



Dorota CHRUSZCZYK, Grzegorz BOCZKAJ*

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Zastosowanie technik chromatograficznych do badań charakterystyki fizykochemicznej czystych substancji i mieszanin

Streszczenie: W pracy przedstawiono metody wyznaczania charakterystyki fizykochemicznej substancji czystych i ich mieszanin z zastosowaniem technik chromatograficznych. Opisano metodę destylacji symulowanej oraz techniki odwróconej chromatografii cieczowej i gazowej. Przedstawiono metody wyznaczania parametrów rozpuszczalności, entalpii adsorpcji, współczynnika podziału, porowatości, właściwości kwasowo-zasadowych.

Słowa kluczowe: destylacja symulowana, chromatografia odwrócona, charakterystyka fizykochemiczna

Study of physicochemical characteristic of pure substances and mixtures by means of chromatographic techniques

Abstract: The paper presents methods of determination of the physicochemical properties of pure substances and their mixtures by the use of chromatographic techniques. Simulated distillation, reversed gas and liquid chromatography have been described. Basic equation and relationship allowing to calculate solubility parameters, adsorption enthalpy and isotherm, partition coefficient, porosity and acid/basic characteristic are also given.

Key words: simulated distillation, inverse chromatography, physicochemical characterization

1. Wstęp

1. Introduction

Właściwości fizykochemiczne czystych substancji i ich mieszanin wyznaczać można z zastosowaniem wielu technik w zależności od badanego materiału i parametru. Nie rzadko kompleksowe badania wiążą się z koniecznością zastosowania dużej liczby różnej aparatury badawczej, co znacznie wydłuża czas przeprowadzanych badań i zwiększa koszty. Alternatywą dla metod „klasycznych” jest zastosowanie w tym celu technik chromatograficznych. Pozwalają one na szybkie i stosunkowo proste (oparte na podstawowych parametrach retencji i równaniach matematycznych) wyznaczenie podstawowych właściwości fizykochemicznych podczas jednej analizy.

Do najczęściej spotykanych technik chromatograficznych pozwalających na określenie charakterystyki badanej substancji należą chromatografia gazowa i cieczowa. Do najlepiej opanowanych metod opierających się na chromatografii gazowej należą destylacja symulowana (ang. *Simulated Distillation*, SIMDIS) i odwrócona chromatografia gazowa (ang. *Inverse Gas Chromatography*, IGC). Pierwsza pozwala na zbadanie rozkładu temperatury destylacji mieszaniny w czasie ok. 1 godziny wykorzystując do tego mniej niż 1mL substancji badanej. Zaletą IC jest natomiast możliwość jej zastosowania do badania powierzchni ciał stałych w postaci filmów, włókien, proszków, a także struktur krystalicznych i amorficznych. Zasada metody polega na uzyskiwaniu informacji na temat substancji stanowiącej fazę stacjonarną na podstawie analizy związków testowych o znanych właściwościach. Aktualnie technikę IC podzielić można na trzy grupy, z których jako pierwsza, we wczesnych latach 60, pojawiła się, za sprawą profesora Kiselewa, odwrócona chromatografia gazowa [1], następnie zaczęto stosować odwróconą chromatografię cieczową, w której największą wartość aplikacyjną posiada odwrócona chromatografia wykluczania.

W praktyce odwróconą chromatografię wykonywać można w dwóch wariantach, z których najczęściej stosowany opiera się na wykorzystaniu takiej wartości stężenia próbki, aby mogło być one przybliżone nieskończonym rozcieńczeniem- stężenie substancji rozpuszczonej jest mniejsze od 0,01P/P0. Cząsteczki nie oddziałują między sobą, a parametry retencji można powiązać z prawem Henry'ego. Gdy przedmiotem badania stają się izotermi adsorpcji oraz współczynniki dyfuzji i porowatość konieczne jest zastosowanie bardziej skomplikowanego badania przy tzw. „stężeniu skończonym” [2].

W pracy opisano podstawy metod wyznaczania parametrów fizykochemicznych z zastosowaniem technik chromatograficznych z uwzględnieniem najczęściej stosowanych zależności matematycznych.

2. Destylacja symulowana

2. *Simulated Distillation*

Destylacja symulowana (ang. *Simulated Distillation*, SIMDIS), której początki sięgają roku 1960 [3, 4] polega na wyznaczeniu rozkładu temperatury destylacji mieszaniny na podstawie zarejestrowanego chromatogramu. Technika ta opisana w normach serii PN-EN-ISO, PN-EN oraz ASTM jest najczęściej stosowana w kontekście wyznaczania temperatury destylacji produktów naftowych. Rozdzielanie wykonuje się techniką chromatografii gazowej, jako detektor stosując najczęściej detektor płomieniowo jonizacyjny (ang. *Flame Ionization Detector*, FID) rzadziej detektor ciepłno przewodnościowy (ang. *Thermal Conductivity Detector*, TCD). Zastosowanie niepolarniej fazy stacjonarnej skutkują elucją składników mieszaniny, zgodnie z ich temperaturą wrzenia. Wyniki korelowane są następnie z temperaturą wrzenia na podstawie przeprowadzonej kalibracji czasu retencji od temperatury wrzenia substancji wzorcowych- n-alkanów. Wartość temperatury wrzenia badanej próbki oblicza się z zależności [5] (1):

$$B_i = \frac{E_2 - E_1}{R_2 - R_1} \cdot R_i - R_1 + B_1 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (1)$$

R_i - czas retencji uzyskania kolejnego procent odzysku [min]
 R_1 - czas retencji wzorca eluowanego bezpośrednio przed R_i [min]
 R_2 - czas retencji wzorca eluowanego bezpośrednio po R_i [min]
 B_1 - temperatura wrzenia substancji o czasie retencji R_1 [°C]
 B_2 - temperatura wrzenia substancji o czasie retencji R_2 [°C]

Destylacja symulowana pozwala ponadto na uzyskanie dodatkowych informacji (poza temperaturą wrzenia) na temat badanych próbek poprzez zastosowanie podczas analizy detektorów selektywnych takich jak detektor chemiluminescencji siarki (ang. *Sulfur Chemiluminescence Detector*, SCD) [6], pulsacyjny detektor płomieniowo-fotometryczny (ang. *Pulsed Flame Photometric Detector*, PFPD), detektor emisji atomowej (ang. *Atomic Emission Detector*, AED), detektor chemiluminescencji azotu (ang. *Chemiluminescence Nitrogen Detector*, CND), detektor emisji atomowej ze wzbudzeniem od plazmy mikrofalowej (ang. *Microwave Plasma Emission Detector*, MED) [7] oraz spektrometr mas (ang. *Mass Spectrometer*, MS) [8]. Zastosowanie detektorów selektywnych pozwoliło między innymi na ocenę stopnia konwersji polietylenu podczas pirolizy prowadzącej do otrzymania olejów smarowych i wosków [9].

Na podstawie informacji zebranych w wyniku badania metodą destylacji symulowanej można ponadto określić zakres masy cząsteczkowej frakcji ropy naftowej zawierającej w swoim składzie od 5 do 120 atomów węgla. Obejmuje to zakres masy cząsteczkowej pomiędzy 72 a 1700 g/mol. Ustalono, że temperatura 50% wagowych frakcji odpowiada normalnej temperaturze wrzenia czystego składnika, co w oparciu o znaną gęstość umożliwia dokonanie odpowiednich obliczeń i uzyskanie wyniku różniącego się o ok. 2% od wartości rzeczywistej [10].

Jedną z nowatorskich metod określaną jako EC-GC (ang. *Empty Column Gas Chromatography*) jest zastosowanie pustej kolumny o dezaktywowanej powierzchni (ang. *Fused Silica Tubing*, FST) do badania rozkładu temperatury destylacji produktów naftowych [11]. Różnice pomiędzy wartościami wyznaczonych temperatur dla trzech frakcji wahają się w granicach 0,37-2°C w przypadku początku temperatury destylacji, oraz 0,9-2°C dla końca temperatury destylacji w stosunku do klasycznej metody SIMDIS. Opracowana metoda pozwala obniżyć temperaturę, elucji składników produktów naftowych przez ograniczenie oddziaływań między substancjami analizowanymi a fazą stacjonarną. Jej wadą jest jednak możliwość zastosowania dla związków wrzących powyżej temperatury 128°C w przypadku początkowej temperatury pieca chromatograficznego wynoszącej 40°C. Dalsze badania wykazały większą zgodność wyznaczonej temperatury wrzenia w warunkach EC-GC dla czystych substancji chemicznych [12]. Koncept fazy stacjonarnej o dezaktywowanej powierzchni został zastosowany do metodyki SIMDIS z kolumnami pakowanymi, w których fazę stacjonarną stanowi silanizowany żel krzemionkowy [13]. Opracowano również metodykę SEC-RID umożliwiającą badanie rozkładu temperatury destylacji wysokowrzących frakcji naftowych w warunkach chromatografii wykluczania [14]. Bardziej szczegółowy przegląd prac dotyczących metodyki SIMDIS przedstawiono w [15].

3. Odwrócona chromatografia gazowa

3. *Inverse gas chromatography*

Odwrócona chromatografia gazowa (ang. *Inverse Gas Chromatography*, IGC), jest obok destylacji symulowanej drugą najczęściej stosowaną techniką wyznaczania właściwości fizykochemicznych badanych substancji z zastosowaniem technik chromatograficznych. Ta technika zakłada wyznaczenie parametrów fizykochemicznych substancji stanowiących fazę stacjonarną najczęściej naniesioną na inertyny nośnik przy

wykorzystaniu parametrów chromatograficznych i wyników uzyskanych podczas analizy grup związków testowych.

Odwrócona chromatografia gazowa pozwala w przypadku porowatych substancji stałych na wyznaczenie izoterm adsorpcji, energii powierzchniowej, ciepła adsorpcji, heterogeniczności złoża i współczynnika dyfuzji oraz przepuszczalności [16], najczęściej w warunkach nieskończonego rozcieńczenia. Izotermę adsorpcji wyznaczyć można na podstawie wielkości powierzchni i wysokości piku chromatograficznego oraz całkowitej powierzchni adsorpcyjnej [17]. Heterogeniczność oblicza się natomiast w oparciu o pierwszą pochodną zależności zaadsorbowanej substancji i potencjału adsorpcji. IGC umożliwia ponadto określenie wpływu i wkładu oddziaływań dyspersyjnych i kwasowo zasadowych (wg Levisa) na napięcie powierzchniowe poprzez analizę energii adsorpcji grup związków o różnych właściwościach [18]. W tym celu najczęściej stosuje się równanie Dorris i Gray'a do określania wkładu dyspersyjnych sił Londona na wartość napięcia powierzchniowego [19] [20]. Badania z zastosowaniem tej metody pozwoliły na określenie właściwości powierzchniowych serii smektytów o różnym składzie chemicznym. Scharakteryzowano oddziaływania pomiędzy powierzchnią materiału, a alkenami, oraz stwierdzono, że wysokie wartości określanego parametru oddziaływań są spowodowane istnieniem silnych centrów kwasowych związanych z między-warstwowymi kationami i strukturą chemiczną związku [21].

Technika IGC jest najczęściej stosowana do wyznaczania parametru Flory-Huggins'a $x_{1,2}^{\infty}$ (2) charakteryzującego oddziaływania pomiędzy substancją rozpuszczoną, a fazą stacjonarną i parametru rozpuszczalności Hildebranda δ_{1i} .

$$x_{1,2}^{\infty} = \ln \frac{273,15R}{p_1^0 r_g M_1} - \frac{p_1^0}{RT} \cdot B_{11} - V_1^0 + \ln \frac{p_1}{p_2} - 1 - \frac{r_1^0}{r_2^0} \quad [-] \quad (2)$$

1- indeks odpowiadający substancji rozpuszczonej (wzorcowi) [-]

2- indeks odpowiadający badanemu materiałowi (fazie stacjonarnej) [-]

M_1 - masa molowa substancji rozpuszczonej [kg/mol]

p_1^0 - prężność pary nasyconej substancji rozpuszczonej [Pa]

B_{11} - drugi współczynnik wirialny substancji rozpuszczonej [-]

V_1^0 - objętość molowa [m^3/mol]

ρ_1 - gęstość [kg/m^3]

R- uniwersalna stała gazowa [J/(mol · K)]

T- temperatura kolumny [K]

V_g - objętość retencji [m^3/kg]

Występujący w równaniu drugi współczynnik wirialny wyznaczyć można z zastosowaniem odwróconej chromatografii gazowej [22], lub wykorzystując zależności matematyczne opierające się na korelacji Tsouopoulos'a [23] i Pitzer'a Curl'a [24]. Posiadając zbiór wartości $x_{1,2}^{\infty}$ i δ_{1i} dla rozpuszczonych substancji testowych wyznaczyć można nachylenie liniowej zależności lewej strony poniższego równania do δ_{1i} , które jest proporcjonalne do parametru rozpuszczalności w badanym materiale (3).

$$\frac{\delta_{1i}^2}{RT} - \frac{x_{1,2}^{\infty}}{r_1^0} = \frac{2\delta_{1i}}{RT} \delta_{1i} - \frac{\delta_{1i}^2}{RT} + \frac{x_{1,2}^{\infty}}{r_1^0} \quad [-] \quad (3)$$

Z zastosowaniem tej metody określono zmiany zachodzące w ciągu procesów utleniania mieszaniny oleju mineralnego i poli- α -olefiny. Zmiany wartości $x_{1,2}^{\infty}$ odzwierciedlają zmieniające się powinowactwo do różnych rodzajów mieszanin (oddziaływania międzycząsteczkowe) oraz potencjał mieszalności i rozpuszczalność [25]. Na przykład wraz ze wzrostem wartości parametru Flory-Huggins'a wskazuje na spadek mieszalności substancji testowej i składników wypełnienia kolumny. Dodatkowo wprowadzając do równania parametr binarny $l_{1,2}$ zależny od masy cząsteczkowej i natury chemicznej możliwe jest określenie występujących oddziaływań, polarnych i wiązań wodorowych [26].

W 2005 roku opracowano procedurę pozwalającą na wyznaczenie szeregu parametrów fizykochemicznych na podstawie parametrów retencyjnych (nie używając bezpośrednio wartości czasu, czy indeksu retencji) z zastosowaniem kapilarnej kolumny wypełnionej cieczą w warunkach pokojowych cieczą jonową (ang. *Room Temperature Ionic Liquid*, RTIL) [27]. Fazę stacjonarną stanowiły: 1-butylo-3-metyloimidazo heksafluorofosforan, chlorek 1-metylo-3-oktaimidzaolu oraz imidek di(trifluorometylosulfoniowy)-1-butylo-3-etyloimidazoliowy, a badaniu poddano 31 związków organicznych tj. alkanów, alkenów, alkinów, cykloalkanów, związków aromatycznych i alkohole. Podstawą obliczeń była znajomość parametrów opisujących między innymi liczbę moli składników w fazie stacjonarnej w kolumnie, prędkość przepływu gazu nośnego, temperaturę kolumny, prężność par, oddziaływania pomiędzy substancją badaną a fazą stacjonarną, objętość molową i lotność. Ich wartości pozwoliły na wyprowadzenie równań, dzięki którym możliwe stało się wyznaczenie współczynnika aktywności przy nieskończonym rozcieńczeniu, parametru rozpuszczalności Hildebranda oraz Hansena, cząstkową molową entalpię i rozpuszczalność dwutlenku węgla w wybranej RTIL.

IGC wykorzystać można również do wyznaczenia udziału wagowego współczynnika aktywności rozpuszczalnika w nieskończonym rozcieńczeniu Ω_2^∞ (4), wartości energii swobodnej Gibbsa (5) oraz cząstkowego molowego ciepła mieszania ΔH_2^∞ (6) [28]. Fazę stacjonarną stanowił izotaktyczny, krystaliczny Poli(1-buten) o niskiej masie cząsteczkowej, immobilizowany poprzez sporządzenie roztworu w cykloheksanie (stężenie 10%) i odparowaniu próżniowemu rozpuszczalnika, na Chromosorbie. Na podstawie wartości objętości retencji możliwe stało się obliczenie wyżej wymienionych parametrów termodynamicznych według zależności:

$$\Omega_2^\infty = \frac{273,15 \cdot R}{V_g \cdot P_2 \cdot M_2} \exp \frac{-P_2 \cdot B_{22} - V_2}{R \cdot T} \quad [-] \quad (4)$$

$$\Delta G_2^\infty = R \cdot T \ln \Omega_2^\infty \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad (5)$$

$$\Delta H_2^\infty = \frac{R \cdot \partial \ln \Omega_2^\infty}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \quad (6)$$

R- stała gazowa [kJ/(mol K)]

V_g - objętość retencji [cm³/mol]

P_2 - ciśnienie par rozpuszczalnika w temperaturze T [bar]

M_2 - masa molowa rozpuszczalnika [g/mol]

B_{22} - współczynnik wirialny rozpuszczalnika [-]

V_2 - objętość molowa rozpuszczalnika [cm³/mol]

T- temperatura dokonywania pomiarów [K]

Zaprojektowanie wąsko-kanalowej prostokątnej kolumny i wykorzystanie zmodyfikowanej techniki IGC (ang. *Rectangular Thin-Channel Column Inverse Gas Chromatography*, RTCCIGC) pozwoliło na określenie współczynnika podziału (K) i dyfuzji (D_p) niskocząsteczkowego rozpuszczalnika w membranie polimerowej. Badania przeprowadzono dla etanolu i membran z diocetanu celulozy (ang. *Cellulose DiAcetate*, CDA) oraz sulfonowanego poli(etero etero) ketonu (ang. *Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)*, SPEEK). Opracowano model matematyczny do opisu profilu prędkości przepływu gazu nośnego i stężenia rozpuszczalnika w kolumnie niezbędny do predykcji współczynnika dyfuzji. Równanie charakteryzujące ten parametr opiera się na zależnościach między innymi pomiędzy współczynnikiem podziału, wartościami opisującymi wymiary kolumny i uśrednioną prędkością gazu nośnego w kolumnie [29].

$$R\mu_1 = 1 + \frac{\tau K}{2H} \quad [-] \quad (7) \quad R\mu_2^* \text{ exp} = \frac{K \tau^3}{3HD_p l} v_z + R\mu_2^* \text{ ext} \quad [-] \quad (8)$$

$R\mu_1$ -bezwymiarowa wartość czasu retencji [-]

$R\mu_2^* \text{ exp}$ - bezwymiarowa wariancja pików (wartość eksperymentalna) [-]

$R\mu_2^* \text{ ext}$ - bezwymiarowa wariancja pików związana z „czynnikami zewnętrznymi” (dodatkowa długość przewodu łączącego, objętości martwe)

τ - grubość membrany [cm]

v_z - obszar średniej prędkości gazu nośnego wewnątrz kolumny [cm/s]

H - połowa wysokości kanału [cm]

l - długość kanału [cm]

Widegren i Bruno wykazali, że za pomocą odwróconej chromatografii gazowej można z powodzeniem przewidzieć entalpię adsorpcji węglowodorów [30]. Swoje badania przeprowadzali z użyciem detektora TCD oraz pakowanej kolumny miedzianej, którą wypełniono około 25g frakcji 180-250 μ m cementu portlandzkiego. W zakresie temperatur 30-190°C badany był przepływ gazu nośnego, temperatura przepływomierza, ciśnienie pary wodnej oraz czas retencji. Dzięki trzem pierwszym wartościom możliwe było wyliczenie skorygowanego natężenia przepływu gazu nośnego (9) pozwalającego na obliczenie objętości retencji węglowodorów, a w rezultacie entalpii adsorpcji ΔH_a według zależności (10):

$$V_g = \frac{F_c \cdot j \cdot t'_R}{w_s} \quad \left[\frac{\text{mL}}{\text{g}} \right] \quad (9)$$

$$\ln V_g = - \frac{\Delta H_a}{R \cdot T} + C \quad \left[\frac{\text{mL}}{\text{g}} \right] \quad (10)$$

F_c - skorygowany przepływ gazu nośnego [mL/min]

j - współczynnik ściśliwości Martin'a- James'a [-]

t'_R - zredukowany czas retencji ($t_R - t_0$) [min]

w_s - masa adsorbentu [g]
 R- stała gazowa [kJ/(mol K)]
 T- temperatura kolumny [K]
 C- stała charakteryzująca entropię [mL/g]

Z przeprowadzonych badań wynika, że wartość energii sorpcji wzrasta ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce oraz nieznacznie maleje w stosunku do węglowodorów rozgałęzionych oraz cyklicznych względem ich liniowych odpowiedników o takiej samej liczbie atomów w cząsteczce.

Tą samą metodą badano również entalpię adsorpcji organicznych tioli i sulfidów, charakteryzujących się nieprzyjemnym zapachem, wykorzystywanych jako dodatek do mieszanek gazowych w celu łatwiejszej identyfikacji wycieków [31]. W tym celu zastosowano kolumny typu WCOT z fazą stacjonarną w postaci syntetycznej gliny Laponite-RD o wzorze sumarycznym $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$ – czystej oraz zimmobilizowaną warstwą oktadekanu nazywaną dalej organo-glinową. Pomiarów objętości retencji dokonywano w 4 do 7 temperaturach w zakresach 35-75°C dla kolumny organo-glinowej i 130-250°C dla kolumny glinowej. Wyniki badań wskazują na większą wartość entalpii adsorpcji sulfidów w porównaniu z tiolami dla obu rodzajów wypełnień. Oznacza to, iż te drugie w mniejszym stopniu zdolne są adsorbować się na powierzchni gleby. Zsugerowano, że może mieć to związek z zawartością wilgoci w próbkach gliny.

IGC stosowana może być również do badania oddziaływań pomiędzy stosowanym wypełnieniem kolumny, a substancjami rozdzielanymi co pozwala na określenie aplikacyjności nowo wprowadzanych faz do zastosowań przy rozdzielaniu charakterystycznych grup substancji chemicznych. W tym celu zbadano różne rodzaje asfaltów i frakcji asfaltenowych [32] [33]. Immobilizowano 10% wagowych fazy stacjonarnej na nośniku, którego rolę pełnił Fluoropak 80, a następnie zbadano charakterystykę retencyjną grupy związków wzorcowych w tym alkoholi, kwasów, amin, estrów, olefin, związków aromatycznych, cyklicznych i zawierających siarkę. Dla każdej z substancji obliczono współczynnik oddziaływań (ang. *Interaction Coefficient*, I_p) jako 100-krotność różnicy pomiędzy logarytmem objętości retencji (V_R) badanego związku, a objętością retencji wzorcowego n-alkanu o takiej samej masie cząsteczkowej (wartość wyznaczona na podstawie wykresu zależności logarytmu V_R od masy molekularnej n-parafin). W związku z tym, że n-alkany słabo oddziałują z polarną fazą stacjonarną (oddziaływania dyspersyjne), można przyjąć, że współczynnik oddziaływań jest jedynie miarą powinowactwa funkcyjnych grup substancji wzorcowych do osadzonych asfaltów/ asfaltenów. Dzięki temu możliwe stało się podjęcie prób skorelowania wartości I_p ze składem grupowym badanego asfaltu. Wykazano, że im wyższy jest skorygowany w oparciu o liczbę kwasową i zawartość związków azotu w próbce współczynnik oddziaływań formamidu tym większa procentowa zawartość sumy asfaltenów i żywic asfaltenowych. Za pomocą techniki IGLC możliwe jest również analizowanie asfaltów w kontekście ich trwałości podczas utleniania bezpośrednio w kolumnie [34]. Zaletą tej metody jest łatwe i precyzyjne sterowanie szybkością narostu temperatury i przepływu powietrza oraz uzyskanie powtarzalnych warunków utleniania. Zastosowanie odwróconej chromatografii gazowej eliminuje ponadto dodatkowy etap występujący gdy utlenienie przeprowadza się na zewnątrz kolumny a tym samym możliwość zanieczyszczenia próbki.

4. Odwrócona chromatografia cieczowa

4. *Inversed Liquid chromatography*

Obok najczęściej stosowanej odwróconej chromatografii gazowej wyróżnić można odwróconą chromatografię wykluczania (ang. *Inversed Size Exclusion Chromatography*, ISEC) dzięki której możliwe jest uzyskanie danych na temat wewnątrz-ziarnowej ε_i (11) i między-ziarnowej ε_e porowatości kolumny oraz rozkładzie wielkości porów adsorbentu ϕ (12). W badaniach wykorzystuje się dane dotyczące retencji próbki polistyrenu o znanym wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej [35].

$$\varepsilon_i = \varepsilon_T - \varepsilon_e = \frac{V_T}{V_g} - \frac{V_e}{V_g} [-] \quad (11) \quad M_w = 2,25 \phi_n^{1,7} \left[\frac{g}{mol} \right] \quad (12)$$

ε_T - porowatość całkowita [-]

V_T - objętość elucji niezatrzymywanego traseru (objętość martwa) [mL]

V_e - objętość elucji substancji wykluczanej [mL]

V_g - objętość geometryczna kolumny [mL]

Metodę tą wykorzystano do wyznaczenia porowatości oraz stosunku faz dla serii kationo-wymiennych adsorbentów powszechnie stosowanych do oczyszczania białek. W badaniach zastosowano wzorce dekstranu, polimeru glukozy rozpuszczalnego w wodzie. Stwierdzono, że procedura przygotowania adsorbentu gdzie polimery wytworzone in situ lub wszczepiane w materiał bazowy ma znaczący wpływ na wymiary porów i stosunek faz charakteryzowany jako dostępna powierzchnia adsorbentu przypadająca na jednostkę objętości fazy ruchomej [36].

W 2015 roku grupa naukowców z Polski wykorzystała zależności pozwalające na obliczenie stałych równowagi adsorpcji dla IGC i dostosowała ją na potrzeby chromatografii cieczonej. Wyznaczono izotermę i entalpię adsorpcji aniliny i 4-chloroaniliny na haloizycie metodą podziału szczytu pików [37].

5. Wnioski końcowe

5. Conclusions

Wyznaczanie parametrów fizykochemicznych badanych substancji zarówno w przypadku chromatografii standardowej jak i odwróconej jest stosunkowo szybkie, wydajne i łatwe. Rozwój metodyk jak i poszukiwanie zależności matematycznych pozwalających korelować poszczególne parametry spowodowały możliwość uzyskania dużej ilości informacji na temat próbki podczas jednej analizy. Obecnie destylacja symulowana praktycznie całkowicie wyparła technikę klasyczną i jest powszechnie stosowana zwłaszcza w kontekście analizy rozkładu temperatury destylacji produktów naftowych. Chromatografia odwrócona jest natomiast doskonałym narzędziem badań nad nowymi substancjami stosowanymi głównie w przemyśle farmaceutycznym, polimerami oraz innowacyjnymi fazami stacjonarnymi.

Podziękowania

Acknowledgements

Praca finansowana w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Program LIDER, edycja V, nr projektu: LIDER/036/573/L-5/13/NCBR/2014) pt. *Badania nad otrzymaniem i właściwościami sorbentów wytwarzanych z asfaltów*.

6. Literatura

(References)

1. K. Shcherbakova, Y. I. Yashin, V. Andrej, *Kiselev's contributions to the science of adsorption, molecular interaction and chromatography*, Pure and Applied Chemistry 61 (1989) 1829.
2. D. Butler i D. R. Williams, *Particulate characterization: inverse gas chromatography* w Encyclopedia of Separation Science, Londyn, Elsevier Science Ltd, 2000, pp. 3609-3614.
3. F. T. Eggertsen, S. Groennings, J. J. Holst, *Analytical distillation by gas chromatography programmed temperature operation*, Analytical Chemistry 32 (1960) 904.
4. L. E. Green, L. J. Schmauch, J. C. Worman, *Simulated distillation by gas chromatography*, Analytical Chemistry 36 (1964) 1512.
5. PN-EN 15199-3, Oznaczanie rozkładu temperatur wrzenia metodą chromatografii gazowej- ropa naftowa.
6. L. M. Meyer i R. L. Shearer, *Simultaneous measurement of hydrocarbons and sulfur compounds using flame ionization and sulfur chemiluminescence detection for sulfur simulated distillation*, Journal of High Resolution Chromatography 22 (1999) 386.
7. J. L. Buteyn i J. J. Kosman, *Multielement simulated distillation by capillary GC-AED*, Journal Chromatography Science, 28 (1990) 19.
8. W. P. Fitzgerald i S. G. Roussis, *Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils*, Analytical Chemistry 72 (2000) 1400.
9. E. M. Canto, M. B. De Souza, A. D. M. Lima i M. L. M. Valle, *Using simulated distillation or density to maximize lubricants production from low density pole ethylene LDPE pyrolysis*, Chemical Engineering Transactions 26 (2012) 219.
10. A. G. Goossens, *Prediction of molecular weight of petroleum fractions*, Industrial & Engineering Chemistry Research 35 (1996) 985.
11. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 399 (2011) 3253.
12. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Research on the separation properties of empty-column gas chromatography (EC-GC) and conditions for simulated distillation (SIMDIS)*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 405 (2013) 8377.
13. G. Boczkaj, M. Momotko, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Studies of separation performance of silanized silica gel for simulated distillation*, Journal of Separation Science, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201501127.
14. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Size-exclusion chromatography for the determination of the boiling point distribution of high-boiling petroleum fractions*, Journal of Separation Science 38 (2015) 741.

15. M. Momotko, G. Boczkaj, *Use of simulated distillation for analysis of petroleum-derived products (Zastosowanie destylacji symulowanej do analizy produktów naftowych)*, *Przemysł Chemiczny* 4 (2015) 594.
16. F. Thielmann, *Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography*, *Journal of Chromatography A* 1037 (2004) 115.
17. K. Czech, P. M. Słomkiewicz, *Zastosowanie pakietów oprogramowania komputerowego do wyznaczania izoterm adsorpcji metodą inwersyjnej chromatografii gazowej*, *Camera Separatoria* 3 (2011) 329.
18. M. M. Chehimi, M. L. Abel, C. Perruchot, M. Delamar, S. F. Lascelles, S. P. Armes, *The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution*, *Synthetic Metals*, 104 (1999) 51.
19. G. M. Dorris, D. G. Gray, *Adsorption, spreading pressure, and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces*, *Journal of Colloid Interface Science* 71 (1979) 93.
20. G. M. Dorris, D. G. Gray, *Adsorption of n-alkanes at zero coverage on cellulose paper and wood fibers*, *Journal of Colloid Interface Science* 77 (1980) 353.
21. T. J. Bandosz, J. Jagiełło, B. Andersen, J. A. Schwarz, *Inverse gas chromatography study of modified smectite surface*, *Clays Clay Minerals* 40 (1992) 306.
22. A. Voelkel i J. Fall, *Influence of prediction method of the second virial coefficient on inverse gas chromatographic parameters*, *Journal of Chromatography A* 721 (1995) 139.
23. C. Tsouopoulos, *An empirical correlation of second virial coefficients*, *American Institute of Chemical Engineers* 20 (1974) 263.
24. K. S. Pitzer, R. F. Curl, *The volumetric and thermodynamic properties of fluids. 3. Empirical equation for the 2nd virial coefficient*, *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957) 2369.
25. A. Voelkel, J. Fall, *Application of inverse gas chromatography to the examination of annealing processes of semi-synthetic base oils*, *Journal of Chromatography A* 982 (2002) 245.
26. A. Voelkel, J. Janas, J. A. Garcia-Dominguez, *Inverse gas chromatography in characterization of surfactants. Determination of binary parameter*, *Journal of Chromatography A* 654 (1993) 135.
27. F. Mutelet, V. Butet, J. Jean-Noel, *Application of Inverse Gas Chromatography and Regular Solution Theory for Characterization of Ionic Liquids*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4120.
28. M. K. Kozłowska, U. Domańska, M. Lempert, M. Rogalski, *Determination of thermodynamic properties of isotactic poly(1-butene) at infinite dilution using density and inverse gas chromatography*, *Journal of Chromatography A* 1068 (2005) 297.
29. R. Y. M. Huang, P. Shao, G. Nawawi, X. Feng, C. M. Burns, *Measurements of partition, diffusion coefficients of solvents in polymer membranes using rectangular thin-channel column inverse gas chromatography (RTCCIGC)*, *Journal of Membrane Science*. 188 (2001) 205.
30. J. A. Widegren, T. J. Bruno, *Enthalpy of adsorption for hydrocarbons on concrete by inverse gas chromatography*, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 4474.
31. K. E. Miller, T. J. Bruno, *Enthalpy of fuel gas odorants on surrogate soil surface by gas chromatography*, *Journal of Chromatography A* 975 (2002) 311.
32. T. C. Davis, J. Petersen, *Inverse gas-liquid chromatographic studies of asphalt. Comparison with analyses by fractionation*, *Analytical Chemistry* 39 (1967) 1852.
33. T. C. Davis, J. C. Petersen, W. E. Haines, *Inverse gas-liquid chromatography a new approach for studying petroleum asphalts*, *Analytical Chemistry* 38 (1966) 241.
34. T. C. Davis, J. C. Petersen, *An adaptation of inverse gas-liquid chromatography to asphalt oxidation studies*, *Analytical Chemistry* 38 (1966) 1938.
35. M. Al-Bokari, D. Cherrak, G. Guiochon, *Determination of the porosities of monolithic columns by inverse size-exclusion chromatography*, *Journal of Chromatography A* 975 (2002) 275.
36. P. DePhillips, A. M. Lenhoff, *Pore size distributions of cation-exchange adsorbents determined by inverse size-exclusion chromatography*, *Journal of Chromatography A* 883 (2000) 39.
37. P. M. Słomkiewicz, B. Szczepanik, M. Garnuszek, *Determination of adsorption isotherms of aniline and 4-chloroaniline on halloysite adsorbent by inverse liquid chromatography*, *Applied Clay Science* 114 (2015) 221.