

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

А.В. Шишулина

Хроматографические материалы.

Часть 1

Неподвижные жидкие фазы

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано Объединённой методической комиссии Института открытого образования и филиалов университета для слушателей Дзержинского филиала ННГУ, обучающихся по программе дополнительного профессионального образования

Нижний Новгород
2019

УДК 543.544

ББК

Ш-

Ш- Шишулина А.В.

Хроматографические материалы. Часть 1. Неподвижные жидкие фазы для слушателей Дзержинского филиала ННГУ, обучающихся по программе дополнительного профессионального образования. Учебно-методическое пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2019. — 52 с.

Рецензент: начальник аналитического отдела ООО «ХРОМОС Инжиниринг»
Е.Л. Анолова

Учебно-методическое пособие составлено для слушателей групп по программе дополнительного профессионального образования изучающих методы газохроматографического анализа и рассчитано, в первую очередь, для начинающих специалистов. В предлагаемой работе дана классификация неподвижных жидких фаз, сформулированы требования, предъявляемые к жидким фазам, рассматриваются вопросы выбора неподвижных жидких фаз для разделения соединений различных классов.

Ответственный за выпуск:
председатель Объединённой методической комиссии
Института открытого образования и филиалов университета
В.В. Недорослова

УДК 543.544

ББК

© Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с «Дополнительной профессиональной программой повышения квалификации» и представляет собой краткое содержание лекций и материалов для практических работ раздела 1 «Физико-химические процессы хроматографического удерживания», тем «Хроматографические материалы», «Приготовление и оценка разделительной способности хроматографической колонки».

Пособие имеет следующую структуру:

Часть 1 настоящего пособия посвящена рассмотрению неподвижных жидких фаз.

В части 2 описаны носители для неподвижных жидких фаз. Приведены указания к лабораторным работам для проведения практических занятий по данным темам.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., зав. кафедрой методов контроля производства и хроматографии Логутову В.И. за критическое обсуждение и ценные замечания.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение.	5
1. Краткая характеристика метода газожидкостной хроматографии.	6
2. Основные требования, предъявляемые к жидким фазам.	12
2.1. Селективность НЖФ.	12
2.2. Летучесть	14
2.3. Химическая инертность	15
2.4. Термическая стабильность.	15
2.5. Вязкость.	16
2.6. Смачивание.	16
3. Взаимодействия между веществами анализируемой смеси и НЖФ	18
4. Полярность НЖФ.	21
5. Классификация НЖФ	23
5.1. Классификация НЖФ по способности жидкой фазы к различным видам межмолекулярных взаимодействий	23
5.2. Классификация НЖФ по химическому составу	25
5.3. Классификация НЖФ по максимально допустимой рабочей температуре колонки	29
6. Стандартизация НЖФ	32
7. Смешанные НЖФ	34
8. НЖФ в капиллярной хроматографии	35
9. НЖФ в газовой адсорбционно-абсорбционной хроматографии	38
10. Выбор количества неподвижной фазы.	39
11. Иммобилизация жидких фаз	40
12. Новые НЖФ и новые технологии их производства	41
13. Примеры применения НЖФ для разделения соединений различных классов	43
14. Преимущества и недостатки применения НЖФ	47
Контрольные вопросы	48
Образец теста	49
Литература	51

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире роль аналитических методов непрерывно возрастает. Существенно более строгому контролю подвергаются сырьё технологических процессов, готовая промышленная продукция, а также выбросы в окружающую среду. Объекты анализа представляют собой сложные смеси, и важную роль в комплексе используемых аналитических методов играет хроматография, в том числе газовая и, конкретно, газожидкостная. По универсальности, широте применения, эффективности разделения многокомпонентных смесей с ней не может сравниться ни один метод физико-химического анализа. Значительно совершенствуется не только аппаратура газовой хроматографии, но и хроматографические материалы, определяющие качество хроматографического разделения – повышается их чистота, улучшаются механические свойства, создаются новые высокоэффективные материалы. За разделение смеси веществ на отдельные компоненты ответственна в первую очередь неподвижная жидкая фаза. Данное учебное пособие посвящено рассмотрению неподвижных жидких фаз, их свойств, классификации и критериев их выбора при проведении эксперимента.

1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Газожидкостная хроматография является физико-химическим методом разделения анализируемых компонентов, находящихся в подвижной газовой фазе, при их прохождении вдоль неподвижной фазы (сорбента). Подвижной фазой является газ – носитель. В качестве сорбента выступает неподвижная жидкая фаза (НЖФ), нанесенная на инертный материал – твердый носитель. Сорбентом заполняется насадочная колонка, либо НЖФ находится на внутренней поверхности капилляра (капиллярная колонка).

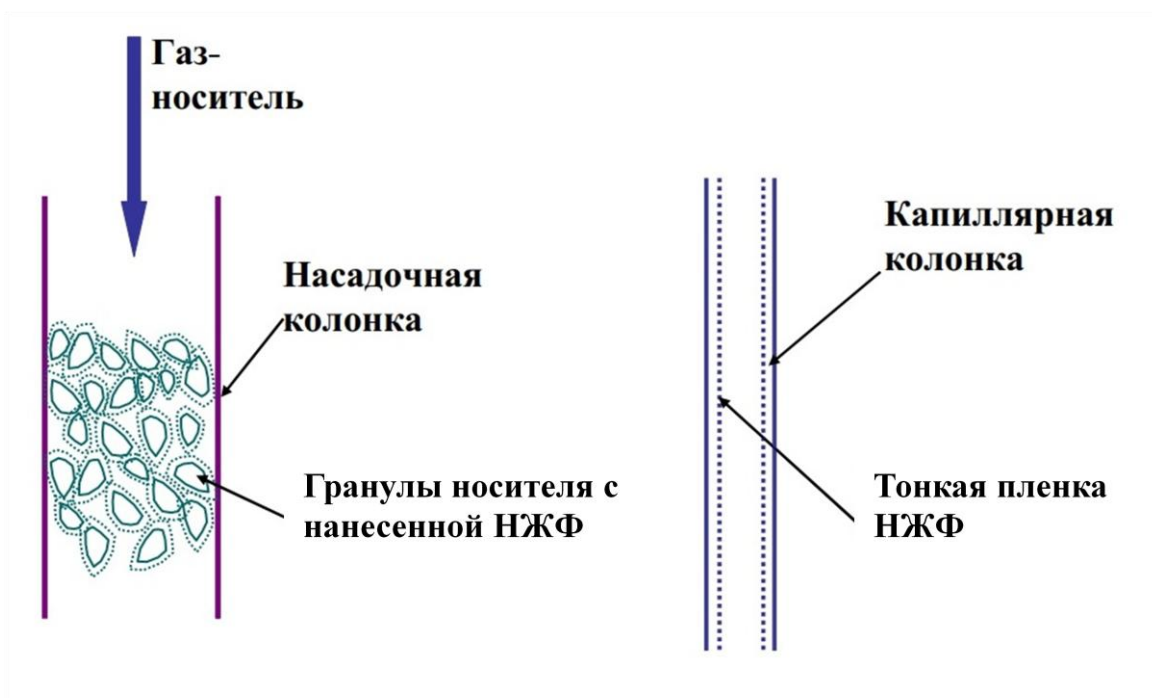


Рис.1. Газожидкостная хроматография

Разделение анализируемых веществ достигается за счет различия в летучести и растворимости компонентов смеси в жидкой фазе. Эффективность разделения компонентов смеси обусловлена многократным повторением процессов распределения вещества между газом–носителем и НЖФ. Преимуществом этого метода является возможность в широких пределах варьировать свойствами жидкой фазы и тем самым добиваться разделения даже очень близких по свойствам веществ.

Количественно процесс распределения вещества между фазами описывается уравнением (1):

$$K = C_n / C_p, \quad (1)$$

где K – коэффициент распределения вещества; C_n и C_p – концентрация растворенного вещества в неподвижной и подвижной фазах соответственно.

Коэффициент распределения зависит от способности анализируемого вещества (сорбата) растворяться в НЖФ, то есть способности его молекул

взаимодействовать с молекулами жидкости посредством образования межмолекулярных связей. Природа газа-носителя не влияет на величину коэффициента распределения, так как инертный газ-носитель не взаимодействует с веществом, а выполняет лишь транспортную функцию.

Первым из колонки элюируется вещество с низким коэффициентом распределения, то есть хуже растворимое в жидкой фазе и более летучее при данной температуре. Вещество с высоким коэффициентом распределения, то есть лучше растворимое и менее летучее, задерживается колонкой и мигрирует медленнее.

В качестве параметра удерживания, характеризующего сорбционную способность анализируемых соединений, на практике чаще всего используют время удерживания t_R – время от момента ввода пробы в колонку до момента выхода максимума пика.

Время удерживания t_R складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул в газовой фазе (t_m , мертвое время) и времени нахождения молекул в сорбируемом состоянии (приведенное время удерживания, t'_R) (рис. 2).

$$t_R = t_m + t'_R \quad (2)$$

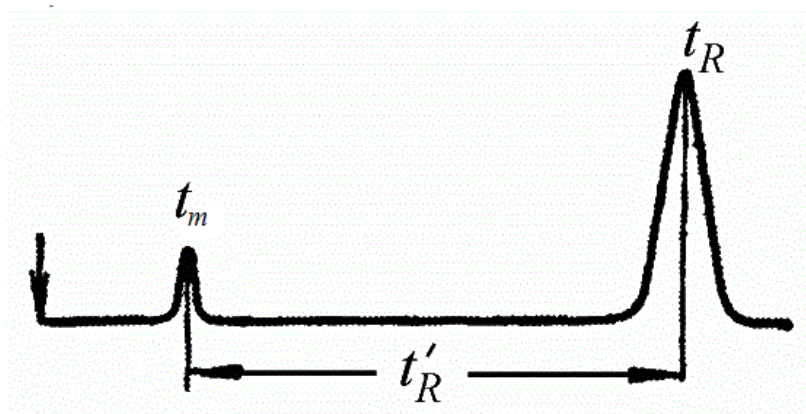


Рис. 2. Параметры удерживания

Время удерживания зависит от природы сорбата и сорбента, температуры опыта, расхода газа-носителя, перепада давления, количества НЖФ, объема газовой фазы в колонке. Для получения стандартной величины удерживания необходимо вводить поправки на влияние указанных факторов.

Мертвое время представляет собой поправку на влияние газового пространства колонки. Его определяют по времени выхода несорбируемого соединения. В разных насадочных колонках плотность набивки различна, поэтому будет изменяться и величина t_m . Вследствие этого истинная удерживающая способность определяется величиной t'^R .

$$t'^R = t_R - t_m \quad (3)$$

Приведенное время удерживания зависит от скорости газа-носителя: чем больше скорость газа-носителя, тем меньше время удерживания. Поэтому на практике в качестве параметра удерживания удобнее использовать удерживаемый объем (V_R) – это объем газа-носителя, который необходимо пропустить через колонку, чтобы элюировать соединение. Удерживаемый объем представляет собой произведение времени удерживания на объемную скорость газа-носителя (W , см³/мин.).

$$V_R = t_R \cdot W. \quad (4)$$

Приведенный удерживаемый объем (V_R^\square) соответственно равен:

$$V_R^\square = t_R^\square \cdot W = t_R \cdot W - t_m \cdot W = V_R - V_d, \quad (5)$$

где V_d – мертвый объем (объем пустот в колонке).

В хроматографе V_d складывается из объема всех пустот в газовом тракте (дозатора, переходных соединений, колонки, детектора).

Объемная скорость газа-носителя неодинакова по длине колонки из-за сжимаемости газа при повышении давления: в начале колонки она меньше, чем на выходе. Поэтому для определения средней скорости вводят поправку (учитывающую перепад давления).

$$\frac{P_1 - P_0}{P_1 + P_0}, \quad (6)$$

где P_1 – входное давление, P_0 – давление на выходе колонки.

Приведенный объем с поправкой на среднее давление называется чистым объемом удерживания (V_N)

$$V_N = V_R^\square \cdot f. \quad (7)$$

Чистый объем удерживания при $T = \text{const}$ является физико-химической константой, т.к. не зависит от скорости газа – носителя и доли пустот в колонке, но зависит от количества сорбента в колонке. Для точных физико-химических измерений используют удельный удерживаемый объем (V_g)

$$V_g = V_N/m, \quad (8)$$

где m – масса НЖФ.

Рассмотренные выше параметры зависят от случайных небольших колебаний параметров опыта. Для исключения влияния расхода газа-носителя, температуры термостата колонки используют относительные параметры удерживания ($V_{\text{отн}}$ и $t_{\text{отн}}$). При расчете относительного параметра удерживания

исследуемого вещества берут отношение чистого объема удерживания или приведенного времени удерживания к чистому объему удерживания или приведенному времени удерживания эталона.

$$V_{\text{отн}} = V_{N(\text{в})} / V_{N(\text{э})}, \quad t_{\text{отн}} = t_{R(\text{в})}^{\square} / t_{R(\text{э})}^{\square}. \quad (9)$$

В качестве эталона применяют *n*-алканы, с параметрами удерживания, близкими к параметрам удерживания анализируемого вещества.

В качестве относительного параметра удерживания широко используется индекс Ковача (*I*), характеризующий удерживание вещества в колонке относительно двух *n*-алканов (*n*) и (*n*+1) при соблюдении условия $t_{R(n)}^{\square} \leq t_{R(\text{в})}^{\square} \leq t_{R(n+1)}^{\square}$.

$$I = \frac{t_{R(\text{в})}^{\square} - t_{R(n)}^{\square}}{t_{R(n+1)}^{\square} - t_{R(n)}^{\square}}. \quad (10)$$

Индекс Ковача – безразмерная величина. Численные значения индексов Ковача определяются физико-химическими свойствами анализируемого вещества, природой НЖФ и температурой колонки.

Индексы Ковача используют в качественном анализе для идентификации неизвестных веществ, для оценки межмолекулярных взаимодействий и установления полярности НЖФ.

Равновесный переход хроматографируемого вещества между подвижной и неподвижной фазами осуществляется путем многократного повторения актов «сорбция – десорбция», причем каждый раз в системе устанавливается динамическое равновесие. Общим методом описания многоактовых процессов является теория теоретических тарелок, согласно которой хроматографическая колонка состоит из ряда равновесных зон – теоретических тарелок (*n*), на которых осуществляется равновесие между фазами. Длина слоя, на котором достигается равновесие между фазами, называется высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Число теоретических тарелок можно определить из хроматограммы.

$$n = 5.54 (t_R / \tau_{0.5})^2, \quad (11)$$

где $\tau_{0.5}$ – ширина пика на половине его высоты, мм (Рис.3.).

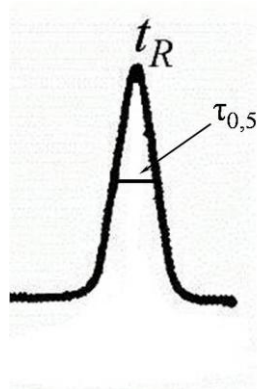


Рис. 3. Определение числа теоретических тарелок по параметрам удерживания

ВЭТТ (H) определяется как отношение длины колонки (L_K) к числу теоретических тарелок.

$$H = L_K/n. \quad (12)$$

ВЭТТ имеет размерность длины (мм).

Параметры H и n характеризуют эффективность хроматографической колонки при разделении компонентов смеси.

Эффективность капиллярных колонок оценивают числом эффективных теоретических тарелок (N)

$$N = 5.54 (t_R^2 / \tau_{0,5})^2 \quad (13)$$

Чем больше n (N), тем выше эффективность, тем меньше размывание полосы. В идеальных условиях хроматографический пик симметричен, близок к кривой Гаусса. На практике пики могут быть не симметричны, что ухудшает разделение и затрудняет их количественную обработку. Ассиметрия пиков (размывание) вызывается разными причинами: диффузионными (молекулярной, вихревой диффузией, стеночным эффектом), связанными с различной скоростью движения по слою сорбента зон с разными концентрациями, связанными с кинетикой сорбции (задержка массообмена с поверхностью сорбента вследствие медленности процессов сорбции и десорбции).

Влияние различных факторов на эффективность колонки выражено в уравнении Ван-Деемтера – уравнение, связывающее ВЭТТ с линейной скоростью газа-носителя (u).

$$H = A + B/u + Cu, \quad (14)$$

где A , B , C – коэффициенты, учитывающие вклад соответственно вихревой диффузии, молекулярной диффузии, сопротивления массопереносу.

Для каждой хроматографической колонки существует оптимальная линейная скорость подвижной фазы, при которой ВЭТТ минимальна (эффективность максимальна, т.е. пик получается наиболее узким).

Уравнение (13) позволяет определить оптимальную скорость газаносителя:

$$\text{---} \tag{15}$$

и оптимальную ВЭТТ

$$\text{---}, \tag{16}$$

что дает основу для оптимизации хроматографического процесса.

На рис. 4. приведена графическая интерпретация уравнения Ван-Деемтера.

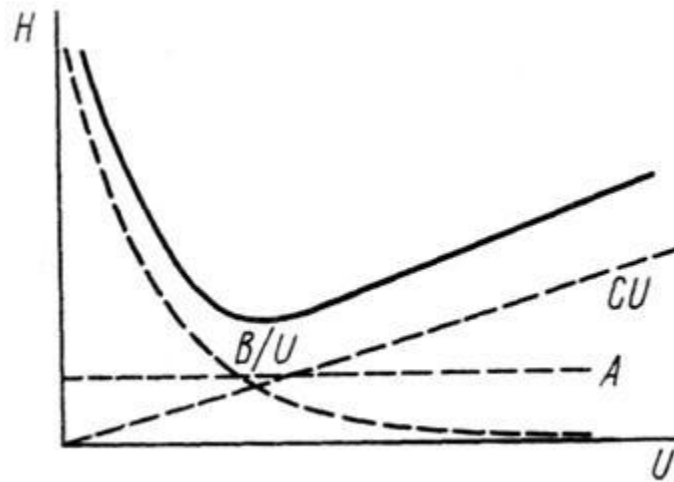


Рис. 4. Графическое изображение уравнения Ван-Деемтера

2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ЖИДКИМ ФАЗАМ

НЖФ является ответственной за разделение смесей веществ на отдельные компоненты, которое должно осуществляться достаточно быстро и достаточно эффективно. В этой связи вещества, используемые в качестве НЖФ, должны отвечать определенным требованиям. НЖФ должна быть:

- селективной;
- стабильной при рабочей температуре колонки хроматографа;
- химически инертной;
- иметь низкую вязкость при рабочей температуре;
- при нанесении на твердый носитель должна образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную;
- (желательно) легко растворяться в наиболее распространенных растворителях.

2.1. СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЖФ

НЖФ должна быть селективной. Количественно селективность НЖФ (α) оценивается как отношение приведенных времен удерживания двух соседних пиков:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0}, \quad (17)$$

где K_2, K_1 – коэффициенты распределения, t_{R2}, t_{R1} – исправленное время удерживания второго и первого хроматографируемых соединений.

При расчете этого коэффициента в числителе ставится исправленное время удерживания того соединения, которое удерживается сильнее, поэтому коэффициент селективности равен или больше 1.

Коэффициент селективности не зависит от природы и скорости газаносителя, от размеров колонки, но зависит от природы разделяемых веществ и НЖФ.

Селективность обеспечивается физическим взаимодействием молекул сорбата с функциональными группами НЖФ. Под физическим взаимодействием следует понимать суммарный вклад всех видов взаимодействий: диполь-дипольных, индукционных, дисперсионных, образования водородных связей, донорно-акцепторных, слабого комплексообразования. Знание свойств НЖФ и природы разделяемых веществ (класс, строение) позволяет подобрать подходящую для разделения данной смеси селективную жидкую фазу.

Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе.

По закону Рауля при растворении компонента в жидкой фазе упругость его пара над раствором (P_i) прямо пропорциональна его коэффициенту

активности a_i , молярной доле (N_i) в растворе и давлению паров чистого вещества (P_i^0) при данной температуре:

$$P_i = a_i P_i^0 \quad (18)$$

Поскольку концентрация i -го компонента в равновесной паровой фазе определяется его парциальным давлением, можно принять что $P_i \sim C_{п}$, а $N_i \sim C_{н}$.

Тогда

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{C_{п,i}}{C_{п,j}} \frac{C_{н,j}}{C_{н,i}} \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (19)$$

Коэффициент селективности

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i/P_j}{P_j/P_i} = \frac{C_{п,i} C_{н,j}}{C_{п,j} C_{н,i}} \frac{P_i^0 P_j^0}{P_j^0 P_i^0} \quad (20)$$

Давление пара чистых веществ определяется их природой и зависит от температуры. Таким образом, чем ниже температура кипения вещества, т.е. чем больше P_i^0 , тем слабее удерживается компонент в хроматографической колонке.

Если сорбаты имеют близкие температуры кипения, т.е. P_1^0 , P_2^0 , то селективность жидкой фазы характеризуется отношением коэффициентов активностей. Отношение коэффициентов активности определяется природой компонентов, составом НЖФ и зависит от температуры колонки. Для гомологического ряда при $T = \text{const}$ характерна линейная зависимость между логарифмом давления пара (при большом разбавлении для коэффициентов активности) и числом атомов углерода (n). Эта зависимость выполняется и для удерживаемых объемов $\lg V_R = f(n)$ (можно использовать для идентификации компонентов смеси). В пределах одного гомологического ряда обычно выбирают НЖФ, химически аналогичную анализируемым веществам.

При выборе жидкой фазы можно пользоваться известным правилом «подобное растворяется в подобном». Основываясь на этом правиле, для разделения смеси двух веществ необходимо выбрать неподвижную фазу, подобную по своей химической природе и свойствам одному из компонентов. Например, если необходимо разделить смесь различных по свойствам, но близкокипящих соединений, таких как спирт и парафиновый углеводород (гептан, н-пропанол), следует в качестве НЖФ выбрать вещество, либо обладающее функциональной группой, либо являющееся парафиновым углеводородом. В первой жидкости лучше растворяется спирт, следовательно, он будет вымываться из хроматографической колонки последним. Во второй жидкости картина будет обратной.

Если в анализируемой смеси один из компонентов находится в преобладающем количестве, то ориентироваться следует на примесный компонент. Предпочтительно, чтобы он выходил из колонки первым.

Решающую роль при выборе НЖФ может сыграть специфическое взаимодействие пары сорбат-сорбент: донорно-акцепторное взаимодействие, образование водородной связи и т.д.

Особенно высокую селективность проявляют НЖФ, образующие с отдельными компонентами анализируемой смеси слабосвязанные аддукты, как, например, нитрат серебра в этиленгликоле, который позволяет разделять неопредельные соединения, в том числе их цис- и транс-изомеры.

Для разделения изомеров, различающихся лишь геометрическим строением, используется «геометрический» фактор, т.е. применяются жидкие фазы, в которых геометрические структуры создают разные условия для ориентации и взаимодействия разных изомеров. Для разделения изомеров наиболее селективны жидкие кристаллы, краун-эфиры, циклодекстрины и другие соединения.

Жидкие кристаллы относятся к числу неподвижных фаз переменной селективности, так как могут находиться в зависимости от температуры в твердом, жидком или жидкокристаллическом состоянии, причем каждое состояние характеризуется своими сорбционными свойствами.

2.2. ЛЕТУЧЕСТЬ

НЖФ должна быть малолетучей при рабочей температуре колонки хроматографа. НЖФ может быть очень селективной, но если она обладает высокой летучестью, то ее нельзя использовать в газовой хроматографии. Большая летучесть жидкой фазы приводит:

- уменьшению количества жидкой фазы в колонке, а это в свою очередь ведет к изменению параметров удерживания и качества разделения;
- к загрязнению детектора.

Если НЖФ представляет собой мономолекулярное вещество, например, трикрезилфосфат или сквалан, то летучесть такой фазы оценивается однозначно в соответствии со справочными данными.

При использовании же в качестве НЖФ полимерных материалов, например полиэтиленгликоля, летучесть фазы будет зависеть от ее состава. Если НЖФ имеет широкий спектр молекулярных масс, то низкомолекулярные соединения данной НЖФ будут за счет большей летучести уноситься из колонки. Это приведет к снижению общего количества НЖФ в колонке. При уносе низкомолекулярной части неполярной НЖФ (например, полидиметилсилоксана) ее селективность меняться не будет или будет меняться незначительно. При уносе низкомолекулярной части полярной НЖФ (полиэтиленгликоля) ее селективность может меняться весьма значительно. Поэтому важно, чтобы распределение по молекулярным массам было достаточно узким, что исключает вероятность испарения молекул с меньшей молекулярной массой.

Требование к летучести жидкой фазы зависит от чувствительности детектора и температуры разделения анализируемой смеси. Считается допустимым давление паров жидкой фазы или продуктов ее разложения при рабочей температуре порядка 0,1 мм. рт. ст. (в зависимости от детектора). Чем выше чувствительность детектора, тем больше его реакция на унос НЖФ и тем меньше должна быть рабочая температура колонки.

2.3. ХИМИЧЕСКАЯ ИНЕРТНОСТЬ

НЖФ должна быть химически инертной (не вступать в необратимые реакции с анализируемым веществом).

НЖФ должна быть химически инертной и к газу-носителю.

Большинство газов-носителей являются инертными, но при применении в качестве газа-носителя воздуха (содержание кислорода 21%) или иного содержащего кислород газа возможно окисление чувствительных к воздействию кислорода НЖФ, часто с образованием соединений, изменяющих разделительную способность. В таком случае либо заменяют НЖФ на более устойчивую к окислению, либо применяют газ-носитель, свободный от кислорода.

2.4. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

НЖФ должна обладать термической стабильностью. Термическая стабильность определяет верхний температурный предел использования жидкой фазы. **Верхний температурный предел (ВТП)** – это максимально допустимая рабочая температура (МДРТ), выше которой НЖФ разрушается.

ВТП определяются такой температурой, при которой в течение трех месяцев непрерывного использования потеря НЖФ по массе составляет около 2%.

ВТП зависит от:

- природы жидкой фазы;
- качества подготовки твердого носителя;
- количества нанесенной жидкой фазы. Резкое падение парциального давления жидкой фазы в колонке наблюдается, когда на носителе содержится 1-2% НЖФ;
- от чувствительности используемого детектора. Чем выше чувствительность детектора, тем ниже ВТП использования данной НЖФ.

Наибольшим ВТП обладают кремнийорганические полимеры, например силоксановые жидкости (МДРТ 200⁰–350⁰С), карборансилоксановые полимеры, основой полимерной цепи которых служит сферическая ячейка, в которую входят атомы бора, кремния и углерода (ВТП может достигать до 400⁰С).

Нижний температурный предел – это минимальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы.

Нижний температурный предел использования НЖФ характеризуется величиной температуры перехода вещества в жидкое состояние. На практике в

качестве нижнего температурного предела использования рекомендуется выбирать температуру на 10 - 15⁰С выше температуры плавления НЖФ.

2.5. ВЯЗКОСТЬ

НЖФ должна иметь низкую вязкость при рабочей температуре, в противном случае процесс диффузии замедляется. Сопротивление переносу вещества пропорционально вязкости НЖФ. Исключение составляют неполярные линейные полимеры, для которых увеличение длины цепи мало влияет на диффузию маленьких молекул.

2.6. СМАЧИВАНИЕ

При нанесении на твердый носитель НЖФ должна образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. От однородности пленки зависит эффективность хроматографической колонки. При выборе НЖФ следует учитывать смачиваемость поверхности носителя жидкой фазой. Смачивание зависит от сил взаимного притяжения между жидкостью и твердым носителем. Смачивание возможно, если силы взаимодействия между молекулами твердого носителя и жидкости больше, чем силы взаимодействия между молекулами жидкости, при этом чем больше разница, тем сильнее смачивание.

Степень смачивания количественно характеризуется краевым углом Θ .

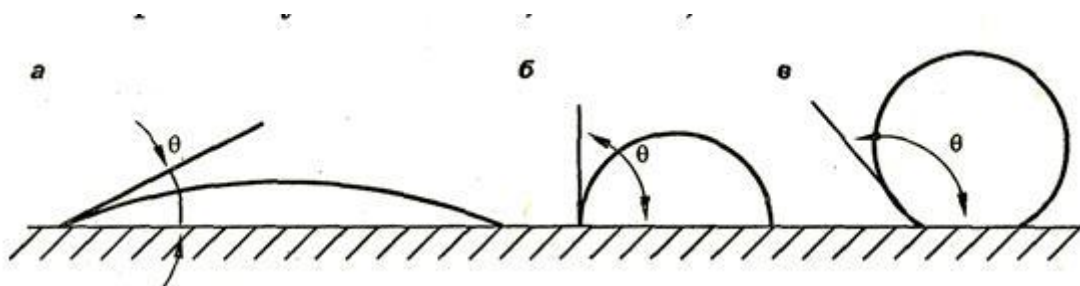


Рис.5. Различные случаи неполного смачивания.

а - $\Theta < 90^\circ$, б - $\Theta = 90^\circ$, в - $\Theta > 90^\circ$.

Полного несмачивания, т.е. случая, когда $\Theta=180^\circ$, практически не наблюдается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения, хотя бы и очень малые.

Химическая структура молекул НЖФ должна обеспечивать минимальный угол смачивания на поверхности раздела твердый носитель – НЖФ.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями сопоставление проводят по сравнению с водой. Если между нанесенными на поверхность водой и неполярным углеводородом краевой угол Θ меньше 90° со стороны воды, то поверхность считается гидрофильной. Если

краевой угол меньше 90^0 со стороны углеводорода, то поверхность считается гидрофобной.

Конечно, при выборе сорбента для ГЖХ в первую очередь выбирают НЖФ, исходя из ее селективности, а уже потом задумываются о выборе твердого носителя по различным соображениям, в том числе и исходя из смачиваемости.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ АНАЛИЗИРУЕМОЙ СМЕСИ И НЖФ

Удерживание в газожидкостной хроматографии определяется природой взаимодействия сорбат – сорбент. Основные взаимодействия: межмолекулярные (ориентационные, индукционные, дисперсионные), донорно-акцепторные, водородные связи, слабое комплексообразование. Межмолекулярные силы притяжения – силы Ван-дер-Ваальса – имеют электростатическую природу.

Ориентационные взаимодействия

Под ориентационными взаимодействиями понимают силы, возникающие между молекулами с постоянными дипольными моментами. Диполь ориентируется так, чтобы положительный заряд был направлен к отрицательному заряду.

Энергия ориентационного взаимодействия определяется уравнением:

$$E_{\text{ор.}} = - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \cdot \frac{1}{kT} \quad (21)$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты молекул анализируемой смеси и молекул НЖФ; r – расстояние между центрами диполей; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Из этого соотношения видно, что ориентационные взаимодействия зависят от температуры. С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул и ориентация молекул затрудняется. НЖФ, которые при низкой температуре являются селективными, вследствие ориентационного взаимодействия при высокой температуре теряют свою селективность.

Индукционные взаимодействия

Индукционные взаимодействия имеют место между полярными и неполярными молекулами. Электрическое поле молекулы – диполя индуцирует электрический момент в неполярной молекуле. Затем происходит взаимодействие постоянного диполя с наведенным индуцированным диполем. Энергия индукционного взаимодействия равна:

$$E_{\text{инд.}} = - (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\mu^2}{r^3} \quad (22)$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты (постоянный и индуцированный); α_1 и α_2 – поляризуемости взаимодействующих молекул.

Это взаимодействие не зависит от температуры. Вклад индукционного взаимодействия в межмолекулярные взаимодействия невелик. Максимальный

вклад в удерживаемые объемы индукционного взаимодействия составляет 5 – 10%.

Дисперсионные взаимодействия

Силы притяжения определяются главным образом дисперсионными силами. Дисперсионные взаимодействия возникают между любыми молекулами, а для неполярных молекул это единственный вид межмолекулярных взаимодействий. В результате непрерывного движения электронов вокруг ядра возможно образование мгновенного диполя за счет создавшейся асимметрии заряда, который поляризует соседний атом и индуцирует образование мгновенного индуцированного диполя. Вследствие этого возникают силы притяжения между ними. Дисперсионные взаимодействия не зависят от температуры, зависят от поляризуемости (α) и ионизационного потенциала (I) взаимодействующих атомов.

$$E_{\text{дисп.}} = -\alpha_1\alpha_2I_1I_2 / (I_1 + I_2). \quad (23)$$

Уравнение справедливо для атомов, но посредством суммирования его можно распространить и на молекулы.

Водородная связь

Водородная связь возникает между молекулами, одна из которых содержит атом водорода, присоединенный к электроотрицательному атому (X), а другая имеет атом с неподеленной парой электронов (Y).



Чем сильнее электроотрицательность X, тем более положителен водород в связи X-H. В соединениях с гидроксильной группой атом водорода приобретает положительный заряд благодаря перемещению электронов к электроотрицательному атому кислорода (например, в спиртах, карбоновых кислотах, фенолах, воде) и смещается к атомам, обладающим неподеленной парой электронов т.е. к атомам фтора, кислорода, азота (во фторсодержащих соединениях, простых и сложных эфирах, кетонах, альдегидах, карбоновых кислотах, аминах и т.п.). Сходным образом ведет себя атом водорода в NH- и SH- группах (например, в пирроле, имидазоле, хлороформе).

Энергия водородной связи обычно находится в пределах 20–40 кДж/моль.

Водородная связь может образоваться только при определенной ориентации взаимодействующих молекул и так же, как и ориентационное взаимодействие зависит от температуры. Вклад водородной связи в удерживание некоторых молекул так сильно уменьшается с температурой, что

может наблюдаться изменение порядка выхода соединений с повышением температуры колонки.

Донорно-акцепторные взаимодействия

Донорно-акцепторные комплексы возникают при передаче электронов с заполненных орбиталей на молекуле–доноре (например, ароматические углеводороды, олефины) к вакантным орбиталям молекулы–акцептора (например, ароматические сложные эфиры с нитрогруппой, тетрахлорфталаат и др.).

Прочие типы взаимодействий

Кроме дисперсионных, ориентационных, донорно-акцепторных связей возможны и другие взаимодействия между молекулами НЖФ и молекулами анализируемых веществ, влияющие на коэффициенты активности. Если, например, в НЖФ добавить в диспергированном виде вещества (например, мочевины, тиомочевину, циклодекстрин), способные образовывать соединения включения с соответствующими молекулами, то появляется возможность селективного разделения за счет того, что молекулы – «гости» определенных анализируемых веществ более длительное время пребывают в кристалле-«хозяине», чем другие молекулы с менее подходящими размерами.

В качестве НЖФ применяют координационно-ненасыщенные соединения, селективно удерживающие в качестве лигандов подходящие полярные вещества (ион – дипольные взаимодействия).

Образованные комплексы должны быть нестабильными при рабочей температуре, иначе анализируемые вещества не будут элюированы из разделительной колонки.

Удерживание анализируемых соединений в газожидкостной хроматографии может определяться не только процессом растворения их в НЖФ. В общем удерживание вносит вклад адсорбция на пленке жидкой фазы и на поверхности непокрытого твердого носителя.

4. ПОЛЯРНОСТЬ НЖФ

Понятие «полярность» тесно связано с понятием «селективность», тем более, что в хроматографии нет четкого определения полярности. Полярность отдельных молекул обычно оценивается величиной дипольного момента. В хроматографии в понятие «полярность» вкладывается другой смысл. Значением дипольного момента оценивать полярность высокомолекулярных жидких фаз, молекулы которых могут иметь десятки полярных функциональных групп разной полярности, невозможно.

Для выражения полярности жидкой фазы предложено несколько классификаций. Исторически первой была классификация НЖФ, основанная на величинах их относительной полярности, предложенная Роршнайдером. Относительная полярность (P) НЖФ определяется из соотношения исправленных удерживаемых объемов вещества, выступающего в качестве стандарта полярного растворенного вещества, и вещества, выступающего в качестве стандарта неполярного растворенного вещества, измеренных на колонках с полярной исследуемой НЖФ и стандартной НЖФ, полярность которой принята за нуль. Роршнайдер предложил применять в качестве стандартных веществ бутадиев (полярное) и бутан (неполярное). В качестве НЖФ с величиной относительной полярности равной нулю был предложен сквалан. Наиболее полярной НЖФ, которой Роршнайдер установил полярность, равную 100 единицам, выбран β, β' – оксидипропионитрил.

Точнее условную полярность жидких фаз Роршнайдер предложил определять по разности индексов удерживания Ковача

$$P = 100 (I_x - I_0) / (I_{100} - I_0), \quad (24)$$

где: I_x – индекс удерживания соединения на НЖФ, полярность которой подлежит определению; I_0 – индекс удерживания соединения на сквалане; I_{100} – индекс удерживания соединения на β, β' – оксидипропионитриле.

По относительной полярности НЖФ делят на 4 группы:

- неполярные ($P = 0-5$);
- слабополярные ($P = 5-15$);
- среднеполярные ($P = 15-50$);
- сильнополярные ($P = 50-100$).

Основным недостатком предложенной оценки полярности и классификации жидких фаз является тот факт, что она никак не учитывает другие возможные типы взаимодействий с НЖФ соединений других классов, отличных от соединений олефинового ряда.

Затем Роршнайдер предложил определять индексы удерживания на полярных и неполярных жидких фазах для пяти наиболее характерных соединений разных классов: бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана и пиридина. Для бензола основным типом взаимодействия является донорно-акцепторное взаимодействие, для этанола (акцептор электронов) – образование водородных связей, для метилэтилкетона (донор электронов) – образование

водородных связей, для нитрометана – донорно-акцепторное взаимодействие, для пиридина – ориентационное взаимодействие. Эти типы взаимодействий НЖФ с разделяемыми соединениями в системе Роршнейдера количественно характеризуются величинами коэффициентов x, y, z, u, s .

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es, \quad (25)$$

a, b, c, d, e – константы, характеризующие полярность сорбата.

Константы равны 100, если характеризуемой фазой является данное эталонное соединение, и равны нулю для остальных эталонных соединений.

Для того, чтобы охарактеризовать какую-либо НЖФ, следует определить на этой НЖФ индексы удерживания пяти веществ-стандартов и вычесть из полученных величин индексы удерживания этих же пяти веществ-стандартов для колонки со скваланом.

Мак-Рейнольдс предложил изменить список веществ-стандартов таким образом, чтобы в нем были представлены члены большего числа гомологических рядов с близкими температурами кипения – бензол, бутанол, пентанон – 2, нитропропан, пиридин, 2-метилпентанол-2, 1-иодбутан, октин-2, 1.4-диоксан, цис-гидриндан. Коэффициенты $x, y, z, u, s, n, j, k, l, m$ – характеризуют взаимодействия тестовых соединений.

Таблица 1. Взаимодействия, характерные для тестовых соединений Мак-Рейнольдса и Роршнейдера

Коэффициент	Тестовое соединение	Типы взаимодействия
x	бензол	дисперсионное, слабое протон-акцепторное
y	бутанол (этанол)	ориентационное, водородная связь
z	пентанон – 2(бутанон-2)	ориентационное, протон-акцепторное
u	нитропропан, (нитрометан)	ориентационное, протон-акцепторное
s	пиридин	ориентационное, сильное протон-акцепторное
n	2-метилпентанол-2	
j	1-иодбутан	
k	октин-2	
l	1.4-диоксан	протон-акцепторное
m	цис-гидриндан	дисперсионное

Величины коэффициентов определяются экспериментально. Они сведены в справочники.

Имеются и другие подходы оценки полярности НЖФ. Их анализ не является предметом обсуждения в данном пособии.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ НЖФ

Газожидкостная хроматография – наиболее часто используемый на практике метод хроматографического анализа благодаря многообразию НЖФ. Описано более тысячи типов жидких фаз. В газожидкостной хроматографии априорный выбор оптимальной НЖФ для решения задачи разделения конкретной смеси – довольно сложная задача. Это объясняется тем, что теория растворов к настоящему времени еще не разработана до такой степени, чтобы можно было охарактеризовать все возможные типы взаимодействий разделяемых веществ с НЖФ легко определяемыми константами или коэффициентами. Достаточно обоснованный выбор оптимальной НЖФ может быть осуществлен только лишь при наличии рациональной классификации этих фаз.

5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЖФ ПО СПОСОБНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ К РАЗЛИЧНЫМ ВИДАМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Классификация НЖФ по способности жидкой фазы к различным типам межмолекулярных взаимодействий приведена в таблице 2.

Таблица 2. Классификация НЖФ по способности жидкой фазы к различным видам межмолекулярных взаимодействий

№ п/п	Тип жидкой фазы	Вид взаимодействий	Название жидких фаз
1	неполярные	межмолекулярные: дисперсионные, индукционные	апиезоны. Сквалан. Аполан-87. Полиметилсилоксан. Полиметилоктилсилоксан. Полифторметилсилоксан.
2	слабополярные	межмолекулярные: дисперсионные, индукционные, ориентационные	эфиры. Полиэфиры. Полиэтиленгликоли 20М, 40М.
3	полярные	межмолекулярные: дисперсионные, индукционные, ориентационные	полицианопролилсилоксаны. Полицианопролилфенилсилоксаны. β, β' – оксидипропионитрил.
4	полярные (полиспирты)	межмолекулярные: дисперсионные, индукционные, ориентационные. Водородная связь	гликоли. Глицерин. Диглицерин. Сорбит. Полиэтиленгликоли 300, 400,600. Полисилоксаны с гидроксильными группами.
5	специфические	межмолекулярные взаимодействия. Донорно-	полиэтиленгликоль с $AgNO_3$. Жидкие фазы с комплексами

		акцепторные взаимодействия. Комплексообразование. Сорбция зависит от пространственной структуры молекул	переходных металлов. Жидкие кристаллы. Жидкие фазы на основе краун-эфиров.
6	Хиральные	межмолекулярные взаимодействия. Наличие в молекуле асимметричного центра.	Жидкие кристаллы нематического, смектического, холестерического типов.

1. Неполярные жидкие фазы – вещества, молекулы которых не содержат полярных функциональных групп. К ним относят соединения, представляющие собой сочетание метильных, метиленовых и других групп, содержащих углерод и водород.

Сквалан: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

В состав апиезонов входит сложная смесь молекул с боковыми метильными и метиленовыми группами, транс-замещенные двойные связи, большое число ароматических колец.

Полиметилсилоксан: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Эти фазы используют для разделения неполярных и слабо полярных веществ.

2. Слабо полярные жидкие фазы – вещества, молекулы которых содержат слабо полярные функциональные группы (эфирные группы, двойные связи ароматических соединений и др.) Например: полиэтиленгликольадипат: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-)_n$. Эти фазы можно использовать для разделения как неполярных, так и полярных веществ.

3. Полярные жидкие фазы – вещества, молекулы которых содержат сильно полярные функциональные группы. Например, полицианопропилсилоксаны.

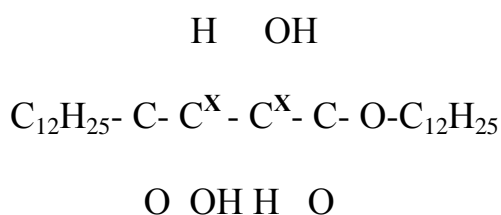
Ионные жидкости – расплавы солей, чаще всего состоящие из органического катиона в паре с органическим либо неорганическим анионом и имеющие точку плавления ниже 100°C . Используют для селективного разделения слабо полярных и сильно полярных компонентов.

4. К полярным жидким фазам относят жидкие фазы, молекулы которых способны образовывать сильные водородные связи с молекулами разделяемых веществ.

5. Специфические жидкие фазы – вещества, образующие с молекулами разделяемых веществ слабые комплексы. Например: нитрат серебра, растворенный в таких жидких фазах, как этиленгликоль, глицерин, триэтиленгликоль или бензилцианид, образует с олефинами комплекс, благодаря чему парафины легко отделяются от олефинов, задерживающихся на сорбенте.

К специфическим можно отнести жидкие фазы, на которых разделение происходит за счет геометрических факторов. Специфически действующими веществами могут быть жидкие кристаллы. Жидкие кристаллы могут существовать в трех фазах: смектической, холестерической, нематической. В последней фазе молекулы могут свободно перемещаться только в параллельных плоскостях. В связи с такой упорядоченной структурой жидкие кристаллы проявляют селективное сродство к линейным молекулам. Они удерживают, например, п-замещенные бензолы сильнее, чем м-изомеры. Примером жидких кристаллов могут служить азоксиэфиры $RO-C_6H_4-N=N(O)-C_6H_4-OR$, $R=CH_3, C_2H_5$ и т. д.

6. Для разделения оптических изомеров используют **хиральные жидкие фазы** – жидкие фазы, имеющие хиральные, ассиметричные центры. Пример: (+)-додецилтарtrat:



5.2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЖФ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

1. Углеводороды (предельные, смеси предельных и непредельных, ароматические)

Сквалан. Парафиновое масло. Апиезоны. Алкилнафталины.

Неароматические углеводороды, будучи неполярными, являются очень хорошими растворителями для всех анализируемых веществ углеводородного типа. На этих неподвижных фазах алканы обладают большими (по сравнению с другими неподвижными фазами с сопоставимыми значениями вязкости) удерживаемыми объемами. Взаимодействие таких фаз как с неполярными, так и с полярными анализируемыми веществами определяется преимущественно дисперсионными силами. Поэтому спирты, например, элюируются значительно быстрее из колонок с углеводородными фазами, чем из сопоставимых колонок с полярными фазами.

Все типы углеводородов хорошо растворяются в углеводородных неподвижных фазах и поэтому удерживаются ими значительно сильнее, чем большинство близкокипящих полярных соединений. На этом основано применение фаз этой группы для определения примесей полярных веществ в углеводородах.

Ароматические углеводороды селективно удерживают ароматические углеводороды. Эта особенность объясняется способностью веществ с близкой структурой образовывать ассоциированные соединения. Тенденция к

ассоциации между ароматической неподвижной фазой и анализируемым ароматическим веществом снижается, если вещество имеет в кольце алкильные заместители, создающие стерические препятствия симметричному распространению облака π -электронов. Таким образом, присутствие алкильных групп снижает селективность.

Ароматические НЖФ хорошо удерживают акцепторы электронов благодаря их взаимодействию с π -электронами ароматической неподвижной фазы.

В молекулах ароматической НЖФ возможно образование индуцированных диполей при действии полярных сорбатов и возникновение сил взаимного притяжения.

Примером ароматической неподвижной фазы может служить полифениловый эфир (ПФЭ) – продукт переработки каменноугольного дегтя, содержащий большое число фенильных и фениленовых групп (4–7, 20 колец, высокомолекулярный).

2. Силоксаны

Силиконовые НЖФ представляют собой молекулы–цепочки чередующихся атомов кремния и кислорода, содержащие различные заместители: метил-, фенил-, нитрил-, фтор или их комбинации.

Метилсилоксан. Метилфенилсилоксан. Полиэфирсиликоны.

Диметил- и метилфенилполисилоксаны относятся к числу наиболее часто применяемых НЖФ. Это объясняется несколькими причинами. Силоконы можно применять как при очень низких (-50°C), так и при сравнительно высоких (до 350°C) температурах. Метилсиликоны обладают нулевой полярностью, поэтому последовательность элюирования углеводородов, как правило, соответствует последовательности их температур кипения. По отношению к кислородсодержащим соединениям метилсиликоны селективны.

Наличие фенильных групп в фенилсиликонах приводит к усилению взаимодействия с ароматическими соединениями. Более высокие величины удерживания характерны для полярных соединений. Фенилсиликоны характеризуются повышенной устойчивостью к окислению и воздействию температуры.

Масла с небольшим содержанием фенильных групп: OV–3 (10%), OV–7 (20%); температурный интервал: $50 - 300^{\circ}\text{C}$. Масла со средним содержанием фенильных групп: DC–550 (25%); температурный интервал: $30 - 300^{\circ}\text{C}$. Масла с высоким содержанием фенильных групп: OV–61 (33%), OV–211 (35%), OV–17 (50%), OV–22 (60%), OV–25 (75%); температурный интервал: $20 - 375^{\circ}\text{C}$. Путем замещения атомов водорода в боковой цепи получают фторалкилсиликоны (OV–210 – 20% трифторпропильных групп), нитрил-силиконы (OV–105 – 5% цианэтильных групп). На фторсиликоновых неподвижных фазах средней полярности олефины и ароматические углеводороды хорошо отделяются от близкокипящих алканов и циклоалканов. Эти фазы особенно пригодны для исследования галогенсодержащих

соединений, стероидов, производных сахаров, диастереоизомеров и металлоорганических соединений типа хелатов.

Нитрилсиликоны относятся к НЖФ, для которых характерно сочетание высокой полярности и селективности с хорошей термической устойчивостью. Особенно пригодны для анализа стероидов и эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, хорошо разделяются структурные и геометрические изомеры.

Карборансиликоны $[-SiR(CH_3)-CB_{10}H_{10}C(-Si(CH_3)_2-O-)_n-]$ применяются, главным образом, для разделения метиловых эфиров жирных кислот, ароматических аминов, полифениловых эфиров, триглицеридов при высоких температурах.

3. Эфиры, спирты, полигликоли

Сложные эфиры и полиэфиры – наиболее распространенный класс НЖФ. Широко используют эфиры и полиэфиры адипиновой, изофталевой, фталевой, терефталевой, тетрахлорфталевой, янтарной, себаценовой и других кислот; эфиры фосфорных кислот – трифенилфосфат, трикрезилфосфат.

Большое значение имеет способность эфирных и гидроксильных атомов кислорода, являющихся акцепторами электронов, образовывать водородные связи с подходящими партнерами, например спиртами, кислотами, фенолами, первичными и вторичными аминами. Благодаря этому перечисленные соединения лучше удерживаются по сравнению с соединениями, не образующими водородных связей.

Алифатические углеводороды очень плохо растворяются в неподвижных фазах такого типа и поэтому селективно отделяются от других органических соединений.

Селективность полигликолей зависит главным образом от концентрации гидроксильных групп, доступных для взаимодействия и, следовательно, от величины молекулярной массы. Широко используют полиэтиленгликоль (ПЭГ). ПЭГ является наименее селективной неподвижной жидкой фазой для кислородных соединений. Общая формула $HO(-CH_2CH_2O-)_nH$, где n может меняться от 4 до 900. За рубежом полиэтиленгликоли известны как карбоваксы. Полиэтиленгликоли модифицируют (связывают концевые гидроксильные группы) обработкой кислотами (например, терефталевой). Полиэфиры такого типа (UCON) подразделяют на водорастворимые (обозначают приставкой H или HB) и водонерастворимые (обозначают приставкой LB).

4. Нитрилы и нитрилоэфиры

Силы притяжения, возникающие между нитрилами и нитрилоэфирами, с одной стороны, и неполярными насыщенными органическими соединениями – с другой, невелики. Эти фазы интенсивно взаимодействуют с полярными и ненасыщенными веществами, которые могут образовывать водородные связи. Это объясняется тем, что нитрилы сильно полярны, легко поляризуются,

благодаря чему возможны ориентационные и индукционные взаимодействия. Еще сильнее проявляются силы донорно-акцепторного типа, водородные связи. Электроотрицательные группы CN действуют как акцепторы электронов, и вещества, обладающие системой π -электронов с низкой энергией ионизации (ароматические соединения), дольше, чем другие вещества, удерживаются в колонке. Образование водородной связи происходит между нитрилоэфирами и соединениями, содержащими группы OH (спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами). Высокая селективность этих НЖФ реализуется при отделении:

- олефинов, ацетиленовых углеводородов, циклопарафинов, ароматических углеводородов от парафинов;
- первичных спиртов от вторичных и третичных спиртов, ацеталей и простых эфиров;
- кетонов и альдегидов от простых и сложных эфиров;
- полярных галогенопроизводных углеводородов от неполярных или менее полярных;
- *цис*- и *транс*-изомеров.

5. Амины

Алифатические амины и гидроксиламины склонны к образованию водородных связей и применяются для разделения смесей спиртов, гликолей, пиридиновых соединений, меркаптанов, тиоэфиров.

Благодаря взаимодействию π -электронов ароматических аминов с π -электронами ароматических углеводородов можно осуществлять разделение *m*- и *n*-изомеров (*m*- и *n*-ксилолов).

6. Нитросоединения

Нитросоединения по своим газохроматографическим свойствам похожи на нитрилы. Атомы кислорода в нитрогруппах способны к образованию водородных связей, поэтому особенно сильные взаимодействия возникают с веществами, обладающими протонными функциями. Нитросоединения ароматического ряда хорошо растворяют предельные углеводороды. Это можно использовать, например, для разделения низкокипящих углеводородов, отделять ароматические соединения от алифатических.

Следует отметить, что при применении водорода в качестве газа-носителя существует опасность восстановления нитрогруппы.

7. Жирные кислоты и их соли

Непосредственно в качестве НЖФ применяется тример-кислота (трикарбоновая кислота C_{54}), которая, являясь слабополярным соединением, хорошо удерживает гетероциклические соединения (МДРТ – 150⁰ С).

МДРТ стеариновой кислоты – 100⁰ С.

Высшие жирные кислоты и их соли с щелочными металлами применяют в качестве добавок (10%) к малополярным или неполярным НЖФ, чтобы при анализе веществ, которые могут образовывать водородные связи (например, спиртов, аминокислот, эфиров) предупредить образование «хвостов» у хроматографических пиков.

Соли высших жирных кислот и марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) в расплавленном состоянии ведут себя как высокоселективные НЖФ по отношению к аминам и гетероциклическим соединениям азота, поскольку между этими соединениями и атомами металлов возникают сильные координационные связи, зависящие от стерических факторов. Таким путем можно разделить, например, α -, β -, γ -пиколины.

8. Неорганические соли

НЖФ на органической и кремнийорганической основе имеют предельную рабочую температуру, определяемую их давлением пара и началом процесса разложения. Температуру выше 350⁰С выдерживают в течение длительного времени неорганические соли. Их можно применять в качестве НЖФ при температуре выше точки плавления индивидуальной соли или смеси. В соответствии с их химическим составом они обладают высокой селективностью.

На расплавленных хлоридах (нанесенных на носители) можно разделять большое число летучих галогенидов металлов, образующих в расплавах стабильные хлорокомплексы с доступными ионами хлора эвтектики. Соотношение устойчивостей двух таких комплексов отличается от относительной летучести обоих подлежащих разделению галогенидов металлов, вследствие чего можно разделять компоненты с близкими температурами кипения.

При применении эвтектической смеси нитратов щелочных металлов можно разделять смеси полифенилов.

Из-за высоких температур и корродирующего действия расплавленных солей предъявляются высокие требования к аппаратуре.

Разделение органических соединений на колонке с жидкой эвтектикой основано на адсорбции анализируемых компонентов на поверхности жидкости, а разделение хлоридов металлов – на распределении между газом и жидкостью.

5.3. КЛАССИФИКАЦИЯ НЖФ ПО МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМОЙ РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КОЛОНКИ

По МДРТ колонки НЖФ подразделяют на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные.

1. Низкотемпературные НЖФ (МДРТ до 100⁰С)

Примером низкотемпературных жидких фаз могут служить гексаметилфосфорамид, диметилсульфолан, октадекан. Их применение возможно только для низкокипящих веществ. Практически нельзя использовать для работы в режиме программирования температуры и для анализа микропримесей с высокочувствительными иоанизационными детекторами.

2. Среднетемпературные НЖФ (МДРТ до 200⁰С)

Наиболее распространенная группа жидких фаз.

Полигликоли. Широко используют полиэтиленгликоли с молекулярными весами 200–40000. Минимальная температура колонки 20–70⁰С, максимальная температура колонки 100⁰С (молекулярная масса 400), 130⁰С (700), 150⁰С (1000), 210⁰С (6000).

Полиэфиры, сложные эфиры. Полиэфиры обычно стабильны к окислению и разложению, но при высоких температурах в присутствии паров воды возможен гидролиз. Для повышения термической стабильности полиэфиров к ним добавляют стабилизирующие добавки (фенилдиэтаноламин, триэтаноламин, фенилнеопентинфосфит). На грамм жидкой фазы используют 0,01- 0,05 г стабилизатора. После стабилизации термическая стабильность возрастает на 50 – 70⁰С.

Динонилфталат – минимальная температура колонки 20⁰С, максимальная – 130⁰С.

Диоктилсебацинат, диоктиладипат – максимальная температура 130⁰С и 125⁰С соответственно.

Трифенилфосфат, трикрезилфосфат – максимальная температура колонки 100 и 110⁰С соответственно.

3. Высокотемпературные НЖФ (МДРТ до 350⁰С)

Этих жидких фаз меньше, чем второй группы. Особенно мало полярных высокотемпературных жидких фаз.

Апиезоны. Апиезоны получают путем высокотемпературной обработки специальных сортов смазочных масел. Остаток после обработки подвергают ректификации и используют как НЖФ. В зависимости от температуры обработки апиезоны классифицируют в алфавитном порядке. Возрастание термостойкости апиезонов идет по ряду от А до W (ВТП от 150 до 270⁰С). Нецелесообразно использовать их при температуре ниже 50⁰С. Наиболее широкое применение находит апиезон L.

Силоксановые жидкости (МДРТ в пределах 200 – 350⁰С). Эти фазы используют для разделения и анализа пестицидов, стероидов, лекарств и других высокотемпературных веществ. Наиболее термостабильными жидкими фазами являются карборан-силоксановые полимеры, в которые входят атомы бора, кремния, углерода. МДРТ достигает 400⁰С.

Справочные значения величин МДРТ справедливы для индивидуальных веществ. Для полимерных НЖФ, в том числе силиконовых НЖФ, справочные данные имеют ориентировочные значения, а также следует учитывать, что термическая стабильность полимерных НЖФ зависит от качества подготовки твердого носителя.

Таблица 3. Характеристика некоторых распространенных НЖФ

Полярность, %	Название	МДРТ, °С	Растворители
неполярные (0–20)	Сквалан (С30)	120	Х, Хм, Т
	Апиезон (С62)	300	Х
	Аполан (С87)	260	Г
	ПМС (Россия)	200	Хм, Э
	SE-30 (США)	350	Х, Т
	OV-101 (США)	300	Х, А
	Е-301 (Англия)	250	Т, Х, Г
малополярные (20-40)	Эфиры терефталевой кислоты (терефталаты)	100-180	Х, Хм, А
	полипропиленгликоли	100-200	Х, Хм, А
	ПФМС-4 (Россия)	280	Х, А
	ХЕ-61	300	А
	DC-550 (США)	225	Х, А
	OV-17 (США)	300	Х, А
среднеполярные (40-60)	НСКТ, ХЕ-1150, OV-225 (США)	до 250	Х, А
полярные (60-80)	ПЭГ-20М (Россия)	225	Х, Хм, Ме
	Карбовакс-20М	250	Х, Хм, Ме
	Полиэтиленгликольдипинат (ПЭГА)	200	Х, Хм, А
	Реоплекс-400	200	Х, Хм, А
сильнополярные (80-100)	1,2,3-Трис-(β –циан-этокси)пропан	180	А
	D-маннит	200	Ме

Х- хлороформ, Хм – хлористый метилен, Т- толуол, А – ацетон, Э – эфир, Г – гексан, Ме – метанол.

6. СТАНДАРТИЗАЦИЯ НЖФ

В газовой хроматографии описано применение более 1000 жидких фаз. Многие из этих фаз дают идентичные результаты. Большое число жидких фаз в разных методиках затрудняет стандартизацию результатов разделения и анализа. Требуется набор предпочтительных жидких фаз. Применение стандартных жидких фаз облегчает применение хроматографических методик в аналитической практике. Проблема стандартизации жидких фаз обсуждалась на Международных симпозиумах по хроматографии в Копенгагене (1968г.) и Лозанне (1969 г.) Применены нашли около 100 достаточно часто используемых НЖФ, из которых 20 используют примерно в 60–70% всех хроматографических анализов. Использование капиллярных хроматографических колонок с их высокой эффективностью дало возможность снизить требования к селективности и сделать эти 20 фаз достаточными примерно для 80% разделений. Однако всегда найдутся задачи, для которых селективность каких-либо неподвижных фаз является уникальной. Поскольку каждый из классов соединений характеризуется своей спецификой взаимодействий, в каждом классе можно подобрать вещества, пригодные для использования в качестве неподвижных фаз.

Примеры НЖФ наиболее широко применяемые в практике газожидкостной хроматографии

Стандартная НЖФ выделена жирным шрифтом, за ней следуют близкие по избирательности соединения.

Аполан, сквалан, силиконы OV-1и OV-101, апиезоны различных марок (кроме H и W), полиизобутилены, силиконовые фазы марок DC-11, DC-200, DC-300, DC-410, DC-510, DCSilastic-401, E-301, SE-30, SE-31, SE-33, UCL 46, W982, convoil 20, гексатриаконтан, минеральное масло.

Силикон OV-3, бутилстеарат, пчелиный воск, силиконовые фазы марок FluorolubeHG 1200, KelFwax.

Силикон OV-7, апиезоны H и W, диизодециладипинат, диизооктиладипинат, динонилсебагинат, диоктилсебагинат, дттридецилфталат, ди(этилгексил)себагинат, октилдециладипинат, ди(этилгексил)стеарат, ди(этилгексил)тетрахлорфталат, силиконовые фазы марок DC-550, DC-702, DC-703.

Силикон OV-17, бутилоктилфталат, диизодецилфталат, диизооктиладипинат, диизооктилфталат, диизопропилтрипеларгонат, динонилфталат, диоктилфталат, ди(этилгексил)фталат, силиконы марок DC-710, OV-11, hallcomid (M-18, M-18OL), flexol (8N8, GPE), hercoflex 600.

Силикон OV-22, ацетилтрибутилцитрат, ди(бутоксиэтил)адипинат, ди(бутоксиэтил)фталат, дидецилфталат, дициклогексилфталат, ди(этилгексил)фталат, ди(этоксиэтил)себагинат, касторовое масло, полипропиленгликоль-2000, силиконы марок OV-25 и SP-119, сквалан,

трибутилцитрат, flexol (B-400, OS 124, OS 138), ucon (50-НВ-1800-Х, LB-550-Х, LB-1715), versamid (930, 940).

Силикон OV-210, силикон QF-1, трикрезилфосфат, LSX-3-0295, SAIB, zonyl E-91.

Силикон OV-225, бис(этоксипропанол)фталат, ди(этоксипропанол)фталат, крезилдифенил РО4, полигликоль, силикон ХЕ-60, тритон (Х-100, Х-305), неопентилгликольадипинат, igepal (СО-710, СО-730, СО-880, СО-630), ethomeen (18/25, S 125), paraplexG-25, pluronic (F68, F88, L35, P65, P85), polytergent (B-350, G-300, J-300, J-400), renex 678, ucon (50-НВ-280-Х, 50-НВ-660, 50-НВ-3520, 50-НВ-5100, 75-Н-90000), zonylE-7, siponateDS-10.

Карбовакс 20М, карбовакс (4000, 6000), гексаацетат сорбита, неопентилгликольсукцинат, силикон XF-1150, EGSP-Z, ерон 1001, igepalCO 990, paraplexG-40, quadrol, CW 4000 моностеарат.

Полиэтиленгликоль-1000, бутандиолсукцинат, диглицерин, диэтиленгликольадипинат, диэтиленгликольсукцинат, полиэтиленгликоль (600, 1540), октаацетат сахарозы, этиленгликольадипинат, этиленгликольфталат, hyproseSP-80, resoflexR 296, THEED.

1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан, цианэтилсахароза, BCEF.

7. СМЕШАННЫЕ НЖФ

При разделении многокомпонентных трудноразделяемых смесей трудно подобрать жидкую фазу, на которой будут разделяться все компоненты. Поиски оптимальных жидких фаз привели к увеличению их количества. Задача может быть решена комбинацией сорбентов. Жидкие фазы можно комбинировать тремя путями:

1. Использование последовательно соединенных колонок, заполненных разными сорбентами.

2. Использование одной колонки, заполненной механической смесью разных сорбентов (жидкая фаза наносится отдельно на каждый носитель).

3. Использование колонки, заполненной твердым носителем, на который нанесена смесь двух жидких фаз из одного раствора.

Применение бинарных систем позволяет получить сорбент с любой полярностью и регулировать селективность колонки.

Оптимальное соотношение двух жидких фаз, при котором достигается полное разделение смеси, выбирают по диаграмме, изображенной на рис. 6. На оси ординат откладывают $\lg t_R$ разделяемых веществ на первой и второй фазах. Точки на ординатах, соответствующие временам удерживания одних и тех же компонентов, соединяют прямыми линиями. Затем на диаграмме выбирают такое соотношение фаз, когда достигается наибольшее различие во временах удерживания между всеми компонентами смеси.

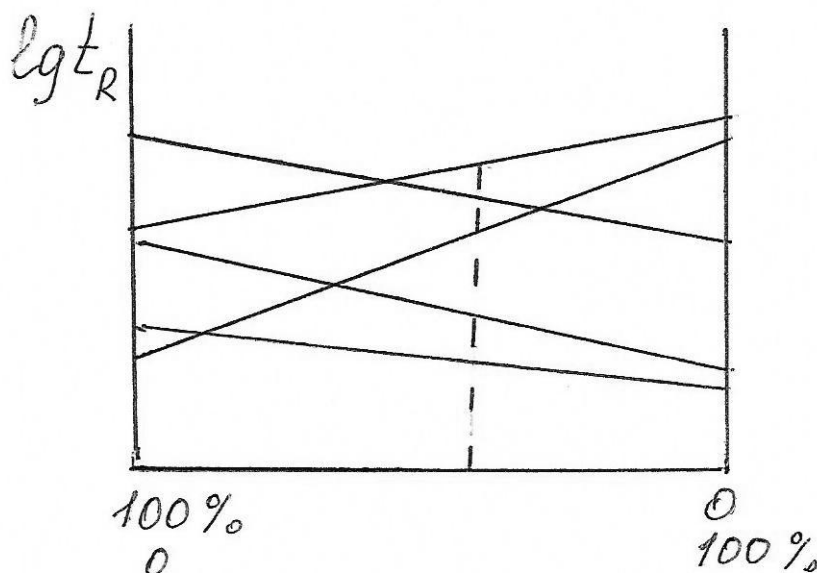


Рис. 6. Диаграмма для определения оптимального соотношения бинарных жидких фаз

При изменении порядка расположения сорбентов на составной колонке можно менять порядок элюирования компонентов.

8. НЖФ В КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время капиллярная хроматография – широко распространенный метод газовой хроматографии, которая реализуется в двух вариантах: газоадсорбционном и газожидкостном.

В газожидкостном варианте капиллярной хроматографии НЖФ наносится на внутреннюю поверхность капиллярной трубки (колонок типа WCOT (Wall-Coatedopen tubular), открытые капиллярные колонки), или на твердый носитель, нанесенный на внутреннюю поверхность капиллярной колонки (колонок типа SCOT (SupportCoatedopen tubular), открытые капиллярные колонки с твердым носителем).

Существуют колонки с химически привитой НЖФ, в которых НЖФ химически связана с внутренней поверхностью капилляра.

Для качественной капиллярной колонки важно, чтобы унос НЖФ был незначительным.

Самыми распространенными неподвижными фазами, используемыми для получения WCOT-колонок, являются метилсиликоновые (OV-1, SE-30), фенилметилсиликоновые (OV-17, SE-54), цианопропилметилсиликоновые (OV-225, OV-275), трифторпропилметилсиликоновые (OV-210) фазы, полиэтиленгликоли (карбовакс 20М) и полиэтиленгликоли, модифицированные терефталевой кислотой (OV-101, SP-2100) или жирными кислотами (FFAP), полимеры, представляющие собой маловязкую жидкость (OV-225). Эти фазы растворяют в соответствующих растворителях и наносят на внутреннюю поверхность капилляра. Существуют различные способы нанесения НЖФ. Чаще всего используют динамический или статический методы (см. часть 2). После нанесения НЖФ можно провести сшивание или прививку фазы.

Выбор полярных (функционально селективных) НЖФ для капиллярной газожидкостной хроматографии ограничен по причине сложности приготовления на их основе эффективных и стабильных в работе колонок. Основная проблема заключается в том, что полярные НЖФ, например, ПЭГ с высокой молекулярной массой, карбовакс–20М, суперокс–0,1 (как самые распространенные полярные НЖФ), обладают плохой смачиваемостью внутренней поверхности капилляра (стеклянного или кварцевого). Стекло и кварц, отличающиеся каталитической и адсорбционной инертностью, – это предпочтительный материал для изготовления капиллярных колонок с полярными фазами. ПЭГ с молекулярной массой от 400 до 600 характеризуется высокой гидроксильной функцией, но имеет низкий интервал рабочих температур (20 – 125°C) и низкую физическую стабильность пленки на поверхности носителя. В связи с этим используют смешанные НЖФ. Высокомолекулярный ПЭГ образует однородные растворы в силиконах и может быть использован в качестве смешанной НЖФ.

Синтез полимерных НЖФ может осуществляться непосредственно на стенках капиллярной колонки. Например, получение полиуретановой полярной НЖФ путем сополимеризации ПЭГ (карбовакс–20М) с полиизоцианатом на внутренней поверхности колонки, или сополимера диановой эпоксидной смолы (ЭД – 500) и ПЭГ – 400 (катализатор – триэтиламин).

В таблице 4 приведены примеры использования традиционных НЖФ в капиллярной хроматографии.

Многие фирмы, специализирующиеся на выпуске колонок, сами выпускают НЖФ. Например, НЖФ производства ООО «ХромЛаб»:

- 1,2,3,4,5,6-гексакис(2-цианэтокси)-гексан;
- нитрилотрипропионитрил (трис(пропионитрил)амин);
- диментилфталат;
- диэтиленгликольдибутират;
- триэтиленгликольдибутират;
- полиэтиленгликольадипинат;
- полиэтиленгликольсукцинат;
- полиэтиленгликольсебацинат;
- полидиэтиленгликольадипинат;
- полидиэтиленгликольсукцинат;
- полидиэтиленгликольсебацинат;
- пентаэритрит тетрабутират и др.

Результаты анализов с использованием НЖФ могут не совпадать (необходимо указывать производителя).

Большинство определений в настоящее время проводят на готовых колонках, выпускаемых различными фирмами. Кроме отечественных производителей (Техногарант, колонки ЕХ; ООО "Портлаб СПб", колонки ZB; ЗАО СКБ «Хроматэк»; Компания Лабтех; «Кортэк»; «Аквилон»; «Люмэкс»; «Лоип») капиллярные колонки выпускают такие фирмы как AgilentTechnologies, Alltech, MachereyNagel, ОНЮ VALLEY(OV), Restek, Phenomenex, Supelco, SGE и др.

Таблица 4. Примеры использования традиционных НЖФ в капиллярной хроматографии

Состав	Название НЖФ	Полярность	Определяемые вещества	Диапазон температур, °С	Растворитель
$C_{30}H_{62}$ (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан)	Сквалан	неполярная	Алифатические вещества	20–150	хлороформ, ацетон
Полидиметилсилоксаны (каучук)	OV-1, SE-30, СКТ	– // –	Фенолы, углеводороды, амины, серо-содержащие соединения, пестициды, полихлорированные бензолы	-60–325	хлороформ
Полидиметилсилоксаны (вязкая жидкость)	OV-101, SP-2100	– // –	Производные аминокислот, эфирные масла	0–280	хлороформ
Сложная смесь алифатических, алициклических и ароматических углеводородов	Апиезон-L	– // –	Барбитураты, спирты, углеводороды, алкалоиды, эфиры жирных кислот, азотсодержащие соединения	50–300	гексан, толуол, ацетон
Полифенил(5%)диметил-силоксаны	SE-52, SE-54, OV-23	– // –	Жирные кислоты, метиловые сложные эфиры, алкалоиды, лекарственные препараты, галогенсодержащие соединения	60–325	толуол, хлороформ, ацетон
Полициано(14%)пропил-фенилсилоксаны	OV-1701	средняя	Лекарственные средства, стероиды, пестициды	-20–280	ацетон
Полифенил(50%)метил-силоксаны	OV-17, ПФМС-4	– // –	Лекарственные средства, стероиды, пестициды, гликоли	20–240	толуол, хлороформ
Циано(50%)пропил-метилфенил(50%)силоксаны	OV-225	– // –	Жирные кислоты, метиловые сложные эфиры, ацетаты алдитола	60–240	ацетон
Политрифторпропил(50%)метил-силоксаны	OV-210, ФС-169	– // –	Галогенсодержащие и ароматические соединения	45–240	хлороформ, ацетон
Полиэтиленгликоли	Карбовакс 20М, ПЭГ	полярная	Свободные кислоты, спирты, простые эфиры, эфирные масла, гликоли, растворители	60–220	хлороформ
Полиэтиленгликольфталаты	SP-2100	– // –	Кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, акрилаты, нитрилы	60–240	хлороформ, ацетон

9. НЖФ В ГАЗОВОЙ АДСОРБЦИОННО-АБСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В газовой адсорбционно-абсорбционной хроматографии в удерживание компонентов смеси вносят вклад три процесса:

- растворение компонентов в пленке жидкости;
- адсорбция на поверхности пленки жидкой фазы;
- адсорбция на поверхности носителя.

Конечно, адсорбция на поверхности носителя может проявляться и в газо-жидкостной хроматографии, особенно когда на поверхность носителя нанесен тонкий слой НЖФ, но она мала (особенно на поверхности силанизированных диатомитовых носителей или тефлоновых).

В газовой адсорбционно-абсорбционной хроматографии имеется дополнительный фактор, влияющий на селективность разделения, – это соотношение адсорбционных и абсорбционных вкладов в удерживаемые объемы анализируемых веществ. На поверхность макропористых адсорбентов – носителей наносят пленку труднолетучей жидкости обычно больше монослоя. Селективность разделения может меняться в зависимости от количества жидкой фазы. Например, силанизированный силохром может служить хорошим слабо адсорбирующим носителем для газо-жидкостной хроматографии. Силанизированный силохром имеет большую удельную поверхность (порядка $80 \text{ м}^2/\text{г}$). Это позволяет наносить на его поверхность тонким слоем в 20 раз больше НЖФ, чем на обычные диатомитовые носители. Эффективность колонки при этом не изменяется, а селективность и емкость колонки возрастают за счет большого количества жидкой фазы.

Кроме того, можно уменьшить летучесть жидкой фазы, если создать поле адсорбционных сил в объеме жидкой фазы путем диспергирования в ней тонкодисперсных твердых тел (в частности аэросила).

10. ВЫБОР КОЛИЧЕСТВА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

Количество жидкой фазы, наносимой на инертный носитель, определяется площадью и структурой поверхности носителя. При очень малом количестве жидкой фазы в большей степени могут проявиться адсорбционные свойства носителя. Оптимальное содержание жидкой фазы определяется конкретными условиями.

С повышением содержания НЖФ на твердом носителе:

- уменьшается адсорбционный эффект (симметричные пики);
- увеличивается емкость колонки;
- увеличивается размывание хроматографических полос (замедляется массообмен);
- возрастает продолжительность анализа.

Это характерно как для насадочных так и для капиллярных колонок, разделительная способность которых также в сильной степени зависит от толщины пленки жидкой фазы.

11. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ФАЗ

Для достижения стабильной работы колонки проводят иммобилизацию жидких фаз к внутренней поверхности капиллярных колонок и к поверхности твердых носителей.

НЖФ (в основном полисилоксаны) иммобилизируют путем поперечной сшивки и/или прививки. Первый процесс приводит к образованию более устойчивой макромолекулярной пленки, второй – к химическому прикреплению НЖФ к поверхности капиллярной трубки. Деактивированная поверхность стекла покрывается пленкой силаносодержащего полимера, затем колонку нагревают до 300-370⁰С в течение 5-15 часов в потоке газа-носителя. Термически индуцированные реакции связывают полимер с поверхностью колонки и способствуют сшивке полимерных цепей. При добавлении нескольких процентов реактива для поперечной сшивки (например, алкилтриметоксисилана) повышается термическая стабильность полученной полимерной пленки. Термическая стабильность полисилоксанов улучшается, если в цепь полисилоксана вводится фенильная, силареновая или карборановая группа. Колонки с такими привитыми фазами применяются для разделения триглицеридов и углеводов до C₁₀₀. Иммобилизацию можно проводить путем сшивки за счет радикалов при использовании периксесей или азосоединений. В этом случае сшивка происходит через связи углерод-углерод.

Колонки со сшитыми фазами можно промывать растворителями с целью регенерации. Как правило, сшитые фазы имеют более широкий диапазон рабочих температур. Сшивкой также удастся снизить унос фазы из колонки. Иммобилизированные колонки позволяют приготовить на внутренней поверхности капилляров пленки толщиной 5-8 мкм, тогда как при простом смачивании нельзя получить пленки толщиной более 0,5 мкм.

12. НОВЫЕ НЖФ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Достижениями последних лет являются:

- разработка и внедрение в аналитическую практику НЖФ с использованием так называемого «геометрического фактора» для разделения соединений, различающихся геометрической структурой. Это жидкокристаллические фазы разной природы или их смеси с другими соединениями, например, смесь жидкокристаллической фазы и резоркарена – для разделения дизамещенных изомеров бензола (см. *Zhang J. et al. Fenxi huaxue. 1999. Vol. 27. P. 85; Фокин Д.С. Мезоморфные, селективные и термодинамические свойства систем супрамолекулярный жидкий кристалл – немезоген. Автореферат дисс... канд. хим. наук. Иваново, 2010*), жидкокристаллические фазы силоксанового типа с нафталином в цепи для разделения изомеров полихлорированных дибензо-п-диоксинов, полиядерных ароматических соединений и пестицидов (*Naikwadi K.P., Wadgaonkar P.P J. Chromatogr. 1998. Vol. 811. P. 97*). В КГХ высокую селективность проявляют жидкокристаллические НЖФ для разделения позиционных (отличающихся положением двойной связи) изомеров и цис-транс-изомеров, а так-же диастериоизомерных углеводов (*Соляк Л. Рос. хим. ж. (Журнал. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. 47. №2*). Кроме жидкокристаллических НЖФ находят применение НЖФ на основе краун-эфиров, например, синтезирована НЖФ на основе краун-эфира и циклодекстрина, которая показала высокую селективность для разделения энантиомеров (*Leng Z.R., Liu M. Chromatographia. 1998. Vol. 48. P. 817*. или см. *Карцова Л.А., Маркова О.В. Газохроматографические неподвижные фазы на основе 4,13-диаза-краун-6. Ж. аналит. хим. 1999. Т. 54. С. 357*);

- разработка надежных хиральных НЖФ для разделения оптических изомеров (см., например, *Алленмарк С. Хроматографическое разделение энантимеров. М.: Мир, 1991. 268 с.*; *Платонов В.И. Физико-химические закономерности сорбции бинарными сорбентами на основе полидиметилсилоксана и производных β-циклодекстрина. Автореферат дисс. Самара, 2013; Тюрина Е.Н. Хроматографическая колонка на жидких кристаллах для разделения оптических изомеров, содержащая в качестве неподвижной фазы хиральный смектический жидкий кристалл. 2013*);

- применение ионных жидкостей в качестве высокополярных фаз, которые несмотря на низкую молекулярную массу, обладают высокими значениями вязкости, низкой летучестью и хорошей термостабильностью, обеспечивающей возможность работы колонки при температуре выше 300⁰С (см. *Шашков М.В. Исследование высокополярных неподвижных жидких фаз на основе ионных жидкостей для капиллярной газовой хроматографии: дисс... канд. хим. наук, Новосибирск, 2014; Сидельников В.Н. Новые неподвижные фазы для капиллярной хроматографии. IX научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» сб. материалов. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2011*);

- применение комплексов металлов как стационарных фаз (см., например, *Пахнutowa E.A.* Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений: дисс... канд. хим. наук. Томск, 2015; *Гавриленко М.А.* Концентрирование и разделение нуклеофильных веществ на сорбентах, модифицированных хелатными комплексами переходных металлов: дисс... докт. хим. наук., Томск, 2015);

- разработка на основе силоксанов, как фаз проявляющих высокую стабильность при работе, НЖФ с разными функциональными группами (полярными, неполярными) с высокими МДРТ (*Rotzsche H.* Chromatographia. 1997, P. 269);

- ведутся исследования по созданию и применению неподвижных фаз совершенно новых типов. К ним относятся неподвижные фазы на основе полимерных матриц с молекулярными отпечатками (специально синтезируемых материалов с порами, размеры, форма и строение которых являются оптимальными для сорбции тех или иных веществ или классов веществ), а также неподвижные фазы с перестраиваемыми свойствами. Примером последних могут служить электропроводящие полимеры, свойства которых (в том числе хроматографические) можно плавно изменять, регулируя значение приложенного к ним электрического потенциала (*Н.В. Борзенкова, И.А. Веселова, Т.Н. Шеховцова.* Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. №5; *Г.В. Лисичкин, Ю. А. Крутяков.* Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение. Успехи химии. 2006 №10);

- разработка золь–гель технологии производства колонок. Этот метод используется для приготовления капиллярных колонок, отличающихся высокой термостабильностью (*Zeng Z. et al.* Anal. Sci. 2000. Vol.16. P. 851).

- развивается новая область капиллярной ГЖХ, в которой используются колонки со сверхтолстыми пленками НЖФ (10 – 18 мкм). Эта область капиллярной ГЖХ отличается качественно новыми закономерностями, характерными только для этой области. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) от линейной скорости газа-носителя описывается линейным уравнением $H=Cu$, величины относительного удерживания нелинейно зависят от скорости газа-носителя, хроматографический процесс в колонках этого типа является неравновесным (*Березкин, В.Г., Лапин, А.Б.* Исследование новой области в газовой хроматографии: капиллярные колонки со сверхтолстыми пленками неподвижной жидкой фазы. Сб. Научная конференция Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Сб. тез. 32, 2; *Berezkin V.G., Lapin A.B., Lipsky J.B.* Investigation of a new field in GC).

13. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЖФ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В таблице 5 приведены некоторые примеры применения НЖФ для разделения соединений различных классов.

Таблица 5. Примеры применения НЖФ для разделения соединений различных классов.

НЖФ	Класс соединений
Силиконы E-30, F-1	Алкалоиды
Карбовакс 400 + КОН	Амины алифатические, ароматические
Силиконы OV-1, OV-101	Аминокислоты
Нитрилсиликоны	Эфиры жирных кислот
Метилфенилсиликоны	Полициклические ароматические углеводороды
Метилсиликоны	Гербициды
Силиконы SE-30, SE-54	Инсектициды
Карбовакс 1500	Спирты C ₁ -C ₅
Силиконы SE-30, SE-50	Пестициды
Силиконы, SP-1000	Фенолы
Апиезоны L, M, силикон E-52	Углеводороды
Силиконы	Металлорганические соединения
2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты	Альдегиды
Полисорб -10	Галогенуглеводороды
Укон В-550Х	Кетоны
Силикон ХЕ-60, Р-1000	Нитроароматические соединения
ПЭГ-400, ХЕ-1150	Нитрилы
Сквалан, трикрезилфосфат	Олефины
Reoplex-400	Терпены

В таблицах 6 и 7 приведены торговые марки, температурные пределы и примеры использования полиэтиленгликолей и силиконов.

Таблица 6. Температурные пределы и примеры использования полиэтиленгликолей

№	Химическое название	Торговая марка	Пределы рабочей температуры, °С		Применение
			мин	макс	
1	Полиэтиленгликоль М 285-315	ПЭГ-300 (Carbowax)	0		Для разделения спиртов (этанола, метанола), эфиров уксусной кислоты, ацетальдегида.
2	Полиэтиленгликоль М 380-420	ПЭГ-400 (Carbowax)	10-20	100-125	Для разделения спиртов и других кислородсодержащих соединений (СН ₃ ОН, С ₂ Н ₅ ОН), эфиров дикарбоновых кислот, парафинов, углеводородов.
3	Полиэтиленгликоль М 570-630	ПЭГ-600 (Carbowax)	30	110-125	
4	Полиэтиленгликоль М 950-1050	ПЭГ-1000 (Carbowax)	40	125-175	
5	Полиэтиленгликоль М 1400-1600	ПЭГ-1500 (Carbowax)			При нанесении на тефлон для разделения воды и эфиров жирных кислот.
6	Полиэтиленгликоль М 1900-2200	ПЭГ-2000 (Carbowax)	60	160-200	
7	Полиэтиленгликоль М 3000-3700	ПЭГ-4000 (Carbowax)	60	170-200	
8	Полиэтиленгликоль М 6000-7500	ПЭГ-6000 (Carbowax)	60-70	170-210	
9	Полиэтиленгликоль М 13000-17000	ПЭГ-15000 (Carbowax)	70	200-250	
10	Полиэтиленгликоль М 15000-20000	ПЭГ-20000 (Carbowax 20М)	70-80	200-250	
11	Carbowax 20М, терменированный 2-нитротерефталевой кислотой	FFAP	50	250-275	Для разделения свободных жирных кислот С1-С18, эфирных масел, сложных эфиров.

Таблица 7. Температурные пределы и примеры использования силиконов

№	Химическое название	Торговая марка	Пределы рабочей температуры, °С		Применение
			мин	макс	
1	Метилсиликоновый эластомер	OV-1	100	300-350	НЖФ универсального назначения, в частности, для разделения дисахаридов, стероидов, углеводов.
2	Фенил(50%) метилсиликоновое масло	OV-17	0-20	350-375	НЖФ универсального назначения, в частности, для разделения терпенов, стероидов.
3	Диметилфенилциано-силикон	OV-1701		300-325	
4	Метилсиликоновое масло	OV-101	0-20	300-325	Применение аналогично SE-30.
5	Цианопропилметил-диметилсиликон	OV-105		275-300	
6	Фенил(35%) метилсиликоновое масло	OV-11	0-20	325-375	
7	Трифторпропил-метилсиликон	OV-202		250-275	
8	Трифторпропил(50%) метилсиликоновое масло	OV-210	0-20	275-350	
9	Трифторпропилметил-силиконовое масло (винильная модификация)	OV-215		250-275	
10	Фенил(65%) метилсиликоновое масло	OV-22	0-20	250-275	
11	Цианопропил(25%) фенил(25%) метилсиликоновое масло	OV-225	20	250-300	
12	Фенил(75%)	OV-25	0-20	350-375	

	метилсиликоновое масло				
13	Нитрилсиликон	OV-275		250-275	
14	Фенил(10%) метилсиликоновое масло	OV-3	0-20	325-375	
15	Силикон-Карбовакс сополимер	OV-330		250-275	
16	Полигликольнитротерефталат	OV-351		250-270	
17	Фенил(33%) метилсиликоновое масло	OV-61	0-20	325-375	
18	Фенил(20%) метилсиликоновое масло	OV-7	0-20	325-375	
19	Дифенилдиметил-силикон эластомер	OV-73		325-350	
20	Метилсиликоновый эластомер M(1-2,5)·106	SE-30	0-50	300-350	Для разделения алифатических, ароматических, полициклических углеводородов, стероидов, углеводов, эфирных масел, глицеридов
21	Фенил(5%) метилсиликоновый эластомер	SE-52	50	350	
22	Фенил(5%)винил(1%) метилсиликоновый эластомер	SE-54			

14. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ПРИМЕНЕНИЯ НЖФ

1. На НЖФ возможно разделение разнообразных смесей соединений (летучих, мало летучих).

2. Изотерма сорбции линейна при обычных рабочих условиях в широком диапазоне концентраций (пики симметричны).

3. Количество жидкой фазы на носителе можно менять, т.е. регулировать удерживаемые объемы и емкость колонки.

4. Большой выбор НЖФ.

6. Воспроизводимы параметры удерживания.

Недостатки применения НЖФ: летучесть и нестабильность, что затрудняет их применение для анализа микропримесей и высококипящих соединений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова сущность метода газожидкостной хроматографии?
2. Какова роль НЖФ в газохроматографическом процессе?
3. Какие требования предъявляются к НЖФ?
4. Что называют верхним температурным пределом использования жидких фаз?
Что такое нижний температурный предел?
5. Как можно классифицировать НЖФ?
6. Каково понятие «полярность» в газовой хроматографии? Как можно оценить относительную полярность жидких фаз?
7. Как определить оптимальное соотношение бинарных жидких фаз?
8. Чем обеспечивается селективность жидких фаз?
9. Какова роль смачивания при нанесении НЖФ на твердый носитель?
10. Приведите примеры НЖФ различной полярности.
11. Какое влияние на хроматографический процесс оказывает количество жидкой фазы?
12. Какие требования предъявляются к летучести жидких фаз?
13. Какими правилами руководствуются при выборе жидких фаз для разделения веществ, принадлежащих к разным классам?
14. Какие жидкие фазы используют для разделения геометрических изомеров?
15. Каковы преимущества и недостатки применения НЖФ?

ОБРАЗЕЦ ТЕСТА

1. В ГЖХ хроматографии роль сорбента играет:

- а) твердое тело;
- б) газ;
- в) жидкость;
- г) жидкость на носителе.

2. Можно ли использовать в качестве НЖФ ионообменные смолы?

- а) можно, т.к. они обладают высокой удельной поверхностью и однородны по составу и строению;
- б) использование ионообменных смол зависит от условий проведения анализа;
- в) нельзя, т.к. они не термостойки и обладают каталитическими свойствами.

3. Временем удерживания компонента является:

- а) время нахождения компонента в испарителе хроматографа;
- б) время нахождения компонента в подвижной фазе колонки;
- в) время нахождения компонента в неподвижной фазе колонки;
- г) время от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме.

4. Неполярными НЖФ являются:

- а) сквалан;
- б) ПЭГ;
- в) полиметилсилоксан;
- г) глицерин.

5. Какая из НЖФ обладает наиболее высокой МДРТ колонки?

- а) ПЭГ (молекулярная масса 400);
- б) ПЭГ (молекулярная масса 700);
- в) ПЭГ (молекулярная масса 1000);
- г) ПЭГ (молекулярная масса 6000).

6. Силоксановые жидкости являются НЖФ:

- а) низкотемпературными;
- б) среднетемпературными;
- в) высокотемпературными.

7. Уравнение Ван-Деемтера имеет вид:

- а) $H = A + B/u + Cu$;
- б) $H = A + Bu + C/u$;
- в) $H = A/u + B + Cu$;
- г) $H = A + B + C/u$.

8. Первым из колонки элюируется вещество:

- а) с низким коэффициентом распределения;
- б) с высоким коэффициентом распределения.

9. Эффективность хроматографической колонки при разделении компонентов смеси характеризуют параметры:

- а) H и n ;
- б) H и α ;
- в) n и α ;
- г) α и R ;
- д) t_R^{\square} и n .

10. От каких факторов не зависит время удерживания сорбирующегося компонента?

- а) от скорости газа-носителя;
- б) от природы газа-носителя;
- в) от природы сорбента;
- г) от концентрации компонента;
- д) от режима работы хроматографа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М., Химия, 1978, 246с.
2. Байер Э. Хроматография газов. Пер.с нем. М., Издательство, 1961, 279с.
3. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Нефтяная промышленность. 2004. Т. 8. № 3, С. 50.
4. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М., Высшая школа. 1983, 240 с.
5. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе в 2-х частях. М., Мир, 1988.
6. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М: Химия, 1990. 352 с
7. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М: Химия, 1985. 250 с.
8. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009.
9. Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов. Тезисы докладов междунаро. конф. С-Петербург, 2012.
10. Перцев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир. 1987.
11. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977.
12. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. М.: Мир, 1982. Ч II.
13. Царев И.Н., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. Барнаул, 2000.
14. Н. Коцев. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976.
15. Винарский В.А. Хроматография. Курс лекций в двух частях: часть 1. Газовая хроматография. «Электронная книга БГУ», 2003.

Анна Владимировна Шишулина

Хроматографические материалы.

Часть 1

Неподвижные жидкие фазы

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.