

烯烃在 Ag 柱上顶替置换色谱机理的研究

陆婉珍 龙义成 陶学明

(中国石油化工总公司石油化工科学研究院 北京 100083)

摘要 选择环己烯、苯或甲基叔丁基醚(MTBE)作为高效液相色谱法(HPLC)流动相改性剂、正己烷为流动相时,吸附在银型磷酸键合硅胶固定相上的烯烃与流动相改性剂之间存在顶替置换作用,即烯烃的容量因子 k' 的对数与改性剂浓度 $[Bm]$ 的对数间有很好的线性关系。由关联直线的斜率 p 可获得烯烃置换改性剂的计量关系。但在不同流动相体系下,顶替置换过程不尽相同。在流动相改性剂浓度低于一定值时,内烯烃混合物与 α -烯烃混合物都能与饱和烃分离并以不同的 k' 流出,各自 $\lg k'$ 值与 $\lg [Bm]$ 值之间也有线性关系。

关键词 Ag 柱高效液相色谱法, 烯烃族分离, 顶替机理

1 前言

银型磷酸键合硅胶固定相(Ag-SCX 柱)上的银离子对烯烃是一种吸附活性点,而对饱和烃没有特殊保留作用,因而可利用 Ag-SCX 柱在合适的流动相改性剂存在下的高效液相色谱法(HPLC)分离油品中的烯烃与饱和烃^[1]。为了能选择一种合适的改性剂洗脱烯烃,本文对流动相与烯烃在固定相表面的作用机理进行了研究。

前人^[2~10]对吸附色谱法的保留机理做过很多研究,总结出了一些经验规律,其中顶替置换模型应用最广。顶替置换模型的基本论点为:吸附色谱法的保留是基于溶质与溶剂改性剂分子对吸附剂表面活性点的竞争吸附作用的,从基本热力学过程入手^[11~13],得到容量因子 k' 与流动相组成关系式:

$$\begin{aligned}\lg k' &= \lg \{ (K/\beta) [Ad]^n \} - p \lg [Bm] \\ &= I - p \lg [Bm] \\ K &= k' \cdot \beta \cdot [Bm]^p / [Ad]^n\end{aligned}$$

式中 K 为总的色谱热力学过程平衡常数; β 为相比(本文定义为色谱柱死体积与固定相重量之比); $[Ad]$ 为溶剂化的吸附剂表面活性点浓度(mol/g); $[Bm]$ 为流动相中改性剂的浓度(kmol/L)。以 $\lg k'$ 对 $\lg [Bm]$ 作图所得截距和斜率被赋予的含义是:斜率 p 为 1 单位溶质分子被吸附后置换出来的流动相改性剂分子单位数目;截距 I 不仅代表了溶质和流动相改性剂对吸附活性点的相对亲和强度(K),而且还与 β 的大小及 $[Ad]$ 有关。

本工作在不同流动相体系下考察了烯烃在 Ag-SCX 柱上的 $\lg k'$ 值与流动相中改性剂浓度的对数 $\lg [Bm]$ 之间的关系,以阐明在 Ag-SCX 柱上烯烃的

色谱过程。

2 实验部分

2.1 色谱体系

我们建立的 HPLC 体系包括:四元梯度泵(HP1050),自动进样器(HP1050),Ag-SCX 柱(内径 3.9mm,长 10cm),改进的迁移丝式氢火焰离子化检测器(MW-FID)(由石油化工科学研究院、中国科学院科学仪器厂联合研制)以及自动积分记录仪(HP3396)^[12]。

2.2 标样制备

(1)分别以正十四碳烯、正十六碳烯、正十八碳烯(上海试剂一厂生产)与白油(柴油中饱和烃混合物)配制成烯烃/烷烃混合物标样。

(2)经制备吸附色谱法脱除齐鲁焦化柴油中的芳烃及胶质得到柴油的饱和分(含饱和烃和烯烃)。

2.3 流动相系列

分别以己烯、苯、甲基叔丁基醚(MTBE)为改性剂配制环己烯/正己烷、苯/正己烷、MTBE/正己烷 3 个系列不同浓度的流动相。

3 结果与讨论

3.1 流动相中改性剂与样品中烯烃的作用机理及计量置换关系

3 个流动相体系中改性剂浓度在一定范围内时,配制烯烃/饱和烃标样中的十四碳烯、十六碳烯和十八碳烯均能达到与白油的基线分离(图 1)。分别将每一流动相体系下所得烯烃容量因子 k' 的对数 $\lg k'$ 对改性剂浓度 $[Bm]$ 的对数 $\lg [Bm]$ 进行线性回

归,结果见图 2。得到的回归斜率、截距及相关系数结果见表 1。

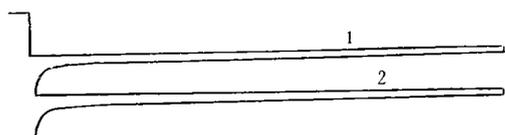


图 1 饱和烃/烯烃典型分离色谱图

Fig. 1 Typical chromatogram of saturates and olefins
 流动相:含 1% 环己烯的正己烷,流速 0.7mL/min.
 峰号:1. 饱和烃,2. 烯烃。
 Mobile phase:*n*-hexane with 1% cyclohexene.
 Flow rate:0.7mL/min. Peak:1. saturates,2. olefins.

$k'_{十八碳烯}$ 。

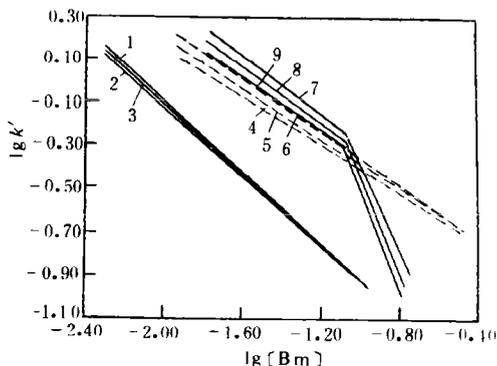


图 2 不同流动相体系中 $lgk' - lg[Bm]$ 关系图

Fig. 2 lgk' vs. $lg[Bm]$ in different mobile phases
 环己烯/正己烷流动相体系:1. 十四碳烯,2. 十六碳烯,3. 十八碳烯;苯/正己烷流动相体系:4. 十四碳烯,5. 十六碳烯,6. 十八碳烯;MTBE/正己烷流动相体系:7. 十四碳烯,8. 十六碳烯,9. 十八碳烯。
 cyclohexene/*n*-hexane: 1. C_{14} *n*-alkene, 2. C_{16} *n*-alkene, 3. C_{18} *n*-alkene; benzene/*n*-hexane: 4. C_{14} *n*-alkene, 5. C_{16} *n*-alkene, 6. C_{18} *n*-alkene; MTBE/*n*-hexane: 7. C_{14} *n*-alkene, 8. C_{16} *n*-alkene, 9. C_{18} *n*-alkene.

从图 2 看到,在环己烯/正己烷和 MTBE/正己烷流动相体系下,烯烃的 k' 随碳链增加略有降低。这是因为:在环己烯/正己烷体系中,样品分子与改性剂环己烯性质相同,都以双键与银离子作用,故烯烃在固定相上保留时间长短主要取决于烯烃双键与 Ag^+ 配合作用的强弱。很显然,从十四碳烯到十八碳烯,随着烷基链的增长,烯烃整体不饱和性被削弱,则 3 种烯烃与 Ag^+ 配合作用的强度也随之削弱,因而烯烃的 k' 随碳链的增长略有降低。而以苯/正己烷为流动相时,苯对不饱和烃的溶解作用较强,在固定相表面与银离子发生配合作用的烯烃分子除了受到流动相中苯的顶替置换作用外,还同时受到苯的溶解作用。流动相中苯分子对烯烃的洗脱作用有二:一是顶替置换作用,二是溶解作用。样品烯烃碳链愈短,空间阻碍作用愈小,苯分子愈容易接近 Ag^+ 结合的烯烃,对烯烃的溶解作用就愈强。总的结果表现为在同一苯/正己烷流动相浓度时, $k'_{十四碳烯} < k'_{十六碳烯} <$

从图 2 还看到:当流动相中改性剂浓度增大到一定值后,烯烃的 k' 值分别在环己烯/正己烷体系或苯/正己烷体系中都趋于一致,表现为某一流动相体系中 3 个样品烯烃的 $lgk' - lg[Bm]$ 关系直线在某一高改性剂浓度处相交,此即“浓度收敛点”。不同碳链长度的烯烃在“收敛浓度”以后 k' 值相同。

图 2 结果还表明,当以 MTBE/正己烷为流动相时, $lgk' - lg[Bm]$ 线性关系在整个考察浓度 $[Bm]$ 区域

表 1 $lgk' - lg[Bm]$ 线性回归结果

Table 1 Regression results of lgk' vs. $lg[Bm]$

流动相 Mobile phase	烯烃 <i>n</i> -Alkene	斜率(- ρ) Slope(- ρ)	截距(I) Intercept(I)	相关系数 Correlation coefficient
环己烯/正己烷 Cyclohexene/ <i>n</i> -hexane	正十四碳烯 <i>n</i> - C_{14} <i>n</i> -alkene	-0.801	-1.696	0.995
	正十六碳烯 <i>n</i> - C_{16} <i>n</i> -alkene	-0.802	-1.701	0.995
	正十八碳烯 <i>n</i> - C_{18} <i>n</i> -alkene	-0.784	-1.68	0.996
苯/正己烷 Benzene/ <i>n</i> -hexane	正十四碳烯 <i>n</i> - C_{14} <i>n</i> -alkene	-0.546	-0.907	0.987
	正十六碳烯 <i>n</i> - C_{16} <i>n</i> -alkene	-0.574	-0.858	0.987
	正十八碳烯 <i>n</i> - C_{18} <i>n</i> -alkene	-0.621	-0.921	0.991
MTBE/正己烷 MTBE/ <i>n</i> -hexane $[Bm] < 0.08mol/L$	正十四碳烯 <i>n</i> - C_{14} <i>n</i> -alkene	-0.642	-0.946	0.996
	正十六碳烯 <i>n</i> - C_{16} <i>n</i> -alkene	-0.639	-0.964	0.995
	正十八碳烯 <i>n</i> - C_{18} <i>n</i> -alkene	-0.609	-0.949	0.997
MTBE/正己烷 MTBE/ <i>n</i> -hexane $[Bm] < 0.08mol/L$	正十四碳烯 <i>n</i> - C_{14} <i>n</i> -alkene	-2.175	-2.592	0.973
	正十六碳烯 <i>n</i> - C_{16} <i>n</i> -alkene	-2.164	-2.609	0.973
	正十八碳烯 <i>n</i> - C_{18} <i>n</i> -alkene	-2.239	-2.713	0.979

内有分段现象。这是因为 MTBE 氧原子上的孤对电子能与银离子的外层空间轨道发生较强作用,生成 $\text{Ag}(\text{MTBE})_2^+$ 配合物。按软硬吸附层的观点^[12],当流动相中 MTBE 浓度较低时 ($[\text{Bm}] < 0.8 \text{ mol/L}$), MTBE 分子与固定相表面银离子作用较强,在固定相表面形成硬吸附层。而当流动相中 MTBE 浓度较高时 ($[\text{Bm}] > 0.8 \text{ mol/L}$), MTBE 分子还能以较远距离与被屏蔽的 Ag^+ 作用,形成所谓软吸附。烯烃的色谱过程表现为: $[\text{MTBE}] < 0.8 \text{ mol/L}$ 时, 烯烃分子只与硬吸附层的 MTBE 分子发生顶替置换作用; $[\text{MTBE}] > 0.8 \text{ mol/L}$ 时, 烯烃分子除了与软吸附层的 MTBE 分子发生顶替置换作用外, 还能同时与硬吸附层的 MTBE 分子发生作用。因而在 MTBE 两段浓度范围内, 烯烃分子的 $\lg k'$ 值与流动相浓度的 $\lg[\text{Bm}]$ 值的线性关系存在分段现象(见图 2)。

总之, 3 种改性剂与样品烯烃在固定相活性点 Ag^+ 上都存在竞争吸附和顶替置换作用, 但顶替置换过程不尽相同。

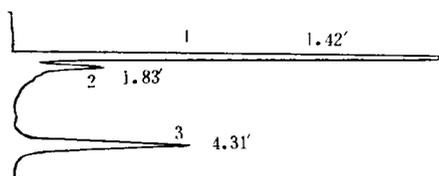


图 3 焦化柴油饱和烃(1),内烯烃(2), α -烯烃(3)典型分离色谱图

Fig. 3 Typical chromatogram of saturates (1), inner olefins (2) and

α -olefins (3) in a coker diesel oil

流动相: 0.33% vol. 环己烯/正己烷。

mobile phase: 0.33% vol. cyclohexene in *n*-hexane.

3.2 3种流动相体系下内烯烃与 α -烯烃的分离

焦化柴油饱和烃是饱和烃、内烯烃及 α -烯烃混合物,在流动相改性剂浓度低于一定值时三者均能得到分离^[1]。图3是在某一条件下的典型分离色谱图。图4表明内烯烃和 α -烯烃混合物在该色谱体系下与流动相改性剂之间亦存在顶替置换作用。并且当流动相中的改性剂增加到一定浓度后,只有 α -烯烃能与饱和烃分离,该浓度值 $[\text{Bm}]$ 在环己烯/正己烷、苯/正己烷、MTBE/正己烷体系中分别是0.0195, 0.113, 0.024 mol/L。当 $[\text{Bm}]$ 很小时 ($[\text{Bm}] \rightarrow 0$, 即纯正己烷), 内烯烃将与 α -烯烃同时被 Ag-SCX 柱吸附而不能洗脱。

4 结论

(1) 在以 Ag-SCX 柱为固定相, 以含改性剂(环己烯、苯或 MTBE)的正己烷为流动相时, 烯烃的色谱过程实质是与流动相中改性剂的顶替置换过程。在一定流动相体系下, 样品烯烃的 $\lg k'$ 值与流动相浓度的 $\lg[\text{Bm}]$ 值呈很好的线性关系。

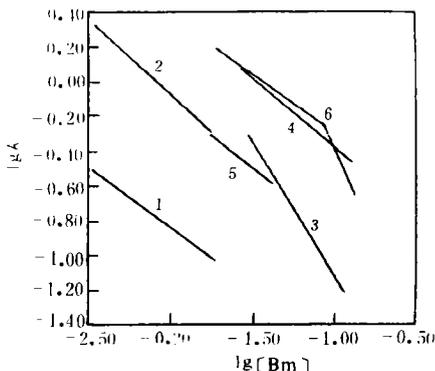


图 4 实际油样中烯烃混合物在不同流动相体系下的 $\lg k'$ - $\lg[\text{Bm}]$ 关系图

Fig. 4 $\lg k'$ vs. $\lg[\text{Bm}]$ of diesel olefins in different mobile phases

1 和 2. 环己烯/正己烷流动相体系; 3 和 4. 苯/正己烷流动相体系; 5 和 6. MTBE/正己烷流动相体系。1, 3 和 5. 内烯烃; 2, 4 和 6. α -烯烃。

1 & 2. *n*-hexane with cyclohexene; 3 & 4. *n*-hexane with benzene; 5 & 6. *n*-hexane with MTBE. 1, 3 & 5. inner olefins; 2, 4 & 6. α -olefins.

(2) 在不同的流动相体系下, 顶替置换过程不尽相同; 在环己烯/正己烷体系中, 烯烃的洗脱是一种纯粹的顶替置换过程; 但在苯/正己烷及 MTBE/正己烷体系中, 则出现了较复杂的情况。

(3) 在流动相中改性剂的浓度低于一定值时, 内烯烃混合物与 α -烯烃混合物在 Ag-SCX 固定相上亦能得到分离, 并且各自的 $\lg k'$ 值与改性剂浓度的对数 $\lg[\text{Bm}]$ 值之间有较好的线性关系。

参 考 文 献

- 1 龙义成, 陶学明, 陆婉珍. 色谱, 1995; 13(5): 368
- 2 Snyder L R. Anal Chem, 1974; 46: 1384
- 3 Snyder L R. J Chromatogr, 1964; 16: 55
- 4 Snyder L R. J Chromatogr, 1962; 8: 178
- 5 Socezewinski E. Anal Chem, 1969; 41: 179
- 6 Scott R P W. J Chromatogr Sci, 1970; 8: 619
- 7 Scott R P W. J Chromatogr, 1976; 122: 35

- 8 Scott R P W, Kacera P. *Anal Chem*, 1973; **45**:749
 9 Scott R P W, Kacera P. *J Chromatogr*, 1975; **112**:425
 10 Scott R P W, Kacera P. *J Chromatogr*, 1978; **149**:93
 11 龙义成. 液相色谱在重质油品分析中的应用. 石油化工科学研究院博士学位论文, 1989:12
 12 Snyder L R *et al.* *J Chromatogr*, 1980; **184**:363
 13 耿信笃. 现代分离科学理论导论. 西安大学出版社, 1990:83

Studies of Displacement Mechanism of Olefines on a Silver High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Column

Lu Wanzhen, Long Yicheng and Tao Xueming

(*Research Institute of Petroleum Processing, China Petro-Chemical Corporation, Beijing, 100083*)

Abstract An HPLC system for the study of displacement mechanism is presented. In this system, silver ion was exchanged onto a cation exchanger silica column, and *n*-hexane containing cyclohexene, benzene or MTBE modifier was used as mobile phase. Retention times were measured for homologues of α -olefines. Linear relations were obtained between the $\lg k'$ and logarithm of the concentration of the modifiers. Displacement mechanism is assumed in these systems. However, displacement mechanism for different modifiers varied with their molecular structures. When cyclohexene/hexane was used as mobile phase, it was a pure displacement process. In case of benzene/hexane displacement was the main function but the size of the alkyl group in olefine affected the solubility of olefine molecule in benzene. In MTBE/hexane system, there are two slopes in $\lg k' - \lg[Bm]$ plot for different MTBE concentration ranges. Similar displacement mechanism were also observed for both petroleum inner olefine mixture and α -olefine mixture.

Key words Ag-column HPLC, olefines, displacement mechanism

欢迎订阅《分析化学文摘》

《分析化学文摘》创刊于1960年4月15日,是我国唯一全面报道分析化学各分支的国内外文献的检索刊物,每次全国科技检索刊物评比均获奖,在国内深受用户的欢迎。

《文摘》的栏目有:一般问题、无机化学、有机化学、临床和生物化学、药物化学、食品、农业、环境化学及仪器和技术。收集文献范围包括国内外期刊〔含国外1600余种和国内公开发行的1000余种(其中包括高等院校学报510余种)〕、专利、会议文集、论文汇编、科技报告、书籍和标准。每年收集文摘15000余条(含中文3000余条)。故有“订一得千获万”之称。《文摘》以1985年收录中文文献起为第1卷,月刊,每期20万字。每年第12期为年度主题索引。

《文摘》是各行各业具有分析化学、理化检验、临床化验工作的研究单位、大专院校、企业厂家、医院、防疫站、环保站所、图书馆、情报所等资料部门的必备信息资料检索工具,而且是从事化学的工程师、化验师、科研及教学人员和学生的必用检索工具。

定价:1997年月定价16.80元,年定价201.60元;邮局代号:78—52;国内统一书号:CN51—1220/O6

杂志社通讯处:重庆市2104信箱(邮编:630013);电话:(0811)3850828

订购处:全国各地邮政局;本社发行处(可以九折优惠)。