

研究报告

气相色谱保留指数通用数据库的研究 (二) PEG 20M 柱间保留指数的相互关系

张嘉捷* 陈吉平 张乐洋

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116012)

摘要 针对极性柱间保留指数的可比性差这一特点,选择了以常用的 PEG 20M 为代表,根据气-液色谱保留的一般模型,并考虑柱间选择性作用的微小差异及气-液相界面面积 A_{GL} 大小不等,建立了柱间保留的相互关系方程。对 61 个不同结构类型的化合物在 100°C 和 75°C 柱温下 6 根 PEG 20M 石英毛细管柱上的应用表明,结果准确,关联后计算得到的保留指数与实际测定值间的绝对平均偏差为 1i. u.,从而为极性柱上保留指数通用数据库的建立提供了方法。

关键词 气相色谱法, PEG 20M 固定相, 保留指数, 通用数据库

1 前言

理论上讲,保留指数(RI)仅与柱温、固定液及化合物的结构有关,但实际上,同种商品名的石英毛细管柱间(特别是极性柱间)即使在相同条件下仍有相当的差异^[1,2],因而限制了 RI 数据库的应用。一般认为^[3],作为 RI 计算标准物的正构烷烃在极性柱的固定液相界面存在不可忽略的吸附作用,它对整个保留的影响程度随相比增大而增大。我们^[2]曾考察了 6 根 PEG 20M 石英毛细管柱的保留状况,其 RI 在各柱间差异非常显著。通过分析讨论认为,相界面吸附确实是影响 RI 可比性的重要因素,它不仅严重影响正构烷烃的保留,也影响其它化合物的保留,而且在很大程度上不能直接与相比关联;同时极性或选择性的微小差异也是影响 RI 可比性的不可忽略的因素。本文针对 PEG 20M 柱间 RI 的差异,建立了各柱间保留的相互关系模型,从而实现数据库中 RI 在柱间相互转换或校准。

2 理论

对于极性石英毛细管柱,由于液-固相界面和液体相与溶质的作用相似而不会严重影响保留的可比性,因而气-液色谱保留的一般模型^[2]可近似为:

$$V_N^* = K_L V_L + K_{GL} A_{GL} \quad (1)$$

其中 K_L 为组分在固定液相与载气相的分配系数; V_L 为固定相体积; K_{GL} 为气-液相界面的吸附系数; A_{GL} 为气-液相界面面积。

仅当柱极性或选择性一致即 K_L 不变,而且相界面性质相同及 A_{GL} 大小一致时,式(1)才可关联不同柱间的保留值,对此,大多数商品柱难以满足。为此,选用具有强的吸附作用的化合物 x (如正构烷烃^[2,3])为标准物的保留值去表示 A_{GL} ,使式(1)转化为:

$$V_N^*(y)/V_L = K_L(y) - K_{GL}(y)K_L(x)/K_{GL}(x) + K_{GL}(y)V_N^*(x)/K_{GL}(x)V_L \quad (2)$$

其中 y, x 分别为目标组分与用作相对坐标的标准物。

式(2)虽然解决了各柱间 A_{GL} 的差异问题,但却由于柱极性或选择性的微小变化对式(2)后两项的影响(尽管影响较小),使 $K_L(y)$ 不能被视为常数且对不同类的化合物的影响程度差异很大,因而式(2)仍不能很好地关联各柱的保留值。根据 Poole^[4]提出的 GLC 溶质保留模型,溶质分子与固定液的相互作用(ΔG)可表示为:

$$\Delta G = \Delta G_{np} + \Delta G_p + \Delta G_s \quad (3)$$

其中 $\Delta G_{np}, \Delta G_p, \Delta G_s$ 分别表示非极性、极性和选择性作用。

我们认为,大多数同一商品名柱子的 $\Delta G_p, \Delta G_{np}$

* 现工作单位:杭州大学化学系
本文收稿日期:1995 年 12 月 25 日,修回日期:1996 年 3 月 21 日

基本上不变,而其差异主要源于固定液本身及柱制备过程中引起的 ΔG_s 的变化。 ΔG_s 包括氢键、电荷及电子转移相互作用,并在相当程度上取决于化合物分子中的功能团而与其细致结构关系不大,因此,采用同类化合物为标准物来表示相对保留值以降低 ΔG_s 的影响可得:

$$\frac{t'_R(y)}{t'_R(s)} = \frac{V_N^*(y)}{V_N^*(s)} =$$

$$\frac{K_L(y) - K_{GL}(y)K_L(x)/K_{GL}(x) + K_{GL}(y)V_N^*(x)/K_{GL}(x)V_L}{K_L(s) - K_{GL}(s)K_L(x)/K_{GL}(x) + K_{GL}(s)V_N^*(x)/K_{GL}(x)V_L} \quad (4)$$

其中 t'_R 为调整保留时间, s 为计算相对保留值的参考化合物。

将式(4)分子分母同除以 $K_L(s)$ 并按 $y = A/(1-x)$ 的形式进行 Taylor 展开,取二级近似化简后,以 $V_N^*(s)$ 近似替代 $K_L(s)V_L$,并约去三次项,得:

$$t'_R(y)/t'_R(s) = A + B[t'_R(x)/t'_R(s)] + C[t'_R(x)/t'_R(s)]^2 \quad (5)$$

其中:

$$A = \frac{K_L(y)}{K_L(s)} - \frac{K_{GL}(y)K_L(x)}{K_{GL}(x)K_L(s)} \times$$

$$\left[1 + \frac{K_{GL}(s)K_L(x)}{K_{GL}(x)K_L(s)} + \frac{K_{GL}^2(s)K_L^2(x)}{K_{GL}^2(x)K_L^2(s)} \right]$$

$$B = \left[1 + \frac{K_{GL}(s)K_L(x)}{K_{GL}(x)K_L(s)} + \frac{K_{GL}^2(s)K_L^2(x)}{K_{GL}^2(x)K_L^2(s)} \right] \frac{K_{GL}(y)}{K_{GL}(x)} +$$

$$\left[\frac{K_{GL}(y)K_L(x)}{K_{GL}(x)K_L(s)} - \frac{K_L(y)}{K_L(s)} \right] \left[\frac{K_{GL}(s)}{K_{GL}(x)} + \frac{2K_{GL}^2(s)K_L(x)}{K_{GL}^2(x)K_L(s)} \right]$$

$$C = \left[\frac{K_L(y)}{K_L(s)} - \frac{K_{GL}(y)K_L(x)}{K_{GL}(x)K_L(s)} \right] \frac{K_{GL}^2(s)}{K_{GL}^2(x)} +$$

$$\frac{K_{GL}(y)}{K_{GL}(x)} \left[\frac{K_{GL}(s)}{K_{GL}(x)} - \frac{2K_{GL}^2(s)K_L(x)}{K_{GL}^2(x)K_L(s)} \right]$$

A, B, C 是与化合物、固定液和相界面性质有关的常数,与相界面面积 A_{GL} 及固定液体积 V_L 无关。在式(5)中,如化合物 s 和 y 无吸附,即 $K_{GL}(s)$ 和 $K_{GL}(y)$ 为零,则 B, C 均为零, A 为 $K_L(y)/K_L(s)$ 。

3 实验

见报告(一)^[2]。

4 结果与讨论

实验测定了在 75℃ 和 100℃ 柱温下 6 根不同 PEG 20M 柱上一系列化合物的保留指数,100℃ 时的数据见报告(一)^[2],75℃ 时各柱间保留指数的差异情况也类似。从这些结果可以看出,各类化合物在这些柱间保留指数存在相当的差异,两柱间保留指数的差异存在单向性——或全部高或全部低,不同

类的化合物其差异程度不同;同时,一般来讲,选择性作用 ΔG_s 对保留指数贡献大的化合物其差异亦大且比较复杂,如醇类化合物,而酮、酯等类化合物则影响较小且比较简单。根据式(5)所描述的各柱间保留值的相互关系模式,将一些化合物与参考物的相对保留值为纵坐标、正十二烷与相应的标准物的相对保留值为横坐标作图(见图 1)。由报告(一)中的讨论表明,这些 PEG 20M 柱的极性彼此略有差异,式(5)中与固定液选择性作用有关的分配系数,如 $K_L(y), K_L(x)$ 和 $K_L(s)$, 以 $K_L(y)/K_L(s)$ 和 $K_L(x)/K_L(s)$ 的形式出现,对于同类化合物, $K_L(y)/K_L(s)$ 在相当程度上消去了选择性作用差异的影响;尽管 $K_L(x)/K_L(s)$ 不具有消除选择性作用差异的影响,但 $K_L(x)/K_L(s)$ 在式(5)的 A, B, C 系数中所在的项对整个保留的贡献相对较小,因而其选择性作用差异的影响不会充分表现出来。从图 1 可以看出,式(5)很好地描述了各柱间保留的相互关系。当溶质分子中存在较大烷基时,图 1 中曲线的变化幅度就较大。若忽略 $K_{GL}(s)$ 的影响,则系数 B 可简化为: $B = K_{GL}(y)/K_{GL}(s)$, 也就是说,当目标化合物 y 较之参考化合物 s 的相界面吸附强得多时, B 值直接反映了 y 被吸附在相界面的相对强度。图 2 是 s 为正丁醇时酮类同系物的 B, C 随碳数的变化情况, B 值随碳数增加而迅速增加,即吸附随碳数增加而加强。由于 $K_L(y)$ 出现在系数 C 的正、负项中,因而 C 值或正或负,随着碳数增加而减小,不过变化幅度较小。图 3 表明 B, C 间存在很好的线性关系,也说明了系数 B, C 均为 $K_L(y)$ 的线性函数的合理性。柱温 75℃ 的结果亦相似。

本文用于计算相对保留值的参考物 s , 在醇类化合物中为 1-丁醇,芳烃中为甲苯,酮、酯、醚及其它碳氢化合物中为 2-戊酮,卤代物中为氯苯。对于多官能团的化合物,一般可按含活性氢的官能团、卤素、芳环和其它官能团的优先顺序选取 s ; 同时,为减小测量误差带来的影响,所选 s 的保留值不能太小。实际上,这些化合物反映的性质与固定液的相常数一致。有关 s 的选择还有待进一步研究。计算横坐标所用化合物 x 为正十二烷。依据式(5)将 75℃ 和 100℃ 时各柱的保留值相互关联并计算保留指数,结果的绝对平均偏差为 1 i. u. 左右,约有 1% 的数据超过 5 i. u., 测量误差是引起这些偏差的主要原因,如保留时间太小(如异丙醇)、峰重叠(如乙二醇)及峰形太差(如吡啶、乙二醇)等。100℃ 时的实测值与计算值之差列入表 1,75℃ 时类似。

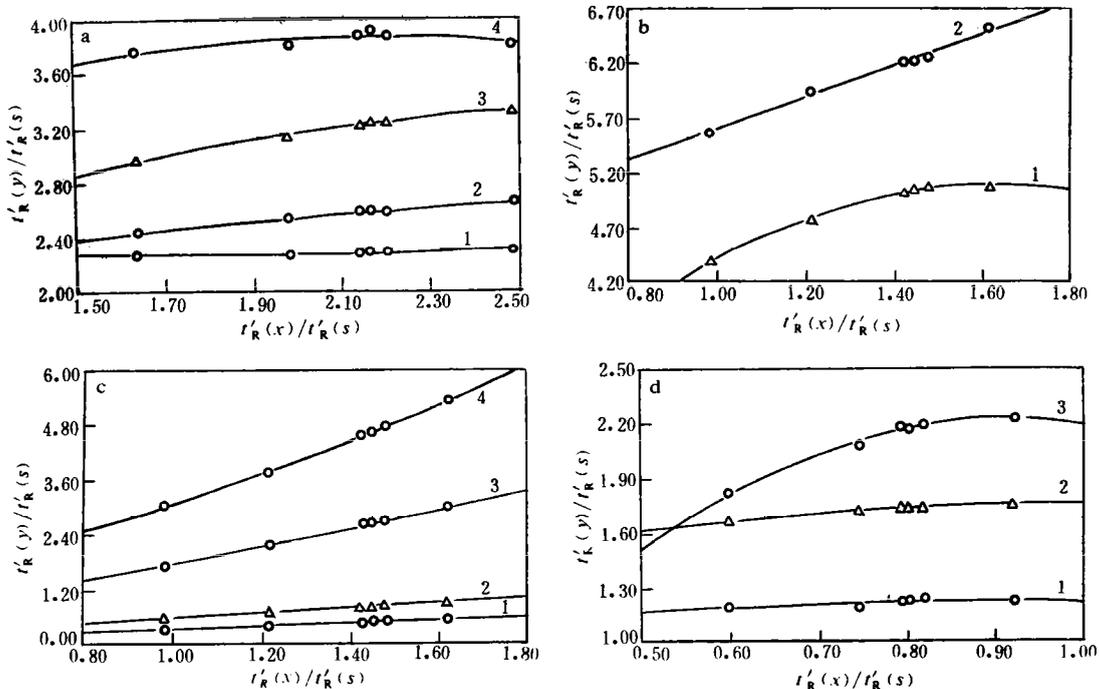


图 1 6 根 PEG 20M 石英毛细管柱间各类化合物保留值的相互关系(柱温 100℃)

Fig. 1 The relationships of relative retention values for various compounds with different structural groups among six PEG 20M fused silica capillary columns (col. temp. 100℃)

- a. 1. 邻二甲苯 (*o*-xylene), 2. 丙苯(propylbenzene), 3. 1,2,4-三甲苯(1,2,4-trimethylbenzene),
4. 仲丁苯(*sec*-butylbenzene), *s*, 甲苯(toluene).
b. 1. 2-辛醇(2-octanol), 2. 1-庚醇(1-heptanol), *s*, 1-丁醇(1-butanol).
c. 1. 正十烷(decane), 2. 正十一烷(undecane), 3. 正十三烷(tridecane),
4. 正十四烷(tetradecane), *s*, 1-丁醇(1-butanol).
d. 1. 1,1,1,2-三氯乙烷(1,1,1,2-trichloroethane), 2. 间氯甲苯(*m*-chlorotoluene),
3. 1-溴辛烷(1-bromooctane), *s*, 氯苯(chlorobenzene).

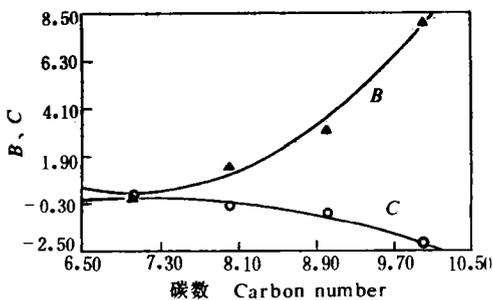


图 2(左) 酮类同系物在式(5)中的系数 B、C 随碳数的变化规律(柱温 100℃)

Fig. 2(L) The relationship between the coefficients about B and C and C in Eq. 5 and carbon numbers for compounds in 2-alkanone series (col. temp. 100℃)

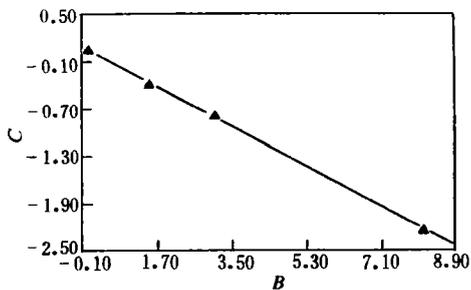


图 3(右) 图 2 中 B、C 间的相互关系

Fig. 3(R) The relationship between B and C in Fig. 2

表 1 不同 PEG 20M 石英毛细管柱间保留指数实测值与相互关联计算值之差(柱温 100℃)

Table 1 Differences between $R_{I_{exp}}$ and $R_{I_{cal}}$ on different PEG 20M fused silica capillary columns(col. temp. 100℃)

化合物 Compounds	Col. 1	Col. 2	Col. 3	Col. 4	Col. 5	Col. 6
* 甲苯 Toluene	0.2	-1.1	-0.4	0.5	0.9	-0.1
苯 Benzene	0.7	-3.3	-1.0	1.4	1.6	0.6
邻-二甲苯 <i>o</i> -Xylene	0.1	-0.9	-0.3	0.0	-0.4	1.6
叔丁苯 <i>t</i> -Butylbenzene	0.1	-0.8	-0.2	-0.1	-0.7	1.8
1,2,4-三甲苯 1,2,4-Trimethylbenzene	0.2	-1.6	-0.6	0.3	-0.1	1.8
乙苯 Ethylbenzene	0.1	-0.5	-0.1	0.0	0.0	0.5
丙苯 Propylbenzene	-0.1	0.0	-0.1	0.1	-0.6	0.7
仲丁苯 <i>s</i> -Butylbenzene	-0.1	0.0	-0.1	0.1	-0.5	0.7
苯甲醚 Anisole	-0.3	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2	1.2
苯乙醚 Ethyl phenyl ether	-0.7	1.5	0.0	-0.9	-1.1	1.3
* 丁醇 1-Butanol	0.0	0.1	0.1	0.0	-0.1	-0.1
异丙醇 <i>i</i> -Propanol	-1.3	3.6	1.9	-0.5	-2.9	-1.0
戊醇 1-Pentanol	-0.2	0.3	0.2	0.5	-0.3	-0.6
己醇 1-Hexanol	-0.3	0.6	0.2	0.8	-0.5	-0.8
庚醇 1-Heptanol	-1.2	2.8	1.2	0.5	-1.6	-1.7
仲丁醇 <i>s</i> -Butanol	-1.0	2.5	1.4	0.4	-3.1	-0.3
2-戊醇 2-Pentanol	-0.1	0.3	0.2	0.3	-0.6	-0.2
3-庚醇 3-Heptanol	0.0	-0.2	-0.2	0.7	0.5	-0.8
2-辛醇 2-Octanol	-0.2	0.2	-0.1	1.0	-0.2	-0.6
3,5,5-三甲基-1-己醇 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol	-0.3	0.4	-0.1	1.4	-0.9	-0.5
叔丁醇 <i>t</i> -Butanol	1.5	-5.2	-2.5	1.3	-2.0	6.5
叔戊醇 <i>t</i> -Pentanol	0.0	-0.5	-0.4	1.4	-0.5	0.0
2-甲基-2-戊醇 2-Methyl-2-pentanol	0.0	0.1	0.0	0.6	-0.9	0.3
3,5-二甲基-3-己醇 3,5-Dimethyl-3-hexanol	0.3	-1.1	-0.6	0.8	0.4	0.0
4-庚醇 4-Heptanol	0.1	-0.4	-0.2	1.0	0.3	-0.9
环己醇 Cyclohexanol	-1.1	2.9	1.2	0.2	-0.8	-2.4
2-乙基-1-己醇 2-Ethyl-1-hexanol	-0.2	0.2	-0.3	1.4	0.9	-2.0
乙二醇单甲醚 Glycol monomethyl ether	-0.3	0.8	0.6	-0.7	-1.5	1.0
乙二醇单丁醚 Glycol monobutyl ether	-0.5	0.9	0.3	-0.1	-1.2	0.4
乙酸 Acetic acid	-0.5	0.8	0.2	1.2	-1.2	-0.5
丙酸 Propionic acid	-0.8	1.7	0.5	1.2	-1.1	-1.4
乙二醇 Glycol	-2.5	7.1	2.7	-1.4	-3.8	-2.8
* 2-戊酮 2-Pentanone	0.5	-2.4	-1.0	0.8	1.7	0.0
2-己酮 2-Hexanone	0.1	-0.6	-0.2	0.6	-0.1	0.2
2-庚酮 2-Heptanone	-0.1	-0.2	-0.1	0.7	0.0	-0.4
2-辛酮 2-Octanone	-0.2	0.2	-0.1	0.4	0.2	-0.4
2-壬酮 2-Nonanone	-0.3	0.1	-0.2	0.4	0.0	-0.1
2-癸酮 2-Decanone	-0.6	0.8	0.0	0.6	-0.7	-0.1
3-戊酮 3-Pentanone	0.5	-2.4	-0.8	0.2	1.1	1.2
4-甲基-2-戊酮 4-Methyl-2-pentanone	0.0	-1.1	-0.3	-0.2	0.0	1.5
2,6-二甲基-4-庚酮 2,6-Dimethyl-4-heptanone	-0.1	-0.3	0.1	0.4	-1.0	0.8
乙酸乙酯 Ethyl acetate	1.2	-4.3	-1.0	0.2	0.1	3.6
乙酸丙酯 Propyl acetate	-1.7	5.4	1.4	-2.0	-1.3	-1.8
乙酸丁酯 Butyl acetate	0.4	-1.5	-0.5	0.6	0.1	1.0
乙酸戊酯 Amyl acetate	0.3	-1.2	-0.4	0.0	0.7	0.4
戊酸甲酯 Methyl pentanoate	0.4	-1.6	-0.4	0.5	-0.1	1.2
乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	0.4	-1.7	-0.4	-0.2	0.3	1.5
丙酸丁酯 Butyl propanoate	0.3	-1.2	-0.3	0.1	0.0	1.0
己酸甲酯 Methyl hexanoate	0.4	-1.4	-0.3	0.5	0.3	0.5
异戊醚 Diisopentyl ether	-0.2	0.2	0.1	0.0	-0.7	0.7
二氧六环 1,4-Dioxane	-0.3	1.1	0.1	-0.6	0.5	-0.5
1-十二烯 1-Dodecene	0.5	-1.4	-0.4	0.6	0.9	-0.3
1-十四烯 1-Tetradecene	0.0	0.0	-0.2	0.4	0.9	-1.1
* 氯苯 Chlorobenzene	-0.2	0.6	0.1	-0.3	-0.2	0.0
1,4-二溴丁烷 1,4-Dibromobutane	-1.0	3.1	0.3	-0.7	-1.1	-0.5
间氯甲苯 <i>m</i> -Chloro-toluene	-0.5	2.0	0.3	-0.7	-1.0	0.0
1,2-二氯乙烷 1,2-Dichloroethane	0.4	-3.0	-1.1	0.0	1.7	1.9
1,1,2-三氯乙烷 1,1,2-Trichloroethane	0.3	-2.5	-0.8	0.6	1.4	0.8
1-溴辛烷 1-Bromooctane	-0.4	1.3	0.1	-0.2	-0.7	0.0
硝基丙烷 1-Nitropropane	-0.1	-0.2	-0.3	-1.3	-0.6	2.4
吡啶 Pyridine	-0.8	3.4	1.2	1.6	-2.8	-2.7

*: 参考化合物(*s*)。计算中*s*不同时被空行分开。When reference compound *s* used in calculation is changed data are separated by a double spaced row and *s* is denoted with *.

5 结论

我们基于气-液毛细管气相色谱保留的一般模型,考虑了 PEG 20M 柱间选择性作用的差异及气-液相界面面积 A_{GL} 大小不等等因素所建立的柱间保留的相互关系模型方程,对 61 个化合物在两种柱温下的应用表明,结果准确,保留指数预测值与观测值间的绝对平均偏差为 1 i. u.,为 PEG 20M 极性柱的保留指数通用数据库的建立提供了方法。同时,对其

它同种商品名的极性石英毛细管柱间保留指数的相互关联也具有重要作用。

参 考 文 献

- 1 Paoli M D. J Chromatogr, 1991, **547**(1-2):355
- 2 张嘉捷,陈吉平,张乐洋. 色谱,1996, **14**(3):163
- 3 Sojak L, Berezkin V G, Janak J. J Chromatogr, 1981, **209**:15
- 4 Poole C F, Kollie T O, Poole S K. Chromatographia, 1992, **34**(5-8):281

Studies on Universal Database of Gas Chromatographic Retention Index II. The Interrelationship of GC Retention Index on Different Fused Silica Capillary Columns Coated with PEG 20M

Zhang Jiajie, Chen Jiping and Zhang Lefeng

(Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116012)

Abstract In consideration of the poor comparability of Kovats retention index (RI) on different fused silica capillary columns with polar stationary liquid such as PEG 20M and the difficulty from the direct use of RI in gas chromatography (GC) practice, an interrelationship of GC RI on these columns has been established. An equation for interrelation among retention values of the columns was derived from general gas-liquid chromatography solute retention model and adsorption on interface between gas and stationary liquid as well as minor difference in column polarity is as follows:

$$t'_R(y)/t'_R(s) = A + B[t'_R(x)/t'_R(s)] + C[t'_R(x)/t'_R(s)]^2$$

where A , B and C are constants concerning with properties of compounds and stationary liquid as well as interface and independent from stationary liquid volume V_L and interface area A_{GL} . A , B and C were expressed by K_L and K_{GL} of predicted compound (y), n -dodecane (x) and reference compound in calculation of relative retention value (s). The RI calculations of sixty one compounds on six PEG 20M columns in accordance with developed method show that the above equation is of good precision and the mean value of absolute difference between calculated and observed RI is about 1 i. u. This work can offer a direction and reference method for RI universal database on polar columns.

Key words gas chromatography, PEG 20M stationary phase, retention index, universal database

