气相色谱的几个问题

中国科学院大连化学物理研究所色谱组

气相色谱是分析化学中最活跃的领域之一。每年发表的论文在两千篇以上^[1-3]。石油和石油化学工业,是最广泛采用气相色谱分析的一个领域。然而气相色谱近年来的成就,最突出的是表现在尖端工业,特别是空间研究中。气相色谱在生化、医药工业、卫生、农业等方面的应用是值得十分重视的发展方向。

气相色谱和其他技术的联用,近年来得到了十分迅速的发展。主要有与质谱、光谱等联用,与化学反应联用,与计算机联用等三个方面。气相色谱是分离复杂混合物的有效工具,但不能对未知物进行定性鉴定。质谱、光谱、核磁又是鉴定未知物结构的有效工具,但要求所分析的样品尽可能简单,而不是复杂混合物。因此色谱和这些技术的联用是剖析复杂混合物中未知物结构的公认的有效工具。近年来发展的特点是将两种技术直接联用,免除中间收集冷凝等步骤,从而使分析时间缩短,样品用量减少。仪器上的改进主要是提高分析灵敏度和加快谱图的扫描时间。与化学反应的联用,可使原来不能直接用气相色谱分析的物质变成可以分析的物质;可对色谱分离后的各物质用化学反应来进行定性;可提高定量分析的灵敏度与可靠性,用于研究催化反应和评价催化剂。气相色谱和计算机技术的联用近年来获得十分显著的成效。它使得进行常规定性定量分析的气相色谱实验室为之改观,使气相色谱的研究工作节省了时间,提高了质量。现在已有包括22,700篇文献摘要的磁带以供人们用计算机自动查阅,已采用计算机来归纳不同物质在不同固定液上大量色谱保留值的经验规律,可以期待获得更多成果。

在气相色谱法的发展中,鉴定器的研制是主要的一环,但对一个鉴定器的评价,不仅要看到它的灵敏度和选择性^[4,5],还应考虑它定量分析的精确性^[6]等。目前使用最广泛的鉴定器有精确度高、通用性强的热导型鉴定器,对有机物有高灵敏度和广泛性范围的氢火焰离子化鉴定器以及对卤素、含硫、含磷化合物有选择性的高灵敏度的电子捕获鉴定器和火焰光度鉴定器。氢离子化鉴定器作为一种通用型高灵敏度鉴定器,可用于分析 p.p.m. 级的惰性气体及无机气体。Brunel 的质量鉴定器可以对物质进行直接的重量测定,无需校正和定性数据。各种类型的电化学鉴定器,能选择性的测定含氯、含氮、含硫等化合物也应予以注意。

不同类型色谱柱和色谱流程

在此讨论下列三个问题:即如何正确评价和比较各种类型色谱柱的性能?为什么在解决大量实际分析中大多是采用高选择性的固定相和较短柱长(例如二米长)的填充色谱柱?把这种高效能分离方法用于工业上大规模分离的前途如何?

目前已公认,应采用有效塔片高度 λ_{eff} (或有效塔片数 n_{eff}) 和通过有效塔片的速度来评价色谱柱,但必须克服用不同物质由于有不同的单位柱体积保留值 k' 而所测得的 λ_{eff} 是变化的。我们认为应采用 $k' \rightarrow \infty$ 物质所测得有效塔片高度 $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$ 和 λ_{eff} 随 k' 变化的系数 β 来评价柱效

能,用 β 和载气(线速为 u 厘米/秒)通过一个塔片高度的时间 $\left(\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}\right)$ 来衡量柱子快速程度。因为,从以前的报道^[7]可知,色谱区域半宽度 $2\Delta t_{1/2}$ 和校正后保留时间 t'_r 有下列半经验关系式:

$$2\Delta t_{1/2} = a_2 + b_2 t'_r. \quad (1)$$

根据关系式(1)及一般有效塔片计算公式,可得到 $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$, β 和经验常数 a_2 、 b_2 和柱长 L ,载气线速 u 间的关系为:

$$\lambda_{\text{eff}}^{\infty} = \frac{L b_2^2}{5.54}, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{a_2}{b_2} \frac{u}{L}, \quad (3)$$

从而用于测定计算柱效能指标 $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$ 和 β 值。而任一物质(k')的有效塔片高度 λ_{eff} 则可由下式求得:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{eff}}^{\infty} \left(1 + \frac{\beta}{k'}\right)^2. \quad (4)$$

这就表明,在比较不同类型的色谱柱时,有可能采用 $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$ 和 β 值作为不同 k' 值物质的两个柱效能指标。

此外,当混合物中最难分离物质对1,2的相对保留值为 $\alpha_{\min} = t'_{r(2)}/t'_{r(1)}$ 时,为分离该混合物所需要的最短柱长 $L_{\min}$ 是由下式决定:

$$L_{\min} = \frac{5.54 K_1^2}{H_{\min}^2} \lambda_{\text{eff}}^{\infty}. \quad (5)$$

其中

$$H_{\min} = (\alpha_{\min} - 1) \frac{1}{1 + \frac{\beta}{k'_{\text{opt}}}}, \quad (6)$$

$$k'_{\text{opt}} = \frac{\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\beta/a}}{2}, \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{t'_{r(2)} - t'_{r(1)}}{2\Delta t_{1/2}(1) + 2\Delta t_{1/2}(2)} \\ = \frac{1}{2.36} (\alpha_{\min} - 1) \sqrt{\frac{L}{\lambda_{\text{eff}}}}, \quad (8)$$

$$a = \frac{k'_{\max}}{k'_{\text{opt}}}, \quad (9)$$

其中 k'_{opt} 表示最难分离物质对中第二个流出组分应选用的保留值, $k'_{\max}$ 是要分析混合物中最后一个组分的保留值。总分离效能指标 K_1 值由定量分析要求来决定。此时分析该混合物所需最短分析时间由下式决定:

$$t \cong \frac{5.54 K_1^2}{H_{\min}^2} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}\right) (1 + a k'_{\text{opt}}). \quad (10)$$

试验结果证明^[8,9],提高载气线速 u 值,使 $\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}$ 值降低并趋近于一最小恒定值 $\left(\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}\right)_{\min}$ ($u \rightarrow \infty$)。

此时分析时间也最短。从而可知用 $\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}$ 值作为第三个评价色谱柱快速分离效能的指标。如采用有效塔片数 $N = \frac{L}{\lambda_{\text{eff}}}$ 和校正后保留时间的比值 $\frac{N}{t_r'}$ 作指标,从下式可知,对不同 k' 值物质有不同值。

$$\frac{N}{t_r'} = \frac{\frac{L}{\lambda_{\text{eff}}}}{\frac{k' L}{u}} = \frac{1}{\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}(1 + \beta/k')^2}{u}} = \frac{1}{\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u} \times \frac{(k' + \beta)^2}{k'}} \quad (11)$$

在实践中常用空气峰(或甲烷峰)的塔片数 n^0 或塔片高度 λ^0 来考察柱效是有意义的。因为空气峰的保留时间 $t_r^0 = L/u$, 从(1)式可知峰宽为 a_2 , 并从(2),(3)式可知:

$$\lambda^0 = \frac{L}{n^0} = \frac{L}{5.54 \left(\frac{t_r^0}{a_2}\right)^2} = \frac{L}{5.54} \frac{a_2^2 u^2}{L^2} = \frac{L b_2^2}{5.54} \times \left(\frac{a_2 u}{L b_2}\right)^2 = \lambda_{\text{eff}}^{\infty} \cdot \beta^2. \quad (12)$$

为什么在解决大量实际分析问题中大多选择了适合的固定相和较短柱长的填充色谱柱呢?从表1可知,当固定相有理想的选择性时,二米填充柱在二分钟内可完全分离出15个峰($K_1 = 2$),而一般分析任务要分离组成只有十个左右,这就很自然把主要矛盾成为选择适合的固定相。只是在分离极复杂混合物时,才采用长柱子。

表1 在具有理想选择性的固定相上,柱长不同时,能完全分离的最大组分的数目 i_{max} 、最快分析时间 t_{min} 和应具有的柱选择性 H_{min} 值

柱长(米)	H_{min}	i_{max} (个)	t_{min} (分)
2	0.105	15	2
10	0.047	32	10
100	0.015	99	100

表1结果的计算方法如下: 根据公式(5)

可知,当柱长一定时,只要物质对的选择性指标大于由下式确定的 H_{min} 值,则可分开

$$H_{\text{min}} = \sqrt{5.54} \times \sqrt{\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{L}} \cdot K_1. \quad (13)$$

对于具有理想选择性的固定相,被分析混合物中所有物质对的 H 值必须是相等的,即

$$H_{(0,1)} = H_{(1,2)} = H_{(2,3)} = \cdots = H_{(i,i+1)}, \quad (14)$$

将(6)式代入(14)式,可得到被分离物质 k' 值的关系式:

$$k'_i = (H_{\text{min}} + 1)k'_{i-1} + \beta H_{\text{min}}. \quad (15)$$

从上式可知,当空气峰的 $k' = 0$ 时,一个理想选择性固定相的第一个组分应有的 k' 值为 βH_{min} , 第二个组分应为 $k'_2 = (H_{\text{min}} + 2)\beta H_{\text{min}}$, 以此下推.如选择最后一个组分的 $k'_{\text{max}} = 5$ 时,则可从(15)式推算出多少峰后 k' 值大于 5, 即解出的最大组分数 i_{max} . 选择 $K_1 = 2.0$, $\beta = 1.5$, $\lambda_{\text{eff}}^{\infty} = 0.10$ 厘米, $u = 10$ 厘米/秒, $\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u} = 0.01$ 秒, $k'_{\text{max}} = 5$, 则根据(13)式计算不同柱长时 H_{min} , 再从(15)式计算出 i_{max} , 并从(10)式 ($ak'_{\text{opt}} = k'_{\text{max}}$) 计算出分析所需时间,就可获得表1中数据。此外,还应指出,采用程序升温 and 采用 CO_2 或 NH_3 作载气的高压气相色谱^[10], 都有利于改变 k' 值,从而有利于分析宽沸程、高沸点非挥发性组分。

讨论的第三个问题是关于色谱法用于工业上大规模分离的前途。我们认为普通冲洗气相色谱的产率在本质上是最低的。我们曾设想过移动床平板色谱流程(见图1)。固定相(例如微球硅胶)以均匀线速 u_s (厘米/秒)向下移动,载气以线速 u_g (厘米/秒)向右冲洗被分离的组分。为了避免载气被已分离组分沾污和分离后组分被稀释,带有经色谱分离后各组分的固定

相从色谱板的底部流到各自的脱附器里,脱附后获得纯组分。为使不同 k' 值的各组分分开,色谱板长度(L)的选择应和普通气相色谱柱的柱长选择相同。板的高度(h)应尽可能大,但不得大于 $L \times \left(\frac{u_c}{u_g}\right) \times (1 + k'_d)$, 应保证

图1 移动床平板色谱流程示意图

1. 循环载气入口; 2. 样品加入口; 3. 循环硅胶入口; 4. 循环载气出口; 5. 硅胶脱附器; 6. 循环硅胶出口

第一个组分A保留在板内。在实践中必须设法克服或尽可能克服固定相和载气的移动不均匀性问题。但这种色谱流程也要求大量的循环载气,生产率受到限制。我们曾提出和试验过双效色谱新流程,如图2。石蜡烃中的纯芳香烃是在用微球硅胶作吸附剂的液体色谱流程上分离的,而保留在吸附剂上芳香烃化合物用加热的办法在气相色谱流程上脱附同时分离出苯、甲苯和二甲苯馏分。色谱柱的直径是30毫米。苯、甲苯和二甲苯各馏份中的主组分含量分别大于30%, 80%和80%,如果在每个馏份的出口加入已脱附过的硅胶进行二次循环,则有可能得到纯苯、纯甲苯等。

气相色谱定性和固定相的分离与评价

如上所述,为了评价固定相不仅需要相对保留值 α , 而且需要比保留值 V_g 以预测最佳分离条件。对于色谱的定性鉴定,只需用相对保留值但需要进一步提高这些数据的准确度。这些基本数据的测定及其与溶剂和溶质分子结构的关联是固定相的分离和评价,色谱定性分析和探讨气相色谱过程中分配现象本质等问题所必须的基础研究工作。因此近年来在这方面开展了大量的研究工作。Kováts 提出的色谱定性用保留指数 $I^{[11]}$, 是以一系列正构烷烃作为标准。具有校正保留时间 t'_r 的化合物的 I 值由下式得出:

$$I = 100 \times \frac{\log t'_r - \log t'_{r(n)}}{\log t'_{r(n+1)} - \log t'_{r(n)}} + 100n$$

$$= 100 \times \frac{\log V_g - \log \bar{V}_{g(n)}}{\log \bar{V}_{g(n+1)} - \log \bar{V}_{g(n)}} + 100n, \quad (16)$$

这里 $t'_{r(n)}$, $t'_{r(n+1)}$, $\bar{V}_{g(n)}$ 和 $\bar{V}_{g(n+1)}$ 分别是碳数为 n 和 $n+1$ 的正构烷烃的校正保留时间或比保留体积。样品的保留值 t'_r 的数值就落在 $t'_{r(n)}$ 和 $t'_{r(n+1)}$ 之间。由于采用了一个以上的参考物,所以保留指数有比相对保留值更高的精度,近年来被广泛采用。如果仔细控制实验条件,保留指数的重复性能达到0.05^[12]和0.03^[13]指数单位。因保留指数是用保留时间的对数表示的,所以在理论关联时表现了更好的加合性。在与分子结构相关联时也表现了更多的方便。但是在另一方面,在选择色谱条件时

图2 双效能色谱分离流程示意图

1. 原料入口: 芳烃+饱和烃; 2. 饱和烃出口; 3. 硅胶入口; 4. 硅胶冷却器; 5. 硅胶加热脱附器; 6. 二甲苯馏份出口; 7. 甲苯馏份出口; 8. 苯馏份出口; 9. 旋风分离器; 10. 回流芳烃冷却器; 11. 回流芳烃入口

还需要知道正构烷烃的 k' 值和 A_1 (碳数规律常数)。此外采用正构烷烃作为参考溶质在理论关联上尚存在某些局限。

我们曾从理想气体溶解到液体(固定液)这一吸收现象出发,采用液体均一位势模型求得有关溶质在液相的构型分配函数及其气相的分配函数,从而求得其在两相的化学位,根据平衡条件求得影响色谱保留值的因素为:

$$\ln V_g = \frac{B_1 \alpha_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 - \delta_{\text{剂}}^2}{RT} + \frac{V_A^l}{V_{\text{剂}}^l} - \ln \rho_{\text{剂}}, \quad (17)$$

其中

$$B_1 = \frac{N(1 + Z_0)Z}{r^6} \left(\frac{3}{2} \frac{\alpha_{\text{剂}} I_A I_{\text{剂}}}{I_A + I_{\text{剂}}} + \mu_{\text{剂}}^2 \right), \quad (18)$$

$$B_2 = \frac{N(1 + Z_0)Z}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_{\text{剂}}^2}{kT} + \alpha_{\text{剂}} \right), \quad (19)$$

$$B_3 = N\chi_H, \quad (20)$$

其中 χ_H 为氢键结合力对位能的贡献, μ 为偶极矩, α 为极化率, I 为电离能, r 为分子质心间的距离, Z 为溶质周围有效溶剂分子数目, Z_0 为具有与溶质分子相同能量的溶剂分子数, $\delta_{\text{剂}}^2$ 为溶剂分子间相互作用力项, V 为克分子体积, ρ 为比重。采用更复杂的液体模型也可得

表2 影响保留值变化规律中常数的各种因素

规律名称	基 本 关 系 式	影 响 常 数 的 各 种 因 素
温度规律	$\ln V_g = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (21)$	$-\Delta H = B_1 \alpha_A + B_2 \mu_A^2 + B_3 - \delta_{\text{剂}}^2 \quad (25)$ $\frac{\Delta S}{R} = \frac{V_A^l}{V_{\text{剂}}^l} - \ln \rho_{\text{剂}} \quad (26)$
碳数规律	$\ln V_g = A_1 n + C_1 \quad (22)$	$A_1 = \left(\frac{B_1 \Delta \alpha_{\text{CH}_2}}{RT} + \frac{\Delta V_{\text{CH}_2}^l}{V_{\text{剂}}^l} \right) \quad (27)$ $C_1 = \Sigma(n_j)A \left[\frac{(\Delta \alpha_j)A B_1}{RT} + (\Delta V_j)_A \right. \\ \left. + \left(\frac{B_2 \mu_A^2 + B_3 - \delta_{\text{剂}}^2}{RT} - \ln \rho_{\text{剂}} \right) \right] \quad (28)$
沸点规律	$\ln V_g = A_2 T_b + C_2 \quad (23)$	$A_2 = \frac{20(1 + Z_0)Z}{RTZ_A} \times \frac{r_A^6}{r^6} \times \frac{\alpha_{\text{剂}}}{\alpha_A} \quad (29)$ $C_2 = \frac{-\delta_{\text{剂}}^2}{RT} + \frac{V_A^l}{V_{\text{剂}}^l} - \ln \rho_{\text{剂}} \quad (30)$
双 固 定 液 规 律	$\ln V_g^{\text{II}} = A_3 \ln V_g^{\text{I}} + C_3 \quad (24)$	对同系物: $A_3 = \frac{A_1^{\text{II}}}{A_1^{\text{I}}} \quad (31)$ $C_3 = C_1^{\text{II}} - \frac{A_1^{\text{II}}}{A_1^{\text{I}}} C_1^{\text{I}} \quad (32)$ 对异构体: $A_3 = \frac{A_2^{\text{II}}}{A_2^{\text{I}}} \quad (33)$ $C_3 = C_2^{\text{II}} - \frac{A_2^{\text{II}}}{A_2^{\text{I}}} C_2^{\text{I}} \quad (34)$

到相似的结果。用(17)式可初步阐明影响(21~24)式中各常数的因素,如表2所示。将(22)式代入(16)式,我们得到:

$$I = 100 \times \frac{A_1}{A_1^0} n + \left(\frac{C_1 - C_1^0}{A_1^0} \right), \quad (35)$$

其中 A_1^0 和 C_1^0 是在(22)式中正构烷烃的碳数规律常数。这表明不同的同系物的保留指数服从碳数规律。我们看到只有当 $A_1 = A_1^0$ 时,同系物中每增加一个碳数保留指数增加100单位。

实际上,当用保留指数对碳数作图时,对不同的同系物其斜率是不同的,这就是说 ΔI 并不一定都等于 $100^{[14]}$ 。

将(23)式代入(16)式,我们得到和正构烷烃具有相同碳原子数的异构体的保留指数,有沸点规律,可用下式表示:

$$I = 100 \times \frac{A_2 \Delta T_b}{A_1^0} + 100n, \quad (36)$$

其中 ΔT_b 是同碳数正构和异构烷烃的沸点差。将(24)式代入(16)式则在两种固定相上保留指数间的关系如下:

$$\begin{aligned} I^{(II)} &= 100 \times \frac{\ln V_g^{(II)} + C_1^{0(II)}}{A_1^{0(II)}} = 100 \times \frac{A_3 \ln V_g^{(I)} + C_3 - C_1^{0(II)}}{A_1^{0(II)}} \\ &= A_3 \frac{A_1^{0(I)}}{A_1^{0(II)}} I^{(I)} + \frac{C_1^{0(I)} - C_1^{0(II)} + C_3}{A_1^{0(II)}}, \end{aligned} \quad (37)$$

其中上标 I 和 II 表示两种固定相。从上式可见 $I^{(II)}$ 对 $I^{(I)}$ 作图显然是一条直线,其斜率是 $A_3 \times \frac{A_1^{0(I)}}{A_1^{0(II)}}$, 截距是 $\frac{C_1^{0(I)} - C_1^{0(II)} + C_3}{A_1^{0(II)}}$ 。这种关系在文献里也有报道^[15]。

将(21)、(27)式代入(16)式可得

$$I = 100 \times \frac{\Delta H + (\Delta S' + C_1^0 R) T}{B_1 \Delta \alpha_{CH_3} + \frac{\Delta V_{CH_2}^l}{V_{ref}} RT}. \quad (38)$$

从上式可说明温度对保留指数的影响比对保留值的影响小得多,温度对保留指数的影响主要是由似溶解熵所决定。分子间作用力也就是吸收热的影响也是很小的。而且保留指数的温度系数可用来区分各种分子的结构形状,即不同类型的化合物^[16]。

将(22)式代入(16)式得

$$I = \frac{100}{A_1^0} \ln V_g + 100 \frac{C_1^0}{A_1^0}, \quad (39)$$

由此式可看出,任何 $\ln V_g$ 的基团加合性规律都适合于保留指数。因为对一给定的固定液 A_1^0 和 C_1^0 是常数,因此 $\ln V_g$ 有加合性, I 也应有加合性。但在关联不同固定液规律时,由于 A_1^0 和 C_1^0 不同,可能遇到困难。

从(17)式可知固定液的性质需要用与色散力、诱导力、氢键作用力、固定液分子间引力和分子构型有关的五个参数: B_1 、 B_2 、 B_3 、 δ_{ref}^2 、 $\frac{V_A^l}{V_{ref}^l} - \ln \rho_{ref}$ 来描述。还应考虑分子构型对 r , 即对 B_1 、 B_2 的影响。为定量关联溶质分子的保留值也需要 α_A 、 μ_A^2 和氢键结合力等三个以上的参数。从(39)式可知这对保留指数也是适用的。Rohrschneider^[17] 和其他作者^[18] 测定了苯、乙醇、甲乙酮、硝基甲烷和吡啶等五种物质在异三十烷上和其他有关固定相上的保留指数。上述五种化合物在这两种固定相上的保留指数之差用 X 、 Y 、 Z 、 U 和 S 分别表示,并依此来评价固定相。某一给定溶质在任何一种固定相上的保留指数与在异三十烷上的保留指数之差用 ΔI 表示,可用下式描述:

$$\Delta I = aX + bY + cZ + dU + eS, \quad (40)$$

其中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 是描述被分离溶质的五个参数。Rohrschneider 计算 30 种化合物在 22 种固定液上的 ΔI , 并将所得结果同实验值作了比较,其偏差一般小于 6 个单位,此偏差可能是由于分子构型不同而引起的。

McReynolds^[19]测定了苯、丁醇、戊酮-2、硝基丙烷、吡啶、2-甲基戊醇-2、1-碘丁烷、辛炔-2、1,4-二噁烷、顺-四氢化茚等十种化合物在 200 多种固定相上的 ΔI 和 $(A_1^0)'$, 对一般常用的固定相作了评价。他指出许多商品固定液的性质是相似的, 故实际使用中不必要那么多。从 McReynolds 的结果可知, 在非极性固定相上各种溶质的 ΔI 并不是一个常数。

McReynolds 在评价固定相时, 不仅采用保留指数, 还采用 $(A_1^0)'$ 。而 Rohrschneider^[20] 和其他作者^[21] 则指出还应有正构烷烃的 V_g 值。从用电子计算机研究正辛烷在各种固定相上的 V_g 值得到如下结论, 即正辛烷的 V_g 值可用下述经验公式; 自正癸烷对正辛烷和苯对正辛烷的相对保留值计算出来:

$$\log V_g = -0.733 + 2.083 \log (t'_{r(n-C_{10}^0)} / t'_{r(n-C_8^0)}) - 0.623 \log (t'_{r(\text{苯})} / t'_{r(n-C_8^0)}), \quad (41)$$

正辛烷在 72 种固定相上的 V_g 计算值和实验值之间的标准偏差为 14%。Hartkopf^[21] 用 2,5-二甲基四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃代替苯在 65 种固定相上进行计算, 平均偏差为 9%, 最大偏差为 21%。

但上述规律是否适用于不同柱温, 这是一个值得研究的问题。我们采用下式计算不同柱温时正庚烷的 V_g 值:

$$\log V_g = 1.85 \times 10^3 \frac{1}{T} - 3.07. \quad (42)$$

结果列于表 3, 各种计算值和文献的测定值之间的平均误差为 $\pm 2.4\%$ 。

从(17)式可知, 烷烃的 V_g 不仅取决于溶剂色散力 (B_1) 的大小, 而且与溶剂分子间力有关系, 因而 V_g 随溶质分子间力 (δ_{H}^2) 的增加而减少。采用非极性指标 I_{np} 可以描述固定相的性质, 对于异三十烷和 PEG 400, I_{np} 分别等于 100 和 0。任何一种固定相的 $I_{np}(I_{np} = x)$ 可以计算如下:

$$I_{np} = 100 \times \left(1 - \frac{\log V_{g(I_{np}=100)} - \log V_{g(I_{np}=x)}}{\log V_{g(I_{np}=100)} - \log V_{g(I_{np}=0)}} \right), \quad (43)$$

式中 V_g 是正庚烷比的保留值, V_g 的下标表示固定相的性质。自 I_{np} 可以计算给定温度下正构和异构烷烃的 V_g 值。当柱温为 80℃ 时, 可采用下式计算:

$$\begin{aligned} \log V_g = & 2.176 + 0.375 \left(n - 7 + \frac{\Delta T_b}{\Delta T_b^0} \right) - \left(\frac{100 - I_{np}}{100} \right) \\ & \times \left[1.172 + 0.67 \left(n - 7 + \frac{\Delta T_b}{\Delta T_b^0} \right) \right], \end{aligned} \quad (44)$$

式中 n 是正构烷烃的碳原子数目, ΔT_b^0 是两个相邻正构烷烃的沸点差, ΔT_b 是具有相同碳原子数目的正构和异构烷烃的沸点差。按(44)式所得计算值与文献[22, 23]结果的比较列在表 4 中, 在所有 71 个数据中有 85% 的 V_g 值相差在 2 毫升/克以内。其余数据都有较大的 V_g 值,

表 3 不同柱温下正庚烷在异三十烷上的保留值

柱温/℃	V_g 实测值	V_g 计算值	绝对差	相对误差
30	1110	1070	-40	-3.6%
50	493	468	-25	-5.1%
60	304	302	-2	-0.7%
70	218*	214	-4	-1.9%
80	148*	151	+3	+2.0%
111	55	57.5	+2.5	+4.6%
139	27	26.9	-0.1	-0.4%
150	20.8	21.4	+0.6	+2.9%
平 均 值				$\pm 2.4\%$

* 取二文献的平均值。

表 4 用 非 极 性 指 标 I_{np} 计 算 烷 烃 在 不 同 固 定 液 上 保 留 值

分析物质	固定液 保留值	异三十烷			十二烷醇			十六烷醇			癸二酸二异辛酯			苯二甲酸二壬酯			苯二甲酸二丁酯			三甲酚磷酸酯			聚乙二醇 400		
		$I_{np} = 100$			$I_{np} = 90.8$			$I_{np} = 88.2$			$I_{np} = 87.5$			$I_{np} = 78.5$			$I_{np} = 69.0$			$I_{np} = 47.1$			$I_{np} = 0$		
		计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差	计算值	实测值	差
$n-C_9$	沸点 36.1°C	26.7	26.0	+0.7	21.1	21.0	+0.1	20.5	19.7	+0.8	19.8	21.7	-1.9	16.0	15.9	+0.1	12.7	11.5	+1.2	7.5	—	—	2.4	2.4	0
$n-C_{10}$	68.7°C	63.2	63.9	-0.7	49.3	50.3	-1.0	46.7	46.5	+0.2	47.0	48.3	-1.3	35.7	36.9	-1.2	28.6	29.3	-0.7	16.4	—	—	5.0	5.1	-0.1
$n-C_{11}$	98.4°C	—	150	—	—	115	—	—	109	—	—	107	—	—	84.0	—	—	—	65.1	—	—	36.0	—	10.1	—
$n-C_{12}$	125.7°C	356	347	+9	269	269	0	254	—	—	249	240	+9	193	190	+3	147	148	-1	78.6	77.0	+1.6	20.5	20.1	+0.4
3-甲基庚烷	118.9°C	276	278	-2	218	213	+5	206	—	—	201	—	—	156	153	+3	120	119	+1	64.6	—	—	17.2	16.6	+0.6
3-甲基己烷	91.8°C	124	123	+1	95.5	95	+0.5	91.5	89.0	+2.5	88.8	—	—	69.8	69.9	-0.1	54.2	54.6	-0.4	30.3	—	—	8.6	8.5	+0.1
2,4-二甲基戊烷	80.5°C	89.0	84.4	+4.6	69.0	68.5	+0.5	65.5	63.5	+2.0	64.5	65.0	-0.5	51.0	51.2	-0.2	39.7	44.2	-4.5	22.5	—	—	6.6	5.4	+1.2
3-甲基戊烷	63.3°C	54.9	56.6	-1.7	43.0	44.3	-1.3	40.7	41.0	-0.3	40.0	43.5	-3.5	31.8	33.0	-1.2	25.1	26.7	-1.6	14.5	—	—	4.44	4.2	+0.2
2-甲基戊烷	60.3°C	50.6	49.8	+0.8	39.5	39.2	+0.3	37.7	35.6	+2.1	37.0	38.6	-1.6	29.5	28.9	+0.6	23.3	23.1	+0.2	13.4	12.3	+1.1	4.1	4.1	0.0
2,3-二甲基丁烷	58.0°C	47.6	47.6	0	37.4	37.6	-0.2	35.4	—	—	34.9	—	—	28.6	27.6	+1.0	22.0	22.6	-0.6	12.7	—	—	3.9	4.3	-0.4
2,2-二甲基丁烷	49.7°C	38.2	36.2	+2.0	30.1	28.9	+1.2	28.6	27.2	+1.4	28.2	—	—	22.6	21.5	1.1	17.9	17.4	+0.5	10.5	—	—	3.3	2.9	+0.4
异戊烷	27.8°C	21.5	21.4	+0.1	17.1	16.9	+0.2	16.2	15.9	+0.3	16.0	16.7	-0.7	12.9	13.9	-1.0	10.4	10.4	0	6.2	—	—	2.1	—	—

其中大多数的相对误差在 2% 以内,最大的一个也只有 10%。但为求得不同柱温时,在不同固定相上正庚烷的 V_g 值,还需进一步研究非极性指标 I_{np} 的温度效应。

此外,我们还求得在不同温度下在异三十烷上两个具有相邻碳数的正构烷烃的相对保留值 $(A'_i)'$ (也即碳数规律常数) 可用下列经验式表示:

$$\begin{aligned} \ln (A'_i)' &= \frac{(2.303 \times 243.2)}{T} \\ &\quad - (2.303 \times 0.309) \\ &= \frac{560}{T} - 0.712, \quad (45) \end{aligned}$$

$$\text{式中 } (A'_i)' = \frac{V_g(n+1)}{V_g(n)}, \quad (46)$$

结果列于表 5。计算值和文献值平均相差 $\pm 1.9\%$ 。把文献上报道的

在不同温度下除异三十烷以外非极性固定液的 A'_i 值和 120°C 时极性固定液的 A'_i 值同在不同温度下按公式[44]计算的 $(A'_i)'$ 值作比较,并定义比值 $A'_i(\text{rel.})$ 为

$$A'_i(\text{rel.}) = \frac{A'_i}{(A'_i)'}. \quad (47)$$

这些 $A'_i(\text{rel.})$ 值列于表 6 和表 7。显然,在不同温度下所有非极性固定液的 A'_i 值都近似为常数,一般波动不大于 $\pm 2\%$ 。极性固定液的 A'_i 值较小,但最小也大于 $(A'_i)'$ 的 70%。

表 6 不同柱温时各种非极性固定液的 $A'_i(\text{rel.})$ 值

柱温 $^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	79	80	90	100	105
固 定 液										
异三十烷 $(A'_i)'$	3.12	2.94	2.78	2.63	2.52	2.35	2.33	2.29	2.21	2.16
$n - C_8$	1.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$n - C_{10}$	1.03	—	—	1.03	—	—	—	—	—	—
$n - C_{12}$	1.01	1.01	1.01	—	1.00	—	—	—	—	—
$n - C_{14}$	1.01	1.00	1.01	—	1.00	—	—	—	—	—
$n - C_{16}$	1.00	—	1.00	1.01	0.99	—	—	—	1.00	—
$n - C_{18}$	1.01	—	1.00	—	0.99	—	—	—	1.01	—
$n - C_{24}$	—	—	—	1.01	—	—	1.04	—	—	1.02
$n - C_{55}$	—	—	—	—	—	—	1.03	—	—	1.01
液 体 石 蜡	—	—	—	—	—	—	—	—	0.96	—
Apiezon L	—	—	0.98	—	—	—	—	—	0.95	—
卞 基 联 苯	—	—	—	—	—	0.97	—	—	—	—
菲	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	—
α -甲 基 萘	1.04 (20 $^\circ\text{C}$)	—	—	—	—	—	—	—	—	—

如果在给定的固定液上在任意温度下自(42)和(44)式可计算得到正庚烷的保留值 $V_g(C_7^0)$, 以及在该条件下自(45)、(46)和(47)式得到 $\ln(A_1^0)'$ 值, 则能由保留指数 I 根据[49]式计算出该组分的 V_g 值。由于

$$\ln V_g(n) = \ln V_g(C_7^0) + (n-7) \ln(A_1^0)', (48)$$

将(48)式代入(16)式, 得到

$$\ln V_g = \ln V_g(C_7^0) + \left(\frac{I}{100} - 7\right) \ln(A_1^0)', (49)$$

任何二组分的相对保留值 α 可以用下式计算:

$$\ln \alpha = \ln \frac{V_{g(2)}}{V_{g(1)}} = \ln(A_1^0)' \left(\frac{I_2 - I_1}{100} \right). (50)$$

总之, 近年来日益广泛地采用 Kováts 所提出的保留指数进行色谱定性, 并用来进行固定相的分类和评价。由于保留指数是以保留值的对数为基础的, 因此便于将分子结构和保留指数相关联, 但应注意所用参考物的影响。此外, 还应有正构烷烃的比保留值 (V_g) 及碳数规律常数 A_1^0 作补充, 才能较好地评价固定相。

气相色谱定量

随着气相色谱分析的广泛应用, 对于定量分析方法的研究日益引起人们的重视。用热导池色谱法的分析精度已可达 0.08%, 一般也应在 $\pm 2\%$ 以内^[24]。

在研究色谱定量时, 首先要考虑到所用鉴定器的类型及性能。热导池是典型的浓度型鉴定器, 其信号大小与载气中所含溶质蒸汽的浓度成正比。灵敏度 S_g 一般用毫伏/(毫克/毫升)表示。对于典型的质量型鉴定器, 灵敏度 S_t 只与单位时间进入鉴定器物质的质量有关, 而与载气流速无关, S_t 用毫伏/(克/秒)表示。氢火焰离子化鉴定器是质量型鉴定器, 然而 S_t 受进入鉴定器的气体流速的影响。氮离子化鉴定器是混合型鉴定器。因此实际使用的还只有象 Janak 氮量计鉴定器和 Brunel 质量鉴定器等积分型鉴定器, 才是严格的质量型鉴定器。

在流程色谱仪上目前多采用带自动归一化衰减器的绝对峰高定量法。对于浓度型鉴定器, 样品中任一组分的峰高 h 与其绝对量 m_i 间的关系由下式表示:

$$h = \frac{S_g}{1.065 u_2} \times \frac{m_i}{2\Delta V_{1/2}}, (51)$$

所以当进样量固定时某一给定物质的峰高与其在样品中的浓度成正比。式中 $2\Delta V_{1/2}$ 是以体积表示的峰宽, 受下列因素的影响^[25]:

$$2\Delta V_{1/2} = g V_g \sqrt{5.54 \frac{\lambda_{eff}^2}{L} \left(1 + \frac{\beta}{k'}\right)}, (52)$$

对于质量型鉴定器

表 7 各种极性固定液的 $A_1^0(\text{rel.})$ 值

硬脂酸丁酯	1.01	OV-17	0.92
硬脂酸丁氧基乙酯	1.00	OV-22	0.91
硬脂酸二乙二醇酯	0.98	OV-210	0.83
硬脂酸锌	0.96	OV-225	0.87
癸二酸二壬酯	0.99	三甲酚磷酸酯	0.94
癸二酸新戊二醇酯	0.92	PEG-600	0.85
苯二甲酸二壬酯	0.98	癸二酸聚丙二醇酯	0.91
SE-30	0.91	丁二酸乙二醇酯	0.79
SE-54	0.92	氰乙基蔗糖	0.75
OV-101	0.91	二甘油	0.93
OV-3	0.92	QF-1	0.83

$$h = \frac{St}{1.065u_2} \times \frac{m_i}{60 \times 10^3} \times \frac{1}{2\Delta t_{1/2}}, \quad (53)$$

此时

$$2\Delta t_{1/2} = \frac{k' + \beta}{u} \sqrt{5.54\lambda_{\text{eff}}^{\infty} L} = \frac{2\Delta V_{1/2}}{F_c}. \quad (54)$$

式中 u_2 代表记录器偏转 1 厘米所需毫伏数(毫伏/厘米), β 代表固定液的重量(克)。

以前曾证明^[8,9], 当载气流速增加时, $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$ 有一个极小值, 而 $\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}$ 趋近于一常数。从而可知对浓度型鉴定器当 $\lambda_{\text{eff}}^{\infty}$ 有最小值时以及对质量型鉴定器当 $\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\infty}}{u}$ 趋近于一常数时峰高受流速的影响是很小的。柱温对 V_g 和 k' 的影响很大, 而且是非等效的, 所以必须严加控制, 对 1% 的分析精度, 温度波动应保持在 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以内。此外, 绝对应答值严格保持恒定, 它对分析误差的影响是等效的, 即 S 值增加 1%, 则各峰高也增加 1%。对热导池来说, 电流 i 是主要影响因素, 因为 S 是与 i^3 成正比, 故

$$\frac{\Delta S}{S} = 3 \frac{\Delta i}{i}. \quad (55)$$

这就表明要使精度优于 1%, 电流应控制在 $\pm 0.3\%$ 以内。因为应答值的温度系数一般是每度 0.2%, 所以鉴定器温度保持在 0.5°C 以内已经足够了。此外, 进样量应当很小(对液体在 0.3 微升以内, 对气体在 0.3 毫升以内), 以便不使峰变宽造成 h 和 m_i 之间的非线性。因而只要是在鉴定器的线性范围内操作, 峰高定量法的线性应当是良好的。由于电位差计记录器的精度一般是 0.5 级, 所以要进行精度高于 0.5% 的分析, 应当采用更精密的数据记录系统, 如数字电压表。对于离子化鉴定器, 灵敏度除受电学因素影响外还受离子室结构的影响。

在峰面积定量法中, 因为面积 A 是信号对时间的积分, 所以对浓度型鉴定器

$$A = \frac{S_g}{F_c} m_i \text{ (毫克)}, \quad (56)$$

对质量鉴定器,

$$A = St_{m_i} \text{ (毫克)} \times 60 \times 10^3. \quad (57)$$

从(56), (57)式可知, 面积 A 不受柱温的影响。和峰高法一样, S 对各峰面积的影响是等效的。如果所用为一典型的质量鉴定器, 峰面积应与流速无关。但是目前还没有具有这种性能的微分鉴定器。当采用浓度型鉴定器时, 流速应严格控制, 它的影响是等效的。用进样阀进气体样品时, 如果大气压力保持恒定, 重复性可达 0.01%, 后者对所有组分的影响是等效的。当采用绝对峰高定量法时, 柱温是应严加控制的唯一增加的因素, 而用绝对面积定量法时, 柱温则是不需要严加控制。因为柱温是较易控制恒定的, 所以在工业色谱仪中广泛采用峰高法, 此时通过自动归一化衰减器, 记录器读数直接用各组分的浓度表示出来。

在分析实验室里, 峰面积法是最常使用的方法。如果全部组分都流出, 而且它们的校正峰面积可以测量, 则可使用校正峰面积的内部归一化法。不论是浓度型鉴定器还是质量鉴定器, 只要是在一次分析时(一般是几分钟)保持条件稳定。此外, 在定量分析中只要求相对应答值保持稳定, 又因为诸如进样量、载气流速、绝对应答值等因素对所有组分的影响都是等效的, 所以可互相等效地抵销。但是鉴定器本身的非线性对定量分析的影响是不能通过峰面积法归一化法来消除。对定量分析中使用的鉴定器(热导池和氢火焰离子化鉴定器)的基本要求是在使

用范围内,样品信号对载气中给定组成的数量有良好的线性关系.另一个要求是相对应答值 S' 的通用性. 热导池的相对应答值受各种变数的影响很小,看来是可以通用的. 对于氢火焰离子化鉴定器, C_5 以上烃类物质的相对重量应答值接近于 1, 但带各种官能团化合物的相对重量应答值与 1 的偏离较大, 还可能受离子室结构和操作参数的影响. 在峰面积测量中应当采用电子积分仪. 因为采用直接测量峰宽的方法,除了用读数显微镜等特殊办法外,一般误差都较大,因此有时采用峰高归一化法更为合适.

从(51)、(52)、(53)、(54)式可推知,不论浓度型还是质量型鉴定器,用归一化法时各组分的浓度含量百分数 P_i 可用下式计算:

$$P_i\% = \frac{\left(\frac{V'_{g(i)}h_i}{S'_i}\right) \times \left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right)}{\sum \left(\frac{V'_{g(i)}h_i}{S'_i}\right) \times \left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right)} \underset{k'_i \rightarrow \infty}{\cong} \frac{\frac{V'_{g(i)}h_i}{S'_i}}{\sum \frac{V'_{g(i)}h_i}{S'_i}} \quad (58)$$

由于流速对 V'_g 和 k'_i 无影响,对 β 的影响也很小,绝对应答值和进样量对不同组分的影响是等效的,可以相互抵销,所以只要相对应答值不变化和严格控制柱温,可以采用峰高归一化法,即:

$$P_i\% = \frac{h_i f_i^h}{\sum h_i f_i^h}, \quad (59)$$

式中校正因子 f_i^h 与相对应答值的关系,表示如下:

对浓度型鉴定器:

$$f_i^h = \frac{V'_{g(i)}}{S'_{g(i)}} \left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right), \quad (60)$$

对质量型鉴定器:

$$f_i^h = \frac{V'_{g(i)}}{S'_{g(i)}} \left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right). \quad (61)$$

从(58)式可知只有当 k'_i 很大时,才可以象一般峰面积法那样用峰高与保留值的乘积来进行定量分析计算,此时

$$P_i\% = \frac{t'_{r(i)} h_i f_i^{h'}}{\sum t'_{r(i)} h_i f_i^{h'}} \underset{k'_i \rightarrow \infty}{\cong} \frac{t'_{r(i)} h_i \left(\frac{1}{S'_i}\right)}{\sum t'_{r(i)} h_i \left(\frac{1}{S'_i}\right)} = \frac{t'_{r(i)} h_i f_i^A}{\sum t'_{r(i)} h_i f_i^A}, \quad (62)$$

式中校正因子 f_i^A 是 S'_i 的倒数,可以用来代替 $f_i^{h'}$. 对精确分析, $f_i^{h'}$ 与 S'_i 有如下的关系:

$$f_i^{h'} = \frac{\left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right)}{S'_i} = f_i^A \left(1 + \frac{\beta}{k'_i}\right), \quad (63)$$

如果样品中有的组分不流出和不产生信号,可采用内标法. 其影响因素与归一化法相似的.

总之,对于工业色谱仪,如果柱温和绝对应答值都严格控制,应采用带自动归一化衰减的绝对峰高测量的方法,直接给出浓度读数. 对实验室色谱仪,用带积分仪的峰面积归一化法较为适用. 使用数据处理完全自动化的计算机后更为有利. 唯一的要求是鉴定器线性、重复性以及相对应答值的通用性. 所有等效因素,如进样量、绝对应答值、载气流速、柱温等不需要严

格控制。用直接测量峰宽的方法误差很大,可采用峰高归一化法或保留时间乘峰高法,但应严格控制柱温。如果样品中有的组分不流出和不产生信号,则应采用内标法。

参 考 文 献

- [1] Ettre, L. S., Gas Chromatography, H. J. Noebels et al., Ed., 1961, Academic Press, New York.
- [2] Juvet, R. S., Cram, S. P., *Anal. Chem.*, **42** (1970), 5, 1R.
- [3] Cram, S. P., Juvet, R. S., *Anal. Chem.*, **44** (1972), 5, 213R.
- [4] Hartman, C. H., *Anal. Chem.*, **43** (1971), 2, 113A.
- [5] Selucky, M. L., *Chromatographia*, **4** (1971), 325.
- [6] Gough, T. A., Walker, E. A., *Analyst*, **95** (1970), 1.
- [7] 卢佩章、周良模、马兆兰,中国科学, **14** (1965), 705.
- [8] 卢佩章、周良模、马兆兰、刘世和、朱霞珍、王光华,中国科学, **14** (1965), 979.
- [9] 卢佩章、周良模、马兆兰、陈国静,中国科学, **14** (1965), 1171.
- [10] Вигдеграуз, М. С., Семкин, В. И., *Усп. хим.*, **40** (1971), 1073.
- [11] Kováts, E., *Sz. Helv. Chim. Acta.*, **42** (1959), 2709.
- [12] Schomburg, G., *Chromatographia*, **4** (1971), 289.
- [13] Cramer, C. A., Rijks, J. A., Pacakova, V., De Andrade, R., *J. Chromatog.*, **51** (1970), 13.
- [14] Agrawal, B. B., Tesarik, K., Janak, J., *J. Chromatog.*, **65** (1972), 207.
- [15] Mitra, G. D., Saha, N. C., *J. Chromatog. Sci.*, **8** (1970), 95.
- [16] Saha, N. C., Mitra, G. D., *J. Chromatog. Sci.*, **8** (1970), 84.
- [17] Rohrschneider, L., *J. Chromatog.*, **22** (1966), 6.
- [18] Supina, W. R., Rose, L. P., *J. Chromatog. Sci.*, **8** (1970), 214.
- [19] McReynolds, W. O., *J. Chromatog. Sci.*, **8** (1970), 685.
- [20] Rohrschneider, L., *J. Chromatog. Sci.*, **8** (1970), 105.
- [21] Hartkopf, A., *J. Chromatog. Sci.*, **10** (1972), 145.
- [22] Littlewood, A. B., *J. Gas Chromatog.*, **1** (1963), 6.
- [23] Littlewood, A. B., *Anal. Chem.*, **36** (1964), 1441.
- [24] 卢佩章、王才珠、凌育兰、汪瑞华,燃料化学学报, **7** (1966), 144.
- [25] 卢佩章、王才珠、汪瑞华、王小宇,化学学报, **32** (1966), 26.