



УДК 541.183

Характеристики адсорбции, конкурентной сорбции и сольватации для описания удерживания в жидкостной хроматографии. Модель системы с однокомпонентным элюентом

Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 17.02.2011 г.

Аннотация

Развит теоретический подход, объединяющий основные черты различных механизмов удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выведено соотношение для фактора удерживания (коэффициента распределения) аналита, частные случаи которого описаны в литературе.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, физико-химическая модель равновесия, параметр конкурентной сорбции, адсорбция, сольватация.

A theoretical approach, which unifies the basic features of various retention mechanisms in high performance liquid chromatography, is developed. An expression for retention factor (distribution coefficient) of an analyte, special cases of which are described in literature, is deduced.

Keywords: high performance liquid chromatography, physical-chemical model of equilibrium, competition sorption parameter, adsorption, solvation

Введение

Известны трудности описания жидкостно-хроматографических систем, сочетающие в себе проблемы описания адсорбции, растворения и конкуренции в многокомпонентных системах. Существующие теоретические подходы часто выделяют одну из перечисленных проблем, опуская рассмотрение других, что не позволяет создать универсальную и достаточно удобную модель для широкого поля всевозможных фаз и аналитов, рассматриваемых в ВЭЖХ. Так, подходы Снайдера и Сочевинского (С-С) [1,2] и близкие им по духу, рассматривают термодинамику конкурентной сорбции, не детализируя описание механизма распределения и опуская эффекты физической адсорбции на свободной поверхности; подход Скотта – Кучеры (С-К) [3,4], напротив, рассматривает конкретные модели адсорбции и сольватации. Форма записи уравнений в этих подходах имеет характерные отличия: в методе С-С линеаризуется логарифм коэффициента распределения (или коэффициента емкости, или, в конечном счете, исправленного времени удерживания), а в методе С-К ищется линейная связь с долей модификатора для

обратного коэффициента распределения. Снайдером [5] было показано, что метод С-К при определенных предположениях следует из метода С-С. Известен также подход Хорвата и Меландера (Х-М) [6] к описанию режимов обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), в котором предполагается так называемый гидрофобный механизм распределения аналита в системе с неполярным сорбентом и полярным элюентом. В методе Х-М в качестве явления, приводящего к распределению вещества между фазами, рассматривается не адсорбция, как в других методах, а поверхностное натяжение на межфазной границе хроматографической системы. Каждый из перечисленных теоретических методов, является удобной идеализацией, предназначенной для различных областей ВЭЖХ.

Ниже описан общий подход, представляющий собой развитие подхода С-С на всю область сорбентов и элюентов для ВЭЖХ, имеющий частными случаями подходы С-С, С-К и Х-М, требующий небольшого числа переносимых эмпирических параметров.

Выбор и характеристика идеальной системы

Нижеследующий вывод предполагает идеальность системы. Признаками идеальной системы являются такие свойства, как

- пренебрежимо малое содержание аналита (A, i),
- пренебрежимо малая сорбируемость растворителя (O), на базе которого готовится подвижная фаза (ПФ),
- образование полного адсорбированного монослоя при контакте адсорбента, или неподвижной фазы (НФ), с чистым модификатором (M).

Низкая сорбируемость растворителя — распространенный принцип при выборе условий для ВЭЖХ. В качестве модификатора выбирается вещество промежуточной полярности, обладающее хорошими поверхностно-активными свойствами.

Противоположная полярность растворителя и НФ способствует плохой смачиваемости поверхности адсорбента, что приводит к незаполненности тех пор, диаметр которых, δ , меньше критической величины δ_c для используемого давления p . В соответствии с законом Лапласа запишем

$$\delta_c = \frac{4\sigma}{p}, \quad (1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Так, в ОФ ВЭЖХ растворителем является вода, давление имеет порядок 10 МПа, что согласно (1) соответствует $\delta_c \approx 30$ нм. В этих условиях поры с меньшим диаметром не участвуют в образовании межфазной поверхности. На долю таких пор приходится существенная часть поверхности адсорбента, которая в силу названных причин не участвует в распределении аналита. В присутствии модификатора, являющегося поверхностно-активным веществом, коэффициент поверхностного натяжения σ снижается (довольно сильно — в 3÷20 раз). Пропорционально уменьшается критический диаметр пор, а рабочая поверхность растет за счет включения в процесс многочисленных мезопор (пор диаметром 1÷30 нм). Итак, из-за малой величины поверхности раздела фаз, образованной только выпуклой поверхностью адсорбента и поверхностью макропор, в реальных пористых системах без поверхностно-активных веществ коэффициент распределения аналита Γ_0 может

оказаться существенно меньше величины, рассчитанной в идеальных моделях из предположения участия в процессе всей поверхности адсорбента.

И все же, эффект резкого уменьшения межфазной поверхности при использовании чистого растворителя на практике почти не наблюдается. Дело в том, что для сорбентов, уже контактировавших с подвижной фазой, содержащей модификатор, поверхность мезопор оказывается гидрофильной из-за адсорбированного в предыдущих экспериментах модификатора. По этой причине методики наполнения адсорбентом хроматографических колонок для ВЭЖХ предусматривают проведение процедуры набивки под высоким давлением из суспензии, приготовленной на чистом или разбавленном модификаторе.

Таким образом, реальные хроматографические системы в общих чертах повторяют идеальные, что допускает использование идеальных моделей как удобного приближения.

Аналит при проведении хроматографического эксперимента находится в двух термодинамических состояниях: сорбата — сорбированного вещества, и солюта — растворенного вещества. Химически сорбат может отличаться от солюта составом и величиной сольватной оболочки (по этой причине и введены разные названия), однако 1 «молекула» сорбата или солюта содержит 1 молекулу аналита по определению.

Представим всю гетерофазную систему в виде трех частей:

stationary phase (sp) | homogeneous liquid phase (hlp) | mobile phase (mp)

В этой схеме промежуточное состояние hlp введено для удобства теоретического описания межфазного равновесия. Оно имеет те же характеристики, что и у подвижной фазы, за исключением свойства, изменяющего сольватацию. Иными словами, в sp и hlp аналит по составу сольватной оболочки одинаков и соответствует сорбату, а в виде солюта аналит находится только в mp. Такая схема возможна из-за того, что перестройка сольватной оболочки аналита происходит в жидкой фазе, при определенном удалении от межфазной границы (рис. 1).

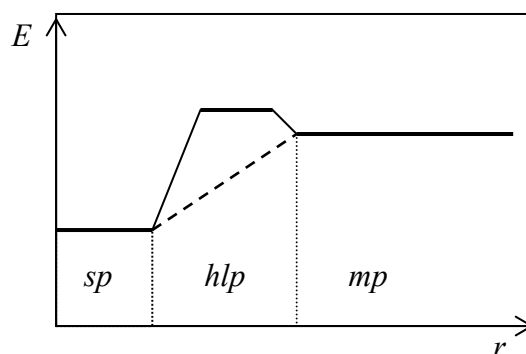


Рис. 1. Диаграмма «энергия — расстояние» состояний аналита на различном удалении от поверхности раздела фаз. Штриховая линия соответствует реальному переходу между состояниями **sp** и **mp**, который эквивалентен модельному процессу, связанному с существованием состояния **hlp** (показано ломаной, соединяющей концы штриховой линии)

Слово «гомогенная» в названии промежуточного состояния жидкой фазы введено для отличия от ее остальной части. Последнюю (**mp**), характеризующую устойчивое состояние смеси растворителей, можно представить как набор виртуальных кластеров из молекул О и М — заготовок для сольватных оболочек аналита, среди которых и происходит распределение аналита. Различия параметров

состояний **hlp** и **mp** обусловлены эффектами сольватации, которые проявляются в отличии активности аналита в ПФ от его концентрации. Таким образом, система «неподвижная фаза – подвижная фаза» разбивается на две более простые системы: **hlp – sp** и **hlp – mp**.

Система hlp – sp

Средняя мольная энергия аналита на поверхности адсорбента определяется как

$$e = e_0(1 - \theta) + e_1\theta, \quad (2)$$

где θ — доля заполнения поверхности модификатором (эквивалентное определение: объем адсорбированного модификатора в единицах объема его монослоя), e_0, e_1 — соответственно энергия моля сорбата на пустой и заполненной модификатором поверхности.

Аналогичное соотношение имеет место в подвижной фазе, вдали от межфазной поверхности

$$e' = e'_0(1 - v) + e'_1v, \quad (3)$$

где e'_0, e'_1 — соответственно энергия моля аналита в растворителе и в чистом модификаторе; v — объемная доля модификатора в жидкой фазе.

В разных вариантах ВЭЖХ роль адсорбции различна: от большой — для адсорбционной хроматографии, характерной для нормально-фазовых способов, до незначительной — в распределительной хроматографии, характерной для обращенно-фазовых способов. Для последнего случая уравнение (2) также пригодно, однако смысл параметров несколько смещается: вместо поверхности адсорбента, на которой рассматриваются свойства аналита, в этом случае, согласно представлениям Хорвата и соавт. [6], надо говорить о поверхности жидкости. Впрочем, и то, и другое относится к поверхности раздела неподвижной и подвижной фаз. С учетом этого замечания смысл параметров уравнения (2) уточняется для ОФ ВЭЖХ следующим образом: θ — доля заполнения поверхности жидкой фазы модификатором, которая превышает v благодаря поверхностно-активной способности модификатора (эти величины равны между собой только в крайних точках изотермы: $v = 0, 1$, см. рис.2); e_0, e_1 отличаются от e'_0, e'_1 на величины эффектов поверхностного натяжения. Таким образом, формально описание рассмотренных вариантов различается только более широкой возможностью варьировать свойства НФ в случае адсорбционной хроматографии.

В простой системе без модификатора закон распределения Гиббса связывает разность энергий при изотермическом процессе с коэффициентом распределения аналита:

$$e_0 - e'_0 = -RT \ln \Gamma_0 \quad (4)$$

Обобщая это уравнение на случай, включающий конкурентную сорбцию модификатора, получим

$$e - e' = -RT [\ln \Gamma - n(\ln \Gamma_M - \ln \Gamma_{0M})] \quad (5)$$

где R — газовая постоянная, T — температура, Γ, Γ_0 — коэффициенты распределения аналита в общем случае и в системе с чистым растворителем, соответственно (индекс i аналита везде, где нет необходимости, будем опускать); Γ_M, Γ_{0M} — коэффициенты распределения модификатора при его доле в ПФ, равной

соответственно ν и 0; n — стехиометрический коэффициент, равный числу молекул M , вытесняемых с поверхности одной молекулой аналита. Согласно представлениям Снайдера $n = w_i/w_M$ — отношение молекулярных площадок сорбата и модификатора, а согласно Сочевинскому n — это число активных центров адсорбента, одновременно взаимодействующих с одной молекулой сорбата. Последняя трактовка совпадает с представлениями об ионном обмене многозарядных ионов. Оба определения для достаточно больших молекул сорбата практически эквивалентны, однако мы будем придерживаться определения Снайдера.

Вычтем (5) из (4) и подставим (2,3):

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_0 - S\theta + S'\nu + n(\ln \Gamma_M - \ln \Gamma_{0M}), \quad (6)$$

где

$$S = \frac{e_1 - e_0}{RT}, \quad S' = \frac{e'_1 - e'_0}{RT} \quad (7)$$

Удобство формул (7) состоит в том, что они содержат только энергии чистых состояний: аналит, помещенный в растворитель (e'_0) или в чистый модификатор (e'_1), адсорбированный на свободной поверхности (e_0) или в монослое модификатора (e_1).

Коэффициент распределения модификатора выражается через его доли в фазах

$$\Gamma_M = \frac{\theta a_1}{\nu c_1}; \quad \frac{a_1}{c_1} = \frac{s}{N_A w_M} \frac{N_A m_M}{\rho_1} = \frac{s m_M}{w_M \rho_1}, \quad (8)$$

где s — удельная поверхность адсорбента; a_1 — емкость монослоя из молекул M ; c_1, ρ_1 — концентрация и плотность чистого модификатора, w_M, m_M — площадь, занимаемая в монослое, и масса молекулы M ; N_A — число Авогадро.

Обозначив

$$\Gamma_{0M} = \kappa \frac{a_1}{c_1}, \quad \text{где } \kappa = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\theta}{\nu}, \quad (9)$$

получим выражение для $\Gamma(\nu, \theta)$ с 5-ю параметрами:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_0 - S\theta + S'\nu + n \left(\ln \frac{\theta}{\nu} - \ln \kappa \right), \quad (10)$$

Параметры связывает условие на правой границе интервала изменения доли M в ПФ (на левой границе уравнение (10) выполняется тождественно). Для $\nu = 1$ и $\theta = 1$ согласно (10) запишем:

$$\ln \Gamma_0 - \ln \Gamma_1 = S - S' + n \ln \kappa. \quad (11)$$

где Γ_1 — коэффициент распределения аналита в системе сорбент – чистый модификатор.

Отметим, что связь S' с параметрами адсорбции в форме (11) обусловлена характером изотермы, постулированным для идеальной системы (рис.2).

Если бы значения $\nu = 1$ и $\theta = 1$ достигались не одновременно, то в уравнении (11) появился бы дополнительный параметр, добавляющий степень свободы для S' . Однако возможная поправка относится к области высоких долей модификатора, не сильно значимой для практики. В этой связи, принимая определение состояния **hlp** с изотермой, для которой постулируется одновременное достижение предельных концентраций в фазах: $\nu = 1, \theta = 1$ (при $\nu < 1$ должно быть $\theta < 1$), мы переносим

рассмотрение особенностей распределения аналита в жидкой фазе, в большей мере определяющих величину S' , на систему **hlp — mp**.

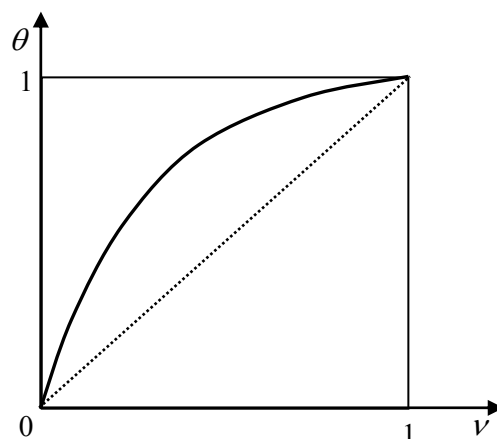


Рис. 2. Общий вид изотермы адсорбции/распределения модификатора на поверхности раздела фаз в нормированных величинах. Наклон в начале изотермы определяется константой Генри κ , которая обычно больше 1 (сплошная кривая); для линейной изотермы (пунктирная кривая) $\kappa = 1$

Коэффициент распределения аналита в системе с чистым модификатором Γ_1 можно определить по закону действующих масс из реакции вытеснения n молекул M молекулой сорбата:

$$\Gamma_1 = K_{Mi} \left(\frac{a_1}{c_1} \right)^n \quad (12)$$

Ранее, в рамках принятой здесь модели для малых заполнений поверхности модификатором ($\theta \ll 1$), в предположении равенства стехиометрических коэффициентов сорбции молекул аналита и модификатора ($n = 1$) было получено выражение [7]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \left(1 - \theta + \alpha \frac{\theta^2}{x} \right), \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{K_{0M} K_{Mi}}{K_{0i}} \frac{w_i}{w_M} \sqrt{\frac{m_i}{m_M}} = \frac{\Gamma_{0M} K_{Mi}}{\Gamma_{0i}} \sqrt{\frac{m_i}{m_M}}, \quad (14)$$

индексы $0, M, i$ относятся соответственно к растворителю, модификатору и сорбату; w_i, m_i — площадь, занимаемая на поверхности, и масса молекулы сорбата; K_{0M}, K_{0i} — константы адсорбции модификатора и сорбата, соответственно, в системе «адсорбент — растворитель», K_{Mi} — константа обмена сорбата на модификатор: процесса сорбции аналита при десорбции модификатора. Второе равенство в (14) получено при подстановке связи константы Генри с константой адсорбции:

$$\Gamma_{0X} = a_X K_{0X}, \quad a_X = \frac{s}{N_A w_X}, \quad X = M, i.$$

Величина α называется конкурентным отношением:

$$\alpha = \frac{\alpha_i}{\alpha_M^n},$$

— она равна отношению соответствующих степеней параметров конкурентной сорбции молекул i и M вида

$$\alpha_X = \frac{K_{RX}}{\Gamma_{0X}} \sqrt{m_X}$$

(K_{RX} — константа обмена молекулы X на молекулу вещества сравнения R). Отметим, что зависимость от масс, выведенная теоретически в работах [7,8], подтверждается эмпирической зависимостью, приведенной для родственной величины S в [9] (формула (6.3)).

С учетом (9) аргумент x в (13) равен:

$$x = K_{0M} c = K_{0M} c_1 v = \frac{\Gamma_{0M} c_1}{a_1} v = \kappa v; \quad (15)$$

$c = c_1 v$ — молярная концентрация модификатора в ПФ.

Распространяя подход, описанный в работе [7], на случай $n \neq 1$, вместо (13) получим

$$\Gamma = \Gamma_0 \left(1 - \theta + \alpha \frac{\theta^{n+1}}{x^n} \right). \quad (16)$$

На основании (12,14), убирая для краткости записи член с массами в величину константы обмена (и далее, в соответствии с (12) — в поправку для Γ_1), запишем

$$\alpha = \frac{K_{Mi}}{\Gamma_0} \Gamma_{0M}^n = \frac{K_{Mi}}{\Gamma_0} \left(\frac{\kappa a_1}{c_1} \right)^n = \frac{\kappa^n \Gamma_1}{\Gamma_0}. \quad (17)$$

Сравнивая (16) и (10), учитывая (15) и значение предела: $\frac{\theta}{x} \Big|_{\theta \ll 1} = \frac{\theta}{\kappa v} \Big|_{\theta \ll 1} = 1$,

найдем связь:

$$S = 1 - \alpha \left(\frac{\theta}{x} \right)^n \Big|_{\theta \ll 1} = 1 - \alpha \quad (18)$$

Отметим, что, являясь отношением положительных величин, α строго больше 0. По этой причине верхний предел для значений S равен 1. Когда сорбируемость на поверхности, покрытой модификатором, слабее, чем на свободной поверхности ($e_1 > e_0$), тогда в соответствии с (7) $S > 0$ и согласно (18) $\alpha < 1$. Таким образом, неравенство $0 < \alpha < 1$ характеризует наиболее распространенный случай. Однако возможен и противоположный случай — с усилением сорбции аналита в присутствии небольшой концентрации модификатора, который реализуется, например, в ион-парной хроматографии и подобных ей способах ВЭЖХ. В таком случае $\alpha > 1$, а $S < 0$.

Подстановка (18) в (11) дает выражение для S' :

$$S' = 1 - \alpha + \ln \alpha \leq 0 \quad (19)$$

Для $(1 - \alpha)^2 \ll 1$ выражение (19) упрощается: $S' \approx -\frac{1}{2}(1 - \alpha)^2$.

Введем относительный коэффициент распределения: $y = \Gamma/\Gamma_0$, и перепишем (10) в новых обозначениях:

$$-\ln y = (1 - \alpha)\theta + (\alpha - 1 - \ln \alpha)v + n \left(\ln \kappa - \ln \frac{\theta}{v} \right), \quad (20)$$

где согласно (17) $\alpha = \kappa^n y_1$. Таким образом, выражение (20) отражает связь относительного коэффициента распределения анализата с двумя факторами нелинейности: отклонением от единицы конкурентного отношения и нелинейностью изотермы сорбции модификатора.

Изотерма сорбции

Для перехода к одному аргументу необходимо задать функциональную связь между долями M в фазах: $\theta = \mathcal{G}(v)$. Эта связь следует из изотермы распределения модификатора (см., напр., рис.2). Наиболее простая и часто встречающаяся в адсорбции зависимость — изотерма Ленгмюра. В используемых обозначениях с учетом граничных условий она имеет следующий вид:

$$\theta = \frac{\kappa v}{1 + (\kappa - 1)v} \quad (21)$$

Более общий вид имеет изотерма БЭТ для многослойной адсорбции (ниже использована форма зависимости адсорбции от доли вещества в растворе вместо давления — параметра газовой фазы):

$$\theta = \frac{\kappa v}{[1 - v' + (\kappa - 1)v](1 - v')}, \quad v' = \frac{v}{v_\infty}, \quad v_\infty = \mathcal{G}^{-1}(\infty),$$

где θ — объем адсорбированного модификатора в единицах объема монослоя; v_∞ — доля модификатора, при которой на поверхности адсорбента возникает конденсированная фаза ($\theta = \infty$). Конденсированная фаза должна отделяться от ПФ, т.е. быть *другой* жидкой фазой. Такая ситуация нежелательна для ВЭЖХ: возникающая пленка конденсата затрудняет массообмен между фазами и сильно снижает площадь поверхности, т.е. емкость НФ. Во избежание этого ПФ в ВЭЖХ обычно представляет собой истинный раствор модификатора в растворителе на всем диапазоне изменения его концентрации. В таком случае $v_\infty \geq 1$ (здесь v_∞ надо интерпретировать как параметр межмолекулярного взаимодействия, так как доля, превышающая единицу, лишена физического смысла). При $v_\infty \rightarrow \infty$ изотерма БЭТ принимает вид изотермы Ленгмюра (21). Для развиваемого здесь подхода достаточно ограничиться именно этим крайним случаем.

Вывод основных соотношений

Подставим (17, 21) в (20):

$$\begin{aligned} -\ln y &= \frac{\kappa v(1 - \alpha)}{1 + (\kappa - 1)v} + v(\alpha - 1 - \ln \alpha) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] = \\ &= -v(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] - v(1 - v) \frac{(\alpha - 1)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)v} \end{aligned} \quad (22)$$

Параметр n исчезает для случая квазилинейной изотермы, когда $|\kappa - 1| \ll 1$; пренебрегая квадратичными членами по малой величине $(\kappa - 1)$, из (22) получим:

$$\ln y = v[\ln y_1 - (1 - v)(1 - y_1)(\kappa - 1)]. \quad (23)$$

Уравнение (23) содержит всего 2 параметра. Из него следует известная связь коэффициента распределения анализата с долей модификатора в подвижной фазе $-\ln y = av + bv^2$; $a, b = \text{const}$, найденная эмпирически [10,11]. Обратим внимание на то, что обычно $y_1 \ll 1$; в таком случае

$$\ln y = v[\ln y_1 - (1 - v)(\kappa - 1)]. \quad (23)$$

Отсюда найдем вид эмпирических коэффициентов: $a = -\ln y_1 + \kappa - 1$, $b = 1 - \kappa$, — коэффициент при линейном члене положителен и мало отличается от $-\ln y_1$ ($|\kappa - 1| \ll 1$), а коэффициент при квадратичном члене отрицателен при выпуклой изотерме ($\kappa > 1$) и обусловлен ее нелинейностью.

Другое следствие уравнения (22) — для $|S| \ll 1$, при подстановке (18) имеет вид:

$$-\ln y = n \ln[1 + (\kappa - 1)v] + \frac{S\kappa v}{1 + (\kappa - 1)v}, \quad y_1 = \kappa^{-n} e^{-S},$$

Из-за малости второго слагаемого здесь можно уйти от логарифмов:

$$\frac{1}{y} = \frac{[1 + (\kappa - 1)v]^n}{1 - \frac{S\kappa v}{1 + (\kappa - 1)v}} = \frac{[1 + (\kappa - 1)v]^{n+1}}{1 + (\alpha\kappa - 1)v} \approx [1 + (\kappa - 1)v]^n. \quad (24)$$

Зависимость (24) описывается двумя параметрами и также имеет эмпирическое подтверждение [3,4].

Система **hlp** – **mp**

Система **hlp-mp** проще рассмотренной выше системы **hlp-sp** тем, что не имеет границы раздела фаз. В остальном эти системы подобны: кластеры, содержащие растворитель и модификатор в соотношении, отличном от сольватной оболочки аналита в состоянии **hlp**, аналогичны микрочастицам некоторого сорбента, равномерно распределенным в ПФ.

Введем параметры с индексом m , аналогичные параметрам предыдущего раздела (отмечаемым индексом s), оставляя без индекса символы параметров полной системы. Коэффициент распределения солюта в системе **hlp-mp** между кластерами и гомогенной частью раствора для удобства обозначим специальным символом γ . Если иметь в виду, что в уравнениях предыдущего раздела участвует только та часть аналита, которая находится вне кластеров, отличающих фазу **mp** от **hlp**, то под коэффициентом активности солюта следует понимать величину γ^{-1} , обратную коэффициенту распределения солюта. Для того чтобы получить коэффициент распределения в полной системе необходимо взять отношение:

$$\Gamma = \Gamma_s / \gamma, \text{ или } y = y_s / \gamma,$$

где y_s — относительный коэффициент распределения, полученный выше. Кроме того, мы должны изменить граничные условия: оставляя, как и раньше, $y_0 = y_{s0} = 1$, теперь для коэффициента распределения на левой границе диапазона изменения состава ПФ имеем $\gamma_0 = 1$. Тогда согласно (11)

$$\ln \Gamma_0 - \ln \Gamma_{s1} + \ln \gamma_1 = S - S' + n \ln \kappa,$$

откуда при подстановке (17) и

$$\alpha = \alpha_s / \gamma_1 \quad (25)$$

найдем:

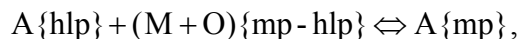
$$S' = S + \ln \alpha_s - \ln \gamma_1 = S + \ln \alpha \quad (26)$$

Получили прежний вид связи между параметрами (см. (19)), благодаря введенным преобразованиям для Γ и α при сохранении выражения (18) $S = 1 - \alpha_s$. Нетрудно заметить, что на величину S' влияет не только α , как в (19), но и

непосредственно связанный с разностью энергий сольватации аналита параметр γ_1 (см. комментарий к формуле (11)).

Изотерма сольватации

Согласно подходу С-С параметр γ определяется из условия равновесия реакции:



где символы в фигурных скобках обозначают состояние молекул А, М и О — аналита, модификатора и растворителя, соответственно; разность {mp-hlp} обозначает изменение чисел молекул (М и О) в сольватной оболочке аналита при его переходе из состояния сорбата в состояние солюта (напомним, что сольватная оболочка аналита в состояниях **sp** и **hlp** одинакова). Связь коэффициента распределения с концентрациями растворителей удобно записать в логарифмах:

$$\ln \gamma = a - b_M \ln v + b_O \ln(1 - v); \quad a, b_M, b_O = \text{const}.$$

В отличие от изложенной здесь точки зрения на сольватацию как энергетически детерминированную химическую реакцию, рассмотрим подход, базирующийся на аналогии процессов **hlp-mp** и **hlp-sp**.

Рассмотрим, как происходит распределение молекул модификатора между фазой **hlp** и кластерами О. Определим θ_m как среднее отношение объема М в кластере О к объему кластера. Умножив θ_m на объемную долю О, равную $(1 - v)$, получим объемную долю молекул М, распределенных в кластерах О. Этой величине пропорциональна вероятность перехода М из кластера в фазу **hlp**. Вероятность внедрения М в кластер пропорциональна свободному объему кластера, т.е. величине $(1 - \theta_m)$, и концентрации М в фазе **hlp**, пропорциональной v . Из равенства указанных вероятностей следует выражение для константы равновесия:

$$\kappa_m = \frac{\theta_m(1 - v)}{v(1 - \theta_m)} \quad (27)$$

ости уравнения (27) безразлично, какие молекулы создают кластеры: О или М, или и те, и другие. Полученное уравнение приводит к лэнгмюровской зависимости

$$\theta_m = \frac{\kappa_m v}{1 + (\kappa_m - 1)v} \quad (28)$$

где κ_m — константа распределения модификатора между сольватными оболочками аналита на поверхности раздела фаз и внутри жидкой фазы.

В системе **hlp-mp** отсутствует граница раздела фаз, следовательно, можно пренебречь конкуренцией между аналитом и модификатором: в сплошной однородной среде, каковой является жидкая фаза, любое перемещение пробной молекулы можно представить как конкурентный процесс занятия вакантного объема. (Под пробными мы понимаем молекулы, находящиеся в системе в незначительной концентрации.). Однако гомогенность среды нивелирует среднестатистический выигрыш от перестановки разных молекул. Отсутствие конкуренции молекул А и М задается в модели подстановкой

$$n_m = 0.$$

Вывод итоговых соотношений

Сделаем в (22) замены: $y_m \rightarrow \gamma$, $\alpha_m \rightarrow \gamma_1$ (по определению и на основании (25), соответственно). Получим:

$$\ln \gamma = v \ln \gamma_1 - \frac{v(1-v)(1-\gamma_1)(\kappa_m - 1)}{1 + (\kappa_m - 1)v} \quad (29)$$

Сложим (22) и (29) и подставим равенство $\ln y_1 = \ln y_{s1} - \ln \gamma_1$:

$$-\ln y = -v(\ln y_1 + n \ln \kappa_s) + n \ln[1 + (\kappa_s - 1)v] + v(1-v) \left[\frac{(1-\alpha_s)(\kappa_s - 1)}{1 + (\kappa_s - 1)v} + \frac{(1-\gamma_1)(\kappa_m - 1)}{1 + (\kappa_m - 1)v} \right] \quad (30)$$

1. Рассмотрим случай, характеризующийся незначительными эффектами взаимной сольватации О и М. В этом случае $\kappa_m = 1$, и состав кластеров не отличается от состава сольватной оболочки аналита вне кластеров. Отсюда следует и равенство $\gamma_1 = 1$. Подставив эти значения и (25) в (30), получим:

$$-\ln y = -v(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] + v(1-v) \frac{(1-\alpha)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)v}. \quad (31)$$

Выражения (31) и (22) формально совпадают, а значит, для этого случая также справедливы следствия (23-24) из уравнения (22).

2. В другом случае эффекты взаимной сольватации О и М являются основными в процессе распределения вещества между фазами (например, в ОФ ВЭЖХ). Здесь полагаем равенство: $\kappa_m = \kappa_s = \kappa$. На основании (30) и равенства $\alpha_s - \gamma_1 = \gamma_1(\alpha - 1)$ запишем:

$$-\ln y = -v(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] + \gamma_1 v(1-v) \frac{(1-\alpha)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)v} \quad (32)$$

Полученное уравнение отличается от (22) коэффициентом γ_1 у последнего члена, который можно интерпретировать как множитель у доли О при $v \approx 1$: $\gamma_1(1-v)$. Таким образом, γ_1 — это коэффициент активности растворителя в почти чистом модификаторе. Эта величина определяется отношением доли О в кластерах с аналитом к его усредненной доле в ПФ вблизи точки чистого модификатора, т.е. γ_1 есть предел отношения $\frac{1-\theta_m}{1-v}$ при $v \rightarrow 1$. Воспользовавшись изотермой (27), найдем:

$$\gamma_1 = \lim_{v \rightarrow 1} \frac{1-\theta_m}{1-v} = \lim_{v \rightarrow 1} \frac{1}{1 + (\kappa_m - 1)v} = \frac{1}{\kappa_m} \quad (33)$$

Заметим, что связь (33) верна для обоих рассмотренных случаев, поэтому она может служить удобным приближением и для промежуточного варианта.

Подставив (33) в (32), получим:

$$-\ln y = -v(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] + v(1-v) \frac{(1-\alpha)(\kappa - 1)}{\kappa[1 + (\kappa - 1)v]} \quad (34)$$

Рассмотренные два случая являются крайними: в первом главным фактором распределения является адсорбция, а во втором — сольватация. Общий случай модели удерживания в ВЭЖХ, описываемый уравнением (30), принадлежит интервалу между выражениями (31) и (34). Подставим в (30) связь (33) и произведем замены: $\kappa_s \rightarrow \kappa$ и $\alpha_s \rightarrow \alpha\gamma_1$. Тогда получим:

$$-\ln y = -v(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)v] + v(1-v) \left[\frac{(1-\alpha\gamma_1)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)v} + \frac{(1-\gamma_1)^2}{\gamma_1 + (1-\gamma_1)v} \right] \quad (35)$$

Уравнение (35) представляет собой наиболее общее выражение для относительного фактора удерживания в жидкостной хроматографии, в котором

используется 4 параметра: $n, \kappa, \gamma_1, \gamma_1$ (параметр α связан с первыми тремя формулой (17)). Абсолютная величина коэффициента распределения требует знания еще одной величины: Γ_0 — коэффициента распределения аналита в условиях, когда ПФ представляет собой чистый растворитель.

Варианты зависимости $y(v)$

Во избежание чрезмерного усложнения описания мы ограничимся исследованием только указанных выше крайних случаев. На рис.3 графиками функций (31) и (34) ограничена область режимов ВЭЖХ для параметров $\kappa=100, \alpha=5, n=1$.

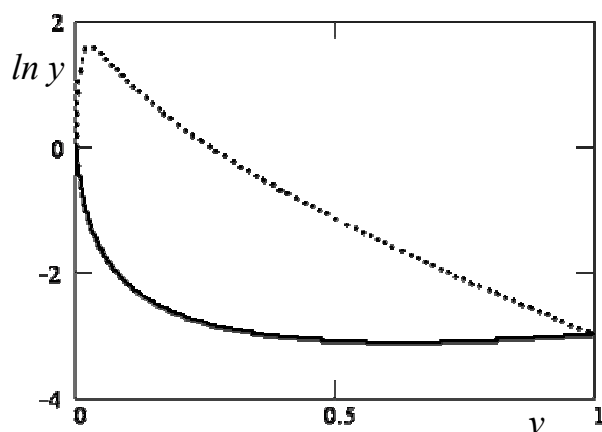


Рис. 3. Графики функций (31) (пунктирная линия) и (34) (сплошная линия), рассчитанные для параметров $\kappa=100, \alpha=5, n=1$

Видна особенность режимов с $\alpha > 1$, проявляющаяся в немонотонности зависимости $y(v)$ (максимум на пунктирной линии). На графике, показанном сплошной линией виден минимум. Такая U-образная зависимость наблюдается при режимах, в которых селективность изменяется от величин, характерных для ОФ ВЭЖХ, к величинам, характерным для НФ ВЭЖХ [12]. Более четко она проявляется на рис.4.

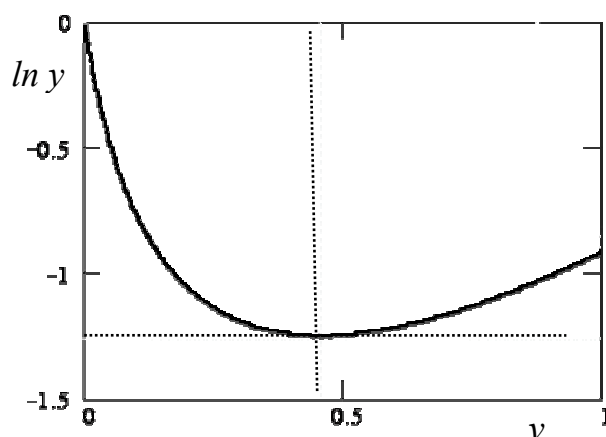


Рис. 4. График функции (34), рассчитанный для параметров: $\kappa=25, \alpha=10, n=1$. Координаты минимума (0.46, -1.25)

При $\alpha < 1$ зависимости ведут себя похожим образом (рис.5), а при $\alpha = 1$ — совпадают.

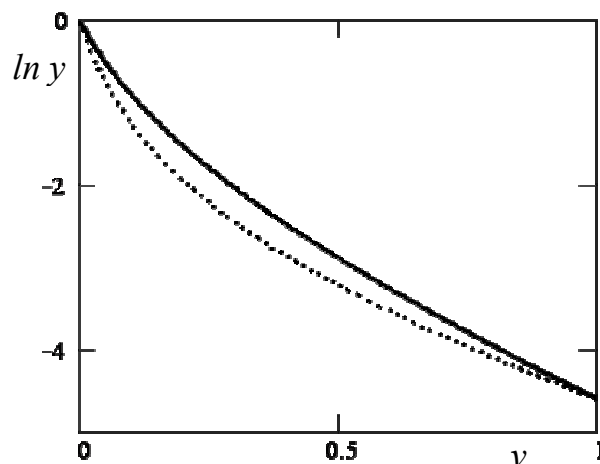


Рис. 5. Графики функций (31) (пунктирная линия) и (34) (сплошная линия), рассчитанные для параметров $\kappa = 10$, $\alpha = 0.1$, $n = 1$

Заключение

Общие выражения, полученные в настоящей работе, являются результатом феноменологического подхода, развивающего известные работы Снайдера, Хорвата и др. Помимо совмещения понятий адсорбции, конкурентной сорбции и растворимости в едином уравнении (35), к отличиям представленного описания можно отнести введение нового параметра — конкурентного отношения α , зависящего от констант Генри, масс, молекулярных площадок и константы обмена молекул аналита и модификатора. Возникает вопрос: как уменьшить число параметров и тем самым повысить предсказательную силу теории? Ответ лежит в области квантовой и молекулярно-статистической теорий, дающих связи и методы расчета используемых величин. Попытка решения этой проблемы с помощью теории обобщенных зарядов и базирующегося на ней метода расчета адсорбции [13] будет рассмотрена автором в готовящейся работе.

Список литературы

1. Snyder L.R. Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1968.
2. Soczewinski E. Solvent Composition Effects in Thin-Layer Chromatography Systems of the Type Silica Gel-Electron Donor Solvent // Anal.Chem. 1969. V. 41. P. 179.
3. Scott R.P.W., Kucera P. A Rational Series of Solvents for Use in Incremental Gradient Elution // Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 749.
4. Scott R.P.W.; Kucera P. Solute Interaction with the Mobile and Stationary Phases in Liquid-Solid Chromatography // J. Chromatogr. 1975. V. 112. P. 425-442.
5. Snyder L.R.; Poppe H. Mechanism of Solute Retention in Liquid-Solid Chromatography and the Role of the Mobile Phase in Affecting Separation. Competition versus "Sorption" // J. Chromatogr. 1980. V.184. P. 363-413.

6. Horvath, C.; Melander, W.; Molnar, I. Solvophobic Interactions in Liquid Chromatography with Nonpolar Stationary Phases // J. Chromatogr. 1976. V.125. P. 129-156.

7. Долгоносов А.М. Параметр конкурентной сорбции для описания удерживания в жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11, вып.1. С. 32-42.

8. Долгоносов А.М. Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение изотопозамещенных молекул метана // Журн. физ. химии. 2003. Т.77, №12. С.2219-2225.

9. Snyder L. R.; Dolan J.W. High-Performance Gradient Elution. The Practical Application of the Linear-Solvent-Strength Model, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2007. 461 p. (p.230-231)

10. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии/Пер. с англ. М., Мир. 1989. 399 с.

11. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж, Водолей. 2004. 528 с.

12. Lochmuller C.H., Hamzavi-Abedi M.A., Ou C.-X. Retention Anomaly in Ternary Solvent Systems in Reversed-Phase Liquid Chromatography, J. Chromatogr., 387 (1987) 105-120.

13. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176 с.

Долгоносов Анатолий Михайлович — д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. — Dr.Sc.Chem., Lead. research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail: amdolgo@mail.ru