

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.08

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
УДЕРЖИВАНИЯ СОРБАТОВ**

© 2020 г. В. Е. Ширяева^а, Т. П. Попова^а, А. Ю. Канатьева^а, А. А. Королев^а, А. А. Курганов^{а,*}

^а *Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: kurganov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 07.08.2019 г.

Проверена возможность определения фазового соотношения хроматографической колонки хроматографическим методом исходя из полуэмпирической зависимости времени удерживания гомологов от числа атомов углерода в его структуре. Рассмотрено влияние природы и давления газа-носителя на величину фазового отношения. Показано, что независимо от природы газа-носителя среднее значение для полярной фазы составляет 1190 ± 100 , а для неполярной фазы 380 ± 50 за исключением газа-носителя CO_2 , для которого, после проведения коррекции исходных данных, наблюдалось сильное уменьшение величины фазового отношения β . В то же время отмечено, что хроматографически находимые значения фазового соотношения сильно отличаются от величин, сообщаемых производителями колонок, тогда как мертвое время системы t_M и значение энергии сорбции метиленового звена гомологического ряда ΔG_{CH_2} надежно определяются экстраполяционным методом.

Ключевые слова: газовая хроматография, мертвое время, фазовое отношение

DOI: 10.31857/S0044453720030292

Применение газовой хроматографии для определения физико-химических характеристик аналитов неизбежно связано с определением таких характеристик хроматографической системы как мертвое время системы t_M и фазовое соотношение β , необходимых для расчета чистого времени удерживания t_R^0 , исправленного объема удерживания V_R^0 , фактора удерживания k и т.д. При определении термодинамических параметров сорбции – энтальпии ΔH и энтропии ΔS сорбции, мертвое время системы t_M обычно определяют по времени выхода “несорбируемого” соединения, например, метана ($t_M^{\text{CH}_4}$) или легких инертных газов [1, 2]. В то же время, при построении теоретических моделей для предсказания времен удерживания при программировании температуры и/или давления в капиллярной газовой хроматографии широко используется мертвое время t_M^{th} , находимое из уравнения Пуазейля–Дарси, адаптированного для сжимаемого флюида [3, 4]:

$$t_M^{\text{th}} = \frac{4L^2\eta}{3K_V(P^2-1)^2p_0} (P^3-1), \quad (1)$$

где L – длина колонки, P – относительное давление, равное отношению входного давления на ко-

лонке p_i к выходному давлению p_0 , $K_V = d_c^2/32$ – проницаемость капиллярной колонки (d_c – внутренний диаметр колонки), η – вязкость газа-носителя.

Альтернативный метод нахождения мертвого времени газохроматографической системы заключается в использовании известной полуэмпирической линейной корреляции логарифма чистого времени удерживания гомологов алканов с числом атомов углерода n в их структуре [1, 2, 5]:

$$\ln(t_R - t_M) = a + bn. \quad (2)$$

С термодинамической точки зрения, более обосновано использовать в корреляции (2) не чистое время удерживания сорбата, а фактор удерживания $k = (t_R - t_M)/t_M$. В этом случае коэффициенты a и b приобретают смысл энергии сорбции нулевого члена гомологического ряда ($a = \Delta G_0$) и энергии сорбции метиленового звена ($b = \Delta G_{\text{CH}_2}$):

$$-RT \ln k\beta = -RT \ln \frac{t_R - t_M}{t_M} \beta = \Delta G_0 + n * \Delta G_{\text{CH}_2}. \quad (3)$$

Комбинируя уравнение (3) с известным термодинамическим соотношением $\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln k\beta = \Delta H - T\Delta S$, авторы [6] получили вы-

Таблица 1. Свойства колонок, использованных для экспериментов

Номер	Производитель	Обозначение	Тип стационарной фазы	L , м	d , мм	l , мкм
1	Phenomenex	ZB-1	100% ПДМС	30.0	0.25	0.25
2	J&W Scientific	DB-WAX	100% ПЭГ	30.0	0.25	0.25
3	J&W Scientific	DB-WAX	100% ПЭГ	30.0	0.25	0.25
4	Chrompack	CP-Sil 8CB	5% фенил-силоксана в ПДМС	30.0	0.25	0.5
5	GL Science	ТС-1	100% ПДМС	30.0	0.25	1.0
6	Chrompack	CP-Sil 8CB	5% фенил-силоксана в ПДМС	25.0	0.15	2.0

Обозначения: L – длина, d – диаметр, l – толщина пленки, ПДМС – полидиметилсилоксан, ПЭГ – полиэтиленгликоль.

ражение позволявшее описать зависимость фактора удерживания гомологов k не только от числа атомов углерода, но и от температуры:

$$\ln k = a + b * n + \frac{c}{T} + \frac{d * n}{T}, \quad (4)$$

где

$$a = \frac{\Delta S_o}{R} - \ln \beta \quad b = \frac{\Delta S_{CH_2}}{R}, \quad (5)$$

$$c = -\frac{\Delta H_o}{R}, \quad d = -\frac{\Delta H_{CH_2}}{R}.$$

Если измерения проводятся при постоянной температуре, то уравнение (4) превращается в уравнение (3):

$$\ln k = a_1 + b_1 n, \quad (6)$$

где

$$a_1 = a + c/T \quad \text{и} \quad b_1 = b + d/T. \quad (7)$$

Таким образом, измерив зависимость удерживания гомологов при нескольких температурах и построив соответствующие линейные корреляции (уравнения (6) и (7)), можно определить все коэффициенты уравнения (4) и, соответственно, рассчитать мертвое время системы. Правда, для построения зависимостей мертвое время должно быть известно заранее и его обычно определяют, как время удерживания “неудерживаемого” сорбата (т.н. первичное мертвое время), которое потом уточняется по уравнению 4 (вторичное мертвое время) [7, 8].

Однако методы современной нелинейной аппроксимации позволяют обходиться без знания первичного мертвого времени и позволяют находить не только мертвое время системы t_M , но и фазовое соотношение колонки β , равное отношению объема подвижной фазы в колонке V_M к объему стационарной фазы V_S [9]. Обычно объем стационарной фазы V_S находят делением массы стационарной фазы в колонке на ее плотность [10]. В случае капиллярной колонки масса стационар-

ной фазы составляет всего нескольких миллиграммов, и точность определения фазового соотношения и рассчитываемой из него толщины пленки стационарной фазы d_f оставляют желать лучшего. Кроме того, колонки в ГХ обычно работают при повышенной температуре, что предполагает знание зависимости плотности стационарной фазы от температуры. Еще менее изучен вопрос о влиянии природы газа-носителя на величину фазового соотношения. Газ-носитель принято считать инертной средой, осуществляющей транспортировку сорбата по колонке и не оказывающей существенного влияния на результаты разделения. Однако в ряде публикаций этот подход был подвергнут критике (см. обзор [11] и ссылки там) и, если точка зрения этих авторов справедлива, то растворение газа-носителя в стационарной фазе может заметно влиять на величину фазового соотношения колонки. Цель данной публикации – проверить возможность определения фазового соотношения хроматографическим методом и проследить влияние природы газа-носителя на величину этого соотношения на примере ряда традиционных для ГХ стационарных фаз и газов-носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все хроматографические измерения проведены на газовых хроматографах фирмы Shimadzu моделей GC-2010 или GC-17A с газами носителями гелием, азотом, углекислым газом и оксидом азота в изотермическом режиме при 70°C. Свойства капиллярных колонок, использованных в работе, приведены в табл. 1. Температура испарителя 250°C, деление потока 1:50, детектор ПИД при температуре 250°C.

Стандартная смесь нормальных углеводородов C₅–C₁₀ была приготовлена растворением индивидуальных компонентов в хлористом метиле в концентрации от 0.2 до 1.5%.

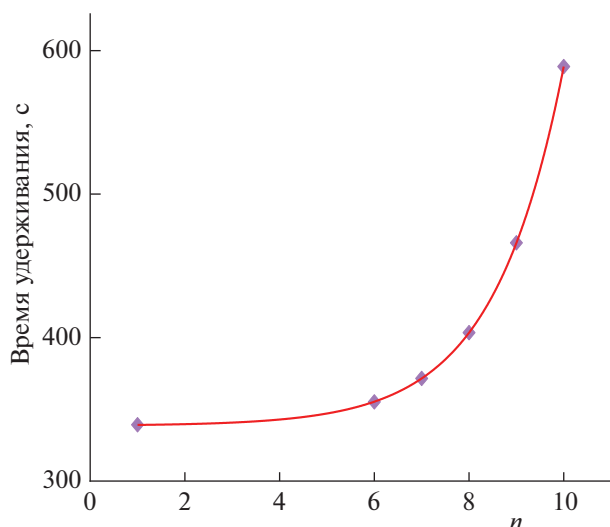


Рис. 1. Аппроксимация уравнением (7) экспериментальной зависимости времени удерживания углеводородов C_1, C_6-C_{10} от числа атомов углерода n . Полярная колонка с ПЭГ фазой (номер 2, табл. 1), газ-носитель азот, температура колонки 70°C , давление на колонке 30 кПа ($P = 1.3$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аппроксимация экспериментально измеренных зависимостей времени удерживания сорбатов C_1 и C_6-C_{10} от числа атомов углерода проводилась уравнением (3), в форме, предложенной в работе [9]:

$$t_R = t_M \left(1 + \frac{1}{\beta} \exp \left(-\frac{\Delta G_o}{RT} - \frac{n \cdot \Delta G_{\text{CH}_2}}{RT} \right) \right). \quad (8)$$

Анализ зависимостей показал, что два параметра уравнения (8), а именно, β и ΔG_o , взаимосвязаны и не могут быть одновременно определены аппроксимацией экспериментальных точек. Одна из этих величин должна быть определена независимым методом и фиксирована в процессе аппроксимации. Нулевым членом гомологического ряда углеводородов $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ является водород, который слабо сорбируется на большинстве стационарных фаз. Учитывая это обстоятельство, мы приняли изменение свободной энергии водорода при сорбции ΔG_o равной нулю. С учетом этого допущения экспериментальные точки, полученные на двух колонках с различной полярностью и с несколькими газами-носителями, хорошо аппроксимируются уравнением (8) (фактор сходимости R^2 лучше 0,999), позволяя найти значения трех других параметров: t_M , ΔG_{CH_2} и β . Типичная аппроксимация экспериментальных точек уравнением (8) показана на рис. 1, а на рис. 2 показана зависимость искомых параметров от величины фактора Халаша. Из рис. 2 видно, что энергия сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2}

не зависит от величины фактора Халаша, тогда как мертвое время t_M линейно убывает с уменьшением параметра Халаша (параметр Халаша стремится к 0, когда относительное давление P возрастает). В то же время, из рис. 2 следует, что зависимость фазового отношения колонки β от давления характеризуется значительным разбросом точек, который сильнее для полярной колонки и, вероятно, связан с ручным вводом пробы в колонку. Это не позволяет сделать какой-либо вывод о зависимости фазового отношения β от давления на колонке и, чтобы обойти эту проблему, экспериментальные точки на зависимости времени удерживания t_R от давления (рис. 3) были аппроксимированы линейной функцией $a + b \cdot x$ (коррекция 1), параметры которой для исследованных колонок, газов носителей и сорбатов приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что все линейные зависимости, кроме той, что описывает удерживание сорбатов на колонке с неполярной стационарной фазой и газом-носителем гелием, содержат свободный параметр a , имеющий отрицательное значение. Наличие свободного параметра a не соответствует закону Пуазейля-Дарси, согласно которому t_R должно стремиться к 0, когда P неограниченно возрастает. Возможно, что появление свободного параметра a связано с неидеальностью газов-носителей, тем более что наименьшие его значения и даже его отсутствие (табл. 2) наблюдаются для газа-носителя гелия, проявляющего свойства, наиболее близкие к свойствам идеального газа. В любом случае аппроксимация экспериментальных точек линейной функцией (коррекция 1) позволила устранить разброс экспериментальных данных и обнаружила зависимость фазового отношения β от давления (рис. 4). Как видно из рисунка, фазовое отношение уменьшается с ростом давления и выходит на плато при его уменьшении. Появление такой зависимости является довольно неожиданной, поскольку фазовое отношение β обычно рассматривается как константа, не зависящая ни от давления, ни от температуры. Равным образом, газ-носитель обычно также рассматривается как инертное транспортное средство, не участвующее в процессе разделения и не оказывающее какого-либо воздействия на свойства системы, за исключением характеристик размывания зоны сорбата. В то же время, растворимость газов-носителей в полимерах, используемых в качестве стационарных фаз, хорошо известна в химии мембран. Так, например, по данным работы [12] растворимости гелия, азота и углекислого газа в полидиметилсилоксане соотносятся как 1 : 700 : 13000. Растворимость гелия в полимерных фазах незначительна, но она увеличивается на три порядка у азота, и еще больше у углекислого газа. Естественно, что при увеличении давления газа-носителя растворимость газа в

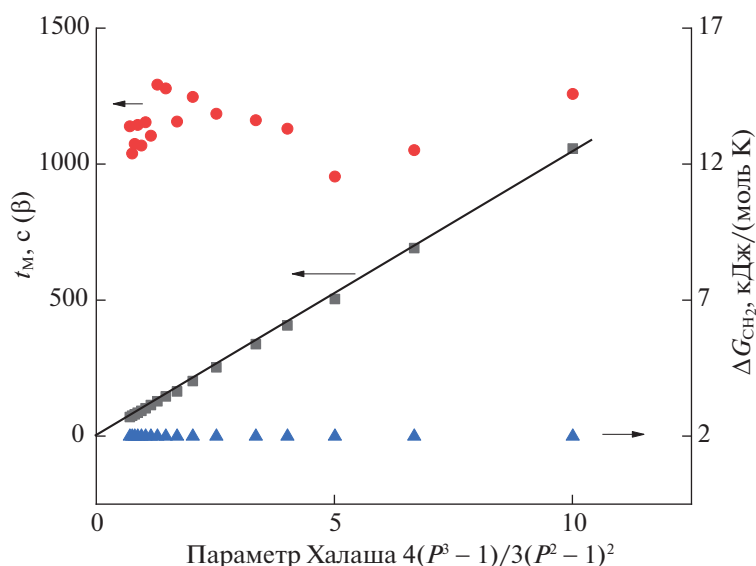


Рис. 2. Зависимость мертвого времени t_M (1), фазового отношения β (2) и энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} (3) от величины фактора Халаша. Колонка и условия разделения те же, что на рис. 1.

полимерной фазе возрастает, а обратной стороной процесса растворения является набухание полимера. Увеличение объема стационарной фазы означает уменьшение фазового соотношения β , что мы и наблюдаем в эксперименте (рис. 4).

Интересно отметить, что для системы полидиметилсилоксан/гелий, когда свободный параметр линейной функции равен 0 (табл. 2), фазовое отношение β от давления не зависит (рис. 5). Равным образом, если коррекцию экспериментальных данных проводить линейной функцией из табл. 1, положив свободный параметр a равным 0 (коррекция 2), то находимая величина фазового соотношения β также оказывается независимой от давления газа-носителя, как это показано на рис. 5 в качестве примера. Взаимосвязь этих параметров позволяет предположить, что появление отрицательного свободного параметра a в линейной аппроксимации и зависимость фазового отношения от давления вызваны неидеальностью газа-носителя. Коррекция экспериментальных данных линейной функцией без свободного параметра (коррекция 2) позволяет устранить это влияние, но мы не уверены, что подобная коррекция допустима, и поэтому величины фазового отношения β были найдены для двух серий данных (табл. 3), “корректированных” как это описано выше. Как видно из табл. 3, выполненные “коррекции” мало сказываются на величине энтальпии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} , которая сохраняется на уровне 1.9 ± 0.1 кДж/(моль К) для полярной ПЭГ фазы и на уровне 2.1 ± 0.1 кДж/(моль К) для неполярной ПДМС фазы, независимо от природы газа-носителя (за исключением угле-

кислого газа, который после коррекции показывает уменьшение $\Delta G_{\text{CH}_2}/(RT)$). Величины фазового отношения β оказываются более чувствительными к проводимой коррекции, так что среднее значение для полярной фазы составляет 1190 ± 100 , а для неполярной фазы 380 ± 50 , независимо от природы газа-носителя. Исключение опять представляет углекислый газ, для которого проведение коррекции на полярной фазе вызывает

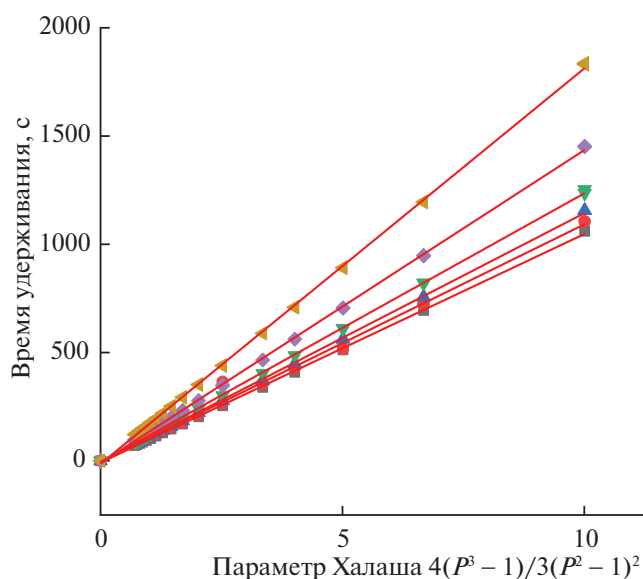


Рис. 3. Коррекция экспериментальных данных линейной аппроксимацией для колонок приведенных в табл. 1.

Таблица 2. Параметры линейной аппроксимации $a + b \cdot x$ (коррекция 1) экспериментальной зависимости времени удерживания сорбатов t_R от относительного давления газа-носителя P ($R^2 > 0.999$)

Стационарная фаза	Сорбат	Газ-носитель							
		гелий		азот		углекислый газ		закись азота	
		a	b	a	b	a	b	a	b
SE-30 (полидиметил-силоксан)	метан	0	106.0	-4.5	132.9	-12.3	91.2	-13.5	91.5
	<i>n</i> -гексан	0	130.2	-5.1	163.7	-16.2	113.2	-16.6	112.2
	<i>n</i> -гептан	0	159.9	-6.9	200.1	-20.1	138.6	-20.6	137.3
	<i>n</i> -октан	0	223.6	-10.3	279.2	-29.0	193.3	-24.1	191.0
	<i>n</i> -нонан	0	359.8	-14.7	443.7	-48.3	310.2	-48.3	306.0
	<i>n</i> -декан	0	650.4	-48.6	815.1	-89.1	535.8	-88.9	550.4
DB-WAX (полиэтилен-гликоль)	метан	-3.1	112.4	-7.9	105.5	-8.2	92.7	-5.4	89.6
	<i>n</i> -гексан	-3.5	117.9	-5.0	109.7	-7.5	96.3	-5.7	93.7
	<i>n</i> -гептан	-3.5	123.3	-8.3	115.7	-8.0	100.7	-6.0	97.9
	<i>n</i> -октан	-4.0	134.2	-7.7	124.3	-8.7	109.4	-4.0	105.1
	<i>n</i> -нонан	-4.7	155.5	-10.8	144.6	-10.6	126.5	-8.1	123.0
	<i>n</i> -декан	-5.6	197.7	-18.9	182.6	-14.1	159.9	-11.2	155.6

Таблица 3. Влияние коррекции экспериментальных данных на величины фазового соотношения β и энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} ($rsd \sim 7\%$)

Стационарная фаза	Коррекция данных	Гелий		Азот		Закись азота		Углекислый газ	
		β	ΔG_{CH_2}	β	ΔG_{CH_2}	β	ΔG_{CH_2}	β	ΔG_{CH_2}
		—	кДж/(моль К)	—	кДж/(моль К)	—	кДж/(моль К)	—	кДж/(моль К)
DB-WAX (полиэтилен-гликоль)	б/корр.	1236	-1.95	1143	-1.91	1165	-1.85	1153	-1.92
	корр. 1 (линейная аппроксимация)	1165	-1.97	1141	-1.92	1190	-1.91	662	-1.74
	корр. 2 (линейная аппроксимация без свободного члена)	1138	-1.94	1247	-1.95	1447	-1.99	816	-1.80
SE-30 (полидиметил-силоксан)	б/корр.	390	-2.17	384	-2.16	390	-2.16	376	-2.16
	корр. 1 (линейная аппроксимация)	—	—	334	-2.12	342	-2.16	420	-2.17
	корр. 2 (линейная аппроксимация без свободного члена)	393	2.17	420	-2.16	389	-2.16	261	-2.15

особенно сильное уменьшение находимого значения фазового соотношения β (табл. 3).

Однако наиболее существенным является то обстоятельство, что две колонки одинакового внутреннего диаметра $d_c = 0.25$ мм и одинаковой толщины пленки $d_f = 0.25$ мкм (согласно данным производителей, см. табл. 1) показали различаю-

щиеся более чем в 3 раза значения фазового соотношения и, тем не менее, ни одно из этих значений не совпало со значением фазового соотношения $\beta = 250$, рассчитанного на основании данных о параметрах колонок, сообщаемых производителями ($\beta = d_c / (4d_f)$). Различие между найденными и рассчитанными значениями фазового соотно-

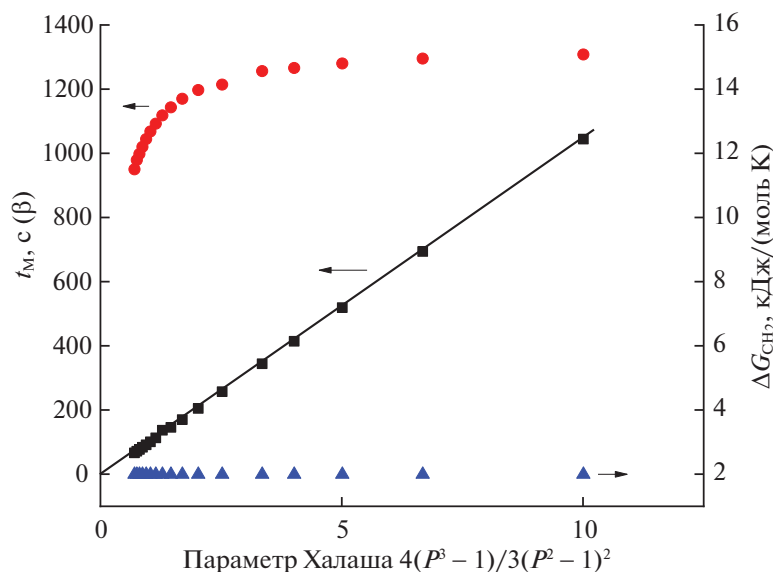


Рис. 4. Зависимость мертвого времени t_M , фазового отношения β и энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} от величины фактора Халаша для той же колонки 2 (рис. 2), после коррекции экспериментальных данных.

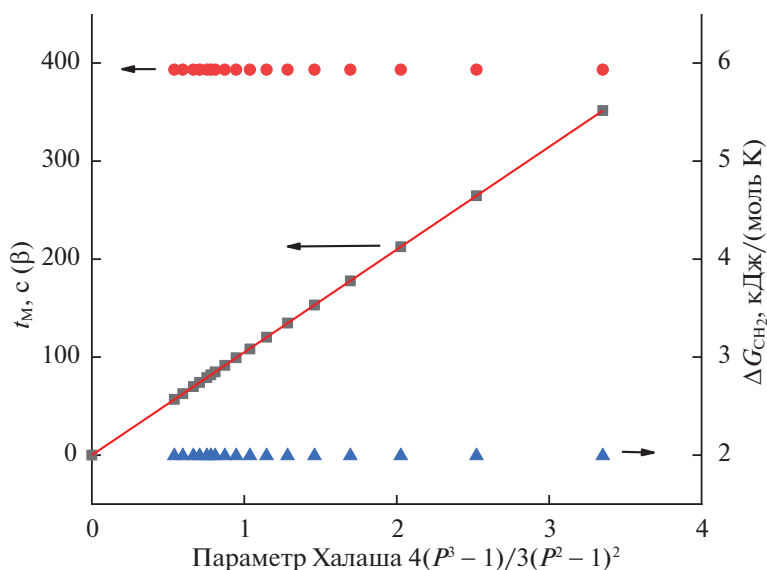


Рис. 5. Зависимость мертвого времени t_M , фазового отношения β и энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} от величины фактора Халаша для колонки с неполярной стационарной фазой (номер 1 в табл. 1), после коррекции данных линейной аппроксимацией.

шения β , особенно сильное в случае полярной стационарной фазы, может быть вызвано неправильной оценкой энергии сорбции нулевого члена гомологического ряда ΔG_0 , которая была фиксирована на значении 0, как это отмечено в предыдущем разделе. Чтобы оценить возможную величину этой энергии, мы провели аппроксимацию экспериментальных данных уравнением 8, фиксируя теперь величину фазового отношения β , равным 250. Оказалось, что подобная заме-

на не оказывает влияния на величину мертвого времени t_M и величину энтальпии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} , но приводит к положительным значениям ΔG_0 , что не имеет физического смысла.

Чтобы проверить корреляцию величин фазового отношения β , находимых экстраполяцией, и величин, рассчитываемых из толщины пленки стационарной фазы, сообщаемой производителем, измерения были выполнены для неполяр-

Таблица 4. Сравнение рассчитанных (β_1) и экспериментально найденных (β_2) величин фазового соотношения β и энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} для колонок с различной толщиной пленки стационарной фазы

Колонка	l , мкм	β_1	β_2	$-\Delta G_{\text{CH}_2}$, кДж/(моль К)
1	0.25	250	390 ± 45	2.17 ± 0.05
3	0.5	125	205 ± 23	2.16 ± 0.05
5	1.0	62.5	102 ± 12	2.19 ± 0.05
6	2.0	31.25	36 ± 6	2.23 ± 0.05

ных колонок с толщиной пленки варьировавшейся от 0.25 до 2.0 мкм. Данные были скорректированы линейной экстраполяцией, как это описано выше (коррекция 1), и экспериментальные зависимости времени удерживания гомологов t_R от числа атомов углерода n , в предположении $\Delta G_o = 0$, были аппроксимированы уравнением (8). Найденные величины фазового соотношения β и величины свободной энергии сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} приведены в табл. 4. Свободная энергия сорбции метиленового звена ΔG_{CH_2} практически индифферентна к толщине пленки стационарной фазы, тогда как величина фазового соотношения β уменьшается с ростом толщины пленки d_f , причем экспериментальная величина

превосходит величину фазового отношения, рассчитываемую из толщины пленки стационарной фазы (табл. 4). Соотношение между экспериментально находимой и рассчитываемой величинами β линейно (рис. 6), но наклон линейной зависимости равен 1.6, что указывает на 60% превышение экспериментальных величин над рассчитанными. К сожалению, в нашем распоряжении не было колонок с разной толщиной пленки полярной стационарной фазы, и мы не могли проверить сохраняется ли такая же линейная корреляция и для полярных стационарных фаз.

В любом случае, проведенные эксперименты показали, что хроматографическое определение фазового соотношения β колонки требует знания энергии сорбции нулевого члена гомологического ряда ΔG_o , поскольку эти две величины взаимозависимы и не могут быть разделены аппроксимацией экспериментальных данных уравнением (8). Априорная фиксация $\Delta G_o = 0$, хотя и кажется логичной, приводит к значениям β превышающим величины, находимые по толщине пленки стационарной фазы. Выяснение причин такого несоответствия будет продолжено в дальнейших исследованиях. В то же время мертвое время системы t_M и значение энергии сорбции метиленового звена гомологического ряда ΔG_{CH_2} надежно определяются экстраполяционным методом даже без знания “первичного” мертвого времени.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

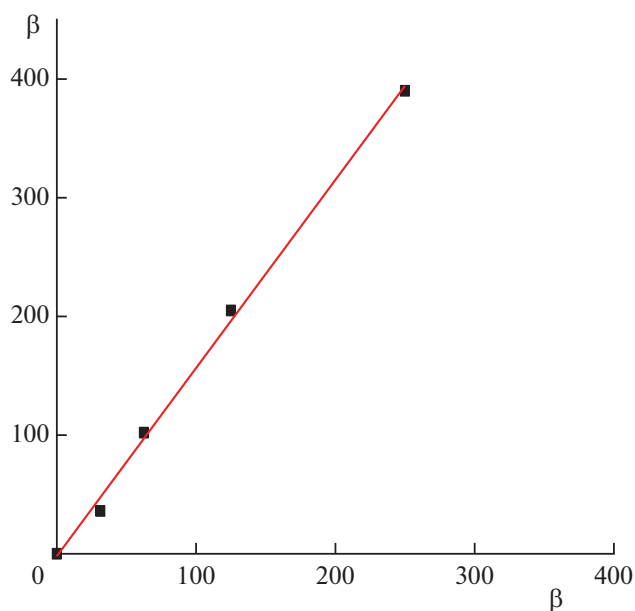


Рис. 6. Корреляция найденных и рассчитанных из толщины пленки стационарной фазы величин фазового соотношения β для неполярных колонок (номера 1, 4–6 табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wainwright M.S., Haken J.K.* // J. Chromatogr. 1985. V. 334. P. 95.
2. *Smith R.J., Haken J.K., Wainwright M.S.* // Ibid. 1980. V. 184. P. 1.
3. *Nahir T.M., Morales K.M.* // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 4667.
4. *Castello G., Moretti P., Vezzani S.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 1607.
5. *Набивач В.М., Дмитриков В.П.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 7–38.
6. *Vigh Gy., Varga-Puchony Z.* // J. Chromatogr. 1980. V. 196. P. 1.
7. *Krisnangkura K., Tancharoon A., Konkao C., Jeyashoke N.* // J. Chromatogr. Sci. 1997. V. 35. P. 329.
8. *Watanachaiyong T., Jeyashoke N., Krisnangkura K.* // Ibid. 2000. V. 38. P. 67.
9. *Ширяева В.Е., Попова Т.П., Канатьева А.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1731.
10. *González F.R.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1037. P. 233.
11. *Березкин В.Г.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. С. 35.
12. *Tremblay P., Savard M.M., Vermette J., Paquin R.* // J. Membrane Sci. 2006. V. 282. P. 245.