

3. 非平衡質量傳遞

色層分析帶的變寬也因為動相的流速通常太快，以致相間的真正質量動態平衡無法實現。例如在帶的前端，動相遭遇新的靜相，平衡不能立刻達成，因此溶質被帶到比真正平衡條件預期下更低的管柱。同樣地在帶的末端，靜相中的溶質遭遇新的動相，而溶質分子轉移的速率並非即時發生的；因此帶尾拖得比平衡時之時間更長。淨效果即是在溶質帶的兩端加寬，尤其是在波峰的尾端部份，此效應與流速成正比。下圖顯示 van Deemter 式中各項的貢獻為動相速度(虛線)以及其淨效應(實線)與H的函數關係。顯然最佳效率是在對應實線最小值的流速。由這種實驗曲線，很容易估計任何管柱的A，B和C。

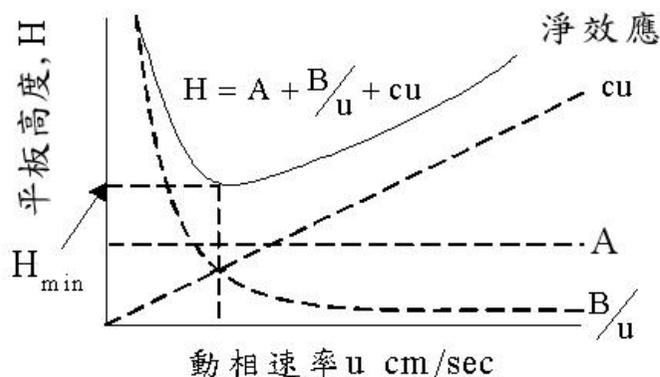


圖 1-2 van Deemter Eqn. 中之變數對平板高度的影響

1-4 時間對管柱效率之影響

因為實際層析譜圖是以時間作橫軸，故譜線得到之標準偏差會以時間，而不是以長度為單位。故亦可由兩個時間量度 t_R 與 W_b

計算管柱之理論，表為：
$$N = \frac{L}{H} = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

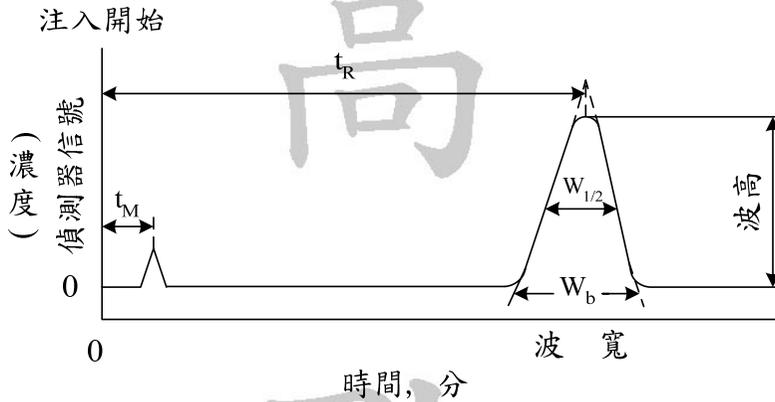


圖 1-3 一般層析譜

1-5 管柱性質與分離效果

就圖1-3所示之色層譜而言，在時間軸上的零點相對應於樣品注入管柱而開始沖提的瞬間。尖峰在 t_M 的物種(通常是空氣)為不滯留在管柱填充物內的物種，其移動速率與動相分子之平均速率相同。相對應於第二個尖峰之溶質的滯留時間(retention time) t_R ，是尖峰到達管柱末端之偵測器所需之時間。

各溶質的平均移動速率為： $\bar{v} = \frac{L}{t_R}$ (慢)

在動相分子的平均移動速率為： $u = \frac{L}{t_M}$ (快)

溶質的移動速度也可以動相速度的分率表示。即

$$\bar{v} = u \times (\text{溶質在動相中之時間分率})$$

但此分率等於溶質在動相中於任一瞬間之平均莫耳數對管柱中總莫耳數的比值。即

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{溶質在動相中之莫耳數}}{\text{溶質總莫耳數}}$$

或

$$\bar{v} = u \times \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} = u \left(\frac{1}{1 + C_S V_S / C_M V_M} \right) \dots\dots (A)$$

其中 C_M 及 C_S 個別為溶質在動相與靜相中之濃度；同理， V_M 及 V_S 為管柱中二相的總體積。

而 $C_S V_S / C_M V_M$ ，代表溶質在靜相及動相之總莫耳數比，稱為容量因子(Capacity Factor)，以 K' 表示，為一重要之管柱參數。

而 C_S / C_M 為分配係數，以 K_C 表示，故衍生出下列關係式

$$\boxed{K' \equiv \frac{C_S V_S}{C_M V_M} = K_C \cdot \frac{V_S}{V_M} = K_C \cdot K_V} \quad (K_V \text{ 為靜相和動相之體積比})$$

再代入(A)式，可得

$$\bar{v} = u \left(\frac{1}{1 + K'} \right)$$

$$\Rightarrow t_R = t_M (1 + K')$$

$$\Rightarrow \boxed{K' = \frac{t_R - t_M}{t_M}} \quad (\text{由實際層析圖求得容量因子})$$

1-6 管柱解析度(Resolution, R_S)

1. R_S 定義如下：

$$R_S \equiv \frac{2\Delta Z}{W_X + W_Y} = \frac{2[(t_R)_Y - (t_R)_X]}{W_X + W_Y}$$

其中 W_X 與 W_Y 是尖峰基部的寬度(以時間為單位)，而 ΔZ 是到達偵測器的時間差。如 W 為二波峰的平均寬度，則上式可簡化成

$$R_S = \frac{\Delta Z}{W} = \frac{\Delta t_R}{W}$$

圖1-4指出1.5的解析度(R_S)可完全分離X和Y，而0.75的解析度則否。解析度為1時，X帶含有大約4%的Y，反之亦然；解析度為1.5時，重疊大約為0.3%。對同種填充料，加長管柱因而增加理論平板數可改進解析度。

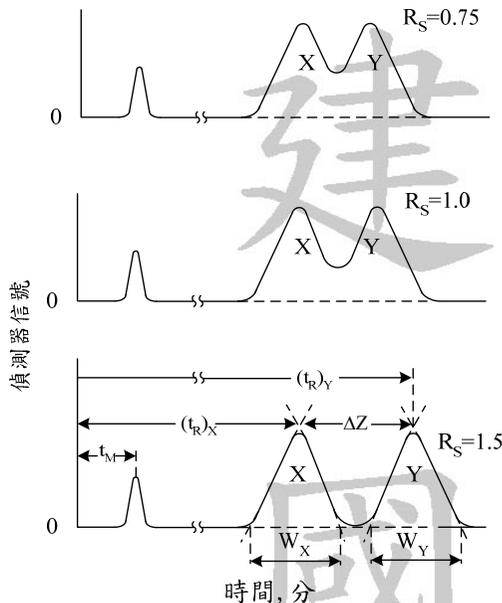


圖 1-4 三種解析度下的層析分離。此處， $R_S \equiv 2\Delta Z / (W_X + W_Y)$