

Г. ГУСЕВ, Сильвия РАНГ, Анне ОРАВ

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ИЗОМЕРОВ *n*-ТЕТРАДЕЦЕНА

G. GUSSEV, Silvia RANG, Anne ORAV. ADSORPTIONEFFECTIDE MÕJU *n*-TETRADETSEENI ISOMEERIDE RETENTSIIONIINDEKSITE TEMPERATUURISOLTUVUSELE

G. GUSSEV, Silvia RANG, Anne ORAV. THE EFFECT OF ADSORPTION ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF *n*-TETRADECENE ISOMERS

(Представил О. Эйзен)

В [1] было получено линейное уравнение, связывающее логарифмические индексы удерживания с обратной величиной толщины пленки неподвижной жидкой фазы (НЖФ), и вычислены инвариантные индексы удерживания некоторых позиционных изомеров *n*-тетрадецена на стеклянных капиллярных колонках (СКК) с различной средней толщиной ПЭГ 20М. Предполагалось, что внутренняя поверхность СКК близка к идеально гладкой, а НЖФ нанесена равномерно. Приняв эти предположения, среднюю толщину пленки d_f при статическом нанесении фазы можно рассчитать по формуле

$$d_f = (c_f \cdot d_c) / A, \quad (1)$$

где d_c — внутренний диаметр капилляра, c_f — объемная концентрация НЖФ в растворителе, %.

С другой стороны, из уравнения [1]

$$I_i = I_{0,i} + (\delta_i / d_f), \quad (2)$$

где I_i — экспериментально определенный индекс удерживания для конкретной колонки, $I_{0,i}$ — инвариантный индекс удерживания, δ_i — адсорбционный инкремент, можно определить d_f при известных I_i , $I_{0,i}$ и δ_i :

$$d_f = \delta_i / (I_i - I_{0,i}). \quad (3)$$

Инвариантный индекс удерживания $I_{0,i}$ является функцией хроматографических констант и зависит только от констант распределения хроматографируемого вещества и стандартов (*n*-алканов) для данной НЖФ. Адсорбционные инкременты δ_i учитывают вклад в индексы удерживания адсорбции хроматографируемого вещества и стандартов на поверхности раздела газ—НЖФ. Поэтому при известных $I_{0,i}$ и δ_i эффективная толщина пленки, определенная по уравнению (3), не зависит от геометрии внутренней поверхности капилляра. С помощью уравнения (3) можно определять толщину пленки НЖФ на капиллярах с шероховатой поверхностью и хроматографических носителях, имеющих нерегулярную и пористую структуру.

Известно, что внутренняя поверхность металлических капилляров далека от идеальной, она имеет сильно развитую систему мелких трещин, морщин и других неровностей, величина которых достигает 1—2% диаметра капилляра [2]. Тем не менее уравнение (1) часто используется для определения толщины слоя НЖФ и для металлических капилляров. Сравнение величин d_f , рассчитанных по уравнениям (1) и (3), позволяет

оценить погрешность определения d_f при пренебрежении геометрической структурой внутренней поверхности стальных капилляров.

Результаты и их обсуждение. Расчет по уравнению (1) толщины пленок НЖФ в капиллярных колонках из нержавеющей стали, полученных статическим или динамическим способом нанесения НЖФ, может приводить к существенным ошибкам из-за адсорбции ненасыщенных углеводородов на внутренней металлической поверхности капилляра. Так, для 1-й колонки эта величина составила 0,1 мкм, для 2-й колонки — 0,2 мкм, для 3-й — 0,34 мкм, для 4-й — 0,24 мкм, для 5-й — 0,16 мкм, для 6-й — 0,11 мкм. Эти результаты показывают, что использование уравнения (1), не учитывающего шероховатость внутренней поверхности стального капилляра, приводит к большой ошибке (~30%) применительно к использованному в данной работе капилляру (табл. 1, 2).

Таблица 1

Индексы удерживания I и их температурные инкременты для n -тетрадецинов на ПЭГ 20М

Изомеры n -тетрадецена	Колонка 1			Колонка 2			СКК*	
	d_f , мкм							
	0,075			0,156			0,11	0,2
	$I_{90^\circ\text{C}}$	$I_{100^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$	$I_{90^\circ\text{C}}$	$I_{100^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$	$\delta I/\delta T$	$\delta I/\delta T$
1-Тетрадецен	1431,2	1433,6	0,24	1440,8	1442,4	0,16	0,11	0,10
транс-2-	1442,7	1445,3	0,24	1454,1	1455,9	0,18	0,13	0,09
транс-3-	1426,7	1429,0	0,23	1435,7	1437,0	0,13	0,07	0,05
транс-4-	1419,7	1421,7	0,20	1427,2	1428,4	0,12	0,12	0,09
транс-5-	1418,3	1420,6	0,23	1425,7	1427,4	0,17	0,11	0,11
транс-6-	1415,3	1417,8	0,25	1422,9	1424,5	0,16	0,09	0,10
транс-7-	1415,2	1417,2	0,20	1422,1	1423,5	0,14	0,10	0,14
цис-5-	1417,0	1420,0	0,30	1425,8	1428,0	0,22	0,11	0,15
цис-6-	1413,4	1416,2	0,28	1422,8	1424,2	0,14	0,19	0,19
цис-7-	1411,6	1414,6	0,30	1419,9	1422,2	0,23	0,18	0,16

* Данные для СКК, взятые из [1], включены в таблицу для сравнения.

Таблица 2

Индексы удерживания I и их температурные инкременты для n -тетрадецинов на ПЭГ 20М

Изомеры n -тетрадецена	Колонка 3		Колонка 4		Колонка 5		Колонка 6	
	d_f , мкм							
	0,24*		0,21		0,12		0,10	
	$I_{70^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$	$I_{70^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$	$I_{70^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$	$I_{70^\circ\text{C}}$	$\delta I/\delta T$
1-Тетрадецен	1442,9	0,07	1441,7	0,16	1434,7	0,20	1431,4	0,54
транс-2-	1456,2	0,04	1455,5	0,15	1447,1	0,24	1443,3	0,38
транс-3-	1437,9	0,03	1436,8	0,12	1430,3	0,17	1428,3	0,48
транс-4-	1428,5	0,05	1428,0	0,12	1422,3	0,15	1419,9	0,48
транс-5-	1426,9	0,07	1425,6	0,12	1420,6	0,13	1418,6	0,56
транс-6-	1423,4	0,07	1422,8	0,12	1418,3	0,36	1415,3	0,70
транс-7-	1423,0	0,08	1421,6	0,20	1417,3	0,34	1414,7	0,44
цис-3-	1441,4	0,09	1440,0	0,14	1432,7	0,28	1429,1	0,35
цис-4-	1432,0	0,12	1431,1	0,20	1424,4	0,22	1422,3	0,58
цис-5-	1425,3	0,12	1424,6	0,21	1418,6	0,24	1416,1	0,50
цис-6-	1422,2	0,13	1421,4	0,22	1415,2	0,36	1411,7	0,28
цис-7-	1419,7	0,12	1418,5	0,30	1412,2	0,34	1410,0	0,34

* При вычислении d_f по уравнению (3) использовали значения I_0 , i и δ_i из [1].

Взаимодействие с внутренней поверхностью капиллярной колонки из нержавеющей стали увеличивает температурную зависимость индексов удерживания изомеров *n*-тетрадецена (причем для *цис*-изомеров в большей степени) по сравнению со стеклянными капиллярными колонками (табл. 1, 2). Это позволяет сделать вывод о том, что температурная зависимость индексов удерживания обусловлена не только термодинамикой взаимодействия сорбат—НЖФ, но и адсорбционными эффектами на границе поверхность капилляра—НЖФ. Уменьшение толщины пленки в два раза для стального капилляра приводит к увеличению значений инкрементов температурной зависимости приблизительно в 1,5 раза. Для СКК такой зависимости не наблюдается, что свидетельствует о большей инертности стеклянных капилляров.

Экспериментальная часть. На внутреннюю поверхность колонок из нержавеющей стали (50 м × 0,25 мм) наносили ПЭГ 20М высокотемпературным способом из метанольного раствора. Для приготовления колонки 1 использовали раствор НЖФ с концентрацией $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ об., а колонки 2 — $3,2 \cdot 10^{-3}\%$ об. Плотность ПЭГ 20М принята равной 1 г/см³. Использовали хроматограф «Биохром-1». Газом-носителем служил водород. Времена удерживания исследуемых соединений измеряли электронным интегратором «Perkin Elmer M-1» (США) с точностью 1 с. Деление потоков составляло ~1 : 150. «Мертвое» время удерживания определяли расчетным способом по временам удерживания *n*-алканов.

ПЭГ 20М наносили на внутреннюю поверхность колонок 3—6 (50 м × 0,25 мм) динамическим методом с использованием 1—5%-ных растворов НЖФ в хлороформе [3]. Индексы удерживания измеряли на хроматографе «Хром-5». Газом-носителем служил гелий. Деление потоков составляло ~1 : 150.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Г., Ранг С., Березкин В., Орав А. Учет адсорбционных эффектов при определении индексов удерживания углеводородов в капиллярной газожидкостной хроматографии. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, **35**, № 3, 205—210.
2. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М., 1978, 81.
3. Орав А., Кунингас К., Ранг С., Эйзен О. Разделение *n*-тридецинов, *n*-тетрадецинов и *n*-алкинов C₁₀—C₁₄ на капиллярных колонках с полиэтиленгликолем 20М разной полярности. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, **34**, № 2, 105—113.

Волгодонский филиал ВНИИПАВ

Поступила в редакцию
5/V 1988

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР