

反相色谱保留值参数与分子结构参数的相关性研究

程晋祥,付贵华,詹长玉
(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司,山东 滕州 277500)

摘 要:本文采用实验方法和通过分子结构参数计算方法对色谱保留值参数与分子结构参数进行了相关分析。以此预测不同流动相比例下各化合物的色谱保留值,进而确定最佳色谱分离条件。
关键词:色谱保留值;分子结构;反相高效液相色谱
中图分类号:O658 文献标识号:A 文章编号:1671-8798(2003)S0-0095-02

色谱保留值与结构定量关系(QSRR Quantitative Structure - Retention - Relationship)是近年来色谱理论研究最活跃的领域之一, QSRR 的研究对探讨色谱的保留机理、预测色谱保留值、进而选择最佳的色谱分离条件都有着重要的意义。目前 QSRR 已从分子轨道^[1]、分子连接性指数、碳数^[2]、范德华体积、偶极矩、氢键能等方面进行了研究,取得了许多有意义的结果。本文对分子表面积及分子极性参数与反相高效液相色谱(RR - HPLC)保留值参数间的定量关系进行了研究,取得了较好的相关结果,扩展了 QSRR 的研究范围。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

LC - 1000 型高效液相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司); ODS 柱(15 cm × 4.6 mmID); 联想 586 计算机。文中涉及的所有样品及溶剂均为分析纯,为由亚沸蒸馏器蒸馏的二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在不同的流动相比例下,由 NaNO₂ 测定死时间,测定各化合物的保留因子 k' , 反相色谱保留值参数 $\ln k'_w$ 及 S ,以邻苯二甲酸酯为例结果见表 1。

表 1 酞酸酯的色谱保留值参数与分子结构参数

No.	化合物	$V_{总}$	$A_{总}$	μ	$\ln k'$	$\ln k'$	S	S	k'	k'	$\delta/\%$
					实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	
1	二甲酯 DMP	103.98	13.97	3.33	2.439	2.499	4.306	4.417	0.37	0.36	2.70
2	二乙酯 DEP	124.44	16.67	3.20	4.557	4.402	6.175	5.963	0.68	0.69	1.47
3	二丙酯 DPrP	144.90	19.37	3.15	6.872	7.003	8.169	8.220	1.48	1.53	3.37
4	二丁酯 DBP	165.36	22.07	3.07	9.367	9.343	10.35	10.21	3.08	3.23	4.87
5	二环己酯 DCHP	192.00	24.37	2.84	9.922	9.923	10.26	10.47	5.12	4.70	8.20
6	二异辛酯 BEHP	247.18	32.85	2.24	14.16	14.23	13.70	13.63	25.54	27.72	4.45
7	二辛酯 DOP	247.20	32.87	2.35	15.27	15.21	14.62	14.62	34.02	35.55	1.38

以甲醇 - 水为流动相。表中 $V_{总}$ 单位 cm^3/mol , $A_{总}$ 单位 $10^9 cm^3/mol$, $\delta = (k'_{计算值} - k'_{实验值}) / k'_{计算值} \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 分子结构参数的计算

按文献所述方法及有关参数计算分子总表面积 $A_{\text{总}}$ 、范德华体积 $V_{\text{总}}$ 及偶极矩 μ , 结果列于表 1。

2.2 QSRR 研究

将色谱保留值参数 $\ln k'_w$ 及 S 与分子结构参数 $A_{\text{总}}$ 、 $V_{\text{总}}$ 及 μ 间进行相关性分析, 所得结果列于表 2。由表 2 的一元回归结果可以看出, 几个结构参数与色谱保留值间均有较好的相关性, 而二元回归结果则显示, 在确定的色谱体系中, 色谱保留值并不是取决于某一个结构参数, 而是由分子大小的参数(可由分子的体积或表面积来描述)和分子电性参数(可通过分子的偶极矩及氢键能的大小来描述)的综合作用来决定。而在分子大小参数的选择中, 由表 2 的结果可以看出, 分子表面积较其范德华体积与保留值参数间有更好的相关性。

表 2 色增保留参数与分子结构参数间的相关性分析

No.	回 归 方 程	相关系数 R	No.	回 归 方 程	相关系数 R
1	$\ln k'_w = -5.486 + 0.082V_{\text{总}}$	0.988 8	6	$S = 33.20 - 8.169\mu$	0.932 9
2	$\ln k'_w = -5.639 + 0.629A_{\text{总}}$	0.989 5	7	$\ln k'_w = -31.217 + 0.128V_{\text{总}} + 6.162\mu$	0.995 0
3	$\ln k'_w = 39.022 - 10.435\mu$	0.947 2	8	$\ln k'_w = -42.281 + 1.125A_{\text{总}} + 8.728\mu$	0.999 8
4	$S = -1.716 + 0.065 V_{\text{总}}$	0.980 4	9	$S = -27.839 + 0.111 V_{\text{总}} + 6.248\mu$	0.990 6
5	$S = -1.856 + 0.497 A_{\text{总}}$	0.990 6	10	$S = -39.097 + 1.000 A_{\text{总}} + 8.872\mu$	0.999 2

2.3 色谱保留值的预测

在 RP-HPLC 二元流动相体系中, 保留值随流动相比比例的变化可用 $\ln k' = \ln k'_w - S$ 来描述。由表 2 中 8 和 10 式分别计算 $\ln k'_w$ 和 S , 并与实验测得的 $\ln k'_w$ 和 S 进行比较, 结果也列于表 1。同时, 在表 1 还给出了甲醇 水为 80:20 时按 $\ln k' = \ln k'_w - S$ 计算及实际测得的各化合物的色谱保留值。可以看出, 计算结果与实验结果非常接近。

3 结 论

以上的实验和计算结果说明, 通过分子的表面积和偶极矩推测色谱的保留值参数, 预测不同流动相比比例下各化合物的色谱保留值, 进而确定最佳的色谱分离条件是完全可行的。

参考文献:

- [1] 王俊德, 商振华, 郁蕴璐等编, 高效液相色谱法[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992, 140
- [2] KasuyasM, ItoiMt Kobayashi Setal, EXPByeReS[S]. 1992, 45

The Relationship Research of Retention Data – Molecular Structure Parameters by RP – HPLC

CHENG Jin-xiang, FU Gui-hua, ZHAN Chang-yu

(Shandong Ruihong Analytical Instrumental company, Shandong Yengzhou, 277500)

Abstract: The relationship of retention data – molecular structure was researched with experimental method and calculated method by molecular structure parameters. On the base, the chromatographic retention values were predicted in different rate of mobile phases, and then the optimum chromatographic separation conditions were selected.

Key words: Chromatographic retention value; molecular structure; RP – HPLC