中 国 科 学
1991年9月 B 辑 第9期

多组分液相色谱体系中溶质保留的计量置换模型*

耿信笃 边六交
(西北大学化学系,西安 710069)

摘 要

本文全面地考虑了液相色谱体系中溶质和溶剂、溶质和固定相,溶剂和固定相分子之间的各种相互作用和不同种类溶剂分子在固定相表面上的竞争吸附,提出了一个具有四组参数的溶质在液相色谱中的计量置换保留模型. 以文献及实验数据对此模型进行了验证. 结果表明,对不同的流动相和不同的固定相体系,在多组分全浓度范围内,此模型都能良好地描述实验事实.

关键词:高效液相色谱,保留模型,计量置换,多组分体系,全浓度范围

溶质在色谱体系中保留机理的研究是色谱理论研究的基础. 许多作者依照溶质与固定相间相互作用力性质的不同,已经提出了适用于不同色谱体系的保留模型[1]. 尽管这些模型能够在一定范围内描述实验事实,但是,到目前为止,还没有一个模型能够获得满意的结果.

笔者之一与 Regnier 合作,依据液相色谱体系中溶质、溶剂和固定相间的相互作用,提出了一个溶质在反相液相色谱中的计量置换保留模型[2]. 此后,又以计量置换概念为基础,推导出了溶质在液-固吸附体系中的Freundlich 公式[3]. 但是,在反相液相色谱中的该模型只适用于二元溶剂体系中置换剂浓度变化范围不大的情况. 本文试图在前述发表工作的基础上[4],通过全面考虑液相色谱体系中的各种相互作用力,提出一个能够适用于多组分全浓度范围内的溶质保留模型.

一、理 论 部 分

研究多组分体系中流动相组成与溶质保留间的关系是基于以下几个基本假定:(1)在多组分流动相体系中,溶质的保留主要是由强溶剂决定的,但弱溶剂与强溶剂在固定相表面上的竞争吸附同样会对溶质保留做出贡献. (2)在多组分溶剂洗脱体系中,各溶剂间不产生相互溶剂化作用. (3)溶质或溶剂与固定相的作用是通过假想的分布在固定相表面上的活性点进行的. 尽管活性点在固定相表面上可能是非均匀分布的,但从总体上来看,固定相上单位面积上的平

本文 1990 年 4 月 16 日收到,1991 年 5 月 20 日收到修改稿.
* 国家教委优秀年轻教师基金资助项目.

均活性点数目应当是一定的. 因此,各种置换剂在固定相表面上可以看作是均匀分布的,也就是说,单位表面固定相上所具有的各种溶剂分子数是一定的. 一个平均活性点定义为吸附一个溶剂分子的活性点. 因此,一个平均活性点仅仅可以和一个强的或弱的溶剂分子相互作用,只是它们作用的程度不同而已. (4)溶质分子看作是一种刚性的理想分子,它在流动相和吸附相中的分子构象是相同的. 也就是说,当溶质分子被吸附到固定相表面时,其分子构象并不发生变化.

设体系中流动相由 $n+1$ 种溶剂组成,n 种为强洗脱剂,其中任一强洗脱剂以 i 表示:$i=1, 2, 3, \cdots n$,仅一种为弱溶剂. 则溶质在液相色谱体系中的保留过程可处理如下:

1. 溶剂在固定相表面上的吸附

$$D_{(i,m)}+\bar{L}_{(s)}\rightleftharpoons D_{(i,s)}, \tag{a}$$

式中 $D_{(i,m)}$和 $D_{(i,s)}$分别表示一个在流动相或吸附相中的第 i 种强溶剂分子,$\bar{L}_{(s)}$表示一个平均活性点. 由假定(3)知,一个强溶剂分子仅仅只能与一个平均活性点相互作用,n 种强溶剂分子与固定相相互作用的总式为:

$$\sum_{i=1}^{n} D_{(i,m)}+n\bar{L}_{(s)}\rightleftharpoons\sum_{i=1}^{n} D_{(i,s)}. \tag{a$_1$}$$

2. 未溶剂化溶质与未溶剂化固定相的作用

$$P_{(o,m)}+N\bar{L}_{(s)}\rightleftharpoons P_{(a,s)}, \tag{b}$$

其中 $P_{(o,m)}$和 $P_{(a,s)}$分别表示一个在流动相或吸附相中的未溶剂化的溶质分子,N 表示可以与一个溶质分子相互作用的平均活性点数目. 上式表明,一个未溶剂化的溶质分子可以与 N 个平均活性点相互作用. 前已指出,从总体来看,在固定相表面上各种强溶剂可以看作是均匀分布的. 如果在 N 个$\bar{L}_{(s)}$中,被吸附的第 i 种溶剂分子数为 n_i,则下式应该成立:

$$N=\sum_{i=1}^{n} n_i. \tag{b$_1$}$$

3. 溶质在流动相中的溶剂化

设溶质在流动相中溶剂化时,一个溶质分子可以与 m_i 个第 i 种溶剂分子相互作用,则对 n 种溶剂分子而言:

$$P_{(o,m)}+\sum_{i=1}^{n} m_i D_{(i,m)}\rightleftharpoons P_{\sum_i^n m_i D_i}, \tag{c}$$

式中 $P_{\sum_i^n m_i D_i}$表示在流动相中所有的溶剂化溶质分子络合物.

4. 在吸附相中溶质分子$P_{(a,s)}$的溶剂化

当溶质分子 $P_{(o,m)}$与平均活性点作用形成 $P_{(a,s)}$时,溶质分子只有总表面面积的一部分 Cm 与其接触(接触面积),而其余部分则暴露在溶液中仍会依(d)式与溶剂相互作用,或溶剂化:

$$P_{(a,s)}+\sum_{i=1}^{n}(m_i-q_i) D_{(i,m)}\rightleftharpoons P_{(b,s)}, \tag{d}$$

其中$P_{(b,s)}$表示一个吸附相中的溶剂化溶质分子,q_i 为一常数,与由于溶剂化溶质的一部分与溶剂化固定相接触,从接触表面处释放出的或使该溶质溶剂化时所减少的第 i 种溶剂分子的数目有关. 上式的基本假定在于:处在被吸附状态的溶质分子,当其暴露在流动相的部分与溶剂

分子相互作用时,与它单独存在于流动相中这部分表面溶剂化所需的溶剂分子数目相同(当然,这种假定,对于常见的小分子是正确的,但是对于大分子,如蛋白质分子,则不一定正确). 因此,这里所假定的溶质分子是一种理想的刚性分子.

5. 溶剂化溶质在溶剂化固定相上的吸附

前已提到,一个未溶剂化的溶质分子 $P_{(o,m)}$ 可以与 N 个未溶剂化的平均活性点相互作用. 此处假定,当溶剂化溶质分子与溶剂化固定相相互作用时,一个溶质分子仍然可以与 N 个平均活性点相互作用,则

$$P_{\sum_{i=1}^{n} m_i D_i} + \sum_{i=1}^{n} n_i D_{(i,s)} \rightleftharpoons P_{(b,s)} + \sum_{i=1}^{n} (n_i + q_i) D_{(i,m)}. \tag{e}$$

上式表明,当一个溶剂化溶质分子被溶剂化固定相表面吸附时,不仅可以从固定相表面置换出一定数目的溶剂分子,而且,由于溶质—固定相表面的相互作用,同时也会从溶质表面释放出一定数目的溶剂分子.

设上述(a),(b),(c),(d)及(e)式的平衡常数分别为 K_1, K_2, K_3, K_4 和 K_5, 则

$$K_5 \doteq \frac{[P_{(b,s)}]}{[P_{\sum_{i=1}^{n} m_i D_i}]} \cdot \prod_{1}^{n} \left\{ \left(\frac{[D_{(i,m)}]}{[D_{(i,s)}]} \right)^{n_i} [D_{(i,m)}]^{q_i} \right\}, \tag{1}$$

式中的符号[ ]表示组分的浓度. 在本文中,我们以体积分数作为浓度单位.

将 K_1, K_2, K_3 及 K_4 的表达式代入(1)式,则得

$$K_5 = K_2 K_4 / K_3 K_1^N.$$

上式表明:(e)式可代表溶质在固定相上总的保留平衡. (a)—(d)式是(e)式的分步平衡表达式.

6. 强、弱溶剂在固定相表面上的竞争吸附

前已叙述,溶质保留主要是由强溶剂支配的,但这并不意味着弱溶剂 W 不参与溶质的保留,实际上,在固定相表面上它可以与强溶剂进行竞争吸附,从而影响溶质的保留,由假定(3)知:

$$D_{(i,m)} + W_{(s)} \rightleftharpoons D_{(i,s)} + W_{(m)}, \tag{f}$$

其中 $W_{(s)}$ 和 $W_{(m)}$ 分别代表吸附相和流动相中的弱溶剂分子. n 种强溶剂与弱溶剂 W 置换反应的总平衡式为

$$\sum_{i=1}^{n} D_{(i,m)} + nW_{(s)} \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n} D_{(i,s)} + nW_{(m)}. \tag{f_1}$$

设第 i 种强溶剂 $D_{(i,m)}$ 和 $W_{(s)}$ 置换反应的平衡常数为 $K_{6,i}$, 由(f)式知:

$$K_{6,i} = \frac{[W]_m}{[W]_s} \cdot \frac{[D_{(i,s)}]}{[D_{(i,m)}]}, \tag{f_2}$$

由于流动相由 $n+1$ 种组分组成,则

$$K_{6,i} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{n} [D_{(i,m)}]}{1 - \sum_{i=1}^{n} [D_{(i,s)}]} \cdot \frac{[D_{(i,s)}]}{[D_{(i,m)}]}. \tag{2}$$

由(f_2)式知,各种强、弱溶剂相互置换的总平衡式可写成:

$$\sum_{i=1}^{n} [D_{(i,s)}] = \frac{[W]_s}{[W]_m} \sum_{i=1}^{n} K_{6,i} [D_{(i,m)}], \tag{3}$$

将(3)式及(f_2)式代入(2)式,并整理后得

$$\frac{[D_{(i,s)}]}{[D_{(i,m)}]}=\frac{K_{6,i}}{1+\sum_{i=1}^{n}\left\{(K_{6,i}-1)[D_{(i,m)}]\right\}}. \tag{4}$$

再将(4)式和溶质在两相中的分配系数 $K_P=[P_{(b,s)}]/[P_{\sum_{i=1}^{n} m_i D_i}]$ 代入(1)式,则得

$$K_5=K_P\prod_{1}^{n}\left\{\left[1+\sum_{i=1}^{n}((K_{6,i}-1)[D_{(i,m)}])\right]^{n_i}\cdot[D_{(i,m)}]^{q_i}/K_{6,i}^{n_i}\right\}. \tag{5}$$

在液相色谱中,衡量溶质保留的特征参数-容量因子 k' 与分配系数 K_P 的关系为

$$k'=K_P\cdot\varphi. \tag{6}$$

其中 φ 为柱的相比.

将(5)式和(6)式联立,并对两边取自然对数,则得

$$\ln k'=\ln I_{CC}-\sum_{1}^{n} n_i\ln(1+\sum_{1}^{n}\alpha_i[D_{(i,m)}])-\sum_{1}^{n} q_i\ln[D_{(i,m)}], \tag{7}$$

其中 $$\ln I_{CC}=\ln\varphi+\ln K_5+\sum_{1}^{n} n_i\ln K_{6,i}\ \alpha_i=K_{6,i}-1.$$

(7)式即为在液相色谱的多元流动相体系中描述溶质保留的基本方程.

(7)式是一个具有四组参数(n_i, q_i, α_i 及 $\ln I_{CC}$)的方程. 它包括了三项对溶质保留的贡献,其中的第一项包括了固定相,流动相和溶质固有性质对溶质保留的贡献(它在数值上等于以纯强溶剂 i 作流动相时某溶质的保留值);第二项的 α_i 值表示的是强溶剂置换弱溶剂的一组平衡常数,而 n_i 值则反映了溶质—固定相和溶剂—固定相间的相互作用. 因此,第二项的贡献与溶质—固定相、溶剂—固定相间的相互作用和与在固定相表面上的强溶剂与弱溶剂之间的竞争吸附有关. 在第三项中,由于溶质与固定相接触面积是由溶质与固定相共同决定的,而 q_i 值反映的又是溶质与溶剂的作用,因此,第三项所表示的贡献与溶剂—溶质和溶质—固定相相互作用有关,因此(7)式全面地反映了液相色谱体系中各种相互作用对溶质保留的贡献.

(7)式是一非线性方程,由于在数学上求准确解的困难,我们必须以(8)式展开并求其近似解(收敛域:$0<x\leqslant 1$):

$$\ln(1+x)=x-\frac{1}{2}x^2+\cdots, \tag{8}$$

展开其右边第二项,并且取其前二项作为近似. 因为取前二项已经能够达到相当的精确度,且可求出本模型中的参数.

当 $n=2$ 或 1 时,分别得到溶质在液相色谱的三组分或二组分体系中的保留关系(9)和(10)式:

$$\begin{aligned}\ln k'=&B(0)+B(1)[D_{(1,m)}]+B(2)[D_{(2,m)}]+B(3)[D_{(1,m)}]^2+B(4)[D_{(2,m)}]^2\\&+B(5)\ln[D_{(1,m)}]+B(6)\ln[D_{(2,m)}],\end{aligned} \tag{9}$$

其中 $$B(0)=\ln I_{CC},\ B(1)=-\alpha_1 n_1,\ B(2)=-n_2\alpha_2,$$

$$B(3)=\frac{1}{2}n_1\alpha_1^2,\ B(4)=\frac{1}{2}n_2\alpha_2^2,\ B(5)=-q_1,\ B(6)=-q_2.$$

$$\ln k' = B(0) + B(1)\ln[D_{(1,m)}] + B(2)[D_{(1,m)}] + B(3)[D_{(1,m)}]^2, \quad (10)$$

其中 $B(0)=\ln I_{CC}$, $B(1)=-q$, $B(2)=-n\alpha$, $B(3)=(1/2)\alpha^2 n^2$.

二、结 果 与 讨 论

1. 模型的检验

(1)三组分体系　三组分体系是多组分体系中的一典型事例. 我们取文献[5]的保留数据,对两个常见的三组分反相体系,甲醇-乙腈-水和甲醇-四氢呋喃-水体系,用(9)式进行了验证. 如表 1 所示,结果拟合情况良好. 其复相关系数都不小于 0.996,除个别溶质外,平均偏差都不大于原文平均偏差. 说明本模型的处理如表 1 所示,结果优于文献的保留模型. 表 1 仅列出了甲醇-四氢呋喃-水体系中部分溶质的拟合参数,复相关系数和平均偏差.

表 1　甲醇-四氢呋喃-水体系按(9)式处理的参数,本模型参数,复相关系数和平均偏差

参数值 \ 参数 / 溶质	$B(0)$	$B(1)$	$B(2)$	$B(3)$	$B(4)$	$B(5)$	$B(6)$	R	$\ln I_{CC}$
苯乙酮	4.217	−4.787	−3.442	9.099	1.833	1.100	−0.934	0.9999	4.217
苯　氨	19.77	−27.323	−23.708	14.77	15.283	3.363	2.458	0.9984	19.77
苯甲醚	1.533	−8.801	−0.297	3.815	−2.86	0.063	1.336	0.9999	1.530
苯甲醛	4.714	−5.762	−13.525	2.192	9.989	−0.055	0.443	0.9970	4.714
苯	7.795	−9.28	−14.653	3.538	8.937	0.277	0.659	0.9999	7.794
苯乙腈	5.576	−17.726	−3.263	10.688	1.768	1.442	−0.867	0.9999	5.577
二苯酮	−6.083	−3.260	13.362	4.779	−12.289	−0.909	−3.926	1.000	−6.083
苯甲醇	5.319	−3.624	−19.53	1.828	15.078	−3.06	1.077	0.9980	5.320
氯　苯	−4.01	−6.949	1.359	2.522	−3.988	−0.674	−1.978	0.9990	−4.01
邻-甲苯酚	6.724	−13.324	−10.237	6.11	6.256	0.928	−0.345	0.9976	6.724
二乙酞酸酯	5.188	−12.664	−10.877	6.333	9.703	0.552	−0.811	0.9986	5.188
N, N-二甲苯胺	47.787	−78.033	−32.874	45.003	23.759	13.126	2.995	0.9995	47.787
2, 4-二苯酚	2.056	−14.140	1.335	7.872	−3.856	0.425	−1.895	0.9999	2.056
二甲酞酸酯	2.891	−12.975	−4.936	8.007	4.426	0.596	−1.036	0.9980	2.890

参数值 \ 参数 / 溶质	α_1	α_2	n_1	n_2	q_1	q_2	本模型平均偏差	原文平均偏差
苯乙酮	1.231	1.066	12.014	3.232	−1.100	0.934	0.04	0.16
苯　氨	1.289	1.081	−18.388	43.661	2.458	3.363	0.10	0.18
苯甲醚	0.867	−19.37	10.148	−0.015	−0.063	1.336	0.20	0.12
苯甲醛	0.762	1.477	7.549	9.195	0.055	−0.453	0.04	0.12
苯	1.220	0.760	−12.015	24.185	0.659	0.277	0.11	0.07
苯乙腈	1.206	0.977	14.669	3.712	−1.442	0.867	0.04	0.12
二苯酮	1.839	1.120	7.264	0.360	−3.926	−0.909	0.05	0.15
苯甲醇	1.009	1.544	3.592	12.65	0.306	−1.077	0.05	0.16
氯　苯	5.871	0.726	0.231	9.349	−1.978	−0.674	0.07	0.08
邻-甲苯酚	0.917	1.223	14.531	8.376	−0.929	0.345	0.10	0.10
二乙酞酸酯	1.000	1.784	12.660	6.097	−0.551	0.831	0.16	0.17
N, N-二甲苯胺	1.445	1.153	−22.349	90.40	2.995	13.126	0.15	0.23
2, 4-二苯酚	1.113	5.777	12.303	−0.228	−0.425	1.894	0.04	0.07
二甲酞酸酯	1.234	1.793	10.513	2.751	−0.596	1.036	0.09	0.18

(2)二组分体系 1)我们取文献[5]的保留数据,分别对典型的反相色谱体系(甲醇-水、乙腈-水和四氢呋喃-水)在有机溶剂浓度为 10 — 100%(V/V)的范围内,对(10)式进行了验证,如表 2 所示,拟合情况良好,复相关系数都在 0.996 以上. 表 2 仅列出了甲醇-水体系用(10)式处理的部分溶质的拟合参数,复相关系数和平均偏差. 2)在流动相中有机溶剂浓度很高或很低的极限情况下,有时会发现某些理论上的处理是否严密. 上面的讨论已经表明,本模型能在较宽及高浓度条件下,良好地反映实验事实. 因为对反相色谱要获得极低浓度的保留是很困难的,因此,我们采用了文献[6]的正相色谱体系,对极低浓度下的保留情况进行了验证. 由表 3 知,即便是在极低浓度范围内,本模型仍能很好地描述实验事实. 因此,可以得出,本模型能够适用于液相色谱中多组分全浓度范围内溶质的保留情况. 3)为了进一步证实(10)式的适应能力及准确性,我们用不同溶质(正构烷同系物,正烷基苯同系物及稠环芳烃同系物),在不同柱上(YWG-$C_{18}H_{37}$ 柱,自已合成的 C-18 柱,氰基柱),以不同流动相(甲醇-水、乙腈-水、异丙醇-水、四氢呋喃-水,浓度范围均为 40 — 100%)共计八个体系,将(10)式与目前在液相色谱中几个常见的保留关系式进行了比较[4]. 表 4 列出了其复相关系数的统计情况. 其中(G)式代表本模型的关系式(10).

表 2 用(10)式处理二元体系的参数,本模型参数,复相关系数及平均偏差

参数 / 溶质	$B(0)$	$B(1)$	$B(2)$	$B(3)$	$\ln I_{CC}$	q	α	n	R	平均偏差
苯乙腈	5.69	0.419	−10.5	3.18	5.69	−0.419	0.609	17.1	0.9996	0.16
苯甲醇	3.95	0.171	−7.78	2.08	3.95	−0.171	0.535	14.5	0.9966	0.20
间硝苯酚	5.60	0.530	−9.81	2.46	5.60	−0.530	0.503	19.5	0.9992	0.29
苯 酚	4.82	0.586	−9.35	2.73	4.82	−0.586	0.584	16.0	0.9987	0.14
苯乙酮	7.20	0.841	−12.9	4.33	7.20	−0.841	0.673	19.2	0.9986	0.34
苯 胺	6.64	1.59	−12.1	3.78	6.64	−1.59	0.622	19.6	0.9986	0.106
苯甲醛	11.7	3.34	−20.1	7.06	11.7	−3.34	0.702	28.7	0.9976	0.134
邻甲苯酚	8.66	1.74	−14.6	4.36	8.66	−1.74	0.597	24.5	0.9992	0.159
间二硝基苯	10.2	2.82	−15.7	3.95	10.2	−2.82	0.503	12.1	0.9981	0.219
对硝基苯乙酮	10.4	2.52	−17.8	5.86	10.4	−2.52	0.660	26.9	0.9996	0.049
邻硝基苯乙酮	12.0	3.46	−20.9	7.25	12.0	−3.46	0.695	30.0	0.9997	0.026
硝基苯	8.40	1.62	−13.2	3.43	8.40	−1.62	0.522	25.2	0.9990	0.263
1-苯基乙醇	7.15	1.09	−12.9	4.14	7.15	−1.09	0.643	20.1	0.9998	0.095
2-苯基乙醇	7.65	1.37	−13.6	4.35	7.65	−1.37	0.639	21.3	0.9988	0.20
3-苯基丙醇	9.82	1.75	−16.5	5.18	9.82	−1.75	0.628	26.3	0.9990	0.52
苯	12.5	3.67	−18.0	4.53	12.5	−3.67	0.504	35.7	0.9992	0.142
2,4-二甲苯酚	13.7	3.68	−21.6	6.55	13.7	−3.68	0.606	35.7	0.9994	0.162
二甲酞酸酯	11.0	2.02	−20.66	8.03	11.0	−2.02	0.777	26.6	0.9993	0.124
苯甲醚	−33.9	−21.9	50.69	−17.88	−33.86	21.93	0.705	−71.86	0.9998	0.112
二乙酞酸酯	11.8	1.39	−20.2	6.94	11.8	−1.39	0.686	29.5	0.9991	0.11

表3　在极低浓度下用(10)式处理的正相色谱中的预测保留值 k_c' 和实验保留值 k_e' 的比较

溶质	体系*		浓度(%) 0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	平均偏差
乙酸苯酯	1	k_e'	37.00	13.94	9.35	6.00	4.08	2.22	1.62	1.31	1.10	0.95	0.84	0.41
		k_c'	35.00	14.94	10.16	6.05	3.63	2.20	1.65	1.33	1.12	0.96	0.83	
	2	k_e'	32.32	12.65	8.44	5.17	3.55	2.02	1.48	1.18	0.99	0.85	0.74	0.31
		k_c'	30.60	13.21	8.97	5.35	3.23	1.98	1.49	1.21	1.01	0.85	0.73	
	3	k_e'	4.18	1.88	1.28	1.00	0.66	0.44	0.38	0.33	0.28	0.24	0.22	0.053
		k_c'	3.97	1.96	1.42	0.93	0.63	0.45	0.37	0.33	0.29	0.25	0.21	
苯乙酮	1	k_e'	78.69	29.32	19.68	12.10	7.69	4.24	3.10	2.39	2.08	1.72	1.52	0.73
		k_c'	74.36	31.14	20.82	12.12	7.11	4.21	3.10	2.48	2.06	1.75	1.50	
	2	k_e'	71.75	24.38	17.03	10.26	6.79	3.88	2.82	2.25	1.88	1.63	1.43	0.95
		k_c'	65.97	27.04	17.96	10.42	6.16	3.76	2.83	2.31	1.93	1.64	1.40	
	3	k_e'	8.01	3.67	2.64	1.79	1.11	0.68	0.50	0.43	0.35	0.30	0.29	0.55
		k_c'	7.76	3.81	2.74	1.74	1.09	0.68	0.51	0.41	0.35	0.31	0.28	
苯乙醇	1	k_e'				87.00	54.54	26.20	18.97	13.40	10.96	9.30	7.86	0.92
		k_c'				88.76	51.53	27.73	18.48	13.67	10.85	9.10	7.99	
	2	k_e'				72.41	42.93	23.01	16.98	12.85	10.60	8.90	7.73	0.32
		k_c'				72.94	42.00	23.68	16.69	12.92	10.55	8.92	7.74	
	3	k_e'	56.60	24.38	15.90	9.97	5.50	3.11	2.13	1.72	1.38	1.10	0.95	0.12
		k_c'	56.43	24.32	16.41	9.58	5.53	3.12	2.19	1.68	1.35	1.12	0.95	
苯基乙醇	1	k_e'			94.15	58.86	36.88	18.98	13.27	9.13	7.47	6.33	5.35	0.41
		k_c'			93.88	59.28	35.87	19.51	12.90	9.44	7.42	6.18	5.42	
	2	k_e'			86.60	47.00	26.66	16.67	11.89	9.00	7.12	6.09	5.20	0.60
		k_c'			84.74	48.14	27.60	15.98	11.56	9.08	7.39	6.12	5.11	
	3	k_e'	46.88	20.14	13.17	7.94	4.37	2.59	1.79	1.38	1.12	1.00	0.86	0.84
		k_c'	46.75	20.00	13.44	7.80	4.48	2.52	1.78	1.39	1.15	0.98	0.86	

* 体系 1: 乙酸乙酯-正已烷 / Silasorb300; 体系 2: 四氢呋喃-正已烷 / Silasorb 300; 体系 3: 异丙醇 - 正已烷 / Silasorb 300.

表4　以不同关系式*对8种色谱体系拟合的统计情况

相关系数	(A式)	(B式)	(C式)	(D式)	(E式)	(F式)	(G式)
$R>0.999$	62.7%	29.41%	0%	66.67%	39.22%	39.22%	72.55%
$R>0.99$	88.24%	92.16%	7.84%	96.08%	62.75%	62.75%	98.04%
$R<0.99$	11.77%	7.84%	92.16%	3.92%	37.26%	37.26%	1.96%
实验总数	51 组	51 组	51 组	51 组	51 组	51 组	51 组

*7 种不同关系式是:

A: $\ln k' = A + B\ln[D_{(1,m)}]$,　　B: $\ln k' = A + B[D_{(1,m)}]$,

C: $k'^{-1} = A + B[D_{(1,m)}]$,　　D: $\ln k' = B(0) + B(1)\ln[D_{(1,m)}] + B(2)[D_{(1,m)}]$,

E: $\ln k' = B(0) + B(1)[D_{(1,m)}] + B(2)[D_{(1,m)}]^2$,　　F: $k'^{-1} = (A + B[D_{(1,m)}])^n$.

由表4知,在所有保留关系式中都以本模型处理结果为优.

2. 本模型参数的讨论

由方程式(9)的参数 $B(0)$—$B(6)$ 或方程式(10)的参数 $B(0)$—$B(3)$ 便可求出本模型的有关参数. 表1和表2中同时列出了这些参数. 纵观表1和表2,可发现有下述的规律:

1)在表1和表2中,除个别溶质外,一般地讲,q 值都要比 n 值(均指绝对值)小几倍到几

十倍，甚至上百倍. 这说明相对于固定相的溶剂化而言，溶质溶剂化对其保留的贡献要小得多；另一方面，在表 1 和表 2 中，α_1 和 α_2 都是一个较小的值(见下面 2)的讨论)，这与我们用(8)式对(7)式进行展开所得到(9)和(10)式时，应当满足的级数收敛域是一致的.

2)在表 1 中，除个别溶质外，对不同的溶质而言，α_1 和 α_2 值都在某一值附近摆动，表 2 中也表现出了同样的规律性. 这是因为，α_1 和 α_2 在理论上应当是仅与流动相和固定相的性质有关，而与溶质的种类无关的常数值. 用本文提出的模型对文献[5] 中的全部数据进行了处理，结果表明：在甲醇 - 四氢呋喃 - 水体系中，α_1 在 0.6 — 1.2 之间的占总数的 96%，平均值为 0.99 ± 0.03，α_2 在 0.9 — 1.9 之间的占 72%. 平均值为 1.36 ± 0.10；在甲醇 - 乙腈 - 水体系中，α_1 在 0.6 — 1.1 之间的占 69%，平均值为 0.84 ± 0.02，α_2 在 0.9 — 1.9 之间的占 71%，平均值为 1.69 ± 0.02. 因为这里的 α_1 与甲醇置换水的置换平衡常数有关，所以在此两种三组分体系中，两者的 α_1 理论上应当相同. 这里的两个平均值确实很接近，而在表 2 中，不同溶质之间的 α_1 则更为接近.

3)对同系物而言，n，q 和 $\ln I_{CC}$ 应当能够反映出一定的规律性. 如表 2 中的苯甲醇、1- 苯基乙醇、2- 苯基乙醇和 3- 苯基丙醇，其 $\ln I_{CC}$，q 和 n 都表现出一定的规律性. 在其它体系中，也发现了类似的规律性. 为了更进一步证实这种规律性，我们以正构烷(C_8— C_{13})为溶质，在 -CN 柱上，以乙腈 - 水为流动相，测定了它们的保留值，表 5 列出了用(10)式处理所得的本模型的四个参数.

表 5 在反相色谱中用(10)式处理正构烷同系物的本模型参数

溶质	$\ln I_{CC}$	q	n	α
C_8	−41.04	25.87	−86.36	0.726
C_9	−42.46	27.52	−90.44	0.726
C_{10}	−43.87	28.64	−93.49	0.733
C_{11}	−45.38	29.81	−97.21	0.734
C_{13}	−46.69	32.03	−104.0	0.699

由表 5 可见，随着碳数(N_C)的增加，本模型的参数 n，q 和 $\ln I_{CC}$ 值均有规律地增加：

$$n=-3.50N_C-58.6,\ R=0.9994,$$

$$q=1.21N_C+16.5,\ R=0.9969,$$

$$\ln I_{CC}=-1.15N_C-32.3,\ R=0.9840.$$

同时也可看出，对不同的溶质而言，α 值基本是一个常数：

$$\alpha=0.724\pm0.014.$$

综上所述，对不同极性的溶质，在不同种类的色谱柱和不同种类的固定相和流动相体系中，在多组分全浓度范围内，本模型均能良好地描述实验事实.

参 考 文 献

[1] Jandera, P. & Churacek, J., *Gradient Elution in Column Liquid Chromatography*, Theory and Practice, Elsevier Science Publishers B. V. 1985.

[2] Geng, X. & Regnier, F. E., *J. Chromatogr.*, **296**(1984), 15.

[3] 耿信笃、时亚丽，中国科学B 辑，1988, 6: 571.

[4] Geng, X. & Bian, L., *Chinese Chemical Letters*, **1**(1990), 135.

[5] Schoenmakers, P. J., Billiet, H. A. H. & Galan, L. D., *J. Chromatogr.*, **218**(1981), 261

[6] Petrovic, S. M., Lomic, S. M. & Sefer, L., *Chromatographia*, **23**(1987), 915.