



УДК 543.5

Инвариантное описание экспериментальных изотерм вязкости бинарных жидких систем, применяемых в хроматографии

Преображенский М.А.¹, Рудаков О.Б.¹, Кривнева Г.Г.¹, Барсукова Л.Г.¹,
Хорохордина Е.А.¹, Рудакова Л.В.²

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

²Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

Поступила в редакцию 18.02.2013 г.

Аннотация

Получены экспериментальные зависимости вязкости бинарных систем вода – тетрагидрофуран, вода – ацетонитрил, гексан – тетрагидрофуран при разных температурах. Предложено термодинамически инвариантное описание экспериментальных изотерм вязкости бинарных жидких систем, применяемых в ВЭЖХ в качестве подвижных фаз.

Ключевые слова: вязкость, бинарные жидкие системы, подвижная фаза, растворители, ацетонитрил, вода, гексан, тетрагидрофуран, ВЭЖХ, инвариантное описание.

Experimental dependence of viscosity of binary systems of water - tetrahydrofuran, water - acetonitrile, hexane – tetrahydrofuran on the volume fraction of modifiers, depending on temperature, were determined. The thermodynamically invariant description of the experimental isotherms of viscosity of binary liquid system, used in HPLC as mobile phase, was proposed.

Keywords: viscosity, binary liquid system, the mobile phase, solvents, acetonitrile, water, hexane, tetrahydrofuran, HPLC, invariant description

Введение

Динамический коэффициент вязкости в значительной степени определяет интегральную эффективность жидкостной хроматографической системы [1]. Во-первых, понижение вязкости подвижной фазы (ПФ) увеличивает эффективность массообмена, что приводит к увеличению скорости диффузии, уменьшению размывания хроматографических пиков, и, в конечном счете, к увеличению разрешающей способности прибора. Во-вторых, увеличение вязкости ПФ приводит к ускоренному старению хроматографической колонки. Механизм старения определяется разрушением частиц сорбента под действием высоких давлений и из-за напряжений, обусловленных вязким потоком. Образующиеся мелкие фрагменты (осколки) неподвижной фазы забивают промежутки между зернами сорбента и препятствуют потоку растворителя, приводя к дальнейшему росту рабочего давления и, по механизму положительной обратной связи, к ускорению старения колонки. Аналогично и с тем же эффектом происходит разрушение пористых

фильтров, стенок капилляров и внутренней поверхности колонки. Поэтому для увеличения жизни колонки и уменьшения затрат на профилактическое обслуживание насосов хроматографа нецелесообразно работать с вязкими растворителями. Особенно важна невысокая вязкость ПФ для микроколоночной ВЭЖХ на хроматографах с насосом среднего давления (хроматографы серий "Милихром" и "Обь").

Кроме вязкости противодействие, возникающее в ПФ системе, и в первую очередь, в колонке, зависит от извилистости пути потока по хроматографическому тракту (по колонке, капиллярным трубкам, ячейке детектора) и от скорости потока. Эти параметры определяет значение безразмерного числа Рейнольдса Re потока, увеличение которого приводит к переходу от ламинарного режима потока к турбулентному. Турбулентный режим крайне не желателен, так как приводит к скачкообразному возрастанию противодействия в системе и, следовательно, к резкому увеличению скорости ее старения.

В жидкостной хроматографии применяют смешанные растворители, чаще всего бинарные смеси, вязкость которых зачастую нелинейно зависит от их состава. При этом вязкость обращенно-фазовых ПФ нередко значительно превышает вязкости чистых компонентов. Так, вязкость смеси метанол – вода с соотношением компонентов 45:55 в 1.8 раза больше вязкости воды, а вязкость смеси 1-пропанол – вода, взятых в этих же пропорциях имеет вязкость в 2.5 раза больше вязкости чистой воды. В результате такого роста вязкости при изменении концентраций в системе спирт – вода противодействие может возрастать в 2-3 раза. Если значения рабочих параметров (вязкости ПФ, скорости потока, длины колонки, размеров частиц сорбента) таковы, что максимальное противодействие сравнимо с пределом допустимого противодействия системы, возможен сбой в работе хроматографа. Поэтому эффективное применение бинарных растворителей в практической хроматографии требует создания адекватных методов описания их свойств и, в первую очередь, вязкости.

Последовательный теоретический расчет свойств бинарных растворов весьма сложен и в настоящее время отсутствует. Поэтому практически описание свойств даже простейших бинарных гомогенных систем строится на аппроксимации эмпирических зависимостей. В этом подходе точность аппроксимации в значительной мере определяется видом регрессионных функций. Поэтому для описания эмпирических изотерм вязкости используется большое количество классов функций (полиномиальные – 2-й и 3-й степени, рациональная, гармоническая и ряд других) [1-4]. Однако большая часть использованных методов имела ограниченную область применимости или недостаточную в практических приложениях точность, либо отличалась сложностью.

Эксперимент

Динамический коэффициент вязкости (табл. 1-3) определяли методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре Оствальда по следующей методике. Постоянную вискозиметра выбирали в зависимости от ожидаемого значения измеряемой динамической вязкости, 15-20 мл анализируемой жидкости наливали в стеклянный сосуд и термостатировали 20 мин, затем в сосуд помещали нижнюю часть трубки вискозиметра, а на верхнюю часть надевали насадку, соединенную с водоструйным насосом. Открывая кран насадки, засасывали жидкость из сосуда в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет

половины. Кран закрывали, отделяли от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с сосудом и измеряли по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней метками капилляра вискозиметра. Вязкость жидкости рассчитывали по формуле: $\eta = k\rho t$, где k – константа вискозиметра; ρ – плотность анализируемой жидкости, г/мл; t – время истечения раствора, с.

Таблица 1. Экспериментальные значения η (мПа·с) для систем вода – тетрагидрофуран при разных температурах, °С

φ	17	22	27	32
0	1.070	0.960	0.850	0.760
0.1	1.404	1.251	1.088	0.955
0.2	1.778	1.544	1.339	1.144
0.3	2.077	1.789	1.541	1.298
0.4	2.210	1.877	1.583	1.378
0.5	2.128	1.894	1.584	1.365
0.8	1.137	1.035	0.938	0.860
1	0.563	0.535	0.502	0.466

Таблица 2. Экспериментальные значения η (мПа·с) для систем гексан – тетрагидрофуран при разных температурах, °С

φ	17	22	27	32
0	0.354	0.345	0.326	0.307
0.1	0.353	0.35	0.337	0.311
0.2	0.368	0.358	0.341	0.328
0.3	0.390	0.377	0.355	0.339
0.4	0.406	0.393	0.379	0.357
0.5	0.422	0.410	0.390	0.368
0.8	0.485	0.474	0.450	0.421
1	0.563	0.535	0.500	0.466

Таблица 3. Экспериментальные значения η (мПа·с) для систем вода – ацетонитрил при разных температурах, °С

φ	3	8	13	18	23
0	1.660	1.450	1.260	1.060	0.930
0.1	1.848	1.612	1.376	1.186	0.933
0.2	1.854	1.660	1.378	1.178	0.958
0.3	1.758	1.533	1.315	1.145	0.939
0.4	1.630	1.403	1.211	1.038	0.868
0.5	1.432	1.238	1.073	0.985	0.795
0.8	0.758	0.772	0.638	0.582	0.500
1	0.504	0.506	0.438	0.420	0.355

Воду использовали бидистиллированную, ацетонитрил марки «для ВЭЖХ», другие растворители – марки «хч». Тетрагидрофуран перед применением перегоняли над гранулами NaOH.

Обсуждение результатов

Наибольшую эффективность для технических расчетов коэффициента динамической вязкости смеси η для большинства типичных ПФ продемонстрировало предложенное в работе [2] рациональное представление, содержащее четыре константы: вязкость разбавителя $-\eta_1$, вязкость модификатора $-\eta_2$, и два эмпирических коэффициента $-A$ и B :

$$\eta = \frac{\eta_1 + [\eta_2(1 + A + B) - \eta_1]\varphi}{1 + A\varphi + B\varphi^2} \quad (1)$$

где φ – объемная доля активного растворителя (модификатора).

Однако выражение (1) не отражает перестановочной симметрии системы, находящейся в положении термодинамического равновесия. Равновесная система не меняется при одновременной замене нумерации компонентов и их концентраций. В противоположность этому выражение (1) при таком преобразовании принимает вид:

$$\eta = \frac{\eta_2 + [\eta_1(1 + A' + B') - \eta_2](1 - \varphi)}{1 + A' + B' - (A' + 2B')\varphi + B'\varphi^2} = \frac{\eta_1(1 + A' + B') - \eta_2 + [\eta_1(1 + A' + B') - \eta_2]\varphi}{1 + A' + B' - (A' + 2B')\varphi + B'\varphi^2} \quad (2)$$

Условие равенства коэффициентов при одинаковых степенях концентраций объемной доли компонента φ в выражениях (1) и (2) приводит к системе уравнений, не имеющей решения. Таким образом, в инвариантном подходе, даже для термодинамически совпадающих гомогенных систем эмпирические коэффициенты регрессии A, B и A', B' соответственно при одновременной замене разбавитель \leftrightarrow модификатор должны определяться из различных серий экспериментов.

Поскольку в практической хроматографии [2] доли компонентов ПФ изменяются в широком диапазоне, разделение на разбавитель и модификатор является условным и перестановочная асимметрия приводит к значительным практическим сложностям, особенно при использовании регрессионных соотношений в автоматизированных системах описания свойств бинарных смесей. Эти трудности быстро нелинейно растут с увеличением размерности автоматизированной системы N : в инвариантном подходе задания $2N$ наборов свойств отдельных компонент, $2N(N-1)$ эмпирических параметров и матрицы их последовательности размерности $N^2/2$. В инвариантном подходе количество необходимой информации растет лишь линейно по N . Кроме практических преимуществ использование инвариантных представлений позволяет определить относительный вклад эффектов межмолекулярного взаимодействия в энергию системы и, тем самым, глубже понять механизмы локального межмолекулярного взаимодействия.

Количественным отражением перестановочной инвариантности бинарной гомогенной системы (в частности – раствора) является инвариантность функций, описывающих зависимость характеристики смеси от соответствующих характеристик ее компонентов (в рассматриваемом случае – коэффициентов динамической вязкости η_1 и η_2) и их долей $-\varphi_1$ и φ_2 , относительно одновременной перестановки переменных обоих классов. Следовательно, должно выполняться равенство:

$$\eta(\eta_1, \eta_2; \varphi_1, \varphi_2) = \eta(\eta_2, \eta_1; \varphi_2, \varphi_1) \quad (3)$$

Класс функций, обладающих перестановочной симметрией (3) весьма широк. В частности, этой симметрией обладает сумма

$$\eta_0 = \eta_1(1 - \varphi) + \eta_2\varphi \quad (4)$$

Здесь учтено, что для относительных долей (объемных, молярных, массовых) справедливо соотношение нормировки $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Преобразование (3) приводит просто к перемене мест сомножителей.

Хотя, как следует из результатов экспериментов, аддитивное слагаемое (4) в выражении для вязкости не является определяющим, его учет значительно сужает класс аппроксимационных функций. Поскольку на границах интервала концентрации $[0;1]$ значения аддитивного слагаемого совпадают с параметрами компонентов смеси, поправка на неаддитивность

$$\Delta \eta = \eta - \eta_1(1 - \varphi) - \eta_2\varphi \quad (5)$$

принимает на границах нулевое значение. Функция, обладающая этим свойством, имеет внутри интервала, по меньшей мере, один экстремум. Этим свойством обладает симметричное по концентрациям произведение

$$Y = \varphi_1\varphi_2 = \varphi(1 - \varphi) \quad (6)$$

Здесь преобразования симметрии приводят к перемене мест сомножителей. При этом, однако, функция (6) имеет лишь один максимум при эквиобъемном составе смеси. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что положение экстремума поправки $\Delta \eta$ для большинства систем не совпадает со значением $\varphi = 1/2$. Этот эффект может быть описан степенной аппроксимационной функцией аддитивного аргумента вида

$$\psi = [S_1(1 - \varphi) + S_2\varphi]^{2k} = S_1[(1 - \varphi) + x\varphi]^{2k} \quad (7)$$

Здесь S_1, S_2 – параметры компонентов, описывающие полярности их молекул, k – положительное целое число, $x = \frac{S_2}{S_1}$.

Таким образом, с учетом уравнений (6) и (7) поправку на неаддитивность $\Delta \eta$ будем искать в виде

$$\Delta \eta = c\varphi(1 - \varphi)[(x - 1)\varphi + 1]^{2k}, \quad (8)$$

где множитель c определяет относительный вклад эффектов межмолекулярного взаимодействия в энергию системы и, следовательно, интенсивность экстремума, параметр x – положение и число экстремумов поправки $\Delta \eta$ на интервале $[0;1]$, показатель $2k$ – ширины экстремумов. Таким образом, полный набор параметров функции (8) позволяет адекватно описывать весьма широкий класс зависимостей характеристик смесей от концентрации их компонентов.

Алгоритм определения параметров инвариантного представления может основываться как непосредственно на эмпирических результатах, так и на промежуточном неинвариантном представлении (1). На первом этапе совмещаются положения эмпирических экстремумов φ_{ext} и экстремумов функции (8), определяемых уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi} \varphi(1 - \varphi)[(x - 1)\varphi + 1]^{2k} = \\ (2\varphi - 1)[1 + \varphi(x - 1)]^{2k} + \frac{2k(x - 1)\varphi(1 - \varphi)[1 + \varphi(x - 1)]^{2k}}{1 + \varphi(x - 1)} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Решение уравнения (9) имеет вид:

$$x = \frac{\varphi_{ext}^2(k + 2) - \varphi_{ext}(k + 3) + 1}{\varphi_{ext}[\varphi_{ext}(k + 2) - k - 1]}. \quad (10)$$

Таким образом, при положительных значениях параметра x функция (8) имеет на отрезке $[0;1]$ один экстремум. При этом с ростом x положение экстремума функции вне зависимости от параметра k приближается к эквиобъемному составу смеси.

На втором этапе из условия совпадения интенсивностей и ширин эмпирических экстремумов и соответствующих параметров инвариантного представления (8) итерационно определяются показатели k и параметры асимметрии x . Имеющийся массив экспериментальных данных наилучшим образом описывается при $k=3$. Остальные параметры инвариантного представления поправки $\Delta\eta$ для ряда бинарных растворов, часто применяющихся в жидкостной хроматографии, приведены в табл.4

Таблица 4. Значения параметров c и x инвариантного представления поправки на неаддитивность (8) для ряда бинарных растворителей (25 °С), рассчитанных по регрессионному представлению (1) и непосредственно по экспериментальным результатам данной работы

Компонты		Аппроксимация (1)		Эксперимент	
1	2	c	x	c	x
Вода	Ацетон	3.563	0.988	-	-
	Ацетонитрил (20 °С)	1.569	0.823	-	-
	Ацетонитрил	1.600	0.831	1.268	0.868
	Метанол	3.134	1.077	4.108	0.935
	Тetraгидрофуран (20 °С)	5.177	0.996	5.190	0.974
	Этанол	5.623	1.030	-	-
Гексан	Изопропанол	4.833	1.023	7.526	0.895
	Ацетон	0.060	0.364	-	-
	1-пропанол (20 °С)	-1.669	1.068	-	-
	Изопропанол	-1.391	1.154	-	-
	Хлороформ	-0.029	1.291	-	-
	Этанол	-0.473	0.958	-	-
Хлоро- форм	Тetraгидрофуран	-	-	-0.120	1.00
	Метанол	0.208	1.202	-	-

Данные табл. 4 характеризуют относительный вклад эффектов сольватирования в общую энергию системы, описываемый параметром c , который велик с одной стороны для всех бинарных растворов вода – органический модификатор и с другой стороны для систем гексан –1-пропанол, гексан –ИПС. При этом знак этих поправок в указанных случаях противоположен.

В качестве примера на рис. 1 приведен график зависимости $\Delta\eta(\varphi)$ для системы вода - тетрагидрофуран (20 °С) в сравнении с экспериментальными результатами данной работы.

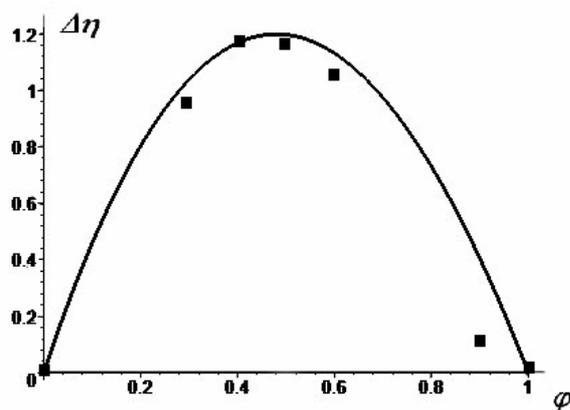


Рис. 1. Зависимость поправки на неаддитивность динамической вязкости ($\eta \times 10^3$, сП) бинарного растворителя вода–тетрагидрофуран при 20 °С, рассчитанная по формуле в сравнении с экспериментальными данными

На рис. 2-5 представлены экспериментальные зависимости вязкости от состава при разных температурах в системах вода – ацетонитрил, вода – тетрагидрофуран и гексан – тетрагидрофуран, приведенные в виде сплайн-аппроксимаций. Эти данные подтверждают другие наблюдения, что при нагреве на 10 градусов вязкость индивидуальных и бинарных растворителей уменьшается на 4-20%, т.е. отрицательный эффект на работу хроматографической системы от повышения вязкости при необходимости можно нивелировать термостатированием при сравнительно невысоких температурах (на 10-20 градусов выше комнатной). Для водных смесей характерен максимум в области составов, близких к эквиобъемным. В меньшей степени этот максимум выражен у смеси воды с ацетонитрилом, при этом он проявляется в области составов близких к азеотропному составу и ярко выражен только при пониженных температурах (≤ 13 °С).

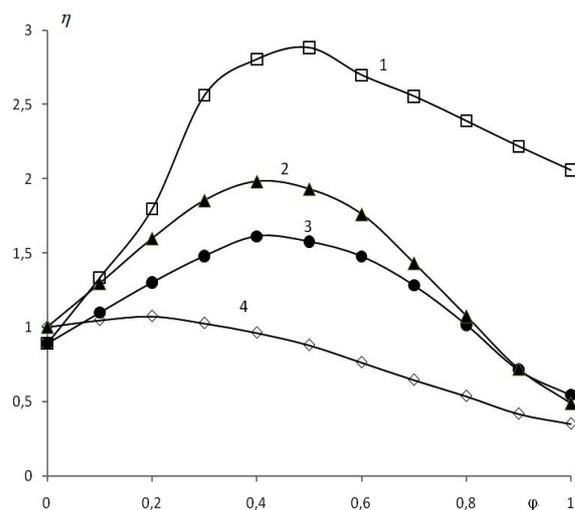


Рис. 2. Вязкость (мПа·с) систем вода – модификатор, 25 °С: 1 - изопропанол; 2 - тетрагидрофуран; 3 - метанол; 4 - ацетонитрил [1-4,6]

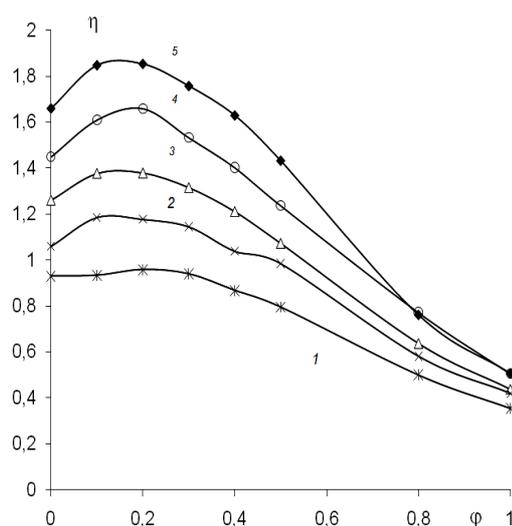


Рис. 3. Вязкость (мПа·с) системы вода – ацетонитрил при разных температурах: 1 – 23, 2 – 18; 3 – 13; 4 – 8; 5 – 3 °С

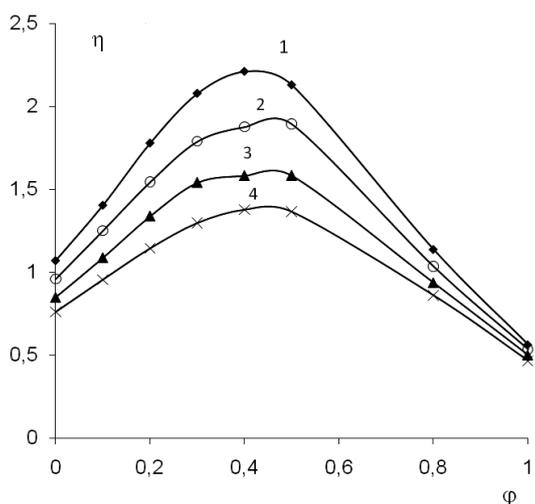


Рис. 4. Вязкость (мПа·с) системы вода – тетрагидрофуран при разных температурах: 1 – 17; 2 – 22; 3 – 27; 4 – 32 °С

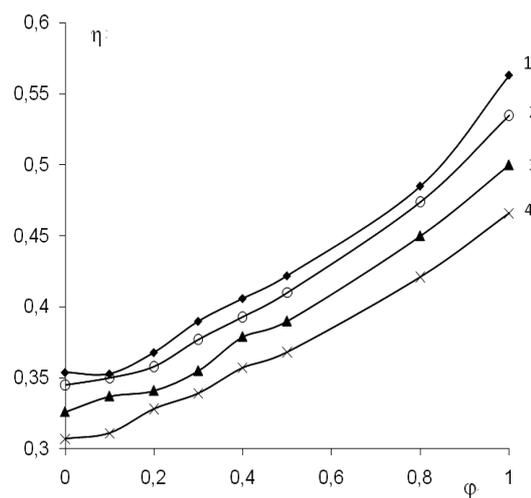


Рис. 5. Вязкость (мПа·с) системы гексан – тетрагидрофуран при разных температурах: 1 – 17; 2 – 22; 3 – 27; 4 – 32 °С

Полученные данные имеют незначительные расхождения с литературными по вязкости индивидуальных растворителей при заданных температурах, обусловленные, по-видимому, степенью чистоты использованных исходных растворителей, погрешностями термостатирования, волюмометрических и других измерений. Однако они подтвердили типичные закономерности, известные из других источников, по характеру изотерм, дополнили данные [1-6], что необходимо было нам для обобщающих заключений и проверки инвариантной модели описания изотерм вязкости.

Заключение

Наиболее заметный рост вязкости бинарного раствора по сравнению с аддитивным значением наблюдали в системах вода – органический модификатор, гексан – 1-пропанол, гексан – изопропанол, где вклад неаддитивного слагаемого по порядку величины оказывается близким к аддитивному слагаемому. Для систем гексан – модификатор отклонения вязкости от аддитивности невелики. Термодинамически инвариантные уравнения адекватно описывают экспериментальные зависимости вязкости бинарных смесей растворителей от их состава. Инвариантные модели могут быть рекомендованы для использования в базах данных для расчета свойств бинарных жидких смесей произвольного состава при разных температурах и при исследовании механизмов сольватирования.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Соколов М. И., Селеменев В.Ф. Вязкость бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал физической химии, 1999, 73, №9, с. 1650-1653

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

3. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. – М.: Химия, 1966. – 536 с.

4. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 704 с.

5. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Соколов М.И., Рудакова Л.В. Тетрагидрофуран – универсальный растворитель для жидкостной хроматографии // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2003. №2, С. 56-65.

6. Рудаков О.Б. Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе. Дисс. ... д-ра хим. наук. Воронеж. 2004 г. – 400 с.

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

Преображенский Михаил Артемьевич □ к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Кривнева Галина Георгиевна □ к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Барсукова Лариса Георгиевна □ к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Хорохордина Елена Алексеевна □ к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Рудакова Людмила Васильевна □ к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко, Воронеж

Rudakov Oleg B. - Dr Sc. Chem., professor Head of physics and chemistry department of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh

Preobrazhensky Mikhail A. – PhD, assistant professor of the chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering Voronezh, Voronezh

Krivneva Galina G. - PhD, assistant professor of the chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering Voronezh, Voronezh

Barsukova Larisa G. - PhD, assistant professor of the chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering Voronezh, Voronezh

Khorokhordina Elena A. - PhD, assistant professor of the chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering Voronezh, Voronezh

Rudakova Lyudmila V. □ PhD., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, Voronezh