

В. Г. БЕРЕЗКИН, Н. С. НИКИТИНА, В. М. ФАТЕЕВА

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ УДЕРЖИВАНИЯ В РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 11 VII 1972)

Адсорбция хроматографических соединений на межфазных границах в процессе хроматографического разделения приводит к тому, что величина относительного удерживания в общем случае определяется не только, как полагали ранее ⁽¹⁾, отношением констант распределения данного и стандартного соединений, но и адсорбционными свойствами твердого носителя, содержанием неподвижной жидкой фазы (н.ж.ф.) на твердом носителе, фазовой характеристикой сорбента, которая зависит и от условий его приготовления и т. д. ^(2, 3). Действительно, в общем случае относительное удерживание может быть выражено уравнением

$$\frac{V_N}{V_{N_{ст}}} = \frac{K_L}{K_{L_{ст}}} \frac{1 + \left(\sum_{i=2}^m K_{L_i} v_{L_i} + \sum_{j=1}^n K_{s_j} S_{s_j} \right) \frac{1}{K_L v_L}}{1 + \left(\sum_{i=2}^m K_{L_{i ст}} v_{L_i} + \sum_{j=1}^n K_{s_{j ст}} S_{s_j} \right) \frac{1}{K_{L_{ст}} v_L}}, \quad (1)$$

где V_N — чистый объем удерживания вещества на реальном полифазном сорбенте, $V_{N_{ст}}$ — чистый объем удерживания вещества, принятого за стандарт, K_L — константа равновесия вещества между газовой фазой и неподвижной жидкой фазой, $K_{L_{ст}}$ — константа равновесия стандартного вещества между газовой фазой и неподвижной жидкой фазой; K_{L_i} — константа равновесия вещества между подвижной и неподвижной жидкой фазой i -типа, v_{L_i} — объем неподвижной жидкой фазы i -типа в хроматографической колонке, K_{s_j} — константа равновесия вещества между неподвижной фазой и межфазной поверхностью раздела j -типа, S_{s_j} — поверхность j -типа в колонке.

Как следует из этого уравнения, величина относительного удерживания не является константой хроматографируемого соединения и, следовательно, не может быть широко использована для проведения идентификации соединений на основании литературных данных. Следует отметить, что известные методы модификации твердых диатомитовых носителей (например, силанизирование) или использование полимерных (например, тефлоновых) носителей приводит к уменьшению роли адсорбционных явлений, но вклад адсорбции в величину относительного удерживания часто все же остается заметным ⁽⁴⁻⁶⁾.

Если объем удерживания определяется только растворением хроматографируемого вещества в н.ж.ф. и адсорбцией на межфазных границах с подвижной фазой и твердым носителем (этот случай довольно часто реализуется на практике ^(2-4, 7)), то уравнение (1) упрощается и величина относительного объема может быть представлена следующим уравнением:

$$\frac{V_N}{V_{N_{ст}}} = \frac{K_L}{K_{L_{ст}}} \left[\frac{1 + (K_{gL} S_{L_s} + K_L K_s S_s) / K_L v_{L_s}}{1 + (K_{gL_{ст}} S_{L_s} + K_{L_{ст}} K_{s_{ст}} S_{s_{ст}}) / K_{L_{ст}} v_{L_s}} \right], \quad (2)$$

Разлагая это уравнение в ряд Маклорена по переменной $1/v_L$, можно записать

$$\frac{V_N}{V_{N_{\text{ст}}}} = \frac{K_L}{K_{L_{\text{ст}}}} + \lambda \frac{1}{v_L}, \quad (3)$$

где

$$\lambda = \frac{(K_{gL}K_{L_{\text{ст}}} - K_{gL_{\text{ст}}}K_L)S_{L_s} + (K_s - K_{s_{\text{ст}}})K_LK_{L_{\text{ст}}}S_{s_s}}{K_{L_{\text{ст}}}^2}. \quad (4)$$

Отметим, что аналогичное соотношение получается и при рассмотрении более общего уравнения (1), если при увеличении содержания н.ж.ф. на

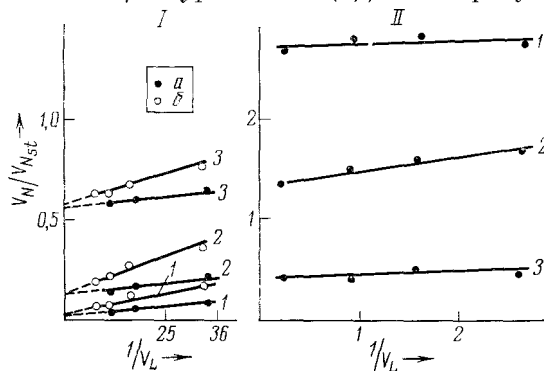


Рис. 1

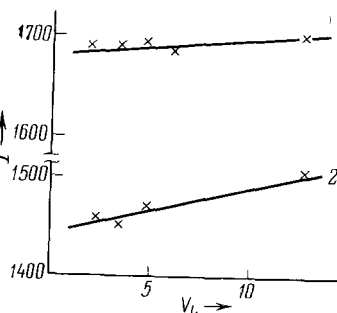


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного объема удерживания (стандарт: метилэтилкетон (I) и этиловый спирт (II)) от обратной величины объема неподвижной жидкой фазы (в расчете на грамм твердого носителя): I — рассчитано по (6), II — рассчитано по (8). Условия эксперимента I: неподвижная жидкая фаза — $\beta\beta'$ -тиодипропионитрил, температура 25°C , твердый носитель — хромсорб W (a) и огнеупорный кирпич (б). Условия эксперимента II: неподвижная жидкая фаза — дивинилфталат, температура 86°C , твердый носитель — тефлон. 1 — *n*-гептан, 2 — бутиловый эфир, 3 — этилацетат

Рис. 2. Зависимость индексов удерживания метилового эфира миристиновой кислоты (1) и *n*-додеканола (2) от обратной величины объема неподвижной жидкой фазы в колонке. Условия эксперимента: неподвижная жидкая фаза — апизон L, температура 150°C , твердый носитель — хромсорб G, промытый кислотой и модифицированный диметилдихлорсиланом, колонка $100 \times 0,3$ см

твердом носителе увеличивается только толщина пленки н.ж.ф., а прочие фазы практически не изменяются. На рис. 1 экспериментальные данные работы (6, 8) представлены в соответствии с уравнением (3). Как следует из этих данных, использование уравнения (3) позволяет найти величину отношения констант распределения, которая не зависит от условий эксперимента.

В качестве стандарта желательно выбирать вещество, для которого удерживание определяется только растворением, т. е.

$$V_{N_{\text{ст}}} = K_{L_{\text{ст}}}v_L, \quad \lambda_1 = (K_{gL}S_{L_s} + K_LK_{s_s}S_{s_s}) / K_{L_{\text{ст}}}.$$

Принимая во внимание соотношения

$$\frac{1}{v_L} = K_{L_{\text{ст}}} \frac{1}{V_{N_{\text{ст}}}} = \frac{100d_L}{P_s} \frac{1}{P_L}, \quad (5)$$

где v_L — объем неподвижной фазы в колонке, d_L — плотность н.ж.ф., P_s — вес твердого носителя в колонке, P_L — процентное содержание н.ж.ф. в колонке (твердый носитель 100%), представим уравнение (3) в следующей форме:

$$\frac{V_N}{V_{N_{\text{ст}}}} = \frac{K_L}{K_{L_{\text{ст}}}} + \lambda_2 \frac{1}{V_{N_{\text{ст}}}} = \frac{K_L}{K_{L_{\text{ст}}}} + \lambda_3 \frac{1}{P_L}. \quad (6)$$

Уравнение (6) может быть использовано в тех случаях, когда определение v_L представляет трудности.

Предложенные методы могут быть успешно использованы для определения отношения констант распределения — термодинамической характеристики вещества, на основе которой может быть проведена его идентификация. Полученные величины $K_L / K_{L_{CT}}$ не зависят от содержания н.ж.ф. и от типа твердого носителя.

В газовой хроматографии, наряду с величинами относительного удерживания, широко используется система индексов Ковача ⁽⁹⁾:

$$I = 100Z + 100 \frac{\lg V_N / V_{N_Z}}{\lg V_{N(Z+1)} / V_{N_Z}}, \quad (7)$$

где V_{N_Z} — чистый объем удерживания n -алкана, молекула которого содержит Z углеродных атомов, $V_{N_{Z+1}}$ — чистый объем удерживания n -алкана, молекула которого содержит $(Z + 1)$ углеродных атомов, V_N — чистый объем удерживания анализируемого соединения

$$V_{N_Z} \leq V_N \leq V_{N(Z+1)}.$$

В этом случае, разлагая в ряд Маклорена по переменной $(1/v_{L_s})$ числитель второго члена уравнения (7) и ограничиваясь двумя первыми членами, получаем

$$\lg \frac{V_N}{V_{N_Z}} = \lg \left(\frac{K_L}{K_{L_Z}} + \lambda \frac{1}{v_{L_s}} \right) = \lg \frac{K_L}{K_{L_Z}} + 0,43\lambda_4 \frac{1}{v_{L_s}}, \quad (8)$$

где $\lambda_4 = \lambda K_{L_Z} / K_L$. Принимая во внимание полученное соотношение (8), преобразуем уравнение (7)

$$I = 100Z + 100 \lg \frac{K_L}{K_{L_Z}} \left/ \lg \frac{K_{L(Z+1)}}{K_{L_Z}} + \left(43\lambda_3 / \lg \frac{K_{L(Z+1)}}{K_{L_Z}} \right) \frac{1}{v_{L_s}} \right., \quad (9)$$

$$I = I_0 + \lambda_4 \frac{1}{v_{L_s}},$$

где

$$I_0 = 100Z + 100 \left\{ \lg \frac{K_L}{K_{L_Z}} \right\} \left/ \left\{ \lg \frac{K_{L(Z+1)}}{K_{L_Z}} \right\} \right.; \quad \lambda_4 = 43\lambda K_{L_Z} \left/ \left((K_L \lg \frac{K_{L(Z+1)}}{K_{L_Z}}) \right) \right. \quad (10)$$

В качестве стандартных соединений, как уже отмечалось, выбираются соединения, удерживание которых определяется в основном только растворением в н.ж.ф. Для неполярных фаз и фаз средней полярности этому требованию обычно удовлетворяют n -алканы, однако в случае полярных н.ж.ф. в качестве стандартов желательно выбирать полярные соединения (например, n -спирты).

В качестве примера на рис. 2 показано определение инвариантной по отношению к условиям эксперимента величины I_0 для метилового эфира миристиновой кислоты и n -деканол. Как следует из представленных данных, использование в качестве твердого носителя достаточно инертного хромосорба G, промытого кислотой и обработанного диметилдихлорсилом, не является гарантией отсутствия проявления адсорбционных процессов в газожидкостной хроматографии.

Таким образом, нами показано, что в распределительной (газожидкостной и, по-видимому, жидко-жидкостной) хроматографии существует линейная зависимость между величиной относительного удерживания и обратной величиной содержания н.ж.ф. на твердом носителе (уравнения (3), (6) и (9)). Эта зависимость может быть успешно использована для опре-

деления отношения констант распределения хроматографируемых соединений, что позволяет проводить надежную идентификацию хроматографических зон и в случае адсорбции в процессе хроматографического разделения. Полученные зависимости могут также быть использованы для проведения физико-химических измерений относительным методом.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. A. Leathard, B. C. Shurlock, *Identifeca Techniques in Gas Chromatography*, London, 1970. ² В. Г. Березкин, В. П. Пахомов и др., ДАН, **180**, 1135 (1968). ³ V. G. Berezkin, V. M. Fateeva, *J. Chromatogr.*, **58**, 73 (1971). ⁴ V. G. Berezkin, *J. Chromatogr.*, **65**, 227 (1972). ⁵ В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, *Химия твердого топлива*, **1**, № 6, 79 (1967). ⁶ J. R. Conder, *Anal Chem.*, **43**, 367 (1971). ⁷ J. R. Conder, D. C. Locke, J. U. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **73**, 700 (1969). ⁸ R. L. Pecsok, A. de Yllana, A. Abdul-Karim, *Anal Chem.*, **36**, 452 (1964). ⁹ E. Kovats, In: *Advances in Chromatography*, **1**, N. Y., 1965, p. 226.