

Журнал аналитической химии 2008, т.63, №. 9, с.935-940

УДК 543.3

Инструмент для оценки индекса Ковача по времени удерживания вещества в газовой хроматографии

Прудковский А.Г., Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, 117975 Москва, ул.Косыгина,19, e-mail: alambda@mail.ru, amdolgo@mail.ru.

Поступила в редакцию 05.09.2007 г., после доработки 06.11.2007 г.

Разработана компьютерная программа, основанная на математическом моделировании метода газовой хроматографии, для идентификации компонентов в ходе хроматографического анализа состава молекулярных смесей. Исходные данные для программы представляют собой естественные параметры, характеризующие неподвижную фазу, (паспортные характеристики) и легко задаваемые параметры работы узлов хроматографа. Приведен пример расчета времени удерживания компонента в заданных условиях по задаваемому значению индекса Ковача и наоборот – расчет индекса Ковача по времени выхода пика компонента.

Индекс хроматографического удерживания, предложенный Ковачем [1], широко используется в практике газовой хроматографии в качестве критерия идентификации разделяемых компонентов. Индекс Ковача определяется по формуле:

$$I_i = 100 \cdot \left(m + \frac{\ln \frac{K_i}{K_m}}{\ln \frac{K_{m+1}}{K_m}} \right), \quad (1)$$

где $K \equiv K[T(t)]$ - константа Генри, косвенно зависящая от времени t через температуру T ; m — индекс n -алкана, содержащего m атомов углерода, I_i — индекс Ковача рассматриваемой молекулы (с индексом i), для которой выполняется неравенство $K_m \leq K_i \leq K_{m+1}$. При изотермическом режиме константа Генри пропорциональна исправленному времени удерживания $(t_i - t_0)$, где t_i — время удерживания, а t_0 — «мертвое» время хроматографической системы, — что и используется при определении индекса удерживания из хроматограммы.

Полезной особенностью индекса Ковача является то, что он слабо зависит от параметров режима, в частности, от температуры. Это свойство позволяет оценивать порядок хроматографического удерживания разных веществ, что играет ключевую роль в их идентификации. Примеры статистически обработанных газохроматографических индексов удерживания можно найти в [2]. Однако в случае неизотермического режима индекс Ковача невозможно определить непосредственно из хроматограммы (например, подставляя в (1) исправленные времена удерживания вместо констант Генри). Проведение же специальных экспериментов в изотермических условиях трудоемко и не всегда возможно.

В этой связи возникает потребность в создании математического инструмента, преобразующего время удерживания вещества, определенного в заданной системе с заданными параметрами режима, в индекс Ковача и наоборот. Очевидно, что такое преобразование должно базироваться на достаточно точной математической модели метода газовой хроматографии. Авторами была создана такая модель, что отражено в ряде публикаций [3-5]. Целью настоящего сообщения является описание компьютерной программы, выполняющей функцию искомого инструмента.

Теоретическая часть

Ключевой величиной, связывающей индекс Ковача и время удерживания, является константа Генри. В описываемой программе необходимо находить расчетным путем реперные величины – константы Генри нормальных алканов. Нормальные алканы достаточно простые объекты. Способы расчета их адсорбции на различных поверхностях разрабатываются разными исследователями [6]. Разработанный нами теоретический подход к описанию адсорбции достаточно универсален, чтобы быть применимым также и к этим объектам [7]. Ниже выводятся расчетные формулы как следствие выражений общего подхода (используются традиционные обозначения констант: e – элементарный заряд, R – газовая постоянная).

Константа Генри является функцией величин, характеризующих две стороны взаимодействия молекулы с адсорбентом: энергетические и конформационные. Такими величинами являются соответственно обобщенный заряд (q) и стерический фактор (F).

$$K = \sqrt{\frac{2\pi}{knX(q,T)}} \rho(q, F) \exp X(q, T), \quad X = -\frac{\Delta E}{RT}, \quad (2)$$

где $kn = (72/7)(9/2) = 46.28$ - произведение показателей степеней расстояния в функции потенциала типа Леннарда-Джонса, получающейся в нашем подходе для однородной поверхности [4].

Выражение для обобщенного заряда через аддитивную характеристику чисел электронов, достигающих рассматриваемой области межатомного поля, имеет вид:

$$q = \left(\sum_{j=1}^N q_j^b \right)^{1/b} = e \left(\sum_{j=1}^N V_j \right)^{1/b} \quad (3)$$

Вывод закона (3) впервые осуществлен в [8] при условии, что рассматриваемая область поля доступна электронам каждого из N объектов. Структуру (например, молекулярный фрагмент), объединяющую объекты межатомного поля по принципу обобществления электронов, называют жесткой. Формула (3) выражает обобщенный заряд (q) жесткого фрагмента через обобщенные заряды (q_j) N жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов). Области межмолекулярных взаимодействий соответствует показатель $b = \frac{4}{3}$.

Электронный объем жесткого фрагмента $V = \sum_{j=1}^N V_j$ равен сумме вкладов электронов, обуславливающих поляризуемость его атомов (например, электронов, участвующих в связях, и электронов неподеленных пар за вычетом экранированных):

$$V = n_{\sigma} + n_{\pi} \sqrt{2} \quad (4)$$

где n_{σ} , n_{π} - числа соответствующих электронов. В вычислениях настоящей работы участвуют электронные объемы двух элементов: водорода ($n_{\sigma} = 1$, $n_{\pi} = 0$) и алкильного углерода ($n_{\sigma} = 4$, $n_{\pi} = 0$). При адсорбции линейных молекул n -алканов экранированных электронов нет. Поэтому для n -алкана с m атомами углерода получим:

$$V_m = 4m + 2m + 2 = 6m + 2 \quad \text{и} \quad q_m = e(6m + 2)^{3/4}.$$

Изменение полной энергии молекулы при изотермическом процессе адсорбции равно:

$$\Delta E = \sum_{j=1}^f V_j^{3/4} \left[U_{0A} + \frac{RT}{2} \mu_j^{3/4} / \left(\sum \mu_i V_i \right)^{3/4} \right], \quad (5)$$

где U_{0A} - сорбционный потенциал, или стандартная энергия адсорбента; μ - доли масс элементов молекулы от общей ее массы; индекс j нумерует жесткие фрагменты (общим числом f), соединенные в молекулу нежесткими связями; индекс i нумерует атомы внутри каждого фрагмента. При достаточно низких температурах, обычно применяющихся в хроматографических экспериментах, для алканов можно принять $f = 1$. При подсчете суммы в знаменателе выражения (5) следует учесть, что распределение электронной плотности между атомами в связи С—Н соответствует пропорции 2:1, равной отношению атомных радиусов. Подставив в (5) параметры для n -алкана с m атомами углерода, получим:

$$\Delta E = (6m + 2)^{3/4} \left[U_{0A} + \frac{RT}{2} \left(\frac{14m + 2}{57\frac{1}{3}m + 9\frac{1}{3}} \right)^{3/4} \right] \approx (6m + 2)^{3/4} \left(U_{0A} + \frac{RT}{4\sqrt{2}} \right)$$

Значения U_{0A} , равные -2.5 кДж/моль для графита и -2.0 кДж/моль для сквалана, для других фаз могут быть определены путем решения обратной задачи.

Величина ρ представляет расстояние между плоскостью ядер атомов поверхности адсорбента и адсорбированной молекулой:

$$\rho = d/2 + \sqrt{w}/F, \quad (6)$$

где w - площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на адсорбированную молекулу (кратко: молекулярная площадка); F - стерический фактор молекулы, равный среднему косинусу двугранного угла, образуемого главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента; d - ван-дер-ваальсов диаметр атома адсорбента (для большинства органических и углеродных фаз может быть использована величина $d = 0.341$ нм). Молекулярная площадка одиночной молекулы связана с обобщенным зарядом соотношением [4]:

$$w = \frac{\chi}{e} q, \quad (7)$$

где $\chi = 0.0324 \text{ нм}^2$. Получим: $w_m = 0.0324(6m + 2)^{3/4} \text{ нм}^2$.

Расчет стерического фактора имеет два асимптотических случая:

- случай короткой молекулы,

$$F_s = \left(\sum q_i^{4/3} \right)^{3/8} / \sum (\mu_i \sqrt{q_i} / F_i), \quad (8)$$

где q_i, F_i - соответственно обобщенный заряд и стерический фактор атомов;

для алканов с m атомами углерода с $q = 4^{3/4}, F = 0.5$ и $2m + 2$ атомами

водорода с $q = 1, F = 2/\pi$ формула упрощается: $F_s = \frac{(7m + 1)(3m + 1)^{3/8}}{16.78m + 1.211}$; $m \leq 3$;

- случай жесткой ломаной,

$$F_m = 2^{-\frac{m-2}{4}}; m \geq 3 \quad (9)$$

При вычислении времени удерживания помимо константы Генри необходимо знать еще и сорбционную емкость колонки. В случае твердых адсорбентов емкость (удельная поверхность адсорбента) обычно является паспортной характеристикой, известной заранее. В случае жидких неподвижных фаз емкость (s_a , обычно измеряемая в $[\text{м}^2/\text{см}^3] = [\text{мкм}^{-1}]$) определяется так называемой «крупной шероховатостью» поверхности сплошной среды, составленной из макромолекул [9]:

$$s_a \approx \frac{\pi \sqrt{N}}{2\lambda} \quad (10)$$

где N - число звеньев в линейной цепи макромолекулы, λ - толщина пленки жидкой фазы. Выражение (10) можно представить в более удобной форме, используя массы макромолекулы M и мономера M_1 :

$$\lambda s_a = f_1 \sqrt{M},$$

где $f_1 = \pi/2\sqrt{2M_1}$ - так называемый фактор мономера.

Если слой наносимой жидкой фазы не превышает 1 мкм и/или масса полимерных молекул жидкости составляет миллионы дальтон, то стадией растворения молекул в неподвижной фазе можно пренебречь. В модели предполагается именно такой достаточно распространенный случай.

Предполагается, что течение газа в колонке ламинарное, а температура газа T изменяется достаточно медленно, чтобы процесс можно было считать квазистационарным. Тогда давление в колонке длины L распределено по закону:

$$P(x) = \sqrt{P_0^2 - (P_0^2 - P_L^2) \frac{x}{L}}, \quad (11)$$

а величина потока газа $W(x, t)$ удовлетворяет формуле:

$$W(x, t) = \frac{W_0 P_0 \eta(T_0)}{P(x) \eta(T(t))}, \quad (12)$$

где $W_0 \equiv W(0, 0)$, $T_0 \equiv T(0)$ - температура газа, а $\eta(T)$ - динамическая вязкость, зависящая от температуры. Скорость газа-носителя $V(x, t)$ определяется формулой:

$$V(x, t) = \frac{W(x, t)}{S}, \quad (13)$$

где S - площадь живого сечения колонки, а скорость движения i -ого пика пробы $V_i(x, t)$ - формулой:

$$V_i(x, t) = \frac{V(x, t)}{1 + \Gamma_i(x, T(t))}, \quad (14)$$

где Γ_i - коэффициент распределения, получающийся при умножении константы Генри на емкость неподвижной фазы - удельную поверхность адсорбции. Тогда время выхода i -ого пика пробы $t_i(L)$ можно найти, решая численно интегральное уравнение Вольтерра относительно $t_i(x)$:

$$t_i(x) = \int_0^x \frac{d\xi}{V_i(\xi, t_i(\xi))} \quad (15)$$

Вычисляя с помощью уравнения (15) времена выхода нормальных алканов, нетрудно установить взаимнооднозначное соответствие между временами выхода пиков пробы и индексами Ковача. Для проведения необходимых расчетов была создана специальная компьютерная программа **INKOVERTI** [10].

Пользовательский интерфейс программы

Интерфейс программы INKOVERTI (INdex-KOvats-VERsus-TIme)

| Колонка | | Газ-носитель | |
|---------------------|--------|-------------------|--------------------|
| Насадочная | Азот | Давление в начале | 297,9 |
| Длина, м | 1,8 | Давление в конце | 100 |
| Диаметр, мм | 2 | Расход в начале | |
| Фаза | жидкая | Расход в начале | 10,0708 (в мл/мин) |
| Тип фазы | SE-30 | Индекс Ковача | 2300 |
| Порозность | 0,34 | Время (мин) | 6,2812 |
| Диаметр зёрен (мкм) | 175 | Мёртвое время | 0,13801 |
| | | Вычислить | |
| Температура | | | |
| 225g: | | | |

Рис.1. Главный интерфейс программы INKOVERTI

позволяет задать все основные параметры задачи, в том числе, тип и параметры колонки, температурный режим, свойства газа-носителя и сорбента. С помощью кнопки **<ВЫЧИСЛИТЬ>** можно либо вычислить индекс Ковача по заданному времени удерживания, либо вычислить время удерживания пика пробы по заданному индексу Ковача. Кроме того, программа вычисляет так называемое «мертвое время», соответствующее времени выхода пустого объема колонки.

Температурный режим хроматографа задается в виде одной текстовой строки с цифрами и буквами, где буквой g – обозначают градусы Цельсия, K – градусы Кельвина, m – время в минутах, а значками g/m и g\m скорость нагрева или охлаждения колонки. При входе в меню **Setting/Temperature**, пользователь попадает в окно графического представления температурного режима хроматографа. В этом окне также можно задавать температурный режим в виде текстовой строки, а можно задавать и в альтернативном виде – с помощью таблицы, в которой каждому значению температуры соответствует момент времени. Заданные параметры иллюстрируются соответствующим графиком.

В качестве возможных сорбентов программа предлагает два: графит (для «Твердой фазы») и сквалан (для «Жидкой фазы»); в дополнительных строчках меню можно задать любые другие используемые сорбенты. Для задания нового сорбента или корректировки свойств старого следует войти на пункт меню **Settings/Sorbent**

| Energy Correction | | |
|--|-------|----------------|
| Тип фазы | SE-30 | |
| Стандартная энергия | 1,1 | Кдж/моль |
| Фактор мономера | 0,3 | |
| Молекулярная масса | 3,6E7 | а. е. |
| Коррекция молекулярной массы сорбента | | |
| по времени и | | индексу Ковача |
| 6.28 | | 2300 |

Рис.2. Окно задания свойств неподвижной фазы в программе INKOVERTI

Программе необходимы значения двух параметров: «Емкость сорбента» и «Стандартная энергия». Эти параметры обычно известны из паспортных данных, в противном случае их можно вычислить методом обратной задачи, если для ряда веществ известны одновременно и время выхода, и индекс Ковача. Для жидких фаз программа рассчитывает емкость при задании «Фактора мономера» и «Массы макромолекулы» жидкой фазы.

В качестве подвижной фазы программа предлагает три наиболее распространенных газа-носителя: азот, водород и гелий. Кроме того, две строки меню оставлены для возможности задания других газов, которые вводятся в пункте **Settings/Gas Carrier**.

Расход газа вычисляется по формулам, учитывающим изменение вязкости газа в зависимости от температуры. Если у пользователя имеются одновременно

точные данные и о перепаде давлений, и о расходе газа в колонке, то он может откорректировать параметры методом обратной задачи. Скорость газа в колонке зависит от геометрических параметров колонки и от вязкости газа, в насадочных колонках скорость зависит, кроме того, от укладки сорбента (порозности) и величины зерен сорбента.

Результаты и их обсуждение

Ранее была проверена адекватность используемой модели для газодсорбционных систем с графитированной термической сажей [11] и для газожидкостных систем со скваланом [12-14].

В литературных источниках не всегда приводятся все необходимые данные для описания систем с насадочными колонками (перепад давления в колонке, порозность слоя, часто неточно указывается внутренний диаметр колонки), что сильно усложняет расчет и сопоставление расчетных и экспериментальных данных. Однако в статье [15] об идентификации эргот-пептидных алкалоидов авторы привели достаточно полную информацию о довольно сложной экспериментальной системе. Данные статьи:

- стеклянная насадочная колонка длиной 1.8 м и внутренним диаметром 2 мм;
- наполнитель Хромосорб G HP зернением 80-100 меш (примерно 175 мкм);
- жидкая фаза SE-30, 3% от массы носителя;
- изотермический режим при 225 С;
- газ-носитель азот с расходом 30 мл/мин (не указано место измерения расхода: перед или после колонки; по нашим расчетам – после колонки).

Для расчетов требуется задать характеристики неподвижной фазы. Для SE-30 нами найдены: стандартная энергия 1.1 кДж/моль, масса полимера $36 \cdot 10^6$ дальтон.

Результаты расчетов по программе INKOVERTI представлены в таблице. Сравнение рассчитанных и экспериментальных времен удерживания продуктов распада достаточно сложных молекул алкалоидов говорит о хорошей точности и универсальности программы.

Сравнение результатов расчета по программе INKOVERTI с экспериментальными данными по газовой хроматографии продуктов распада алкалоидов

| Название молекулы | Экспериментальные данные [15] | | Расчет по INKOVERTI |
|---|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| | индекс Ковача | время удерживания, мин | время удерживания, мин |
| L-Phe-L-Pro лактам | 2300 | 6.33 | 6.28 |
| L-Phe-D-Pro лактам | 2275 | 5.76 | 5.85 |
| пиривоил-Phe-Pro лактам | 2340 | 7.00 | 7.04 |
| Leu-Pro лактам | 1900 | 1.93 | 2.02 |
| пиривоил-Leu-Pro лактам | 2075 | 2.81 | 3.31 |
| α -кетобутирил-Phe-Pro лактам | 2435 | 9.20 | 9.25 |
| α -кетоизовалерил-Phe-Pro лактам | 2480 | 10.58 | 10.53 |
| α -кетоизовалерил-Val-Pro лактам | 2100 | 3.55 | 3.55 |

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32476).

Список литературы

1. *Kovats E.Sz.* // *Helv. chim. acta.* 1958. Vol.41. P.1915
2. *Зенкевич И.Г.* Новые методы расчета газо-хроматографических индексов удерживания /В сб. «100 лет хроматографии»/ Отв. ред. Б.А. Руденко. - М.: Наука, 2003. С. 311
3. www.geokhi.ru/chromm
4. *Долгоносков А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А.* /В сб. «100 лет хроматографии», М.: Наука, 2003. С. 269
5. *Прудковский А.Г.*//Журн.аналит.химии. 2005. Т.60. №7. С.723
6. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. Химия, М. 1975. 384 с.
7. *Долгоносков А.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т.72. №1. С.101
8. *Долгоносков А.М.* //Журн. физ.химии. 2001. Т.75. № 10. С.1813
9. *Долгоносков А.М.* // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60. №11. С.1167
10. *Прудковский А.Г., Долгоносков А.М.* Программа для ЭВМ INKOVERTI. Роспатент, Свид. № 2007613636 (РФ), 24.08.2007.
11. *Dolgonosov A.M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. No.24. P.4715
12. *Долгоносков А.М.* // Журн. физ.химии. 1998. Т.72. №7. С.1281
13. *Долгоносков А.М.* // Журн.физ.химии. 2001. Т.75. № 11. С.2002
14. *Долгоносков А.М.* // Доклады РАН. 2001. Т.377. №4. С.488
15. *Franc J.W., Mansvelt V., Greving J.E., De Zeeuw R.A.* // *J.Chromatogr.* 1978. V.151. P.113