

Механизм распределения в газо-жидкостной хроматографии, включающий эффект конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата

Долгоносов А.М., Прудковский А.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

Аннотация

Развит теоретический подход для описания механизма распределения молекул в неподвижной фазе, используемой в газо-жидкостной хроматографии. Показано, что поверхность полимерной фазы «прогибается» под молекулой адсорбата, а при определенных условиях реализуется механизм «поглощения макромолекулой» и последующее растворение в жидкой фазе. Эффект обусловлен конформационной перестройкой макромолекулы поверхности неподвижной фазы с образованием сферической полости вокруг молекулы адсорбата в результате их достаточно длительного взаимодействия.

Ключевые слова: газо-жидкостная хроматография, адсорбция, межфазовое распределение, макромолекула, конформационная перестройка, межмолекулярное взаимодействие

A theoretical approach for description of distribution mechanism of molecules in phases used in gas-liquid chromatography is developed. It is shown that surface of the polymer phase is “bended” by adsorbate molecule, and under certain conditions the mechanism of “absorption by a macromolecule” is realized with dilution in liquid phase after that. This effect is conditioned by macromolecular conformational rearranging on the surface of stationary phase and formation of spherical cavern about adsorbate molecule in result of their sufficiently long time interaction.

Keywords: gas-liquid chromatography, adsorption, inter-phase distribution, macromolecule, conformational rearranging, inter-molecular interaction

Введение

В газовой хроматографии, помимо твердых гранулированных адсорбентов, в качестве неподвижной фазы применяются и так называемые жидкие фазы [1]. Жидкие фазы — это нанесенные на твердый носитель полимерные пленки, не имеющие регулярной структуры, текучесть и летучесть которых в диапазоне используемых в газовой хроматографии температур не превышает, во избежание потери фазы, достаточно низких пределов. Отличие жидкой пленки от твердого адсорбента, прежде всего, в том, что в процессе сорбции может принимать участие не только ее поверхность, но и объем. На первом этапе взаимодействия разделяемых веществ (адсорбатов) и неподвижной фазы всегда осуществляется адсорбция на поверхности. Дальнейшее растворение адсорбата в объеме жидкой фазы играет заметную роль только в том случае, если при переходе молекулы от адсорбированного к растворенному состоянию энергия системы не повышается. Растворение молекул адсорбата, малых по сравнению с полимерными молекулами фазы, по механизму «замещения объема» должно привести к росту энергии системы,

так как взаимодействия между макромолекулами частично заменяются более слабыми взаимодействиями сольватации адсорбата с меньшей координацией [2]. Следовательно, данный механизм не может дать ощутимого эффекта. Однако, возможно растворение адсорбата по механизму «поглощения макромолекулой», не требующее затраты энергии; этот вариант будет рассмотрен ниже.

Особенности взаимодействия адсорбата с полимерной фазой

Формулировка задачи и модельных предположений:

1. Поверхность полимерной фазы состоит из макромолекул, каждая из которых представляется гауссовым клубком [3]. В отсутствие внешней силы звенья гауссового клубка, образуя цепь, то есть, подчиняясь определенной последовательности, располагаются в случайных направлениях. Реальную макромолекулу можно представить в виде такой цепи из свободно-сочлененных звеньев, приняв в качестве звеньев так называемые куновские сегменты — минимальные по длине участки макромолекулы, взаимное расположение которых характеризуется практически произвольными углами, образованными их концами и точкой сочленения.

2. Взаимодействие молекулы адсорбата с полимерной фазой характеризуется тремя процессами. Сорбция на поверхности фазы. Одновременно с этим взаимодействие молекулы адсорбата с макромолекулой поверхности, приводящее к изменению ориентации ее звеньев. При достаточном времени контакта клубок окружит (поглотит) молекулу адсорбата, что ввиду свободного обмена между макромолекулами поверхности и внутренней части полимерной фазы можно трактовать как процесс растворения молекулы адсорбата. Заметим, что механизм поглощения клубком молекулы адсорбата возможен только при ее достаточно малых относительных размерах.

3. Предполагается, что сорбция — это динамический процесс, при котором адсорбированная молекула способна хаотически двигаться по поверхности адсорбента, меняя партнеров по контакту.

4. Процессы, перечисленные в п.п.2,3, имеют характерные периоды: τ_A — период адсорбции молекулы, $\tau'_A \leq \tau_A$ — длительность контакта молекулы адсорбата с молекулой поверхности, τ_M — период перестройки звеньев клубка при окружении молекулы адсорбата макромолекулой поверхности. Обратным по отношению к процессу перестройки звеньев клубка при окружении молекулы адсорбата является *релаксация* клубка; при рассматриваемых здесь малых силах вандерваальсовой природы, действующих на клубок, характерные времена для прямого и обратного процессов можно принять одинаковыми.

Вывод критерия механизма сорбции

Из теории макромолекул известно [3], что деформация макромолекулы подчиняется закону Гука с коэффициентом

$$k = \frac{3k_B T}{N l_1^2}, \quad (1)$$

где k_B — константа Больцмана, T — температура, N — число звеньев, l_1 — длина звена (т.е. длина куновского сегмента для реальной макромолекулы). Время

релаксации макромолекулы оценим как период собственных колебаний относительно центра масс:

$$\tau_M = 2\pi\sqrt{\frac{m_M}{2k}} = 2\pi l_1 \sqrt{\frac{Nm_M}{6k_B T}} \quad (2)$$

где m_M — масса макромолекулы.

Для оценки периода адсорбции молекулы (τ_A) разделим число адсорбированных молекул (n_{ads}), приходящееся на единицу поверхности, на их поток из газовой фазы на поверхность (P):

$$\tau_A = \frac{n_{ads}}{P} \quad (3)$$

Согласно определению величины константы Генри (K_A) для n_{ads} получим:

$$n_{ads} = nK_A, \quad (4)$$

где n — концентрация молекул адсорбата в газовой фазе. Поток P ввиду его неразрывности может быть определен в непосредственной близости к поверхности, на участке, меньшем длины свободного пробега молекул (но все еще большем радиуса действия вандерваальсовых сил), движущихся по нормали к поверхности:

$$P = \frac{1}{2}nv_{\perp} = \frac{n}{2}\sqrt{\frac{k_B T}{m_A}} \quad (5)$$

где v_{\perp} — скорость молекулы адсорбата в перпендикулярном к поверхности направлении движения. В результате получим

$$\tau_A = 2K_A \sqrt{\frac{m_A}{k_B T}} \quad (6)$$

где m_A — масса молекулы адсорбата.

Объединяя (2,6), для отношения τ_A/τ_M получим:

$$\tau_A/\tau_M = \frac{K_A}{K_0} \sqrt{\frac{m_A}{m_M}}, \quad (7)$$

где для удобства введена константа

$$K_0 = (\pi/\sqrt{6}) l_1 \sqrt{N} \quad (8)$$

Сделаем важное замечание: на изучаемый эффект поглощения молекулы адсорбата макромолекулой влияет не весь период адсорбции, а только та его часть, которая относится к фиксированному в одной точке взаимодействию. Время τ_A может включать в себя ряд последовательных контактов адсорбата с разными точками поверхности жидкой фазы. Такая возможность определяется наличием у молекулы адсорбата поступательных степеней свободы по направлениям вдоль поверхности.

Найдем длительность контакта молекулы адсорбата с молекулой поверхности τ'_A из следующих соображений. Поверхностная плотность макромолекул n_M определяется площадью сечения клубка:

$$1/n_M = \pi R_M^2 = \pi N l_1^2, \quad (9)$$

где R_M — среднеквадратичное расстояние между концами гауссового клубка [3]. Площадь, заметаемая молекулой адсорбата в адсорбированном состоянии, равна произведению коэффициента диффузии (D) на период сорбции: $S = D\tau_A$.

Коэффициент диффузии оценим из параметров движения молекулы адсорбата параллельно поверхности — скорости (v_A) и длины свободного пробега (L) — по известной формуле: $D = v_A L$. Длина свободного пробега есть среднее расстояние между последовательными контактами, т.е. сопоставима с расстоянием между соседними макромолекулами с поправкой на размер молекулы адсорбата (l_A):

$$L = \|2\mathbf{R}_M + \mathbf{l}_A\| = 2R_M \sqrt{1 + (l_A/2R_M)^2} \equiv 2R_M \lambda \quad (10)$$

Для скорости движения молекулы адсорбата вдоль поверхности запишем: $v_A = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A}}$. Принимая эту простую модель, для коэффициента диффузии молекулы

адсорбата вдоль поверхности найдем: $D = 2R_M \lambda \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A}}$.

Число контактов адсорбированной молекулы с поверхностью жидкой фазы оценим как число макромолекул, умещающихся на площади, заметаемой молекулой адсорбата при диффузии вдоль поверхности. Период времени между контактами получим, поделив период адсорбции на число контактов за это время:

$$\tau'_A = \frac{\tau_A}{S n_M} = \frac{1}{D n_M}.$$

Длительность фиксации молекулы при контакте τ''_A является частью периода, приходящегося на один контакт. Все расстояние между последовательными контактами состоит из двух равных отрезков, один из которых относится к зоне контакта с одной из макромолекул, а второй — с какой-нибудь из соседних. Время, затрачиваемое молекулой адсорбата на прохождение одного такого отрезка, можно рассматривать как время фиксации на соответствующей макромолекуле. Время диффузионного движения пропорционально квадрату преодолеваемого расстояния, поэтому время фиксации вчетверо меньше полного периода перехода (длиной в 2 отрезка) от одной макромолекулы к другой: $\tau''_A = \tau'_A/4$.

Объединим сделанные оценки:

$$\tau''_A = \frac{1}{4D n_M} = \frac{\pi l_1 \sqrt{N}}{8\lambda} \sqrt{\frac{m_A}{3k_B T}} \quad (11)$$

Для искомого отношения получим:

$$\tau''_A/\tau_M = \alpha \sqrt{\frac{m_A}{m_M}} \ll 1, \text{ где } \alpha = 2^{-7/2}/\lambda \quad (12)$$

Выражение (10) для λ в случае молекул близкой плотности сводится к приближенной зависимости от отношения масс: $\lambda \approx \sqrt{1 + (m_A/m_M)^{2/3}}$, что удобно подставить в (12):

$$\tau''_A/\tau_M = 0.0884 \sqrt{\frac{m_A/m_M}{1 + (m_A/m_M)^{2/3}}} \quad (13)$$

Получили, что согласно (12) величина отношения времени контакта к периоду релаксации (перестройки) макромолекулы существенно меньше 1, т.е.

механизм поглощения молекулой жидкой фазы молекулы адсорбата, свободно передвигающейся вдоль ее поверхности, реализоваться не может.

Для осуществления растворения адсорбата по изучаемому механизму поглощения макромолекулой, требуется:

- во-первых, обеспечить достаточно длительный период адсорбции τ_A ;
- во-вторых, зафиксировать адсорбированную молекулу на период, сопоставимый с периодом адсорбции, $\tau_A'' \sim \tau_A$.

Выражение для константы Генри K_A , ключевого параметра в формуле (7), выводится из известного представления ее в виде статистического интеграла [4,5] путем приближенного интегрирования функции распределения адсорбированных молекул по пространству методом перевала и последующего интегрирования по углам [6-9]:

$$K \approx \rho \sqrt{2\pi/(mnX)} \cdot \exp X, \quad (14)$$

где

$$X = -\frac{U + T\Delta C}{RT} = X_{plane} + \frac{\vartheta}{2}, \quad (15)$$

ρ — равновесное расстояние (с учетом усреднения по углам) между центром адсорбированной молекулы и ядрами атомов поверхности; m и n — показатели степеней потенциала Леннард-Джонса; X_{plane} — значение энергетического параметра в случае плоского (в смысле: не шероховатого) адсорбента; R — газовая постоянная; U — потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия, которая может быть представлена в виде произведения стандартной энергии адсорбента (U_0) на обобщенный заряд адсорбата (Q):

$$U = U_0 Q; \quad (16)$$

ΔC — изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции; ϑ — *показатель несвободы* — среднее число степеней свободы, которые теряет молекула адсорбата при взаимодействии с поверхностью.

Любой из перечисленных факторов может быть использован для задания величины константы Генри. Например, роста отношения K_A/K_0 и, в конечном счете, выполнения первого условия легко добиться снижением температуры.

Для выполнения второго условия желательно исключить обе степени свободы, позволяющие молекуле передвигаться вдоль поверхности. Тогда весь период τ_A будет приходиться на фиксированный в одной точке контакт между молекулами адсорбата и жидкой фазы. В силу статистического характера поведения системы число исключенных степеней свободы является непрерывной величиной. Нас интересует интервал ее изменения от 0 до 2, то есть неравенство $0 < \vartheta \leq 2$. Если брать в рассмотрение также вращательные степени свободы, то возможны значения $2 < \vartheta \leq 4$, для которых число поступательных степеней свободы у адсорбированной молекулы в точности равно 0. Итак,

$$s = \begin{cases} 2 - \vartheta, & \vartheta \leq 2 \\ 0, & \vartheta > 2 \end{cases} \quad (17)$$

где s — число поступательных степеней свободы у адсорбированной молекулы.

Заметим, что размерность конфигурационного пространства перемещений молекулы влияет на число контактов по степенному закону:

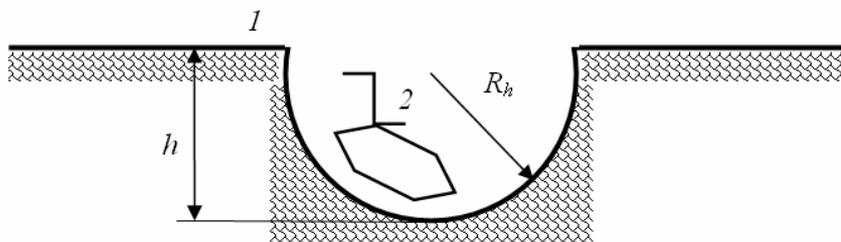
$$\left(\frac{\tau_A}{\tau_A''}\right)_s = \left(\frac{\tau_A}{\tau_A''}\right)_2^{s/2} = \left(\frac{K_A}{\alpha K_0}\right)^{s/2}, \quad (18)$$

где нижний индекс «2» соответствует рассмотренному выше случаю свободного перемещения молекулы вдоль поверхности. Последнее равенство в (18) получено путем деления выражения (7) на (12). В свою очередь, поделив отношение (7) на (18) и обозначив $\zeta = \tau_A''/\tau_M$, найдем

$$\zeta = \alpha^{s/2} \left(\frac{K_A}{K_0}\right)^{1-s/2} \sqrt{\frac{m_A}{m_M}} \quad (19)$$

Для величин ζ порядка 1 взаимодействие адсорбата и жидкой фазы не подчиняется обычной, планарной картине: молекула адсорбата оказывается окруженной сферической поверхностью, образованной звеньями макромолекулы (рис.), радиус которой (R_h), не может быть меньше размера клубка (R_M) за вычетом половины вандерваальсовой «толщины» звеньев (r_b):

$$R_h \geq R_M - r_b \quad (20)$$



Модельные представления о геометрии поверхности фазы полимера I в месте фиксации молекулы адсорбата 2 .

Движение звеньев цепи макромолекулы имеет случайный характер, поэтому заматаемая ими площадь пропорциональна времени τ_A'' , или, другими словами, телесный угол охвата Ω пропорционален отношению $\zeta = \tau_A''/\tau_M$, причем при $\zeta \geq 1$

$$\Omega = 4\pi: \quad \Omega = \begin{cases} 4\pi\zeta, & 0 < \zeta \leq 1 \\ 4\pi, & \zeta > 1 \end{cases}, \quad \text{откуда следует простое соотношение для высоты}$$

сферического сегмента, окружающего молекулу адсорбата:

$$h = \begin{cases} 2R_h\zeta, & 0 < \zeta \leq 1 \\ 2R_h, & \zeta > 1 \end{cases} \quad (21)$$

С уменьшением угла охвата эффект растворения исчезает, переходя в адсорбцию на искривленной поверхности. Точка, разделяющая два эффекта, лежит вблизи $h = 2R_h$, что соответствует значению $\zeta = 1$. Превышение этой величины означает, что итоговым процессом становится растворение по механизму поглощения макромолекулой.

Итак, в зависимости от величины ζ можно говорить о разной степени искривления поверхности жидкой фазы в месте контакта с молекулой адсорбата: от малого прогиба (для $\zeta \ll 1$) до образования сферической полости вокруг молекулы (для $\zeta \geq 1$).

Заключение

Предложен новый механизм распределения молекул в полимерной фазе. Он заключается в обволакивании и захвате молекулы макромолекулой поверхности с переходом полученного клубка внутрь фазы. Выведены выражения для расчета критерия ζ , определяющего механизм сорбции, при рассмотрении реальных систем в газо-жидкостной хроматографии. Для задания жидкой фазы потребуется характеристика макромолекулы: структура и число мономеров, а для задания адсорбата — стереохимическая формула молекулы.

Список литературы

1. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. М., Наука. 2003. Т.1. 425 с.
2. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М., Химия. 1989. 256 с.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул. М., Наука. 1989. 344 с.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М., Изд-во Моск. ун-та, 1983. 344 с.
5. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия. 1975. 384 с.
6. Долгоносов А.М. Связь между молекулярной площадкой адсорбата и константой Генри при адсорбции углеводов на графитированной термической саже // Доклады РАН. 1994. Т.338, №6. С.39-42.
7. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, No.24. P.4715-4730.
8. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии»/ Под ред. Б.А. Руденко. М., Наука. 2003. С.269-310.
9. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176с.

Долгоносов Анатолий Михайлович — д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Прудковский Андрей Гаральдович — к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. — Dr.Sc.Chem., Lead. research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail; amdolgo@mail.ru

Prudkovskiy Andrey G. — Ph.D., Senior research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow