

反相高效液相色谱中溶质保留过程的热力学研究

III. 焓变及其分量, 吸附及解吸附焓变

张瑞燕 白 泉 耿信笃*

(西北大学现代分离科学研究所 西安 710069)

摘要 从理论上推导出了用柱相比和不用柱相比时溶质在反相高效液相色谱保留过程中的总焓变 $\Delta S_{(Pa)}$ 的两个表达式, 后者亦为计量置换保留模型中线性参数与该过程热力学函数间的定量表达式. $\Delta S_{(Pa)}$ 也能够被分成两个独立的分量, 吸附焓变 $\Delta S_{(I,a)}$ 和解吸附焓变 $\Delta S_{(Z,D)}$. 依据液相色谱中溶质计量置换保留模型中容量因子与流动相中置换剂活度 a_D 间的定量关系, 对在不同 a_D 条件下溶质的总焓变、吸附及解吸附焓变进行了估算, 并用实验测定的总焓变 $\Delta S_{(Pa,e)}$ 与估算总焓变 $\Delta S_{(Pa,c)}$ 进行了比较, 获得了结果的一致性. 本文对传统的“吸附伴随着焓减小, 相反, 解吸附伴随着焓增大”的定性规律予以定量的说明.

关键词 反相色谱, 热力学, 焓, 吸附, 解吸附

用反相高效液相色谱法(RP-HPLC)容易准确测定溶质保留过程中的焓变 ΔH , 但因准确测定柱相比的困难, 使得准确测定该过程中的吉氏自由能变 ΔG 和焓变 ΔS 就变得十分困难. 用液相色谱中的溶质计量置换保留模型(SDM-R)的两个线性公式能准确地测定该过程的 ΔG 和 ΔH , 不仅如此, 还能准确测定该过程中的吉布斯自由能变的分量, 吸附及解吸附自由能变, 以及保留过程中焓变的分量, 吸附及解吸附焓变^[1,2]. 在 RP-HPLC 中, 溶质保留过程中对应的焓变 ΔS 是否也能分解成两个独立的分量, 吸附及解吸附焓变, 就值得研究. 本文拟提出焓变及其独立分量的概念和计算公式. 此外, 还要提出一个包括 SDM-R 中第一组线性参数, $\lg I$, Z 和焓变在内的热力学函数间的定量关系式. 也提出了不用柱相比准确测定 $\Delta S_{(Pa)}$ 的计算公式, 其计算结果与用实验测定总焓变 $\Delta S_{(Pa,e)}$ 以及用其两个独立分量加和而得的计算 $\Delta S_{(Pa,c)}$ 进行了比较.

1 理论部分

1.1 吸附及解吸附焓变

前报^[2]指出以总自由能变 $\Delta G_{(Pa)}$ 吸附自由能变 $\Delta G_{(I,a)}$ 及解吸附自由能变 $\Delta G_{(Z,D)}$ 分别对 $1/T$ 作图的斜率可得出溶质保留的总焓变 $\Delta H_{(Pa)}$ 、吸附焓变 $\Delta H_{(I,a)}$ 和解吸附焓变 $\Delta H_{(Z,D)}$, 而两个截距应分别对应为总焓变 $\Delta S_{(Pa)}$ 的两个吸附独立分量, 吸附焓变 $\Delta S_{(I,a)}$ 和解吸附焓变 $\Delta S_{(Z,D)}$, 并分别表示为:

$$\Delta G_{(Pa)} = -2.303RT(\lg k' - \lg \varphi) = \Delta H_{(Pa)} - T\Delta S_{(Pa)} \quad (1)$$

$$\Delta G_{(I,a)} = -\Delta H_{(I,a)} + T\Delta S_{(I,a)} \quad (2)$$

$$\Delta G_{(Z,D)} = \Delta H_{(Z,D)} - T\Delta S_{(Z,D)} \quad (3)$$

(1)式中的 k' 为容量因子, φ 为从热力学角度定义的溶质在两相分配系数等于 1 时的 k' 值, 即柱相比^[1], R 为气体常数, T 为绝对温度. 这里要指出的是(1)式中的 $\Delta G_{(Pa)}$ 和 $\Delta S_{(Pa)}$ 分别为在扣除柱相比后, 溶质保留过程中的总自由能变和总熵变, 而 $\Delta H_{(Pa)}$ 即为其对应的总焓变. 当然, (2)式中 $\Delta G_{(I,a)}$ 也是在扣除柱相比之后的吸附自由能变, 因此, $\Delta S_{(I,a)}$ 中亦不包括柱相比的贡献.

$\Delta G_{(I,a)}$ 和 $\Delta G_{(Z,D)}$ 的不同之处在于, 在流动相中置换剂活度 a_D 变化范围不很大时, 前者不受 a_D 变化的影响. 而后者则与 $\lg a_D$ 成正比. 吉氏自由能可分别用其对应的焓和熵表示的定义出发, 用与前文^[2]描述 $\Delta H_{(I,a)}$ 和 $\Delta H_{(Z,D)}$ 的相同方法, 可直接写出相应的吸附熵变 $\Delta S_{(I,a)}$ 和解吸附熵变 $\Delta S_{(Z,D)}$ 并可分别表示为:

$$\Delta S_{(I,a)} = 2.303RC_{(I,a)} \quad (4)$$

$$\Delta S_{(Z,D)} = 2.303RC_{(Z,D)} \lg a_D \quad (5)$$

通常测定 ΔS 的方法为先在固定 a_D 条件下测定 k' 值, 再用(1)式中的 $\lg k'$ 对 $1/T$ 作图, 并在扣除柱相比后, 计算出总熵变 $\Delta S_{(Pa)}$. 因此, 在 RP-HPLC 中溶质保留总熵变 $\Delta S_{(Pa)}$ 应为吸附及解吸附熵变之和:

$$\Delta S_{(Pa)} = \Delta S_{(I,a)} + \Delta S_{(Z,D)} \quad (6)$$

如上所述, (6)式右边第二项的 $\Delta S_{(Z,D)}$ 是 $\lg a_D$ 的线性函数, 故可用(6)式对在不同 a_D 条件的 $\Delta S_{(Z,D)}$ 及 $\Delta S_{(Pa)}$ 值进行估算.

虽然, 我们可以从(4)式和(5)式分别算出 $\Delta S_{(I,a)}$ 和 $\Delta S_{(Z,D)}$, 仍需对该两种熵变所代表的物理意义及其影响因素进行讨论.

SDM-R 中的表达式为^[3,4]:

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

$$\lg I = \lg K_a + n \lg a_{LD} + \lg \varphi \quad (8)$$

$$\lg I_a = \lg K_a + n \lg a_{LD} \quad (8a)$$

$$Z = n + q \quad (9)$$

(7)~(9)式中的 $\lg I$ 为与 1 mol 溶质对固定相的亲合势有关的常数, Z 为 1 mol 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. (8)式中的 K_a 为溶质保留过程中计量置换平衡常数, a_{LD} 为置换剂在固定相表面上的吸附层中的活度, n 和 q 分别表示 1 mol 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释放出置换剂的摩尔数. 如前报^[2]指出, (8)式或(8a)式中的 $\lg \varphi$ 与 a_{LD} 可近似地视其为不受温度变化影响的两个常数, $\lg I_a$ 对 $1/T$ 的线性关系来源于(8)式或(8a)式中的 $\lg K_a$ 和 n 分别与 $1/T$ 成正比, 而两者对 $1/T$ 线性作图的截距便构成了 $\Delta S_{(I,a)}$. 这说明溶质的吸附熵变来源于溶质计量置换过程中的平衡常数和在此过程中从固定相表面上释放出置换剂多少, 而 K_a 与 n 值均与溶质、固定相及流动相的性质有关. 溶质从混乱度大的流动相到混乱度小的固定相表面是一个非自发过程, 故 $\Delta S_{(I,a)}$ 应为负值, 它的大小主要依赖于 K_a . 此外, 它还与溶质分子与固定相的接触表面积及在固定相表面上置换剂的密度有关. 可以预计, 在固定相及流动相一定、分子形状相同时, $\Delta S_{(I,a)}$ 应与溶质分子的大小成正比. 分子疏水性改变也会对 $\Delta S_{(I,a)}$ 产生影响. 从另一方面讲, 固定相的非极性愈强, 即溶质对固定相的亲合能力愈强, 表征这种亲合

能力的 $\lg I$ 及与之相对应的 K_a 就愈大,所以,与此相应的溶剂对固定相的亲合能力就愈弱.所以,当溶质一定时,减弱溶剂强度会增加溶质的 $\Delta S_{(I,a)}$. 由于(9)式中的 n, q 和 Z 均与溶质与固定相的接触表面面积成正比,也同样受固定相和流动相性质的影响^[3],所以从 Z 对 $1/T$ 线性作图的截距而计算出的 $\Delta S_{(Z,D)}$,与 $\Delta S_{(I,a)}$ 一样,也同溶质分子结构及固定相及流动相的性质有关.不同于 $\Delta S_{(I,a)}$ 的是, $\Delta S_{(Z,D)}$ 为解吸附熵变.溶质分子从混乱度小的固定相表面到流动相混乱度变大是一个自发过程,其熵值应当为正值,而且受流动相中置换剂浓度的影响,置换剂浓度愈大,在色谱中溶质愈易被洗脱,其 $\Delta S_{(Z,D)}$ 应愈大.

1.2 不用相比的 $S_{(Pa)}$ 表达式

除(7)式外,在 RP-HPLC 中适用于极性和非极性小分子溶质 SDM-R 的另一线性关系式为^[5]:

$$\lg I = Zj + \lg \varphi \quad (10)$$

$\lg I$ 与 Z 的物理意义前已叙述, j 为与 1 mol 置换剂对固定相亲合势有关的常数.

联立(7)式和(10)式,得

$$\lg k' = Z(j - \lg a_D) + \lg \varphi \quad (11)$$

再联立(1)式和(11)式,得

$$2.303ZR(j - \lg a_D) = -\Delta H/T + \Delta S \quad (12)$$

(12)式中不含有 $\lg \varphi$ 项,因此,只要知道 $Z, j, a_D, \Delta H$ 和 T ,便可计算出 ΔS 值.故(12)式是一个不用柱相比便能计算出熵变的公式,同时也是一个将 SDM-R 中的参数 $\lg I, Z$ 和热力学函数 ΔH 及 ΔS 联系起来的定量表达式.所以,只要知道(12)式中的实验参数 a_D 和 T 及另外 5 种参数中的四种,便可用于另一参数的估算.

本文所用 $k', \lg I$ 和 Z 值均取自于前报^[1,2].

2 结果和讨论

2.1 用和不用柱相比测定 $\Delta S_{(Pa)}$ 结果的比较

表 1 列出了在甲醇/水(1/1, v/v)和温度变化范围 0~50℃(温度间隔为 10℃)条件下以(12)式所测总熵变 $\Delta S_{(Pa,1)}$ 及用(1)式所测的总熵变 $\Delta S_{(Pa,2)}$ 之间的比较.(1)式中用 $\lg \varphi$ 不用 j 值;相反在(12)式中用 j 值,而不用 $\lg \varphi$.关于在不同温度条件下所得的 $\lg I$ 和 Z 值,按前报^[1]有两种不同计算方法可得出不同的 j 和 $\lg \varphi$ 值.表 1 中的 $\Delta S_{(Pa,1)}$ 和 $\Delta S_{(Pa,2)}$ 是用不同溶质在 0~50℃(间隔 10℃)温度条件下所得 6 组 j 和 $\lg \varphi$ 的第一种平均值,1.40 和 -1.02(见前报^[1]的表 2),而表 1 中 $\Delta S_{(Pa,3)}$ 和 $\Delta S_{(Pa,4)}$ 则是用完全相同的 Z 和 $\lg I$,但采取相同溶质的不同温度(0~50℃)条件下所得的 4 组 j 和 $\lg \varphi$ 的第二种平均值,1.38 和 -0.887(见前报^[1]的表 3).比较表 1 中的 $\Delta S_{(Pa,1)}$ 和 $\Delta S_{(Pa,2)}$ 以及 $\Delta S_{(Pa,3)}$ 和 $\Delta S_{(Pa,4)}$,可以看出,只要 j 和 $\lg \varphi$ 是用同一种方式算出的,则用(1)式与(12)式彼此间的符合程度甚好.如采用不同方式的计算 j 或 $\lg \varphi$ 值,则两者之间的偏差就会较大,即便如此,最大相对偏差也不会超过 $\pm 10\%$.

2.2 不同 a_D 条件下 $\Delta S_{(Pa)}$ 和 $\Delta S_{(I,a)}$ 及 $\Delta S_{(Z,D)}$ 的估计

表 2 列出了在 $\lg \varphi$ 取为 -0.887 时的总熵变 $\Delta S_{(Pa,e)}$ 和分别用(3)式及(4)式计算出的吸附熵变 $\Delta S_{(I,a)}$ 和解吸附熵变 $\Delta S_{(Z,D)}$,因为 $\Delta S_{(I,a)}$ 是一个不依赖于流动相组成的函数,故列在表 2 的注解中,而 $\Delta S_{(I,a)}$ 与 $\Delta S_{(Z,D)}$ 之和即为总熵变的估算值, $\Delta S_{(Pa,c)}$.

表1 不同计算方法得 j 和 $\lg\phi$ 和用相比[(1)式]及不用相比[(12)式]
计算 $\Delta S_{(Pa)}$ 的比较[甲醇/水, 1/1, v/v]*

ΔS 算法**	溶质			
	联苯	4-苯苯	联苯	3,3'-二甲联苯
$\Delta S_{(Pa,1)}$	-38.2	-39.1	-41.4	-41.3
$\Delta S_{(Pa,2)}$	-37.9	-41.0	-39.8	-41.4
平均	-38.1	-40.1	-40.6	-41.4
$\Delta S_{(Pa,3)}$	-40.7	-41.7	-43.9	-43.9
$\Delta S_{(Pa,4)}$	-40.1	-43.4	-43.3	-44.3
平均	-40.4	-42.6	-43.6	-43.6

* $\Delta S_{(Pa,1)}$ 单位, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $\Delta S_{(Pa,2)}$ 的 j 和 $\lg\phi$ 值取自前报^[1]的表 2, 1.40 ± 0.01 和 -1.02 ± 0.09 ; $\Delta S_{(Pa,3)}$ 和 $\Delta S_{(Pa,4)}$ 分别取自前报^[1]的表 3, 1.38 ± 0.02 和 -0.887 ± 0.14 .

表2 在不同 a_D 条件下总熵变、吸附和解吸附熵变, 及实验值与估算值的比较*

甲醇浓度 %, (v/v)	联苯			4-苯苯		
	$\Delta S_{(Pa,e)}$	$\Delta S_{(Pa,c)}$	$\Delta S_{(Z,D)}$	$\Delta S_{(Pa,e)}$	$\Delta S_{(Pa,c)}$	$\Delta S_{(Z,D)}$
68	—	-23.9	198.5	-25.3	-28.9	174.3
65	-24.3	-27.0	195.4	-28.3	-31.6	171.6
62	-28.1	-30.4	192.0	-32.2	-34.6	168.6
59	-36.1	-34.0	188.4	-36.2	-37.7	165.5
56	-38.5	-37.6	184.8	-37.0	-40.8	162.4
53	-40.1	-41.4	181.0	-38.8	-44.3	158.9
50	-43.7	-45.5	176.9	-39.5	-47.8	155.4
47	-47.7	-49.9	172.5	-38.2	-51.6	151.6
44	-47.5	-54.6	167.8	-46.7	-55.8	147.4
41	-48.3	-59.4	163.0	-52.2	-60.0	143.2
38	-53.5					
甲醇浓度 %, (v/v)	联苯			3,3'-二甲联苯		
	$\Delta S_{(Pa,e)}$	$\Delta S_{(Pa,c)}$	$\Delta S_{(Z,D)}$	$\Delta S_{(Pa,e)}$	$\Delta S_{(Pa,c)}$	$\Delta S_{(Z,D)}$
68	-31.5	-31.5	221.5	-33.8	-24.0	229.0
65	-30.3	-33.7	219.3	-40.0	-27.6	225.4
62	-38.0	-38.8	214.2	-36.4	-31.5	221.5
59	-40.8	-42.7	210.3	-38.2	-35.6	217.3
56	-42.0	-46.7	206.3	-40.3	-39.0	213.2
53	-45.1	-51.0	202.0	-32.6	-44.2	208.8
50	-43.9	-55.6	197.4	-43.9	-48.9	204.1
47	-46.8	-60.4	192.6	-52.3	-54.0	199.0
44	-55.2	-65.7	187.3	-52.3	-59.3	193.6
41	-57.3	-71.1	181.9	—	-65.0	188.0

* 熵的单位为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; 联苯, 4-苯苯, 联苯和 3,3'-二甲联苯的 $\Delta S_{(l,a)}$ 值, 分别为 -222.4 , -203.2 , -253.0 和 -253.0 .

从表2看出, $\Delta S_{(Pa,e)}$ 与 $\Delta S_{(Pa,c)}$ 还是比较接近的. 但是, 与焓变的实验及估算值相比, 误差要略大一些, 这是很容易理解的. 因为 ΔS 值均是由(7)式及(10)式两种线性作图的截距计算出来的, 其误差自然要比由其相对应的斜率计算出的 ΔH 大, 特别是当 a_D 处在表的上部和

下部时,更是如此.这里的“浓度效应”对保留的影响似乎起到重要的作用^[6].但是,因 ΔS 值单位为 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,而前报的 ΔH 的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[2],故 ΔS 的这种稍大的误差不会给 ΔG 的计算带来大的影响.从表2还能看出该四种溶质的溶解熵随着流动相中甲醇浓度的增大而增加,这种溶质从固定相到流动相的熵增大有利于溶质的洗脱和使溶质的保留值减小,这是从熵变的观点解释RP-HPLC中溶质能够从固定相洗脱的原因.另外,比较吸附熵变 $\Delta S_{(I,a)}$ 和对应的解吸附熵变 $\Delta S_{(Z,D)}$,可以看出,前者的绝对值小,这与在理论部分预计的相符.即:溶质被固定相吸附时,溶质分子趋向于较整齐的排列,其混乱度大大减小;而溶质解吸附时其混乱度增大,溶质分子倾向于做杂乱无章的布朗运动,这符合分子运动规律.虽然,不用本文的结果,物理化学家仍然知道这一规律,然而到目前为止,还只是一种定性的了解,本文不仅从数据上证实了这一规律,更主要的是给出了增大和减小的程度,还给出了定量的结果,这进一步说明本文所做的有关将总熵变分成独立的两个分量的结果的合理性.

参考文献

- 1 耿信笃,化学学报,1995,53,369.
- 2 耿信笃,化学学报,1995,54,497.
- 3 Geng, X. D., E. Regnier Fred, *J. Chromatogr.*, 1984, 296, 15.
- 4 Geng, X. D., E. Regnier Fred, *J. Chromatogr.*, 1985, 332, 147.
- 5 耿信笃,中国科学(B辑),1995,25,364.
- 6 耿信笃,西北大学学报(自然科学版),1991,21,25.

Studies on Thermodynamics in Solution Retention of Reversed - phase High Performance Liquid Chromatography

III. Entropy Change and Its Fractions, Adsorption and Desorption Changes

ZHANG Rui - Yan BAI Quan GENG Xin - Du*

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

Abstract Two expressions of calculating entropy changes $\Delta S_{(Pa)}$ solute either with, or without column phase ratio in reversed - phase liquid chromatography were theoretically derived. The latter is also an equation to express the quantitative relationship between some linear parameters in stoichiometric displacement model for retention (SDM - R) and the thermodynamic functions in the same process. The $\Delta S_{(Pa)}$, liking Gibbs free energy and enthalpy changes, can also be divided into two independent fractions, adsorption entropy change, $\Delta S_{(I,a)}$ and desorption entropy $\Delta S_{(Z,D)}$. Based on the quantitative relationship between the solute retention and the activity of displacing agent in mobile phase described by the SDM - R, the $\Delta S_{(Pa)}$, $\Delta S_{(I,a)}$ and $\Delta S_{(Z,D)}$ under various a_D can be evaluated, respectively. The experimental and the evaluated results of entropy were obtained with a good agreement. The traditionally qualitative rule that adsorption of component is companied with the decrease in entropy, on a contrary, desorption is that with the increase in it can be quantitatively elucidated with the studies.