

(18) 401-404

反相液相色谱中 Z 对小分子溶质色谱  
特征的特征雷根虎 朱华艳<sup>✓</sup> 耿信笃

0657.72

(西北大学现代分离科学研究所, 710069, 西安; 第一作者 45 岁, 男, 讲师)

**摘要** 对液相色谱中的一个新的表征参数 Z 进行了多方面验证。证明 Z 值在限定条件下可分别作为溶质种类、大小和空间效应及流动相特性的表征, 并将 Z 值与溶质的其他物理化学参数做了相互比较, 又以非极性小分子烷基苯的同系物和极性小分子脂肪醇的同系物为例进行说明。

**关键词** 液相色谱; 计量置换; 保留模型; 特征参数

**分类号** O657.72

反相液相色谱  
溶质, 分子量

液相色谱中已有的表征参数, 如容量因子( $k'$ )、理论塔板数、分离度等, 是分别用来表征溶质的色谱行为, 柱效或流动相强度的参数。随着现代分离科学和分析化学的发展, 要求对分离过程中的某些参数进行表征和描述。液相色谱中溶质计量置换保留模型 (Stoichiometric Displacement Model for Retention, SDM-R)<sup>[1]</sup>的提出满足了这一要求, 并且从理论和应用两方面证实了其应用之广 (SDM-R 可适用于除尺寸排阻色谱以外的各类液相色谱)。由此可预知其计量参数 Z 值有可能成为液相色谱的一个新的表征参数。已有大量关于 Z 值的研究报告出现, 如 Z 值对生物大分子分离体系、极性小分子分离体系、蛋白质构象的表征等<sup>[2~7]</sup>。本文主要讨论 Z 值大小随溶质结构、分子量大小变化而改变的情况, 以及 Z 值与溶质的其他物理参数的相互关系。

## 1 理论部分

根据 SDM-R (计量置换保留模型) 理论, 在色谱过程中, 当一个溶剂化的溶质分子被溶剂化的固定相吸附时, 在溶质与固定相界面处必然要释放出一定数目的溶剂分子:



式中, D 为置换剂, 在反相液相色谱中为有机溶剂; P 为溶质; L 为固定相表面与溶质相互作用的活性点; LD 表示溶剂化活性点;  $PL_n D_{(n-q)}$  表示固定相配基-溶质-溶剂分子络合物。令

$$Z = n + q \quad (2)$$

则 Z 表示在吸附过程中, 在一个溶质分子与吸附剂表面之间所释放溶剂分子的总数, 当流动相中有机溶剂浓度变化范围不大时, Z 是一个常数。

SDM-R 的简化数学表达式为:

$$\lg k' = \lg K_s + \lg \varphi + n \lg [LD] - Z \lg [D_0] \quad (3)$$

当  $[D_0]$  (表示流动相中有机溶剂的浓度 (mol/L)) 变化范围不大时, (3) 式可简化为:

$$\lg k' = \lg I - Z \lg [D_0] \quad (4)$$

其中

$$\lg I = \lg K_s + n \lg [LD] + \lg \varphi \quad (5)$$

上式中,  $k'$  为容量因子;  $\varphi$  为相比;  $K_s$  为计量置换平衡常数。(3), (4), (5) 中各种符号的含义同前。固定相和流动相中  $[D_0]$  变化范围不大时, (4) 式中  $\lg I$  和  $Z$  均为常数, 所以 (4) 式是一线性方程式。若以  $\lg k'$  对  $\lg [D_0]$  作图, 应得到一斜率为  $Z$ , 截距为  $\lg I$  的直线。

在液相色谱中, 如果溶质分子的结构或分子量发生变化, 则  $Z$  值随之变化。对于在色谱过程中溶质分子不会发生变化的情况而言, 当固定色谱中的溶质、流动相和固定相中的任何两种, 变化第 3 种, 其  $Z$  值发生变化。

## 2 结果与讨论

本文所用原始数据均来自已发表的文献, 所有数据用微机处理, 其线性回归相关系数只取 3 位, 其数值大于或等于 0.999 5 时, 取为 1.000 0。

### 2.1 $Z$ 值对非极性溶质的表征

2.1.1 非极性溶质的大小与空间效应 如前所述, 当固定相与流动相一定时,  $Z$  值可表征溶质特性。对于溶质分子有相同结构的同系物而言, 其  $Z$  值与同系物结构单元数(或碳原子数)成正比。由表 1 可知, 在两种不同的流动相中, 由苯到辛苯, 随着取代基的增大, 溶剂化的溶质分子与溶剂化的固定相的接触面积增大, 故而引起  $Z$  值的增大。从图 1 看出, 不同的流动相中, 由苯到辛苯,  $\lg k'$  对  $\lg [D_0]$  做图所得直线的斜率的绝对值依次增大, 即  $Z$  值依次增大。

2.1.2  $Z$  值与其他物理参数的相互关系 表 1, 表 2 中列出了一些异构体在不同色谱柱, 不同流动相中的  $Z$  值, 以及这些异构体的部分物理参数: 范德华体积( $V_{\text{van. w}}$ )、分子连接性指数( $X$ )和疏水片段指数( $\lg f$ )。

由表 1 可知, 随苯的同系物结构单元数目增多, 即分子量增大,  $Z$  值和  $V_{\text{van. w}}$ ,  $X$ ,  $\lg f$  对分子的表征表现为一致, 均呈增大趋势, 也就是说,  $Z$  值和这些物理参数之间存在着较好的线性关系。

表 3 列举了两种芳基取代基异构体的  $Z$  值、 $\lg f$  值。 $\lg f$  值与  $Z$  值的比较, 前三者均不能对这些异构体明确表征, 而  $Z$  值能对这些异构体做出明确表征。由此, 能更好地说明  $Z$  值作为液相色谱中的一个新的表征参数的优越性。

2.1.3  $Z$  值对流动相特性的表征 表 1 中列出了 8 种非极性苯在 ODS 柱上, 并分别以乙腈-水, 四氢呋喃-水为流动相的  $Z$  值。从表 1 中可看出, 用这两种流动相时, 其相应的  $Z$  值是随表中从左到右(按分子量由小到大)的顺序依次增大的。同时, 在这两种流动相中, 同一物质的两个  $Z$  值比较,  $Z_1$  均大于  $Z_2$ 。由于  $Z$  值大小直接与色谱峰的敏锐程度有关, 且  $Z$  值愈大, 峰形愈钝。所以, 对非极性苯的同系物而言, 以四氢呋喃-水为流动相所得的色谱峰形较为敏锐, 而以乙腈-水为流动相所得色谱峰形次之。

表 1 部分标准化合物的物理参数的  $\lg k'$  值<sup>[1]</sup>

Tab. 1 Physical Parameters and  $\lg k'$  of Some Standard Compounds

Solute	percent CH <sub>3</sub> CN in water				percent THF in water			$Z$		physical parameters				
	95	85	70	60	90	70	50	$Z_1$	$Z_2$	$r_1$	$r_2$	VWV	$X$	$\lg f$
苯	-0.365	-0.084	0.234	0.454	-0.434	0.071	0.478	3.90	3.57	0.988	0.984	48.36	2.00	2.28
甲苯	-0.241	0.037	0.394	0.641	-0.388	0.099	0.603	4.23	3.92	0.992	0.994	59.51	2.41	2.59
乙苯	-0.146	/	0.539	0.812	-0.388	0.192	0.718	4.75	4.36	0.998	0.990	69.74	2.97	3.12
丙苯	-0.028	0.293	0.713	1.014	-0.362	0.251	0.836	5.01	4.72	0.993	0.992	79.97	3.47	3.65
丁苯	0.087	0.433	0.888	1.214	-0.354	0.307	0.948	5.42	5.14	0.993	0.992	90.20	3.97	4.18
己苯	0.322	0.721	1.247	/	-0.327	0.402	1.161	6.88	5.88	0.992	0.995	110.7	4.97	5.24
庚苯	0.444	0.872	1.432	/	-0.305	0.450	1.260	7.28	6.19	0.990	0.996	120.9	5.47	5.71
辛苯	0.567	1.023	/	/	-0.294	0.497	1.359	9.33	6.54	1.000	0.996	131.1	5.97	6.30

注:  $Z_1, Z_2$  分别表示在流动相为乙腈-水、四氢呋喃-水中计算所得的  $Z$  值;  $r_1, r_2$  分别为对应的线性相关系数。

表 2 两种烷基苯异构体的 Z, lgf 值的比较<sup>(6)</sup>

Tab. 2 The Comparison of Z and lgf for Two Kinds of Alkylbenzenes (Synchropak RP-C8, Methanol-Water)

化合物	Z	lgf
邻二甲苯	3.17	3.12
间二甲苯	3.59	3.12
对二甲苯	3.36	3.12
1,2,3-三甲苯	3.92	3.54
1,2,4-三甲苯	4.43	3.54
1,3,5-三甲苯	4.38	3.54

注:  $V_{m,0}$ : 范德华体积; X: 分子接通指数; lgf: 分子疏水片断指数。

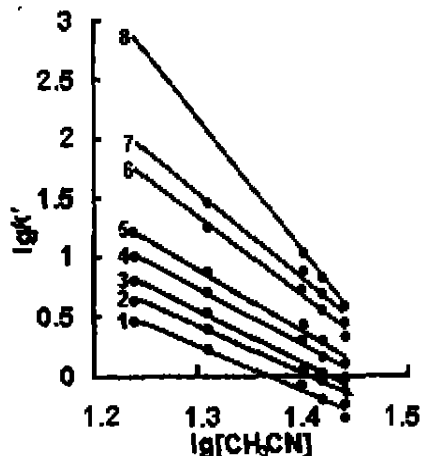


图 1 苯~辛苯的  $lgk'$  对  $lg[CH_3CN]$  作图(乙腈-水流动相)<sup>(1)</sup>

Fig. 1 Plot  $lgk'$  of Benzene ~ 1-Phenyloctane vs.  $lg[CH_3CN]$  (Mobile Phase: Acetonitrile-water)

1 苯; 2 甲苯; 3 乙苯; 4 丙苯; 5 丁苯; 6 己苯; 7 庚苯; 8 辛苯

2.1 Z 值对极性溶质的表征

2.2.1 Z 值与极性溶质的大小和空间效应 在液相色谱中如果固定相和流动相一定, 则 Z 值可对溶质分子进行表征。由表 3 可知, Z 值随醇的同系物的取代基的增大和分子量的增大而增大。即 Z 值与醇的同系物结构单元数成正比。由图 2, 图 3(在不同流动相中  $lgk'$  对  $lg[D_0]$  做图)可知, 由丁醇到癸醇, 斜率的绝对值依次增大, 即 Z 值依次增大。

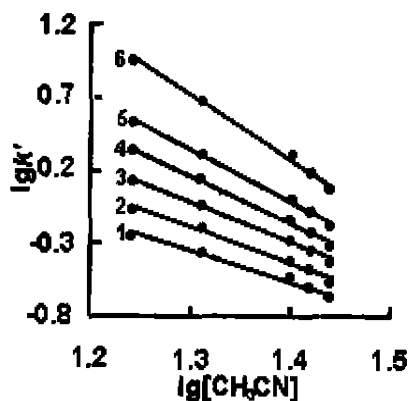


图 2 丁醇~癸醇的  $lgk'$  对  $lg[CH_3CN]$  做图(乙腈-水流动相)<sup>(1)</sup>

Fig. 2 Plot  $lgk'$  of 1-butanol~1-decanol vs.  $lg[CH_3CN]$  (Mobile Phase: Acetonitrile-water)

1 丁醇; 2 戊醇; 3 己醇; 4 庚醇; 5 辛醇; 6 癸醇

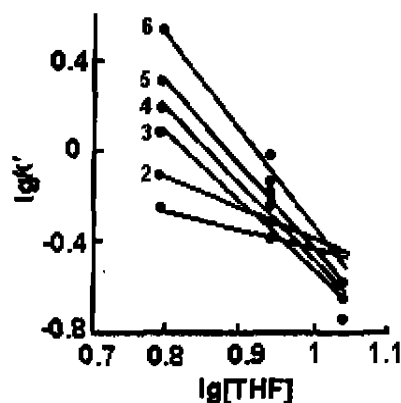


图 3 丁醇~癸醇的  $lgk'$  对  $lg[THF]$  做图(THF-H<sub>2</sub>O 流动相)<sup>(1)</sup>

Fig. 3 Plot  $lgk'$  of 1-butanol~1-decanol vs.  $lg[THF]$  (Mobile Phase: THF-water).

The Solute Is the Same as in Fig. 3

2.2.2 Z 值与其他物理参数的相互关系 同非极性苯的同系物一样, 随着醇的同系物的分子量增大, Z 值与  $V_{m,0}$ , lgf, X 对极性醇的表征表现为一一致, 即 Z 值和这些物理参数之间存在着良好的线性关系。以疏水片断指数 lgf 为例加以说明。以 lgf 对  $Z_{11}$  做图, 可得到一条斜率为 1.437, 截距为 -2.06 的直线, 其线性相关系数为 0.9999。

2.2.3 Z 值对流动相特性表征 表 3 列出了 6 种极性醇在 ODS 柱上, 并分别以乙腈-水, 四氢呋喃-水为流动相的 Z 值。从表 3 中可看出, 用这两种流动相时, 其 Z 值随分子量增大而呈增大趋势。但在这两种流动相中, 同一物质的两个 Z 值之间并无共同规律。同样, 若以四氢呋喃-水为流动相时,  $lgk'$  对

$\lg[D_0]$  做图所得直线呈现出收敛性, 有一个浓度收敛点。

表 3 部分标准化化合物的物理参数的  $\lg k'$  值<sup>①</sup>

Tab. 3 Physical Parameters and  $\lg k'$  of Some Standard Compounds

solute	percent CH <sub>3</sub> CN in water				percent THF in water			Z		physical parameters				
	95	85	70	60	90	70	50	Z <sub>11</sub>	Z <sub>22</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	VWV	X	lgf
丁苯	-0.659	-0.525	-0.351	-0.246	/	-0.367	-0.252	2.009	0.765	0.990	1.000	52.40	2.02	0.80
戊醇	-0.550	-0.407	-0.190	-0.064	/	-0.297	-0.099	2.366	1.322	0.993	1.000	62.63	2.52	1.33
己醇	-0.425	-0.264	-0.030	0.132	-0.725	-0.227	0.062	2.724	3.049	0.995	0.964	72.86	3.02	1.86
庚醇	-0.297	-0.132	0.141	0.332	-0.725	-0.185	0.200	3.090	3.612	0.997	0.978	83.09	3.53	2.39
辛醇	-0.170	0.015	0.015	0.532	-0.640	-0.127	0.323	3.477	4.064	0.998	0.988	93.32	4.02	2.92
癸醇	0.08	0.313	0.673	0.941	-0.568	-0.013	0.543	4.216	4.649	0.997	0.993	113.8	5.02	3.98

注: Z<sub>11</sub>, Z<sub>22</sub> 分别是乙腈-水, 四氢呋喃-水为流动相时计算所得的 Z 值。

### 参 考 文 献

- 1 Hahai T, Hubert J. Retention versus Van Der Waals volume and  $\pi$  energy in liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 1984(290):197~206
- 2 时亚丽, 马凤, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-IV. 反相液相色谱中甲酸浓度与生物大分子的构象变化. *分析化学*, 1994, 22(7):712~715
- 3 时亚丽, 马凤, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-III. 反相高效液相色谱中的生物大分子分离体系. *分析化学*, 1994, 22(5):453~456
- 4 时亚丽, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-II. 反相液相色谱中小分子极性溶质体系. *分析化学*, 1994, 22(2):143~145
- 5 张瑞燕, 张玲, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-V. 反相液相色谱中 Z 和 S 间的非平行关系. *分析化学*, 1995, 23(6):674~677
- 6 时亚丽, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-I. 反相液相色谱中非极性小分子溶质分离体系. *分析化学*, 1992, 20(9):1 008~1 012
- 7 时亚丽, 马凤, 耿信笃. 液相色谱中的一个新的表征参数 Z-IV. 反相液相色谱中温度对蛋白分子构象变化的新表征. *高等学校化学学报*, 1994, 15(9):1 288~1 291

责任编辑 时亚丽

## Z Value as a Characterization of Chromatographic Behaviour of Small Solutes in Reverse Phase Liquid Chromatography

Lei Genhu Zhu Huayan Geng Xindu

(Institute of Modern Separation Science, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** A new characterization parameter Z in reverse phase liquid chromatography has been studied. The results show that Z value is not only a characterization parameter for the kind, size and molecular structure of small solutes, but it is also for the mobile phase used. The Z values were also to compare with other physicochemical parameters of solutes, such as hydrophobic fragmental constant (lgf), Van der waals volume ( $V_{\text{van-w}}$ ), molecular connectivity (X), apolar alkylbenzenes homologous and polar n-alkylalcohols were used as examples to explain it.

**Key words** liquid chromatography; stoichiometric displacement; retention model; characterization parameter