

Влияние эффективности колонок на разделение органических соединений в парофазной хроматографии

В.М. Фарзалиев, д.х.н.,
М.Н. Алиева, д.х.н.
Институт химии присадок

Ключевые слова: подвижная фаза, газ-носитель-азот, водяной пар, высота эквивалентных теоретических тарелок, симметричность хроматографических зон, парофазная хроматография.

e-mail: aki05@mail.ru

DOI.10.37474/0365-8554/2021-10-38-42

Buxar fazalı xromatografiyada kolonka effektivliyinin üzvi birləşmələrin bölünməsinə təsiri

V.M. Fərzəliyev, k.e.d., M.N. Əliyeva, k.e.d.
Aşqarlar Kimyası İnstitutu

Açar sözlər: mütəhərrik faza, qaz-apancı-azot, su buxarı, nəzəri boşqabların ekvivalent hündürlüyü, xromatografik zonalarnın simmetrikliliyi, buxar fazalı xromatografiya.

Məqalədə buxar fazalı xromatografiyada mütəhərrik faza kimi azotla yanaşı su buxarından istifadə etdikdə nəzəri boşqabların ekvivalent hündürlüyünü təyin etmək vasitəsilə müqayisəli tədqiqin nəticələrindən bəhs edilir.

Mütəhərrik fazanın kiçik sürətlərində xromatografik kolonkanın effektivliyi istifadə olunan mütəhərrik fazanın/azot, su buxarının təbiətindən zəif asılı olur, lakin mütəhərrik fazanın böyük sürətlərində ayrılma effektivliyi azotla müqayisədə 1.2–1.3 dəfə artır. Həm də ən yüksək effektivlik polyar maddə (su) buxarlarında istifadə etdikdə müşahidə edilir.

Ümumiyyətlə polyar mütəhərrik fazadan istifadə edildikdə ayrılma effektivliyi nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəlir. Göstərilən mütəhərrik fazalardan istifadə etdikdə xromatografik zonalarnın simmetrikliliyi də qiymətləndirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mütəhərrik faza kimi su buxarından istifadə etdikdə xromatografik zonalarnın simmetrikliliyi xeyli yaxşıdır ki, bu da analiz edilən nümunələrin ayrılmasına kömək edir.

Газовую хроматографию можно разделить на две категории: газожидкостную хроматографию и газо-твердотельную хроматографию. В обоих случаях метод включает разделение компонентов газовой пробы с использованием неподвижной фазы, либо стандартной жидкости в случае газожидкостной хроматографии, либо твердого стандарта в случае газо-твердотельной хроматографии [1, 2].

Большинство стандартов испытаний, используемых для анализа углеводородов, осно-

Effect of column efficiency on separation of organic compounds in vapor-phase chromatography

V.M. Farzaliyev, Dr. in Ch. Sc., M.N. Aliyeva, Dr. in Ch. Sc.
Institute for Chemistry of Additives

Keywords: mobile phase, carrier-gas-nitrogen, water steam, height equivalent to the theoretical plates, symmetry of chromatography zones, vapor-phase chromatography.

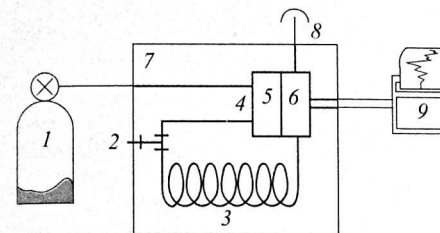
Comparative analysis on the efficiency of separation of organic compounds via chromatography specifying the height equivalent to the theoretical plates has been carried out. Alongside with inert gas (nitrogen), water steam has been used as a mobile phase as well.

It is shown that in the zones of low speed of mobile phase, the column efficiency slightly depends on the nature of applied carrier. Using water steam as a mobile phase instead of nitrogen in high speed allows increasing separation efficiency for 1.2–1.8 times. Moreover, the best results are observed when water steam is used.

The symmetry of chromatographic zones with usage of mentioned mobile phases has been estimated as well. To confirm this, developed mixture (hexane, methyletylketone, benzol and chloroform) has been analyzed on "Triethylen glycol" polar fluid phase and on "Squalane" non-polar fluid. It was defined that when using water steam as mobile phases, the symmetry of chromatographic peaks dramatically improves, which promotes more precise separation of analyzed samples. The results of studies carried out allow concluding that when substituting non-polar mobile carrier-nitrogen for water steam, the column efficiency increases and separation improves as well.

ваны на газожидкостной хроматографии [3–7]. С учетом экспериментальных данных в статье приведены результаты анализа влияния эффективности колонок в парофазной хроматографии на разделение органических соединений [8–11].

Взаимодействие между газообразным образцом (подвижная фаза) и стандартной жидкостью (неподвижная фаза) вызывает разделение различных молекулярных компонентов. Стационарная фаза представляет собой полярную



Схематическая компоновка прибора для газовой хроматографии:

1 – газ-носитель, 2 – инъекционный порт, 3 – колонка, 4 – детектор, 5 – эталон, 6 – зондирование, 7 – печь, 8 – вентиляция, 9 – регистратор

В процессе хроматографии молекулы в образцах переносятся по колонке в газе-носителе, но разделяются на газовую и жидкую фазы. Это разделение критически зависит от растворимости образца в жидкой фазе и поэтому различные молекулярные частицы перемещаются по колонке и элюируются в разное время. Молекулы, обладающие большей растворимостью в жидкой фазе, элюируются дольше и, таким образом, измеряются с более длительным интервалом. Растворимость зависит от физических и химических свойств растворенного вещества и поэтому разделение между различными компонентами образца происходит на основе молекулярных свойств, таких как относительная полярность и точка кипения. Например, использование полярной неподвижной фазы со смесью полярных и неполярных соединений приводит к более длительному времени элюирования полярных соединений, поскольку они будут иметь большую растворимость в полярной неподвижной фазе. Газовая хроматография также сочетается с ин-

фракрасными детекторами с преобразователем Фурье (FTIR) или масс-спектрометрическими (MS) детекторами.

Количественной характеристикой разделения сложной смеси на отдельные компоненты является коэффициент разделения R :

$$R = SEC,$$

где S – селективность хроматографируемой колонки, $S = \frac{\alpha - 1}{\alpha}$ (α – относительное время удерживания); E – эффективность, $E = \frac{1}{L} \sqrt{N}$

(N – число теоретических тарелок); $C = \frac{K + 1}{K}$ –

емкость колонки (K – коэффициент емкости).

Величина R определяется, в основном, величинами S и E . Эффективность колонки определяется относительной шириной хроматографических зон. Эта величина в хроматографии аналогична величине разрешающей способности в оптических приборах.

Для характеристики эффективности колонки вместо величины общей эффективности, выражаемой числом теоретических тарелок, обычно используют величину удельной эффективности, выражаемой высотой эквивалентных теоретических тарелок (ВЭТТ).

На эффективность разделения влияет природа подвижной фазы. Это проявляется при различных полярностях анализируемых образцов подвижных и неподвижных фаз. Изменение ВЭТТ, происходящее при замене инертного подвижного носителя парами воды связано, в первую очередь, с изменением физико-химических характеристик подвижной фазы (коэффициент диффузии, вязкость, плотность). Кроме того, оно сказывается на процессе сорбции разделяемых веществ.

Связь между ВЭТТ и параметрами хроматографического эксперимента выражается известным уравнением

$$H = A + B/v + C_s v + C_1 v, \quad (1)$$

где H – ВЭТТ; v – линейная скорость подвижного носителя в колонке; B – коэффициент, учитывающий размывание хроматографической полосы вследствие продольной молекулярной диффузии; C_s , C_1 – коэффициенты сопротивления массопердачи в неподвижной жидкой и подвижной газовой фазах соответ-

ственно. Первый член уравнения (1) не зависит от свойств подвижной фазы. Второй член выражается как $B = \frac{2\gamma D_a}{v}$, где γ – коэффициент извилистости; D_r – коэффициент диффузии в подвижной фазе.

При переходе от инертных газообразных подвижных фаз к парам воды с большей молекулярной массой коэффициент диффузии уменьшается обратно пропорционально квадрату корню величины молекулярной массы. Например, коэффициент диффузии бензола изменяется при переходе от водорода к фреону-12 от 0.371 до 0.038. Таким образом, при использовании в качестве подвижной фазы водяного пара, возможно снижение размывания зоны, обусловленное уменьшением коэффициента молекулярной диффузии. Однако влияние на эффективность разделения второго члена вышеуказанного уравнения проявляется при малых скоростях носителя. Поэтому при использовании паров воды может иметь место уменьшение минимального значения ВЭТТ, т.е. повышение эффективности колонки.

Третий член уравнения (1), учитывающий сопротивление массообмену в неподвижной жидкой фазе (НЖФ), не содержит параметров, связанных со свойствами подвижной фазы. Однако он зависит от коэффициента извлечения анализируемого вещества (κ) и от толщины пленки НЖФ, которые могут изменяться при изменении природы подвижного носителя. Коэффициент $C_{ж}$ выражается уравнением

$$C_{ж} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{\kappa}{(1+\kappa)^2} \cdot \frac{d_{ж}^2}{D_{ж}} \quad (2)$$

где κ – коэффициент извлечения разделяемого вещества; $d_{ж}^2$ – толщина пленки жидкой фазы; $D_{ж}$ – коэффициент диффузии в жидкости.

Заметное растворение подвижного парообразного органического носителя в НЖФ за

счет увеличения объема последней может увеличить толщину жидкой пленки $d_{ж}$, что приводит к некоторому увеличению $C_{ж}$. С другой стороны, растворение носителя уменьшает вязкость НЖФ и, следовательно, увеличивает коэффициент диффузии в жидкости ДЖ, что уменьшает величину $C_{ж}$. Таким образом, замена инертного газообразного носителя водяным паром оказывает на коэффициент $C_{ж}$ весьма сложное влияние. Конечным результатом такой замены, по-видимому, будет некоторое уменьшение коэффициента $C_{ж}$.

Коэффициент C_i при четвертом члене уравнения (1), по Гиддингу выражается для насадочных колонок следующим образом.

$$C_i \approx 0.7 \cdot \left(1 - \frac{0.15}{1+\kappa}\right) \cdot \frac{d_p^2}{D_r} \quad (3)$$

где d_p – средний диаметр частиц насадки.

Это выражение мало зависит от κ , но обратно пропорционально коэффициенту диффузии в подвижной фазе. Поэтому при переходе от инертной подвижной фазы к парообразному водяному пару следует ожидать заметного увеличения члена C_i .

В области больших скоростей в случае использования паров неполярной подвижной фазы – водяного пара по-видимому, для большинства разделяемых веществ следует ожидать некоторого увеличения общего коэффициента сопротивления массопередаче (уменьшение эффективности разделения), а в случае применения полярной подвижной фазы и неполярной неподвижной фазы – увеличения эффективности.

Поскольку влияние коэффициентов $C_{ж}$ и C_i на эффективность разделения заметно проявляется в области повышенных скоростей, в несколько раз превышающих оптимальные, можно сделать вывод о том, что при переходе от инертной газообразной фазы к водяному пару подвижной фазы следует ожидать увеличения

Таблица 1

Разделяемое соединение	ВЭТТ, см			
	Скорость водяного пара			
	5 см/с		20 см/с	
	Азот	Водяной пар	Азот	Водяной пар
Додекан	0.22	0.37	0.31	0.25
трет-Бутилбензол	0.13	0.15	0.16	0.13
Нониловый спирт	0.50	0.53	0.56	0.32
Метилбутилкетон	0.84	0.50	0.64	0.36

эффективности колонки при малых скоростях, близких к оптимальным.

Для подтверждения сделанных выводов нами проведены экспериментальные исследования по изучению эффективности разделения в зависимости от природы подвижного носителя. С этой целью были измерены ВЭТТ для додекана, трет-бутилбензола, метилбутилкетона и нонилового спирта в азоте, паров воды на сорбенте, содержащем 3 % Апиэсона L.

ность.

Важной характеристикой эффективности хроматографического разделения является также коэффициент асимметрии хроматографических пиков. Нами показано, что использование для неполярного сквалана в качестве полярной подвижной фазы воды резко улучшает симметричность хроматографических пиков для всех разделяемых соединений (табл. 2).

Улучшение симметричности способству-

Таблица 2

Неподвижная жидкая фаза	Наименование компонентов	Подвижная фаза	
		азот	водяной пар
Сквалан	Гексан	2.00	1.00
	Метилэтилкетон	1.42	1.28
	Бензол	1.23	1.00
	Хлороформ	1.78	1.53
Триэтиленгликоль	Гексан	2.08	1.56
	Метилэтилкетон	2.00	1.17
	Бензол	1.20	1.00
	Хлороформ	2.41	1.33

В табл. 1 приведены значения ВЭТТ в области небольших скоростей подвижного носителя (5 см/с) в азоте и водяном паре. Например, для трет-бутилбензола они равны 0.13 и 0.15, а для нонилового спирта 0.50 и 0.53–0.20 для первого и 0.64 для второго соединений.

В области же больших скоростей (20 см/с) значение ВЭТТ в водяном паре для додекана третичного бутилбензола примерно в 1.2–1.3 раза, а для нонилового спирта метилбутилкетона в 1.8 раза меньше, чем в азоте.

Полученные результаты согласуются с приведенными выше теоретическим выводами о влиянии подвижного носителя на эффектив-

ет более полному разделению и повышению точности количественного анализа. Симметричность при использовании паров воды в сквалане изменяется в меньшей степени, что и следовало ожидать при использовании полярной подвижной фазы; на триэтиленгликоле при таком сочетании зоны более симметричны.

Результаты проведенных исследований позволяют прийти к заключению, что замена неполярного подвижного носителя – азота полярной парообразной подвижной фазой парами различных полярных соединений повышает эффективность колонки и улучшает разделение при парофазной хроматографии.

Список литературы

- Zhang W., Li H., Zhang Y., Bi F., Meng L., Zhang X., Mao J., Cheng N., Fang B., Yang Y., Chen C., Guo K., Jing G.Z., Sha J., Wang X. Fast Determination of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using a Portable Gas Chromatography-Photoionization Detector // Chromatographia, 2017, v. 80, No 21, pp. 1-15. doi: 10.1007/s10337-017-3331-1
- Leont'eva S.A., Podlesnova E.V., Botin A.A., Alatorsev E.I., Dmitrieva A.A. Determination of 1,2,4-Trithiolane in Oil and Petroleum Products by Gas Chromatography // Journal of Analytical Chemistry, 2019, 74(12), pp. 1209–1212. doi:10.1134/S1061934819120062
- Reygaerts, Anne. "Transformer Oil Analysis." Practicing Oil Analysis magazine, 2002.
- ASTM D 3524-90. Standard Test Method for Diesel Fuel Diluent in Used Diesel Engine Oils By Gas Chromatography - (Reapproved in 1999).
- ASTM D 3525-93. Standard Test Method for Gasoline Diluent in Used Gasoline Engine Oils By Gas Chromatography - (Reapproved in 1997).
- ASTM D 4291-93. Standard Test Method for Trace Ethylene Glycol in Used Engine Oil (Reapproved in 1998).

7. ASTM D 2887-99. Standard Test Method for Boiling Range of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.

8. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Анализ органических соединений методом парофазной хроматографии с применением паров воды // Азербайджанский химический журнал, 2006, № 3, с. 167-169.

9. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Температурно – концентрационная зависимость параметра удерживания органических соединений в парофазной хроматографии // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2016, № 9, с. 48-51.

10. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Анализ особенностей парофазной хроматографии высококипящих органических соединений // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2020, № 4, с. 40-47.

11. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Парофазная хроматография в стеклянной капиллярной колонке высокополярных и труднолетучих углеводородсодержащих производных эфиров дитиобензойной кислоты // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2020, № 7, с. 54-56.

References

1. Zhang W., Li H., Zhang Y., Bi F., Meng L., Zhang X., Mao J., Cheng N., Fang B., Yang Y., Chen C., Guo K., Jing G.Z., Sha J., Wang X. Fast Determination of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Using a Portable Gas Chromatography-Photoionization Detector // Chromatographia, 2017, v. 80, No 21, pp. 1-15. doi: 10.1007/s10337-017-3331-1

2. Leont'eva S.A., Podlesnova E.V., Botin A.A., Alatorstev E.I., Dmitrieva A.A. Determination of 1,2,4-Trithiolane in Oil and Petroleum Products by Gas Chromatography // Journal of Analytical Chemistry, 2019, 74(12), pp. 1209-1212. doi:10.1134/S1061934819120062

3. Reygaerts, Anne. "Transformer oil analysis." Practicing oil analysis magazine, 2002.

4. ASTM D 3524-90. Standard test method for diesel fuel diluent in used diesel engine Oils by Gas Chromatography - (Reapproved in 1999).

5. ASTM D 3525-93. Standard test method for gasoline diluent in used gasoline engine Oils by Gas Chromatography - (Reapproved in 1997).

6. ASTM D 4291-93. Standard test method for trace ethylene glycol in used engine oil (Reapproved in 1998).

7. ASTM D 2887-99. Standard test method for boiling range of petroleum fractions by Gas Chromatography.

8. Farzaliyev V.M., Aliyeva M.N. Analiz organicheskikh soedineniy metodom parofaznoy khromatographii s primeneniem parov vody // Azerbaidzhanskiy khimicheskiy zhurnal, 2006, No 3, s. 167-169.

9. Farzaliyev V.M., Aliyeva M.N. Temperaturno-konsentratsionnaya zavisimost' parametra uderzhivaniya organicheskikh soedineniy v parofaznoy khromatographii // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaistvo, 2016, No 9, s. 48-51.

10. Farzaliyev V.M., Aliyeva M.N. Analiz osobennostey parofaznoy khromatographii vysokokipyashchikh organicheskikh soedineniy // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaistvo, 2020, No 4, s. 40-47.

11. Farzaliyev V.M., Aliyeva M.N. Parofaznaya khromatografiya v steklyanoy kapillyarnoy kolonke vysokopol'yarnykh i uglevodorodosoderzhashchikh proizvodnykh efirov ditiobenzoynoy kisloty // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaistvo, 2020, No 7, s. 54-56.