

气相色谱中保留值与进样量的关系

李 蓉 李 璘 陈国亮³ 李华儒 耿信笃

(西北大学化学工程系,现代分离科学研究所,西安 710069)

摘 要 提出了测量气相色谱中吸附等温线的新方法,用不同进样量下测定的容量因子计算平衡时气-固两相组分浓度。利用建立的方法分别测量了正己烷、正壬烷和正十一烷在邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、阿皮松 2L(Apiezon)和 2-氧二丙腈(OPN)柱上的吸附等温线,讨论了色谱峰形状与吸附等温线的对应关系。研究了气相色谱中进样量对保留值的影响,利用佛伦德利希(Freundlich)吸附等温式导出了描述保留值与进样量关系的数学表达式。理论和实验证明,保留值与进样量具有良好的对数线性关系。

关键词 保留值,容量因子,吸附等温线,进样量

1 引 言

保留值是色谱分析最重要的参数之一,常作为定性分析的依据。在理想情况下,当操作条件一定,保留值的大小与进样量无关,此时色谱流出曲线对称呈高斯(Gauss)函数分布,对应吸附等温线为线性,这种色谱称线性色谱。但在实际测量中经常遇到的是偏离 Gauss 分布的不对称峰,保留值常随进样量发生改变,对应吸附等温线呈非线性。Giddings^[1,2]和 Dose^[3]等详细研究了引起色谱峰不对称的原因,主要归结为系统死时间、扩散和组分在两相中的传质阻力等,并建立了相应的方程,用来解释影响色谱峰对称性的各种因素。关于进样量对保留值的影响,一些作者曾有报道^[4,5],但大多仅限于定性说明。为了定量描述气相色谱中进样量对保留值的影响,我们根据佛伦德利希(Freundlich)吸附等温线方程导出了描述保留值与进样量关系的数学表达式,讨论了烷烃、芳烃、醇、酮和酯类化合物在不同色谱柱上保留值随进样量的变化规律。最初佛伦德利希(Freundlich)提出的吸附方程仅是一个经验公式,耿信笃等^[6,7]根据计量置换理论(stoichiometric displacement theory for adsorption, SDTA)对该式进行了理论推导,给出式中各项明确的物理意义,并用液-固体系进行了检验。计量置换模型是否也适用气-固吸附体系,虽然 Zhao Fengsheng 等^[8]用实验作过初步验证,但还需从理论上进一步论证。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

HP6890 型气相色谱仪(美国惠普公司)。所有试剂均为分析纯或色谱纯,水为二次蒸馏水。

2.2 容量因子和吸附等温线的测定

在同一色谱条件下(相同色谱柱、流速、柱温、检测室温度),用微量注射器注入色谱仪不同量试样,以热导检测器鉴定,记录保留时间 t_R ,死时间 t_0 用空气测量,计算容量因子 k 。吸附等温线由不同进样量测定的容量因子 k 、气-固两相体积和进样量,计算各点气-固两相平衡时浓度。

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线与色谱峰形状

气相色谱中测量吸附等温线最常用的方法是最大峰流出法^[4,9],我们曾用这个方法测定了正己烷、正壬烷和 C_{11} 烷分别在邻苯二甲酸二辛酯、阿皮松 2L 和 2-氧二丙腈柱上的吸附等温线,发现用最大峰流出法测得组分在固定相中的吸附量远大于进样总量,显然,这个结果与物料平衡相违背。为了正确描述组分在气相色谱过程中的分配规律,我们提出一个测量气相色谱吸附等温线的新方法。此法是利用

不同进样量下测定的容量因子和进样量求出组分在气2固两相达到分配平衡时的分量,然后根据气2固两相体积计算组分在两相分配平衡时的浓度。气相体积由死时间和载气流速确定;固定相体积由固定液浸涂量和密度计算。图 1 是按这个方法测量的不同类型色谱峰的吸附等温线。正己烷在邻苯二甲酸

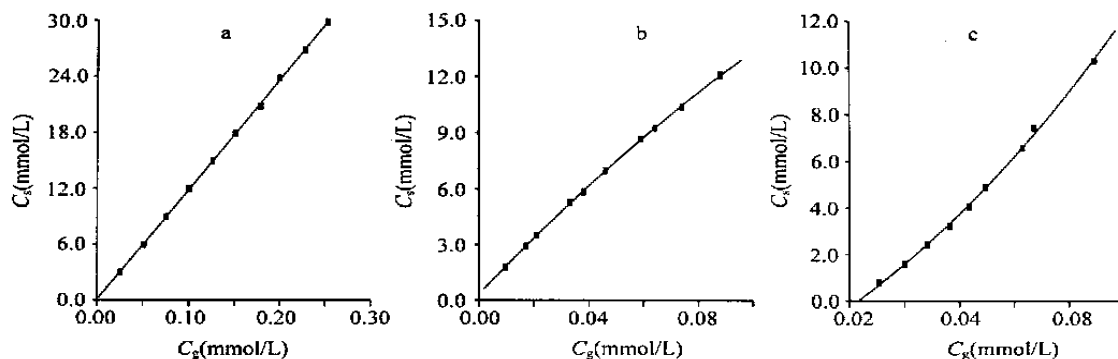


图 1 吸附等温线

Fig. 1 The adsorption isotherm

- a. 线性等温线(linear isotherm), DOP2正己烷(hexane):20% dioctyl phthalate (DOP) (2 m ×3 mm);柱温(column temperature):70 ;汽化室(vaporizer):170 ;检测室(detector):150 ;流速(flow rate):50 mL/min;进样量(sample size):3.1~31.0 μmol。
 b. 凸型等温线(convex isotherm), Apiezon2正壬烷(nonane):25% Apiezon2L (2 m ×3 mm);柱温(column temperature):170 ;汽化室(vaporizer):240 ;检测室(detector):190 ;流速(flow rate):59 mL/min,进样量(sample size):3.33~23.3 μmol。
 c. 凹型等温线(concave isotherm), ODPN2C₁₁烷(undecane):20% , 2xydiopropionitrile (ODPN) (3 m ×3 mm);柱温(column temperature):80 ;汽化室(vaporizer):190 ;检测室(detector):140 ;流速(flow rate):60 mL/min,进样量(sample size):1.90~23.7 μmol。

二辛酯柱为对称峰,对应吸附等温线呈线性(图 1a),其斜率为 118;正壬烷在阿皮松柱上为拖尾峰,对应等温线呈凸型(图 1b),斜率从 182 递减至 138;正十一烷在 2,2-氧二丙腈柱上为前伸峰,对应吸附等温线呈凹型(图 1c),斜率从 73 递增至 114。其它化合物色谱峰形与等温线也有类似对应关系。实验证明:等温线呈线性的色谱在一定进样范围分配系数不随气相组分浓度发生改变,而等温线为非线性的色谱分配系数是气相组分浓度的函数。对凸型吸附等温线分配系数随气相组分浓度的增加而减小,而对凹型吸附等温线分配系数与浓度关系正相反。由于色谱分析中的容量因子 k 与分配系数 k_d 紧密相关,因此,色谱保留值也与吸附等温线有内在联系。

3.2 保留值与进样量的关系

实验结果表明,对于不同类型色谱峰进样量对保留值的影响不相同。通常拖尾峰保留值随进样量的增加而减小,前伸峰保留值随进样量的增加而增大,仅对称峰在一定范围保留值不随进样量发生变化。由于色谱峰形状与吸附等温线类型有关,因此,利用吸附等温线方程有可能导出描述不同峰形保留值与进样量间的关系式。根据 Langmuir 等温方程,当气相中组分的分压很低时,组分在固定相中的浓度 C_s 和气相中分压 p 呈直线关系。当组分分压足够高达到饱和吸附时, C_s 与 p 无关。由于在气相色谱中组分在气相的分压适中,并且测定的吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温方程,因此达到吸附平衡时组分在固定相中的浓度 C_s 和在气相中的分压 p 可用下式表示^[10]:

$$C_s = kp^n \quad (1)$$

式中 k 和 n 是与温度有关的常数,通常 n 在 0~1 间(不含 0)。上式与耿信笃等导出的液2固体系计量置换方程数学形式相同^[6],不同的是该模型给出 n 明确的物理意义。设色谱过程组分在气相符合理想气体状态,并以浓度 C_g 代替分压 P 得(2)式:

$$C_s = k(RT)^n C_g^n \quad (2)$$

式中 R 为气体常数, T 为色谱柱绝对温度。

式(2)两边同除以 C_g 可得到组分在气2固两相分配系数 K_d 与浓度 C_g 的关系

$$K_d = k(RT)^n C_g^{n-1} \quad (3)$$

利用容量因子 k 与分配系数 k_d 关系,将(3)式改写为:

$$k = \frac{kV_s}{V_g} (RT)^n C_g^{n-1} \quad (4)$$

式中 V_g 和 V_s 分别为色谱柱中气相和固定相体积。

组分在气相浓度 C_g 与进样量 m (μmol) 有如下关系:

$$C_g = \frac{m}{V_g(1+k)} \quad (5)$$

通常 k 远大于 1,可近似认为 $1+k \approx k$,合并(4)和(5)式得

$$k = (kV_s)^{\frac{1}{n}} \frac{RT}{V_g} m^{(1-\frac{1}{n})} \quad (6)$$

对固定色谱柱在柱压、载气流速和柱温一定条件下,式(6)系数为常数,令其值为 A ,两边取对数得

$$\ln k = \ln A + (1 - \frac{1}{n}) \ln m \quad (7)$$

其中

$$\ln A = \ln \left[(kV_s)^{\frac{1}{n}} \frac{RT}{V_g} \right] \quad (8)$$

由式(7)看出,在一般气相色谱限定的进样范围,进样量和保留值呈对数线性关系,式中 $\ln A$ 为直线截距, $1 - \frac{1}{n}$ 为斜率。当 $n=1$ 时,斜率为 0,保留值与进样量无关,此时等温线呈线性,峰形对称。当 n 在 0~1 之间(不含 0)时,斜率为负,保留值随进样增加而减小,这时峰拖尾,等温线为凸型。

式(7)适用于线性和凸型等温线的分配过程,对凹型等温线分配过程 C_s 和 C_g 有下面关系:

$$C_s = k_0 (RT)^{\frac{1}{n}} C_g^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

式中 k_0 是与温度有关的常数。按照上法,同理可以导出适于凹型等温线分配过程保留值与进样量的关系:

$$\ln k = \ln A_0 + (1 - n) \ln m \quad (10)$$

由式(10)看出, n 在 0~1 之间(不含 0),斜率为正,峰前伸,等温线呈凹型,保留值随进样量的增加而增大。当 $n=1$ 时,保留值与进样量无关。

为了证实式(7)和式(10)的可靠性,我们在 20% 邻苯二甲酸二辛酯 P6201 担体、25% 阿皮松 P102 白色担体、30% 角鲨烷 P6201 担体、20% , 2 氧二丙腈 P6201 担体、20% 聚乙二醇 2400 P6201 担体和 Porapak Q 柱上,分别测定不同进样量烷烃、芳烃、醇、酮和酯类化合物的容量因子和对应峰面积,得到表 1、2 和 3 的结果。

由表 1~3 看出:(1)所有实验用化合物,在实验的进样范围 $\ln k$ 与 $\ln m$ 均呈良好线性关系,其线性相关系数均在 0.98 以上,表明用式(7)和式(10)表示非线性色谱保留值与进样量的关系是可行的;(2)如果将进样量对保留值的影响与对应色谱图加以比较,对拖尾峰测得 $\ln k$ 与 $\ln m$ 的线性斜率为负,保留值随进样量的增加而减小;对前伸峰 $\ln k$ 与 $\ln m$ 关系的斜率为正,保留值随进样量的增加而增大;对称峰 $\ln k$ 与 $\ln m$ 斜率为 0,在一定范围保留值不随进样量变化,这同理论导出结果一致;(3)无论前伸峰和拖尾峰 $\ln k - \ln m$ 的斜率求得的 n 均在 0~1 之间,与 Freundlich 吸附等温线经验式中 n 所限定的范围相同。从 $\ln k$ 与 $\ln m$ 间的线性关系,斜率的正负号和 n 所限定范围可以看出,常见化合物在气相色谱过程中的分配符合 Freundlich 分布。这就意味着气-液色谱的保留机理与气-固色谱相同,也是一个吸附分配过程;(4)从表 2 和表 3 的结果可看出,尽管表中实验化合物的保留值随进样量发生变化,但各化合物的峰面积仍与进样量有很好线性关系 ($A \propto m$),其线性相关系数几乎都在 0.99 以上,说明化合物在色谱过程吸附等温线虽不为线性,但在一定程度仍能满足定量分析的要求。然而对定性分析,经常遇到的是保留值随进样量变化的非线性色谱。由于在非线性的气相色谱中保留值对进样量的变化比较敏感,因此,在精确测量中,为获得重复结果应使各次进样量尽量一致;(5)同一化合物在不同色谱柱可呈现不同色谱峰形,如甲苯在邻苯二甲酸二辛酯柱上为对称峰,保留值与进样量无关;而在阿皮松柱上为拖尾峰,保留值随进样量增加而减小;在聚乙二醇 2400 柱上

为前伸峰,保留值随进样量增加而增大。甚至同一化合物在相同色谱柱上也因进样量范围的不同而呈现不同的吸附等温线。例如正丁酮在聚乙二醇2400柱上,当进样量在 5.47 ~ 54.6 μmol 等温线呈线性,峰对称。但在 54.6 ~ 403 μmol 范围,等温线为非线性。70 柱温下测得等温线为凹型,峰前伸。80 时测得等温线为凸型,峰拖尾(图略)。

表 1 对称峰 $\ln k$ 与 $\ln m$ 关系Table 1 The relation between $\ln k$ and $\ln m$ for symmetrical peak

化合物 Compounds	进样量变动范围 Changing region of sample size $\ln m$ (μmol)	容量因子 Capacity factor ($\ln k$)	化合物 Compounds	进样量变动范围 Changing region of sample size $\ln m$ (μmol)	容量因子 Capacity factor ($\ln k$)
正己烷 Hexane	1.130 ~ 3.430	1.194	甲苯 Toluene	1.320 ~ 3.334	1.754
正庚烷 Heptane	1.873 ~ 5.274	1.174	正丁酮 Butanone	2.362 ~ 3.460	2.612
苯 Benzene	1.500 ~ 3.515	0.8403			

注(note):邻苯二甲酸二辛酯柱(Dop):正己烷(hexane)2甲苯(toluene);聚乙二醇2400柱(polyethylene glycol2400):正丁酮(butanone)

表 2 拖尾峰 $\ln k$ 2 $\ln m$ 关系Table 2 $\ln k$ 2 $\ln m$ relation for tailed peak

化合物 Compounds	进样量的变动 Region of sample size $\ln m$ (μmol)	容量因子变动 Change of capacity factor ($\ln k$)	截矩 Intercept ($\ln A$)	斜率 Slope (1 - $1Pn$)	相关系数 Correlation coefficient r	进样量2面积相关系数 Correlation coefficient of area2sample size2area r
正戊烷 Pentane	1.193 ~ 3.901	0.9808 ~ 0.6444	1.157	- 0.1299	- 0.995	-
正己烷 Hexane	- 0.2965 ~ 1.495	1.032 ~ 0.9008	1.015	- 0.07425	- 0.996	0.999
正庚烷 Heptane	0.9552 ~ 3.663	2.374 ~ 1.986	2.526	- 0.1438	- 0.997	0.998
正壬烷 Nonane	1.202 ~ 3.282	2.578 ~ 2.308	2.754	- 0.1330	- 0.992	0.994
正癸烷 Decane	1.363 ~ 3.378	1.572 ~ 1.386	1.707	- 0.0927	- 0.993	0.997
正十一烷 Undecane	0.6408 ~ 3.349	2.013 ~ 1.780	2.084	- 0.0853	- 0.990	0.998
正十二烷 Dodecane	0.7830 ~ 2.575	3.245 ~ 3.062	3.333	- 0.1023	- 0.995	1.00
正十三烷 Tridecane	1.176 ~ 3.191	2.717 ~ 2.515	2.845	- 0.1027	- 0.991	0.998
苯 Benzene	1.500 ~ 4.208	1.281 ~ 0.9932	1.475	- 0.1116	- 0.988	0.998
甲苯 Toluene	1.320 ~ 4.028	1.864 ~ 1.548	2.043	- 0.1182	- 0.993	0.998
乙苯 Ethyl benzene	1.134 ~ 3.842	2.356 ~ 2.022	2.525	- 0.1268	- 0.993	0.998
戊醇 Pentanol	1.255 ~ 3.963	1.456 ~ 1.214	1.595	- 0.0934	- 0.991	0.998
丁酮 Butanone	1.667 ~ 3.458	3.069 ~ 2.766	3.347	- 0.1659	- 0.998	0.998
正丁醇 Butanol	0.7110 ~ 3.419	3.060 ~ 2.686	3.170	- 0.1350	- 0.990	0.997
醋酸乙酯 Acetic ether	2.318 ~ 4.621	2.143 ~ 1.684	2.563	- 0.1936	- 0.991	0.986

注(note):阿皮松柱(apiezon):正戊烷(pentane)2丁酮(butanone);PorapakQ柱:正丁醇(butanol);角鲨烷柱(squalane):醋酸乙酯(acetic ether)

表 3 前伸峰 $\ln k$ 2 $\ln m$ 的关系Table 3 $\ln k$ 2 $\ln m$ relation for skew front peak

化合物 Compounds	进样量变化 Region of sample size $\ln m$ (μmol)	容量因子变动 Change of capacity factor ($\ln k$)	截矩 Intercept ($\ln A$)	斜率 Slope (1 - n)	相关系数 Correlation coefficient r	面积进样量相关系数 Correlation coefficient of area2sample size r
正辛烷 Octane	3.382 ~ 5.684	2.002 ~ 2.302	1.537	0.1300	0.980	0.999
正壬烷 Nonane	1.020 ~ 4.016	1.956 ~ 2.056	1.915	0.03290	0.979	0.999
乙苯 Ethyl benzene	2.050 ~ 3.149	3.481 ~ 3.514	3.419	0.0297	0.992	1.000
癸烷 Decane	2.684 ~ 3.378	1.868 ~ 2.049	1.159	0.2640	1.000	-
正十一烷 Undecane	1.334 ~ 3.166	2.017 ~ 2.408	1.708	0.2134	0.993	-
正十二烷 Dodecane	0.7830 ~ 4.472	2.449 ~ 3.453	2.179	0.282	0.995	0.998
正丁醇 Butyl alcohol	2.503 ~ 4.112	2.932 ~ 2.993	2.807	0.0445	0.992	0.992
甲苯 Toluene	2.824 ~ 3.922	2.923 ~ 2.959	2.827	0.0331	0.989	0.991
醋酸乙酯 Acetic ether	2.318 ~ 6.230	2.378 ~ 2.479	2.320	0.0238	0.981	-

注(note):邻苯二甲酸二辛酯柱(Dop):正辛烷(octane)2乙苯(ethyl benzene);, 2氧二丙腈柱(, 2oxydipropionitrile):癸烷(decane)2正丁醇(butyl alcohol);聚乙二醇2400柱(polyethylene glycol2400):甲苯(toluene),醋酸乙酯(acetic ether)

References

- Giddings J C. *Anal. Chem.*, **1963**, 35(13): 1999 ~ 2002

- 2 Giddings J C. *J. Chromatogr.*, **1961**, 5: 46 ~ 60
- 3 Dose E V, Guiochon G. *Anal. Chem.*, **1990**, 62: 1723 ~ 1730
- 4 Huber J F K, Gerritse R G. *J. Chromatogr.*, **1971**, 58(2): 137 ~ 158
- 5 Engelhardt H. Translation by Yang Wenlan(扬文澜), Ma Yanlin(马延林). *High Performance Liquid Chromatography* (高效液相色谱法). Beijing(北京): Mechanical Industry Press(机械工业出版社), **1982**: 97 ~ 101
- 6 Geng Xindu(耿信笃). *Guide to the Theory of Modern Separation Science* (现代分离科学理论导引). Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), **2001**: 54 ~ 110
- 7 Geng Xindu(耿信笃), Regnier F E, Wang Yan(王彦). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), **2001**, 49: 880 ~ 889
- 8 Zhao Fengsheng, Shen Jianhua. *Langmuir*, **1995**, 4: 1403 ~ 1407
- 9 Domingo G M, Lopez G F J, Lopez G R, Moreno C C. *J. Chromatogr.*, **1985**, 324: 19 ~ 28
- 10 Fu Xiancai(傅献彩), Shen Wenxia(沈文霞), Yao Tianyang(姚天扬). *Physical Chemistry* (物理化学). Fourth Edition(第四版), Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), **1990**: 938 ~ 939

Relationship between Retention and Sample Size in Gas Chromatography

Li Rong, Li Jin, Chen Guoliang³, Li Huaru, Geng Xindu

(Department of Chemical Engineering, Institute of Modern Separation Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract A new method used to measure the adsorption isotherm has been proposed in gas chromatography. It is based on the constituent concentration of gas phase and stationary phase at the equilibrium can be calculated by using capacity factor determined under injecting different sample size. The adsorption isotherms of *n*2hexane, *n*2nonane and *n*2undecane on dioctyl phthalate (DOP), ApiezonL and 2oxydipropionitrile (ODPN) column were determined using the established method, respectively. The corresponding relation between the chromatographic peak shape and adsorption isotherm type was also discussed. The influence of sample size on the retention was investigated in gas chromatography. A mathematical expression describing the relationship of the retention and sample size was derived from Freundlich adsorption isotherm equation. The theory and experiment show that the logarithm of the capacity factor and sample size has good linear relation.

Key words Retention, capacity factor, adsorption isotherm, sample size

(Received 18 November 2002; accepted 30 June 2003)

《色谱》征订启事

《色谱》(国际标准刊号 ISSN 1000 - 8713, 国际期刊 CODEN 编码 SEPUEP, 国内统一刊号 CN 21 - 1185PO6)是中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行的专业性学术期刊。于1984年创刊。重点报道色谱学科的学术理论、色谱仪器与部件的研制开发、色谱及其相关技术在各领域应用的原始性、创新性科研成果。设有研究报告、研究快报、专论与综述、研究简报、技术与应用等多种栏目,并载有色谱方面的书评与书讯、国内外学术活动简讯、色谱仪器及相关产品广告等内容。读者对象为从事色谱理论研究及分析工作的化学分析工作者、大专院校相关专业的师生、色谱仪器开发单位的有关人员。

《色谱》为双月刊,每期96页,大16开,单价15元,全年90元。广告经营许可证:大临广审字L000015。国内邮发代号8-43,可通过全国各地邮局订购。国外发行代号DK21010,可通过中国出版对外贸易总公司(北京782信箱)订购。漏订的读者可直接与《色谱》编辑部联系补订。

地址:大连市中山路457号,邮编:116023,电话/传真:(0411)4379021, E-mail:sepu@dicp.ac.cn,网址: http: www.sepu.dicp.ac.cn