

УДК 541.123

Ааре ИГНАТ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ УДЕРЖИВАНИЯ В ГЖХ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

(Представил Ю. Канн)

В ГЖХ часто приходится сталкиваться с проблемой выбора эффективных условий для разделения и идентификации компонентов сложной смеси. Индексы Ковача [1, 2], используемые для этих целей, основываются на времени или удельном объеме удерживания. Однако эти величины имеются лишь для ограниченного набора неподвижных фаз и разделяемых соединений.

В настоящей работе сделана попытка спрогнозировать удельные объемы удерживания полярных соединений (простых и сложных эфиров, кетонов, спиртов) с помощью теории растворов.

Согласно теории ГЖХ, удельный объем удерживания (V_g) и предельный коэффициент активности (γ^∞) летучего соединения (сорбата) B в неподвижной жидкой фазе S связаны между собой:

$$\ln V_g = \ln(RT/M_S) - \ln P_B^0 - \ln \gamma_{B(S)}^\infty, \quad (1)$$

где M_S — молекулярная масса стационарной фазы, P_B^0 — давление насыщенных паров сорбата при температуре колонки T .

Для данной пары сорбата и неподвижной жидкой фазы при постоянной температуре первые два члена правой части уравнения — постоянные величины. Взаимодействие между молекулами сорбата и неподвижной фазы в процессе хроматографирования отражается только в $\ln \gamma_{B(S)}^\infty$.

Вклады различных видов межмолекулярного взаимодействия можно оценить с помощью модифицированной теории регулярных растворов [3, 4], согласно которой избыточную энергию смешения рассматривают как сумму вкладов дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействия и Н-связи. Парциальная избыточная энергия Гиббса (\bar{G}^E) растворенного соединения B выражается в виде

$$\begin{aligned} \bar{G}_B^E = \lim_{x_B \rightarrow 0} G_B^E &\equiv RT \ln \gamma_{B(S)}^\infty = V_B [(\delta_{dB} - \delta_{dS})^2 + (\delta_{orB} - \delta_{orS})^2 + \\ &+ 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(\delta_{dB} - \delta_{dS}) + 2(\delta_{aB} - \delta_{aS})(\delta_{bB} - \delta_{bS})] - T\bar{S}_B^E, \quad (2) \end{aligned}$$

где V_B — мольный объем; δ_d , δ_{or} , δ_{in} , δ_a , δ_b — соответственно дисперсионная, ориентационная, индукционная, протонодонорная («кислотная») и протоноакцепторная («основная») составляющие суммарного параметра растворимости δ ; \bar{S}_B^E — парциальная избыточная энтропия B в S .

Суммарный параметр растворимости δ связан с когезионной энергией чистой жидкости E^c [5]:

$$-E^c = (H^V - RT)/V = \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{or}^2 + 2\delta_{in}\delta_d + 2\delta_a\delta_b, \quad (3)$$

где H^V — энтальпия испарения.

Подставляя уравнение (2) в (1) и принимая \bar{S}_B^E как комбинаторную энтропию по Флори—Хаггинсу [5], получим:

$$\ln V_g = \ln(RTV_S/M_S) - \ln P_B^0 - V_B [(\delta_{dB} - \delta_{dS})^2 + (\delta_{orB} - \delta_{orS})^2 + 2(\delta_{inB} - \delta_{inS})(\delta_{dB} - \delta_{dS}) + 2(\delta_{aB} - \delta_{aS})(\delta_{bB} - \delta_{bS})] / RT + - \ln V_B - 1 + V_B/V_S. \quad (4)$$

В случае использования неполярной неподвижной фазы с $\delta_{orS} = \delta_{inS} = \delta_{aS} = \delta_{bS} = 0$ и $\delta_{dS} \equiv \delta_S$ уравнение (4) упрощается:

$$\ln V_g = \ln(RTV_S/M_S) - 1 - \ln P_B^0 - V_B \delta_S^2 / RT - V_B \delta_S^2 / RT + 2\delta_S V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB}) / RT - \ln V_B + V_B/V_S \quad (5)$$

или с учетом уравнения (3):

$$\ln V_g = \ln(RTV_S/M_S) - \ln P_B^0 - H^V / RT - \delta_S^2 V_B / RT + 2\delta_S V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB}) / RT - \ln V_B + V_B/V_S. \quad (6)$$

Давление насыщенных паров и энтальпия связаны с помощью известного уравнения Клаузиуса—Клапейрона

$$\ln P^0 = A - H^V / RTz, \quad (7)$$

где z — коэффициент сжимаемости.

Принимая при хроматографировании газовую фазу идеальной ($z=1$), для удельного объема удерживания получим

$$\ln V_g = \ln(RTV_S/M_S) - A + (1/V_S - \delta_S^2 / RT) V_B + 2\delta_S V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB}) / RT - \ln V_B. \quad (8)$$

При данной неподвижной фазе и постоянной температуре члены $\ln(RTV_S/M_S)$, $(1/V_S - \delta_S^2 / RT)$ и $2\delta_S / RT$ являются постоянными величинами. Константа A в уравнении (7) тождественна давлению паров при бесконечно высокой температуре ($\ln P^0 \rightarrow A$, если $T \rightarrow \infty$). Расчет A по уравнению (7) при температуре кипения и 298 К показал, что в гомологических рядах спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров отклонение A от средней для данного класса соединений величины не превышает 2%. Поэтому отдельно для каждого класса соединений A также можно считать постоянной, и уравнение (8) принимает вид

$$\ln(V_g V_B) = b_0 + b_1 V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB}) + b_2 V_B. \quad (9)$$

Полученное уравнение (9) для удельного объема удерживания полярного сорбата на неполярной стационарной фазе учитывает как размеры молекул сорбата (V_B), так и его взаимодействие со стационарной фазой. Следует также отметить, что согласно этому уравнению на процесс разделения в таких системах не оказывают влияния протонодонорные и протоноакцепторные свойства сорбата.

Применимость уравнения (9) для прогнозирования V_g оценивали по экспериментальным данным об удельных удерживаемых объемах кислородсодержащих органических соединений в гексадекане, опубликованных в [6–8]. Исходные для расчетов данные приведены в табл. 1.

Адекватность регрессионного уравнения вида (9) эксперименту оценивали по коэффициентам корреляции r и остаточной дисперсии s . Вклад отдельных входных параметров и достоверность коэффициентов регрессии (b_i) оценивали по значениям b_i , их доверительному интервалу Δb_i и соотношению $T = b_i / \Delta b_i$. Коэффициенты регрессии считали значимыми, если соблюдалось условие $T > t_{n; 0,95}$ ($t_{n; 0,95}$ — коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и данной степени свободы [11]).

Исходные данные для уравнений (9) и (10)

Соединение	$\ln V_g$	$V^*_{B^*}$ см ³ · моль ⁻¹	δ_{dB} Дж ^{0,5} · см ^{1,5}	δ_{inB} Дж ^{0,5} · см ^{1,5}
1-Пропанол	5,105	74,7	14,9	4,51
2-Метил-1-пропанол	5,949	92,3	15,0	3,41
1-Бутанол	6,340	91,5	15,3	3,09
3-Метил-1-бутанол	7,184	108,9	15,5	2,34
2-Бутанол	5,839	91,9	15,2	3,21
1-Пентанол	7,595	108,2	15,7	2,89
1-Гексанол	8,743	124,8	15,9	1,67
Циклогексанол	8,973	104,1	17,3	2,93
2-Хлор-1-этанол	5,935	67,0	16,6	6,45
1,3-Дихлор-2-пропанол	8,604	94,3	17,7	4,90
Метилацетат	4,886	79,9	13,9	4,98
Этилацетат	5,917	97,8	14,3	3,65
Пропилацетат	7,135	115,1	14,6	3,00
Бутилацетат	8,320	131,8	15,0	2,39
Амилацетат	9,400	148,9	15,3	1,98
Метилпропионат	6,077	96,3	14,4	3,73
Метилвалериат	8,482	130,1	15,1	2,33
Метилкапроат	9,566	146,5	15,3	2,06
Пропанон	4,345	73,4	13,8	5,14
Бутанон	5,631	89,6	14,5	3,90
2-Пентанон	6,446	106,5	14,8	3,10
2-Гексанон	9,209	123,5	15,2	2,57
2-Гептанон	10,140	140,8	15,5	2,26
Тетрагидрофуран	6,358	81,1	15,3	2,79
Диэтиловый эфир	5,119	103,9	13,6	1,55
Дипропиловый эфир	7,272	138,8	14,5	0,82
Диизопропиловый эфир	6,393	141,1	14,1	0,35
Дибутиловый эфир	9,702	170,5	15,2	0,51

* Данные взяты из [9, 10].

Результаты расчетов (табл. 2) показали, что в рассмотренных системах уравнение (9) действительно адекватно описывает зависимость V_g от характеристик сорбата. Однако сравнение с соответствующими величинами $t_{n; 0,95}$ показало, что в случае сложных эфиров и кетонов коэффициенты b_2 малодостоверны ($T_2 < t_{n; 0,95}$). Поэтому из уравнения (9)

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (9)

Сорбаты	b_0	$b_1 \cdot 10^3$	$b_2 \cdot 10^3$	$t_{n; 0,95}$	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Спирты	0,85 ± 0,68	6,45 ± 0,68	-13,0 ± 1	1,89	0,987	0,283	6,8
Простые эфиры	3,08 ± 0,01	8,26 ± 0,03	-60,8 ± 0,5	2,92	0,999	0,004	0,1
Сложные эфиры	2,2 ± 1,6	3,7 ± 6,6	19 ± 108	2,01	0,998	0,163	3,1
Кетоны	-1,1 ± 4,3	12 ± 24	-100 ± 390	2,92	0,988	0,587	9,1

исключили член $b_2 V_B$ и по экспериментальным величинам V_g рассчитали коэффициенты b_0 и b_1 уравнения

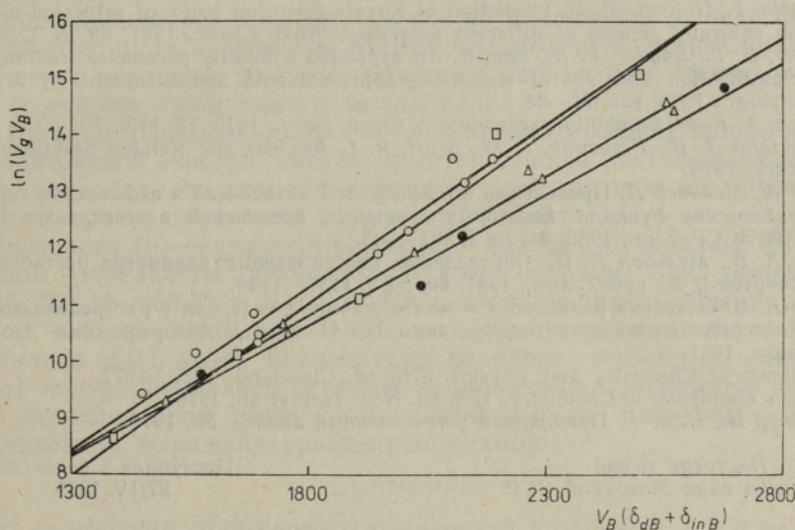
$$\ln(V_g V_B) = b_0 + b_1 V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB}). \quad (10)$$

По способности адекватно описывать изученные системы уравнения (9) и (10) существенно не отличаются (табл. 3, рисунок) — коэффициент вариации $\ln(V_g V_B)$ не превышает 10%.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (10)

Сорбаты	b_0	$b_1 \cdot 10^3$	$t_{n; 0,95}$	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Спирты	$0,91 \pm 0,69$	$5,77 \pm 0,37$	1,86	0,984	0,291	7,0
Простые эфиры	$2,25 \pm 0,89$	$4,65 \pm 0,41$	2,35	0,992	0,325	6,4
Сложные эфиры	$1,96 \pm 0,30$	$4,92 \pm 0,14$	1,94	0,998	0,149	2,8
Кетоны	$0,1 \pm 1,1$	$6,08 \pm 0,56$	2,35	0,988	0,488	7,6



Зависимость $\ln(V_g V_B)$ от $V_B (\delta_{dB} + \delta_{inB})$: ● — эфиры, △ — сложные эфиры, □ — кетоны, ○ — спирты.

Таблица 4

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10) удельные объемы удерживания

Соединение	V_g эксп	V_g расч
1-Пропанол	164,8	143,7
1-Гексанол	6268	6083
Метилацетат	132,5	141,1
Метилпропионат	435,3	394,5
Дипропиловый эфир	1439	1346
Дибутиловый эфир	16362	14346
Бутанол	278,9	272,5
2-Гептанол	25330	30475

Расхождение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (10) величин V_g составляет в среднем 20% (табл. 4). Отчасти такие различия связаны с тем, что параметры δ_d и δ_{in} для полярных сорбатов определены с некоторой ошибкой, которая отражается также в величинах V_g , рассчитанных как по уравнению (9), так и по уравнению (10). Кроме того, при определении коэффициентов регрессии этих уравнений величина A для одного класса соединений принята как постоянная, хотя определенная ее вариация все же имеет место. Это, естественно, также отрицательно сказывается на сходимости экспериментальных и расчетных значений V_g .

Таким образом, полученные уравнения можно применять для грубой оценки удельных удерживаемых объемов и коэффициентов распределения на неполярных стационарных фазах, т. е. использовать их для получения предварительной информации о применимости неподвижных жидких фаз для хроматографического разделения сложных смесей известного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith, R. J., Haken, J. K., Wainwright, M. S. Estimation of dead time and calculation of Kovats indices // J. Chromatogr., 1985, 334, N 2, 95—127.
2. Bermejo, J., Guillen, M. D. Prediction of Kovats retention index of saturated alcohols on saturated phases of different polarity // Anal. Chem., 1987, 59, N 1, 94—97.
3. Karger, B. L., Snyder, L. R., Eon, C. An expanded solubility parameter treatment for classification and use of chromatographic solvents and adsorbents // J. Chromatogr., 1976, 125, 71—88.
4. Barton, A. F. M. Solubility parameters // Chem. Revs., 1975, 75, N 6, 731—753.
5. Hildebrand, J. H., Prausnitz, J. M., Scott, R. L. Regular and Related Solutions. New York, 1970.
6. Игнат А., Мельдер Л. Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции некоторых полярных соединений в гексадекане // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 201—205.
7. Игнат А. В., Мельдер Л. И. Определение составляющих параметра растворимости спиртов // Ж. прикл. хим., 1987, 60, № 5, 1136—1139.
8. Эббер А. В. Описание равновесия в экстракционных системах с распределяющимися кислородсодержащими соединениями без Н-связи // Автореф. канд. дис. Иваново, 1981.
9. Handbook of Chemistry and Physics. 57th ed. Cleveland, 1976—1977.
10. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York et al., 1979.
11. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М., 1973.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/IV 1989

Aare IGNAT

ERIVÄLJUMISMAHTUDE PROGNOOSIMINE GAASI—VEDELIKUKROMATOGRAAFIAS LAHUSTE TEOORIA ABIL

On näidatud võimalus kirjeldada polaarseite ühendite eriväljumismahtusid sõltuvalt sorbaadi füüsikalise-keemilistest parameetritest. Katseandmete alusel on kontrollitud esitatud võrrandite kasutatavust alkoholide, eetrite, estrite ja ketoonide eriväljumismahtude prognoosimiseks heksadekaanis. On leitud, et võrrandeid võib kasutada vaid eriväljumismahtude ja jaotuskoeffitsientide ligikaudseks hindamiseks.

Aare IGNAT

THE PROGNOSTICATION OF SPECIFIC RETENTION VOLUMES IN GLC BY THE SOLUTION THEORY

The possibility of describing the specific retention volumes of polar compounds depending on physico-chemical properties of sorbate has been shown. The application of the presented equations for estimating specific retention volumes of alcohols, ethers, esters and ketones in hexadecane has been checked on the basis of the experimental data. It has been found that the equations may be used only for the approximate estimation of specific retention volumes and partition coefficients.