

УДК 541.183

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2005 г. А. М. Долгоносов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19*

Поступила в редакцию 06.10.2004 г., после доработки 13.01.2005 г.

Рассмотрена модель поверхности неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии, основанная на статистической теории макромолекул. Найдены количественные связи между емкостью жидкого адсорбента и строением его молекул.

Сорбционные режимы различных видов высокоэффективной хроматографии соответствуют начальному, линейному участку изотермы сорбции компонента пробы, имеющему специальное название – область Генри. Область Генри характеризуется малой долей емкости сорбента (на уровне единиц процентов и меньше), занятой рассматриваемым компонентом.

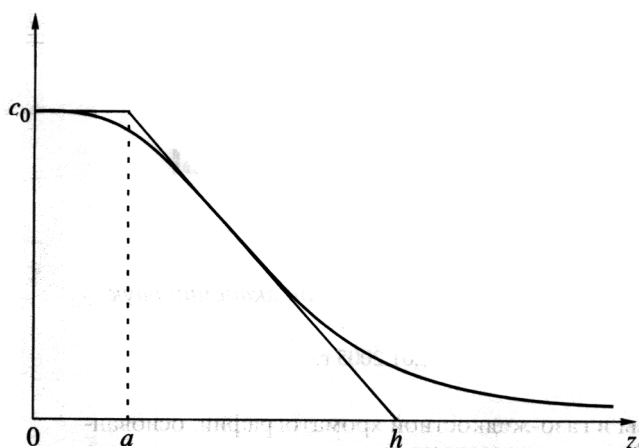
В современной литературе [1–3] часто дается упрощенное представление о жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии – как об адсорбенте. Более правильно было бы обратиться к классическим исследованиям 1960-х годов, в которых жидкую неподвижную фазу рассматривали как комбинацию двух сорбентов: адсорбента, работающего поверхностью межфазной границы, и абсорбента, растворяющего в своем объеме молекулы сорбата [4–6] (в дополнение к этой картине поверхность носителя также рассматривалась как адсорбент). Толщина тонкой пленки неподвижной фазы (при условии ее равномерного нанесения на носитель) влияния на удерживание по адсорбционному механизму не оказывает. При абсорбции же, как известно, время удерживания должно быть пропорционально толщине пленки жидкой фазы. Это различие позволяет экспериментально определить механизм сорбции в газо-жидкостной хроматографии. С теоретической точки зрения при повышении (от нуля) концентрации сорбируемого компонента указанные два механизма удерживания реализуются последовательно: сначала адсорбция, а по достижении достаточно существенной доли заполнения поверхности (единицы и десятки процентов) начинается абсорбция. Такой порядок обусловлен тем, что для абсорбции требуется преодоление потенциального барьера, равного энергии увеличения объема жидкости на объем входящей молекулы. Следовательно, работая в области Генри, строго говоря, нужно ограничиться рассмотрением адсорбции. В реальности адсорбционная емкость

жидкой фазы может оказаться настолько низкой, что “адсорбционный этап” в процессах хроматографии оказывается незаметным из-за достаточно высокой концентрации компонента, вводимого в систему (уровень концентрации диктуется чувствительностью детектора, а не механизмом сорбции). В настоящем сообщении будет показано, что многие полимерные жидкие фазы, используемые главным образом в капиллярной газовой хроматографии, обладают достаточно развитой поверхностью для того, чтобы рассматривать адсорбцию как единственный механизм в газо-жидкостной хроматографии.

Важной причиной, по которой режим адсорбции более привлекателен при использовании жидкой неподвижной фазы, является стремление производителей колонок обеспечить максимально возможную воспроизводимость их параметров во времени. Нанесенная при изготовлении колонки жидкая фаза в процессе эксплуатации испаряется и уносится из системы, т.е. толщина пленки жидкости уменьшается. В том случае, если реализуется только режим адсорбции, этот процесс не приводит к изменению характеристик удерживания до тех пор, пока не нарушается сплошное покрытие поверхности носителя жидкой фазой. Современные неподвижные фазы и режимы их использования в большой мере удовлетворяют критерию воспроизводимости параметров (в частности, емкости), что, очевидно, связано с определяющей ролью адсорбционного механизма удерживания.

Приведенные соображения призваны акцентировать внимание на адсорбционных свойствах неподвижной жидкой фазы, недостаточно полно рассматриваемых в современных теоретических исследованиях в области газо-жидкостной хроматографии.

Полезная поверхность адсорбента определяется площадью, которую могут покрыть молекулы адсорбата. Удельную величину полезной по-



Общий вид графика зависимости концентрации частиц от координаты, нормальной к поверхности жидкости (жирная линия). Тонкой линией показан график линейной аппроксимации зависимости.

верхности (на единицу объема сорбента) обычно называют емкостью адсорбента s_a .

Если молекулы жидкой фазы диаметром δ крупнее молекул адсорбата, то полезная поверхность адсорбента зависит от доли испаряющихся молекул, так как на месте испарившихся молекул образуются полости, поверхность которых доступна для адсорбата. Как правило, в качестве жидкой фазы, нанесенной тонкой пленкой (толщиной λ) на неподвижный носитель, в хроматографии используют высококипящие жидкости с низким давлением насыщенного пара в условиях их эксплуатации, и поэтому образованием пузырьков пара внутри жидкой фазы можно пренебречь.

Представим систему жидкость–пар вблизи межфазной границы, состоящей из двух частей: плотной “подложки” с плотностью жидкости при данных условиях и “рыхлой” фазы, плотность которой монотонно падает с увеличением расстояния от подложки. В области подложки доступ к молекулам жидкости затруднен, и адсорбция на их поверхности исключена. Вся адсорбционная поверхность сосредоточена в рыхлой фазе, где предположим полную доступность для адсорбата внешней поверхности молекул жидкости.

Подложка ограничена горизонтальной плоскостью, вертикальную координату которой примем за ноль. Характер зависимости концентрации частиц в системе от вертикальной координаты отражает график на рисунке.

Аппроксимация, представленная на рисунке, имеет вид:

$$c(z) \approx \tilde{c}(z) = \begin{cases} c_0, & 0 \leq z \leq a \\ c_0 \left(1 - \frac{z-a}{h-a}\right), & a < z \leq h \end{cases} \quad (1)$$

Взяв интеграл от этой функции в области ее определения, найдем среднее значение концентрации:

$$\bar{c} = \frac{c_0}{2} \left(1 + \frac{a}{h}\right) \quad (2)$$

Концентрацию частиц в подложке определим с точностью до коэффициента, отличающего укладку молекул от кубической:

$$c_0 \approx \delta^{-3} \quad (3)$$

Размер рыхлой фазы (величина порядка h) определяется длиной, на которой возможна корреляция между молекулами жидкости. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сферическими молекулами могут приводить к корреляциям длиной около $a \sim \delta$. Из приведенного рисунка видно, что при $h = a$ концентрация в точке $z = a$ меняется скачком, как для обычной двухфазной системы со сферическими, или близкими им по форме, частицами. Полезная площадь такой системы, равная площади полусфер, расположенных в квадратной решетке, превышает в $\pi/2$ раз плоскую геометрическую поверхность жидкой фазы (т.е. подложки). Для емкости в этом случае найдем:

$$s_a = \frac{\pi \Delta S}{2 \lambda \Delta S} = \frac{\pi}{2 \lambda} \quad (4)$$

Если молекула представляет собой макромолекулу – цепочку атомов, свернутую в гауссов клубок, то характерная длина корреляции в среде, образованной такими молекулами, намного больше и равна длине цепочки: $h = L$. Это можно объяснить ван-дер-ваальсовым взаимодействием клубков с некоторыми из них, полностью распрямленными. Согласно статистической теории макромолекул для гауссова клубка имеет место связь [7]:

$$L = \delta^2 / l_c \approx N l_c, \quad N \gg 1, \quad (5)$$

где l_c – куновский сегмент макромолекулы, зависящий от валентного угла и вероятности реализации различных конформаций молекулы и имеющий порядок длины одного звена цепочки; N – число звеньев в цепочке.

Примем, что минимальная сфера, вмещающая основную массу молекулы, эквивалентна ее внешней (адсорбционной) поверхности. Тогда для полезной площади молекулы запишем

$$S_1 = \pi \delta^2 \quad (6)$$

Полезная площадь рыхлой фазы определяется внешней поверхностью образующих ее молекул. В ее объеме $h \times \Delta S$ содержится $\bar{c} h \Delta S$ молекул. Подставив (2), получим выражение для емкости:

$$s_a = S_1 \frac{\bar{c} h \Delta S}{\lambda \Delta S} = \frac{c_0 h S_1}{2 \lambda} \left(1 + \frac{a}{h}\right) \quad (7)$$

С учетом условия (4), полученного при $h = a$, выполняется равенство

$$c_0 a S_1 = \pi/2 \quad (8)$$

Тогда из (7) и (8) следует:

$$s_a = \frac{\pi}{4\lambda} \left(1 + \frac{h}{a}\right) \quad (9)$$

Подстановка (3), (5), (6) и (8) в (9) приводит к формуле:

$$s_a = \frac{\pi(1 + 2\sqrt{N})}{4\lambda} \approx \frac{\pi\sqrt{N}}{2\lambda} \quad (10)$$

Уточним величину N для часто встречающегося случая макромолекулы с вращением (заторможенным или свободным) вокруг связей и тетраэдрическим валентным углом – около 110° . В этом случае куновский сегмент приблизительно в 2 раза длиннее межатомной связи [7], и справедлива оценка:

$$N = N_b/2, \quad (11)$$

где N_b – число связей в цепочке.

Выражение для времени удерживания включает в себя произведение емкости на константу Генри (K_i) и фазовое отношение ($k = A\lambda$):

$$t_i = f(\Gamma_i), \quad \Gamma_i = k s_a K_i = A K_i \lambda s_a, \quad (12)$$

где Γ_i – коэффициент распределения i -го компонента, A – постоянная, характеризующая строение колонки: величина, обратная радиусу полой трубки в случае капиллярной хроматографии или эффективному межзерновому расстоянию в случае колонки с зернистым заполнением.

Уравнение (12) удобно при оценке емкости полимеров (или макромолекул), используемых в качестве жидких фаз в газовой хроматографии. Так, взяв линейный углеводород $[-CH_2-]_{N_b}$ с молекулярной массой M , оценим емкость пленки единичной толщины, как

$$\lambda s_a \approx 0.30 \sqrt{M}.$$

У разветвленных углеводородов численный коэффициент получается меньше из-за увеличения массы звена цепочки. Например, для сквалана (гексаметилтетракозана, $C_{30}H_{62}$) утяжеление

звена в среднем составляет 26%, поэтому $\lambda s_a \approx 0.26 \sqrt{M} = 5.4$. Полученная величина мала, и можно сделать вывод о незначительной роли механизма адсорбции в хроматографическом удерживании при применении сквалана в качестве неподвижной фазы.

Емкость полиэтиленгликоля $[-O-CH_2-CH_2-]_{N_b/3}$ можно оценить практически по формуле для линейных углеводов

$$\lambda s_a \approx 0.29 \sqrt{M},$$

а емкость полидиметилсилоксана $[-Si(CH_3)_2-O-]_{N_b/2}$ найдем по формуле

$$\lambda s_a \approx 0.18 \sqrt{M}.$$

Для неподвижных жидких фаз с молекулярными массами порядка 10^4 и выше адсорбционная емкость становится существенной величиной.

Таким образом, если известна адсорбционная константа Генри (см., например, [8]) и геометрия расположения неподвижной фазы в колонке, то становится возможной априорная оценка времени удерживания по типу и молекулярной массе неподвижной фазы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32476).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.
2. Grob K., Jr. // J. Chromatogr. A. 1985. V. 328. P. 55.
3. Castello G., Vessani S., Moretti P. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 742. P. 151.
4. Martin R.L. // Anal. Chem. 1961. V. 32. P. 347.
5. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Татаринский В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 1135.
6. Король А.Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев: Наукова думка, 1969. 250 с.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
8. Долгонос А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. // В сб. "100 лет хроматографии". Под ред. Руденко Б.А.. М.: Наука, 2003. С. 269.

Specific Surface of a Stationary Phase in Gas-Liquid Chromatography

A. M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 19, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A model of the surface of a stationary phase in gas-liquid chromatography based on the statistic theory of macromolecules was considered. Quantitative relationships between the capacity of a liquid adsorbent and its molecular structure were determined.