中 国 科 学
1991 年 4 月　　B 辑　　第 4 期

# 分子结构参数对保留值规律式中参数 $a,b$ 和 $c$ 的影响及保留值预测的研究*

卢佩章　邹汉法　张玉奎

（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）

**摘　　要**

本文从理论上研究了分子结构参数对保留值变化规律式中参数 $a,b$ 和 $c$ 的影响，并用实验结果初步验证了理论推测．提出了参数 $a,b$ 和 $c$ 与分子结构参数 van der Waals 体积 $V_w$、偶极矩 $\mu_A$ 和氢键作用能 $\chi_{AH}$ 的定量关系；指出只有结构相关的化合物才有严格的参数 $a$ 和 $c$ 间的线性关系．在此基础上研究了非极性化合物、同系物和极性混合物在冲洗剂宽浓度范围内预测保留值的可行性．

**关键词：分子结构参数，液相色谱，保留值规律式，保留值预测**

在色谱专家系统中最重要的软件之一是色谱峰位置的预测[1,2]，这就是在改变操作条件时溶质的容量因子 $k'$ 和峰顺序的预测．对于液相色谱，容量因子和选择性随着流动相组成的改变而变化，因此首先应导出在全浓度或较宽浓度范围内描述冲洗剂组成影响容量因子的关系式，再寻找出预测分子结构影响这一关系式中的参数值的方法．

容量因子是由系统的宏观性质——分配系数所决定．为了从分子结构预测系统的宏观性质，统计热力学是一个正确的方法[1,3,4]．也有其它的方法，例如用经典热力学方法获得保留值方程[5—8]和把 $\Delta H,\Delta S$ 与分子结构相关联去解决这一问题．但是保留值方程中参数与分子结构的理论关联只能由统计热力学或统计量子化学获取[9]．

一个基本保留值关系式 $\ln k' = a + b\ln C_b + {}_cC_b$ 已由统计热力学方法导出[1,4]，这一方程在反相[10] 1)2)和正相色谱[11—13]中的正确性已获广泛证实．本文将进一步研究分子结构参数对保留值关系式中的参数 $a,b$ 和 $c$ 的影响，并进一步研究宽浓度范围内保留值预测的可行性．

## 一、基本保留值变化规律式

由统计热力学方法导出的液相色谱保留值变化规律式为

本文 1990 年 1 月 15 收到，1990 年 5 月 21 日收到修改稿．

* 国家自然科学基金资助项目．

1）陈　农、张玉奎、卢佩章，色谱，待发表．

2）邹汉法、张玉奎、卢佩章，色谱，待发表．

$$\ln k' = a + b \ln C_b + c C_b, \tag{1}$$

式中

$$a = \ln \frac{N_s}{V_s} + \ln \beta + \frac{\partial N_{B_i}}{\partial N_A} \ln \left[ \left( \frac{h^2}{2\pi m_{B_1} kT} \right)^{3/2} \Big/ k_1 v_1 \right] + \frac{3}{2} \ln \frac{h^2}{2\pi m_A kT} + \frac{1}{kT} \left\{ (K_{AB_0} - K^a_{AB_0}) \chi_{AB_0} - \chi^a_A + \frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_A} (K_{B_1B_0} - K^a_{B_1B_0}) \chi_{B_1B_0} - \chi^a_{B_1} \right\}, \tag{2}$$

$$b = \left(1 - \frac{1}{n_1}\right) \frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_A}, \tag{3}$$

$$c = \frac{1}{kT} \left\{ (K_{AB_1} - K^a_{AB_1}) \chi_{AB_1} - (K_{AB_0} - K^a_{AB_0}) \chi_{AB_0} + \frac{\partial N_{B_1}}{\partial N_A} \left[ (K_{B_1B_1} - K^a_{B_1B_1}) \chi_{B_1B_1} - (K_{B_1B_0} - K^a_{B_1B_0}) \chi_{B_1B_0} \right] \right\}. \tag{4}$$

式中脚注 A 和 $B_i$($i=0,1$)指溶质和溶剂 $i$,$h$ 和 $k$ 是 Planck 和 Boltzmann 常数,$k_1$ 和 $n_1$ 是 Freundlish 吸附等温线的参数,$m_A$ 和 $m_{B_1}$ 是溶质和强溶剂的分子量,$T$ 是绝对温度,$v_1$ 是强溶剂的摩尔体积,$\chi_{AB_1}$,$\chi_{AB_0}$,$\chi^a_A$,$\chi_{B_1B_1}$,$\chi_{B_1B_0}$ 和 $\chi^a_{B_1}$ 分别是溶质与强溶剂、溶质与弱溶剂、溶质与固定相、强溶剂与强溶剂、强溶剂与弱溶剂和强溶剂与固定相的相互作用,这里假定了氢键作用能与溶剂浓度成正比例关系[14];$\beta$ 是相比. (1)式在反相和正相色谱中的正确性已被广泛地证实[10—13] 1)2). 这一模型的特点是同时考虑到溶质与固定相、流动相的相互作用和顶替吸附作用对保留值的影响. 在给定的色谱分离系统中,溶剂与固定相和流动相间的相互作用保持恒定,而溶质与固定相和与溶剂 $B_i$ 间的相互作用可由下式表达:

$$\chi^a_A = -\frac{1}{r} \left[ \left( \frac{3\alpha_a I_A I_a}{2(I_A + I_a)} + \mu_a^2 \right) \alpha_A + \left( \frac{2\mu_a^2}{3kT} + \alpha_a \right) \mu_A^2 \right] + Z_a \chi_{AH}, \tag{5}$$

$$\chi_{AB_i} = \frac{1}{r_{AB_i}} \left[ \left( \frac{3\alpha_{B_i} I_A I_{B_i}}{2(I_A + I_{B_i})} + \mu_{B_i}^2 \right) \alpha_A + \left( \frac{2\mu_{B_i}^2}{3kT} + \alpha_{B_i} \right) \mu_A^2 \right] + Z_{AB_i} \chi_{AH}, \tag{6}$$

这里 $I_A$,$\alpha_A$,$\mu_A$,$I_a$,$\alpha_a$,$\mu_a$ 和 $I_{B_i}$,$\alpha_{B_i}$,$\mu_{B_i}$ 是溶质 A、固定相和溶剂 $B_i$ 的一级电离能、极化率和偶极矩,$\chi_{AH}$ 是溶质的氢键作用能;$Z_a$ 和 $Z_{AB_i}$ 是与固定相和溶剂 $B_i$ 性质相关的常数;$r$ 和 $r_{AB_i}$ 是溶质与固定相间和与溶剂 $B_i$ 间的作用距离. 在现有的研究分子结构参数如 van der Waals 体积、Taft 参数与保留值定量关系时,作用距离的影响很少谈及,一般近似作为常数来处理[15] 3). 在下面的讨论中,作为一级近似我们假定对于不同的化合物,其 $r$ 和 $r_{AB_i}$ 保持为一常数.

---

1), 2)见 347 脚注.

3) Zou Hanfa, Zhang Yukur & Lu Peichang, *J. Chromatogr.*, **523**(1990), 49.

## 二、分子结构参数对 $a$、$b$ 和 $c$ 的影响

### 1. 影响参数 $b$ 的因素

从(3)式中可以看到参数 $b$ 由 $n_1$ 和 $\frac{\partial N_{B1}}{\partial N_A}$ 所决定；$n_1$ 是强溶剂在固定相表面 Freundlish 等温吸附线($N_{B1}^s = k_1 C_b^{1/n_1}$)中的常数，与固定相表面的性质和强溶剂的性质相关；$\frac{\partial N_{B1}}{\partial N_A}$ 表示顶替一个吸附在固定相表面的溶质分子所需的强溶剂分子数，这与溶质、溶剂和固定相表面的物化性质相关．对于一个给定的色谱分离系统，则主要由溶质与固定相间的作用力大小和溶质分子的大小决定 $\frac{\partial N_{B1}}{\partial N_A}$．溶质与固定相间的作用力越强，溶质的体积越大，顶替一个吸附在固定相表面的溶质分子所需的溶剂分子数越多，参数 $b$ 的绝对值越大．在反相色谱中，强溶剂吸附在 $C_{18}$ 表面上没有象在正相色谱中强溶剂在硅胶表面上那样容易，因此 $\frac{\partial N_{B1}}{\partial N_A}$ 会趋向于一个很小的常数；也就是说在反相色谱中参数 $b$ 趋向于一个很小的常数，这与反相色谱中的实验结果相符．在大多数反相色谱分离中冲洗剂强组分浓度大于 0.1 体积分数，相应的 $\ln C_b$ 的绝对值比在正相色谱中要小，(1)式中 $b \ln C_b$ 对保留值的贡献往往可以忽略．

但在正相色谱中溶质与固定相的作用主要由溶质的极性基团与硅羟基的相互作用所决定，对于同系物参数 $b$ 应基本相同[16]．如果正相色谱中填充的担体牌号相同，但批号不同，则由于固定相表面性质非常相近，当相同冲洗剂冲洗时，参数 $b$ 应当变化不大．表 1 中列出的是在三批填充担体下实验测定的参数 $b$ 值，表中的数据表明参数 $b$ 变化不大，这与理论推测相符．参数 $b$ 与固定相表面、溶质和溶剂结构参数间更多的定量关系有待于进一步研究．

表 1　在乙醚／正已烷为冲洗剂，不同批号的 YWG-Si (5μm)担体的正相色谱柱系统中实测的 8 个极性化合物的参数 $b$ 值

| 溶　质 | $b'$[1)] | $b''$[12] | $b'''$[13] |
|---|---|---|---|
| 邻甲基硝基苯 | −0.41 | −0.42 | −0.50 |
| 硝基苯 | −0.37 | −0.37 | −0.40 |
| 苯甲醚 | −0.54 | −0.50 | — |
| 对氯硝基苯 | −0.49 | −0.50 | −0.51 |
| 邻氯硝基苯 | −0.27 | −0.26 | −0.32 |
| 苯甲酸正丁酯 | −0.78 | −0.82 | — |
| 苯甲酸戊丁酯 | −0.78 | −0.81 | — |
| 苯甲酸乙酯 | −0.74 | −0.79 | — |

### 2. 影响参数 $c$ 的因素

在反相色谱中，如果顶替吸附 $\frac{\partial N_{B1}}{\partial N_A}$ 是一个很小的常数，则顶替吸附对参数 $c$ 的贡献可以忽略；这样参数 $c$ 主要由溶质与流动相的作用性质相关而与固定相表面性质无关，也就是说

1) 窦　林，中国科学院大连化学物理研究所，硕士论文，1984.

在反相色谱中不同填充担体下参数 $c$ 值应基本相同[16]. 另一方面,溶质的极化率 $\alpha_A$ 与它的 van der Waals 体积成比例,即有

$$\alpha_A = e + f V_w, \tag{7}$$

把(7)式连同(5),(6)式代入(4)式,整理后得参数 $c$ 的表达式为

$$c = k_2 + k_3 V_w + k_4 \mu_A^2 + k_5 \chi_{AH}, \tag{8}$$

式中

$$k_2 = \frac{e}{kT}\left[(K_{AB_0} - K^a_{AB_0})\frac{1}{r^6_{AB_0}}\left(\frac{3\alpha_{B_0} I_A I_{B_0}}{2(I_A + I_{B_0})} + \alpha_{B_0}\right) - (K_{AB_1} - K^a_{AB_1})\frac{1}{r^6_{AB_1}}\left(\frac{3\alpha_{B_1} I_A I_{B_1}}{2(I_A + I_{B_1})} + \alpha_{B_1}\right)\right], \tag{9}$$

$$k_3 = \frac{f}{kT}\left[(K_{AB_0} - K^a_{AB_0})\frac{1}{r^6_{AB_0}}\left(\frac{3\alpha_{B_0} I_A I_{B_0}}{2(I_A + I_{B_0})} + \alpha_{B_0}\right) - (K_{AB_1} - K^a_{AB_1})\frac{1}{r^6_{AB_1}}\left(\frac{3\alpha_{B_1} I_A I_{B_1}}{2(I_A + I_{B_1})} + \alpha_{B_1}\right)\right], \tag{10}$$

$$k_4 = \frac{1}{kT}\left[(K_{AB_0} - K^a_{AB_0})\frac{1}{r^6_{AB_0}}\left(\frac{\mu^2_{B_0}}{3kT} + \alpha_{B_0}\right) - (K_{AB_1} - K^a_{AB_1})\frac{1}{r^6_{AB_1}}\left(\frac{\mu^2_{B_1}}{3kT} + \alpha_{B_1}\right)\right], \tag{11}$$

$$k_5 = \frac{1}{kT}\left[(K_{AB_1} - K^a_{AB_1})Z_{AB_1} - (K_{AB_0} - K^a_{AB_0})Z_{AB_0}\right], \tag{12}$$

从(8)式可以看到对于一个给定的反相色谱柱系统,参数 $c$ 由溶质的 van der Waals 体积、偶极矩和氢键作用能所决定. 溶质的 van der Waals 体积 $V_w$ 可由 Bondi 方法算得[17],偶极矩可由一些参考书查到,关键是溶质的氢键能数据非常缺少. Franc 等人[18] 报道了几种形式的氢键作用能如下:

| | |
|---|---|
| O …… H — O | 6.0 kcal/mol |
| O …… H — N | 4.5 kcal/mol |
| N …… H — N | 3.0 kcal/mol |

事实上分子间的氢键作用能由溶质的母体结构和周围的环境所影响[14]. 此外还应考虑溶质和溶剂的给质子和受质子的几率[18],由此可粗略估算溶质的氢键作用能. 表 2、表 3 分别列出甲醇 / 水和乙腈 / 水为冲洗剂时 22 个和 16 个溶质的结构参数及与实测参数 $c$ 按(8)式定量关联结果. 如果溶质是非极性化合物,则 $\mu_A = 0$, $\chi_{AH} = 0$; (8)式可以简化成参数 $c$ 与 van der Waals 体积间的线性关系为

$$c = k_2 + k_3 V_w, \tag{13}$$

表2　一些苯环取代化合物的分子结构参数和实测的参数 $c'$(exp)与计算参数 $c'$(cal)的比较 *

| 溶　质 | $V_w$ | $\mu_A$ | $\chi_{AH}$ | $c'$(exp) | $c'$(cal) | 误　差 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 苯 | 43.36 | 0 | 0 | −2.95 | −2.95 | 0 |
| 氯苯 | 57.48 | 1.58 | 0 | −3.75 | −3.45 | 0.39 |
| 甲苯 | 59.51 | 0.43 | 0 | −3.56 | −3.56 | 0 |
| 溴苯 | 60.96 | 1.53 | 0 | −3.93 | −3.64 | 0.29 |
| 碘苯 | 65.48 | 1.28 | 0 | −4.13 | −3.89 | 0.24 |
| 乙苯 | 69.74 | 0.35 | 0 | −4.06 | −4.13 | −0.07 |
| 邻二甲苯 | 70.66 | 0 | 0 | −3.87 | −4.18 | −0.31 |
| 苯胺 | 56.38 | 1.56 | 15 | −2.38 | −2.28 | 0.10 |
| 苯酚 | 53.88 | 1.55 | 12 | −2.66 | −2.36 | 0.30 |
| 苯甲醚 | 63.21 | 1.25 | 6 | −3.16 | −3.32 | −0.16 |
| 苯甲醛 | 60.06 | 2.80 | 10 | −2.62 | −2.63 | −0.01 |
| 苯甲醇 | 64.11 | 1.67 | 16 | −2.79 | −2.84 | −0.05 |
| 硝基苯 | 62.64 | 3.93 | 8 | −3.03 | −3.12 | −0.09 |
| 苯腈 | 60.54 | 3.93 | 8 | −3.05 | −3.00 | 0.05 |
| 苯乙腈 | 70.77 | 3.50 | 12 | −3.27 | −3.27 | 0 |
| 1-氯(-4-硝基苯) | 72.12 | 2.60 | 9 | −3.45 | −3.58 | −0.13 |
| 1-溴-4-硝基苯 | 75.23 | 1.94 | 9 | −3.63 | −3.76 | −0.13 |
| 4-硝基苯酚 | 68.14 | 4.76 | 16 | −2.83 | −2.82 | 0.01 |
| 1,4-苯二甲醚 | 77.06 | 1.70 | 16 | −3.27 | −3.34 | −0.07 |
| 2,4-二硝基苯 | 88.07 | 4.33 | 20 | −3.33 | −3.62 | −0.29 |
| 4-甲氧基苯甲醛 | 74.41 | 3.26 | 16 | −3.17 | −3.18 | −0.01 |
| 4-羟基苯甲醛 | 65.58 | 4.22 | 20 | −2.69 | −2.39 | 0.30 |

* 所用冲洗剂为甲醇/水[19], $c'=c/\ln 10$. 回归所得的定量关系为: $c'=-0.2887+0.07414\,\chi_{AH}-0.05502\,V_w-0.0015\,\mu_A^2$, A.E.=0.1535.

如果溶质是同系物,则不同的溶质其 $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 基本相同,而 van der Waals 体积可由下式表达:

$$V_w=\sum_i n_i\,\Delta V_{w(i)}+n_c\,\Delta V_{w(CH_2)}, \tag{14}$$

这里 $n_i$ 和 $V_{w(i)}$ 及 $n_c$ 和 $V_{w(CH_2)}$ 分别是基团 $i$ 的数目和 van der Waals 体积及亚甲基的数目和 van der Waals 体积. 把(14)式代入(8)式得参数 $c$ 与碳数间的线性关系为

$$c=k_6+k_7\,n_c, \tag{15}$$

式中

$$k_6=k_2+k_4\,\mu_A^2+k_5\,\chi_{AH}+k_3\sum_i n_i\,\Delta V_{w(i)}, \tag{16}$$

$$k_7=k_3\,\Delta V_{w(CH_2)}. \tag{17}$$

在正相色谱中,必须同时考虑顶替吸附对参数 $c$ 的影响;对于同系物这样的简单情况,(15)式所示的碳数规律必须进行顶替吸附校正并可得

$$c=k_6+k_7\,n_c+mb, \tag{18}$$

表 3 一些取代基苯酚和苯甲酸化合物在乙腈 / 水为冲洗剂、ODS 为担体的反相色谱系统中分子结构参数和实测参数 $c'$(exp)与计算参数 $c'$(cal)的比较[20]*

| 溶 质 | $V_w$ | $\mu_A$ | $\chi_{AH}$ | $c'$(exp) | $c'$(cal) | 误 差 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-甲基苯酚 | 65.03 | 1.41 | 6.5 | −3.11 | −3.11 | 0 |
| 3-甲基苯酚 | 65.03 | 1.54 | 6.5 | −3.17 | −3.12 | −0.05 |
| 4-甲基苯酚 | 65.03 | 1.54 | 6.5 | −3.17 | −3.12 | −0.03 |
| 2,3-二甲基苯酚 | 76.18 | 1.25 | 7.0 | −3.68 | −3.76 | −0.08 |
| 2,4-二甲基苯酚 | 76.18 | 1.39 | 7.0 | −3.76 | −3.77 | −0.01 |
| 2,5-二甲基苯酚 | 76.18 | 1.44 | 7.0 | −3.73 | −3.78 | −0.05 |
| 3,4-二甲基苯酚 | 76.18 | 1.53 | 7.0 | −3.73 | −3.79 | −0.06 |
| 3,5-二甲基苯酚 | 76.18 | 1.76 | 7.0 | −3.83 | −3.82 | 0.01 |
| 苯甲酸 | 63.38 | 1.72 | 7.5 | −3.34 | −3.31 | 0.03 |
| 3-甲基苯甲酸 | 76.51 | 2.75 | 7.5 | −4.09 | −4.15 | −0.06 |
| 2-甲基苯甲酸 | 76.51 | 1.70 | 7.5 | −3.82 | −3.95 | −0.13 |
| 2-氯苯甲酸 | 74.84 | 2.49 | 7.5 | −3.67 | −4.01 | −0.34 |
| 2-溴苯甲酸 | 77.96 | 1.91 | 7.5 | −3.77 | −4.06 | −0.29 |
| 3-溴苯甲酸 | 77.96 | 2.17 | 7.5 | −4.51 | −4.19 | 0.32 |
| 4-溴苯甲酸 | 77.96 | 2.10 | 7.5 | −4.59 | −4.10 | 0.41 |
| 苯基-2-丙烯酸 | 82.32 | 2.26 | 7.5 | −4.33 | −4.33 | 0 |

* 回归所得的关系式为: $c' = 1.7794 - 0.2490\,\chi_{AH} - 0.04895\,V_w - 0.04216\,\mu_A^2$, A.E. = 0.1294.

其中

$$m = \frac{1}{kT\left(1-\frac{1}{n_1}\right)}\left[\left(K_{B_1B_1}-K^a_{B_1B_1}\right)\chi_{B_1B_1}-\left(K_{B_1B_0}-K^a_{B_1B_0}\right)\chi_{B_1B_0}\right].$$

### 3. 影响参数 $a$ 的因素

固定相、溶剂和溶质的性质对参数 $a$ 都有较大的影响. 在反相色谱中柱系统给定时,参数 $a$ 也可与溶质的结构参数 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 相关联:

$$a = k_2' + k_3' V_w + k_4' \mu_A^2 + k_5' \chi_{AH}, \tag{19}$$

其中

$$k_2' = \ln\frac{N_s}{V_s} + \ln\beta + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{h^2}{2\lambda m_A kT}\right)$$

$$+\frac{e}{kT}\left[\left(K_{AB_0}-K^a_{AB_0}\right)\frac{1}{r^6_{AB_0}}\left(\frac{3\alpha_{B_0}I_AI_{B_0}}{2(I_A+I_{B_0})}+\alpha_{B_0}\right)+\frac{1}{r^6}\left(\frac{3\alpha_aI_AI_a}{2(I_A+I_a)}+\alpha_a\right)\right], \tag{20}$$

$$k_3' = \frac{f}{kT}\left[\frac{1}{r^6}\left(\frac{3I_AI_a\alpha_a}{2(I_A+I_a)}+\alpha_a\right)-\left(K_{AB_0}-K^a_{AB_0}\right)\frac{1}{r^6_{AB_0}}\left(\frac{3\alpha_{B_0}I_AI_{B_0}}{2(I_A+I_{B_0})}+\alpha_{B_0}\right)\right], \tag{21}$$

$$k_4'=\frac{1}{kT}\left[\left(\frac{2\mu_A^2}{3kT}+\alpha_a\right)\frac{1}{r^6}-(K_{AB_0}-K_{AB_0}^a)\frac{1}{r_{AB_0}^6}\left(\frac{2\mu_{B_0}^2}{3kT}+\alpha_{B_0}\right)\right], \quad (22)$$

$$k_5'=\frac{1}{kT}\left[Z_a-(K_{AB_0}-K_{AB_0}^a)Z_{AB_0}\right]. \quad (23)$$

表 4 列出的是表 2、表 3 中的溶质实测参数 $a$ 与溶质参数 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 按(19)式进行定量关联结果. 表 4 中的数据表明参数 $a$ 可由(19)式较好地描述. 对于非极性化合物和同系物,与参数 $c$ 的规律性相同,参数 $a$ 与 van der Waals 体积和碳数同样有线性关系存在:

$$a=k_2'+k_3'V_w, \quad (24)$$

$$a=k_6'+k_7'n_c, \quad (25)$$

表 4　22 个溶质在甲醇/水中实测的腈参数 $a'$(exp)和计算参数 $a'$(cal)以及 16 个溶质在乙腈/水中实测的 $a'$(exp)和计算的 $a'$(cal)的比较结果 *

| 甲　醇/水 | | | | 乙　腈/水 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 溶　质 | $a'$(exp) | $a'$(cal) | 误　差 | 溶　质 | $a'$(exp) | $a'$(cal) | 误　差 |
| 苯 | 2.45 | 2.53 | 0.08 | 2-甲基苯酚 | 1.67 | 1.68 | 0.01 |
| 氯苯 | 3.22 | 2.97 | −0.25 | 3-甲基苯酚 | 1.65 | 1.67 | 0.02 |
| 甲苯 | 3.12 | 3.12 | 0 | 4-甲基苯酚 | 1.65 | 1.67 | 0.02 |
| 溴苯 | 3.42 | 3.16 | −0.26 | 2,3-二甲基苯酚 | 2.10 | 2.09 | −0.01 |
| 碘苯 | 3.68 | 3.42 | −0.26 | 2,4-二甲基苯酚 | 2.14 | 2.09 | −0.05 |
| 乙苯 | 3.68 | 3.67 | −0.01 | 2,5-二甲基苯酚 | 2.14 | 2.09 | −0.05 |
| 邻二甲苯 | 3.60 | 3.72 | 0.12 | 3,4-二甲基苯酚 | 2.12 | 2.07 | −0.05 |
| 苯胺 | 1.36 | 1.43 | 0.07 | 3,5-二甲基苯酚 | 2.04 | 2.08 | 0.04 |
| 苯酚 | 1.56 | 1.59 | 0.03 | 苯甲酸 | 1.47 | 1.42 | −0.05 |
| 苯甲醚 | 2.55 | 2.70 | 0.15 | 3-甲基苯甲酸 | 2.00 | 1.95 | −0.05 |
| 苯甲醛 | 1.92 | 2.04 | 0.12 | 2-甲基苯甲酸 | 1.87 | 2.01 | 0.14 |
| 苯甲醇 | 1.57 | 1.74 | 0.17 | 2-氯苯甲酸 | 1.69 | 1.89 | 0.20 |
| 硝基苯 | 2.06 | 2.23 | 0.17 | 2-溴苯甲酸 | 1.80 | 2.06 | 0.26 |
| 苯腈 | 2.06 | 2.12 | 0.06 | 3-溴苯甲酸 | 2.33 | 2.05 | −0.28 |
| 苯乙腈 | 2.15 | 2.67 | 0.52 | 4-溴苯甲酸 | 2.38 | 2.05 | −0.33 |
| 1-氯-4-硝基苯 | 2.82 | 2.80 | −0.02 | 苯基-2-丙烯酸 | 2.08 | 2.24 | 0.16 |
| 1-溴-4-硝基苯 | 3.00 | 3.01 | 0.01 | — | — | — | — |
| 4-硝基苯酚 | 1.77 | 1.61 | −0.16 | — | — | — | — |
| 1,4-苯二甲醚 | 2.55 | 2.44 | −0.11 | — | — | — | — |
| 2,4-二硝基苯 | 2.62 | 2.36 | −0.26 | — | — | — | — |
| 4-甲氧基苯甲醛 | 2.23 | 2.32 | 0.09 | — | — | — | — |
| 4-羟基苯甲醛 | 1.36 | 1.16 | −0.20 | — | — | — | — |

* 溶质的结构参数与表 2,3 中相同. $a'=a/\ln 10$. 甲醇/水和乙腈/水冲洗剂所对应的回归方程分别为: $a'=-0.07132+0.05372\,V_w-0.01747\,\mu_A^2-0.09885\,\chi_{AH}$, A.E.=0.1400; $a'=-0.1094+0.04441\,V_w-0.01305\,\mu_A^2+0.07414\,\chi_{AH}$, A.E.=0.1389.

其中

$$k_6'=k_2'+k_3'\sum_i n_i\,\Delta V_{w(i)}+k_4'\mu_A^2+k_5'\chi_{AH}\,, \tag{26}$$

$$k_7'=k_3'\Delta V_{w(CH_2)}\,, \tag{27}$$

对于正相色谱中的同系物,则碳数规律(25)式必须进行顶替吸附作用的校正,由此得 $a$ 的表达式为

$$a=k_6'+k_7'n_c+m'b, \tag{28}$$

其中

$$m'=\frac{1}{kT(1-\frac{1}{n_1})}\left[(K_{B_1B_0}-K^a_{B_1B_0})\chi_{B_1B_0}-\chi^a_{B_1}\right]. \tag{29}$$

**4. 参数 $a$ 和参数 $c$ 间的定量关系**

一些色谱工作者已经观察到参数 $a$ 和 $c$ 间(或 $\log k_w'$ 与 $S$ 间)存在线性关系. 对于一个给定的反相色谱柱系统,从 2,3 节中的讨论结果可知,只有当被测定的溶质的 3 个结构参数 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 中 2 个结构参数很相近或相等时,才有严格的参数 $a$ 和参数 $c$ 间的线性关系. 这一结果表明非极性化合物或同系物应有严格的 $a$ 和 $c$ 间的线性关系,结构相关化合物有较好的线性关系. 如果溶质的结构参数差别很大,则将影响 $a$ 和 $c$ 间线性关系的回归系数和可靠性. 图 1,2 是非极性化合物和同系物的 $a$ 和 $c$ 间的线性回归结果,这些结果表明了理论推测的正确性.

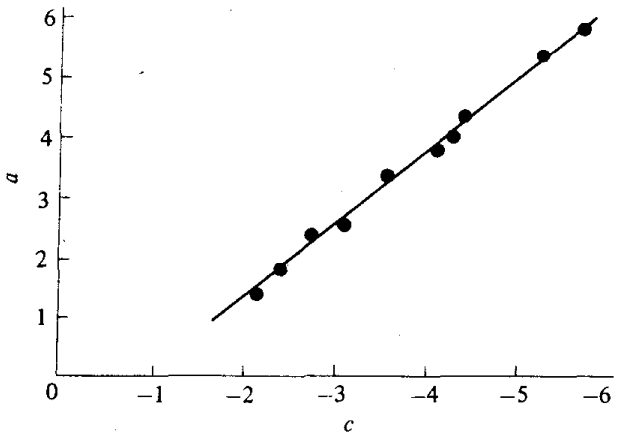


图 1 11 个非极性化合物实测的参数 $a$ 和参数 $c$ 间的线性关系

(所用的柱系系统为 ODS 担体、甲醇/水冲洗剂)

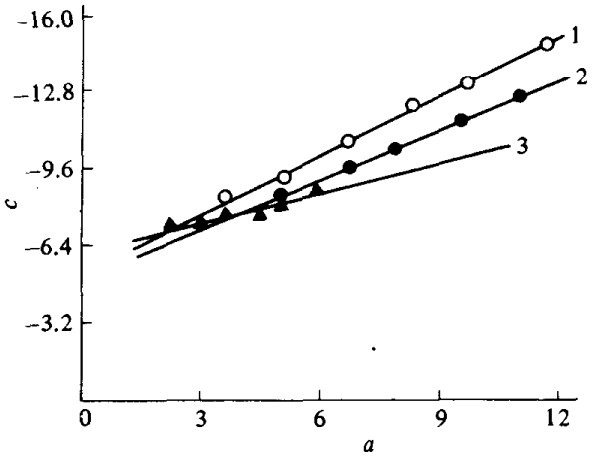


图 2 同系物 3,5-二硝基苯甲酸饱和正构脂肪醇酯在三种不同冲洗剂下实测的参数 $a'$ 和参数 $c'$ 间的线性关系

(1——乙腈/水, 2——甲醇/水, 3——二噁烷/水, 实验数据来自文献[21])

## 三、从分子结构参数进行宽浓度范围 $k'$ 值的预测

**1. 非极性化合物的保留值预测**

对于反相色谱中的非极性化合物,如没有 $\pi$ 电子作用力存在,则保留值规律式中的参数 $a$

和 $c$ 可由(13)和(24)式预测,并在忽略 $b \ln C_b$ 对保留值贡献时预测宽冲洗剂浓度范围内的保留值. 表 5 列出的是 6 个多环芳烃化合物由 van der Waals 体积计算得到的 $k'$ 值与实测值的比较结果,表中的数据表明在大多数情况下预测值与实测值的相对误差不超过 10%,这样的预测精度可用于组分的初步定性.

表 5　反相色谱中 6 个多环芳烃化合物由 van der Waals 体积预测参数 $a$,$c$ 后计算不同冲洗剂配比下的 $k'$ 值与实测值的比较结果*

| 甲　醇/水 ($V/V$) | | 95/5 | 90/10 | 85/15 | 80/20 | 70/30 | 60/40 | 50/50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 苯 | $k_c'$** | 0.38 | 0.53 | 0.74 | 1.02 | 1.95 | 3.73 | 7.14 |
| | $k_e'$** | 0.45 | 0.59 | 0.79 | 1.08 | 1.99 | 3.94 | 7.60 |
| | 误差 | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.21 | 0.46 |
| 萘 | $k_c'$ | 0.68 | 1.04 | 1.58 | 2.41 | 5.58 | 12.94 | 29.96 |
| | $k_e'$ | 0.72 | 1.02 | 1.51 | 2.29 | 5.29 | 14.16 | |
| | 误差 | 0.04 | −0.02 | −0.07 | −0.13 | −0.29 | −1.22 | |
| 联苯 | $k_c'$ | 0.84 | 1.36 | 2.22 | 3.60 | 9.52 | 25.13 | 66.35 |
| | $k_e'$ | 0.85 | 1.29 | 2.03 | 3.40 | 9.24 | 27.90 | |
| | 误差 | 0.01 | −0.07 | −0.19 | −0.20 | −0.28 | 2.77 | |
| 菲 | $k_c'$ | 1.18 | 1.97 | 3.29 | 5.50 | 15.35 | 42.86 | 119.7 |
| | $k_e'$ | 1.26 | 1.94 | 3.17 | 5.40 | 15.58 | | |
| | 误差 | 0.08 | −0.03 | −0.12 | −0.10 | 0.23 | | |
| 蒽 | $k_c'$ | 1.27 | 2.14 | 3.62 | 6.12 | 17.51 | 50.10 | 143.3 |
| | $k_e'$ | 1.32 | 2.08 | 3.47 | 5.91 | 17.29 | | |
| | 误差 | 0.05 | −0.06 | −0.15 | −0.21 | −0.22 | | |
| 芘 | $k_c'$ | 2.10 | 3.87 | 7.13 | 13.14 | 44.66 | 151.7 | 515.4 |
| | $k_e'$ | 2.48 | 4.20 | 7.42 | 14.55 | 50.47 | | |
| | 误差 | 0.38 | 0.33 | 0.29 | 1.41 | 5.91 | | |

* 所用柱系统的固定相为 Nucleosil-$C_{18}$,冲洗剂为甲醇/水. 参数 $a$ 和 $c$ 与 van der Waals 体积的关系式分别为 $a=0.7104+0.9310\,V_w$, $c=-2.871-0.7478\,V_w$.

** $k_c'$ 为计算值, $k_e'$ 为实测值.

**2. 同系物的保留值预测**

对于反相色谱中的同系物,保留值变化规律式中的参数 $a$ 和 $c$ 可由碳数规律式(15)和(25)式计算,并进一步预测 $k'$ 值. 表6 是一组同系物在不同乙腈/水配比下由碳数规律式预测的参数 $a$,$c$ 计算得到的 $k'$ 与实测 $k'$ 值的比较结果. 从表中的数据可以看到在大多数情况下预测值与实测值的相对误差不超过5%,可用于定性.

**3. 一般极性混合物的保留值预测**

对于具有不同氢键、偶极矩和色散作用力的溶质组成的样品,从理论上来说可通过参数 $a$, $c$ 与 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 的定量关联后预测不冲洗剂配比下的溶质保留值. 表 7 是表 2 和表 4 中 22 个混合物由分子结构参数预测的 $k'$ 值与实测值的比较. 从表 7 中的数据可以看到用宽浓度范围预测 $k$ 值的方法预测的 $k'$ 值,对于有些溶质如苯乙腈和 2, 4- 二硝基苯与实测 $k'$ 值

表 6 在反相色谱中 9 个正构醇同系物由碳数规律预测参数 $a$, $c$ 后进一步计算不同浓度下的 $k'$ 值和实测值的比较结果 *

| 溶 质 | 乙腈/水 ($V/V$) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80/20 | | | 70/30 | | | 60/40 | | | 50/50 | | |
| | $k_c'$** | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 |
| 正丁醇 | 0.20 | 0.20 | 0 | 0.29 | 0.30 | 0.01 | 0.42 | 0.40 | −0.02 | 0.60 | 0.54 | −0.06 |
| 正戊醇 | 0.23 | 0.22 | −0.01 | 0.35 | 0.36 | 0.01 | 0.53 | 0.54 | 0.01 | 0.80 | 0.76 | −0.04 |
| 正已醇 | 0.27 | 0.26 | −0.01 | 0.43 | 0.44 | 0.01 | 0.68 | 0.69 | 0.01 | 1.08 | 1.07 | −0.01 |
| 正庚醇 | 0.31 | 0.31 | 0 | 0.51 | 0.55 | 0.04 | 0.86 | 0.88 | 0.02 | 1.44 | 1.47 | 0.03 |
| 正辛醇 | 0.36 | 0.36 | 0 | 0.63 | 0.65 | 0.02 | 1.11 | 1.12 | 0.01 | 1.94 | 2.01 | 0.07 |
| 正葵醇 | 0.47 | 0.49 | 0.02 | 0.92 | 0.95 | 0.03 | 1.79 | 1.78 | −0.01 | 3.49 | 3.70 | 0.21 |
| 正十二碳醇 | 0.58 | 0.65 | 0.07 | 1.27 | 1.36 | 0.09 | 2.76 | 2.81 | 0.05 | 5.99 | 6.64 | 0.65 |
| 正十四碳醇 | 0.84 | 0.87 | 0.03 | 2.00 | 1.93 | −0.07 | 4.75 | 4.38 | −0.37 | 11.3 | 11.8 | −0.50 |
| 正十六碳醇 | 1.12 | 1.15 | 0.03 | 2.96 | 2.79 | −0.17 | 7.78 | 6.88 | −0.90 | 20.5 | 21.2 | 0.70 |

* 所用柱系统的固定相为 YMC-pheryl，流动相为乙腈/水. 参数 $a$, $c$ 与碳数 ($n_c$) 间线性关系分别为:
$a = -0.8781 + 0.5459\, n_c$, $c = -1.633 - 0.5026\, n_c$.

** $k_c'$ 为计算值, $k_e'$ 为实测值.

有很大的误差，而对于性质相近的溶质，计算得到的出峰顺序可能与实测峰顺序颠倒，所以这一方法只能用于溶质结构性质相差很大的样品的峰顺序预测，或用于色谱专家系统中柱系统的推荐[22].

**4. 填充担体键合量对保留值影响的预测**

在反相色谱中影响保留值的一个重要因素是担体表面键合量，在正相色谱中已有报道，在反相色谱中从(1)—(4)式可得键合碳链浓度 $N_s$ 与 $k'$ 间的关系为

$$k' = S N_s , \tag{30}$$

其中

$$S = \exp (b \ln C_b + c C_b + a - \ln N_s).$$

(30)式表明在恒定 $C_b$ 时，溶质的 $k'$ 与 $N_s$ 存在线性关系，这一关系还通过原点. 图 3 是实验结果对(30)式的验证. 表 8 是 8 个溶质在恒定 $C_b$ 时按(30)式预测的 $k'$ 值与实测的比较，表中的数据表明(30)式能较好地预测键合量对保留值的影响.

## 四、结 论

以上的讨论结果表明在反相色谱中由较弱的顶替吸附作用，使得参数 $b$ 为一个很小的常数；但在正相色谱中顶替吸附作用对保留值起重要作用，如所用的担体只是批号不同，则参数 $b$ 改变很少. 在反相色谱中参数 $a$ 和 $c$ 能较好地与溶质结构参数 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 进行定量关联，这些关系对于非极性化合物或同系物可简化成与 $V_w$ 或碳数间的线性关系. 但在正相色谱中这些关系必须进行顶替吸附作用的校正. 对于非极性化合物或同系物，用参数 $a$ 和 $c$ 与 $V_w$ 或碳数间线性关系能较好地预测不同冲洗剂组成下的 $k'$ 值；对于混合样品，用 $a$ 和 $c$ 与 $V_w$, $\mu_A$ 和 $\chi_{AH}$ 间的定量关系预测 $k'$ 值的精度较差. 同时提出反相色谱中 $k'$ 与固定相键合碳链浓度间的线性关系.

表7　表2和表4中预测的22个溶质的参数 $a$ 和 $c$ 用于预测不同甲醇/水冲洗剂组成下的 $k'$ 值与实测值的比较结果 *

| 溶　质 | 甲　醇/水 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 70/30 | | 60/40 | | 50/50 | | 40/60 | |
| | $k'_c$ | $k'_e$ | $k'_c$ | $k'_e$ | $k'_c$ | $k'_e$ | $k'_c$ | $k'_e$ |
| 苯 | 2.92 | 2.34 | 5.75 | 4.79 | 11.35 | 9.77 | 22.39 | 17.78 |
| 氯苯 | 3.59 | 3.89 | 7.94 | 9.33 | 17.58 | 22.91 | 38.90 | 51.29 |
| 甲苯 | 4.25 | 4.17 | 9.64 | 9.55 | 21.88 | 22.91 | 49.66 | 47.86 |
| 溴苯 | 4.09 | 4.68 | 9.64 | 11.22 | 21.88 | 29.51 | 50.58 | 69.18 |
| 碘苯 | 4.98 | 6.03 | 12.19 | 15.85 | 29.85 | 43.65 | 73.11 | 102.3 |
| 乙苯 | 6.01 | 6.76 | 15.15 | 17.78 | 40.27 | 47.86 | 104.22 | 109.6 |
| 邻二甲苯 | 6.22 | 7.59 | 17.47 | 19.50 | 42.66 | 53.70 | — | — |
| 苯胺 | 0.68 | 0.50 | 1.15 | 0.85 | 1.95 | 1.51 | 3.30 | 2.57 |
| 苯酚 | 0.81 | 0.50 | 1.39 | 0.90 | 2.40 | 1.74 | 4.13 | 3.09 |
| 苯甲醚 | 2.38 | 2.19 | 5.11 | 4.47 | 10.96 | 9.12 | 23.55 | 19.50 |
| 苯甲醛 | 0.79 | 0.55 | 1.45 | 0.98 | 2.66 | 1.86 | 4.88 | 3.31 |
| 苯甲醇 | 1.13 | 0.94 | 2.16 | 1.74 | 4.17 | 3.31 | 8.02 | 6.46 |
| 硝基苯 | 1.11 | 1.48 | 2.28 | 3.02 | 4.67 | 6.03 | 9.59 | 12.02 |
| 苯腈 | 1.05 | 0.85 | 2.09 | 1.66 | 4.17 | 3.47 | 8.23 | 6.92 |
| 苯乙腈 | 2.40 | 0.74 | 5.10 | 1.51 | 10.84 | 3.24 | 23.01 | 7.08 |
| 1-氯-4-硝基苯 | 1.97 | 2.51 | 4.61 | 5.62 | 10.47 | 12.88 | 23.77 | 26.92 |
| 1-溴-4-硝基苯 | 2.39 | 2.95 | 5.68 | 6.36 | 13.49 | 15.85 | 32.06 | 35.48 |
| 4-硝基苯酚 | 0.43 | 0.63 | 0.83 | 1.14 | 1.58 | 2.19 | 3.09 | 4.27 |
| 1,4-苯二甲醚 | 1.26 | 1.82 | 2.73 | 3.80 | 5.89 | 8.13 | 12.71 | 17.38 |
| 2,4-二硝基苯 | 0.67 | 1.91 | 1.54 | 4.37 | 3.53 | 9.33 | 8.17 | 19.05 |
| 4-甲氧基苯甲醛 | 1.27 | 1.03 | 2.58 | 2.09 | 5.49 | 4.37 | 11.43 | 9.12 |
| 4-羟基苯甲醛 | 0.31 | 0.31 | 0.53 | 0.56 | 0.92 | 1.01 | 1.60 | 2.00 |

* 表中 $k'_e$ 为实测值，$k'_c$ 为计算值.

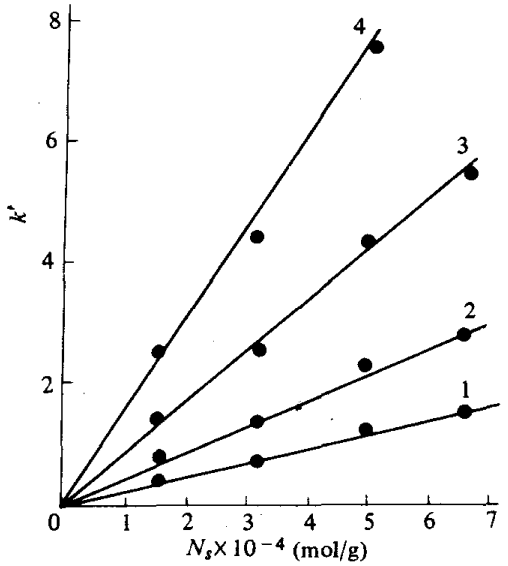


图3　硝基苯在不同甲醇/水冲洗剂组成时，保留值 $k'$ 与键合 $C_{18}$ 浓度 $N_s$ 间的线性关系[23]
(1——35%，2——45%，3——55%，4——65%)

表 8 8 个化合物在恒定甲醇/水冲洗剂配比时(45/55),溶质的保留值 $k'$ 与 $C_{18}$ 键合量间按(30)式预测结果 *

| 溶质 | $C_{18}$ 键合量 ($\mu$mol/g) | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $1.54\times10^{-4}$ | | | $3.18\times10^{-4}$ | | | $4.96\times10^{-4}$ | | | $6.6\times10^{-4}$ | | |
| | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 | $k_c'$ | $k_e'$ | 误差 |
| 苯酚 | 5.2 | 5.7 | −0.5 | 6.2 | 6.9 | 0.9 | 8.7 | 8.8 | 0.1 | 10.7 | 10.4 | −0.3 |
| 苯乙酮 | 7.8 | 8.3 | −0.5 | 11.4 | 10.2 | 1.2 | 15.3 | 16.3 | −1.0 | 19.0 | 18.7 | 0.3 |
| 硝基苯 | 8.4 | 9.3 | −0.9 | 13.1 | 11.4 | 1.7 | 18.2 | 18.9 | −0.7 | 22.9 | 23.0 | −0.1 |
| 苯甲酸甲酯 | 10.1 | 12.0 | −1.9 | 19.6 | 16.6 | 3.0 | 30.0 | 30.3 | −0.3 | 39.5 | 40.3 | −0.8 |
| 对甲酚 | 6.9 | 7.5 | −0.6 | 10.4 | 9.2 | 1.2 | 14.1 | 14.8 | −0.7 | 17.5 | 17.4 | 0.1 |
| 叔丁基苯酚 | 16.8 | 25.4 | −8.6 | 55.2 | 42.5 | 12.7 | 96.9 | 97.0 | −0.1 | 135.3 | 139.3 | −4.0 |
| 4-氯苯乙酮 | 12.1 | 14.5 | −2.4 | 24.5 | 20.7 | 3.8 | 37.9 | 38.6 | −0.7 | 50.3 | 51.1 | −0.8 |
| 3,4-二氯苯乙酮 | 20.4 | 27.2 | −7.3 | 54.6 | 44.2 | 10.4 | 91.8 | 91.0 | 0.8 | 126.1 | 130.0 | −3.9 |

* 表中 $k_c'$ 为实测值,$k_e'$ 为计算值.

## 参 考 文 献


[1] Lu Peichang & Lu Xiaoming, *J. Chromatogr.*, **296** (1984), 169.

[2] _____, *Advance in Science of China-Chemistry* (Ed. Tang Youqi), Vol.1, Science Press, Beijing, China, 1985, 151.

[3] Martire, D.E. & Boehm, R.E., *J. Liq. Chromatogr.*, **3** (1980), 753.

[4] 卢佩章等,科学通报, **27** (1982), 1175.

[5] Horvath, Cs., Melander, W. & Monlar, I., *J. Chromatogr.*, **125** (1976), 129.

[6] _____, *Anal. Chem.*, **49** (1977), 142.

[7] Schoemakers, P.J. et al., *J. Chromatogr.*, **149** (1978), 529.

[8] Jandera, P. & Churacek, J., *Adv. Chromatogr.*, **19** (1981), 125.

[9] Garcia-Raso, A., Saura-Calixto, F. & Raso, M.A., *J. Chromatogr.*, **302** (1984), 107.

[10] 王俊德等, 中国科学 B 辑,1985, 1 : 24.

[11] 卢佩章等, 科学通报, **27** (1982), 1307.

[12] 王武明等, 色谱, 1986, 4 : 282.

[13] 卢佩章、卢小明、戴朝政, 中国科学 B 辑, 1985, 10 : 871.

[14] 邵美成, 结构化学, 高等教育出版社, 北京, 1982.

[15] Park, J.H. & Corr, P.W., *Chromatographia*, **25** (1988), 373.

[16] 卢佩章、戴朝政, 色谱理论基础, 科学出版社, 北京, 1988.

[17] Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, **58** (1964), 411.

[18] Frane, J. & Sechover, J., *J. Chromatogr.*, **212** (1981), 139.

[19] Fang Yuqi, Zhu Pengling & Hu Zhide, *Chromatographia*, **25** (1988), 382.

[20] Hanai, T., *J. Chromatogr.*, **332** (1985), 189.

[21] Jandera, P., *ibid.*, **314** (1986), 13.

[22] Zhang Yukui, Zon Hanfa & Lu Peichang, *ibid.*, **515** (1990), 13.

[23] Kaliszan, R. & Osmialowski, K., *ibid.*, **352** (1986), 141.