

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ Й ІНЖЕНЕРНА БІОТЕХНОЛОГІЯ

УДК 543.544.152

**В.П. Квасніков, д.т.н.  
С. П. Ярмоленко**

## МОЛЕКУЛЯРНА ХРОМАТОГРАФІЯ. АДСОРБЦІЯ ТА РОЗПОДІЛ МОЛЕКУЛ МІЖ ФАЗАМИ

*До методів розділення, які ґрунтуються на розподілі молекул речовин між рухомою й нерухомою фазами, належать усі різновиди хроматографії: адсорбційної та розподільної хроматографії, а також гель-хроматографії. Незважаючи на різний механізм взаємодії-молекул речовин із сорбентом у цих методах, процес хроматографічного розділення можна характеризувати одними й тими самими параметрами.*

**Ключові слова:** орієнтаційна, індукційна, та дисперсійна взаємодія; водневий та донорно-акцепторний зв'язок; адсорбція; абсорбція; ізотерма адсорбції; коефіцієнт розподілу; коефіцієнт Генрі; концентрація речовин.

### Вступ

За природою сил між фазовою взаємодією хроматографію поділяють на два основні види: молекулярну та іонообмінну.

З урахуванням агрегатного стану фаз, а також техніки виконання аналізу до молекулярної хроматографії належать такі основні різновиди колонкової та капілярної хроматографії (у дужках зазначено агрегатні стани нерухомої і рухомої фаз): рідинна адсорбційна (тверда-рідка), рідинно-розподільна або екстракційна (рідка-рідка), афінна (тверда-рідка), молекулярно-ситова або гель-хроматографія (рідка-рідка), газоадсорбційна (тверда-газувата), газорідинна (рідка-газувата), а також площинна (планарна) хроматографія на папері (рідка-рідка) та в тонкому шарі сорбенту (тверда-рідка або рідка-рідка).

Іонообмінну хроматографію поділяють на такі основні різновиди колонкової, капілярної та планарної хроматографії: іонообмінна, іонна (фази тверда-рідка або рідка-рідка),

Залежно від природи сил між фазовою взаємодією та агрегатного стану фаз розрізняють такі механізми розділення: адсорбційний, розподільний, іонообмінний, осадовий, адсорбційно-комплексноутворювальний.

У деяких випадках розділення речовин може відбуватися за декількома одночасно діючими механізмами.

### Основні етапи хроматографічного аналізу

Для проведення хроматографічного аналізу потрібно послідовно виконати кілька операцій, які загалом складають загальний процес хроматографування. Найважливіші з них є:

- отримання первинної хроматограми;
- отримання проявленої (промитої) хроматограми;
- вилучення речовин із фази сорбенту;
- фронтальний аналіз;

напрями використання хроматографічних методів:

- ідентифікація компонентів суміші;
- кількісний аналіз суміші;
- концентрування речовин із дуже розбавлених розчинів;
- препаративне розділення складних сумішей не органічних і органічних речовин;
- очищення макрокомпонентів від домішок.

Залежно від мети проведення хроматографічного процесу розрізняють аналітичну і препаративну хроматографію. Аналітичну хроматографію використовують для визначення якісного та кількісного аналізу зразка. Препаративна хроматографія – це процес виділення речовин із суміші у чистому вигляді в лабораторних умовах або у виробничих процесах з метою їх подальшого використання.

Що стосується ефективності хроматографічного розділення, розрізняють класичну та високоефективну (під тиском) хроматографію. У випадку класичної хроматографії, тобто подібного до запропонованого М.С. Цветом варіанта, пробу вводять у колонку вручну, далі пропускають рухома фаза, яка проходить крізь сорбент під дією сили тяжіння та капілярних сил. На виході з колонки елюат збирають окремими порціями певного об'єму й аналізують у так званому режимі off-line (фракційний метод аналізу) у разі високоефективної хроматографії колонку малого внутрішнього діаметру заповнюють дрібнодисперсним сорбентом щільно, так що рухома фаза не може рухатись в здовж колонки за атмосферного тиску. Тому для протікання як проби, так і рухомої фази потрібно прикласти тиск, тобто підключити насос. Оскільки під тиском рухома фаза посувається досить швидко, то проводити аналіз у режимі off-line не доцільно. На виході з колонки приєднується детектор, в якому безперервно вимірюється певний параметр елюату, що прямо пропорційний концентрації досліджуваного компоненту. Це так названий режим in-line. На сучасному етапі розвитку хроматографічних методів класичну хроматографію більше використовують із препаративною метою. Високоефективну хроматографію використовують для якісного і кількісного аналізу.

### **Адсорбція та розподіл молекул між фазами**

Сили міжмолекулярної взаємодії. Розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці зумовлене їх різним утриманням у нерухомій фазі. Молекули утримуються в результаті дії міжмолекулярних сил притягання або так званих сил Ван-дер-Ваальса, які мають електростатичну природу і виникають між сорбентом і сорбатом, а яка поглинається з газової або рідкої фази – сорбатом. Сорбент у хроматографії використовується як нерухома фаза.

Енергія взаємодії між молекулами сорбату та частинками сорбенту складається з енергії орієнтаційних, індукційних і дисперсійних сил. У багатьох випадках сорбція зумовлена також силами специфічної взаємодії – виникнення водневого або донорно-акцепторного зв'язку.

*Орієнтаційна* взаємодія виникає між полярними молекулами, які мають сталий дипольний момент. Взаємодія двох таких диполів зумовлює взаємне притягання молекул. Наприклад у разі адсорбції полярних молекул хлористого метилу на полярному сорбенті – кремнеземі вагомий внесок у міжмолекулярну взаємодію роблять орієнтаційні сили.

*Індукційна* взаємодія має місце між полярною і неполярною молекулами при їх зближенні в неполярній молекулі виникає так званий індукційний диполь і в результаті відбувається взаємодія між індукційним і сталим диполями, що призводить до взаємного електростатичного притягання молекули. Так взаємодія відбувається, наприклад, при адсорбції неполярних молекул алканів на полярному сорбенті – оксиді алюмінію.

*Дисперсійна* взаємодія виникає між різними молекулами, незалежно від їх полярності. Однак більш вагомий внесок в енергію міжмолекулярної взаємодії сили дисперсії роблять у разі взаємного притягання неполярних молекул. Дисперсійна взаємодія зумовлена міграцією електронної густини в атомі (молекулі) внаслідок безперервного руху електронів. Тому навіть у неполярних молекулах, які за своєю будовою є також системою заряджених частинок – протонів та електронів, виникають короточасні митеві дипольні моменти. Електростатична взаємодія таких диполів спричинює міжатомне (міжмолекулярне) притягання, наприклад, у разі адсорбції неполярних молекул хлору на неполярному вуглецевому адсорбенті.

*Водневий* зв'язок виникає при взаємодії електропозитивних атомів водню, наприклад, тих, що входять до складу гідроксильної групи, з електронегативними атомами, в основу азоту, кисню та фтору. Водневий зв'язок у між фазовій взаємодії сорбент – сорбат може утворюватися зокрема тоді, коли сорбентом є речовина, на поверхні якої знаходяться хімічно зв'язані гідроксильні групи, а до складу молекул сорбату входять електронодонорні атоми. Наприклад, метанол, піридин та інші електронодонорні молекули добре сорбуються на поверхні гідратованого кремнезему, який містить зв'язані гідроксильні групи.

*Донорно-акцепторний* (координаційний) зв'язок виникає між атомами, один з яких має вільну електронну пару, наприклад, атом кисню в молекулі води або атом азоту в молекулі ацетонітрилу, а другий – вільні атомні орбіталі, наприклад, d-орбіталі, силіцію в кремнеземі. Виникнення донорно-акцепторного зв'язку зумовлено передачею електронної пари із заповненої орбіталі одного атома (донора) на вакантну орбіталь іншого акцептора з утворенням спільної зв'язувальної орбіталі. Особливо сприятливі умови для виникнення донорно-

акцепторних зв'язків створюються при адсорбції іонів d-елементів на адсорбентах з іммобілізованими або хімічно закріпленими на їх поверхні органічними реагентами, до складу яких входять електронодонорні атоми.

### Адсорбція

*Адсорбція* – це процес поглинання молекул із газового або рідкого середовища поверхнею (зовнішньою і внутрішньою) твердої речовини.

Речовину, на поверхні якої відбувається концентрування іншої речовини, називають адсорбентом, а яка вилучається з газової або рідкої фази і утримується на поверхні – адсорбатом.

Адсорбція відбувається в результаті дії міжмолекулярних сил притягання. Взаємодія за рахунок слабких сил Ван-дер-Ваальса та водневого зв'язку призводить до фізичної адсорбції, яка на впливає на стан поверхні адсорбенту. В разі фізичної адсорбції речовини елюються придатною рухомою фазою без їх руйнування. Якщо під час адсорбції на поверхні утворюються поверхневі хімічні сполуки, які за властивостями відрізняються від аналогічних об'ємних сполук, то адсорбцію називають хімічною. Елювання в цьому разі може призвести до руйнування початкових сполук.

Необхідно зазначити, що взаємодія між адсорбентом і адсорбатом має переважно кооперативний характер і найвагоміший внесок різних сил адсорбції в загальний процес розподілу речовин між фазами залежить від хімічної природи взаємодіючих компонентів адсорбційної системи.

Адсорбція речовин при досягненні стану міжфазової рівноваги залежить від:

- температури;
- хімічної природи (спорідненості до сорбенту) і концентрації або тиску газу адсорбату;
- хімічної природи структури та площі поверхні адсорбенту.

Як правило адсорбція – це процес екзотермічний, тому з підвищенням температури величина адсорбції зменшується. Чим більша площа поверхні адсорбенту, а також концентрація адсорбату, тим більша величина адсорбції. Отже, змінювати час утримання величини в колонці можна, змінюючи температуру і пористість адсорбенту.

Проявлення спорідненості до сорбенту особливо помітне при адсорбції кількох речовин, оскільки можливим є витиснення одних сорбованих речовин іншими, які мають більшу спорідненість, хоча, можливо, й меншу концентрацію.

Ізотерма адсорбції. Залежність кількості речовини, адсорбованої з гакуватої або рідкої фази ( $C_a$ ), від її концентрації в розчині ( $C$ ) у стані рівноваги за сталої температури називають ізотермою адсорбції. Загальна рівняння, що описує ізотерму, таке:  $C_a = f(C)$ . Основні типи ізотерм адсорбції наведено на рис. 1.

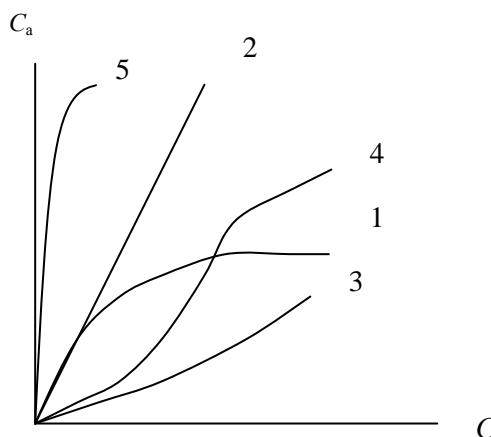


Рис.1. Основні типи ізотерм адсорбції:

- 1 – вигнута, ізогерма Ленгмюра (L-тип); 2 – ізогерма Генрі (прямолінійна);  
3 – вигнута, ізогерма Фрейндліха; 4 – S-подібна; 5 – H-тип (хемосорбція).

В ідеальному випадку ізогерма адсорбції має лінійну форму й описується рівнянням  $C_a = DC$ , де  $D$  – коефіцієнт розподілу речовини, за допомогою якого можна кількісно описати ступінь

розподілу речовини між двома фазами у стані рівноваги. Коефіцієнт розподілу знаходять у статичних умовах і обчислюють за формулою

$$D=C_a/C, \quad (1.1)$$

де  $C_a$  - кількість речовини у твердій нерухомій фазі у стані рівноваги, моль/кг моль/г;

$C$  – концентрація речовини у рухомій фазі у стані рівноваги, моль/л.

Коефіцієнт розподілу речовини між двома фазами, одна з яких тверда, має розмірність л/кг або мл/г. Він залежить від хімічної природи адсорбенту та адсорбату і від температури.

Усі хроматографічні розділення ґрунтуються на різниці ступенів розподілу речовин між нерухомою і рухомою фазами. Чим більше коефіцієнт розподілу, тим більше адсорбція даної речовини, тим довше вона утримується в сорбенті. Отже, при розділенні суміші речовин першої з колонки елююватиметься речовина, яка має найменший коефіцієнт розподілу, останньою речовина, яка має найбільший коефіцієнт розподілу.

Однією з найпоширеніших теорій, що пояснює адсорбцію молекул газу на поверхні твердого тіла, є теорія Ленгмюра. Відповідно до неї кожна елементарна частинка поверхні адсорбенту (активний центр) поглинає тільки одну молекулу адсорбату, внаслідок чого поверхня адсорбенту заповнюється мономолекулярним шаром адсорбату. Адсорбовані молекули через деякий період часу залишають поверхню, тобто десорбуються. Кількість молекул, які адсорбуються (десорбуються) за одиницю часу, віднесено до одиниці поверхні, називають швидкістю адсорбції (десорбції). Швидкість адсорбції зростає зі збільшенням концентрації адсорбату.

У стані адсорбційної рівноваги швидкість адсорбції  $U_{\text{адс}}$  дорівнює швидкості десорбції  $U_{\text{дес}}$ :

$$\begin{aligned} U_{\text{адс}} &= K_1 C (1 - \Theta); \\ U_{\text{дес}} &= K_2 \Theta; \\ K_1 C (1 - \Theta) &= K_2 \Theta \end{aligned} \quad (1.2)$$

де  $K_1, K_2$  – константи швидкості відповідно адсорбції й десорбції;

$C$  – рівноважна концентрація адсорбату, моль/л;

$\Theta$  - частка зайнятих молекулами адсорбату центрів адсорбції на поверхні адсорбенту.

Розв'язавши рівняння (1.2) відносно  $\Theta$ , отримаємо рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

$$\Theta = \frac{bC}{1 + bC}, \quad (1.3)$$

де  $b = K_1/K_2$  – константа, що залежить від температури і характеризує взаємодію адсорбату й адсорбенту, або так звану поверхневу активність адсорбенту.

Позначимо максимальне число активних центрів адсорбенту, які можуть бути зайняті молекулами адсорбату, через  $a_\infty$ . Тоді  $C_a = a_\infty \Theta$  і рівняння (1.3) перетворюється на рівняння випуклої ізотерми адсорбції на рис. 1. (крива 1):

$$C_a = a_\infty \frac{bC}{1 + bC} \quad (1.4)$$

За малих рівноважних концентрацій адсорбату величина  $C_a$  пропорційна концентрації  $C$ , що відповідає рівнянню ізотерми адсорбції Генрі, яка має лінійний характер (рис. 1, крива 2):

$$C_a = \Gamma C, \quad (1.5)$$

де  $\Gamma$  – коефіцієнт Генрі (коефіцієнт розподілу).

Коефіцієнт Генрі не залежить від концентрації адсорбату і є сталою величиною за сталої температури. Речовини, які краще адсорбуються на певному адсорбенті, мають більші значення коефіцієнта Генрі.

Хоча рівняння Ленгмюра було отримане теоретично, воно дає змогу за малих концентрацій за лінійною залежністю (1.5) знайти коефіцієнт розподілу, а за високих, коли спостерігається насичення моношару, - максимальну ємність адсорбенту  $a_\infty$ .

У деяких випадках ізотерми адсорбції мають іншу форму – увігнуту (ізотерма Фрейндліха) або S-подібну (рис. 1, криві 3,4), що зумовлено утворенням на поверхні адсорбенту полімолекулярного шару адсорбату. Однак за малих концентрацій речовин, які сорбуються, ця ізотерма адсорбції близька до лінійної залежності й сорбційна здатність різних речовин адекватна величині коефіцієнта Генрі. Ізотерми Н-типу (рис. 1 крива 5) характерні для хемосорбції. У цьому разі на поверхні сорбенту утворюється нова хімічна сполука, наприклад, при сорбції іонів металів на адсорбентах, модифікованих органічними комплексоутворювальними реагентами.

### Розподіл

Розподіл (абсорбція) – це процес поглинання речовини з рідкої або газової фази усім об'ємом *твердого тіла або рідиною*. Речовину, яка поглинає (абсорбує) компоненти, називають абсорбентом, а яка поглинається з газової або рідкої фази – *абсорбатом*.

При контакті рідкої фази, яка містить розчинену речовину, з іншою рідкою фазою, що не зміщується з першою і в якій цієї речовини немає, відбувається перехід речовини з однієї фази в іншу. Процес розподілу триває доти, доки відношення концентрації речовини в обох фазах не досягне сталої величини, яка залежить від хімічної природи обох фаз (розчинників) та природи речовини, що розподіляється між ними. Відповідно до закону розподілу Нернста, за сталої температури у стані рівноваги *відношення концентрації речовини у рідких фазах, які не змішуються між собою*, є величиною сталою:

$$\frac{C_2}{C_1} = D = const \quad (1.6)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрація речовини у фазах, моль/л;

$D$  – коефіцієнт розподілу (безрозмірна величина).

Коефіцієнт розподілу не залежить від концентрації речовини, яка розподіляється між двома рідкими фазами, за умови однакового її молекулярного стану в обох фазах. Не залежить він також від об'ємів контактуючих фаз.

Зіставлення рівнянь (1.5) і (1.6) засвідчує, що коефіцієнт  $\Gamma$  і  $D$  характеризують один і той самий рівноважний стан розподілу речовини між двома фазами, а тому залежність  $C_2=f(C_1)$  аналогічна рівнянню (1.5) лінійної ізотерми адсорбції Генрі.

### Висновок

Таким чином утримування речовин у рідкій нерухомій фазі відбувається за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії.

### Список літературних джерел

1. Березкин В.Г. Некоторые перспективы развития капиллярной хроматографии / Ин-тнефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН СССР. – М.:1982.
2. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968.