

反相高效液相色谱中溶质保留过程的热力学研究

II. 焓变及其分量, 吸附及解吸附焓变

耿信笃*

(西北大学现代分离科学研究所 西安 710069)

摘要 依据液相色谱中溶质计量置换保留模型, 从理论上分别推导出了在反相高效液相色谱(RP-HPLC)中 $\lg I$ (与1mol 溶质对固定相的亲合势有关的常数)和 Z (对应于1mol 溶质被固定相吸附时释放出置换剂的摩尔数)对绝对温度导数的线性关系式. 发现非极性与极性小分子溶质的 $\lg I$ 和 Z 均具有热力学平衡常数的特征. 如在前报^[1]报告的吉布斯自由能变一样, 也推导出了可将溶质保留过程中的总吸附焓变 $\Delta H_{(Pa)}$ 分成两个独立的分量, 吸附焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和解吸附焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$ 的表达式. 可同时对在流动相中不同置换剂浓度条件下的 $\Delta H_{(Pa)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 进行估算, 并与实验值进行了比较, 偏差小于 $\pm 10\%$. 并用 $\Delta H_{(I,a)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 值对溶质在 RP-HPLC 的保留过程中热变化进行了解释.

关键词 反相色谱, 热力学, 焓, 吸附, 解吸附

前报^[1]报道了用液相色谱(LC)中溶质计量置换保留模型(SDM-R)^[2~4]可将通常在反相高效液相色谱(RP-HPLC)中测定的溶质保留过程中的总吉布斯自由能变 $[\Delta G_{(Pa)}]$ 分成两个独立的自由能变分量, 吸附自由能变 $\Delta G_{(I,a)}$ 和解吸自由能变 $\Delta G_{(Z,D)}$. 一个合理的假定便是, 该二独立自由能变亦应具备能将其分成为焓变 ΔH 和熵变 ΔS 的性质. 本文对有关吸附焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和解吸焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$ 表达式的理论推导及用极性及非极性小分子溶质的实验验证问题进行了研究.

1 理论部分

前报^[1]报告了在 RP-HPLC 中 1mol 溶质在保留过程中的总自由能变 $\Delta G_{(Pa)}$ 可写成:

$$-\Delta G_{(Pa)} = -\Delta G_{(I,a)} + \Delta G_{(Z,D)} \quad (1)$$

式中的

$$-\Delta G_{(Pa)} = 2.303RT(\lg k' - \lg \varphi) \quad (2)$$

$$-\Delta G_{(I,a)} = 2.303RT \lg I_a \quad (3)$$

$$\Delta G_{(Z,D)} = 2.303ZRT \lg a_D \quad (4)$$

k' 为容量因子, R 为气体常数, T 为绝对温度, a_D 为流动相中置换剂的活度, $\lg I_a$ 为 1mol 溶质对固定相的亲合势有关的常数, Z 为 1mol 溶剂化溶质被溶剂化固定相吸附时, 从两者接触表面处释放出置换剂的摩尔数, 或者, 1mol 未完全溶剂化的溶质解吸附时, 在流动相中完全溶剂

化需置换剂的摩尔数; $\Delta G_{(I,a)}$ 为在给定置换剂活度条件下 1mol 溶质对固定相的吸附自由能变; $\Delta G_{(Z,D)}$ 为在 1mol 溶质从固定相解吸并返回到置换剂活度为 a_D 的流动相中所需的能量.

1.1 $\lg I$ 和 Z 的热力学性质

液相色谱中计量置换保留模型(SDM-R)中的两个线性参数 $\lg I$ 和 Z 可表示为^[2,3]:

$$\lg I = \lg K_a + n \lg a_{LD} + \lg \varphi \quad (5)$$

或

$$\lg I_a = \lg K_a + n \lg a_{LD} \quad (5a)$$

$$Z = n + q \quad (6)$$

式中的 K_a 为溶质保留过程中计量置换平衡常数, a_{LD} 为置换剂在吸附层中的活度, φ 为柱相比并定义为溶质在两相分配系数等于 1 时的 k' 值, n 和 q 分别表示 1mol 溶剂化溶质被溶剂化固定相吸附时, 在其接触表面处分别由固定相及溶质表面两侧释放出置换剂的 mol 数. (5) 式中的 $\lg I$ 和 (5a) 式中 $\lg I_a$ 之间仅差一个相比项 $\lg \varphi$.

已知 SDM-R 的数学表达式为^[2,3]:

$$\lg k' = \lg I - Z \lg a_D \quad (7)$$

如上所述, $\lg I$ 和 Z 为两个常数, 故 (7) 式为一线性方程式. SDM-R 是考虑到色谱体系中流动相、溶质与固定相分子间的相互作用并依据热力学平衡推导出来的. 虽然 k' 受温度变化的影响, 但 (7) 式的线性关系是不受温度变化影响的.

在温度变化范围不大时, 众所周知, $\lg k'$ 与 $1/T$ 有线性关系. 所以从数学上讲, 只要能证明 $\lg I$ 或 $Z \lg a_D$ 中的一个与 $1/T$ 成正比, 则另外一个必然会与 $1/T$ 有线性关系. (如果其中一项是一个不受温度变化影响的常数, 则其温度变化系数为零, 仍是该线性关系式的特殊情况.)

对于同系物而言, 已知 $\lg k'$ 和 Z 值与该同系物重复结构单元个数 N 成正比, 并可表示为^[5]

$$\lg k' = AN + B \quad (8)$$

$$Z = SN + i \quad (9)$$

(8) 式便为著名的马丁方程. 当流动相中置换剂浓度一定时, A 和 B 为两个经验常数. 在 (9) 式中, S 和 i 分别表示同系物中一个重复结构单元和端基对 Z 值的贡献. 当流动相组成及固定相一定时, 同系物的 $\lg k'$ 应与 Z 值成正比. 这可解释为在此情况下 $\lg k'$ 和 Z 均与溶质同固定相的接触表面面积成正比^[2,5]. 最近研究表明, 这种比例关系不仅适用于同系物, 而且适用于非同系物的小分子非极性及极性溶质^[6]. 由此可得出 $\lg k'$ 与 Z 值成正比的这种关系可适用于各种小分子溶质的结论. 当柱温改变时, 如前所述, (7) 式是一个不受温度影响的线性方程式且式中的 $\lg k'$ 与 $1/T$ 成正比, 由此又能得出非同系物极性和非极性的小分子溶质的 Z 与 $1/T$ 呈线性关系的结论. 虽然 Z 与 $1/T$ 呈线性关系是很明显的, 但柱温变化对 (7) 式右边的最后一项中的 $\lg a_D$ 的影响比较复杂, 须详尽说明. $\lg a_D$ 可以写为:

$$\lg a_D = \lg [D] + \lg \gamma_D \quad (10)$$

(10) 式中的 γ_D 为流动相中置换剂的活度系数, $[D]$ 为其中置换剂的摩尔浓度. 当柱温变化为 20℃ 时, 水、甲醇、乙醇和丙醇的热胀系数分别为 0.207×10^{-3} , 1.20×10^{-3} , 1.12×10^{-3} 和 1.07×10^{-3} ^[7]. 由此看出, 在 RP-HPLC 中, 流动相的热膨胀对 $[D]$ 的影响是可以忽略的, 即 $\lg [D]$ 可近似认为是一个不受柱温改变的常数.

对于两种性质很接近的二组份溶剂体系而言, $\lg \gamma$ 与温度的关系可写成

$$T \lg \gamma = \text{常数}$$

$$\text{或} \quad \lg \gamma = (1/T) \times \text{常数} \quad (11)$$

即 $\lg \gamma$ 与 $1/T$ 成正比. 虽然 Katsanos 等^[8]指出甲醇-水为一近似理想溶液, 但从他们报告的数据来看, 甲醇和乙醇的水溶液均不遵守(11)式. 当温度变化时, 这两种溶剂-水溶液的 $\lg \gamma_D$ 值分别为: 甲醇为 0.517 ± 0.09 (摩尔分数 X_A 为 0.1 和温度变化范围为 $30 \sim 60^\circ\text{C}$), 乙醇为 1.27 ± 0.26 (X_A 为 0.072, 温度变化范围 $43 \sim 71^\circ\text{C}$). 可以看出, 两者的 $\lg \gamma_D$ 值亦可近似地视其为不受温度变化影响的常数. 故(7)式中的 $\lg a_D$ 也是一个近似与温度无关的常数, 由此可得出, (7)式中右边最后一项的 $Z \lg a_D$ 应与 $1/T$ 近似地成正比.

如前所述^[1], (5)式右边最后一项的 $\lg \varphi$ 是一个几乎不受温度变化影响的常数值. 该式右边第一项 $\lg K_a$ 中的 K_a 是一个热力学平衡常数, 故 $\lg K_a$ 是与 $1/T$ 成正比的. 而在该式右边的第二项 $n \lg a_{LD}$ 中, a_{LD} 为置换剂在固定相表面上的活度. 虽然温度改变会影响这在固定相表面上的绝对吸附量, 但吸附层中 a_{LD} , 如同前述的流动相中的 a_D 一样, 对热胀及活度系数产生的影响是可以忽略的. 因为在 RP-HPLC 中无论是极性还是非极性溶质, 均用其非极性部分与固定相表面接触并在接触表面上, 从溶质分子表面释放出置换剂的摩尔数 q , 应与从非极性的固定相表面释放出的摩尔置换剂有相同的热力学性质, 而且, 如(6)式所示, n 是 Z 值的一部分, 故 n 和 q 应与 Z 一样, 与 $1/T$ 成正比. 所以, $\lg I$ 对 $1/T$ 作图亦应有线性关系. Z 和 $\lg I$ 对 $1/T$ 的线性关系可分别用(12)和(13)式表示为:

$$Z = S_{(Z)}/T + C_{(Z)} \quad (12)$$

$$\lg I = S_{(I)}/T + C_{(I)} \quad (13)$$

式中的 $S_{(Z)}$ 、 $S_{(I)}$ 、 $C_{(Z)}$ 和 $C_{(I)}$ 均为常数.

所以, Z 和 $\lg I$ 均具有热力学平衡常数的性质.

前报得出 $\lg \varphi$ 受温度的变化极小由(5)式和(5a)式知, $\lg I$ 与 $\lg I_a$ 仅差一个常数项 $\lg \varphi$, 故(13)式等可写成

$$\lg I_{(a)} = S_{(I,a)}/T + C_{(I,a)} \quad (13a)$$

1.2 吸附及解吸自由焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$

依据 van'Hoff 公式, 在(3)式中的吸附自由能变 $\Delta G_{(I,a)}$ 和(4)式中的解吸附自由能变 $\Delta G_{(Z,D)}$ 对 $1/T$ 作图就必然会存在着线性关系. 由此就能得出这样的结论: 既可分别用该线性作图的斜率计算吸附及解吸附焓变, 也能分别用其截距计算吸附及解吸附熵变^[9], 即

$$\Delta G_{(I,a)} = -\Delta H_{(I,a)} + T\Delta S_{(I,a)} \quad (14)$$

和

$$\Delta G_{(Z,D)} = \Delta H_{(Z,D)} - T\Delta S_{(Z,D)} \quad (15)$$

式中的 $\Delta H_{(I,a)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 分别表示在溶质保留过程中, 1mol 溶质被固定相吸附时焓的变化并称之为吸附焓变(或吸附热)和 1mol 溶质从固定相上被 Z mol 置换剂置换下来(或解吸附)且回到在流动相中置换剂活度为 a_D 时的焓变, 并称之为解吸附焓变(或解吸附热). $\Delta S_{(I,a)}$ 和 $\Delta S_{(Z,D)}$ 分别为上述过程中对应的 1mol 溶质的吸附熵和解吸附熵^[9]. 如前所述, 本文只讨论有关溶质在保留过程中的焓及其分量的变化.

由(1)式知, Gibbs 自由能变可分为吸附自由能变 $\Delta G_{(I,a)}$ 和解吸附自由能变 $\Delta G_{(Z,D)}$. 从(12)和(13a)式知, $\lg I_a$ 和 Z 对 $1/T$ 作图均有线性关系, 且斜率分别为 $S_{(I,a)}$ 及 $S_{(Z)}$. 又从(14)式及(15)式知, $\Delta G_{(I,a)}$ 又可分为吸附自由焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和吸附自由熵变 $\Delta S_{(I,a)}$ 以及解吸焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$ 及解吸熵变 $\Delta S_{(Z,D)}$. 因为(1)式右边第一项 $\Delta G_{(I)}$ 为吉氏自由能变, 而且它与 $1/T$ 有着与(13a)式同样的线性关系(只差常数项 $2.303RT$). 这样, (14)式中的 $\Delta H_{(I,a)}$ 便

可直接写成:

$$\Delta H_{(I,a)} = 2.303RS_{(I,a)} \quad (16)$$

同理, 在 a_D 一定时, (14) 式中的 $\Delta H_{(Z,D)}$ 变成了 $\Delta H_{(Z)}$, 按照与得到 (16) 式相同的方法直接写成:

$$\Delta H_{(Z)} = 2.303RS_{(Z)} \quad (17)$$

惯常 RP-HPLC 中测 ΔH 的方法为在固定 a_D 浓度条件下测定不同温度时的 k' 值并以 (18) 式计算.

$$\lg k' = \Delta H / 2.303RT - \Delta S / 2.303R + \lg \varphi \quad (18)$$

因此, 由 (18) 式测定的焓变为溶质计量置换过程所得的总焓变 $\Delta H_{(Pa)}$. 依据能量的可加和原则, 它应等于溶质吸附焓变 $\Delta H_{(I)}$ 和解吸焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$ 之和, 即:

$$\Delta H_{(Pa)} = \Delta H_{(I,a)} + \Delta H_{(Z)} \quad (19)$$

1.3 不同 a_D 条件下的 $\Delta H_{(Pa)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$

如果用在 3 种不同 a_D 和 3 种不同温度条件下测得的 K' 值, 后用 (7) 式分别计算出该 3 种温度时溶质的 $\lg I$ 和 Z , 再用 (14) 式和 (15) 式分别计算出 $S_{(I,a)}$ 和 $S_{(Z,D)}$ 值, 如前所述, 在 a_D 变化范围不大时, 因 (7) 式中的 $\lg I$ 和 Z 不受 a_D 变化的影响, 且 $S_{(I,a)}$ 和 $S_{(Z,D)}$ 是在任意浓度 a_D 时的两个常数. 因 (17) 式表示在一定 a_D 条件下的 $\Delta H_{(Z,D)}$ 值, 而 (4) 式中的 $\Delta G_{(Z,D)}$ 及 (14) 式中的 $\Delta H_{(Z,D)}$ 均是由 Z 和 $\lg a_D$ 两项确定的. 如同直接写出 (16) 式一样, 从 (1) 式及 (15) 式能直接写出,

$$\Delta H_{(Z,D)} = 2.303RS_{(Z)} \lg a_D \quad (20)$$

故在不同 a_D 条件下的总焓变 $\Delta H_{(Pa)}$ 应为 (16) 式和 (20) 式加和而得, 即:

$$\Delta H_{(Pa)} = 2.303R(S_{(I,a)} + S_{(Z,D)} \lg a_D) \quad (21)$$

2 结果与讨论

本文所用的 k' , $\lg I$ 和 Z 值均取自前报^[1], 如报道前言所述, 本文要对非同系物的小分子非极性溶质的实验结果进行检验, 同时也用文献中的有关非同系物小分子极性溶质实验结果进行比较.

2.1 $\lg I$ 和 Z 对 $1/T$ 的线性作图

表 1 列出了用 (12) 式和 (13) 式分别对联苯, 4-苯苄, 联苄和 3,3'-二甲联苯, 在 0~50℃ (间隔为 10℃, 由前报中带有致冷装置的 Precision Scientific Lo-Temp 154 水浴控制, 温度变化范围为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$) 的 $\lg I$ 和 Z 值对 $1/T$ 的线性作图参数.

从表 1 看出, 这两种线性作图的线性相关系数 C 均大于 0.99. 为便于比较, 我们用在甲醇水 (1/1, v/v) 条件下该四种溶质 $\lg k'$ 对 $1/T$ 作图, 所得 C 值与表 1 相当 (表 1 未列出), 表明 (12) 式和 (13) 式与用 van't Hoff 公式作图有着相同的可靠性. 该四种溶质在 RP-HPLC 中的洗脱顺序与从表 1 顶部到底部相同. 除 4-苯苄外, 其它三种溶质的 $S_{(Z)}$ 、 $S_{(I,a)}$ 和 $C_{(Z)}$ 的变化规律也与其在 RP-HPLC 中的洗脱顺序相符. 但是, 所有这四种溶质的 $C_{(I,a)}$ 值变化均无规律可寻. 说明虽然这四种苯取代物均为非极性溶质, 因结构不同, 反映在解吸附焓变对各对应溶质保留的贡献上是不同的.

表1 $\lg I$ 与 Z 对 $1/T$ 作图的线性参数

化合物	Z vs. $1/T (\times 10^3)$			Z vs. $1/T (\times 10^3)$		
	C	$S_{(Z)}$	$C_{(Z)}$	C	$S_{(I)}$	$C_{(I)}$
联苯	0.9992	4.24	-8.46	0.9990	5.81	-12.5
4-苯苯	0.9976	4.19	-7.43	0.9976	5.87	-11.5
联苯	0.9981	4.93	-9.44	0.9990	6.86	-14.1
3,3'-二甲联苯	0.9990	5.11	-9.76	0.9991	6.97	-14.1

Robbat 等^[10]用 ODS 柱 (Alltech, 5 μ m) 和不同浓度的甲醇-水流动相分别在 35, 45 和 55 $^{\circ}$ C 温度条件下测出对 28 种极性化合物的 k' 值, 分别用 (6) 式, (12) 式和 (13) 作图, 发现对于极性化合物而言, 用 (12) 和 (13) 式线性作图, 其线性相关系数均大于 0.99, 说明这两个公式对极性小分子溶质依然有效. 再用前文的 (4) 式, 用 28 种极性溶质在 3 种不同温度条件下得出的 28 组 $\lg I$ 对 Z 值作图, 和该 28 种极性溶质在 3 种温度条件下得出的 3 组 $\lg I$ 对 Z 作图, 两者均得到极好的线性关系, C 值均大于 0.999, 前者的 j 值为 1.46 ± 0.01 , $\lg \varphi$ 值为 -0.605 ± 0.4 , 后者的 j 值为 1.48 ± 0.01 , $\lg \varphi$ 值为 -0.707 ± 0.03 . 表明极性溶质与非极性溶质有着完全相同的, 遵守 SDM-R 两组线性方程式及 $\lg I$ 和 Z 对 $1/T$ 的线性依赖性质^[1]. 因为前文所用的固定相为孔径 30nm 的分离生物大分子的 Synchrom pack RP-8 柱, 后者为分离小分子用的小孔径为 ODS 柱, 故两者的 j 值及 $\lg \varphi$ 略有差别, 这完全符合 j 及 $\lg \varphi$ 的物理意义. 本文着重对四种非极性溶质的 ΔH 及其分量进行估算. 有关非同系物的极性小分子溶质在反相色谱中的热力学函数计算将撰写论文详述.

2.2 不同 a_D 条件下 $\Delta H_{(Pa)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 的估算

表 2 分别列出了由惯常方法测定的, 用 (18) 式算出的, 在不同 a_D 条件下的该四种溶质的总焓变实验值 $\Delta H_{(Pa,e)}$ 和分别由 (12) 式和 (17) 式计算出的 $\Delta H_{(Pa)}$ 的分量, 吸附焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和解吸焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$, 以及用后二者数据, 再由 (19) 式加和以估算出的总焓变 $\Delta H_{(Pa,c)}$. 因 $\Delta H_{(I,a)}$ 是不受 a_D 影响的常数值, 该四种溶质的 $\Delta H_{(I,a)}$ 值分别列在表 2 带有“*”的脚注中. 不同置换剂浓度条件下总焓变 $\Delta H_{(Pa)}$ 的改变仅来自于分量, 解吸焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$. 比较 $\Delta H_{(Pa,e)}$ 和 $\Delta H_{(Pa,c)}$ 值, 可以发现, 只要 a_D 不是太低或太高 (这与在 SDM-R 中 $\lg k'$ 与 $\lg a_D$ 呈线性关系的条件为 a_D 浓度变化范围不能太宽相符) 两者的结果很接近^[3], 即便是在这两种情况下, 两者的偏差一般也在 $\pm 10\%$ 以内. 表 2 中所有吸附焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 均为负值, 表明溶质在吸附时为放热过程, 而表 2 中所有解吸焓变 $\Delta H_{(Z,a)}$ 均为正值, 表明解吸为吸热过程并与流动相中置换剂摩尔浓度对数呈正比. 因前者的贡献较后者大, 总吸附焓变 $\Delta H_{(Pa)}$ 也为负值, 表现在该四种溶质在 RP-HPLC 中的保留过程为放热过程, 这与通常在表面物理化学中溶质吸附伴随着放热的现象是相符的. 本文给出的吸附焓变和解吸焓变对于生物大分子在 RP-HPLC 的保留过程中失去分子构象, 而在流动相中又部分恢复天然构象这一事实^[11] 可解释为, 在吸附过程中伴随着局部 (接触表面) 大量放热, 而失去分子构象的生物大分子, 在其返回到流动相中以后自发折叠成趋于热力学上稳定态应当是有利的.

表2 在不同 a_D 条件下四种溶质 $\Delta H_{(Pa,e)}$, $\Delta H_{(I,a)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 以及 $\Delta H_{(Pa,c)}$ 与 $\Delta H_{(Pa,e)}$ 的估计及实验值 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的比较*

溶质 甲醇浓度 % (v/v)	联苯			4-苯苯		
	$\Delta H_{(Pa,e)}$	$\Delta H_{(Pa,c)}$	$\Delta H_{(Z,D)}$	$\Delta H_{(Pa,e)}$	$\Delta H_{(Pa,c)}$	$\Delta H_{(Z,D)}$
74						
71						
68				-13.9	-14.1	98.3
65	-12.3	-13.4	97.9	-15.7	-15.4	97.0
62	-14.2	-15.1	96.2	-17.8	-17.0	95.3
59	-12.6	-16.9	94.4	-19.6	-18.8	93.5
56	-19.1	-18.7	92.6	-20.7	-20.7	91.7
53	-20.3	-20.6	90.7	-22.7	-22.6	89.8
50	-21.4	-22.6	88.7	-23.9	-24.6	87.8
47	-24.0	-24.8	86.5	-26.1	-26.8	85.6
44	-26.2	-27.2	84.1	-27.4	-29.1	83.3
41	-28.4	-29.6	81.7	-29.4	-31.5	80.0
38	-30.7	-32.3				

溶质 甲醇浓度 % (v/v)	联苯			3,3'-二甲联苯		
	$\Delta H_{(Pa,e)}$	$\Delta H_{(Pa,c)}$	$\Delta H_{(Z,D)}$	$\Delta H_{(Pa,e)}$	$\Delta H_{(Pa,c)}$	$\Delta H_{(Z,D)}$
74				-9.68	-10.0	123.5
71	-13.3	-14.0	117.4	-13.7	-11.8	121.7
68	-15.2	-15.7	115.7	-16.4	-13.6	119.9
65	-15.8	-17.5	113.9	-19.7	-15.4	118.1
62	-18.9	-19.5	111.9	-18.8	-17.4	116.0
59	-20.7	-21.6	109.8	-20.3	-19.6	113.9
56	-22.0	-23.7	107.7	-22.1	-21.8	111.7
53	-23.9	-25.9	105.5	-23.8	-24.1	109.4
50	-24.5	-28.3	103.1	-26.2	-26.6	106.9
47	-28.3	-30.9	100.5	-28.9	-29.2	104.3
44	-31.0	-33.6	97.0	-29.9	-32.1	104.4
41	-34.6	-36.4	95.0			
38						

* $\Delta H_{(I,a)}$ 值 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): 联苯, -111.3; 4-苯苯, -112.4; 联苯, -131.4; 3,3'-二甲联苯, -133.5.

参考文献

- 1 耿信笃, 化学学报, 1995, 53, 369.
- 2 Geng, X. D., Regnier, Fred E., *J. Chromatogr.*, 1984, 296, 15.
- 3 Geng, X. D., Regnier, Fred E., *J. Chromatogr.*, 1985, 332, 147.
- 4 耿信笃, 边六交, 中国科学(B辑), 1991, (9), 915.
- 5 耿信笃, 西北大学学报(自然科学版), 1991, (2), 21:25.
- 6 耿信笃, 中国科学(B辑), 1995, 25, 364.
- 7 饭田修一, 大野和郎, 神前照, 熊谷宽夫, 泽田正三合编, 曲长芝译, "物理学常数用表"(第二卷), 科学出版社, 北京, 1987年5月.
- 8 M M. Katsanos, G. Karaiskakis, P. Agathonous, *J. Chromatogr.*, 1986, 349, 369.
- 9 张瑞燕, 白泉, 耿信笃, 化学学报, 待发表.
- 10 A. Robbat, T. Y. Liu, *J. Chromatogr.*, 1990, 513, 117.
- 11 S. Lin, B. L. Karger, *J. Chromatogr.*, 1990, 499, 8.

**Studies on Thermodynamics in Solute Retention of
Reversed - phase High Performance Liquid Chromatography
II . Enthalpy Change and Its Fractions, Adsorption
and Desorption Enthalpy Changes**

GENG Xin - Du

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

Abstract Based on the stoichiometric displacement model for retention in liquid chromatography, two linear relations for the plots of $\lg I$ (constant relating to the affinity of 1mol solute to stationary phase) and Z (moles of displacing agent released as 1mol solute is adsorbed versus reciprocal of absolute temperature) in reversed - phase high performance liquid chromatography (RP - HPLC) were theoretically derived, respectively. It was found that both $\lg I$ and Z of both apolar and polar small solutes have the characters of thermodynamical equilibrium constant. The total enthalpy during retention process of solute, as the same instance as that of Gibbs free energy reported in the previous paper, can also be divided into two independent fractions, adsorption and desorption enthalpy changes which can be used to evaluate both $\Delta H_{(Pa)}$ and $\Delta H_{(Z,D)}$ with various concentrations of displacing agent in mobile phase. With the comparisons between the experimental and the evaluated results, the standard deviation was found to be less than $\pm 10\%$. The changes in heat during retention process in RP - HPLC were also explained with the magnitudes of the $\Delta H_{(I,a)}$ and the $\Delta H_{(Z,D)}$.