

УДК 543.544

РОЛЬ ПОЛЯРНОСТИ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВКЛАДОВ АБСОРБЦИОННЫХ И АДСОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**Т.Г.Андроникашвили, Т.Н.Кордзахия, И.М.Рубашвили,
Н.В.Пирцхалава, М.Г.Зауташвили**

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили;
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул.Политковской 5а, Грузия; E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

В настоящее время установлено, что в газо-жидкостной хроматографии разделение смесей осуществляется не только за счет разницы в растворимости отдельных компонентов в неподвижной жидкости, но и вследствие адсорбционных взаимодействий между сорбатом и поверхностью твердого носителя. Проведенные исследования на низко, средне, и высокополярных неподвижных жидкостях показали, что характер распределения вкладов абсорбционных (растворение) и адсорбционных взаимодействий в газо-жидкостной хроматографии определяется полярностью неподвижной жидкости. На низкополярных неподвижных жидкостях вклад адсорбционных взаимодействий проявляется в значительной степени, при этом эффект их воздействия усиливается с увеличением полярности хроматографируемых органических соединений. На высокополярных неподвижных жидкостях разделение смесей, в основном, происходит за счёт разницы в растворимости отдельных компонентов и роль адсорбционных взаимодействий в этом процессе незначительна. По-видимому, в первом случае происходит капельно- островное покрытие твердого носителя неподвижной жидкостью. Во втором случае имеет место образование на поверхности твердого носителя, равномерной тонкой пленки неподвижной жидкости, которая прочно удерживается и не смывается с носителя в процессе эксплуатации хроматографической колонки.

Ключевые слова: адсорбция, полярность, газо-жидкостная хроматография

Хроматография, в частности газо-жидкостная, в большей степени, чем любой другой метод сказался на развитии в двадцатом веке многих разделов химии, биохимии и биологии.

В ранних работах [1-4] считалось, что разделение анализируемых смесей методом газо-жидкостной хроматографии, осуществляется только за счет разницы растворения отдельных хроматографируемых компонентов в тонком слое неподвижной жидкой фазы (НЖФ), нанесённой на поверхность твердого носителя. Причем назначение твердого носителя сводилось к обеспечению создания большой однородной инертной поверхности для распределения на ней

тонкой равномерной жидкой пленки, которая не отрывалась бы от твердого носителя при прохождении газа-носителя или под действием силы тяжести. Поэтому в практике газо-жидкостной хроматографии при определении параметров удерживания, в частности удельного удерживаемого объема хроматографируемых веществ, в расчёт принималась только природа и количество НЖФ, нанесенной на твердый носитель [4-7].

В настоящее время показано, что «чистая» газо-жидкостная хроматография, в которой величины удерживания и другие хроматографические параметры, определяемые лишь свойствами и количеством НЖФ, не правомерна. В 70-80 годах прош-

лого века в научной литературе появилась информация, допускающая и другую возможность распределения неподвижной жидкости на поверхности твердого носителя [8,9].

Так, пленка неподвижной жидкости может распределяться по поверхности твердого носителя не только в виде сплошного, тонкого слоя, но и в виде «островков», на отдельных участках твердого носителя и, таким образом, способствуя некоторому «оголению» последнего. Существующая в настоящее время [9] модель капельного заполнения твердого носителя неподвижной жидкостью, также предполагает наличие жидкости в зернах твердого носителя в виде крупной капли.

В целом, характер распределения неподвижной жидкости на твердом носителе, зависит от природы и количества наносимой жидкости (НЖФ). При высоком заполнении, по-видимому, имеет место образование сплошной пленки неподвижной жидкости, при низком – формирование отдельных «капельных» островков на поверхности твердого носителя. Кроме того, в работе [10] показана возможность образования капельно-островного заполнения на твердом носителе, за счет наличия в анализируемых смесях полярных соединений, которые способны вытеснить мало полярные соединения. Например, мало (низко) полярную НЖФ с поверхности твердой насадки, может вытеснить сорбат, характеризующийся меньшей молекулярной массой, но обладающий более высокой полярностью.

Исходя из вышеизложенного, автор работы [9] считает более целесообразным и логичным вместо термина газо-жидкостная хроматография использовать термин газо-жидко-твёрдо-фазная хроматография. Реально, в хроматографических процессах в удерживании летучих соединений принимает участие не только НЖФ, в которой абсорбируются (растворяются) разделяемые вещества, но и поверхности раздела газ -

неподвижная жидкая фаза и неподвижная жидкая фаза - твердый носитель, на которых адсорбируются компоненты разделяемой смеси. Причем, адсорбционные взаимодействия на поверхности раздела неподвижная жидкая фаза - твердый носитель, оказывают существенное влияние на удерживание и селективность хроматографической насадки в целом [9]. Так, показано, что вклад адсорбции хроматографируемого вещества на поверхности НЖФ-твердый носитель для ряда систем является весьма существенным – от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от общего значения объема удерживания [8], а в некоторых случаях достигает до 85% [9]. Как было показано выше, доля адсорбционных взаимодействий, в газо-жидкостной хроматографии зависит от количества неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель. Так, вклад адсорбции на поверхности раздела неподвижная жидкая фаза (сквалан) - твердый носитель (Хромосорб W) в удерживании ацетона менялся в зависимости от степени пропитки от 76% до 52% (соответственно количество нанесённой неподвижной жидкости было 15% и 40%). Полученные результаты указывают на существенный вклад адсорбционных взаимодействий в процесс хроматографирования даже при высокой степени пропитки [7].

В целом на характер распределения вкладов абсорбционных и адсорбционных взаимодействий в газо-жидкостной хроматографии оказывает влияние ряд факторов: природа неподвижной жидкости, степень нанесения ее на твердый носитель, тип твердого носителя, природа хроматографируемых веществ, температура нагрева хроматографической колонки и т.д.

Цель нашего исследования, заключалась в выявлении влияния полярности неподвижной жидкой фазы, полярности хроматографируемых веществ, а также температуры нагрева хроматографической колонки на характер распреде-

ления вкладов абсорбционных и адсорбционных взаимодействий в газо-жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили четыре неподвижные жидкости различной полярности. Низкополярная – диметилсилоксан (SE-30) с общей полярностью (сумма констант Мак-Рейнольдса: $X+Y+U+S$) – 190, среднеполярная – метилфенилполисилоксановое масло (OV-17) с общей полярностью – 889, среднеполярная – цианпропилметилфенилполисилоксановое масло (OV-225) с общей полярностью – 1823 и высокополярная – 1,2,3 трис(β-цианэтокси) пропан (ТЦЕП) с общей полярностью – 4219 [11]. Неподвижные жидкости перед нанесением на твёрдый носитель растворялись в хлороформе. Степень пропитки твёрдого носителя 5 и 10%; твёрдым носителем служил – Целит -545, зернением 0.250-0.315 мм, с удельной поверхностью $1.1 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$ [12].

Тестовыми соединениями были взяты следующие сорбаты: ароматические углеводороды C_6C_9 (с полярность 0.111-0.068) и предельные одноатомные спирты нормального строения с полярностью (0.762-0.549)¹. Полярность этих соединений с увеличением молекулярной массы и повышением длины углеродной цепочки уменьшается [13].

Эксперимент проводился на хроматографе Цвет-500. Длина хроматографической колонки – 285 см, диаметр – 3 мм; рабочий режим нагрева хроматографической колонки – изотермический 100°C и 120°C ; детектор – катарометр; газ-носитель – азот; расход газа-носителя – 50 мл/мин; количество вводимой пробы – 1 мкл. Вклад растворения (абсорбции) и адсорбции на поверх-

ности неподвижная жидкость-твёрдый носитель в удерживание вышеуказанных органических соединений определялся по формуле :

$$V_g^T = \Gamma/\rho + \Gamma\Gamma_3 S_3 \cdot 100/\Pi$$

Где V_g^T – абсолютный удельный удерживаемый объём хроматографируемых соединений, $\text{см}^3/\text{г}$; Γ – коэффициент Генри, ρ – плотность неподвижной жидкости – $\text{г}/\text{см}^3$, Γ_3 – коэффициент адсорбции на поверхности раздела жидкость – твёрдый носитель, см^{-1} ; S_3 – удельная поверхность твёрдого носителя, $\text{см}^2/\text{г}$; Π – степень пропитки (%) твёрдого носителя неподвижной жидкостью, равная массе неподвижной жидкости (г) отнесенная к массе твёрдого носителя в г; T – температура нагрева хроматографической колонки (K).

Первая часть уравнения характеризует вклад растворения (абсорбции) (A_6), а вторая – вклад адсорбции (A_d) в удерживание исследуемых органических соединений. С помощью графика, связывающего V_g^T и $100/\Pi$ (минимально две пропитки) может быть найдено значение Γ/ρ по прямой, отсекающей отрезок на оси ординат V_g^T . Именно этот отрезок отражает вклад растворения в удерживание хроматографируемых соединений. Из вышеприведенного уравнения может быть рассчитан коэффициент адсорбции Γ_3 . Сумма двух слагаемых этого уравнения близка к экспериментальным значениям V_g^T .

Определение вкладов растворения и адсорбции при помощи этого уравнения, легко позволяет подсчитать процентные доли этих вкладов в удерживание исследуемых соединений в процессе их хроматографирования.

¹ примечание – приведенная в статье полярность выражена в виде, так называемых, эмпирических нормализованных параметров полярности E_T^N , величина, которых возрастает от нуля до единицы [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты сведены в таблицы 1 и 2. В таблице 1 представлены процентные доли распределения адсорбционных и абсорбционных взаимодействий хроматографируемых ароматических соединений на колонках, заполненных четырьмя неподвижными фазами с общей полярностью по Мак-Рейнольдсу, соответственно: 190, 889, 1823, и 4219. Как следует из табличных данных, с увеличением полярности этих фаз, доля адсорбционных взаимодействий уменьшается в значительной степени и для неподвижных жидкостей с полярностью 1823 и 4219 практически удержание хроматографируемых соединений зависит от степени их растворения, с минимальным эффектом проявления адсорбционных взаимодействий (5.5-3.5%). По-видимому, в

этом случае имеет место заполнение твердого носителя равномерным тонким слоем (плёнкой) неподвижной жидкостью, которая прочно удерживается на поверхности твердой насадки и не вымывается в процессе хроматографирования. На колонках, заполненных менее полярными жидкостями (SE-30, OV-17), заполнение, вероятно, происходит за счёт капельно-островкового механизма, т.е. жидкость не образует непрерывного тонкого слоя на поверхности твердого носителя, оставляя свободными (оголенными) активные центры твердого носителя, на которых происходят адсорбционные взаимодействия с хроматографируемыми компонентами, доля которых достигает 33-43%.

Таблица 1. Влияние полярности неподвижных жидких фаз и сорбатов (ароматических углеводов) на вклад (в %) адсорбционных (Ад) и абсорбционных (Аб) взаимодействий в газожидкостной хроматографии

Сорбат	Полярность, E_T^N	Неподвижная жидкая фаза							
		SE-30		OV-17		OV-225		ТЦЭП	
		Ад	Аб	Ад	Аб	Ад	Аб	Ад	Аб
Бензол	0.111	43.0	57.0	33.0	67.0	5.5	94.5	5.0	95.0
Толуол	0.099	33.0	67.0	27.0	73.0	5.0	95.0	4.5	95.5
Этилбензол	0.089	16.0	84.0	18.0	82.0	4.5	95.5	4.5	95.5
Кумол	0.075	11.0	89.0	5.0	95.0	4.5	95.5	4.0	96.0
Псевдокумол	0.068	8.0	92.0	3.5	96.50	4.0	96.0	3.5	96.5

Кроме воздействия полярности неподвижных жидкостей на характер распределения абсорбционных и адсорбционных взаимодействий в газожидкостной хроматографии, определенное, а иногда существенное, влияние оказывает полярность хроматографируемых соединений. Так, с увеличением полярности сорбатов (от 0.07 до 0.111), возрастает роль адсорбционных взаимодействий: для неподвижной фазы SE-30 - от 8 до 43%, а для OV-17 - от 3.5 до 33 %. В меньшей степени этот эффект отмечается для более полярных неподвижных фаз

OV-225 и ТЦЭП (таблица 1). По всей вероятности, повышенная полярность сорбата способствует нарушению равномерного покрытия твердого носителя неподвижной жидкостью, приводит к ее смыванию, с образованием капельно-островного заполнения, которое более четко проявляется на мало полярных неподвижных фазах (SE-30, OV-17).

В таблице 2, приведены результаты распределения вкладов абсорбционных и адсорбционных взаимодействий более полярных хроматографируемых соединений,

чем ароматические углеводороды – предельных одноатомных спиртов нормального строения C_1-C_7 с общей полярностью по Мак-Рейнольдсу 0.762-0.549. Характер распределения взаимодействий практически идентичен с эффектом, наблюдаемым для ароматических углеводородов. Однако, повышенная полярность спиртов, в значительной степени усиливает эффект адсорбционных взаимодействий для низкополярных неподвижных жидкостей. Так, при температуре хроматографической колонки - $100^{\circ}C$, на неподвижной жидкости (SE-30) - доля адсорбционных взаимодействий для метанола (полярность-0.762)

составляет 84%, а для гексанола - 24% (полярность 0.549). Для высокополярной жидкости ТЦЭП – доля адсорбционных взаимодействий соответственно уменьшена до 5.5% и 2.5%.

Повышение температуры нагрева хроматографической колонки до $120^{\circ}C$ (табл. 2) приводит, как и следовало ожидать [14], к некоторому повышению адсорбционных взаимодействий. На низкополярной неподвижной жидкости (SE-30), доля адсорбционных взаимодействий для метанола равна - 89%, для гексанола - 23%. Для высокополярной жидкости ТЦЭП соответственно уменьшена 7.5% и 3.5%.

Таблица 2. Влияние полярности неподвижных жидких фаз и сорбатов (предельных одноатомных спиртов нормального строения), а также температуры нагрева хроматографической колонки на вклад (в %) адсорбционных (Ад) и абсорбционных (Аб) взаимодействий в газо-жидкостной хроматографии

Сорбат	Полярность, E_T^N	Неподвижная жидкая фаза							
		SE-30		OV-17		OV-225		ТЦЭП	
		Ад	Аб	Ад	Аб	Ад	Аб	Ад	Аб
		Температура нагрева хроматографической колонки- $100^{\circ}C$							
Метанол	0.762	84.0	16.0	56.0	44.0	6.0	94.0	5.5	94.5
Этанол	0.654	82.0	18.0	54.0	46.0	6.0	94.0	5.5	94.5
Пропанол	0.617	75.0	25.0	42.0	58.0	5.0	95.0	4.5	95.5
Бутанол	0.602	44.0	56.0	33.0	67.0	4.0	96.0	3.5	96.5
Пентанол	0.568	37.0	63.0	25.0	75.0	3.5	96.5	3.0	97.0
Гексанол	0.559	26.0	74.0	19.0	81.0	3.0	97.0	3.0	97.0
Гептанол	0.549	24.0	76.0	14.0	86.0	2.5	97.5	2.5	97.5
		Температура нагрева хроматографической колонки- $120^{\circ}C$							
Метанол	0.762	89.0	11.0	66.0	34.0	9.0	91.0	7.5	92.5
Этанол	0.654	87.0	13.0	64.0	36.0	8.5	91.5	7.0	93.0
Пропанол	0.617	78.0	22.0	52.0	48.0	8.0	92.0	6.0	94.0
Бутанол	0.602	57.0	43.0	41.0	59.0	7.0	93.0	5.0	95.0
Пентанол	0.568	49.0	51.0	38.0	62.0	6.0	94.0	4.5	95.5
Гексанол	0.559	40.0	60.0	24.0	76.0	5.0	95.0	4.0	96.0
Гептанол	0.549	23.0	77.0	14.0	86.0	4.5	95.5	3.5	96.5

В целом повышение температуры нагрева хроматографической колонки от $100^{\circ}C$ до $120^{\circ}C$ способствует повышению доли адсорбционных взаимодействий в газо-жидкостной хроматографии.

Полученные результаты позволяют сделать следующие общие выводы:

- вклад адсорбционных взаимодействий в удерживании хроматографируемых органических соединений существенно проявляется при использовании

малополярных НЖФ, причем эффект их воздействия значительно усиливается с увеличением полярности сорбатов;

- на высокополярных НЖФ, в основном, разделение хроматогра-

фируемых соединений происходит за счет разницы их растворимости в НЖФ, т.е. имеет место, так называемая, «чистая» газо-жидкостная хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байер Э. Газовая хроматография. М.: Мир. 1961. 279с.
2. Мак Нейр Г., Бонэлли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Иностранная литература. 1970. 277с.
3. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия. 1974. 376с.
4. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1976. 302с.
5. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М.: Химия. 1964. 195с.
6. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра. 1966. 471с.
7. Вигдергауз М.С. Расчёты в газовой хроматографии. М.: Химия. 1978. 247с.
8. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сако-
- динский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия. 1975. 200с.
9. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия. 1975. 200с.
10. Staszewski R., Janak J. // Czechoslow. Chem. Comm. 1962. v.27. p.352.
11. Руководство по газовой хроматографии под редакцией Э.Лейбница, Х.Шруппе. М.: Мир. 1988. часть 2. с.69.
12. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир. 1976. 121с.
13. Райхардт К. Растворители и эффект среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 763с.
14. Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Рубашвили И.М. и др. // Журнал хроматографического товарищества. 2006. т. VI. №2. С.4.

QAZ-MAYE XROMATOQRAFIYADA ANALİZ OLUNAN MADDƏLƏRİN VƏ HƏRƏKƏTSİZ MAYELƏRİN POLYARLIĞININ ADSORBSİYA VƏ ABSORBSİYA PROSESLƏRİNDƏ ROLU

**T.Q.Andronikaşvili, T.N.Kordzaxia, I.M.Rubaşvili,
N.V.Pirtsxalava, M.G.Zautaşvili**

Hal-hazırda məlumdur ki, qaz-maye xromatoqrafiyada qarışıqların ayrılması təkcə onun komponentlərinin hərəkətsiz maye fazada müxtəlif həll olunması hesabına deyil, eyni zamanda sorbatla bərk daşıyıcı arasında adsorbsion qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir. Müxtəlif polyarlığa malik hərəkətsiz maye fazalarda aparılan tədqiqatlar göstərir ki, qaz-maye xromatoqrafiyada adsorbsiya (həll olunma) və adsorbsiya proseslərinin payı hərəkətsiz mayenin polyarlığından asılıdır. Adsorbsiyanın payı aşağı polyarlı hərəkətsiz mayelərdə daha çoxdur, və bu zaman onların təsir effekti xromatoqrafik analiz olunan üzvi maddələrin polyarlığı artdıqca daha güclü olur. Yüksək polyarlı hərəkətsiz mayelərdə isə qarışıqların ayrılması əsasən komponentlərin müxtəlif həll olunması ilə bağlıdır və adsorbsion qarşılıqlı təsirin rolu küzəldir.

Açar sözlər: adsorbsiya, polyarlıq, qaz-maye xromatoqrafiya

**THE ROLE OF POLARITY OF STATIONARY LIQUIDS AND CHROMATIC COMPOUNDS IN
THE DISTRIBUTION OF CONTRIBUTIONS OF ABSORPTIVE AND ADSORPTIVE
INTERACTIONS TO GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY**

**T.G.Andronikashvili, T.N.Kordzakhia, I.M.Rubashvili,
N.V.Pirtskhalava, M.G.Zautashvili**

The results of the research into low, medium and high polar stationary phases show that in gas-liquid chromatography the nature of distribution of contributions of adsorptive and absorptive interactions is determined by the polarity of stationary phase. At the low polar stationary phase, the contribution of adsorptive interactions appears to be substantial, and this effect is amplified as the polarity of sorbates rises. At the high polar stationary phase, the separation of mixtures is mainly based on the difference in solubility of separate components, and in this process the role of adsorption is insignificant. Apparently, in the first case, there is an uniform coating of solid support with stationary phase, called 'islet-drop' coating. In the second case, the surface of solid support is coated by stationary phase's uniform, thin layer which is firmly held and not washed out from the solid support's surface in the process of chromatographic column operation.

Keywords: adsorption, polarity, gas-liquid chromatography

Поступила в редакцию 24.06.2012