

气相色谱定性指标和区域宽度变化规律

黄茂春(中山大学化学系) 钱玉民* 戴玉文

王书媛 曲淑惠 徐福培 王志模

第一部份: 气液色谱柱的分离因素

色谱分析常碰到的是混合物的分离问题。利用相同的固定液,某些作者不能解决某一组分的分离,而一些作者却能使它们分离。例如Fredericks(1)用Dimethyl Sulfolane可使C₄馏分的异构体全部分离,但Van de Craat用它却不能使异丁烯和正丁烯分离;又如:James和Martin用D.c.550聚硅氧油于1.2米的色谱柱不能使 α 、 α -二甲基丙酸和正丁酸,或异戊酸和 α -甲基丁酸间完全分离,但采用3.3米的柱又能使它们获得完全的分离(7)。显然,混合物能否分离与色谱柱总的分离效能,选择效能和操作效能的好坏有关的。

看来,用作判别色谱柱总的分离效能指标已经解决了。卢佩章(2)曾从理论上的推导并用实验证明James和Martin及Phillips等所提出的用相对保留体积来代表色谱柱的分离因素对以液膜扩散为色谱区域扩张主要控制因素的气液色谱是错误的。在对气液色谱研究的基础上,他提出的用 $\frac{C_m}{C_o}$ 代表色谱柱的总的分离效能是准确的。Жуховицкий(4)也曾进

一步证明了每个组分中所夹杂的不纯物以及分析误差都是 $\frac{C_m}{C_o}$ 的函数,而Туркельтауб(5)在实验工作中也是用它来判别分离效能的。卢佩章所推出的分离效能指标如下式表示:

$$\frac{C_m}{C_o} = e^{(HF)^2}$$

$$\text{或 } HF = \sqrt{\ln \frac{C_m}{C_o}}$$

$$\text{其中 } H = \frac{V_{g2} - V_{g1}}{V_{g1}^x + V_{g2}^x}, \quad F = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{\Delta V} V_g^x$$

从上列各式可见,只有知道了 x 值、 V_g 值和 ΔV 值后,才能求出 H 值、 F 值,最后才能确定分离效能指标 HF 值或 $\frac{C_m}{C_o}$ 值。而 F 值 H 值的计算是相当麻烦的。因为 x 值(H 值和 F 值也是一样)是随影响色谱区域扩张因素的变化而变化的。

* 钱玉民同志长春应用化学研究所;王书媛同志吉林化工研究设计院;戴玉文同志安徽科学分院化学研究所;曲淑惠同志沈阳药学院;徐福培同志南京大学;王志模同志陕西化工研究设计院。

事实上,对色谱的分离来说,应该考虑两个因素对分离的影响,即两峰间的距离 Δx 和色谱的区域宽度 ΔV 。显然, Δx 值愈大, ΔV 值愈小,便分离得愈好。

因此,考虑到上述两因素对色谱分离的影响,并在对色谱理论研究已取得成就的基础上,我们可以进一步提出一个比 HF 值更为简单和方便的代表色谱柱分离效能指标的 P 值。即

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

Δx 为两高峰间的距离, ΔV 为色谱的半区域宽度。

下面,我们从理论上推导此关系式,并用实验证明它的准确性。

一、理论推导

现在,我们研究一对物质在同一条件下在气液色谱柱中运动的情况。

$$\text{因为 } H = \frac{V_{g2} - V_{g1}}{V_{g1}^x + V_{g2}^x}$$

$$H = \frac{(V_{g2} - V_{g1})g}{gV_{g1}^x + gV_{g2}^x}$$

$$\text{又因 } \Delta V = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{F} v_g^x$$

在同一操作条件下, F 值对所分析的物质是一常数,故可得到

$$H = \frac{\Delta x}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F}$$

$$\Delta x = g(V_{g2} - V_{g1})$$

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

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

上述只是在液膜扩散是色谱区域扩张的控制因素时推出的结果。事实上,在气相扩散是影响色谱区域扩张的主要因素时,用相同的方法可以推出同样的结果。

由此就可得出结论, P 值就代表了色谱柱的总的分离效能指标。即

C_m ——某一成分在离开色谱柱的冲洗剂中的浓度的最大点。

C_o ——某二成分在馏出曲线相交点时的单个浓度,此时在离开色谱柱的冲洗剂中该两成分的浓度相等。

g ——固定液重量。

V_g ——单位重量保留体积。

ΔV ——当 $\frac{C_m}{C} = 2$ 时色谱区域宽度。C 为浓度。

Δx ——两峰间的距离。

$$\frac{C_m}{C_o} = e^{(2\sqrt{\ln 2} P)^2}$$

$$\text{或 } \frac{C_m}{C_o} = e^{K P^2} \quad K \text{ 为常数,}$$

因为在同一条件下各物质的 F 值为一常数, 所以 P 值也就代表了色谱柱的选择效能指标 H 值。即

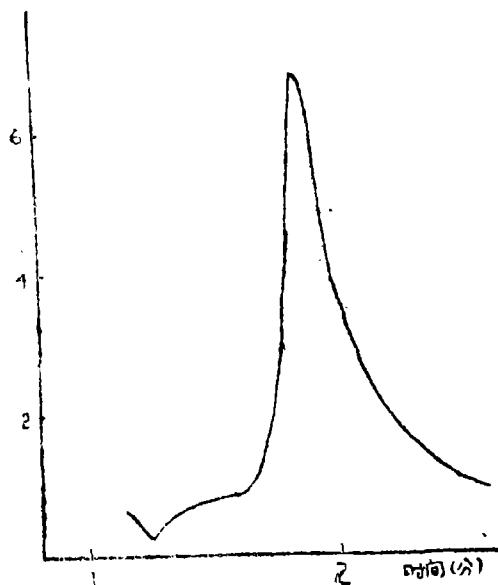
$$H = P \frac{2\sqrt{\ln 2}}{F} = K' P \quad K' \text{ 为常数,}$$

显然, 利用 P 值的大小, 可以预测混合物在色谱柱中的分离情况。当 $\frac{C_m}{C_o} \leq 2$ 即 $P \leq 0.5$ 时“物质对”是不能获得分离的; 当 $\frac{C_m}{C_o} > 30 \sim 60$ 即 $p > 1.1 \sim 1.2$ 时, “物质对”一般可得到完全的分离; 而当 P 值在 $0.5 \sim 1.2$ 之间, “物质对”是不能完全分离的。

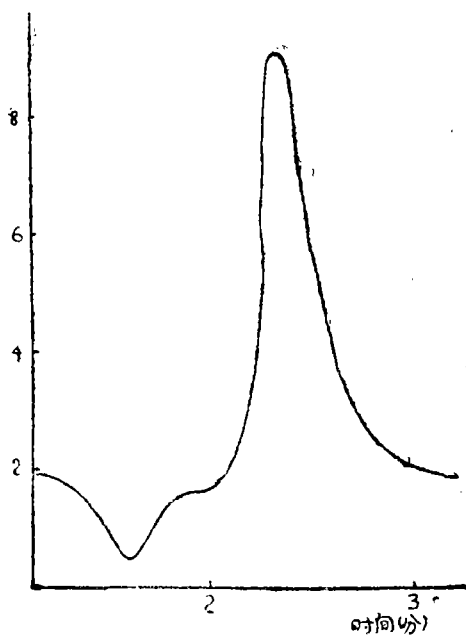
二、实验证明用 P 值作为色谱柱总的分离效能的准确性

甲——用气相色谱法验证。

I: 我们用山梨醇为固定液, 在柱温为 100°C 时, 对酮的同系物进行了色谱分离, 图 1 和图 2 是丙酮和甲基乙酮分别通过色谱柱后所得到的馏出曲线。表一列出了它们的 v_g 值和 Δv 值。



(图 1)



(图 2)

表一 丙酮和甲乙酮的 v_g 值和 ΔV 值

物 质	V_g	ΔV
丙 酮	4.0	4.82
甲 乙 酮	4.7	5.08

利用 P 值作为判别分离效能指标时, 我们容易得出结论: 在这个条件下, 要从混合物中分离出丙酮和甲乙酮是不可能的, 因为, 此时 P 值小于 0.5。

$$P = \frac{\Delta x}{\Delta v_1 + \Delta v_2} = \frac{g(v_{g2} - v_{g1})}{\Delta v_1 + \Delta v_2} = \frac{2.92(4.7 - 4.0)}{4.82 + 5.08} = 0.21$$

如果用 HF 值作为色谱柱的分离效能指标时也可以这样解释。首先作 $\lg \Delta v$ — $\lg v_g$ 关系图, 求出此直线的斜率 x 值趋近于 0.35, 然后利用 $F = \frac{2g\sqrt{\ln 2}}{\Delta v} v_g^{0.35}$ 和 $H = \frac{v_{g2} - v_{g1}}{v_{g1}^{0.35} + v_{g2}^{0.35}}$ 计算出 F 值和 H 值, 最后得到的 HF 值列于表二

表二 丙酮—甲乙酮的 F 值、 H 值及 HF 值

物 质	F	H	HF
丙 酮	1.7	0.21	0.36
甲 乙 酮	1.7		

由上表也可看出, F 值是一个常数; 由于 HF 小于 0.84, 所以它们不能得到分离。

表三是实验求出的 P 实值和利用 $P = \frac{HF}{2\sqrt{\ln 2}}$ 计算值的比较。

表三 P 的实验值和计算值比较

物 质 对	P 实	P 计
丙 酮—甲 乙 酮	0.21	0.21

可见, 实验结果和计算结果完全一致。

图 3 是分离丙酮、甲乙酮、甲丙酮和甲丁酮混合物所得到的馏出曲线。其中前两者表现为一个峰, 后两者分别为一个峰, 即丙酮和甲乙酮不能分离。这和用 P 值预测的结果

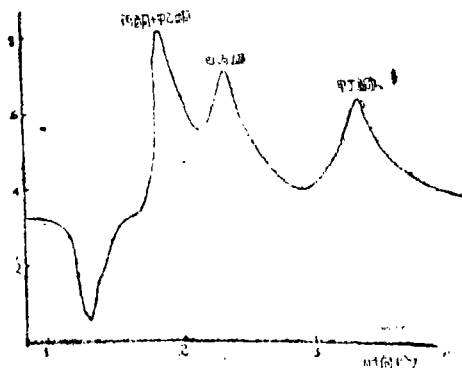
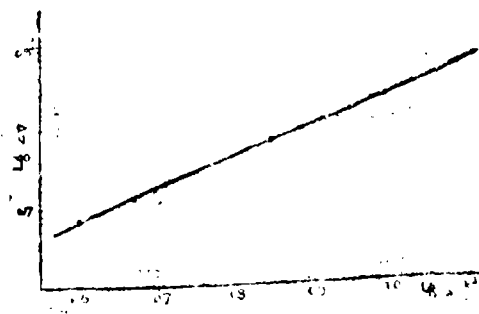


图 3 酮类流出曲线

图 4 $\lg \Delta v$ — $\lg v_g$ 关系

果完全一致。

图4是上述四种物质单独进样后所得到的 $\lg \Delta V - \lg V_g$ 关系图, x 值为0.44。表四列出 P 的實驗值和計算值。

表四 酮类的分离效能 P 值

物 质	V_g	ΔV	ΔX	F	HF	$P_{\text{計}}$	$P_{\text{实}}$
丙 酮	4.0	4.82		1.9			
甲 乙 酮	4.7	5.08	2.4	1.9	0.98	0.21	0.21
甲 丙 酮	7.0	6.15	9.7	1.8	0.99	0.59	0.59
甲 丁 酮	12.5	8.05	16.1	1.8	1.80	1.08	1.13

由此就可得出結論:要分离这四种物质的混合样时 应该得到这样的結果。由于丙酮和甲乙酮的 p 值只有0.21, 所以不能分离; 它們和甲丙酮的 p 值由于0.5—1.1之間, 所以不能完全分离; 可以得到完全分离的只有甲丙酮和甲丁酮, 因为它們的 p 值已經大于1.1了。这和实验事实完全一致, 如图3所示。

II、为了进一步肯定我們提出的 p 值作为分离效能指标的准确性, 我們又用硬脂酸鋅为固定液于120°C, 对苯、甲苯、乙苯、間二甲苯和邻二甲苯进行了分离。表五列出了它們的 p 的實驗值和計算值。

表五 芳烴的分离效能

物 质	ΔV	ΔX	$P_{\text{計}}$	$P_{\text{实}}$
苯	9.4			
甲 苯	14.0	71	3.3	3.0
乙 苯	23.9	118	3.0	3.1
間二甲苯	26.9	315	0.6	0.6
邻二甲苯	27.9	55	1.0	1.0

由此可得出結論, 可以完全分离的是苯和甲苯, 甲苯和乙苯, 而乙苯和間二甲苯以及間二甲苯和邻二甲苯不能完全分离, 其中乙苯和間二甲苯分离得最不好, 这是和实验事实完全一致的。如图5所示

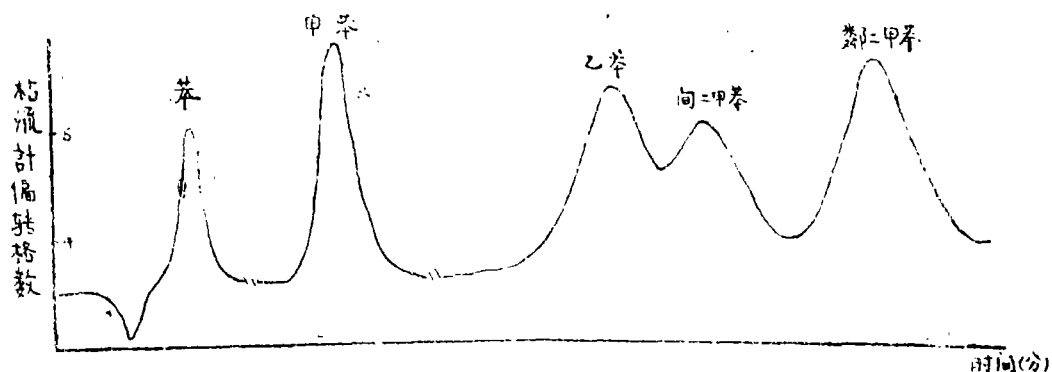
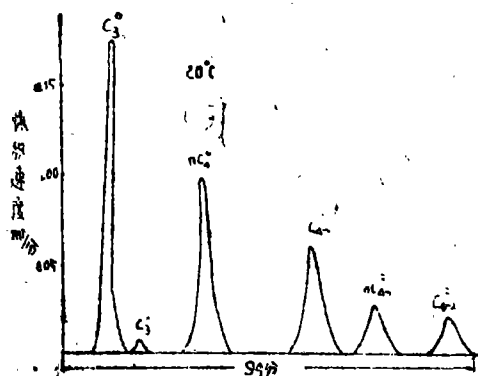


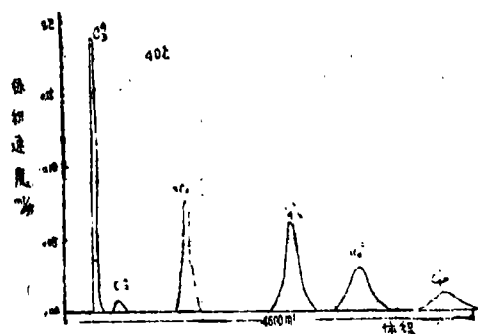
图5 芳烴流出曲綫

乙——用气体体积色谱法验证

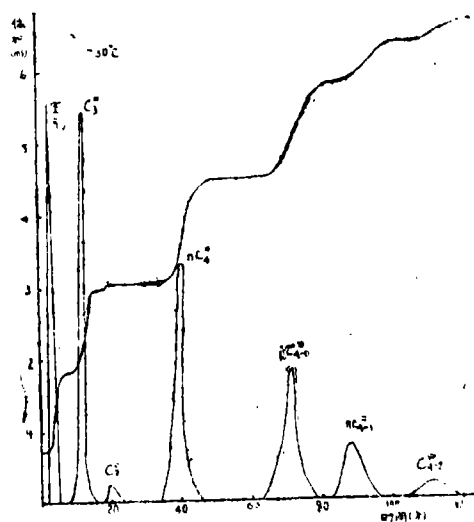
我們用丁酮酸乙酯为固定液, 用体积色谱分离 C_3^o , $C_3^=$, $n-C_4^o$, $i-C_{4-1}^=$ 和 $n-C_{4-1}^=$, 获得如图6.7.8.所示的溜出曲线(3)。并求出了它们的p值, 列于表六



(图 6)



(图 8)



(图 7)

表六 柱温对烃类p值的影响

物 质 对	-20°C	-30°C	-40°C
$C_3^o - C_3^=$	1.98	2.20	3.00
$C_3^= - nC_4^o$	2.90	2.80	4.30
$nC_4^o - iC_{4-1}^=$	3.30	3.40	4.50
$iC_{4-1}^= - nC_{4-1}^=$	1.50	1.70	2.60

可见, 各“物质对”的p值均大于1.2。所以它们都应该得到完全分离; 同时, 降低柱温可使这些“物质对”p值增大有利于分离, 这些均和实验结果完全一致。

丙——用文献结果验证

从文献(2)知道 $HF/L^{0.5} = \text{常数}$ 。若固定液的含量不变时,增长了色谱柱的长度就等于增加了固定液的用量,所以,

$$\frac{HF}{g^{0.5}} = \text{常数}$$

即

$$\frac{P}{g^{0.5}} = \text{常数}。$$

表七是由文献(2)的数据换算出的 $p/g^{0.5}$ 值。结果表明同一“物质对”,在改变固定液含量时, $p/g^{0.5}$ 值仍保持一常数。

表七 固定液用量对 $p/g^{0.5}$ 值的影响

流 速 ml/分	20		20		20	
固 定 液 量 g	2.5		5.0		9.77	
物 质 对	P	$P/g^{0.5}$	P	$P/g^{0.5}$	P	$P/g^{0.5}$
$c_3 \sim c_3$	0.66	0.42	0.90	0.40	1.26	0.40
$c_3 \sim ic_4$	0.42	0.26	0.54	0.24	0.78	0.25
$ic_4 \sim nc_4$	0.60	0.38	0.90	0.40	1.26	0.40
$nc_4 \sim c_{4-1}$	0.84	0.53	1.14	0.50	1.62	0.54
$c_{4-1} \sim 逆c_{4-2}$	0.66	0.42	0.90	0.40	1.20	0.38
$逆c_{4-2} \sim 顺c_{4-2}$	0.48	0.30	0.72	0.32	1.02	0.32

从表一可见,如果用相对保留体积作为色谱柱的分离因素时,根据James(6)的结果应认为:由于丙酮和甲丁酮的相对保留体积已大于10%,它们应得到分离。其实不然。可见用这个指标作为气液色谱的分离因素仍有一定的困难。这个局限性的产生,主要是由于忽略了对色谱区域扩张的影响因素。正如前面指出的,对色谱分离来说,除了要考虑峰间的距离,还必须考虑它们的区域宽度。因为即使峰间距离很大,但区域宽度又很大时,也不能认为它们分离良好,此时仍会产生两峰搭界的现象。所以,只考虑个别因素的影响都是片面的。而我们所提出的P值,正是考虑了这些因素对分离的影响,因而能代表色谱柱的总的分离效能指标。

从上述的讨论也容易了解,虽然用HF值也能解释物质的分离情况,但要比P值麻烦得多。

事实上,我们提出的P值和Туркейтауб(5)采用的 K_1 值($K_1 = \frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2}$)作为柱的分离

效能是一致的,可是 K_1 只适用于两物质完全分离的情况,此时 $P = \sqrt{\frac{K_1}{\ln 2}}$ 。但由于该文作者

沒有根据气液色譜的特点进行考虑, 因此他认为 $K_1 = \frac{\Delta Q}{4RT} \sqrt{\frac{L\alpha}{D}}$, 这样不仅不能解释

截面 q 对分离的影响〔2〕, 同时, 对液膜扩散为色譜区域扩张主要因素的气液色譜, 认为增加冲洗剂的线速 α 有利于混合物的分离, 也是和实验事实有相当距离的, 这一点, 将在以后的报告中作进一步的阐明。

由上述讨论可见, 要彻底解决混合物的分离问题, 还必须研究 Δx (即定性指标) 和色譜区域宽度 Δv 的变化规律。所以在以后的报告中, 我们将对这两个变化规律进行研究。

三、結 論

研究了气液色譜的分离效能指标。提出了用

$$P = \frac{\Delta x}{\Delta v_1 + \Delta v_2}$$

(Δx 为两峰间的距离; Δv 为当 $\frac{C_m}{C} = 2$ 时色譜区域宽度)

作为色譜柱的总的分离效能指标或选择性指标。要使“物质对”完全分离, 应要求 P 值大于 1.1~1.2; 若 P 值小于或等于 0.5 时, 任何“物质对”都不能分离; 若 P 值在 0.5~1.1 之间的两物质不能完全分离。并得到实验结果和文献结果的验证。

致谢: 本工作是在中国科学院石油研究所卢佩章和周良模先生的指导下进行的, 并給予热情的帮助, 在此特向他们表示感谢。

参 考 文 献

- (1) Fredericks, E. M., Anal. Chem., 28 297(1956)
- (2) 卢佩章等: 燃料学报, 第 3 卷第 4 期 255(1958)
- (3) 黄茂春等: 内部资料。
- (4) Жуковичкий, А. А., и Туркельтауб, Н. М. Усп. хим., 26 992(1957)
- (5) Туркельтауб, Н. М., ЖФХ, 34 2101(1957)
- (6) James, A. T., and Martin: A. J. P., J. Appl. Chem., 6 103(1956)
- (7) James, A. T. and Martin. A. J. P., Biachem. J., 50 679(1952)