



УДК 543.544:543.45

Плотность бинарных подвижных фаз для обращенно-фазовой жидкостной хроматографии

Рудакова Л.В.

Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

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

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 19.03.2012 г.

Аннотация

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

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

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

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

Введение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Результаты и их обсуждение

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

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

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

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

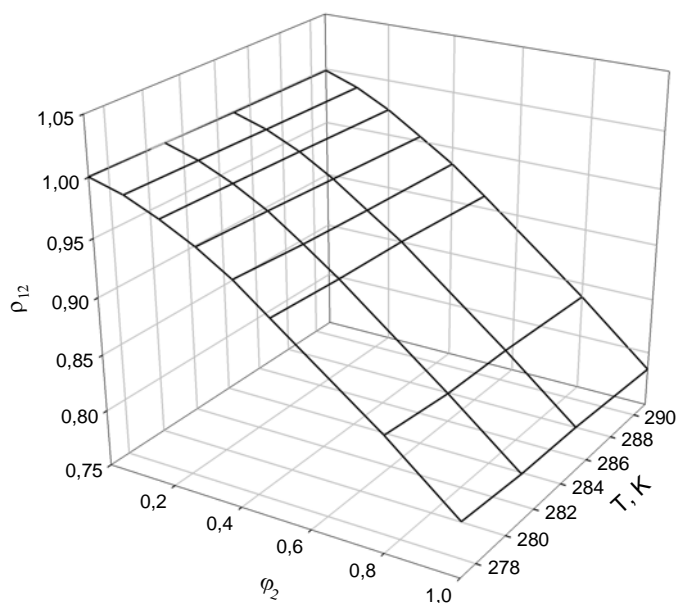


Рис. 1. Изменение плотности в системе «вода - ацетонитрил» в зависимости от объемной доли ацетонитрила и температуры

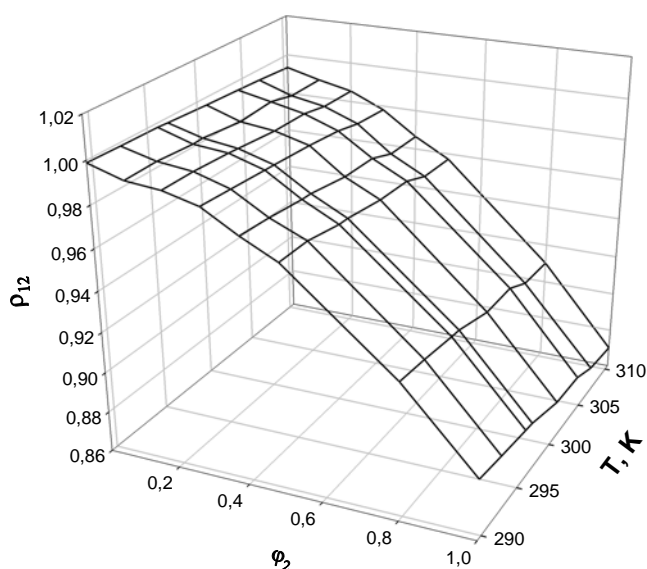


Рис. 2. Изменение плотности в системе «вода - ТГФ» в зависимости от объемной доли ТГФ и температуры

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

φ_2	$\varphi_{2,ист}$ (293)	289.5	292.5	296	297	301	304.5	307	310.5
		ρ_{12}							
0	0	0.9989	0.9984	0.9980	0.9976	0.9963	0.9954	0.9947	0,9934
0.1	0.1027	0.9938	0.9941	0.9927	0.9929	0.9906	0.9919	0.989	0.9891
0.2	0.2049	0.9923	0.9922	0.9911	0.9906	0.9886	0.9883	0.9859	0.9855
0.3	0.3065	0.9881	0.9871	0.9859	0.9856	0.9821	0.9822	0.9795	0.9781
0.4	0.4076	0.9782	0.9771	0.9751	0.9749	0.9706	0.9711	0.9667	0.9665
0.5	0.5081	0.9697	0.9697	0.9664	0.9662	0.9602	0.9624	0.9578	0.9572
0.8	0.8064	0.9269	0.9254	0.9230	0.9225	0.9169	0.9169	0.911	0.9102
1	1	0.8899	0.8874	0.8847	0.8840	0.8780	0.8770	0.8723	0.8701
Коэфф. β ур. (4)		-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.02

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

φ_2	$\varphi_{2,ист}$ (298)	288	293	303
		ρ_{12}		
0	0	0.9997	0.9985	0,9957
0.1	0.1050	0.9819	0.9802	0,9757
0.2	0.2091	0.9621	0.9596	0,9535
0.3	0.3122	0.9418	0.9387	0,9314
0.4	0.4143	0.9211	0.9174	0,9092
0.5	0.5155	0.9002	0.8959	0,8870
0.8	0.8130	0.8340	0.8291	0,8203
1	1	0.7896	0.7854	0,7771
Коэфф. β ур. (4)		-0.19	-0.20	-0.22

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

φ_2	$\varphi_{2,ист}$ (298)	283	293	303	313
		ρ_{12}			
0	0	0.9998	0.9985	0.9957	0.9923
0.1	0.1047	0.9836	0.9805	0.9761	0.9717
0.2	0.2086	0.9671	0.9621	0.9566	0.9504
0.3	0.3116	0.9495	0.9429	0.9366	0.9288
0.4	0.4138	0.9309	0.9231	0.9161	0,9071
0.5	0.5151	0.9112	0.9025	0.8950	0.8851
0.8	0.8139	0.8456	0.8363	0.8285	0.8176
1	1	0.7979	0.7895	0.7809	0.7722
Коэфф. β ур. (4)		-0.15	-0.18	-0.19	-0.21

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

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

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

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

Заключение

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

Список литературы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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