

## 以有机聚合物整体柱为例探讨van Deemter方程在仪器分析教学中的应用

陈庚嘉, 欧俊杰\*

西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

**摘要:** 在仪器分析领域, 高效液相色谱(HPLC)具有举足轻重的作用, 然而大学仪器分析课程未能深刻剖析固定相的精细结构和van Deemter方程中关键变量对分离效果的影响。本文以自由基聚合法和点击聚合合法所制备有机聚合物整体柱为例, 探讨了其结构和形貌对van Deemter方程中A、B、C三项的影响, 力求使学生能够更加清晰地把握van Deemter方程的核心。

**关键词:** 整体柱; 仪器分析; 高效液相色谱; van Deemter方程

**中图分类号:** G64; O6

## Application of the van Deemter Equation in Instrumental Analysis Teaching: A Case of Organic Polymer Monolithic Columns

Gengjia Chen, Junjie Ou \*

College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

**Abstract:** High-performance liquid chromatography (HPLC) occupies a pivotal position in the field of instrumental analysis. Nevertheless, current university courses in instrumental analysis often lack in-depth exploration of the intricate structure of stationary phases and the critical variables in the van Deemter equation that influence separation efficiency. This paper examines organic polymer monolithic columns prepared through traditional free radical polymerization and click polymerization methods, analyzing how their structure and morphology affect the A, B, and C terms of the van Deemter equation. The aim is to enhance students' understanding of the fundamental principles underlying the van Deemter equation.

**Key Words:** Monolithic column; Instrumental analysis; High-performance liquid chromatography; van Deemter equation

高效液相色谱(HPLC)是在气相色谱和经典液相色谱的基础上发展起来的新技术, 在设备方面采用高压输液泵, 能够快速地输送流动相, 使得分析速度大大提高。通常HPLC的分析时间可以控制在几分钟到几十分钟之间, 大大缩短了分析周期。随着HPLC技术的发展, 特别是对复杂样品的分离分析要求不断提高, 极大地推动了新型色谱固定相的发展。

在第三版《仪器分析教程》<sup>[1]</sup>中对HPLC的原理及公式的推导描述得十分细致, 但是理论需要与实际联系起来。以西北大学为例, 学校已基本实现将科研成果转化为层次分明的教学内容。课程分为三个部分: 基础理论培养、综合能力培养以及高阶创新能力培养。基础教学任务占总课时的60%,

收稿: 2025-02-08; 录用: 2025-04-18; 网络发表: 2025-06-11

\*通讯作者, Email: junjieou@nwu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22142014)

涵盖了色谱理论基础,包括速率理论与塔板理论、各个参数的概念和算法、影响因素等;综合能力培养占比30%,学校开设了液相色谱-质谱联用实验,考查学生的实操能力和谱图分析的能力,引导学生从“被动接受知识”转向“主动分析数据”;高阶创新能力培养占比10%,引入小型科研课题,学生以小组形式设计实验方案并论证可行性,撰写“微型研究论文”,激发创新意识,训练学生从“解决已知问题”进阶到“发现新问题”,初步接触科研范式,突破教材限制,引导科研探索。实验技能培训是衔接理论与实践的桥梁,现有课程设计上还存在一定程度的欠缺,尤其是基础操作训练(如固定相制备和色谱柱装填)与色谱分离动力学理论的关联解析不足,导致学生难以构建“反应机理→制备工艺→柱效评估”的完整认知闭环。

基于此,本文以有机聚合物整体柱为例,介绍三种整体柱制备方法,对比van Deemter方程中的A、B、C三项,分析了点击聚合法和传统的自由基聚合法制备的整体柱色谱性能的差异,有助于学生深入理解色谱分离过程中流动相和固定相之间的涡流扩散、纵向扩散和传质阻力等关键因素,并探讨这些因素如何影响色谱分离效果,为后续整体柱固定相的优化提供理论依据。这部分的加强既可强化学生对色谱分离本质的理解,又有助于优化仪器分析课程中基础教学任务与实验技能培训的衔接。

## 1 整体固定相的介绍

### 1.1 整体固定相的制备方法

整体柱,也称为整体固定相,是一种通过在色谱柱内原位聚合或固定化形成的连续多孔结构。根据材料的化学成分,整体柱主要分为三类:有机聚合物整体柱、硅胶整体柱和有机-无机杂化整体柱。其中,有机聚合物整体柱的研究是整体柱领域的核心。

制备有机聚合物整体柱的过程相对简单。如图1所示,一般步骤为将单体、交联剂、致孔剂和引发剂混合的聚合液注入经过预处理的毛细管柱中,然后通过热引发或光引发,在柱内发生聚合反应,形成多孔的有机聚合物。最后,用适当的溶剂去除未反应的致孔剂和残余单体<sup>[2]</sup>。

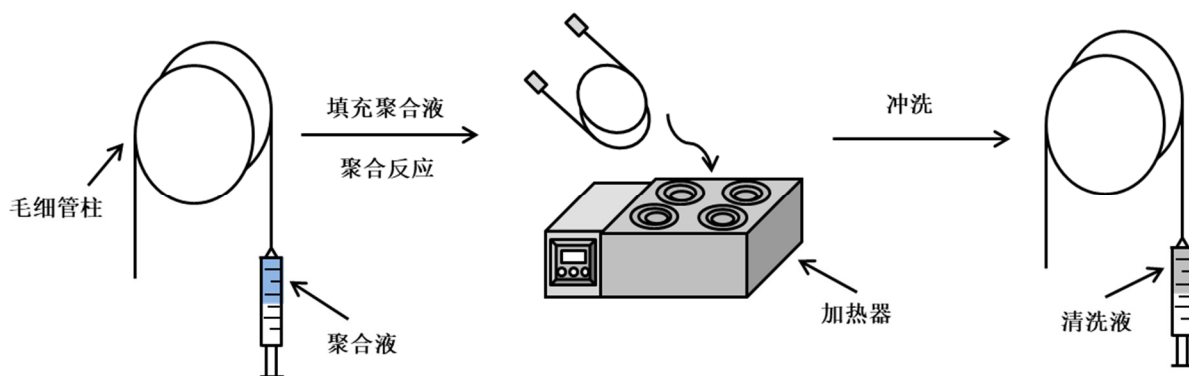


图1 有机聚合物整体柱的制备过程

### 1.2 van Deemter方程在有机整体固定相中的应用

有机整体柱的制备方法常用的有两种,分别是自由基聚合法和点击聚合法。自由基聚合是指采用含有不饱和双键的烯类单体为原料,通过自由基引发,不断发生加成反应形成聚合物链,其总反应由链引发、链增长、链转移和链终止等四个基本单元串、并联而成。而点击聚合法是典型的逐步聚合反应,常见的有两种:巯基-烯点击聚合反应和巯基-炔点击聚合反应。与传统的自由基聚合法相比,点击聚合法因其制备的有机整体柱交联程度高,因此具有显著的性能优势。本文以有机聚合物整体柱为例,结合van Deemter方程中的A、B、C三项参数和H-u曲线,对比了传统自由基聚合法、巯基-烯点击聚合反应和巯基-炔点击聚合反应制备的3种整体柱在分离性能上的差异。

传统的自由基聚合法，通常涉及引发剂产生自由基，进而引发单体聚合形成聚合物。这种方法的优点是反应条件相对简单，成本较低。然而，自由基聚合过程中可能存在聚合物链的不规则增长，导致聚合物的分子量分布较宽，且聚合物的结构和性质可能不够均匀。在制备有机整体柱时，自由基聚合法可能导致柱子的孔结构和表面性质不够均一，从而影响涡流扩散项 $A$ 。而点击聚合法是典型的逐步聚合反应，反应条件温和，反应速度快，副产物少，且可以精确控制聚合物的结构和功能。在制备有机整体柱时，点击聚合法可以制备出具有均一孔结构和表面性质的整体柱，具有较高的交联程度和均匀程度，从而提高色谱分离效率和选择性。两种不同的聚合方法导致了整体柱骨架结构的差异，由图2所示的扫描电镜图像，传统的自由基聚合法制备的整体柱扫描电镜形貌呈现菜花状，而点击聚合法制备的整体柱形貌呈现网格状。由于结构直接影响性能，这两种方法制备的整体柱在色谱柱效上存在显著差异。

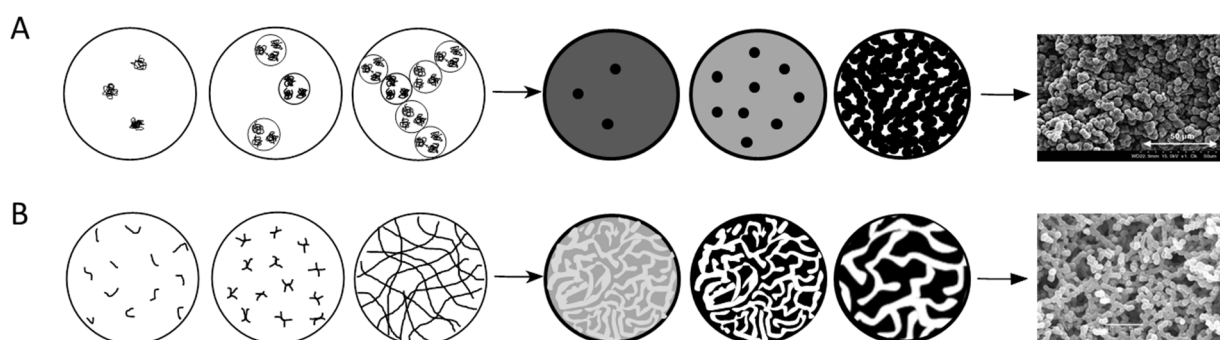


图2 传统自由基聚合反应(A)和点击聚合反应(B)中的相分离过程，以及聚苯乙烯( $M_w$ 为50000, 5%)制备的整体柱扫描电镜图<sup>[3]</sup> (A)和采用巯基-烯点击聚合反应制备的整体柱扫描电镜图(B)<sup>[4]</sup>

表1列出了3种有机整体柱，分别是以五氟苯基丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯为原料通过传统的自由基聚合法制备了一种含氟苯基整体柱；采用多烯1,2,4-三乙烯基环己烷和多巯基季戊三醇(3-巯基丙酸)为前驱体，通过光引发巯基点击聚合直接在紫外透明熔融硅胶毛细管中形成了一种新型多孔有机整体柱；采用1,6-己二硫醇和1,7-辛二炔通过巯基-炔点击聚合反应制备整体柱，考察了在不同线速度下，整体柱对烷基苯的分离。

表1 不同van Deemter 方程中 $A$ 、 $B$ 和 $C$ 的拟合数值

烷基苯	自由基聚合法 <sup>[5]</sup>			巯基-烯点击聚合法 <sup>[4]</sup>			巯基-炔点击聚合法 <sup>[6]</sup>		
	$A/\mu\text{m}$	$B/(\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C/\text{s}$	$A/\mu\text{m}$	$B/(\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C/\text{s}$	$A/\mu\text{m}$	$B/(\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C/\text{s}$
苯	19.80	700	0.0156	2.09	3452	0.0039	-0.38	3016	0.0125
甲苯	-	-	-	2.46	2787	0.0038	0.18	2606	0.0127
乙苯	-	-	-	1.92	2677	0.0041	0.09	2383	0.0138
丙苯	25.50	500	0.0537	2.14	2252	0.0040	0.67	2052	0.0141
丁苯	24.10	2300	0.1153	1.94	2071	0.0039	0.42	1865	0.0155

表1列出三种有机整体柱的性能参数，这些参数是通过van Deemter方程拟合得到的。van Deemter方程是用来描述色谱柱效率和流动相流速之间关系的方程，其中 $A$ 、 $B$ 和 $C$ 三个参数分别代表不同因素对柱效的影响。

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (1)$$

式中涡流扩散项 $A$ 、分子扩散项 $B$ 、传质阻力项 $C$ 均为常数， $u$ 表示流动相的线速度。

(1)  $A$ 项涡流扩散项，涡流扩散是由在整体柱中填料颗粒间的细微孔隙流引起的，这一项与固定相粒度均一性和填充状态有关。因为粒度的不均匀性和填充状态的差异会导致在柱内不同处溶质分子所经历的路径是不相同的，从而在某些孔隙中形成涡流，导致谱带展宽。

从表1数据中可以清楚地观察到，自由基聚合法制备的整体柱的 $A$ 项在19.8–25.5  $\mu\text{m}$ ，数值显著高于点击聚合法。这种差异可能是由于通过自由基聚合法制备的固定相粒度不均匀，导致流动路径不规则，试样分子通过的路径差异较大，从而影响涡流扩散项。相比之下，点击聚合法通过引入巯基并发生巯基-烯或巯基-炔点击聚合反应，提高了双键转化率，从而有助于形成更均匀的聚合物网络结构，显著提高了聚合物的交联程度，骨架结构更加均匀，导致流动路径差异性较小，因此点击聚合法具有较小的 $A$ 值。

对比两组点击聚合法的数据可以得出，通过巯基-炔点击聚合反应制备的整体柱具有较小的 $A$ 值，这主要归因于固定相粒径的尺寸和均匀性。在烯类单体的碳碳双键呈现缺电子特性时，自由基中间体更倾向于与烯单体发生自加成反应，形成连续的聚合物链。硫醇作为高效的链转移剂，能够通过失去氢原子形成硫醇自由基，进而重新引发聚合反应，这一过程可视为硫醇调控的活性自由基聚合。在巯基-炔点击聚合反应中，硫醇基团在引发剂的作用下生成硫醇自由基，进而与不饱和的炔基发生加成反应。每个炔基能够与两个巯基基团反应，这增加了聚合物的交联度。因此，通过巯基-炔点击聚合反应制备的整体柱展现出更高的交联特性，其色谱柱内填料颗粒间的孔隙均匀且连续，使得试样分子通过的路径差异性较小，从而降低了 $A$ 值。

(2)  $B$ 项纵向扩散项。在色谱学中，纵向扩散是影响色谱峰展宽的重要因素之一。它描述的是组分在色谱柱中的分布存在浓度梯度时，浓的部分有向两侧较稀的区域扩散的倾向，这种扩散过程会导致色谱峰的扩张。纵向扩散与线速度( $u$ )成反比，即流速越小，组分在液相中停留时间越长，分子扩散越严重，从而引起更大的谱带展宽，因此可以通过减小试样在色谱柱中的停留时间，即增大流速 $u$ ，来减小分子扩散对柱效的影响。

由表1可知，自由基聚合法制备的有机整体柱比通过光引发巯基-烯点击聚合反应和巯基-炔点击聚合反应制备的整体柱的 $B$ 项小。纵向扩散的影响可能因聚合反应的特性而异，自由基聚合法以及点击聚合法都能制备出具有均匀孔结构的整体柱，但它们的孔隙结构和表面化学性质可能有所不同，这可能会影响纵向扩散的特性。

(3)  $C$ 项传质阻力项。 $C$ 项涉及溶质分子在流动相和固定相之间的传质过程，传质阻力包括流动相传质阻力( $C_m$ )和固定相传质阻力( $C_s$ )。流速越快，传质阻力越大，不利于传质，因此减小流速可以降低传质阻力，提高柱效，但流速较小又会增大纵向扩散项，所以选择一个合适的流速范围对纵向扩散项和传质阻力项很重要。

为了优化色谱分离效果，可以通过选择适宜的单体和交联剂，并调控聚合条件来调整整体柱的固定相特性，以此降低传质阻力。根据表1的数据，我们可以发现两种聚合方法得到的 $C$ 值都相对较低，而点击聚合法的 $C$ 值相较于自由基聚合法来说更低。这是因为点击聚合法通过引入巯基并引发巯基-烯或巯基-炔点击聚合反应，增加了双键的转化率，显著提升了聚合物的交联密度，有助于形成更均匀的聚合物网络结构，流路越窄，流动相传质阻力就越小，因此点击聚合法制备的有机整体柱传质阻力项较小。

如图3所示，通过动力学曲线来直观对比两种色谱柱的性能，自由基聚合法制备的整体柱没能实现甲苯和乙苯的完全分离，在单体、交联剂、致孔剂和引发剂不变的条件下通过引入巯基发生巯基-烯点击聚合反应或巯基-炔点击聚合反应，可以基本实现完全分离，如图3B和图3C。将实验数据按最小二乘优化方法拟合到van Deemter方程中，以线速度为横坐标，理论塔板高度为纵坐标作图，即可得 $H-u$ 曲线。

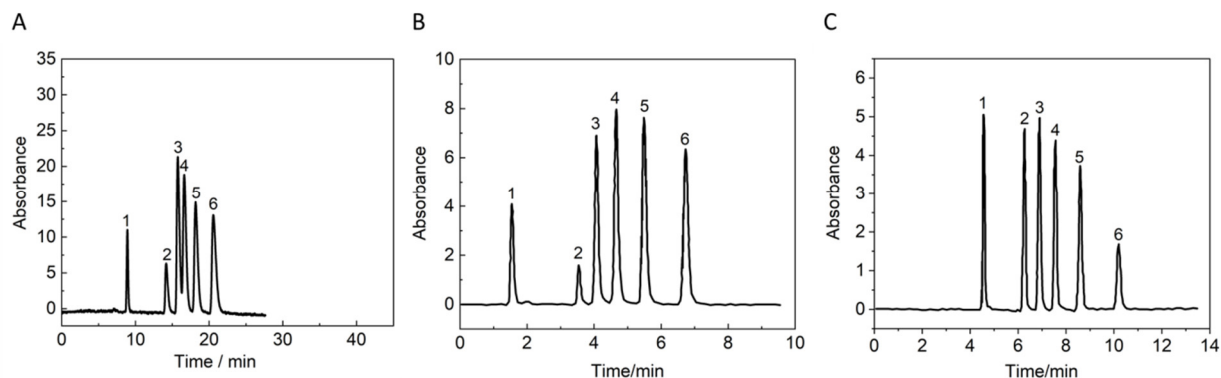
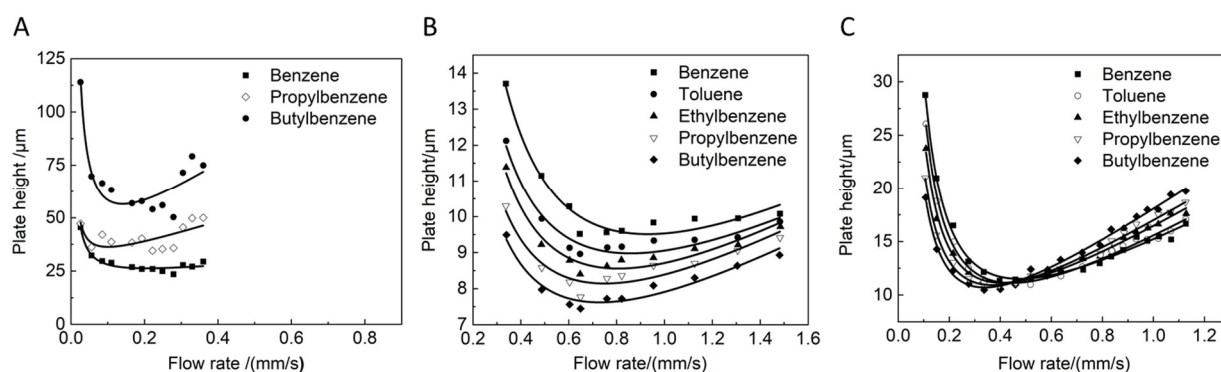


图3 各种方法制备的有机整体柱的色谱图

(A) 自由基聚合法<sup>[5]</sup>; (B) 巯基-烯点击聚合法<sup>[4]</sup>; (C) 巯基-炔点击聚合法<sup>[6]</sup>

图4为五种烷基苯在整体柱上的 $H-u$ 曲线, 考察在不同线速度下, 整体柱对烷基苯的分离柱效, 研究了分析物板高与流动相线速度的关系。如图4A所示, 对于自由基聚合法, 当线速度为 $0.28 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 板高为 $50.3 \mu\text{m}$ , 对应塔板数为15650。如图4B所示, 对于巯基-烯点击聚合法, 当线速度为 $0.14 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 整体柱对丁基苯的分离高度仅为 $17.3 \mu\text{m}$ , 对应塔板数为60500。如图4C所示, 巯基-炔点击聚合法对苯系物的分离柱效的影响, 当线速度为 $0.45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 分离塔板高度为 $10.0\text{--}12.0 \mu\text{m}$ , 对应的塔板数高达83000–100000。点击聚合法制备的整体柱色谱效率显著高于自由基聚合法。

图4 各种方法制备的整体柱对五种苯系物的 $H-u$ 曲线(A) 自由基聚合法<sup>[5]</sup>; (B) 巯基-烯点击聚合法<sup>[4]</sup>; (C) 巯基-炔点击聚合法<sup>[6]</sup>

如图4, 在 $H-u$ 曲线中, 当流速小于最佳流速时, 传质阻力 $C$ 项可以忽略, 近似认为 $H$ 与 $u$ 成线性关系, 则 $A$ 项为截距, 点击聚合法曲线截距相对自由基聚合法的小, 这意味着通过该方法制备的整体柱具有更小的涡流扩散项, 更高的塔板数, 直观地展现了点击聚合法制备的整体柱相比于自由基聚合法具有优异性能。

图5整体柱是以八丙烯酸丙酯基POSS(POSS-AP)为单体, 在光引发条件下, 对比了十八硫醇(ODT)对有机整体柱的调控作用。由图5可知, ODT的加入对整体柱的形貌产生显著的影响, 未加入时呈现微米级颗粒堆积的菜花状, 加入后呈现类似网格状的分布, 显著提高了大孔结构的均匀性, 比表面积从 $38.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $178.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 与传统的自由基聚合法相比, 巯基-烯点击聚合反应制备有机整体柱的交联程度更高, 比表面积更大, 意味着可以增加样品与固定相的相互作用, 从而提高柱效和分离度。

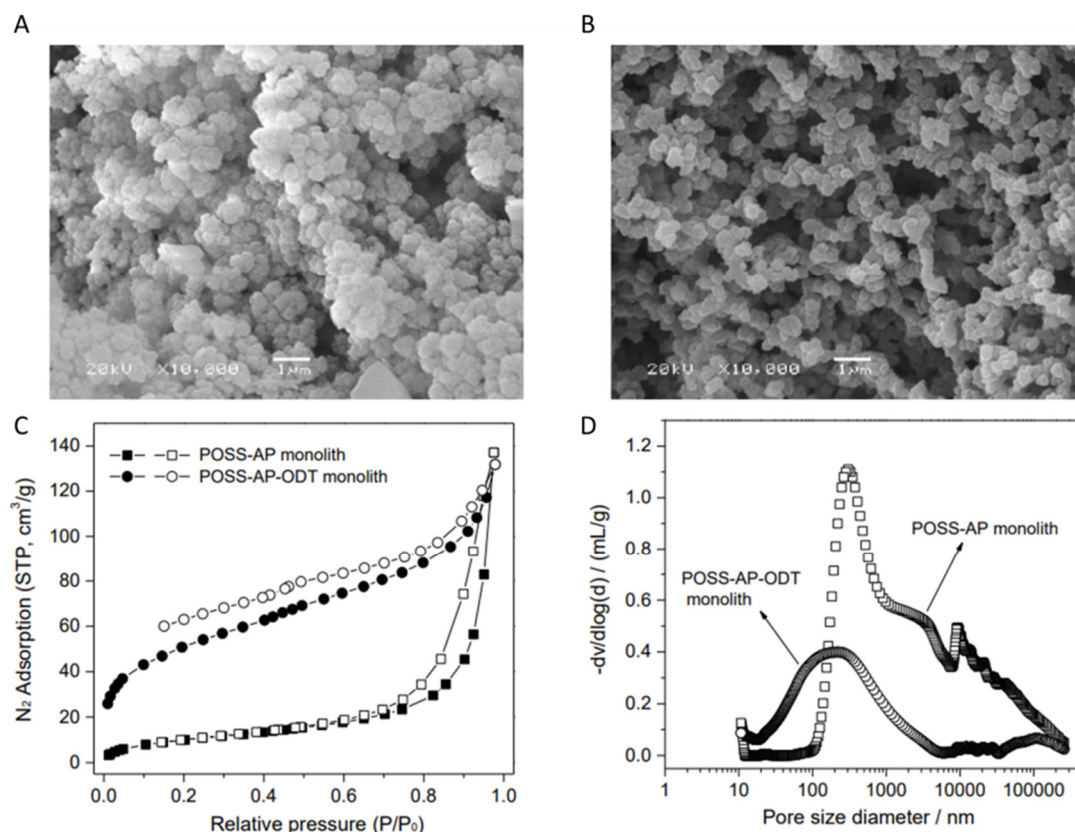


图5 POSS-AP自聚合(A)和POSS-AP-ODT共聚(B)所制备的毛细管整体柱的扫描电镜图；整体柱的氮气物理吸附/脱附曲线(C)和孔径分布图(D)<sup>[7]</sup>

## 2 整体柱的教学应用

HPLC是色谱科学领域中的一个重要的分支，然而，在大学仪器分析课程中，关于HPLC固定相的解读却显得相对简略，这种简化的阐述未能全面展现固定相那精妙绝伦的构造，更未对van Deemter方程中关键变量如何精妙地影响分离效果进行深入剖析。这种教学上的简化，使得学生在理解HPLC固定相的理论知识时显得力不从心，难以将其与实际应用融会贯通。

本文以有机聚合物整体柱为例，介绍两种整体柱制备方法，通过对比分析van Deemter方程中的各项参数，得出点击聚合法相比于传统的自由基聚合法制备的整体柱具有显著的色谱性能这一结论，学生可以深入理解色谱分离过程中流动相和固定相之间的涡流扩散、纵向扩散和传质阻力等关键因素，以及这些因素如何影响色谱分离。这种教学方法既能让学生更好地学会如何优化色谱条件，比如选择合适的流速、温度和固定相以获得最佳的分离效果，同时还可以将知识与实际联系在一起。对于课程而言，具备较高的借鉴价值，为教学提供了宝贵的参考和启示。

## 3 结语

在仪器分析的领域中，HPLC无疑占据着举足轻重的地位。本文以有机聚合物整体柱为例，探讨了van Deemter方程在有机聚合物整体柱中的应用，从原理上对比传统的自由基聚合法，点击聚合法具有显著的色谱性能，分析传统的自由基聚合法和两种点击聚合法对van Deemter方程中A、B、C三项的影响，让学生更好地掌握van Deemter方程在色谱分离中的应用。因此，可以将有机聚合物整体柱作为一个关键教学内容引入本科仪器分析课程中，这有助于学生们更全面地理解HPLC固定相复杂而精妙的结构，以及van Deemter方程中关键变量对分离效果的影响。

参 考 文 献

- [1] 张新祥, 李美仙, 李娜. 仪器分析教程. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2022: 405–407.
- [2] 欧俊杰, 邹汉法. 液相色谱分离材料——制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2016: 22–24.
- [3] Aoki, H.; Kubo, T.; Ikegami, T.; Tanaka, N.; Hosoya, K.; Tokuda, D.; Ishizuka, N. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1119*, 66.
- [4] Chen, L. F.; Ou, J. J.; Liu, Z. S.; Lin, H.; Wang, H. W.; Dong, J.; Zou, H. F. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1394*, 103.
- [5] Li, R.; Wang, Y.; Zuo, H. Y.; Tang, R. Z.; Bian, Y. Y.; Ou, J. J.; Shen, Y. H. *J. Chromatogr. A* **2024**, *1731*, 465204.
- [6] Liu, Z. S.; Ou, J. J.; Zou, H. F. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2016**, *82*, 89.
- [7] Zhang, H. Y.; Ou, J. J.; Liu, Z. S.; Wang, H. W.; Wei, Y. M.; Zou, H. F. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 8789.