \alpha \ell^2}{(1 + K)^2 D_{\text{II}}} \quad (15)$$

(ℓ 為擬液膜厚度, D_{II} 為液膜擴散係數 α 為沖洗劑線速)

代入式(9)即可得到

$$\Delta V = 2 \sqrt{2 \ln 2} \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{L D_{\text{II}}} \frac{K V_R^2}{(1 + K)^2} \quad (16)$$

$$\text{或 } \Delta V = \frac{2 \sqrt{2 \ln 2}}{F} \left[\frac{K V_R^2}{(1 + K)^2} \right]^{0.5} \quad (17)$$

$$F = \frac{\pi}{4} \alpha^{-0.5} \ell^{-1} L^{0.5} D_{\text{II}}^{0.5} \quad (18)$$

由式(17)可見:

(1) 當 $k \gg 1$ 時, 即 $k \gg n$ 時, 即有

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} V_R^{0.5} \quad (19)$$

$$\text{或} \quad \Delta V = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F} \left(\frac{V_R}{g} \right)^{0.5} \quad (20)$$

$$\text{其中} \quad F = F_0 g^{0.5} \quad (21)$$

当 $V_0 \rightarrow 0$ 时, 由式(20)可化为

$$\Delta V = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F} V_g^{0.5} \quad (22)$$

$$\text{或} \quad \Delta V = k V_g^{0.5} \quad (23)$$

$$\text{其中} \quad k = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F}$$

可见式(23)就是卢佩章所得到的描述半宽度 ΔV 的变化规律的关系式。

(2) 当 n 不可忽略而 k 又相当大时, 可得到

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F} \left[\frac{V_R^2}{V_R - V_0} \right]^{0.5} \quad (24)$$

(3) 当 $n \rightarrow 0$, k 不大时

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} \left[\frac{V_R^3}{(Lq + V_R)^2} \right]^{0.5} \quad (25)$$

(4) 当 k 不大, n 不可忽略时

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} \left[\frac{V_R^2(V_R - V_0)}{(Lq + V_R - V_0)^2} \right]^{0.5} \quad (26)$$

(5) 若 $(K+n)^2 \approx K^2 \left(1 + \frac{2n}{K} \right)$

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} (V_R + V_0)^{0.5} \quad (27)$$

从上列各式可见, 当保留体积 v_R 足够大时, 共同趋于下式

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} V_R^{0.5} = k V_R^{0.5} \quad (28)$$

即表明, 液膜扩散为 ΔV 的主要控制因素时, ΔV 与 v_R 的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比。

(二) 若分子扩散为 ΔV 的主要控制因素时

$$\lambda_{\text{分}} = 2 \frac{\gamma D_I}{\alpha} \quad (29)$$

(γ 为常数, D_I 分子扩散系数)

和上述相似的方法, 可得到

$$\Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{Fo} V_R = k V_R \quad (30)$$

$$\text{其中 } Fo = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}}} \gamma^{-0.5} D_I^{-0.5} L^{0.5} \alpha^{0.5} \quad (31)$$

(三) 若涡流扩散为 ΔV 的主要控制因素时

$$\lambda_{\text{涡}} = 2\lambda dp \quad (\lambda \text{ 为常数, } dp \text{ 相传粒度}) \quad (32)$$

$$\therefore \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{Fo} V_R = k V_R \quad (33)$$

$$\text{其中 } Fo = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}}} L^{0.5} dp^{-0.5} \lambda^{-0.5} \quad (34)$$

(四) 若传质速率中气相传质为 ΔV 的主要控制因素时

$$\lambda_{\text{气}} = k_{\text{气}} \alpha^{0.5} dp^{1.5} \quad (35)$$

$$\therefore \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{Fo} V_R = k V_R \quad (36)$$

$$\text{其中 } Fo = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{k_{\text{气}}}}} \alpha^{-0.25} dp^{-0.75} L^{0.5} \quad (37)$$

(五) 若孔径扩散为 ΔV 的主要控制因素时⁽¹⁴⁾

$$\lambda_{\text{孔}} = k_{\text{孔}} \frac{l_{\text{孔}}}{d_{\text{孔}}} \alpha \quad (38)$$

$$\therefore \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 3}}{Fo} V_R = k V_R \quad (39)$$

$$\text{其中 } Fo = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{k_{\text{孔}}}}} d_{\text{孔}}^{0.5} l_{\text{孔}}^{-0.5} L^{0.5} \alpha^{-0.5} \quad (40)$$

由此可见, 在气相扩散, 气相传质或孔径扩散的情况下, ΔV 与 v_R 的一次方成正比。但不能不注意到, 上述讨论的结果, 仅是在理想的条件下即只考虑某个主要因素而不考虑其他次要因素的条件上获得的。所以考虑到多种因素为 ΔV 控制因素的时候。即

(六) 若 ΔV 受综合因素所控制时

比较式

$$\Delta V = k V_R^{0.5}$$

$$\text{和 } \Delta V = k V_R$$

可得到描述气相色谱半宽度变化规律的表示式。即

$$\Delta V = k V_R^x \quad (41)$$

此时 $\ln \Delta V$ 对 $\ln v_R$ 作图应得一直线, 斜率 x 值的变化范围为0.5—1.0。当 $x \rightarrow 0.5$ 时, 表

明 ΔV 主要受液膜扩散控制, 当 $x \rightarrow 1.0$ 时, 表明 ΔV 主要受气相扩散控制。

利用 $\lg \Delta V$ 和 $\lg V_R$ 对画, 可获得图 4。可见, 在相同的条件下, 同一溜出物由 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 图斜率 x 值的0—1.0变化(见图 3), 而在 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 图中斜率 x 则在0.5—1.0变化。本实验中, 由于 $x \rightarrow 0.5$, 表明 ΔV 仍是受液膜扩散所控制的。

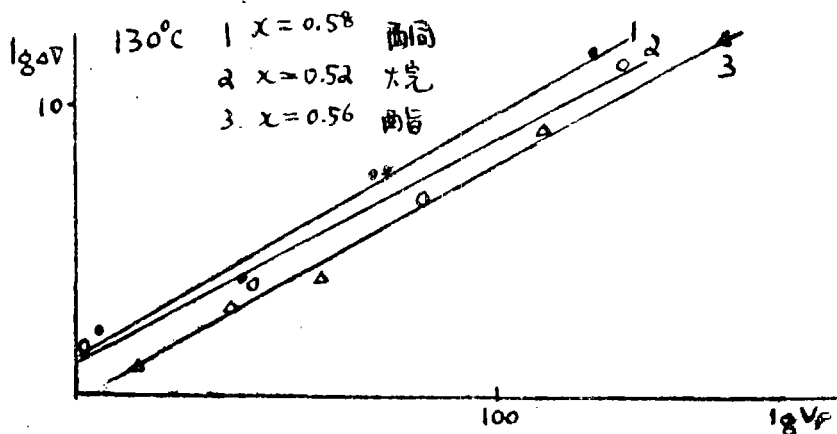


图 4 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系

三、实验证明关系式 $\Delta V = kv_R^\lambda$ 的准确性

I 柱温的影响

Hardy和Pollard在气液色谱评论中[12], 曾介绍了柱温对柱效率 λ 影响的关系式: 即

$$\lambda = A + B(T) + C(T^{-1}) \quad (42)$$

可见柱温对 λ 的影响也是相当复杂的。表现为双曲线形式。因此为了验证式(41)具有普通性。还必须在较大的温度范围内进行试验。

图 5—7 分别是酮类、烷烃和酯类在硬脂酸锌上不同柱温下我们所得到的 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系图。 N_2 的流速为20ml/分。

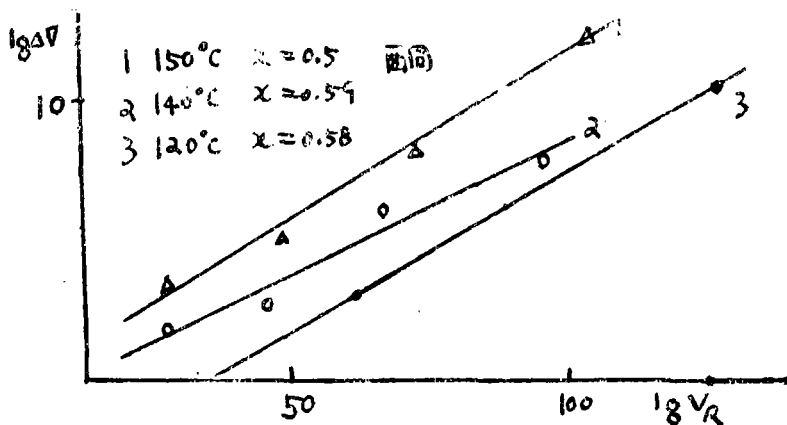
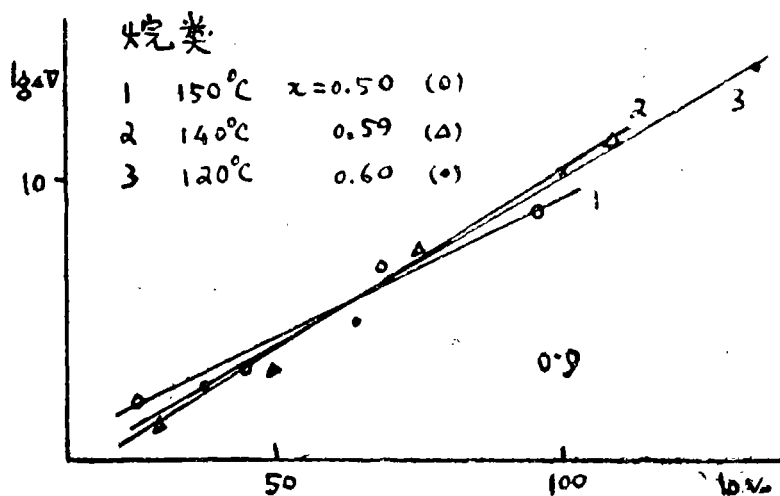
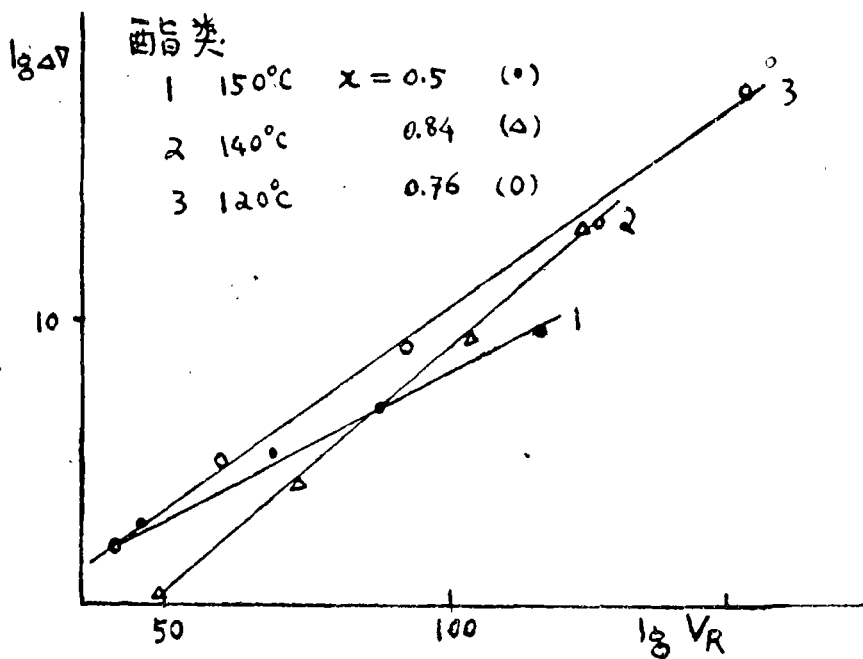
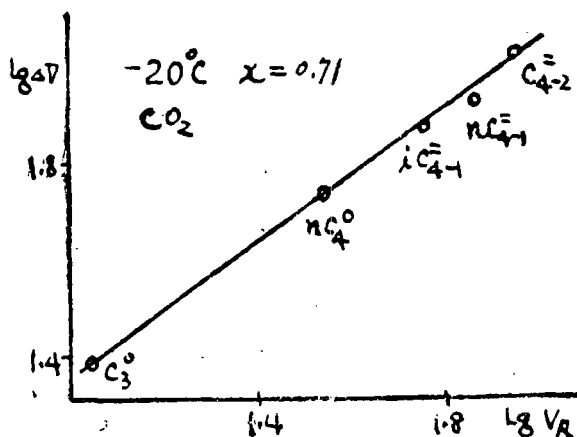
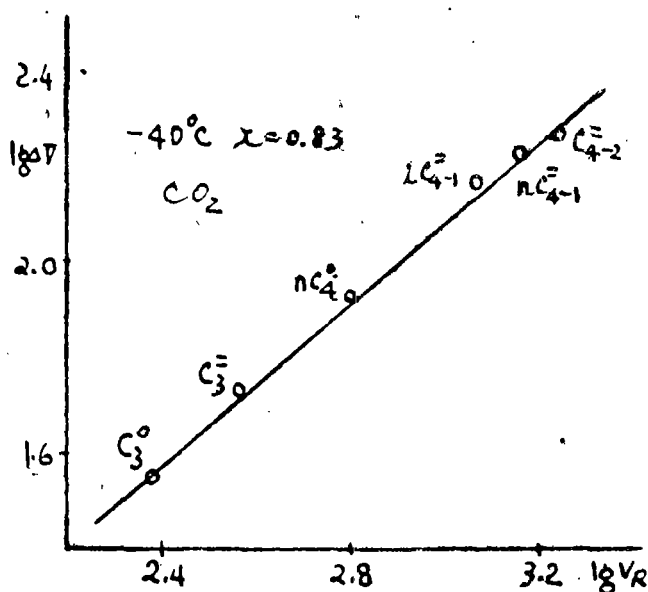


图 5 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系

图6 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系图7 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系

可见, 在高温下, 关系式 $\Delta V = k V_R^x$ 是能 and 实验结果符合的, 在这些条件下, x 值仍在 0.5—1.0 变化。

自然, 由此说明式(41)在 V_R 足够大时能反映半宽度变化规律, 还嫌温度范围不够大或 V_R 范围还小。因此, 我们又用丁酮酸乙酯在 -20°C 和 -40°C 的条件下对烴类进行了试验, 并获得了如图 8、9 所示的结果。

图8 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系图9 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系

上述的结果表明, 在柱温由 -40°C — 150°C 的变化范围内, 关系式(41)能和实验事实符合。

II 冲洗剂流速的影响

从 Жуховицкий⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾的结果表明, 流速对柱效率 λ 的影响可用下式描述

$$\lambda = A + \frac{B}{\alpha} + C\alpha + M\alpha^{0.5}$$

即在低流速 (如 Klinbenberg 指出 $\alpha < 10\text{mm/秒}$) 时, ΔV 主要受纵向扩散控制, 在高流速时, ΔV 主要受传质速率控制。图10是在 Squalane 上改变流速时对烷烃 ΔV 影响的结果。表明在由低流速向高流速过渡时, 曲线有一最低点, 此点柱效率为最高。这样, 由于控制

ΔV 的因素不同, 是否关系式(41)仍然适用呢?

从我們所获得的图11可见, N_2 的流速在 $4.6 \text{ ml/分} < 10 \text{ mm/秒}$, 和在 $10 \text{ ml/分}, 30 \text{ ml/分} > 10 \text{ mm/秒}$ (因为色譜柱的内径为 0.4 cm) 的情况下, $\lg \Delta V - \lg v_R$ 仍然成綫性关系。由此可见, 在不同的控制因素的条件下, 式(41)仍能反映实验情况。

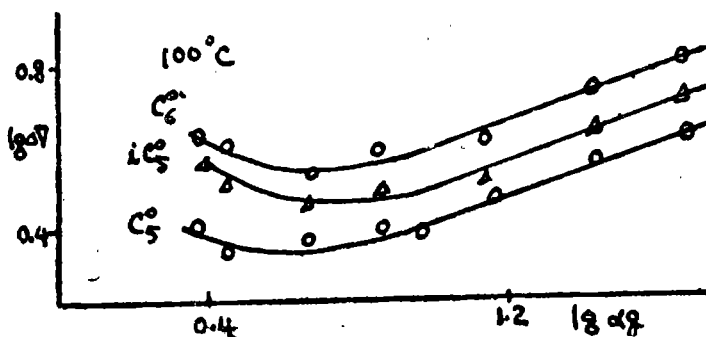


图10 流速对区域宽度的关系

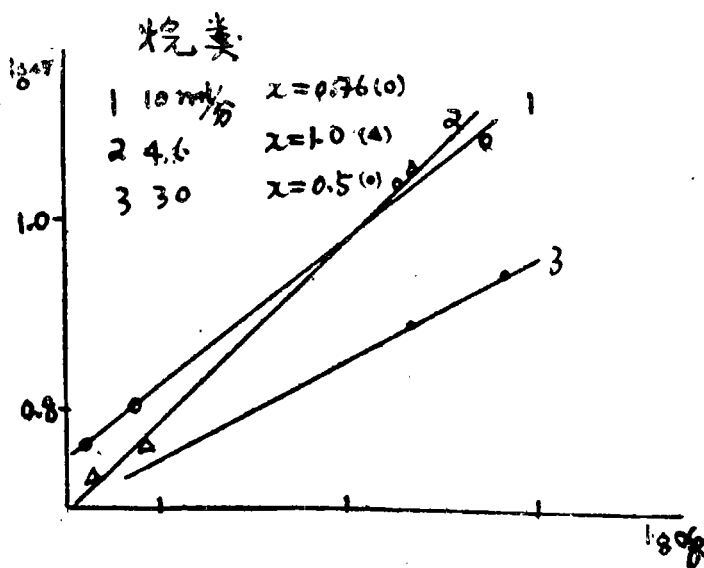
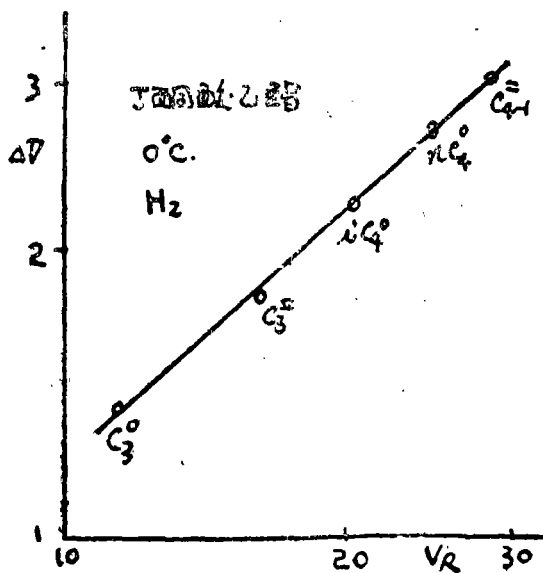


图11 流速对 ΔV 的影响

III 不同载气的影响

采用不同的冲洗剂, 影响区域扩张的程度不同亦即使 ΔV 的控制因素有所变化, 在使用 H_2 的条件下, 使 ΔV 变宽比使用 N_2 和 CO_2 更为显著。本实验结果表明, 使用不同的冲洗气体, (41)式仍能成立。如图5、8和12所示。

图12 $\lg \Delta V - \lg V_R$ 关系

IV 固定液极性的影响

采用不同极性的固定液，使溶质（蒸气）和纯溶剂间的力发生差异。例如采用非极性固定液Squalane分离烷烃时，色散力将起着主要的作用；采用极性固定液丁酮酸乙酯分离四个碳以前的烷烯混合气体，除了色散力的影响外，往往是利用诱导作用力；硬脂酸锌具有“中等”的极性。山梨醇较它们则具有更强的极性。许多作者就是使用分子间不同的作用力使难分离的物质得到分离的。显然，上面的结果均表明，改变不同极性的固定液，改变分子间作用力的性质，关系式（41）是适用的。见图5·13和14。

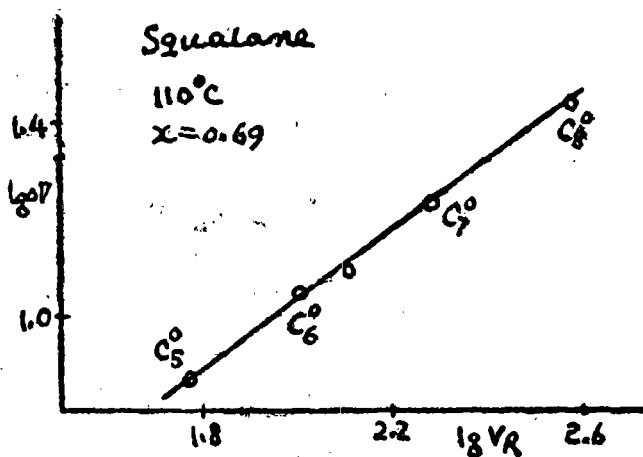


图13

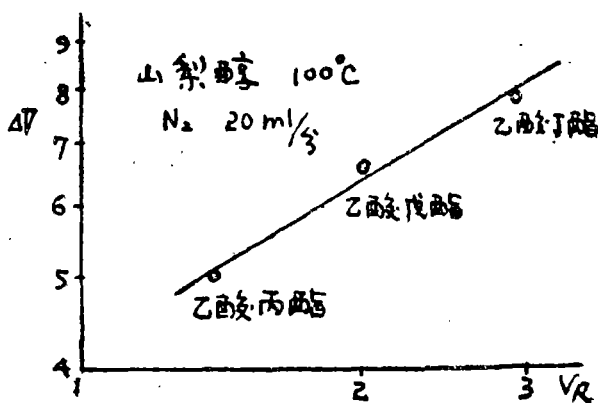


图14

从上述的討論可見，关系式 $\Delta V = kV_R^x$ 作为气相色谱的半区域宽度变化规律比用 $\Delta V = kVg^x$ 更为准确，在当 V_R 較大的条件下，具有更普遍的适用性。

四、和文献結果比較

I 和Littlewood結果比較

Phillips在他所著的“气相色谱”文中[13],介绍了Littlewood的实验結果。Littlewood发现，理論塔板数 n 和保留体积符合下面經驗式。即

$$\log n = \text{常数} + \frac{1}{2} \log V_R \quad (43)$$

上式可改写成

$$n = KV_R^{0.5} \quad K \text{ 为常数} \quad (44)$$

$$n = 8 \ln 2 \left(\frac{V_R}{\Delta V} \right)^2$$

$$\Delta V = \sqrt{\frac{8 \ln 2}{k}} V_R^{1.5} \quad (45)$$

$$\text{即 } \Delta V = kV_R^{0.75} \quad (46)$$

可见，他的結果和我們的結果相符合。

II 和Kaiser結果比較

$$\therefore \Delta V = \sqrt{\frac{8 \ln 2}{n}} V_R \quad (47)$$

Kaiser认为 n 趋于一常数，故上式可写成

$$\Delta V = kV_R \quad (48)$$

这个結果就相当于我們在气相扩散为 ΔV 的控制因素时所获得的结果。

III 和卢佩章结果比较

考虑到当 $V_g = 0$, $\Delta V \neq 0$ 的事实。最近, 卢佩章又认为, 如采用(14)

$$\Delta V = \Delta V_0 + k V_g \quad (49)$$

也能很好地符合实验结果。

事实上, 这个结果也相当于 ΔV 受气相扩散时控制我们所得到的结果。

$$\therefore \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} V_R$$

$$\text{又} \therefore V_R = V_m + V_0$$

$$\therefore \Delta V = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F_0} (V_m + V_0)$$

$$\text{或} \quad \Delta V = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F_0} \left(\frac{V_m}{g} + \frac{V_0}{g} \right)$$

$$\text{即} \quad \Delta V = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F_0} \frac{V_0}{g} + \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F_0} \frac{V_m}{g} \quad (50)$$

$$\therefore \Delta V_0 = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F_0} \frac{V_0}{g} \quad (51)$$

$$V_g = \frac{V_m}{g} \quad (52)$$

$$\text{故} \quad \Delta V = \Delta V_0 + \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F_0} V_g \quad (53)$$

$$\text{即} \quad \Delta V = \Delta V_0 + k V_g \quad (54)$$

式(54) k 是和操作条件有关的, 在一定的条件下为一常数。

综合上述讨论可见, 我们提出的气相色谱半区域宽度变化规律关系式, 概括了文献作者提出的各种变化规律, 并指出他们的结果是上列关系式的某个端点情况。

五、结 论

研究了气相色谱半宽度的变化规律。提出同一操作条件下, 不同物质的半宽度变化规律符合关系式

$$\Delta V = k V_R^X \quad (41)$$

实验证明, 改变不同的柱温, 不同的载气, 不同的载气流速和不同极性的固定液, 对所分析的化合物都能适用。

最后, 利用式(41)和文献结果进行了比较, 表明它能概括文献作者提出的各种 ΔV 的变化规律, 并且指出他们的结果是我们结果的某个端点情况。

参 考 文 献

- (1) A.A. 涅斯米扬诺夫 科学通报 №1 58 (1961)
- (2) 卢佩章等 燃料学报 3 №4 255 (1958)
- (3) 卢佩章等 燃料学报 3 №2 77 (1958)
- (4) 卢佩章等 Газовая Хроматография, Изд-во АН СССР Москва 170 (1960)
- (5) 卢佩章 中国科学院石油研究所研究报告集刊 第1集1 (1961)
- (6) 卢佩章等 中国科学院石油研究所研究报告集刊 第1集22 (1961)
- (7) 黄茂春等 中山大学学报(自然科学) №1 22 (1961)
- (8) 黄茂春等 中山大学学报(自然科学) №4 16 (1961)
- (9) A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci. 271 (1956)
- (10) A.A. Жуковичский, Усп. Хим. 1201 (1959)
- (11) A.A. Жуковичский, Газовая Хроматография, Изд-во АН СССР Москва 5 (1960)
- (12) C.T. Hardy, F.H. Pollard, J. Chromatography 2 1 (1959)
- (13) C. Phillips, Gas Chromatography 78 (1956) London
- (14) 卢佩章 科学通报 №9 13 (1961)