

УДК 543.544

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ¹

© 2009 Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов, А.И. Жосан, Е.В. Дмитриева,
С.В. Александрова²

Изучено влияние электрического поля на хроматографическое поведение полярных соединений и их смесей на наполненной колонке с жидкокristаллическим сорбентом 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзолом. Установлено, что под действием электрического поля возникает необратимая адсорбция молекул полярных сорбатов на межфазных границах сорбента, что приводит к задержке части вещества пробы и уменьшению площади хроматографического пика. Показано, что на короткой колонке с жидкокristаллическим сорбентом под действием электрического поля возможно осуществить количественный анализ неподделенных компонентов смесей, которые дают на хроматограмме перекрытые пики.

Ключевые слова: газовая хроматография, жидкокristаллические сорбенты, влияние электрического поля, количественный анализ.

Известно, что газовая хроматография (ГХ) является эффективным методом разделения многокомпонентных сложных смесей. Наличие на хроматограммах неподделенных пиков является одной из проблем, возникающих при проведении качественного и количественного анализов. Для определения содержания отдельных компонентов в неподделенных пиках применяются различные методы: реакционная газовая хроматография [1]; препаративная хроматография в сочетании с селективным детектором (масс-спектрометр, электронозахватный детектор и др.); многоколоночная (или многоканальная) хроматография.

¹Статья поддержана грантом РФФИ (р-офи № 07-03-97618).

²Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Арутюнов Юрий Иванович, Жосан Анна Ивановна (zhosan-anna@yandex.ru), Дмитриева Екатерина Валериевна (chemkat@mail.ru), Александрова Светлана Валерьевна (svetlana_030@mail.ru), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Интересное и простое решение данной проблемы предложили авторы работ [2–4], которые обнаружили, что на колонках с жидкокристаллической (ЖК) неподвижной фазой при постоянной напряженности электрического поля необратимо сорбируется некоторая часть полярного сорбата, причем этот эффект зависит от природы ЖК и строения молекул сорбата, но не зависит от объема вводимой пробы и наличия в хроматографической зоне других соединений. Авторы предположили, что это позволяет осуществить количественную оценку отдельных соединений при получении перекрытых пиков. В работе [4] они описали способ количественного ГХ анализа неразделенных компонентов пробы с использованием короткой кварцевой капиллярной колонки (3 м × 0,35 мм) с ЖК сорбентом (нематический 4,4'-ди-*n*-амилоксиазоксибензол), нанесенным на внутреннюю поверхность капилляра. Электрическое поле создавалось коаксиальным расположением электродов, один из которых в виде тонкой никелевой проволоки ($d = 0,125$ мм) помещался внутри кварцевого капилляра, а второй в виде электропроводящей пленки наносился на наружную поверхность кварцевого капилляра. Однако следует отметить некоторые недостатки данного метода:

1. Нарушение постоянства напряженности электрического поля за счет произвольного расположения тонкой проволоки внутри полого капилляра.

2. Сложность конструкции с коаксиальным расположением электродов и невозможность изготовления более длинных капиллярных колонок.

Цель настоящей работы — использование эффекта необратимой сорбции на наполненной колонке с ЖК сорбентом при воздействии электрического поля для количественного определения неподделенных на хроматограмме компонентов без использования градуировочных коэффициентов чувствительности детектора.

Экспериментальная часть

ГХ эксперимент проводили с использованием хроматографа "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором. Использовали короткую стеклянную колонку (0,5 м × 1 мм) U-образной формы с ЖК сорбентом 4-метокси-4'-этоксiazоксибензолом (МЭАБ), нанесенным на хроматон N-AW (зернение 0,10–0,16 мм, процент пропитки $\Pi = 15$ %). Колонку помещали между плоскими электродами, изготовленными из фольгированного стеклотекстолита, расстояние между которыми равно внешнему диаметру колонки (~ 4 мм). На электроды подавали напряжение 1000 В. Колонку с электродами помещали в термостат хроматографа. ГХ эксперимент проводили в изотермическом режиме при температуре 95 °С (нематическая фаза МЭАБ). Газ-носитель — азот; его объемная скорость на выходе из колонки составила 2,65 см³/мин. Температура испарителя 150 °С. Чтобы избежать перегрузки колонки, анализируемые пробы

вводили микрошприцем в испаритель хроматографа с делением потока 1:5 на входе в колонку.

Исследования проводили на примере двух- и трехкомпонентных модельных смесей, содержащих ацетон, пропанол и этанол, которые в данных условиях хроматографирования на короткой колонке с МЭАБ имеют примерно одинаковые времена удерживания, то есть их смеси элюируются на хроматограмме в виде одного неразделенного пика. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного комплекса "Мультихром, версия 1,5X" (НПФ "Амперсент", г. Москва) без учета коэффициентов чувствительности детектора (ПИД) к компонентам модельных смесей. Каждую модельную смесь хроматографировали через колонку, находящуюся в постоянном электрическом поле, не менее пяти раз с использованием разных объемов пробы (от 0,05 до 0,20 мкл).

При определении концентраций неподделенных на хроматограмме компонентов вместо коэффициентов чувствительности использовали величину r_i , которая характеризует поведение i -го компонента, связанное с его необратимой сорбцией в колонке с ЖК сорбентом, находящейся под действием электрического поля. Величина r_i — это отклик детектора, пропорциональный тангенсу угла наклона i -го участка полученной в эксперименте ломаной кривой зависимости площади хроматографического пика от объема пробы $V_{пр}$:

$$r_i = \frac{\Delta A_i^E}{\Delta V_{пр}}, \quad (1)$$

где $\Delta A_i^E = A_{i,2}^E - A_{i,1}^E$ — разность между площадями хроматографических пиков, полученных при вводе проб объемами $V_{пр,1}$ и $V_{пр,2}$ ($\Delta V_{пр} = V_{пр,2} - V_{пр,1}$) в условиях действия электрического поля.

Массовую концентрацию (%) компонента на колонке с ЖК сорбентом рассчитывали по уравнению:

$$C_i^{ЖК} = \frac{r_i \cdot A_{st,i}^E}{\sum_1^N r_i \cdot A_{st,i}^E} 100, \quad (2)$$

где $A_{st,i}^E = r_i V_{пр(st)}$ — отклик детектора на стандартный объем пробы модельной смеси $V_{пр(st)} = 0,05$ мкл.

Полученные с использованием вышеизложенного метода значения концентраций $C_i^{ЖК}$ сопоставляли с концентрациями $C_i^{ПЭГ}$, определенными на наполненной колонке (2 м × 3 мм) с полярной неподвижной фазой ПЭГ-20М при температуре 85 °С. В последнем случае получали разделенные пики и концентрации компонентов смеси рассчитывали без учета градуировочных коэффициентов чувствительности по известному уравнению [5]:

$$C_i^{ПЭГ} = \frac{A_i}{\sum_i A_i} 100. \quad (3)$$

Правильность измерения концентраций компонентов пробы $\delta_i^{\text{ЖК}}$ и $\delta_i^{\text{ПЭГ}}$ определяли по уравнениям:

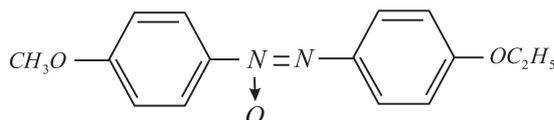
$$\delta_i^{\text{ЖК}} = \frac{C_i^{\text{ЖК}} - C_{i(\text{ист.})}}{C_{i(\text{ист.})}} 100,$$

$$\delta_i^{\text{ПЭГ}} = \frac{C_i^{\text{ПЭГ}} - C_{i(\text{ист.})}}{C_{i(\text{ист.})}} 100, \quad (4)$$

где $C_{i(\text{ист.})}$ — истинная концентрация компонентов модельных смесей, определяемая гравиметрическим методом путем взвешивания индивидуальных веществ марки $xч$ на лабораторных аналитических весах типа ВЛА-200.

Обсуждение результатов

В качестве неподвижной фазы в работе использовали нематический жидкий кристалл 4-метокси-4'этоксиязоксibenзол (МЭАВ)



с температурой плавления 91 °С и перехода из нематической в изотропную фазу 150 °С. Хроматографические свойства данного ЖК хорошо изучены как с применением наполненных [6, 7], так и капиллярных колонок [8]. В работах [6, 7, 9] показано, что из-за наличия упорядоченной нематической структуры растворение сорбатов в объеме неподвижной фазы затруднено (положительные отклонения от закона Рауля), и в суммарную величину хроматографического удерживания существенный вклад вносит адсорбция на межфазных границах "газовая фаза — ЖК" и "ЖК — активный твердый носитель".

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики исследуемых сорбатов — молекулярная масса M_r , поляризуемость α , дипольный момент μ , температура кипения T_b , диэлектрическая постоянная ϵ .

Таблица 1

Физико-химические свойства сорбатов

Сорбат	M_r	α , Å ³ *	T_b , °С	μ , D[10]	ϵ [10] при 20 °С
Этанол	46,07	5,08	78,4	1,69	25,0
Пропанол-1	60,09	6,92	97,2	1,68	20,7
Пропанон-2 (ацетон)	58,08	6,32	56,2	2,84	20,9

Примечание. Звездочкой отмечено, что величины рассчитаны с использованием программы HYPER CHEM полуэмпирическим методом AM1.

Выбор этанола, пропанола-1 и ацетона в качестве компонентов модельной смеси обусловлен тем, что на короткой (0,5 м) наполненной колонке с МЭАБ эти полярные сорбаты не разделяются как без наложения, так и при наложении электрического поля.

Было приготовлено четыре модельных смеси — две трехкомпонентных и две двухкомпонентных. Их составы, определенные гравиметрическим методом (по приготовлению) и по результатам ГХ анализа на двухметровой колонке с ПЭГ-20М (рис. 1), представлены в табл. 2.

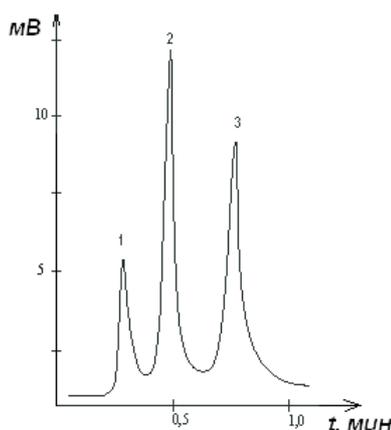


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси № 2 на наполненной колонке с ПЭГ-20М (2 м × 3 мм): газ-носитель водород, 85 °С, $F_C = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$ (1 — ацетон, 2 — этанол, 3 — пропанол-1)

Таблица 2

Результаты количественного анализа модельных смесей на колонке с ПЭГ-20М ($V_{пр} = 0,1 \text{ мкл}$)

Модельная смесь	Компоненты	$C_{i(\text{ист})}$, % масс.	$C_i^{\text{ПЭГ}}$, % масс.	$\delta_i^{\text{ПЭГ}}$, %
№1	Ацетон	23,58	19,06	19,0
	Пропанол	49,61	51,56	3,9
	Этанол	26,81	29,38	9,5
№2	Ацетон	12,91	18,70	45,0
	Пропанол	33,52	35,01	22,1
	Этанол	53,56	46,29	24,6
№3	Пропанол	54,00	50,23	7,0
	Этанол	46,00	49,77	8,2
№4	Ацетон	55,00	45,90	16,5
	Пропанол	45,00	54,10	20,2

Видно, что правильность определения концентраций на колонке с неподвижной фазой ПЭГ-20М при практически полном разделении компонен-

тов изменяется в пределах от 3,9 до 45,0 %. Для трехкомпонентных смесей среднее значение этой величины составляет 20,6 %, а для двухкомпонентных — 13 %.

Полученные достаточно высокие значения $\delta^{ПЭГ}$ не противоречат литературным данным [10], согласно которым при проведении количественного ГХ анализа без учета коэффициентов чувствительности детектора как методом внутренней нормализации, так и методом внутреннего стандарта ошибка определения концентраций может достигать 45–50 %.

На рис. 2 представлены хроматограммы, полученные при анализе модельной трехкомпонентной смеси № 1 с использованием разных объемов проб на колонке с ЖК сорбентом под действием электрического поля.

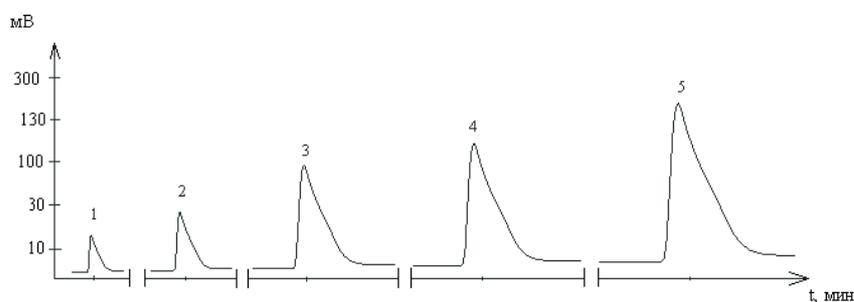


Рис. 2. Хроматограммы модельной трехкомпонентной смеси № 1, полученные на колонке с жидкокристаллическим МЭАБ, 95 °С (нематическая фаза), газ-носитель азот, $E = 1000$ В, объемы проб: 0,01; 0,05; 0,10; 0,13; 0,20 мкл

Ассиметричная форма пиков (размытие тыла) свидетельствует о существенном вкладе в хроматографическое удерживание адсорбции на межфазных границах, в том числе необратимой в период действия электрического поля. Это приводит к задержке части вещества пробы и уменьшению площади хроматографического пика (рис. 3).

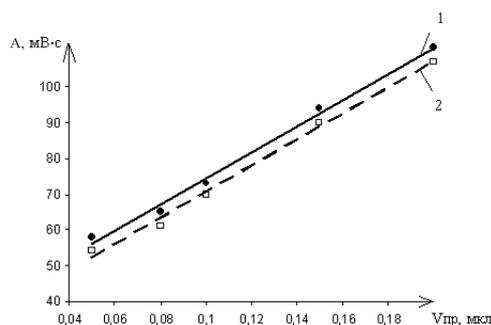


Рис. 3. Зависимости площади пиков ацетона от объема пробы: 1 — без напряжения, 2 — под напряжением (1000 В)

Очевидно, что внешнее электрическое поле ориентирует полярные молекулы МЭАБ ($\mu = 3,1D$) вдоль направления электрического поля, и воз-

никает преимущественная ориентация длинных осей молекул ЖК, которая отличается от той ориентации, которая задается твердой подложкой. Электрическая нейтральность объема фазовой пленки ЖК в сорбенте толщиной ~ 150 нм обеспечивается взаимной ориентацией противоположных по знаку диполей. На межфазных поверхностях сорбента "газовая фаза жидкий кристалл" и "твердый носитель — жидкий кристалл" в результате поляризации диэлектрика (МЭАБ) возникают поляризационные заряды. В результате этого возникает необратимая адсорбция (в период действия электрического поля) полярных молекул сорбатов на межфазных границах.

С использованием зависимостей, представленных на рис. 3, была определена величина необратимой адсорбции $\alpha = A_i - A_i^E$ для каждого вещества: $a_{\text{ацетон}} = 2,3$, $a_{\text{пропанол}} = 4,4$ и $a_{\text{этанол}} = 6,3$ мВ·с. Минимальная необратимая адсорбция наблюдается у ацетона, а максимальная у этанола, что связано с его высокой диэлектрической проницаемостью. Аналогичные закономерности были найдены в работе [6].

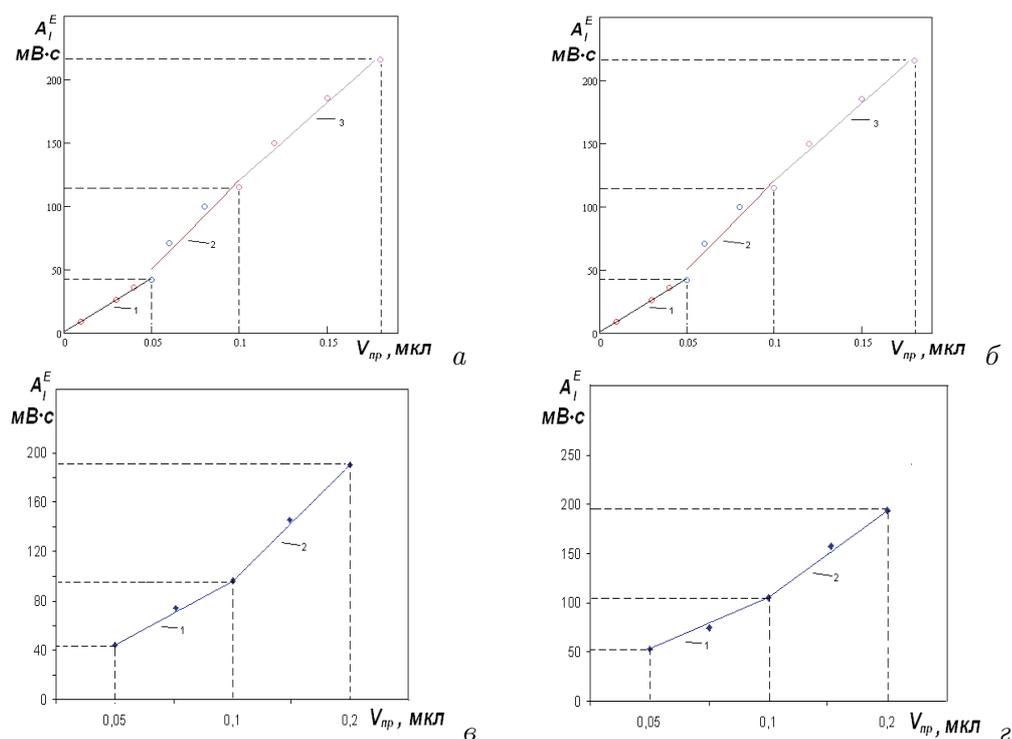


Рис. 4. Зависимости площади пика A_i^E от объема пробы $V_{\text{пр}}$ для модельных смесей:

a — смесь № 1; *б* — смесь № 2; *в* — смесь № 3; *г* — смесь № 4 (составы смесей см. табл. 2); 1 — отклик на первый компонент (ацетон); 2 — отклик на второй компонент (пропанол-1); 3 — отклик на третий компонент (этанол)

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости площади хроматографического пика от объема пробы для четырех исследованных модельных смесей. Эти зависимости в случае приложения электрического по-

ля к хроматографической колонке имеют вид ломаной кривой. Количество изломов соответствует числу неподделенных компонентов. На основании найденных величин необратимой адсорбции a сделан вывод о том, что первый участок на ломаных кривых, полученных для трехкомпонентных смесей (рис. 3, a и b), соответствует ацетону, второй — пропанолу, а третий — этанолу, так как наклон каждого участка зависит от степени адсорбции каждого индивидуального компонента.

Таблица 3
**Результаты количественного анализа модельных смесей
 на колонке с МЭАБ ($E = 1000$ В)**

Модельная смесь	Объем пробы V , мкл	A_i^E , мВ·с	r_i , мВ·с/мкл	$A_{i,st}^E$, мВ·с $V_{пр} = 0,5$ мкл	$C_i^{ЖК}$, % масс.	$\delta_i^{ЖК}$, %
№1	0,01	8,73	847	42,35	16,90	28,3
	0,03	26,18				
	0,05	41,82				
	0,08	100,08	1411	70,55	47,00	5,3
	0,010	114,78				
	0,12	150,08	1236	61,80	36,06	34,5
0,15	183,86					
№2	0,01	13,10	721	36,05	16,88	30,08
	0,03	25,35				
	0,05	41,93				
	0,08	79,47	998	49,90	32,36	3,5
	0,010	90,72				
	0,12	113,15	1250	62,5	50,76	5,2
0,15	152,88					
№3	0,05	43,75	938	46,90	55,24	2,3
	0,10	95,83	1042	52,10	44,76	2,7
	0,20	189,58				
№4	0,05	51,10	1063	53,15	59,78	8,7
	0,10	104,26	872	43,60	40,22	10,6
	0,20	191,49				

В табл. 3 представлены результаты количественного анализа четырех модельных смесей на хроматографической колонке с МЭАБ, помещенной в электрическое поле. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что правильность определения концентраций неподделенных на хроматограмме компонентов для бинарных модельных смесей (№ 3 и № 4) значительно выше, чем для трехкомпонентных (№ 1 и № 2). Максимальная погрешность

для двухкомпонентных систем составила 10,6 % (среднее значение 6,1 %). Максимальная погрешность определения концентраций трехкомпонентной смеси составила 34,5 % (среднее значение 17,9 %). Таким образом, погрешность измерения концентраций в случае ЖК сорбента под воздействием электрического поля оказалась даже меньше, чем погрешность измерения концентраций при полном разделении компонентов на колонке с ПЭГ-20М.

Очевидно, что если ГХ анализ на ЖК колонке в условиях действия электрического поля проводится для смеси с известными компонентами, то правильность их количественного определения можно повысить, используя соответствующие коэффициенты чувствительности детектора. Это показано в работе [4].

Предложенный простой, доступный и недорогой метод позволяет проводить также идентификацию полярных компонентов смеси в случае получения неподеленного пика при наличии банка данных по степеням адсорбции различных веществ на колонке с ЖК сорбентом при воздействии электрического поля.

Литература

- [1] Березкин В.Г. Аналитическая реакционная хроматография. М.: Наука, 1966. 184 с.
- [2] Watabe K., Suzuki S., Araki S. Liquid crystals as the stationary phase in gas chromatography: Adsorption phenomena caused by an electric field applied across the column // J. Chromatogr. 1980. V. 192. P. 89–96.
- [3] Watabe K., Hobo T., Suzuki S. Liquid crystals as stationary phase in gas chromatography: V. Adsorption behaviour of aliphatic alcohols and their esters on an electric field liquid crystal column // J. Chromatogr. 1982. V. 239. P. 499–505.
- [4] Watabe K., Hobo T., Suzuki S. Liquid crystals as the stationary phase in gas chromatography: VI. Application of the adsorption phenomenon to the analysis of overlapping peaks // J. Chromatogr. 1982. V. 249. P. 209–220.
- [5] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
- [6] Онучак Л.А., Овчинникова В.Н. Гиббсовская адсорбция летучих органических соединений на границе "нематический жидкий кристалл — газовая фаза" // Колл. журнал. 1996. Т. 58. № 1. С. 67–72.
- [7] Онучак Л.А. Влияние природы твердого носителя на сорбционные характеристики органических соединений на колонках с нематическим *n,n'*-метоксиэтоксизоксибензолом // Изв. вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 6. С. 30–35.
- [8] Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. Хроматография в системе "газ — жидкий кристалл" // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 943–972.

- [9] Онучак Л.А., Суржикова Г.В., Маслова Н.Е. Влияние природы твердого носителя на хроматографические свойства колонок с нематическими n,n' -метоксиэтоксиязоксibenзолом // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 127–132.
- [10] Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский [и др.]. М.: Химия, 1993. 464 с.

Поступила в редакцию 16/IV/2009;
в окончательном варианте — 16/IV/2009.

QUANTITATIVE GAS CHROMATOGRAPHY WITH A LIQUID CRYSTAL SORBENT INFLUENCED BY ELECTRIC FIELD ³

© 2009 L.A. Onuchak, Y.I. Arutyunov, A.I. Zhosan, E.V. Dmitrieva,
S.V. Alexandrova⁴

Electric field influence on the chromatographic behaviour of polar compounds and their mixes on the filled column with a 4-methoxy-4'-etoxyazoxybenzene liquid crystal sorbent are studied. It is established that under the influence of electric field there is an irreversible adsorption of molecule of polar sorbates on interphase borders of a sorbent that leads to a delay of a substance test part and area reduction of chromatographic peak. It is shown that on a short column with a liquid crystal sorbent influenced by electric field, it is possible to carry out quantitative analysis of not divided components of mixes which give the blocked peaks on the chromatogram.

Key words: gas chromatography, liquid crystal sorbents, electric field influence, the quantitative analysis.

Paper received 16/IV/2009.

Paper accepted 16/IV/2009.

³The paper is supported by the grant of the Russian Foundation for Basic Research (№ 07-03-97618).

⁴Onuchak Lyudmila Artemovna (onuchak@essu.samara.ru), Arutyunov Yury Ivanovich, Zhosan Anna Ivanovna (zhosan-anna@yandex.ru), Dmitrieva Ekaterina Valerievna (chemkat@mail.ru), Alexandrova Svetlana Valerievna (svetlana_030@mail.ru), Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.