科学通报
第41卷 第8期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年4月

极性相近固定相的气相色谱保留指数的双柱换算

石 威 梁鑫淼 卢佩章
(中国科学院大连化学物理研究所，国家色谱研究分析中心，大连 116012)

关键词 气相色谱 保留指数 双柱换算

气相色谱保留指数是反映和研究溶质在色谱过程中保留行为的重要数据．而保留指数的双柱换算是一种以较少的系数推求大量的、准确的色谱保留指数的方法．李浩春等采用双柱换算成功地预测了两千多种烃类化合物在数十种固定相上的保留值[1,2]．从色谱保留值的一般经验公式也可以得出双柱换算公式[3,4]，但其理论和实际意义都十分有限．从理论上探讨双柱换算可以解决更广范围内化合物在多种固定相上的保留值预测问题．

1 理论部分

气相色谱双柱换算方程[5]：

$$I=100n+\frac{1+K'}{1+K}(I'-100n)+\frac{100}{\Delta\alpha_{CH_2}(1+K)}\left[K\left(\frac{B_1}{B_n}\alpha_A-\alpha_n\right)-\right.$$

$$\left.K'\left(\frac{B_1'}{B_n'}\alpha_A-\alpha_n\right)+K\frac{B_2\mu_A^2+B_3+B_4}{B_n}-K'\frac{B_2'\mu_A^2+B_3'+B_4'}{B_n'}\right], \quad (1)$$

其中 I, I' 分别为溶质在两个固定相上的保留指数，n 为正构烷碳数，

$$K=\frac{B_nV_s^l\Delta\alpha_{CH_2}}{RT\Delta V_{CH_2}^l},\quad K'=\frac{B_n'V_s^{l'}\Delta\alpha_{CH_2}}{RT\Delta V_{CH_2}^l},\quad B_1=N_0\frac{Z}{r^6}\left(\frac{3}{2}\frac{\alpha_sI_A+I_s}{I_A+I_s}+\mu_s^2\right),$$

$$B_2=N_0\frac{Z}{r^6}\left(\frac{2}{3}\frac{\mu_s^2}{kT}+\alpha_s\right),\quad B_3=-N_0\chi_{AH},\quad B_4=-N_0\chi_{rep}.$$

脚注A, n, s分别代表溶质，有 n 个碳数的内标正构烷和固定相．上标撇指另一固定相的相应值．χ_{AH}，χ_{rep} 分别为溶质与固定相的氢键和排斥作用能，Z, r 为溶质与固定相作用的配位数和作用距离，μ, V^l, α, I 分别为偶极矩、摩尔体积、极化率和第一电离能，N_0, R, T 为 Avogadro 常数、气体常数和绝对温度．

(1)式经过整理，消去正构烷烃校正项后可表示为

1995-08-28 收稿，1995-12-11 收修改稿

$$I=\frac{1+K'}{1+K}I'+\frac{100\,\alpha_A}{(1+k)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_1}{B_n}-K'\frac{B_1'}{B_n'}\right)+\frac{100\,\mu_A^2}{(1+K)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_2}{B_n}-K'\frac{B_2'}{B_n'}\right)+$$

$$\frac{100}{(1+K)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_3+B_4}{B_n}-K'\frac{B_3'+B_4'}{B_n'}\right),\tag{2}$$

即

$$I=AI'+B\alpha_A+C\mu_A^2+D,\tag{3}$$

其中

$$A=\frac{1+K'}{1+K},\ B=\frac{100}{(1+K)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_1}{B_n}-K'\frac{B_1'}{B_n'}\right),\ C=\frac{100}{(1+K)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_2}{B_n}-K'\frac{B_2'}{B_n'}\right),$$

$$D=\frac{100}{(1+K)\Delta\alpha_{CH_2}}\left(K\frac{B_3+B_4}{B_n}-K\frac{B_3'+B_4'}{B_n'}\right),\ A\approx\frac{B_n'}{B_n}$$ 可近似看作正构烷在两种固定相上色散作用能的比值，它反应了两种固定相的相似程度[1]. A 愈接近于 1 表明这两种固定相极性愈相近.

(3)式中 $B\alpha_A$ 代表溶质在两个固定相间色散作用能的差值. 不同的取代基团对溶质分子整体在色散作用能中的贡献不同，且与取代基团的分子量成正比，因为色散作用具有加和性，所以对有相同类型取代基团结构的一类化合物可以用取代基团的数目代替 α_A. 对仅碳链变化的一类化合物以碳链上的碳数作为 α_A 项；对有多种取代基团的化合物则将各类取代基团数分别作为 α_A 项. $C\mu_A^2$ 代表溶质在两个固定相间定向和诱导作用能的差值. 由于 C 中的 B_2 值对同族化合物即为常数范围比 B_1 的同系物要大，因此 C 值在多数情况下很小，可忽略不计.

由公式(2)可知，当两固定相极性接近，而且溶质具有相同类型的取代基团结构时，溶质与两个固定相相互作用的作用方式与作用距离相类似，使得 B_1 和 B_2 在两个固定相间的差值很小，因此一个固定相上的保留指数对换算到另一个固定相上的保留指数贡献最大.

2　计算部分

气相色谱保留指数均来自文献.

多元线性回归程序为自编程序在 IPC486/DX-2 计算机上运算. 利用文献数据分别对卤代苯和烷基苯、卤代脂肪烃、醇、酯类化合物在不同极性固定相上的保留指数换算进行了研究.

3　结果与讨论

对 54 个卤代苯和烷基苯在 140℃从 OV-1 到 SE-54 固定相的换算，考察分别将两个固定相上的保留指数直接回归和按苯环上取代基团种类将化合物分类分别用 OV-1 上的保留指数和取代基团数与 SE-54 上的保留指数进行回归. 结果如表 1 所示，从表中可看出，对卤取代和烷基取代苯的保留指数换算将苯环上各取代基团数作为回归项能够提高换算精算，而是否将

1) 张祥民. 环境样品气相色谱分析人工干预智能优化与定性. 中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文，1993. 29～33

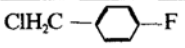
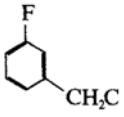
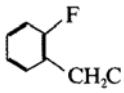
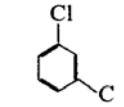
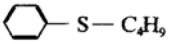
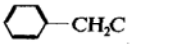
溶质按取代基团分类分别换算精度均变化不大. 再对 29 个卤代苯和烷基苯在 60℃ 从 OV-1 和 SE-54 固定相的换算得到的回归方程为 $I_{SE\text{-}54}=1.027\,I_{OV\text{-}1}-2.570\,N_C-0.132\,N_F+0.163\,N_{Cl}+1.125N_{Br}-1.424$, 回归系数 $r=0.999\,9$ 标准偏差 S.D.=1.31. 由表 1 和上面的回归方程可看到氟、氯、溴、碘前的系数的绝对值是氟 < 氯 < 溴 < 碘, 而且氟原子数前的系数与氟、氯、溴、碘前的系数相反, 这就说明对卤素原子其色散作用在 OV-1 和 SE-54 两相间的差值是按氟、氯、溴、碘顺序增大的, 氟原子前的系数与氯、溴、碘前的系数相反表明溶质分子中的氟原子与氯、溴、碘原子对换算的贡献不同. 说明氟与固定相分子相互作用方式与氯、溴、碘的不同. 因此取代基的大小和电负性对双柱换算有较大影响.

表 1 54 种烷基和卤代苯从 OV-1 到 SE-54 固定相上的保留指数换算[a)]

	回归方程	n	r	S.D.
(1)	$I_{SE\text{-}54}=1.028\,I_{OV\text{-}1}-4.24$	54	0.998 6	6.15
(2)	$I_{SE\text{-}54}=1.093\,I_{OV\text{-}1}-7.436\,N_C-49.280$	13	0.999 5	3.32
(3)	$I_{SE\text{-}54}=1.123\,I_{OV\text{-}1}-9.606\,N_C-13.893\,N_{Cl}-2.494$	20	0.999 7	2.88
(4)	$I_{SE\text{-}54}=1.210\,I_{OV\text{-}1}-21.060\,N_C-47.046\,N_{Br}-26.261$	9	0.999 6	3.04
(5)	$I_{SE\text{-}54}=1.111\,I_{OV\text{-}1}-9.058\,N_C+1.632\,N_F-0.428\,N_{Cl}-9.294\,N_{Br}-24.724\,N_I-61.498$	54	0.999 7	3.20

a) n 指化合物的数目, r 是回归系数, S.D. 是标准偏差, N 为苯上取代基团数; 保留指数取自文献[6]; (1),(5) 所有化合物, (2) 烷基苯, (3) 烷基和氯取代苯, (4) 烷基和溴取代苯

表 2 预测 7 个卤代苯和烷基苯化合物 60℃ 在 SE-54 上的保留指数

溶 质	$I_{OV\text{-}1}$[a)]	$I_{SE\text{-}54(预)}$
	986.08	1 008.26
	983.63	1 005.74
	980.09	1 002.11
	984.00	1 008.98
	978.62	1 003.46
	993.55	1 008.18
	981.06	1 003.23

a) I_{ov-1} 取自文献[6]

基于上述思想可以由化合物已知的保留指数预测相同取代类型化合物在极性相近固定相上的保留指数, 表 2 就是利用上述的换算方程预测的 7 种烷基和卤素原子取代苯类化合物, 而 Sadtler 气相色谱保留指数库中未列出的 60℃ 在 SE-54 上的保留指数.

为考查不同极性固定相对保留指数换算的影响, 利用上述方法对烷基苯、卤代脂肪烃类、醇类、酯类化合物在不同极性固定相上的保留指数进行了换算, 结果如表 3,4 所示.

从表 3,4 可知, 对气相色谱不同固定相上保留指数换算, 固定相极性的差别是影响换算精度的首要因素, 表中无论对烷基苯还是卤代脂肪烃类、醇类、酯类, 从 Squalane 固定相换算到 SE-30, Ucon LB 550X 固定相和由 OV-1 固定相换算到 SE-54 固定相其 r 值分别为 0.999 1(烷基苯)、0.998 1(烷基苯) 和 0.999 4(卤代脂肪烃)、0.999 9(醇类)、1.000(酯类),S.D.值分别为 3.13(烷基苯) i. u、4.32 i. u(烷基苯) 和 4.26 (卤代脂肪烃) i.u、1.09(醇类) i. u、1.35(酯类)i.u 均能达到较好的精度, 而对极性差别较大的

表 3　用烷基苯类化合物在 Squalane 固定相上的保留指数与 SE-30, Ucon LB 550X, Carbowax-20m, TCEP 固定相上的保留指数换算的回归系数与预测到这些固定相上的保留指数的标准偏差

固定相	C.P.值[a)]	r		S.D.	
		A	*B*	*A*	*B*
SE-30	5	0.998 8	0.999 1	3.44	3.13
Ucon LB 550X	24	0.997 6	0.998 1	4.79	4.32
Carbowax-20m	55	0.985 7	0.993 0	10.68	7.48
TCEP	98	0.952 5	0.979 0	17.61	11.71

a) C. P.值 $= \dfrac{\sum_{1}^{5} \Delta I^{\text{固定液}}}{\sum_{1}^{5} \Delta I^{\text{OV-275}}} \times 100$, ΔI 为 McReynolds 常数; 保留指数取自文献[7]

表 4　卤代脂肪烃、醇类和酯类化合物在 OV-1 固定相上的保留指数与在 SE-54 和 PEG-20 m 固定相上的保留指数进行回归所得回归系数和预测到 SE-54 和 PEG-20 m 固定相上的保留指数的标准偏差[a)]

固定相(换算温度)	SE-54				PEG-20 m			
	r		S.D.		r		S.D.	
	A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
卤代脂肪烃(140℃)	0.996 8	0.999 4	9.61	4.26	0.420 9	0.974 3	145.21	36.05
醇类(60℃)	0.999 9	0.999 9	1.16	1.09	0.544 0	0.872 6	46.47	27.05
酯类(140℃)	0.999 9	1.000	2.07	1.35	0.991 7	0.992 3	22.65	21.77

a) 保留指数取自文献[7]; *A* 指两个固定相上的保留指数直接回归; *B* 指将碳数(醇类、酯类)和卤素原子数也作为回归项

固定相间的双柱换算, 如烷基苯由 Squalane 固定相换算到 Carbowax-20 m, TCEP 固定相和卤代脂肪烃、醇类、酯类由 OV-1 固定换算到 PEG-20 m 固定相其 r 值分别为 0.993 0(烷基苯), 0.979 0(烷基苯) 和 0.974 3(卤代脂肪烃)、0.872 6(醇类)、0.992 6(酯类), S.D. 值分别 7.48 (烷基苯)i.u、11.71(烷基苯)i.u 和 36.05(卤代脂肪烃)i.u、27.05(醇类)i.u、21.77(酯类)i.u 均不能达到定性的要求.

对所研究的一类化合物性质对换算精度也是一个重要影响因素. 如表 3 中, 烷基苯分别由 Squalane 换算到 SE-30 和到 Carbowax-20 m 固定相其 r 值由 0.999 1 到 0.993 0, S.D. 值由 3.13 到 7.48 精度下降不很大; 而在表 4 中对卤代脂肪烃类化合物、醇类、和酯类分别由 OV-1 换算到 SE-54 和 PEG-20 m 其 r 值由 0.999 4 到 0.974 3(卤代脂肪烃类)、0.999 9 到 0.872 6(醇类)、1.000 0 到 0.992 3(酯类), S.D. 值由 4.26 到 36.05(卤代脂肪烃类)、1.09 到 27.05(醇类)、1.35 到 21.77(酯类)则下降很大. 造成这种现象的原因首先是反映溶质与固定相相互作用的方式和作用距离的 B_1 值在两个极性差别较大的固定相间的差值不为常量, 其次所研究化合物的极性因结构和不同极性取代基团的位置也对 B_1 在两个固定相间的差值产生重要影响.

采用双柱换算的方法可以解决非极性和弱极性化合物在两个极性相近固定相间的保留指数换算问题, 对于那些含多种取代基团的一种类型化合物如既有烷基又有卤素原子取代的苯类化合物采用双柱换算可以从已知的保留指数预测出那些具有相同取代基团类型的化合物的保留指数.

4 结论

用气相色谱保留指数理论公式讨论了两个极性相似的固定相上保留指数换算，对具有相同取代基团类型的化合物把各类取代基团数目作为其在色谱保留过程中的色散作用的量度引入双柱换算公式．由双柱换算公式中各个取代基团数目前的系数可以比较各官能团在色谱过程中的不同作用．固定相极性的差别是决定换算精度的首要因素．所研究溶质性质为次要因素．对于极性差别较大的两个固定相间保留指数的双柱换算，还需作进一步的研究．

参 考 文 献

1 李浩春，戴朝政，卢佩章等．用微处理机计算和预测低沸点异构烷烃的保留指数．科学通报，1981, 26: 1 491～1 494

2 李浩春，戴朝政，卢佩章等．微处理机在线判定气相色谱法低沸点碳氢化合物色谱峰．科学通报，1983, 28: 84～86

3 Kaliszan R. Chromatography in stuies of quantitative structure-activity relationships. J Chromatogr, 1981, 220: 71～83

4 Kaliszan R, Höltje H D. Gas chromatographic determination of molecular polarity and quantum chemical calculation of dipole moments in a group of substituted phenols. J Chromatogr, 1982, 234: 303～311

5 卢佩章，戴朝政．色谱理论基础．北京：科学出版社，1989. 204～207

6 The sadtler standard gas chromatography retention index library. Sadtler Research Laboratories. Philadelphia PA, 1986

7 Dimov P D. Prediction of rentention indices of aromatic hydrocarbons on phases of different polarity. J Chromatogr, 1981, 216: 321～325