



УДК 541.183

Отрицательная хроматография водорода и гелия на цеолите CaA

Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А.

Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

При 298К измерены времена удерживания водорода и гелия в хроматографической колонке, упакованной кристаллическим цеолитом CaA. Из рассчитанных отрицательных констант Генри вычислены коэффициенты распределения и изменения свободной энергии неудерживания водорода и гелия цеолитом CaA.

Обсуждена роль природы газа-носителя в хроматографии легких газов. Рассмотрены способы оценки «мертвого» объема колонки и преимущества отрицательной хроматографии в аналитической химии газов и паров.

Ключевые слова: отрицательная хроматография, гелий, водород, цеолит CaA, мертвый объем.

Retention times for hydrogen and helium in chromatography column packed by zeolite CaA have been measured at 298K. Values of partition coefficient and free energy have been estimated from negative Henry constants for helium and hydrogen adsorption on zeolite CaA.

The role of a gas-carrier nature in the light gases chromatography has been discussed. Methods of dead volume estimation and advantages on negative chromatography in analytic chemistry gases and vapors have been observed.

Keywords: negative chromatography, helium, hydrogen, zeolite CaA, dead volume

Введение

Термин «отрицательная хроматография» относится ко многим вариантам хроматографического разделения многокомпонентных смесей, как-то к газовой, так и жидкостной и планарной хроматографии [1 - 4]. Отрицательная газовая адсорбционная хроматография (ОГАХ) включает процессы разделения газовых смесей, при которых разделяемые компоненты (аналиты) перемещаются в колонках или капиллярах со скоростью, превышающей скорость подвижной фазы [2 - 6]. Причины такого поведения аналита могут быть разные: одной из них можно считать геометрическое различие – меньшая доступность порового пространства адсорбента для сравнительно больших молекул аналита. Этот вариант широко используется в аналитической химии полимеров для оценки молекулярно-массового распределения макромолекул по их размерам, степени разветвленности макромолекулярной цепи (в

сочетании с другими методами) и других характеристик анализируемого полимера [1, 2, 5, 7 - 12].

Другая причина ОГАХ обусловлена конкуренцией между молекулами аналита и газа-носителя (подвижной фазой) за обладание адсорбционными центрами поверхности адсорбента. При этом преимущественная адсорбция молекул газа-носителя приводит к отрицательной адсорбции аналита. На практике можно привести много примеров ОГАХ [13 - 17]

В литературе по газовой хроматографии бытовало суждение, что в хроматографических системах газ-носитель служит лишь средством доставки аналита к сорбенту [18]. Например, в [18] говорится, что «газовая подвижная фаза оказывает очень незначительное влияние на характеристики удерживания, поэтому первостепенное значение имеет выбор подходящей неподвижной фазы» (см. стр. 11 в [18]) и далее «химический состав газа-носителя оказывает весьма незначительное влияние на удерживание веществ и на их разделение» (см. стр. 12 в [18]). В последние годы появились публикации, в которых говорится о существенном влиянии химической природы газа-носителя на характеристики удерживания веществ в хроматографической колонке [19, 20]. Хотя в [20] также отмечается, что в течение длительного времени газ-носитель рассматривался просто как средство транспортировки сорбата (аналита) по колонке. В действительности газ-носитель, как один из основных компонентов хроматографической системы наряду с неподвижной фазой и аналитом, может существенно изменять параметры удерживания и даже изменять знак коэффициентов удерживания и термодинамических функций.

В данной работе сопоставлены и обсуждены параметры удерживания легких газов – водорода и гелия, а также азота и кислорода в полостях цеолита СаА с целью выяснения влияния химической природы газа-носителя на поведение молекул аналита и газа-носителя в микропорах алюмосиликатного сорбента.

Эксперимент

Времена удерживания азота, водорода, гелия и кислорода были измерены с помощью газового хроматографа Цвет-104 с детектором по теплопроводности (Дзержинский филиал НПО "Химавтоматика"). В качестве газа-носителя использовали аргон, осушенный через дрексель, наполненный цеолитом КА. Скорость газа-носителя 50 мл/мин. Стальная колонка с внутренним диаметром 0.6 см была заполнена свежепрокаленным при 650 К цеолитом СаА, размер частиц цеолита СаА без связующего 0.3-0.6 мм. Перед опытами колонка с цеолитом СаА была в токе аргона прогрета при 550К в течение 3 часов и охлаждена до 298К. Масса цеолита в колонке составляла 21.7 г. Газы – водород и гелий в баллонах по 200 мл были получены во ВНИИГаз (Москва). Азот, кислород и аргон использовали из баллонов после осушки цеолитом КА. Время выхода газов – водорода, гелия, азота и кислорода фиксировали секундомером. Для каждого газа ошибка в определении времени удерживания t_R не превышала $\pm 2\%$. Давление газа-носителя на входе в колонку измеряли манометром, на выходе из колонки давление оценивали как атмосферное по барометру.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены экспериментально определенные значения t_R - времен удерживания и V_R - удерживаемых объемов, и вычисленные из них значения V_R' - исправленных удерживаемых объемов и k' - коэффициентов емкости азота, водорода, гелия и кислорода цеолитом СаА при 298К. Приведенные в табл. 1 значения V_R' и k' рассчитывали по формулам (1) и (2)

$$V_R' = V_R - V_m \quad (1)$$

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} \quad (2)$$

где V_m - объем подвижной фазы (мертвый объем колонки).

Таблица 1. Параметры удерживания гелия, водорода, кислорода и азота цеолитом СаА при 298 К. Газ-носитель – аргон, давление газа-носителя на входе в колонку - $p_o = 0.18$ МПа, $V_m = 130$ см³

Газ	t_R , сек	V_R , см ³	V_R' , см ³	k'
Гелий	32	27	-103	-0.8
Водород	48	40	-90	-0.7
Кислород	155	130	0	0
Азот	360	300	170	1.3

В качестве V_m - объема подвижной фазы (мертвого объема) принят удерживаемый объем кислорода, так как было показано, что при 298К цеолит СаА не разделяет смесь аргона и кислорода [15 - 17].

Вопрос об оценке V_m - мертвого объема привлекает внимание хроматографистов, которые используют хроматографию, как метод определения физико-химических характеристик межмолекулярных взаимодействий, в частности, при изучении термодинамики адсорбции газов, паров и растворенных веществ [21 - 26]. В [23] был предложен способ оценки V_m из выражения (3)

$$V_m = V_R - AmK_H^* \quad (3)$$

где A – удельная поверхность и m – масса сорбента в колонке, K_H^* - константа Генри уравнения изотермы адсорбции аналита, полученная независимым методом.

Этот способ удобен при адсорбции жидких, практически, несжимаемых сред. Величина мертвого объема V_m соответствует объему удерживания аналита, для которого в данных условиях величина избыточной адсорбции (по Гиббсу) равна нулю и, следовательно, $K_H = 0$. Тогда, коэффициент распределения $K_p = 1$, так как концентрации аналита в объемной и поверхностной (адсорбционной) фазах равны.

Отмечено, что аргон и кислород при температуре 78 К и ниже в хроматографической колонке упакованной цеолитом СаА разделяются превосходно, а при 290-300К, практически, не разделяются [14-17]. Поэтому применение кислорода в качестве метки (маркера) V_m при хроматографии газов водорода и азота на цеолите СаА при 298 К в потоке газа-носителя аргона оправдано. Отрицательные значения V_R' для гелия и водорода в токе аргона были получены вследствие термодинамического способа оценки V_m , основанного на допущении, что мертвый

объем в системе равен удерживаемому объему кислорода. Следует отметить, что во многих публикациях по определению экспериментальных параметров газовой адсорбционной хроматографии крайне скудно приводятся данные о способе оценки мертвого объема и о его величине.

В табл. 2 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные из данных [27] значения t_R - времен удерживания, k' - коэффициентов емкости и K_C - приведенных коэффициентов удерживания газов цеолитом СаА. Параметр K_C вычисляли по формуле (4) с применением в качестве $V'_{R,C}$ - стандартного удерживаемого объема аналита – кислорода в случае газа-носителя – аргона.

$$K_C = \frac{V'_R}{V'_{R,C}} \quad (4)$$

Следует заметить, что формула (4) содержит в числителе и в знаменателе величины, зависящие от величины мертвого объема колонки.

Таблица 2. Сопоставление параметров удерживания газов цеолитом СаА: t_R - времен удерживания, k' - коэффициентов емкости и K_C - приведенных коэффициентов удерживания. Температура 298К, $p_o = 0.2$ МПа.

Газ	Газ-носитель: Аргон					
				[27]		
	t_R , сек	k'	K_C	t_R , сек	k'	K_C
He	32	-0.8	0.2	-	-	-
H ₂	48	-0.7	0.25	30	-0.7	0.3
O ₂	155	0	1	101	0	1
N ₂	360	1.3	2.3	240	1.4	2.4

Разделение смесей He+H₂, He +Ne+H₂ в потоке аргона (или азота) происходит в режиме отрицательной хроматографии не только на цеолитах, но также на мезопористых кремнеземах, оксиде алюминия и на углеродных адсорбентах. Процесс разделения смеси газов в хроматографической колонке обусловлен конкуренцией между молекулами аналита и газа-носителя (подвижной фазой) за обладание адсорбционными центрами поверхности адсорбента. Сильная конкуренция молекул газа-носителя и их преимущественная адсорбция на активных центрах поверхности адсорбента приводит к отрицательной адсорбции молекул аналита. В табл. 3 приведены примеры подобных разделений, встречающиеся в хроматографической практике.

Таблица 3. Примеры отрицательной хроматографии газов.

Аналит	Сорбент	Газ-носитель	Т, К	Литература
He, Ne, D ₂	Кварц.капиллярн.	Водород	195	[16]
He	CaX, NaX	Водород	295	[17]
He	Пористое стекло	Водород	295	[15]
He,Ne,H ₂	АУ Саран	Аргон	298	[15]
He,Ar,Kr	АУ Саран	Азот	430	[17]

Следует подчеркнуть, что адсорбция газа-носителя на внутренней и внешней поверхностях насадки зависит от химического строения его молекул, температуры и

давления. Поэтому и величина V_m для одной и той же колонки может изменяться в широких пределах и вследствие адсорбции намного превосходить объем пор насадки и объем колонки.

Вычислению термодинамических функций аналитов различного химического строения посвящено значительное число публикаций (см. например [2, 3, 15, 28]). В большинстве работ параметры хроматографического разделения V_R' , k' и K_H имели положительное значение, поэтому вычисление термодинамической функции ΔG – изменение свободной энергии через эти параметры не представляет трудности. Для нахождения ΔG в случаях отрицательной хроматографии рассчитывают значение K_p – коэффициента распределения аналита между подвижной и адсорбционной фазами по следующей формуле [2]

$$K_p = \frac{C_s}{C} \quad (5)$$

где C и C_s – равновесные концентрации аналита в подвижной и адсорбционной фазах, соответственно. Концентрацию аналита в адсорбционной фазе C_s можно вычислить как [3]

$$C_s = (n^\sigma m + V_m C) / V_m \quad (6)$$

где n^σ – величина избыточной адсорбции аналита.

Тогда

$$K_p = \frac{n^\sigma m}{C V_m} + 1 \quad (7)$$

где $\frac{n^\sigma m}{C} = V_R'$, следовательно

$$K_p = \frac{V_R'}{V_m} + 1 \quad (8)$$

Тогда с учетом (1) и (2) выражение (8) можно записать как

$$K_p = k' + 1 \quad (9)$$

Выражение для вычисления ΔG – изменения свободной энергии аналита в хроматографическом процессе может быть записано как

$$-\Delta G = RT \ln K_p \quad (10)$$

С применением выражения (10) были вычислены значения изменения свободной энергии аналитов (водорода и гелия) при взаимодействии этих газов с поверхностью полостей цеолита СаА в потоке газа-носителя (аргона).

В табл. 4 приведены значения K_p – коэффициента распределения аналита между подвижной и адсорбционной фазами и ΔG – изменения свободной энергии аналита в хроматографическом процессе для азота, водорода и гелия при прохождении этих газов через колонку с цеолитом СаА.

Сопоставление приведенных в табл. 4 значений для гелия показало, что аргон как газ-носитель в большей степени подавляет содержание гелия в адсорбционной фазе (в полостях цеолита СаА) по сравнению с газом-носителем водородом. В случае с азотом, его удерживание на цеолите СаА в потоке аргона снижено (по сравнению с газом-носителем водородом) вследствие значительной конкуренции газа-носителя. Влияние водорода на удерживание азота существенно меньше и значение K_p азота между двумя фазами возрастает примерно в два раза. Изменение

знака величины ΔG отражает также перераспределение содержания аналита в подвижной и адсорбционной фазах при изменении газа-носителя. При использовании гелия в качестве газа-носителя таких изменений не происходит, т.к., практически, для большинства аналитов $K_p > 1$.

Таблица 4. Значения K_p и ΔG аналитов при взаимодействии с цеолитом СаА, температура 298К

Газ	Газ-носитель: Аргон		Газ-носитель: Водород [27]	
	K_p	ΔG , кДж/моль	K_p	ΔG , кДж/моль
Гелий	0.2	+13	0.75	+2.4
Водород	0.25	+11	1	0
Азот	2.3	-8.4	5.5	-17.4

Заключение

Отрицательная газовая адсорбционная хроматография характеризуется отрицательными значениями исправленного удерживаемого объема и коэффициентов емкости. В режиме отрицательной хроматографии молекулы, ионы и макромолекулы аналита перемещаются в хроматографической колонке быстрее молекул газа-носителя вследствие преимущественной адсорбции молекул подвижной фазы. Показано, что существенный вклад в оценку хроматографических параметров вносит значение мертвого объема системы. В целях сокращения времени анализа и повышения эффективности колонки рекомендуется проводить разделение смесей в режиме отрицательной хроматографии (ОХ).

Список литературы

1. Эльтеков Ю.А., Григорьева Л.А., Рябинина Т.И. Влияние размеров пор и химической природы поверхности силикагеля на параметры ситовой хроматографии полистиролов // Высокомолек. соед. 1973. Т. 15. С. 238-242.
2. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 532-537.
3. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Отрицательная адсорбция и жидкостная хроматография полистирола на кремнеземе // Изв. РАН. сер. хим. 1996. No. 9. С. 2204-2208.
4. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах // Ж. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1506-1511.
5. Eltekov Yu.A., Nasansky A.S. Gel permeation chromatography of polymers on macroporous silicas // J. Chromatogr. 1976. V. 116. P. 99-104.
6. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Эксклюзионная хроматография ионов как новый препаративный метод разделения минеральных электролитов. Хроматография на благо России. М.: Граница, 2007. С. 10-33.
7. Эльтеков Ю.А., Романова Т.А. Ситовая хроматография полистирола и полиэтилена на силохромах // Коллоидн. Ж. 1974. Т. 36. С. 906-1001.

8. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
9. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Ленинград.: Химия, 1979. 232 с.
10. Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D. Modern size-exclusion liquid chromatography. New-York, Chichester, Brisbane, Toronto: J.Wiley and Sons, 1979. 476 p.
11. Эльтеков Ю.А. Распределение молекул в порах при жидкостной ситовой хроматографии // Коллоидн. Ж. 1983. Т. 57. С. 2012-2017.
12. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. Physico-chemical application of HPLC // Chromatographia. V. 27. P. 633-638.
13. Кейлеманс А. Хроматография газов. М.: ИЛ, 1959. 255 с.
14. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: ГосТопТехИздат, 1962. 440 с.
15. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 255 с.
16. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. М.: МОИМПЕКС. 1995. 464 с.
17. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит., 2009. 512 с.
18. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть 1. М.: Мир, 1991. 580 с.
19. Березкин В.Г. Роль природы газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии // Росс. хим. журн. 2003. Т. 47. С. 35-40.
20. Королев А.А., Ширяев В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. Влияние природы газа-носителя на хроматографические свойства монолитных силикагельных капиллярных колонок // Ж. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1290-1296.
21. Malik A., Jinno K. Determination of void/dead volume of liquid chromatographic columns containing β -cyclodextrin as the stationary phase. Part I. Existing methods for the determination of LC column dead volume. A survey of literature // Chromatographia. 1990. V. 30. P. 135-137.
22. Malik A., Jinno K. New approach to determining dead-time of microcolumns packed with cyclodextrin in supercritical fluid chromatography // Chromatographia. 1991. V. 31. P. 448-452.
23. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Об измерении мертвого объема колонки в жидкостной хроматографии // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1884-1887.
24. Rimmer C. A., Simmons C. R., Dorsey J. G. The measurement and meaning of void volumes in reversed-phase liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 219-232.
25. Gritti F., Guiochon G. Systematic errors in the measurement of adsorption isotherms by frontal analysis impact of the choice of column hold-up volume, range and density of the data points // J. Chromatogr. 2005. V. 1097 (1-2). P. 98-115.
26. Pous-Torres S., Torres-Lapasió J.R., Baeza-Baeza J.J., García-Álvarez-Coque M.C. Alternating iterative regression method for dead time estimation from experimental designs // Anal. Bioanal. Chem. 2009 V. 394, P. 625-636.
27. Janak J., Krejci M., Dubsky H.E. Uber die Anwendung von Zeolithen in der Gaschromatographie I. Trennung und Analyse eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Methan // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1959. B. 24. S. 1080-1090.

28. Королев А.А., Ширяев В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. Термодинамические параметры сорбции легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках в газовой хроматографии // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 1291-1295.

Эльтеков Антон Юрьевич – научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 495 9554492

Эльтекова Нина Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Эльтеков Юрий Анатольевич - к.х.н., старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

Eltekov Anton Yu. - researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, E-mail: eltanton@yandex.ru

Elteкова Nina A. – Ph.D., senior researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

Eltekov Yuri A. - Ph.D., senior researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow