控制气液色譜分离的因素

用冲洗法气液色譜分析極复杂的、沸点在300°以下成份的混合物，已在許多分析領域中获得广泛的应用[1-2]。但对色譜柱（即固定液）及分析条件的选擇多采用經驗式的方法。許多著者都采用理論塔片数（n）的概念来描述色譜柱的操作效能，而用相对保留体积 $V_R=\frac{V_{g2}}{V_{g1}}$（$V_{gi}$ 是某物質 i 的单位保留体积）来表示色譜柱的选擇性能[3-5]。根据目前色譜理論研究上所达到的成果[6-9]，我們进一步研究了二个物質間的分离問題，認为在不同的操作条件下，当影响色譜区域扩張的主要因素不同时，应采用不同的指标来代表气液色譜柱的选擇性能(H)和柱的操作效能(F)。并提出了簡便的方法来判别在該操作条件下什么是影响色譜区域扩張的主要因素。

在一般情况下液膜扩散过程是影响气液色譜区域扩張的主要因素。此时柱的选擇性 $H_{液}$ 和操作效能 $F_{液}$ 应表示如下：

$$H_{液}=\frac{V_{g2}-V_{g1}}{V_{g1}^{0.5}+V_{g2}^{0.5}} \qquad (1)$$

$$F_{液}=\sqrt{\frac{16}{\pi}}\frac{g^{0.5}D_{II}^{0.5}}{i\cdot\alpha^{0.5}\cdot q^{0.5}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{n^{0.5}}{V_g^{0.5}} \qquad (2)$$

$$\sqrt{\ln\frac{C_{max}}{C_0}}=H_{液}\cdot F_{液} \qquad (3)$$

在推导时設 $C_{max1}=C_{max2}$，$D_{II}^1=D_{II}^2$。其中 g 表示固定液克数，D_{II} 是物質在液膜中扩散系数，l 是液膜厚度，α 是冲洗剂綫速，q 是柱截面，C_{max} 是物質在冲洗剂中的最大濃度。C_0 为二物質在流出曲綫相交点的濃度。

在某些極端的操作条件下（極慢的冲洗剂流速，極薄的液膜，很高的柱溫等）气相的縱向扩散逐漸成为影响区域扩張的主要因素（分子扩散 $H_{分}$，$F_{分}$ 或渦流扩散 $H_{渦}$，$F_{渦}$），此时柱选擇性及柱操作效能可表示如下：

$$H_{縱}=H_{分}=H_{渦}=\frac{V_{g2}-V_{g1}}{V_{g1}+V_{g2}} \qquad (4)$$

当 $V_{g2}-V_{g1}$ 和 $2V_{g1}$ 比較，小到可以忽略时

$$H_{液}=\frac{V_{g2}-V_{g1}}{2V_{g1}+(V_{g2}-V_{g1})}\doteq\frac{1}{2}(V_R-1) \qquad (4')$$

而

$$F_{分}=k_1\alpha^{0.5}L^{0.5}D_I^{-0.5}=\frac{n^{0.5}}{\sqrt{2}} \qquad (5)$$

$$F_{渦}=k_2L^{0.5}d_p^{-0.5}=\frac{n^{0.5}}{\sqrt{2}} \qquad (6)$$

其中 k_1 是和柱填充情况有关的常数，k_2 是和渦流扩散有关的常数，L 是柱长，d_p 是担体粒度而 D_I 是气相分子扩散系数。从上述关系式可知，用理論塔片数来描叙色譜柱的分离效能和用相对保留体积来描述柱选擇性的概念，只有在某些極端情况下（即当縱向扩散为区域扩張的主要因素时）才能应用（公式5、6）。而在一般情况下，当液膜扩散为区域扩張的主要因素时上述概念則不能应用。因为根据公式（2）可知，$F_{縱}$ 是一个能代表操作效能的指标，而 n 却对不同的物質（即 V_g 不同）有不同的数值，故不能代表柱效能，而代表柱选擇性的指标是 $H_{液}$（公式1）。

用下述方法来判别影响色譜区域扩張的主要因素。对上述三种情况，$\Delta V=\frac{g}{F}\sqrt{\ln\frac{C_{max}}{C}}V_g^x$。〔$\Delta V$ 是当 $\frac{C_{max}}{C}$ 为定值时（例如为2时），色譜区域的寬度）故可根据 $\log V_g$ 和 $\log\Delta V$ 的关系圖来求得在所采用的操作条件下的 x 值。当影响色譜区域扩張的主要因素是液膜扩散时，$x\longrightarrow 0.5$，当为縱向扩散时則 $x\longrightarrow 1.0$。从而可用有关指标 H、F 来指导分离条件的选擇。

研究以硅藻土保温磚作担体，以丁酮酸乙酯为固定液的气液色譜法来分析气体烃 C_4 餾份中8个成份的結果及用邻苯二甲酸二丁酯作固定液分析 C_1--C_4 醇混合物的結果可知，在所用的操作条件范圍內，影响色譜区域扩張的主要因素均为液膜扩散。当操作条件一定时，对不同的气对 F 值都是一常数，而 n 的变化則可在一倍以上。用 $H_{液}$ 可闡明实驗結果，即各物質对分离的难易及为何所有的气对都是在較低的溫度下有較好的分离效能。采用 $H_{縱}$ 則不能使实驗結果得到完滿的闡明，并且有显著的矛盾。

卢佩章　呂祖芳　李浩春

（中国科学院石油研究所）

1957年10月8日

[1] A. T. James, Research, **8**, 8 (1955).
[2] Н. А Фукс, Усп. хми., **25**, 845 (1956).
[3] D. H. Desty, Nature, **179**, No. 4553, 240 (1957).
[4] C. Phillips, Gas Chromatography (1956).
[5] A. T. James, Anal. Chem., **28**, 1564 (1956).
[6] Н. Н. Туницкий, ДАН. СССР. **99**, 577 (1954).
[7] Н. Н. Туницкий., Е. П. Чернева, ЖФХ, **24**, 1350 (1950).
[8] Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, ЖФХ, **26**, 1425 (1952).
[9] J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Science, **5**, 271 (1956).