中 国 科 学
1985 年 10 月　　B 辑　　第 10 期

描述多元流动相组成与液-固色谱保留值规律的基本方程

卢佩章　　卢小明　　戴朝政
（中国科学院大连化学物理研究所）（中国科学院成都生物研究所）

摘　　要

本文利用弱电解质的离子平衡原理与化学动力学的方法，处理了包括离子平衡在内的液-固色谱保留值的规律，得到了弱电解质溶液在内的多元流动相成和色谱保留值规律的关系式，所得实验数据且给以良好地佐证。

一、前　　言

液-固色谱中，流动相组成与样品保留值的关系一直是个十分活跃的课题．对于二元组份流动相，其组成与样品保留值的关系，人们进行了许多的探讨[1-5]．近年来，越来越强调使用多元组份流动相作为冲洗剂[6]，以改变样品的选择性，达到理想的分离．因此，对多元组份流动相的组成与样品保留值的关系的研究越来越受到重视．Snyder 从溶剂强度概念出发，采用顶替吸附模型，提出了多元组份流动相组成与溶剂强度的关系式[7,8]．通过溶剂强度的计算，可以求出样品的保留值[1]．他认为：二元溶剂的溶剂强度与溶剂组成的关系是[1]：

$$\varepsilon_{ab}=\varepsilon_a+\frac{\log\left(N_b 10^{\alpha' n_b(\varepsilon_a-\varepsilon_b)}+1-N_b\right)}{\alpha' n_b}, \tag{1}$$

(1) 式经过变形后得[8]

$$\varepsilon_{ab}=\varepsilon_a+\frac{\log\left(N_a/\theta_a\right)}{\alpha' n_b}. \tag{2}$$

(1) 式和 (2) 式中，ε_a，ε_b 分别是纯溶剂 A，B 的溶剂强度，n_b 是一个 B 溶剂分子的横截面积，N，N_b 分别是溶剂 A，B 在流动相中摩尔分数，θ_a 是溶剂 A 在固定相中的摩尔分数．

对于多元组份流动相，Snyder 等人推导出了类似(2)式的公式[8]，以计算多元组份流动相的溶剂强度．

$$\varepsilon_{ab\cdots m}=\varepsilon_a+\frac{\log\left(N_a/\theta_a\right)}{\alpha' n_b}. \tag{3}$$

(1) 式对于低极性的溶剂 B 是比较可靠的，而对于极性较强的溶剂 B，由于定位效应的存

本文 1983 年 7 月 11 日收到，1984 年 2 月 28 日收到修改稿．

在,(1)式是不符合实验的[8]. Snyder 等修正了二元溶剂流动相定位效应对溶剂强度的影响[7,8]. 然而,对于(3)式,也同样由于定位效应的存在,影响其准确性.

Schoenmakers 根据溶解度参数理论,提出了描述反相液相色谱中三元流动相的组成与样品容量因子 k' 的关系的方程[9]:

$$\ln k'_i = A_1\varphi_1^2 + A_2\varphi_2^2 + B_1\varphi_1 + B_2\varphi_2 + C + D\varphi_1\varphi_2 \tag{4}$$

式中 φ_1, φ_2 分别是流动相中两种有机改性剂的浓度 (体积分数), k'_i 是样品组份 i 的容量因子, A_1, A_2, B_1, B_2, C, D 是与样品组份及固定相性质有关的常数. (4) 式在一定浓度范围内描述了三元流动相组成与样品保留值的关系. 但是,在水的浓度(体积分数)大于 90% 时,(4)式与实验结果不符[9,10]. 因而,(4)式只能在一定的浓度范围内使用.

我们从统计热力学的角度[1],从理论上推导出多元流动相组成与样品保留值的关系式,并且以三元流动相的实验,以 11 种不同类型的样品,验证了所得关系式的可靠性.

另外,本文利用弱电解质的离子平衡原理与化学动力学的方法,处理了包括离子平衡在内的液-固色谱保留值规律,从而得到了概括弱电解质溶液在内的多元流动相组成与色谱保留值规律的关系式.

二、非电解质溶液体系色谱保留值基本方程的推导

考虑一封闭体系,该体系与外界无物质的交换. 在体系中包括有溶质 A, 溶剂 $B_1, B_2, \cdots, B_n$ 和吸附剂 S.

在本体系中,总的配分函数 Q 为:

$$Q = (T_A \cdot J_A)^{N_A} \cdot \prod_{i=1}^{n} (T_{B_i} \cdot J_{B_i})^{N_{B_i}} \cdot \Omega, \tag{5}$$

其中 T_A, T_{B_i} 为分子的平动配分函数, J_A, J_{B_i} 为分子的内配分函数, N_A, N_{B_i} 为溶液中溶质 A 以及溶剂 B_i 分子的个数. 由于在稀溶液中 $N_A \ll N_{B_1}, N_{B_2}, \cdots, N_{B_n}$, 因此可以忽略 A 分子与 A 分子之间的相互作用以及极少数的 A 分子对其它 B_i 分子势能的影响. 那么, 构型配分函数 (Ω) 可以表示为:

$$\Omega = \frac{1}{N_A! \prod_{i=1}^{n} N_{B_i}!} \int \cdots \int e^{-\frac{1}{kT}\left[\chi_A N_A + \sum_{i=1}^{n} (\chi_{B_i} N_{B_i})\right]} \cdot (d\omega_A)^{N_A} \cdot \prod_{i=1}^{n} (d\omega_{B_i})^{N_{B_i}}. \tag{6}$$

其中 χ 表示分子在溶液中的势能. 根据液体均一位势模型原理,从上述积分式可以得到

$$\Omega = \frac{1}{N_A! \prod_{i=1}^{n} N_{B_i}!} e^{-\frac{1}{kT}\left[\chi_A N_A + \sum_{i=1}^{n} (\chi_{B_i} N_{B_i})\right]} \cdot V_0^{\left(N_A + \sum_{i=1}^{n} N_{B_i}\right)} \tag{7}$$

其中 $V_0 = N_A V_A + \sum_{i=1}^{n} N_{B_i} V_{B_i}$ 为该体系中液相占据的体积, V_A, V_{B_i} 为液相中单个分子占据的体积.

1) 卢佩章,气相色谱法,旅大市化工学会会议上讲稿,1964 年.

溶液的 Helmholze 函数为：

$$F = -RT\ln Q = -RT\left\{-\ln N_A! - \sum_{i=1}^{n}\ln N_{B_i}!\right.$$
$$-\frac{1}{kT}\left[\chi_A N_A + \sum_{i=1}^{n}(\chi_{B_i}N_{B_i})\right] + \left(N_A + \sum_{i=1}^{n}N_{B_i}\right)\ln V_0$$
$$\left.+ N_A\ln(T_A\cdot J_A) + \sum_{i=1}^{n}[N_{B_i}\ln(T_{B_i}\cdot J_{B_i})]\right\}. \tag{8}$$

因此，溶质 A 在溶液中的化学势为：

$$\mu_A = \left.\frac{\partial F}{\partial N_A}\right|_{T,V}$$
$$= -RT\left\{-\ln N_A - \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\ln N_{B_i}\right) - \frac{1}{kT}\left[\chi_A + \sum_{i=1}^{n}\left(\chi_{B_i}\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\right)\right]\right.$$
$$+\left(1 + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\right)\ln V_0 + \ln(T_A J_A)$$
$$\left.+\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\ln(T_{B_i}J_{B_i})\right]\right\}. \tag{9}$$

设在吸附剂表面被吸附的 A，$B_1,\cdots,B_n$ 分子个数分别为 $N_A^a, N_{B_1}^a,\cdots,N_{B_n}^a$，其各种分子的势能分别为 $\chi_A^a, \chi_{B_1}^a,\cdots,\chi_{B_n}^a$. 那么根据理想势阱单分子层模型，在吸附剂表面，其总配分函数为：

$$Q^a = \frac{N_S!}{N_A^a!\prod_{i=1}^{n}N_{B_i}^a!}\, e^{-\frac{1}{kT}\left[\chi_A^a N_A^a + \sum_{i=1}^{n}(\chi_{B_i}^a N_{B_i}^a)\right]}\cdot (J_A^a)^{N_A^a}\cdot\prod_{i=1}^{n}(J_{B_i}^a)^{N_{B_i}^a}, \tag{10}$$

其中 $N_S = N_A^a + \sum_{i=1}^{n}N_{B_i}^a$ 为吸附剂表面吸附的分子个数。

吸附剂表面的 Helmholze 函数为：

$$F^a = -RT\ln Q^a = -RT\left\{\ln N_S! - \ln N_A^a! - \sum_{i=1}^{n}\ln N_{B_i}^a!\right.$$
$$\left.-\frac{1}{kT}\left[\chi_A^a N_A^a + \sum_{i=1}^{n}(\chi_{B_i}^a N_{B_i}^a)\right] + N_A^a\ln J_A^a + \sum_{i=1}^{n}(N_{B_i}^a\ln J_{B_i}^a)\right\}. \tag{11}$$

从而得到组份 A 在吸附剂表面的化学势为：

$$\mu_A^a = -RT\left\{\left(1 + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial N_{B_i}^a}{\partial N_A^a}\right)\ln N_S - \ln N_A^a\right.$$
$$-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{B_i}^a}{\partial N_A^a}\ln N_{B_i}^a\right) - \frac{1}{kT}\left[\chi_A^a + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{B_i}^a}{\partial N_A^a}\chi_{B_i}^a\right)\right]$$
$$\left.+\ln J_A^a + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{B_i}^a}{\partial N_A^a}\ln J_{B_i}^a\right)\right\}. \tag{12}$$

由于体系是封闭的，体系与外界无物质的交换，故

$$\partial N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} = -\partial N_{\mathrm{A}}, \tag{13}$$

$$\partial N_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}} = -\partial N_{\mathrm{B}_i}. \tag{14}$$

所以

$$\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}}}{\partial N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}} = \frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}. \tag{15}$$

把(15)式代入(12)式中得到

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} = -RT\left\{\left(1+\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\right)\ln N_{\mathrm{S}} - \ln N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} - \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\ln N_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}}\right) - \frac{1}{kT}\left[\chi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\chi_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}}\right)\right] + \ln J_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\ln J_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}}\right)\right\}. \tag{16}$$

平衡时溶质A在溶液中的化学势与在吸附剂表面的化学势相等，故得到

$$\ln k' = \ln\frac{N_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}}{N_{\mathrm{A}}} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\ln\frac{N_{\mathrm{B}_i}}{N_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}}}\right) + \left(1+\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\right)\ln\frac{N_{\mathrm{S}}}{V_0} + \ln\left(\frac{J_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}}{T_{\mathrm{A}}J_{\mathrm{A}}}\right) + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}\ln\left(\frac{J_{\mathrm{B}i}^{\mathrm{a}}}{T_{\mathrm{B}_i}J_{\mathrm{B}_i}}\right)\right] + \frac{1}{kT}\left\{\chi_{\mathrm{A}} - \chi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial N_{\mathrm{B}_i}}{\partial N_{\mathrm{A}}}(\chi_{\mathrm{B}_i} - \chi_{\mathrm{B}_i}^{\mathrm{a}})\right]\right\}. \tag{17}$$

在溶液之中，A分子的势能χ等于周围各分子与该分子 van der Waals 作用能的总和加上A分子形成氢键的键能. 用公式表示出来即为：

$$\chi_{\mathrm{A}} = \sum_{i=1}^{n} Z_{\mathrm{AB}_i}E_{\mathrm{AB}_i} + E_{\mathrm{AH}} \tag{18}$$

其中 E_{AH} 为氢键的键能，E_{AB_i} 为对相邻的 A—B_i 分子之间的 van der Waals 作用能，Z_{AB_i} 为每个A分子周围存在的 B_i 分子个数.

如果把溶液中分子的相遇视为一随机过程，那么在A分子周围的 B_i 分子数目显然与溶剂 B_i 在溶液中的浓度成正比，即

$$Z_{\mathrm{AB}_i} = K_{\mathrm{AB}_i}C_{\mathrm{B}_i} \tag{19}$$

其中 K_{AB_i} 为与分子尺度有关的常数. 把(19)式代入(18)式中可得

$$\chi_{\mathrm{A}} = \sum_{i=1}^{n} K_{\mathrm{AB}_i}E_{\mathrm{AB}_i}C_{\mathrm{B}_i} + E_{\mathrm{AH}}. \tag{20}$$

同理可得处于吸附态的A分子的势能为：

$$\chi_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} = \sum_{i=1}^{n} K_{\mathrm{AB}_i}^{\mathrm{a}}E_{\mathrm{AB}_i}C_{\mathrm{B}_i} + E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}, \tag{21}$$

其中 $E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}$ 表示A分子的吸附能(若被吸附的A分子与溶液之间还存在有氢键作用则 $E_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}}$ 把这部分氢键键能概括在内).

因而

$$\chi_A - \chi_A^a = \sum_{i=1}^{n} (K_{AB_i} - K_{AB_i}^a) E_{AB_i} C_{B_i} + E_{AH} - E_A^a. \tag{22}$$

依此类推，不难得到对于溶剂 B_i 有

$$\chi_{B_i} - \chi_{B_i}^a = \sum_{j=1}^{n} (K_{B_iB_j} - K_{B_iB_j}^a) E_{B_iB_j} C_{B_j} + E_{B_iH} - E_{B_i}^a. \tag{23}$$

我们曾假定溶剂在吸附剂表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，因而

$$\frac{N_{B_i}^a}{N_{B_i}} = \frac{N_S k_i V_{B_i}}{V_0 \left(1 + \sum_{i=1}^{n} k_i C_{B_i}\right)}. \tag{24}$$

因此得到样品容量因子 k' 与多元流动相组成的关系是：

$$\ln k' = a' + b' \ln \left(1 + \sum_{i=1}^{n} k_i C_{B_i}\right) + \sum_{i=1}^{n} c_i' C_{B_i}. \tag{25}$$

其中 a', b', c_i' 都是与样品有关的常数，k_i 是与吸附剂及溶剂的性质有关的常数[11]。

戴朝政、陈柏林已用三元流动相实验对(25)式进行了验证[12]。但是，从实验数据精确地确定(25)式中的常数是有困难的。对于多元流动相溶剂在吸附剂表面的吸附，由于其吸附复盖面积分数 (θ) 较大，因此，溶剂液体在吸附剂表面的吸附更接近 Freundlish 吸附等温式，即

$$N_{B_i}^a = N_S k_i C_{B_i}^{1/n_i}. \tag{26}$$

对于给定的吸附剂和溶剂，k_i 为与吸附能有关的常数，n_i 亦为常数。而

$$C_{B_i} = \frac{V_{B_i}}{V_0} N_{B_i}, \tag{27}$$

故有

$$\frac{N_{B_i}^a}{N_{B_i}} = N_S k_i C_{B_i}^{\frac{1}{n_i}-1} \cdot \frac{V_{B_i}}{V_0}. \tag{28}$$

把(22)，(23)，(28)三式代入(17)式中便可得到描述非电解质多元流动相的液-固色谱保留值规律基本方程：

$$\begin{aligned}
\ln k' = {} & \ln \frac{N_S}{V_S} + \ln \frac{V_S}{V_0} + \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \left(\frac{J_{B_i}^a}{T_{B_i} J_{B_i} k_i V_{B_i}} \right) \right] \\
& + \ln \left(\frac{J_A^a}{T_A J_A} \right) + \frac{1}{kT} \left[E_{AH} - E_A^a + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} (E_{B_iH} - E_{B_i}^a) \right] \\
& + \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \left(1 - \frac{1}{n_i}\right) \ln C_{B_i} \right] \\
& + \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{n} \left\{ (K_{AB_i} - K_{AB_i}^a) E_{AB_i} + \sum_{j=1}^{n} \left[\frac{\partial N_{B_j}}{\partial N_A} (K_{B_jB_i} - K_{B_jB_i}^a) E_{B_iB_j} \right] \right\} C_{B_i} \\
= {} & a + \sum_{i=1}^{n} c_i \ln C_{B_i} + \sum_{i=1}^{n} b_i C_{B_i}
\end{aligned} \tag{29}$$

其中 V_S 为吸附剂的体积，

表 1 不同三元流动相组成下几种样品溶质的实验 k' 值与计算的 k' 值

浓度		蒽		氯苯		硝基苯		苯甲醇	
C_{B_1}	C_{B_2}	k'_e	k'_c	k'_e	k'_c	k'_e	k'_c	k'_e	k'_c
0.002	0.01	0.66	0.60	13.45	11.65	4.05	3.18	19.35	16.38
0.002	0.05	0.46	0.51	8.68	7.83	2.55	2.32	13.11	11.89
0.002	0.1	0.36	0.40	6.64	6.07	2.00	1.81	10.17	9.71
0.002	0.2	0.22	0.25	3.15	4.14	1.16	1.20	5.52	7.21
0.002	0.3	0.16	0.15	2.26	2.98	0.83	0.82	4.04	5.58
0.002	0.7	0.04	0.02	0.84	0.93	0.32	0.19	1.74	2.26
0.004	0.01	0.48	0.47	8.71	7.65	2.64	2.40	12.65	10.43
0.004	0.05	0.36	0.40	5.74	5.14	1.79	1.75	9.12	7.57
0.004	0.1	0.29	0.31	4.51	3.98	1.41	1.36	7.29	6.18
0.004	0.2	0.19	0.19	2.85	2.72	0.91	0.90	4.59	4.59
0.004	0.3	0.13	0.12	1.76	1.96	0.68	0.62	3.52	3.55
0.004	0.7	0.01	0.02	0.59	0.61	0.04	0.14	1.44	1.44
0.01	0.01	0.34	0.34	4.34	4.37	1.60	1.65	6.16	5.73
0.01	0.05	0.26	0.29	3.23	2.94	1.14	1.21	4.92	4.16
0.01	0.1	0.20	0.23	2.20	2.28	0.84	0.94	3.53	3.40
0.01	0.2	0.15	0.14	1.55	1.56	0.59	0.62	2.43	2.52
0.01	0.3	0.10	0.09	1.14	1.12	0.44	0.42	1.98	1.95
0.01	0.7	0.01	0.01	0.40	0.35	0.15	0.10	0.80	0.79
0.1	0.01	0.16	0.15	0.89	1.02	0.59	0.61	0.95	1.22
0.1	0.05	0.14	0.13	0.70	0.69	0.48	0.45	0.82	0.89
0.1	0.1	0.09	0.10	0.49	0.53	0.30	0.35	0.66	0.72
0.1	0.2	0.06	0.06	0.34	0.36	0.21	0.23	0.48	0.54
0.1	0.3	0.04	0.04	0.22	0.26	0.13	0.16	0.39	0.42
0.1	0.7	0.00	0.00	0.08	0.08	0.04	0.04	0.19	0.17
0.3	0.01	0.11	0.10	0.43	0.46	0.33	0.34	0.46	0.54
0.3	0.05	0.10	0.08	0.34	0.31	0.27	0.25	0.39	0.39
0.3	0.1	0.08	0.07	0.25	0.24	0.21	0.20	0.36	0.32
0.3	0.2	0.04	0.04	0.17	0.16	0.14	0.13	0.24	0.24
0.3	0.3	0.03	0.03	0.11	0.12	0.08	0.09	0.19	0.18
0.3	0.7	0.00	0.00	0.04	0.04	0.03	0.02	0.10	0.07
0.6	0.01	0.06	0.07	0.19	0.25	0.17	0.21	0.23	0.29
0.6	0.1	0.03	0.05	0.15	0.13	0.12	0.12	0.17	0.17
0.6	0.2	0.03	0.03	0.10	0.09	0.09	0.08	0.14	0.12
0.6	0.3	0.02	0.02	0.07	0.06	0.06	0.05	0.12	0.10
0.9	0.05	0.05	0.05	0.10	0.11	0.09	0.11	0.13	0.14

注: C_{B_1} 为乙醚的浓度(体积分数), C_{B_2} 为二氯甲烷的浓度(体积分数); k'_e, k'_c 分别为实验的容量因子和按(30)式计算出的容量因子.

$$a = \ln\frac{N_S}{V_S} + \ln\frac{V_S}{V_0} + \sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\ln\left(\frac{J^a_{B_i}}{T_{B_i}J_{B_i}k_iV_{B_i}}\right)\right]$$

$$+ \ln\left(\frac{J^a_A}{T_AJ_A}\right) + \frac{1}{kT}\left[E_{AH} - E^a_A + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}(E_{B_iH} - E^a_{B_i})\right], \qquad (29\text{-}1)$$

$$b_i = \frac{1}{kT}\left\{(K_{AB_i} - K^a_{AB_i})E_{AB_i} + \sum_{j=1}^{n}\left[\frac{\partial N_{B_j}}{\partial N_A}(K_{B_jB_i} - K^a_{B_jB_i})E_{B_iB_j}\right]\right\}, \tag{29-2}$$

$$c_i = \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A}\left(1 - \frac{1}{n_i}\right). \tag{29-3}$$

(29)式的优点是能较精确地确定其中的常数 a, b_i 及 c_i.

应当注意到：(29) 式中，当 $C_{B_i} \to 0$ 时，$\ln C_{B_i} \to -\infty$，但是从 (29-3) 式可知，当 $C_{B_i} \to 0$ 时由于 $\frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \to 0$，所以 $c_i \to 0$. 因而，当 $C_{B_i} \to 0$ 时，(29)式中 $c_i \ln C_{B_i}$ 项为零.

我们使用美国 PEKIN-ELMER 公司高效液相色谱仪 LC-Series 4，采用 2mm 内径的色谱柱，固定相为 5μ 的硅胶，用己烷、乙醚和二氯甲烷三种溶剂的混合液作为三元流动相，对 11 种不同类型的样品，验证了(29)式.

对于三元流动相，(29)式写成

$$\ln k' = a + b_1C_{B_1} + b_2C_{B_2} + c_1\ln C_{B_1} + c_2\ln C_{B_2}. \tag{30}$$

表 1 列出了四种溶质的实验 k' 值和按(30)式计算的 k' 值. 表 2 列出了 11 种溶质的实验 k' 值与计算 k' 值的平均偏差. 可以看出，表 2 中所列的偏差都是在实验误差范围以内. 表 2 还列出了根据实验点由最小二乘法求得的(30)式中的常数 a, b_1, b_2, c_1 和 c_2.

表 2　由实验点确定出的(30)式中的常数及实验的 k' 值与计算的 k' 值的平均偏差

样品 \ 常数	a	b_1	b_2	c_1	c_2	N	Δ
苊	−2.38	−0.50	−3.55	−0.28	−0.074	35	−0.0080
邻硝基甲苯	−2.68	−0.34	−2.71	−0.50	−0.16	35	0.0066
对硝基甲苯	−2.81	−0.42	−2.67	−0.55	−0.18	35	−0.0026
邻硝基氯苯	−1.65	−0.76	−2.89	−0.32	−0.25	35	−0.031
对硝基氯苯	−2.97	−1.38	−2.23	−0.51	−0.18	35	−0.025
苯甲酸丙酯	−3.18	−0.64	−2.29	−0.80	−0.14	34	−0.027
苯乙酮	−1.61	−0.61	−2.11	−0.73	−0.11	30	−0.10
蒽	−2.56	−0.21	−4.89	−0.35	0.015	35	0.0043
氯苯	−2.13	−0.65	−2.54	−0.61	−0.18	35	−0.094
硝基苯	−1.83	−0.69	−3.38	−0.40	−0.11	35	−0.043
苯甲醇	−1.92	−0.54	−1.94	−0.65	−0.15	35	−0.18

注：N为实验点数，$\Delta = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(k'_e - k'_c)$ 为实验 k' 值与计算 k' 值的平均偏差.

三、弱电解质溶质色谱保留值规律的基本方程

如果组份 H_2A 为--弱酸性电解质，那么在电解质溶液内则可以存在下述电离平衡：

$$H_2A^m \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HA^{-m} + H^+, \tag{31}$$

$$HA^{-m} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A^{=m} + H^+. \tag{32}$$

而在吸附剂表面则可以存在下述过程:

$$H_2A^m \overset{K_3}{\rightleftharpoons} H_2A^a \tag{33}$$

$$H_2A^a \overset{K_4}{\rightleftharpoons} HA^{-a} + H^+ \tag{34}$$

$$HA^{-a} \overset{K_5}{\rightleftharpoons} HA^{-m} \tag{35}$$

以上各式上标 "a" 表示吸附态，"m" 表示在溶液之中，大写 K 表示平衡常数. 根据上述各式不难得到在平衡时有

$$K_1 = \frac{[HA^{-m}][H^+]}{[H_2A^m]}, \tag{36}$$

$$K_2 = \frac{[A^{=m}][H^+]}{[HA^{-m}]}, \tag{37}$$

$$K_3 = \frac{[H_2A^a]}{[H_2A^m]}, \tag{38}$$

$$K_4 = \frac{[HA^{-a}][H^+]}{[H_2A^a]}. \tag{39}$$

溶质 H_2A 在固定相和流动相之间的质量分配比 α 为:

$$\alpha = \frac{[H_2A^a] + [HA^{-a}]}{[H_2A^m] + [HA^{-m}] + [A^{=m}]}. \tag{40}$$

根据(36)—(39)式可以得到

$$\alpha = K_3 \frac{1 + K_4/[H^+]}{1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2}. \tag{41}$$

上式之中 $K_4/[H^+] = [HA^{-a}]/[H_2A^a]$，对于非离子交换型固定相其表面对 HA^- 离子的吸附远小于对 H_2A 分子的吸附，故有 $K_4/[H^+] \ll 1$，从而得到

$$\alpha \doteq \frac{K_3}{1 + K_1/[H^+] + K_1K_2/[H^+]^2}. \tag{42}$$

其容量因子的对数

$$\begin{aligned} \ln k'_{(酸)} &= \ln\left(\alpha \frac{V_S}{V_0}\right) \\ &= \ln\left(K_3 \frac{V_S}{V_0}\right) - \ln\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right) \\ &= \ln k' - \ln\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right). \end{aligned} \tag{42}$$

其中 $\frac{V_S}{V_0}$ 为相比. 把(29)式代入(43)式便可得到

$$\ln k'_{(酸)} = a + \sum_{i=1}^{n} b_i C_{B_i} + \sum_{i=1}^{n} c_i \ln C_{B_i} - \ln\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right). \tag{44}$$

对于一元弱酸因 $K_2 = 0$，则有

$$\ln k'_{(酸)} = a + \sum_{i=1}^{n} b_i C_{B_i} + \sum_{i=1}^{n} c_i \ln C_{B_i} - \ln\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]}\right). \tag{45}$$

采用类似的方法可以证明对于二元弱碱性电解质及两性电解质组份别有

$$\ln k'_{碱} = a + \sum_{i=1}^{n} b_i C_{B_i} + \sum_{i=1}^{n} c_i \ln C_{B_i} - \ln(1 + 10^{14}K_1[H^+] + 10^{28}K_1K_2[H^+]^2) \quad (46)$$

及

$$\ln k'_{两性} = a + \sum_{i=1}^{n} b_i C_{B_i} + \sum_{i=1}^{n} c_i \ln C_{B_i} - \ln\left(1 + \frac{K_{酸}}{[H^+]} + 10^{14}K_{碱}[H^+]\right). \quad (47)$$

(45),(46),(47)式已经得到了实验验证[13].

本工作得到了刘人余、窦林两同志的大力支持，其中包括了窦林同志研究生论文工作的一部分，在此表示感谢.

参　考　文　献

[1] Snyder, L. R., *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
[2] Soczewinski, E., *Anal. Chem.*, **41**(1969), 179.
[3] Scott, R. P. W. and Kucera, P., *ibid.*, **45**(1973), 749.
[4] 卢佩章、卢小明、李秀珍、张玉奎，科学通报，**27**(1982)，19：1175.
[5] 卢佩章、卢小明、李秀珍、张玉奎，科学通报，**27**(1982)，21：1307.
[6] Snyder, L. R., *J. Chromatogr. Sci.*, **16**(1978), 223.
[7] Snyder, L. R. and Glajch, J. L., *J. Chromatogr.*, **214** (1981), 1.
[8] Glajch, J. L. and Snyder, L. R., *ibid.*, **214** (1981), 21.
[9] Schoenmakers, P. J., Billiet, H. A. H. and De Galan, L., *ibid.*, **218** (1981), 261.
[10] Schoenmakers, P. J., Billiet, H. A. H. and De Galan, L., *ibid.*, **282** (1983), 107.
[11] 卢佩章、戴朝政、卢小明，第四次全国色谱学术报告会文集(续补)，1983，6.
[12] 戴朝政、陈柏林，第四次全国色谱学术报告会文集，1983.6.
[13] 商振华、卢佩章、杜伟强，第四次全国色谱学术报告会文集，1983，6.