

式中, $\Delta t_R = t_{R2} - t_{R1} = t'_{R2} - t'_{R1}$ 。

当二对称色谱峰靠近时, 可取 $w_{b1} = w_{b2}$, 则 $R_s \cong \Delta t_R / w_{b2}$ 。
当 $R_s = 1$ 时, 两色谱峰的分度程度可达 94%; 当 $R_s = 1.5$ 时, 两个色谱峰已完全分离;

当 $R_s > 1.5$ 时, 如 $R_s = 3$, 已意味着在两个主峰(实线)之间的分度程度能够插入相当 $R_s = 1.5$ 时的色谱峰, R_s 愈大, 能够插入的峰数愈多(图 2-14)。

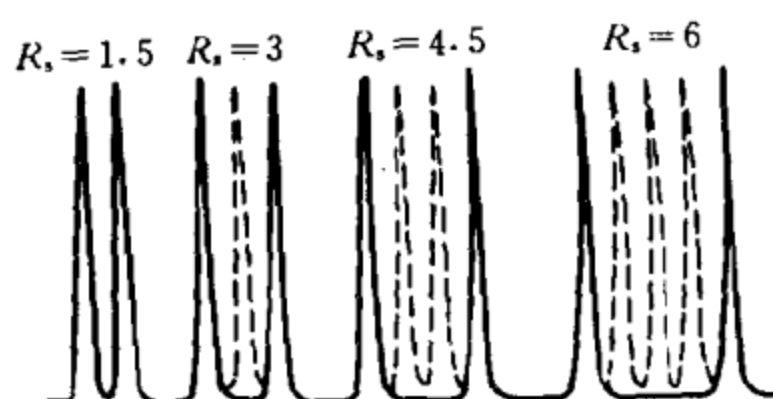


图 2-14 不同分离度下的色谱峰对

三、理论板数^[13~15]

色谱峰的宽度和形状或传质区的大小取决于质量传递和动量传递, 是柱动力学问题, 谱带的扩张除与相平衡有关外, 也涉及流动相的流速分布、浓度分布和时间变化等各种物理参数。可以用相对保留值、分离度以及标准偏差 σ 表示的峰宽, 来表达色谱柱的分度效果。此效果在早期的色谱理论中, 借用了精馏过程填料塔的理论板数 n 的概念描述之。

Martin 和 Synge 假设色谱柱有 n 块理论板, n 板上总溶质量 q_n 为

$$q_n = \frac{1}{(2\pi n)^{1/2}} \exp \left[-\frac{[(V/v_R) - n]^2}{2n} \right] \quad (2-55)$$

式中 v_R —— 每块塔板的保留体积;

V —— 总保留体积。

设 $q_n = v_R c_n$, 其中 c_n 指 n 块板上流动相内的溶质浓度, 则

$$c_n = \frac{1}{v_R (2\pi n)^{1/2}} \exp \left[-\frac{[(V/v_R) - n]^2}{2n} \right] \quad (2-56)$$

或

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi} (v_R \sqrt{n})} \exp \left[-\frac{(V - nv_R)^2}{2(V_R \sqrt{n})^{1/2}} \right] \quad (2-57)$$

上式为高斯分布曲线，从此曲线的几何性质可得关系式

$$n=16\left(\frac{V_R}{W_b}\right)^2 \quad (2-58)$$

式(2-58)表示了色谱峰基线宽度 W_b 、保留体积 V_R 和塔板数 n 的关系，可由此测定色谱柱的分离效率。有时也可以用半峰宽 W_h 来测取塔板数，从统计学

$$W=\left(\frac{2}{\ln 2}\right)^{1/2} W_h \quad (2-59)$$

式(2-58)可改用半峰宽 W_h 表示，得

$$n=8\ln 2\left(\frac{V_R}{W_h}\right)^2=5.54\left(\frac{V_R}{W_h}\right)^2 \quad (2-60)$$

如果柱长 L 已知，从色谱峰算出的理论板数，可求得 $HETP$ 理论板当量高度值 H

$$H=\frac{L}{n}=\frac{L}{16}\left(\frac{W_b}{V_R}\right)^2=\frac{L}{16}\left(\frac{W_b}{t_R}\right)^2 \quad (2-60a)$$

类似液-液萃取过程平衡级段推导出的浓度分布高斯(正态)分布曲线，由此提出的塔板理论没有考虑相间传质动力学。实验证明 $HETP$ 值随流动相流速的增大而减小，但达最低点后却随之增大。色谱中的理论板概念与蒸馏和逆流液-液萃取中的是不相同的，后者是指双组分混合物的平衡曲线引起的浓度变化，所代表的平衡级段数(理论板数)， $HETP$ 相当于一个平衡级段引起浓度改变所需要的柱长。色谱的理论板数却是量度柱有效区间单组分色谱峰增宽的参数，对柱长一定的色谱柱， $HETP$ 表明峰增宽为保留时间的函数，每个组分有不同的 n 和 $HETP$ 值，强滞留(高分配系数 K_p)的组分可导致高理论板数和低 $HETP$ 值。通常对同一待分离体系，填充床色谱柱的理论板数比取得类似分离程度的蒸馏塔的理论板数要高 10 倍之多。

设此二组分需要的板数 n 相同, 可将式(2-58)中的 W_b 代入式(2-54), 得

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(t_{R2} + t_{R1})} \quad (2-61)$$

因 $t_R = t_M(1 + k')$, 代入上式, 得

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{(k'_2 - k'_1)}{(k'_2 + k'_1 + 2)} \quad (2-62)$$

组分 2 和组分 1 的相对保留值 $\alpha = k'_2/k'_1$, 故

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1 + 2/k'_1} \quad (2-63)$$

如取平均值 $k' = \frac{1}{2}(k'_1 + k'_2)$, 代入 α 值, $k' = \frac{1}{2}[k'_1(1 + \alpha)]$, 则

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{2} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \quad (2-64)$$

式(2-62)、式(2-63)和式(2-64)是三种不同形式的分离度方程, 文献中常用最后一种。从上述各式中可见, $\alpha = 1$ 时, $R_s = 0$; 当 $k' = 0$ 时, $t_R = t_M$ 、 $R_s = 0$ 。在低 k' 值下, k' 增高, R_s 迅速增大。但当 $k' > 5$ 时, k' 值再增加, R_s 值增大得都很缓慢, R_s 趋于 1。在这些参量中, 以相对保留值(选择性系数) α 的影响最大(图 2-15)。改变两个组分相间分配系数, 可以使另一

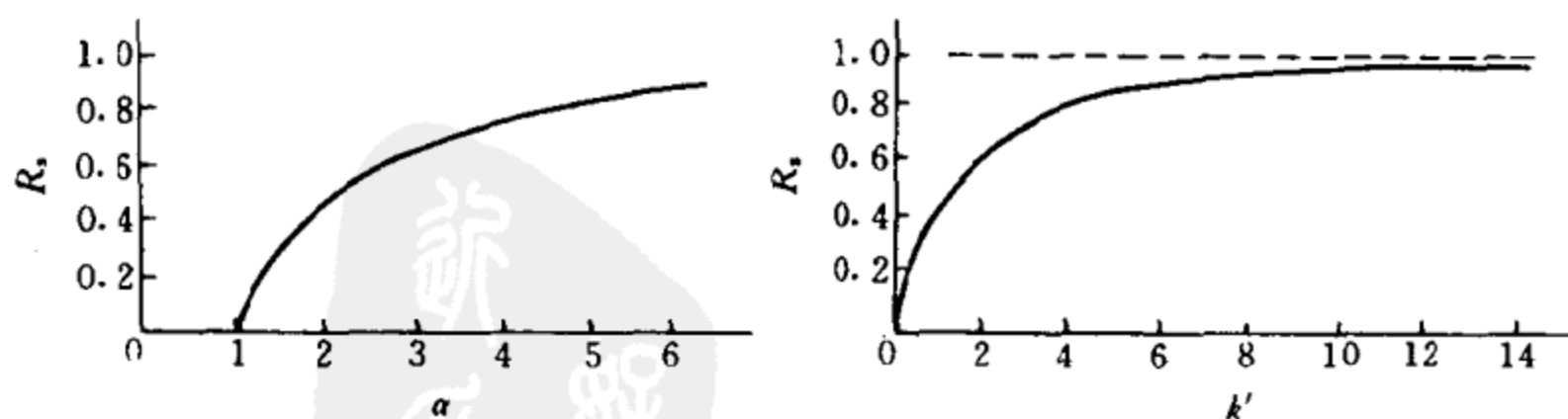


图 2-15 R_s 与 α 和 k' 的关系曲线

组分的色谱峰移动，增加柱长和改进床层的填充方法，可以提高柱的理论板数，增进色谱柱的分离效果，但当 $\alpha=1$ 时，无论怎样增加 n 值，都有助于分离效果的提高。加大板数，组分的保留值不变，色谱峰继续停留在原地，但峰形变窄，峰高增加。容量因子 k' 的变化，

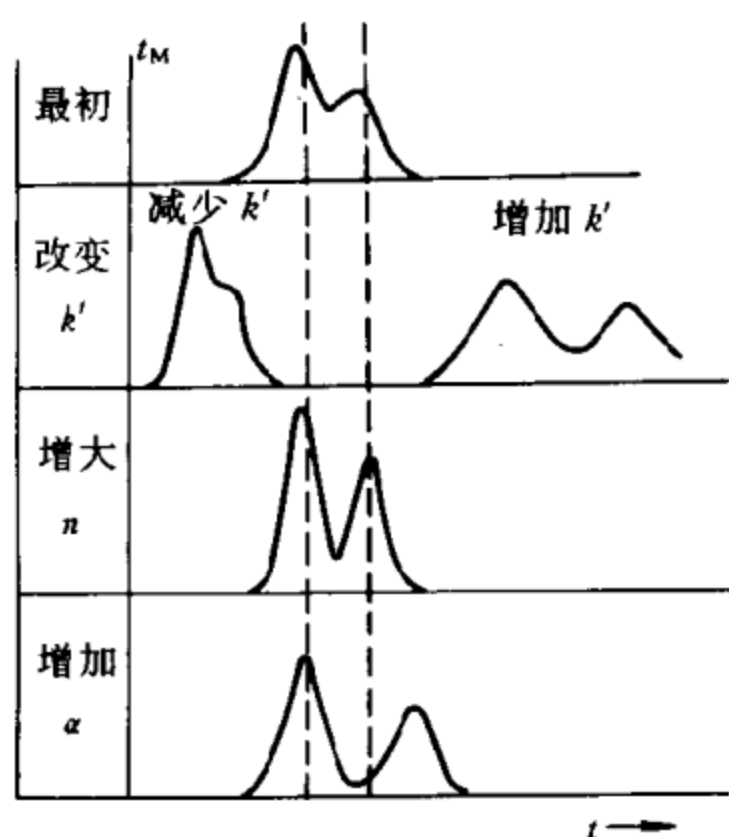


图 2-16 改变 k' 、 n 或 α 对样品分离度 R_s 的影响

对分离效果的影响是显著的，如 k' 值在 $0.5 < k' < 2$ 的范围内，再降低 k' 值，分离效果迅速恶化，反之加大 k' 值，使分离度 R_s 显著加大(图 2-16)。一般 k' 值在 $1 \leq k' \leq 1.0$ 之间适宜。 α 值对分离度组分的分离效果影响很大，特别当 $\alpha < 1.1$ 时，提高 α 值对组分的分离会有显著的效果。复杂化合物的进料，相邻

组分的 α 值需要加以调整，以便使其色谱峰得以分开。对于工业色谱更需要有特大的 α 值，工业色谱进料量大，一般在超载下工作，需要选择合适的溶剂作流动相，并改变操作温度、pH 值和适当地使固定相“失活”，以提高其选择性系数 α 值(图 2-17)。由图可见，低 α 值时，柱超载下，分离度迅速

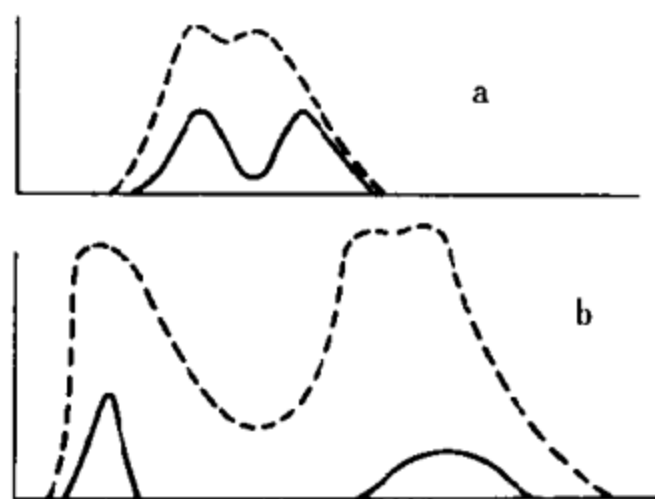


图 2-17 改变相邻色谱峰的 α 值，以改善液体色谱操作

a—低 α 值下，柱超载；
b—高 α 值下，柱操作改善

下降(虚线),但在高 α 值下,超载下仍能维持较高的分离度(虚线)。

基于精馏或萃取填充柱的概念,得到的理论板数和理论板当量高度,虽然是 n 值很大、 $HETP$ 很小,对于色谱柱分离,由于死时间 t_M 和死体积 V_M 的影响,实际的分离操作效能却很差,特别是 k' 较小,流出色谱柱较早的组分更加如此。有时对分离某种体系的二个色谱柱算出的 n 值基本相同,但是固定相所用的固定液含量的比例不同,此二个柱内组分的 k' 发生变化,实际的有效板数 n_{eff} 可相差3倍以上。

故有效板数 n_{eff} 的定义为

$$n_{\text{eff}} = n \left(\frac{k'}{1+k'} \right)^2 \quad (2-65)$$

式(2-64)可改为

$$R_s = \frac{\sqrt{n_{\text{eff}}}}{2} \left(\frac{\alpha-1}{\alpha+1} \right) \quad (2-66)$$

一般 α 比1略大些,故取

$$R_s = \frac{1}{4} (\alpha-1) \sqrt{n_{\text{eff}}} \quad (2-67)$$

维持分离度为一定的情况下, α 值略为增大,所需的有效板数 n_{eff} 迅速下降(图2-18),当 α 接近1.01时, n_{eff} 趋于无限值,说明此二组分不能分离。当分离度 R_s 最大时,从最高的有效板数 n_{eff} 可求得最佳的 α 值(以及 k' 值)。定形前沿色谱峰

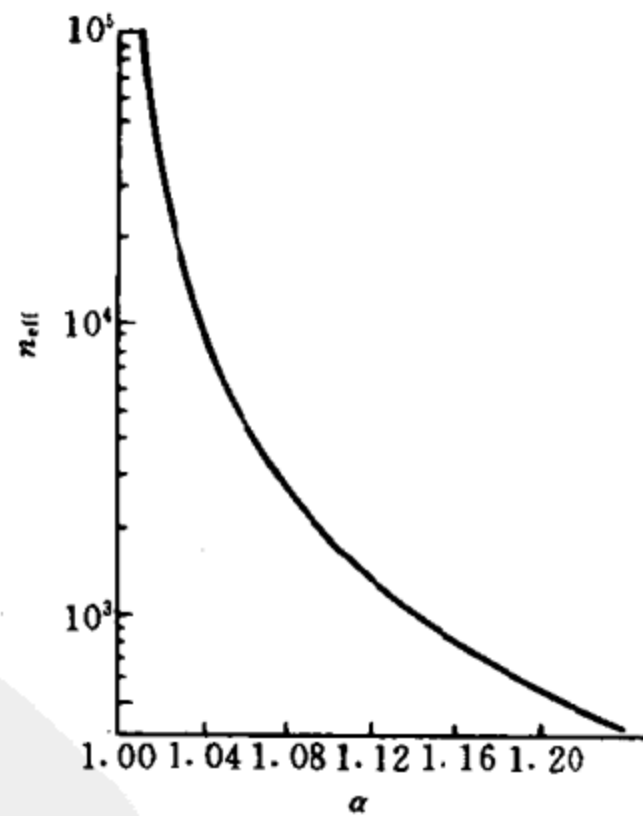


图2-18 选择性系数和有效塔板数的关系曲线

的移动速度 $u_c = L/t_R$, 理论板当量高度 $H = L/n$, 则柱长 L 为

$$L = \frac{t_R u}{1 + k'} \quad (2-68)$$

有效板数

$$n_{\text{eff}} = \left(\frac{t_R u}{H} \right) \left[\frac{k'^2}{(1 + k')^3} \right] \quad (2-69)$$

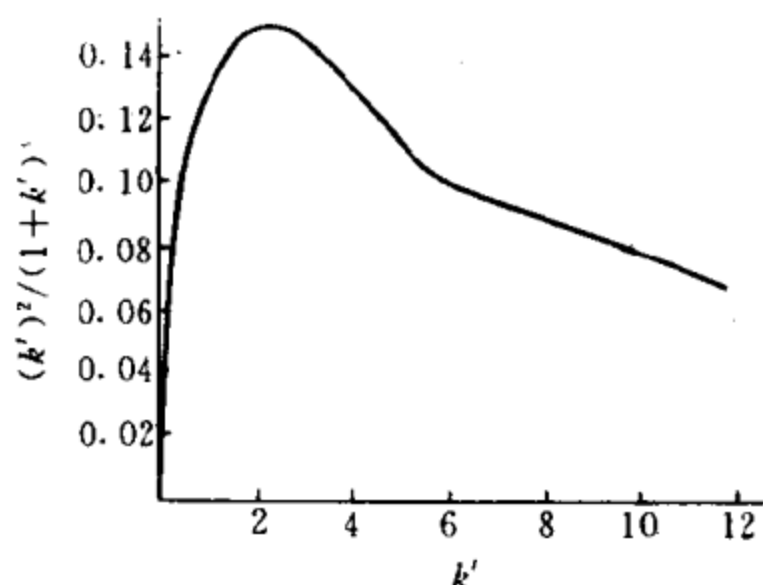


图 2-19 $(k')^2 / (1 + k')^3$ 对 k' 作图

上式最末一项 $k'^2 / (1 + k')^3$ 和 k' 的关系如图 2-19, 在 $k' = 2$ 有一最高点。当流动相的流速 u 为定值时, 在一定的时间 t 内, 上式右侧第一项为定值。 $k' = 2$ 时, n_{eff} 最大, 如果流动相的流速变动, 最佳 k' 值在 3~5 之间。将式(2-

64) 和 $H = L/n$ 及 $t_m = L/u$ 合并, 得

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{t_m u}{H}} \quad (2-70)$$

使式(2-70)和式(2-64)及 $t_R = t_m(1 + k')$ 联合, 则

$$t_R = n(1 + k') \left(\frac{H}{u} \right) \quad (2-71)$$

式中 H/u 项与容量因子 k' 无关, 流体相流速 u 增加, H/u 减小(图 2-20), 当 n 和 k' 参量不变时, 保留时间 t_R 相应下降, 对双组分的色谱分离, 容量因子以在 $1 < k'$

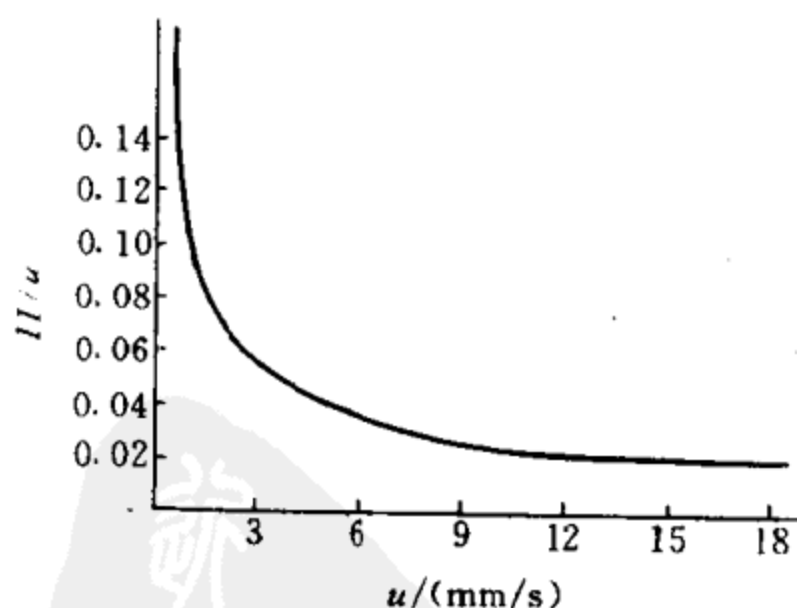


图 2-20 流动相流速 u 对保留时间的关系

<5 的范围内最为合适。

因此,理论板数 n 、选择性系数 α 和容量因子 k' 几个参量对色谱峰的分離都有重要的影响(图 2-21)。

(1) 对气体色谱可以调整温度,液体色谱可改变流动相的组成,使 k' 值在适当范围内;

(2) 选择性系数 α 应较大,如接近 1 可改变固定相的组成、性质或调换流动相;

(3) 有一定的柱分离效率,塔板数 n ,以配合相应的 k' 和 α 值, n 由柱的特性和流速决定,也与柱内流动相的流速分布等因素有关。

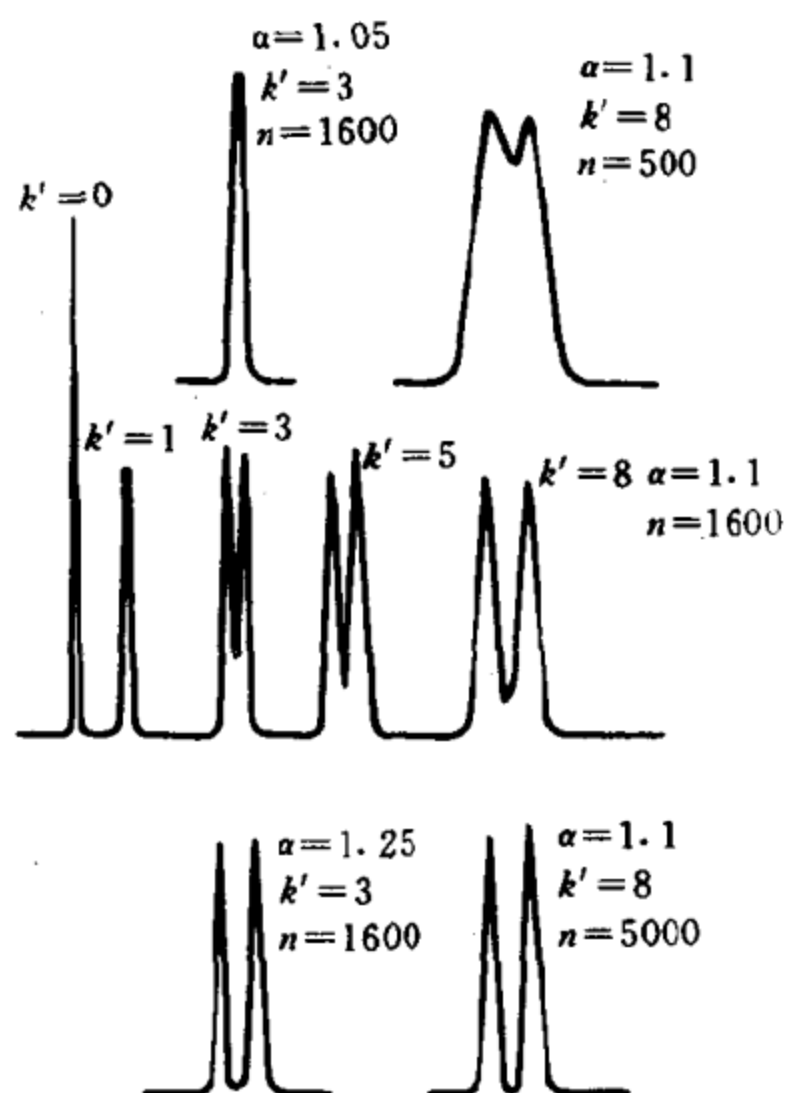


图 2-21 容量因子 k' 、选择性系数 α 和理论板数对色谱峰分离的影响

第三节 塔板理论模型^[10,16~18]

在积分透过曲线中,传质区加大表明柱的分离效果劣化,微分的流出曲线区带扩展表示色谱柱的理论板数减少,谱峰增宽可使各组分的色谱峰重叠,甚至使组分不能分离。区带扩展的原因有各种各样,除固定相的组成性质外,色谱柱的结构尺寸、颗粒填充方法、管道阀门、进料的方法、进料量和浓度等,能够引起弥散的因素都足以造成区带扩展。从图 2-10 可见,谱带的特征宽度可用标准偏差(方差) σ 表示。在 $r_i=0.607$ (峰高比为 0.607)拐点处,谱带的宽度为 2σ 。

设上列各种足以引起区带扩展的因素都是独立、互不干涉的，随机过程下，可以由各方差 σ_i^2 之和表示：

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_v^2 + \sigma_t^2 + \sigma_D^2 + \sigma_R^2 \quad (2-72)$$

式中 σ_s^2 ——组分在柱内弥散引起的；

σ_v^2 ——阀门的沟流延迟引起；

σ_t^2 ——阀和柱、柱和检测器之间连接等；

σ_D^2 ——检测器敏感容积引起；

σ_R^2 ——电子系统的响应时间和检测器内传感器引起的弥散。

除第一项外，其它各项为柱外弥散。Klinkenberg 建议可作为柱方差的 10% 计入，在色谱中将使峰宽增加 5%，不致影响色谱柱的分离度。

谱峰的增宽和变形与色谱柱动力学有关，柱内流动相的速度分布和浓度分布，即传质的阻力、物质扩散的方式都直接影响谱峰的波形。因此，扩散系数的大小直接和标准偏差 σ 关联起来，表征谱峰增宽的机制。组分及其载液(气)流在固定相颗粒的孔道内扩散时，孔道的大小对组分分子的扩散方式有很大的关系。当孔道的直径远比扩散分子的平均自由程大时，其扩散为一般扩散，如孔道的直径比分子的平均自由程小，则为 Knudsen 扩散。当没有载液(气)的单一组分在固定相颗粒中扩散时，其扩散速率的大小取决于其压力梯度，在颗粒大孔中可能形成粘滞流。在一定的压力范围内，当分子运动的平均自由程与孔道的直径相近时，扩散的分子与孔道壁碰撞的频率，直接影响其扩散系数的大小。被吸附组分分子还会沿着孔壁表面移动形成表面扩散，以及扩散进入固体颗粒内(晶体)的扩散。按照扩散分子运动平均自由程的长短和固体颗粒孔道的大小，可以分为自由扩散(一般扩散)、

Knudsen 扩散、表面扩散和固体(晶体)扩散几种(表 2-2)。在分子扩散中,体系的温度 T 升高,分子的运动能量加大,扩散系数在其它条件不变的情况下相应增加,表面扩散以及固体颗粒(晶体)内的扩散与需要的活化能量 E 有关。表 2-2 中 D_0 为无限稀释溶液的扩散系数。在这几种扩散中,以一般扩散的扩散系数最大,Knudsen 扩散系数次之,表面扩散系数再其次,而固体(晶体)扩散系数最小。

表 2-2 分子在颗粒孔道内扩散的主要表达式^[19]

分子扩散的种类	扩散系数公式	扩散系数的数量级/(m ² /s)
固体(晶体)扩散	$D_T = D_0 \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right)$	$D_T < 10^{-9}$
表面扩散	$D_S = D_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$	$D_S < 10^{-7}$
Knudsen 扩散	$D_K = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$	$D_K \sim 10^{-6}$
一般扩散	$D = k \frac{T^{1.5 \sim 2}}{p}$	$D \sim 10^{-5} \sim 10^{-4}$

从气体定律可知,气体的密度 $\rho = \frac{M}{V}$,故气体分子的运动速度 v_M 为

$$(\bar{v}_M^2)^{1/2} = \left(\frac{3p}{\rho}\right)^{1/2} \quad (2-73)$$

式中, $\bar{v}_M^2$ 指气体中各分子的平均平方速度。

式(2-73)表示气体分子的运动速度与密度的平方根成反比,也说明扩散速率和气体相对分子质量 M 的开方根成反比。

床层中流动相和固定相之间的浓度差和浓度分布,形成的浓度梯度为推动力,此分子或自由扩散的传质过程可用 Fick 第一定律表示。

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial l} \right) \quad (2-74)$$

式中 N_s ——通过每单位面积的分子数量；

t ——分子通过每单位面积需要的时间；

D ——扩散系数(单位浓度梯度在每单位时间穿过 1cm^2 面积的扩散分子质量)；

c ——气体分子浓度；

l ——分子扩散的距离， $\partial c / \partial l$ 浓度梯度。

体系内的扩散传质可用物料衡算计算，色谱柱内的轴向扩散在内的浓度分布，以 Fick 第二定律表示。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (2-75)$$

扩散过程是无秩序的，故可用统计分布，将上式得解为

$$c = \frac{A}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{l^2}{4Dt}\right) \quad (2-76)$$

式中的 A 为常数，设体系总扩散物料量为 m ，得

$$A = \frac{m}{2(\pi D)^{1/2}} \quad (2-77)$$

将上式的常数值 A 代入式(2-76)，得

$$c = \frac{m}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-l^2/4Dt) \quad (2-78)$$

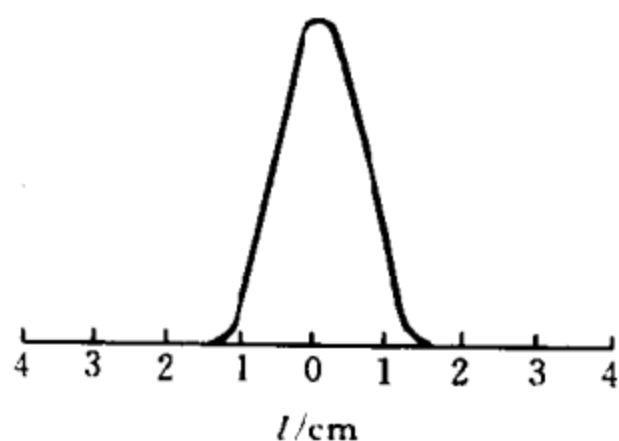


图 2-22 从 Fick 第二定律得到的高斯曲线(D =常数)

上式为高斯曲线方程，曲线可由峰高和峰宽确定(图 2-22)。峰的基线宽度为 $2(2Dt)^{1/2}$ 。对理想体系的高斯曲线，即此流出曲线的形状便可以检测研究谱峰的区带扩展，高斯曲线的基线宽可用标准偏差表示，即