



УДК 543.544:543.45

Плотность бинарных подвижных фаз для обращенно-фазовой жидкостной хроматографии

Рудакова Л.В.

Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

Рудаков О.Б., Барсукова Л.Г., Кривнева Г.Г.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 19.03.2012 г.

Аннотация

Изучены изотермы плотности бинарных подвижных фаз от объемной доли органических растворителей (модификаторов) для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Обсуждено влияние температуры на плотность бинарных подвижных фаз вода – модификатор.

Ключевые слова: изотермы показателя преломления, бинарные подвижные фазы, высокоэффективная жидкостная хроматография, гексан, вода, этанол, метанол, изопропанол, ацетонитрил, диоксан, тетрагидрофуран, хлороформ

Isotherms of density of binary mobile phases depending on a volume fraction of organic solvents (modifiers) for reverse-phase high performance liquid chromatography are investigated. Influence of temperature on density of binary mobile phases “water – modifier” is discussed.

Key words: Isotherms of density, binary mobile phases, high performance liquid chromatography, water, ethanol, methanol, isopropanol, acetonitrile, dioxane, tetrahydrofuran

Введение

Как правило, данные «состав – свойство» для бинарных смесей растворителей в справочной литературе, базах данных и публикациях по физической химии отнесены к массовой или мольной доле растворителей, реже к объемной доле. Это связано с тем, что объемные свойства растворов зависят от природы смешиваемых растворителей, наблюдается сжатие или расширение при смешивании, что приводит к изменению истинной объемной доли i -го компонента в смеси, на эту величину влияет так же температура.

Вместе с тем ручная или автоматическая дозировка жидких компонентов в лабораторных условиях для создания бинарных или многокомпонентных смесей растворителей в качестве подвижных фаз для ВЭЖХ обычно осуществляется волюмометрическим методом, т.е. подачей в ёмкость или смеситель заданных

объемов этих компонентов, за объемную долю модификатора по умолчанию принимают величину:

$$\varphi_2 = V_2 / (V_1 + V_2), \quad (1)$$

где V_1 и V_2 - смешиваемые объемы, т.е. исходят из того, что плотность есть объемно-аддитивная функция состава:

$$\rho_{12} = \rho_2 \varphi_2 + \rho_1 (1 - \varphi_2). \quad (2)$$

Приготовление жидких смесей с массовой или молярной концентрацией требует взвешивания, дополнительных расчетов и не прижилось в аналитической практике для приготовления элюентов. И это не смотря на то, что в большинстве бинарных неводных смесей наблюдаются относительные отклонения экспериментальных значений ρ_{12} от рассчитанных по (2) до 1%. Для водно-органических смесей эти отклонения могут превышать 4% [1-4]. Истинное значение $\varphi_{2,ист}$ можно определить по зависимости:

$$\varphi_{2,ист} = m_2 \cdot \rho_{12} / \rho_2, \quad (3)$$

где ρ_{12} – плотность бинарной смеси, m_2 и ρ_2 – масса и плотность модификатора. Для его определения необходимо проводить специальные эксперименты. В работе [2] предложено ориентироваться на $\varphi_{2,ист}$. Однако приходится признать, что данными « $\varphi_{2,ист}$ – свойство» в аналитической хроматографической практике пользоваться так же неудобно, как и данными « m_2 - свойство» или « x_2 – свойство». Поэтому, возвращаясь к вопросу о плотности смешанных элюентов, в работах [3,4] под φ_2 обозначили привычные для хроматографистов величины, получаемые расчетом по (1), дополнительным условием приняли, что приготовление смеси должно проводиться при фиксированной температуре (например, при 293 или 298 К).

В работах [3,4] изучено влияние температуры и состава смесей гексан – активный растворитель (модификатор) на их плотность. Эти смеси применяются в нормально-фазовой ВЭЖХ и ТСХ.

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры и состава на плотность обращенно-фазовых подвижных фаз (ПФ) «вода-модификатор», в которых в качестве модификатора применяют ацетонитрил, метанол, ТГФ и реже другие гидрофильные растворители.

Результаты и их обсуждение

Плотность смесей измеряли пикнометрическим методом. Воду использовали бидистиллированную, а растворители марки «особо чистые». Растворы готовили при 298 ± 1 К. На рис. 1 и 2 приведены примеры 3D-диаграмм, отражающих изменение плотности бинарных смесей «вода – модификатор» в зависимости от содержания модификатора и температуры. Для того чтобы результаты исследований были применимы в химико-инженерной практике необходимо получить не только исходные табличные данные, которые являются первичной информацией, но и вывести алгебраические выражения, адекватно описывающие наблюдаемые эффекты. Регрессионный анализ экспериментальных данных сворачивает информацию, делает ее пригодной для дальнейших расчетов, интерполяций и экстраполяций, поэтому в работе была проведена компьютерная экспертиза полученных данных.

В [1-4] уже показано, что для бинарных смесей растворителей изотермы $\rho_{12} = f(\varphi_2)$ адекватно описываются биномиальным уравнением:

$$\rho_{12} = \rho_1 + \beta \rho_1 \varphi_2 + (\rho_2 - \beta \rho_1 - \rho_1) \varphi_2^2 \quad (4)$$

где β - эмпирический коэффициент; ρ_1 и ρ_2 - показатели преломления разбавителя и модификатора, соответственно; φ_2 - объемная доля модификатора. Уравнение (4) ограничивает зависимость при $\varphi_2=0$ или 1 значениями ρ исходных смешиваемых растворителей.

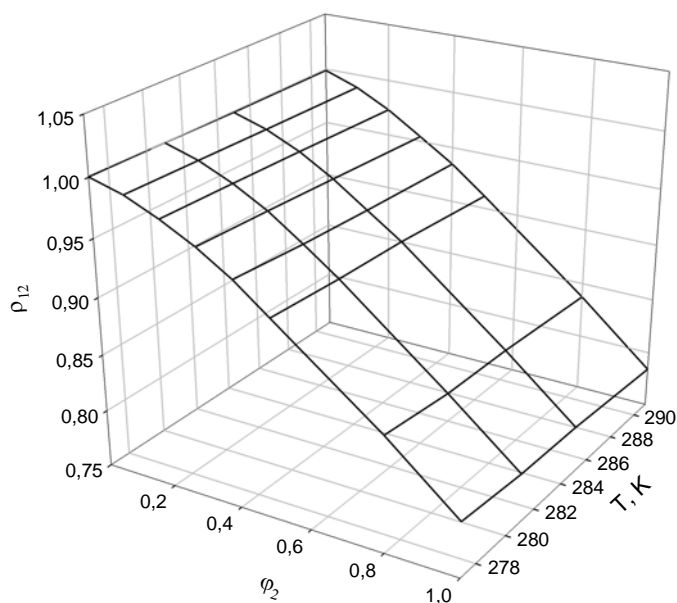


Рис. 1. Изменение плотности в системе «вода - ацетонитрил» в зависимости от объемной доли ацетонитрила и температуры

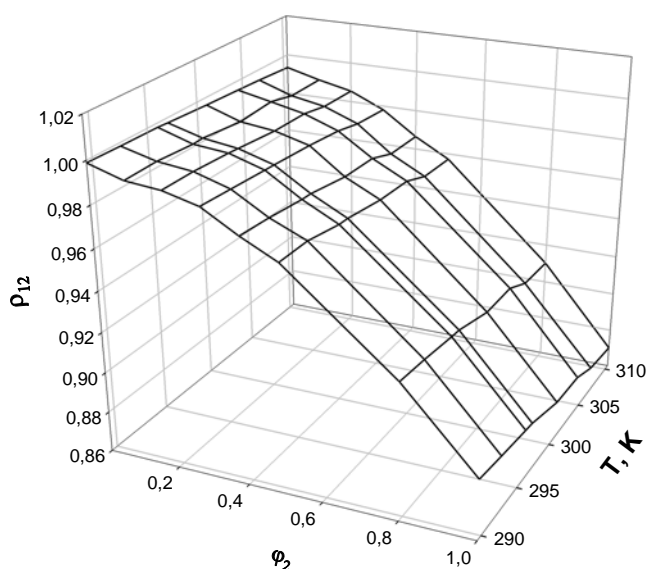


Рис. 2. Изменение плотности в системе «вода - ТГФ» в зависимости от объемной доли ТГФ и температуры

Регрессионный анализ, выполненный нами, позволил найти эмпирические коэффициенты β для математических моделей (4), которые позволяют описать экспериментальные кривые с коэффициентами парной корреляции $R > 0,99$.

В табл. 1-4 приведены результаты измерений ρ_{12} смесей, найденные для температур, близких к комнатной, и коэффициенты уравнения (4). Для сопоставления в таблицах показаны не только φ_2 , но и $\varphi_{2,ист}$, рассчитанные по эмпирическому уравнению $\varphi_{2,ист} = \varphi_2(\gamma\varphi_2 + \chi)$, коэффициенты которого заимствованы из монографии [1].

Таблица 1. Экспериментальные значения ρ_{12} (г/мл) для систем вода – ацетонитрил при разных температурах, К

| φ_2 | $\varphi_{2,ист}$ (293) | 277 | 281 | 285 | 291 | 298 |
|------------------------|----------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | | ρ_{12} | | | | |
| 0 | 0 | 1.0000 | 0.9999 | 0.9990 | 0.9988 | 0.9977 |
| 0.1 | 0.1031 | 0.9923 | 0.9911 | 0.9898 | 0.9883 | 0.9846 |
| 0.2 | 0.2057 | 0.9795 | 0.9781 | 0.9764 | 0.9732 | 0.9707 |
| 0.3 | 0.3076 | 0.9642 | 0.9617 | 0.9588 | 0.9542 | 0.9515 |
| 0.4 | 0.4090 | 0.9452 | 0.9407 | 0.9379 | 0.9348 | 0.9299 |
| 0.5 | 0.5098 | 0.9217 | 0.9186 | 0.9171 | 0.9113 | 0.9058 |
| 0.8 | 0.8084 | 0.8513 | 0.8448 | 0.8433 | 0.8375 | 0.8295 |
| 1 | 1 | 0.7986 | 0.793 | 0.7910 | 0.7842 | 0.7778 |
| Коэфф. β ур. (4) | | -0.20 | -0.21 | -0.21 | -0.21 | -0.22 |

Таблица 2. Экспериментальные значения ρ_{12} (г/мл) для систем вода – метанол при разных температурах, К

| φ_2 | $\varphi_{2,ист}$ (293) | 288 | 293 | 298 |
|------------------------|-------------------------|-------------|--------|--------|
| | | ρ_{12} | | |
| 0 | 0 | 0.9997 | 0.9985 | 0.9961 |
| 0.1 | 0.1055 | 0.9811 | 0.9795 | 0.9766 |
| 0.2 | 0.2101 | 0.9636 | 0.9614 | 0.9582 |
| 0.3 | 0.3137 | 0.9454 | 0.9427 | 0.9391 |
| 0.4 | 0.4163 | 0.9264 | 0.9233 | 0.9194 |
| 0.5 | 0.5180 | 0.9066 | 0.9030 | 0.8990 |
| 0.8 | 0.8173 | 0.8427 | 0.8383 | 0.8338 |
| 1 | 1 | 0.7963 | 0.7917 | 0.7866 |
| Коэфф. β ур. (4) | | -0.17 | -0.18 | -0.18 |

В табл. 6 приведены значения коэффициентов β для 298 К. Этот коэффициент для типичных бинарных смесей «вода – модификатор» имеет отрицательные значения (в отличие от смесей «гексан – модификатор», в которых он положителен [3,4]) и изменяется в диапазоне от -0.02 до -0.22. Наиболее отрицательные значения β характерны для смесей воды со спиртами и ацетонитрилом. При повышении температуры величина β становится еще более отрицательной.

С увеличением температуры плотность монотонно уменьшается. В первом приближении в изученных интервалах температур это изменение можно описать линейным уравнением (табл.7):

$$\rho_i = a - bT_i \quad (5)$$

При этом при повышении температуры плотность водно-органических смесей уменьшается сильнее, чем у чистой воды. Возможно этот эффект обусловлен тем, что равновесие между гомо- и гетеромежмолекулярными ассоциатами, приводящими к сжатию водно-органических смесей, при увеличении температуры

смещается в сторону гомежмолекулярных или более «рыхлых» гомо- и гетеромежмолекулярных структур.

Таблица 3. Экспериментальные значения ρ_{12} (г/мл) для систем вода – ТГФ при разных температурах, К

| φ_2 | $\varphi_{2,ист}$ (293) | 289.5 | 292.5 | 296 | 297 | 301 | 304.5 | 307 | 310.5 |
|------------------------|----------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | ρ_{12} | | | | | | | |
| 0 | 0 | 0.9989 | 0.9984 | 0.9980 | 0.9976 | 0.9963 | 0.9954 | 0.9947 | 0.9934 |
| 0.1 | 0.1027 | 0.9938 | 0.9941 | 0.9927 | 0.9929 | 0.9906 | 0.9919 | 0.989 | 0.9891 |
| 0.2 | 0.2049 | 0.9923 | 0.9922 | 0.9911 | 0.9906 | 0.9886 | 0.9883 | 0.9859 | 0.9855 |
| 0.3 | 0.3065 | 0.9881 | 0.9871 | 0.9859 | 0.9856 | 0.9821 | 0.9822 | 0.9795 | 0.9781 |
| 0.4 | 0.4076 | 0.9782 | 0.9771 | 0.9751 | 0.9749 | 0.9706 | 0.9711 | 0.9667 | 0.9665 |
| 0.5 | 0.5081 | 0.9697 | 0.9697 | 0.9664 | 0.9662 | 0.9602 | 0.9624 | 0.9578 | 0.9572 |
| 0.8 | 0.8064 | 0.9269 | 0.9254 | 0.9230 | 0.9225 | 0.9169 | 0.9169 | 0.911 | 0.9102 |
| 1 | 1 | 0.8899 | 0.8874 | 0.8847 | 0.8840 | 0.8780 | 0.8770 | 0.8723 | 0.8701 |
| Коэфф. β ур. (4) | | -0.01 | -0.01 | -0.02 | -0.01 | -0.02 | -0.02 | -0.03 | -0.02 |

Таблица 4. Экспериментальные значения ρ_{12} (г/мл) для систем вода – ИПС при разных температурах, К

| φ_2 | $\varphi_{2,ист}$ (298) | 288 | 293 | 303 |
|------------------------|----------------------------|-------------|--------|--------|
| | | ρ_{12} | | |
| 0 | 0 | 0.9997 | 0.9985 | 0.9957 |
| 0.1 | 0.1050 | 0.9819 | 0.9802 | 0.9757 |
| 0.2 | 0.2091 | 0.9621 | 0.9596 | 0.9535 |
| 0.3 | 0.3122 | 0.9418 | 0.9387 | 0.9314 |
| 0.4 | 0.4143 | 0.9211 | 0.9174 | 0.9092 |
| 0.5 | 0.5155 | 0.9002 | 0.8959 | 0.8870 |
| 0.8 | 0.8130 | 0.8340 | 0.8291 | 0.8203 |
| 1 | 1 | 0.7896 | 0.7854 | 0.7771 |
| Коэфф. β ур. (4) | | -0.19 | -0.20 | -0.22 |

Таблица 5. Экспериментальные значения ρ_{12} (г/мл) для систем вода – этанол при разных температурах, К

| φ_2 | $\varphi_{2,ист}$ (298) | 283 | 293 | 303 | 313 |
|------------------------|----------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| | | ρ_{12} | | | |
| 0 | 0 | 0.9998 | 0.9985 | 0.9957 | 0.9923 |
| 0.1 | 0.1047 | 0.9836 | 0.9805 | 0.9761 | 0.9717 |
| 0.2 | 0.2086 | 0.9671 | 0.9621 | 0.9566 | 0.9504 |
| 0.3 | 0.3116 | 0.9495 | 0.9429 | 0.9366 | 0.9288 |
| 0.4 | 0.4138 | 0.9309 | 0.9231 | 0.9161 | 0.9071 |
| 0.5 | 0.5151 | 0.9112 | 0.9025 | 0.8950 | 0.8851 |
| 0.8 | 0.8139 | 0.8456 | 0.8363 | 0.8285 | 0.8176 |
| 1 | 1 | 0.7979 | 0.7895 | 0.7809 | 0.7722 |
| Коэфф. β ур. (4) | | -0.15 | -0.18 | -0.19 | -0.21 |

Таблица 6. Значения эмпирических коэффициентов β уравнения (4) для изотерм плотности бинарных систем вода – модификатор при 298 К.

| Система ($\varphi_2=0-1$) | β |
|-----------------------------|---------|
| Вода – этанол | -0.18 |
| Вода – метанол | -0.18 |
| Вода – ТГФ | -0.02 |
| Вода – ацетон | -0.05 |
| Вода – ацетонитрил | -0.22 |
| Вода – ИПС | -0.21 |

Таблица 7. Эмпирические коэффициенты a и b уравнения (5) для систем вода – модификатор

| φ_2 | метанол | | ацетонитрил | | ТГФ | | ИПС | | этанол | |
|-------------|---------|-----------------|-------------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|--------|-----------------|
| | a | $b \times 10^3$ | a | $b \times 10^3$ | a | $b \times 10^3$ | a | $b \times 10^3$ | a | $b \times 10^3$ |
| 0 | 1.10 | 0.4 | 1.03 | 0.1 | 1.08 | 0.3 | 1.08 | 0.3 | 1.07 | 0.3 |
| 0.1 | 1.11 | 0.5 | 1.04 | 0.2 | 1.07 | 0.3 | 1.10 | 0.4 | 1.10 | 0.4 |
| 0.2 | 1.12 | 0.5 | 1.04 | 0.3 | 1.10 | 0.4 | 1.13 | 0.6 | 1.12 | 0.6 |
| 0.3 | 1.13 | 0.6 | 1.05 | 0.4 | 1.13 | 0.5 | 1.14 | 0.7 | 1.14 | 0.7 |
| 0.4 | 1.13 | 0.7 | 1.05 | 0.5 | 1.15 | 0.6 | 1.15 | 0.8 | 1.15 | 0.8 |
| 0.5 | 1.13 | 0.8 | 1.05 | 0.6 | 1.16 | 0.6 | 1.15 | 0.9 | 1.15 | 0.9 |
| 0.8 | 1.10 | 0.9 | 1.07 | 0.8 | 1.18 | 0.9 | 1.10 | 0.9 | 1.11 | 0.9 |
| 1 | 1.08 | 1.0 | 1.07 | 1.0 | 1.17 | 1.0 | 1.03 | 0.8 | 1.04 | 0.9 |

Заключение

Полученные эмпирические зависимости плотности от температуры и объемной доли модификатора в бинарных водно-органических растворителях могут быть включены в базы данных по физико-химическим свойствам подвижных фаз, применяемых в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Они позволяют учесть неаддитивность плотности и температурные эффекты при оптимизации качественного и количественного состава, при сопоставлении и интерпретации хроматографических свойств подвижных фаз. Полученные результаты представляют интерес также для физической химии водно-органических растворов.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Филиппов А.А. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
2. Рудаков, О.Б. Соколов М.И., Рудакова Л.В. Плотность бинарных подвижных фаз // Журн. физич. химии. 1999. Т. 73, № 7, с. 1303-1306.
3. Кривнева Г.Г., Рудакова Л.В., Ковальчук А.С. и др. Плотность бинарных смесей гексан – эфир// Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. Вып. 2, 2009, с. 97-102.

4. Рудаков О.Б., Кривнева Г.Г., Рудакова Л.В. Изотермы плотности бинарных растворителей гексан – модификатор для жидкостной хроматографии //Журн. физич. химии, 2010, т. 84, №1, с. 97-100.

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав. Кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Рудакова Людмила Васильевна - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

Барсукова Лариса Георгиевна – доцент кафедры физики и химии, Воронежский архитектурно-строительный университет, Воронеж

Кривнева Галина Георгиевна – доцент кафедры физики и химии, Воронежский архитектурно-строительный университет, 394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84. тел.

Rudakov Oleg B. - Professor, head of the chair of physic and chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

Rudakova Lyudmila V. – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh state medical academy, Voronezh

Barsukova Larisa G. – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of physic and chemistry, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

Krivneva Galina G. – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of physic and chemistry, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh