反相离子对色谱中保留值变化规律式中系数的考察*

邹汉法　张玉奎　卢佩章

（中国科学院大连化学物理研究所、中国大连色谱技术研究开发中心，大连 116011）

关键词　反相离子对色谱、保留值变化规律式、保留行为、规律式参数

反相离子对色谱已广泛应用于生物医学、环境检测和染料合成中间体等样品的分离分析[1-4]。为了进行反相离子对色谱保留机理的研究和分离条件的选择，冲洗剂组成的优化，已有一些色谱工作者提出相应的关系式，预测冲洗剂参数对保留值的影响[5,6]，我们应用统计热力学的方法推导出离子对试剂浓度、有机溶剂浓度和离子强度对保留值影响的基本关系式，并用大量的实验数据验证了这一基本关系式[7]。这里将初步考察这一关系式中的参数，并由此进一步探讨反相离子对色谱的保留机理。

一、反 相 色 谱

反相离子对色谱的保留值变化规律式　在充分考虑到反相离子对色谱中存在的静电和分子作用力的情况下，应用统计热力学的方法导出的冲洗剂强组分浓度和离子对试剂浓度同时影响保留值的关系式为

$$\ln k' = a + b\ln C_b + cC_b + d\ln C_p + eC_p + d_1C_bC_p, \qquad (1)$$

式中参数 a 与固定相表面的性质，溶剂、溶质和离子对试剂性质相关，尤其是离子对试剂的电荷数和对固定相的亲合力以及溶质的疏水作用力和电荷数对参数 a 起主导作用；参数 b 由顶替一个溶质分子和离子对试剂所需的有机溶剂分子数目所决定；c 主要由溶质与溶剂强、弱组分的分子作用力所决定；d 由顶替一个吸附的溶质所需的离子对试剂数和离子对试剂自身的顶替吸附性质所决定，e 与溶质与离子对试剂的分子作用力相关；d_1 则主要由流动相中溶质周围有机溶剂分子和离子对试剂的竞争吸附所致。以前的工作应用曲线拟合的方法初步验证了(1)式的正确性。

二、实 验 部 分

北京分析仪器厂的 SY-2020 高效液相色谱仪配有上海分析仪器厂的 LGP-700 型紫外扫描检测器，检测波长 265 nm。

色谱柱为 4.6 × 150 mm I. D. 不锈钢柱内填充 YWG-C_{18} (5 μm) 担体，恒定流量1.0ml/min。

本文 1990 年 6 月 18 日收到。1990 年 8 月 28 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

化学试剂为甲醇、四丁基溴化铵、磷酸二氢钾和盐酸，这些试剂均为分析纯。

样品组分为邻氨基苯磺酸、间氨基苯磺酸、对氨基苯磺酸、邻甲基间氨基苯磺酸、对氯间氨基苯磺酸、5-氨基-2-萘磺酸和6-氨基-2-萘磺酸(由大连理工大学化工学院精细化工教研室提供)。

通过系统地改变冲洗剂中的甲醇浓度和四丁基溴化铵浓度测定七个组分的 k' 值，冲洗剂中恒定 KH_2PO_4 — 0.01mol/L 和 pH — 7.0。

三、结果与讨论

在保留值数据处理时，根据过去的经验最小二乘法曲线拟合的方法很难求准(1)式中的系数，这对考察溶质分子结构参数对系数的影响和系数间的相互关系带来不便。为此在求取(1)式中的系数时采用了以下的计算步骤：首先在恒定 C_p 时（C_p 在 0.001—0.003 mol/L 范围内)进行 $\ln k'$ 与 C_b 间线性回归，由于 d_1C_p 的贡献很小，可近似求得参数 c，再进行 $\ln k'-cC_b$ 与 $\ln C_b$ 间的线性回归求得参数 b；再在恒定 C_b 时，在 C_p — 0.001—0.005 mol/L 范围内按 $\ln k'$ 与 $\ln C_p$ 进行线性回归求系数 d，再作 $\ln k'-d\ln C_p$ 与 C_p 间的线性回归得参数 e；最后作 $\ln k'-b\ln C_b - cC_b - d\ln C_p - eC_p$ 与 $C_b \cdot C_p$ 间线性回归得参数 d_1 和 a，其结果列于表 1 中。

表 1　7 个溶质的实测保留值按文中所述的计算步骤所得到的 (1) 式中的参数值

溶　质	$\ln k' = a + b\ln C_b + cC_b + d\ln C_p + eC_p + d_1C_bC_p$						N	A. E.
	a	b	c	d	e	d_1		
邻氨基苯磺酸	7.052	−0.0080	−9.04	0.6083	−11.89	36.25	34	0.1056
间氨基苯磺酸	5.184	−0.0080	−7.87	0.5941	−11.31	100.7	34	0.2059
对氨基苯磺酸	4.282	−0.0074	−6.37	0.5799	−10.79	67.84	34	0.0853
邻甲基间氨基苯磺酸	6.321	−0.0084	−8.34	0.6109	−11.74	33.87	34	0.1216
对氯间氨基苯磺酸	8.602	−0.0301	−11.07	0.6284	−12.30	26.50	34	0.2315
5-氨基-2-萘磺酸	8.570	−0.0125	−11.39	0.6339	−12.45	37.04	34	0.1317
6-氨基-2-萘磺酸	8.544	−0.0176	−12.26	0.5921	−12.90	58.98	34	0.1894

分析表 1 中的数值可以看到：(1)系数 b 都为趋近于 0 的常数，其对保留值的贡献基本可以忽略，也即强溶剂的顶替吸附很弱；(2) 系数 c 为负值，也即随着强溶剂浓度的增大，溶质的 k' 值下降；(3) 由于表 1 中溶质的作用性质很近，把表 1 中系数 a 和 c 作线性回归，其结果如图 1 所示，这表明 a 和 c 有较好的线性关系；(4) 从表 1 中的参数 a 值可以看到邻、间、对氨基苯磺酸的 a 值的大小顺序为邻>间>对，而氨基萘磺酸的 a 值大于氨基苯磺酸的 a 值，这都与反相色谱中观察到的结果相同，也即随着溶质的疏水作用力的增大，a 值也增大，这表明溶质与固定相表面的疏水作用力的存在。以上这四个特点是强溶剂在反相色谱中的典型特征，因此可以认为冲洗剂强溶剂在反相离子对色谱中对溶质保留值的影响与反相色谱中的相似。

进一步分析表 1 中的数值可得到：(1)参数 d 有适当的值，也即离子对试剂的顶替吸附对保留值起重要作用；(2)顶替吸附作用主要由溶质与固定相的作用力大小相关，作用力越强，其顶替吸附效应越大，在所讨论的反相离子对色谱中，d 值主要由溶质的磺酸根负电荷与固定相表面的电位势的静电作用所决定，由于这一作用力对不同的溶质基本相同，所以系数 d 值很相近，这与同系物在正相色谱中的顶替吸附作用相似[8]；(3) 定性地看系数 e 值，随着溶质的疏

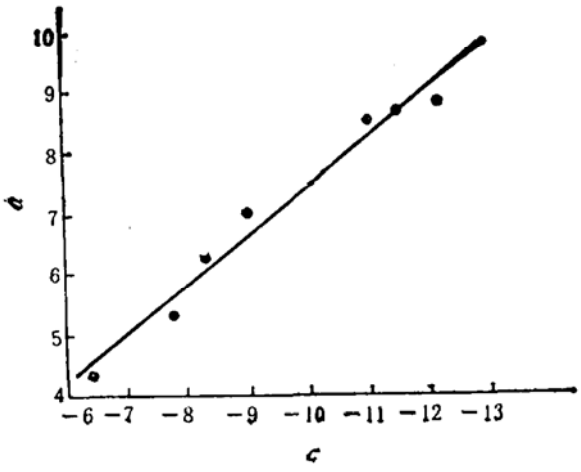

图1 表1中系数 a 和 c 间的线性回归结果

$a = -0.5918 - 0.7493c$; $r = 0.9700$

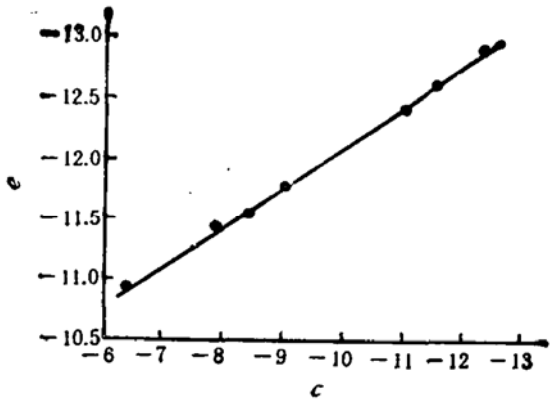

图2 表1中参数 e 与 c 间的线性回归结果

$e = -8.809 + 0.3274c$; $r = 0.9831$

水作用力增大，其绝对值也增大，也即溶质与离子对试剂的非静电作用力也增大。这些都是正相色谱中强溶质的特征，只是对保留值的作用方向与反相离子对色谱中的方向相反，所以可以说离子对试剂在反相离子对色谱中作用行为与正相色谱中的强溶剂相似。同时把表1中的系数 e 和 c 作线性回归，其结果如图2所示。从所得的回归系数来看 e 和 c 有较好的线性关系，也就是说非静电作用力对参数 e 起主导作用。系数 d_1 的影响因素很复杂，同时由于变量 C_s，C_e 的数值较小，使得参数 d_1 回归结果偏差较大。更详细的结果有待于进一步研究。

参 考 文 献

[1] Bishop, C. A. and Hearn, M.T.W. et al., *J. Liq. Chromatogr.*, 4(1981), 599.
[2] Hoffman, N. and Liao, J. C., *Anal. Chem.*, 49(1977), 2225.
[3] Gehrke, C. W. and Kuo, K. et al., *J. Chromatogr.*, 301(1984), 199.
[4] Zou Hanfa, Zhang Yukui and Lu Peichang, *Chromatographia* (in press).
[5] Sachok, B., Stranahan,J. J. and Deming, S. N., *Anal. Chem.*, 53(1981), 70.
[6] Coenegracht, P. M. J. and Van Tuyen, N. et al., *J. Chromatogr.*, 389(1987), 351.
[7] Lu Peichang, Zou Hanfa and Zhang Yukui, *Microchimica Acta* (in press).
[8] Lu Peichang, Zou Hanfa and Zhang Yukui, *J. Chromatogr.*, 509(1990), 171.