

### III. АДСОРБЦИОННАЯ И ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

#### НОВЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД И МЕТОД КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ, В КОТОРЫХ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Седнев К.В., Цыганов А.Р.

*Белорусская Государственная Сельскохозяйственная академия, Горки,  
Беларусь*

Хроматографическое разделение может происходить между самыми различными подвижной и неподвижной фазами. Исследование посвящено изучению возможности реализации хроматографического процесса с использованием адсорбции на границе жидкость-газ.

Использование такой адсорбции широко известно [1, 12, 13]. Простейшим примером является пенное фракционирование, при котором адсорбируемые вещества концентрируются в пене; метод применим только к пенящимся растворам. При флотозэкстракции пузырьки газа переносят вещество в слой другого растворителя, в котором может быть создана сверхравновесная концентрация.

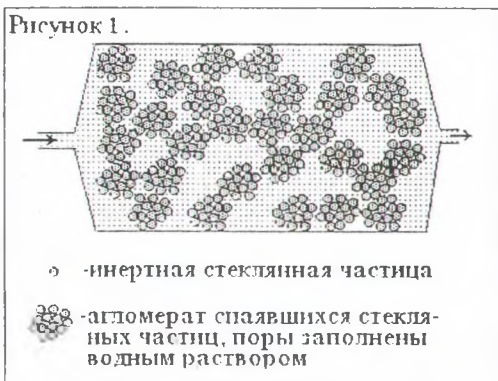
Интересна возможность многократно повторить элементарный акт адсорбции-десорбции в хроматографическом режиме для достижения высокоэффективного разделения. Это происходит, например, при пузырьковом фракционировании, когда сквозь колонку с раствором пропускается поток мелких пузырей газа; по мере поднимания пузырька равновесие на его поверхности может устанавливаться многократно [2,4], однако из-за продольного перемешивания высокая эффективность не достигается, адсорбируемое поверхностью пузырей (выполняет роль подвижной фазы) вещество не двигается вверх узкой зоной, а распределяется по всей колонке, преимущественно концентрируясь в верхней её части. Полностью разделить даже два разных вещества в такой системе не представляется возможным. Если использовать спиральную колонку в планетарной центрифуге, то эффективность резко возрастает, становится возможным разделение в режиме противоточной хроматографии [3,5,6]. При простом вспенивании также можно увеличить эффективность, если часть пены разрушать и полученную жидкость использовать для орошения выходящей из аппарата пены, по аналогии с дефлегмацией.

В исследовании были изучены две других возможности использования в хроматографии адсорбции на границе раздела жидкость-газ.

Первый вариант изображен на рисунке 1. Пена пропускается сквозь слой пористых частиц - стеклянных агломератов. Неподвижная фаза - водный раствор в порах и на поверхности стеклянных частиц. Подвижная фаза - поверхность пенных пузырей, которые движутся только между частицами, не входя в поры внутри них. Можно даже не делать частицы пористыми, неподвижной фазой будет слой водного раствора на их поверхности, который намного толще чем прослойки жидкости между движущимися пузырями.

В подобной системе при насадке размером около 0,6 мм из стеклянной крошки 0,15 мм, колонке 0,85x30 см, при пропускании пены, полученной при вспенивании 0,8 ммоль/л раствора додецилсульфата натрия, подкисленного до pH=3, для движения пены со скоростью около 1 см/сек потребовался перепад давления 4 атм. Вязкость пен ньютоновская и при понижении давления течение вообще полностью останавливается. При этом удавалось частично разделять простые смеси катионных красителей (например бриллиантовый зеленый +

Рисунок 1.



метиленовая синь + нейтральный красный в концентрации 0,1 ммоль/л), образующие с отрицательными ионами додецилсульфата адсорбируемые ионные пары. Аналогичные результаты получаются при разделении анионных красителей в присутствии катионных ПАВ. Для предотвращения адсорбции на стекле его поверхность должна быть модифицирована ковалентной привив-

кой, например, глицерина для маскирования отрицательного заряда стекла. Пена как подвижная фаза, к сожалению, объединяет отрицательные черты как газа, так и жидкости: очень высокую вязкость с низкой сжимаемостью, что не позволяет достичь большого числа теоретических тарелок.

Второй испытанный вариант изображен на рисунке 2. Он заключается в использовании при пузырьковом фракционировании крупных пузырей газа, которые полностью перекрывают сечение колонки. В этом случае продольное перемешивание исключается. Существует только перемешивание в турбулентном следе за пузырями. (см. рисунок 2). Результатом является значительное увеличение эффективности разделения по сравнению с традиционным пузырьковым фракционированием [8]. К сожалению, перемешивание слишком значительно для движения вещества по колонке в виде узкой зоны. Процесс, однако, приводит к

сильному концентрированию ПАВ в верхней части колонки. Степень разделения экспоненциально увеличивается с ростом поверхностной активности и падением критической концентрации мицеллообразования (ККМ) удаляемых ПАВ, которая сильно зависит от длины гидрофобной части молекулы [7].



Рисунок 2.  
Использование крупных пузырей газа исключает продольное перемешивание.

В опытах с не пенящимися при низких концентрациях (1/100 - 1/1000 от ККМ) раствора ПАВ в колонке высотой 1.8 м и диаметром 8,3 мм отношение концентраций сверху и внизу колонки после длительного пропускания пузырей газа для додецилсульфата натрия (12 атомов углерода в гидрофобной части молекулы, ККМ 81 моль/м<sup>3</sup>) достигало 14 раз, для пальмитата калия (15 атомов углерода, ККМ около 1.6 моль/м<sup>3</sup>) на фоне 0.01 н. гидроксида калия - 800 раз. Для стеарата калия (17 атомов углерода в гидрофобной части, ККМ около 0.2 моль/м<sup>3</sup>) отношение концентраций сверху и внизу колонки превышает 15000 и концентрация внизу оказывается ниже минимально определяемой в 10<sup>-6</sup> моль/м<sup>3</sup> (газовая хроматография в виде бутилового эфира, при пробоподготовке степень концентрирования 1000 раз). В этих простых опытах исследуемым раствором заполнялась колонка, после длительного пропускания газа отбирались пробы сверху и внизу. Большинство промышленных ПАВ имеют 14-18 атомов углерода в гидрофобной части молекулы.

Простой характер перемешивания в колонке позволяет разработать несложную математическую модель и произвести численный машинный расчет процесса пузырькового разделения, результаты которого находятся в приемлемом соответствии с экспериментальными данными [9].

В случае непрерывного процесса, когда очищаемый раствор непрерывно подается в середину колонки, очищенный отводится снизу, а сконцентрированная порция забирается сверху, расчет минимально необходимой пропущенной площади пузырей можно произвести, воспользовавшись формулами для противоточного распределения (типа используемых для жидкость-жидкостной экстракции и ректификации). В случае адсорбции ПАВ, когда наблюдается выпуклая изотерма адсорбции, формула будет иметь простейший вид:  $S = V_1 \times C_1 / \Gamma$ , где  $S$  - минимально необходимая площадь пузырей за единицу времени (м<sup>2</sup>/с),  $V_1$  - расход очищенного раствора (м<sup>3</sup>/с),  $C_1$  - исходная концентрация очищаемого раствора (моль/м<sup>3</sup>),  $\Gamma$  - адсорбция при исходной концентрации (моль/м<sup>2</sup>). Такая формула хорошо выполняется для сильно концентрирующихся веществ, из упомянутых выше это стеарат и пальмитат калия.

Пока количество пропускаемого газа достаточно (см. формулу) для извлечения всего ПАВ, концентрация очищенного раствора только

несколько превосходит концентрацию внизу колонки при опыте вообще без отбора очищенного раствора. Если отбирать больше очищенного раствора при том же расходе воздуха, то с некоторого момента концентрация отбираемого раствора начинает возрастать (рис. 3). По графику несложно оценить адсорбцию пальмитата калия  $\Gamma = 1.25 \times 10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup> при концентрации  $10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup>.

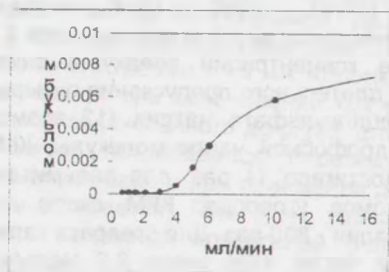


Рисунок 3. График зависимости концентрации очищенного раствора от его расхода при постоянном расходе воздуха, соответствующем переносимой площади пузырей  $0,035 \text{ м}^2/\text{мин}$ . Концентрация исходного раствора пальмитата калия  $10^{-2}$  моль/м<sup>3</sup> на фоне  $0.01 \text{ н. КОН}$ , отношение расходов сконцентрированного и очищенного растворов  $1:10$ . Колонка описана выше в тексте.

Данный метод применим для концентрирования ряда веществ из разбавленных растворов с целью их последующего аналитического определения [9].

При реализации процесса в непрерывном режиме с промывкой, когда в колонке сверху вниз навстречу потоку пузырей течет промывной раствор, а разделяемая смесь вводится в середину колонки, возможно разделение веществ отличающихся по поверхностной активности. Так удастся разделить додецилсульфат натрия и пальмитат натрия, пальмитат и стеарат натрия (при расходе промывки  $5 \text{ мл/мин}$  и образца с концентрациями компонентов по  $0.1 \text{ моль/м}^3$   $1 \text{ мл/мин}$  оптимален поток поверхности пузырей  $0.08 \text{ м}^2/\text{мин}$ ). При этом более поверхностно-активное вещество отводится сверху колонки, менее поверхностно-активное снизу.

При знании изотерм адсорбции ПАВ (можно определять их, как например в [11]) расчет соотношения поверхности пузырей и скорости промывной жидкости производится как при противоточной жидкостно-жидкостной экстракции.

Область применимости данных методов достаточно широка. Концентрироваться могут не только классические ПАВ, но и ионы, образующие с ПАВ комплексы по ионообменному механизму. Все соединения с гидрофобными группами (в том числе биологически активные белки) концентрируются на поверхности раздела раствор-воздух и могут быть сконцентрированы и разделены.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caballero M., Cela R., Perezbustamante J. A. Analytical application of some flotation techniques. // *Talanta*.- 1990.- V. 37, № 3, P. 275.
2. Dorman B. D., Lemlich R. Separation of liquid mixtures by non-foaming bubble fractionation. // *Nature*. 1965. Vol. 207. № 4993. P. 145.
3. Ito Y., Bowman R. L. // *J. Chromatogr. Sci.* 1970. Vol. 8. Page 315.
4. Lemlich R. A theoretical approach to nonfoaming adsorptive bubble fractionation.//*AIChE Journal*. 1966. Vol. 12. № 4. P. 802-804.
5. Oka H., Harada K., Suzuki M., Nakazawa H., Ito Y. // *Journal of Chromatography*, 18 Jan 1991. Vol 538. № 1. P. 213-218.
6. Tanimura T., Pisano J. J., Ito Y., Bowman R. L. // *Science*. 1970. Vol. 189. P. 54.
7. Абрамзон А.А., Зайченко А.П., Файнгольд С.И. Поверхностно активные вещества. Л.: Химия, 1988, 200 стр.
8. Березкин В. Г., Емельянов С. Л., Седнев К. В., Цыганов А. Р. Пузырьковое разделение веществ с использование крупных пузырей газа. // *Материалы международной конференции молодых ученых "Экологические проблемы 21-го века"*, Минск, 1999, стр. 8-9.
9. Седнев К.В., Цыганов А.Р. Использование метода пузырькового концентрирования для определения следовых количеств загрязнителей окружающей среды. // *Материалы международной конференции молодых ученых "Сахаровские чтения 2001-го года: Экологические проблемы 21-го века"*, Минск. "Триолета", 2001, С. 102-103.
10. Седнев К.В., Цыганов А.Р. Математическая модель процесса беспенного пузырькового фракционирования веществ с использованием больших пузырей газа. // *Коллоидный журнал*.- 2001.- Т. 63, № 3. С 421-425.
11. Седнев К.В., Цыганов А.Р.. Прямой метод измерения адсорбции на поверхности водный раствор - газ, основанный на стабилизации пенных пленок в гидрофобных трубках. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия. // *Коллоидный журнал*.- 2001.-Т. 63, № 3, С 413-420.
12. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ. Л. Химия, 1981. 184 с.
13. Хаскова Т.Н., Кругляков П.М. Закономерности концентрирования и разделения поверхностно-активных веществ. // *Успехи химии*.- 1995. - Т.64, № 3.- С. 251-264.