

Я. И. ЯШИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ



МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1976

Яшин Я. И.

Физико-химические основы хроматографического разделения. М., «Химия», 1976.

В книге изложены основные положения теории газовой хроматографии. Рассмотрены новые методы и варианты газовой хроматографии (адсорбционно-абсорбционной, реакционной, пиролизной, капиллярной, вакуумной хроматографии без газоносителя); приведены сведения по адсорбентам, твердым носителям и жидким фазам, описаны способы приготовления сорбентов и колонок.

Книга предназначена для широкого круга специалистов, использующих газовую хроматографию как метод для физико-химических исследований, препаративного выделения веществ и анализа сложных смесей. Она может быть полезна студентам и аспирантам, специализирующимся в области газовой хроматографии.

216 с., 27 табл., 65 рис., список литературы 223 ссылки.

Я $\frac{20503-027}{050(01)-76}$ 27-76

Предисловие	7
Условные обозначения	8
Глава I. Введение в хроматографию	11
Определение метода хроматографии	11
Классификация методов хроматографии	11
Преимущества газовой хроматографии по сравнению с другими физико-химическими методами анализа	16
Области применения газовой хроматографии	19
Аппаратурное оформление метода. Последовательность процессов при проведении хроматографического анализа	20
Литература	22
Глава II. Физико-химические процессы, на которых основано хроматографическое разделение	24
Адсорбция	24
Растворения газов в жидкостях	26
Межмолекулярные взаимодействия	28
Диффузия	30
Литература	32
Глава III. Параметры удерживания	33
Время и объем удерживания	33
Относительные параметры удерживания	35
Параметры пика	35
Литература	36
Глава IV. Основы теории газовой хроматографии	37
Основные процессы, протекающие в хроматографической колонке	37
Теория теоретических тарелок	39
Теория моментов	40
Теория скоростей (теория макроскопических постоянных)	41
Литература	52
Глава V. Оценка эффективности, селективности и разделительной способности хроматографических колонок	53
Основные виды критериев разделения	53
Связь критериев разделения с параметрами опыта	55
Литература	58

Глава VI. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение	59
Основные группы параметров	59
Выбор оптимального режима разделения в зависимости от характера аналитической задачи	59
Влияние отдельных параметров на степень разделения	61
<i>Литература</i>	72
Глава VII. Влияние температуры на процессы хроматографического разделения	73
Зависимость удерживаемых объемов от температуры	73
Хроматографическое разделение с программированием температуры колонки во времени	76
Хроматографическое разделение с программированием температуры по длине слоя (хроматермография)	81
<i>Литература</i>	83
Глава VIII. Газо-адсорбционная хроматография	84
Преимущества и недостатки газо-адсорбционной хроматографии	84
Влияние химии поверхности адсорбентов на удерживаемые объемы. Неспецифические и специфические молекулярные взаимодействия	86
Классификация молекул и адсорбентов по характеру молекулярных взаимодействий	86
Влияние геометрической структуры адсорбентов на удерживаемые объемы	88
Геометрическое модифицирование адсорбентов на примере силикагеля	90
Структура пор адсорбента и удерживание различных веществ	90
Структура пор адсорбента и размывание полос	92
Изменение химической природы поверхности адсорбентов (модифицирование адсорбентов)	96
Основные типы адсорбентов	99
<i>Литература</i>	125
Глава IX. Газо-жидкостная хроматография	127
Преимущества и недостатки газо-жидкостной хроматографии	127
Связь удерживаемого объема с коэффициентом активности и давлением насыщенного пара растворенного вещества	127
Природа селективности жидких фаз	130
Бинарные жидкие фазы	133
Полярность жидких фаз	135
Основные требования к жидким фазам	137
Классификация жидких фаз	138
Стандартизация жидких фаз	144
Способы нанесения жидких фаз на твердые носители	145
Заполнение и тренировка колонки	147
Твердые носители для газо-жидкостной хроматографии	148
<i>Литература</i>	156
Глава X. Адсорбционно-абсорбционная хроматография	
Связь удерживаемого объема с количеством жидкой фазы, нанесенной на носитель-адсорбент	158
Применение адсорбентов в качестве адсорбентов-носителей для адсорбционно-абсорбционной хроматографии	161
<i>Литература</i>	165

Глава XI. Капиллярная хроматография	166
Теория капиллярной хроматографии	166
Размер пробы	167
Определение числа теоретических тарелок в капиллярных колонках	168
Толщина пленки жидкой фазы	168
Материал капиллярных колонок	170
Приготовление капиллярных колонок	171
Модифицирование внутренней поверхности исходных капиллярных трубок	172
Приготовление адсорбционных капиллярных колонок	172
Применение капиллярной хроматографии	173
Хроматография на микронабивных колонках	173
<i>Литература</i>	174
Глава XII. Препаративная газовая хроматография	176
Основные преимущества препаративной хроматографии по сравнению с другими методами выделения веществ в чистом виде	176
Основные пути повышения производительности работы препаративных колонок	176
Особенности размывания в препаративных колонках	177
Методические особенности препаративной хроматографии	178
Аппаратура для препаративной хроматографии	179
<i>Литература</i>	180
Глава XIII. Представление о некоторых специальных вариантах газовой хроматографии	181
Вакантная хроматография	181
Итерационная хроматография	184
Хроматография без газа-носителя	184
Ступенчатая хроматография	185
Представление о непрерывной газовой хроматографии	186
<i>Литература</i>	188
Глава XIV. Методы реакционной газовой хроматографии	189
Применение реакционной хроматографии для физико-химических исследований	189
Аналитическая реакционная хроматография	191
Пиролизная газовая хроматография	192
<i>Литература</i>	195
Глава XV. Методы идентификации в газовой хроматографии	196
Методы, основанные на применении параметров удерживания	196
Методы с использованием химических реакций до хроматографической колонки	199
Методы с применением специальных детектирующих систем для идентификации	202
Методы с использованием качественных химических реакций на выходе колонки	203

Методы, основанные на сборе разделенных компонентов в чистом виде и применении других физико-химических методов	205
Методы, основанные на селективном удалении некоторых компонентов	206
<i>Литература</i>	207
Глава XVI. Методы количественного анализа в газовой хроматографии	208
Способы определения площадей пиков	208
Метод абсолютной калибровки	209
Метод внутреннего стандарта	210
Метод нормализации	210
Источники ошибок в газохроматографических измерениях	211
Определение сходимости (воспроизводимости) показаний	212
<i>Литература</i>	214

Широкое внедрение газовой хроматографии в различные отрасли промышленности, науки и техники вызвало необходимость подготовки большого числа квалифицированных специалистов в области газовой хроматографии. Многие исследователи других специальностей вынуждены знакомиться с основами метода самостоятельно. Однако соответствующих пособий с систематическим изложением основ метода издано недостаточно. Большинство вышедших монографий по газовой хроматографии либо посвящены отдельным узким разделам газовой хроматографии, либо сложны для самостоятельного изучения.

В настоящей книге обобщены основные положения теории и практики газовой хроматографии. Книга основана на курсе лекций, которые автор читал в течение восьми лет в Дзержинском филиале Московского института повышения квалификации руководящих работников и специалистов химической промышленности.

Автор выражает благодарность С. Н. Земсковой за подготовку раздела 3 главы IV, Л. П. Сафроновой, Г. И. Колосовой, Н. Е. Кушлис и В. Л. Яшиной за подготовку рукописи к печати.

Автор будет благодарен читателям за замеченные недостатки и упущения.

A — площадь пиков, общая поверхность адсорбента;
 a — количество адсорбированного вещества на единицу объема насадки;
 a_m — емкость адсорбированного монослоя;
 $c_{ж}$ — концентрация вещества в жидкой фазе;
 $c_{г}$ — концентрация в газовой фазе;
 $c_{\text{макс}}$ — концентрация в максимуме полосы;
 D — коэффициент диффузии;
 $D_{\text{эф}}$ — коэффициент эффективной диффузии;
 $D_{ж}$ — диффузия в жидкой фазе;
 $D_{\text{кин}}$ — кинетическое размывание;
 $D_{\text{ст}}$ — диффузионное размывание за счет стеночного эффекта;
 $D_{\text{дин}}$ — динамическая диффузия;
 d_3 — диаметр зерна;
 $d_{ж}$ — толщина жидкой пленки на носителе;
 $d_{\text{ср}}$ — средний диаметр пор;
 d — средний путь диффузии;
 E_0, E_u, E_g — энергия соответственно ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия;
 f — поправочный коэффициент на градиент давления;
 ΔG — изменение свободной энергии;
 H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);
 ΔH — энтальпия;
 h — приведенная высота тарелки, высота пика;
 I — потенциал ионизации, индекс удерживания Ковача;
 K — коэффициент распределения, константа Генри;
 K_c — критерий селективности;
 K_e — коэффициент емкости;
 K — коэффициент пропорциональности;
 k — константа Больцмана;
 L — длина колонки;
 M_1, M_2 — молекулярный вес растворенного вещества и растворителя;
 m_1, m_2 — масса растворенного вещества и растворителя;
 $m_{\%}, m_1, m_0$ — статистические моменты;
 N_1, N_2 — число молей растворенного вещества и растворителя;
 N_A — число Авогадро;

N — число теоретических тарелок;
 n — число атомов углерода в молекуле;
 $N_{ж}^p$ — число молей растворителя;
 P — давление;
 P_1 — парциальное давление;
 P_1^0 — давление насыщенного пара чистого растворенного вещества;
 Q — теплота адсорбции;
 q — общее количество вещества в полосе;
 Q_0 — теплоты адсорбции при нулевых заполнениях;
 R_1 — степень разделения (критерий разделения);
 ΔR — приращения рефракций;
 r — расстояние между центрами диполей, радиус капилляра,
 скорость повышения температуры;
 s — удельная поверхность твердых тел;
 S — сечение колонки;
 T — абсолютная температура;
 t — время;
 t_R — время удерживания;
 t_1 — время удерживания несорбируемого компонента;
 t'_R — исправленное время удерживания;
 $t_{\text{отн}}$ — относительное время удерживания;
 u — линейная скорость газа-носителя;
 u_c — скорость перемещения зон;
 V_R — удерживаемый объем;
 V'_R — исправленный удерживаемый объем;
 V_d — мертвый объем;
 V_g — удельный удерживаемый объем;
 V_A — абсолютный удерживаемый объем;
 V_n — объем пор адсорбентов и носителей;
 $V_{ж}$ — объем жидкой фазы;
 $V_{г}$ — объем газовой фазы;
 $V_{ж}^m$ — мольный объем;
 x — длина слоя;
 X — мольная доля вещества в растворе;
 α — электронная поляризуемость, селективность разделения;
 β — кинетический коэффициент;
 γ — коэффициент активности;
 γ_1 — коэффициент извилистости;
 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — внутренняя и внешняя пористость адсорбента;
 η — вязкость жидкости;
 κ — доля свободного сечения колонки;
 κ_1 — доля сорбента в колонке;
 λ — величина блуждания;
 μ — дипольный момент, ширина пика;
 $\mu_{1/2}$ — ширина пика на половине высоты;
 μ_1, μ_2, μ_3 — центральные статистические моменты;

- и₀ — ширина полосы на слое сорбента;
- v — приведенная скорость подвижной фазы;
- σ — стандартное отклонение;
- t — время блуждания;
- t_{ад} — время нахождения молекулы в адсорбированном состоянии;
- t_{ос} — период колебаний адсорбированной молекулы;
- Δ — параметр селективности Баффера;
- η — чистота фракции (доля основного компонента);
- ω — объектная скорость газа носителя.

ВВЕДЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИЮ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДА ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография — физико-химический метод разделения, основанный на распределении разделяемых компонентов между двумя фазами: одна фаза неподвижная, другая — подвижная, непрерывно протекающая через неподвижную фазу. В отличие от других методов разделения, также основанных на распределении веществ между фазами, хроматография — метод динамический, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Целью разделения может быть препаративное выделение веществ в чистом виде и физико-химические измерения. Так как хроматографию чаще всего используют для анализа, то можно дать еще следующее определение хроматографии как аналитического метода. Хроматография — это физико-химический метод анализа сложных смесей (газов или жидкостей) путем предварительного разделения их при движении по слою сорбента за счет различий межмолекулярных взаимодействий (в общем случае за счет различной сорбируемости) и последующего определения разделенных компонентов на выходе из колонки с помощью специальных датчиков — детекторов.

Хроматография была открыта М. С. Цветом в 1901—1903 гг. [1, 2] в процессе изучения состава хлорофилла и механизма фотосинтеза. Им была разработана аппаратура и предложены основные варианты метода [3—5].

Опыты Цвета были воспроизведены лишь в 1931 г. Куном, Винтерштейном и Ледерером, после чего хроматография вызвала интерес многих ученых и начала развиваться быстрыми темпами. Ниже приведены хронологические таблицы основных открытий в хроматографии [6].

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ

На практике используют различные методы и варианты хроматографии в зависимости от способа перемещения анализируемой смеси, агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз, формы сорбционного слоя и т. д.

В зависимости от способа перемещения разделяемой смеси вдоль слоя сорбента различают следующие методы колоночной

хроматографии: 1) проявительный (элюиционный); 2) фронтальный; 3) вытеснительный.

Хроматография	Адсорбционная		Распределительная	
Неподвижная фаза . .	Твердое тело		Жидкость	
Подвижная фаза	Жидкость	Газ (ГАХ)	Жидкость	Газ (ГЖХ)
Проявительный вариант	Цвет (1903)	Дамколер и Тайле (1943) Кремер, Янак (1951—1954) Туркельтауб (1950—1951)	Бумажная хроматография, Мартин, Синдж (1941)	Джемс и Мартин (1952)
Фронтальный * вариант	Тизелиус (1940) Клессон (1949)	Филлипс (1953—1954)	Филлипс (1952)	Филлипс (1954)
Вытеснительный вариант	Тизелиус (1943) Клессон (1949)	Шуфтан (1931) Тернер (1943) Клессон (1946) Туркельтауб (1950)	Леви (1949)	

* Фронтальный метод хроматографии был известен ранее (см. ссылку [5]).

Хроматография	Год открытия	Авторы открытий	Первые публикации
Тонкослойная хроматография	1938	Измайлов и Шрайбер	[7]
Хроматермография, теплодинамический метод	1951	Жуховицкий, Туркельтауб и др.	[8]
Метод программирования температуры	1952	Гриффицс, Джемс и Мартин	[9]
Капиллярная хроматография	1957	Голэй	[10]
Вакантная, ступенчатая хроматография без газаносителя	1962	Жуховицкий, Туркельтауб	[11, 12]

Проявительная хроматография. В этом методе через слой сорбента непрерывно пропускают поток подвижной фазы обычно инертного вещества, которое сорбируется значительно меньше, чем любой из компонентов смеси. Анализируемую смесь периоди-

чески вводят в начало хроматографической колонки (рис. I, 1, а). Компоненты разделяемой смеси через колонку переносятся потоком подвижной фазы. Из колонки вещества выходят в порядке возрастания их сорбируемости, т. е. первыми выходят менее сорбируемые. На выходе из колонки детектор регистрирует зоны разделенных веществ в виде определенных сигналов.

Этот метод получил наибольшее распространение в аналитической практике благодаря следующим преимуществам.

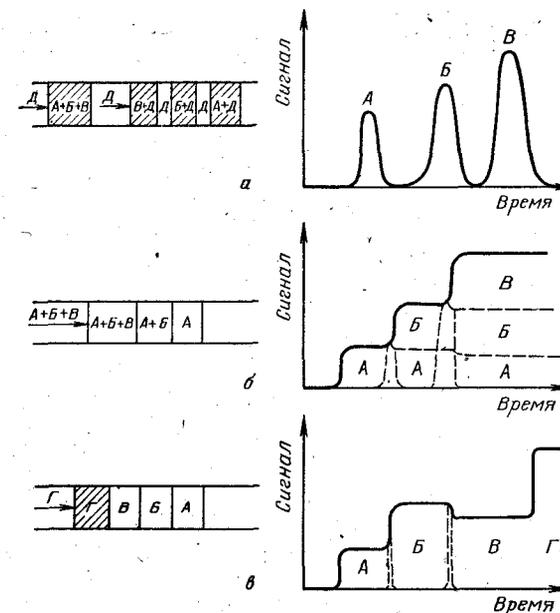


Рис. I, 1. Методы хроматографии в зависимости от способа перемещения анализируемой смеси:
а — проявительный; б — фронтальный; в — вытеснительный.

1. Сорбент непрерывно регенерируется потоком подвижной фазы, поэтому после выхода всех компонентов смеси колонка готова к следующему анализу.

2. При выборе оптимальных условий разделения можно полностью разделить все компоненты, это важно для точного количественного анализа и для выделения веществ в чистом виде.

3. При постоянных условиях разделения время выхода компонентов (время выхода максимума пика) есть величина постоянная, позволяющая проводить идентификацию компонентов.

Количественное определение проводят по высотам или площадям пиков. Проявительную хроматографию можно осуществлять

при постоянной температуре (изотермический режим) и при изменении температуры в процессе разделения (режим программирования температуры).

Фронтальная хроматография. В этом методе анализируемую смесь непрерывно подают в колонку (рис. 1, 16). При этом на сорбенте образуются зоны с последовательно увеличивающимся числом компонентов. Наименее сорбируемое вещество будет продвигаться с большей скоростью и образует первую зону, вторая зона будет смесью второго вещества с первым, так как анализируемая смесь подается непрерывно. Третья зона будет уже смесью трех веществ: третьего, первого и второго и т. д.

По сравнению с проявительным методом фронтальная хроматография имеет существенные недостатки.

1. Необходима регенерация колонки после каждого анализа (нагреванием или продувкой).

2. В чистом виде выходит только слабосорбирующийся компонент.

Количественный анализ проводят по высоте ступени.

Этот метод мало используют для целей анализа, значительно чаще его применяют для концентрирования легких или тяжелых компонентов.

Вытеснительная хроматография. В этом методе анализируемую смесь вводят в начало колонки, и затем компоненты смеси по слою сорбента продвигаются потоком другого вещества, которое сорбируется сильнее любого из компонентов смеси. Это вещество вытесняет распределяемые в колонке вещества. По мере продвижения получаются зоны, каждая из которых соответствует определенному веществу, однако они полностью не могут быть отделены друг от друга на хроматограмме (рис. 1, 18).

По сравнению с проявительным методом в вытеснительной хроматографии также имеются недостатки.

1. Необходимость регенерации колонки, причем в более жестких условиях (высокая температура), чем в случае фронтальной хроматографии.

2. Недостаточно полное разделение, зоны непосредственно примыкают друг к другу.

Этот метод, как и фронтальный, мало используют в аналитической практике, его иногда применяют для препаративных разделений.

В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающего распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами, можно выделить следующие основные методы хроматографии: 1) адсорбционный; 2) распределительный; 3) ионообменный; 4) молекулярно-ситовой (гель-фильтрационный).

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбируемости веществ адсорбентом. В этом случае хроматографическая колонка заполнена зернами твердого тела (адсорбента) с высокоразвитой поверхностью [13].

Распределительная хроматография основана на различной растворимости разделяемых компонентов в пленке жидкой фазы. Пленку малолетучей высококипящей жидкости наносят на поверхность твердого макропористого носителя [14].

Адсорбционная и распределительная хроматографии получили наибольшее распространение в аналитической практике.

Ионообменная хроматография. Разделение основано на различии констант ионообменного равновесия между двумя фазами. Колонку заполняют ионообменниками (анионо- или катионообменниками) — твердыми веществами, имеющими ионообменные группы. Этот метод хроматографии используют для разделения ионов [15].

Молекулярно-ситовая (гель-фильтрационная) хроматография используется для разделения веществ по молекулярным весам на основе молекулярно-ситового действия сорбента [16]. При пропускании веществ с различными молекулярными весами (различными объемами молекул) через слой сорбента с определенными размерами пор молекулы с большим объемом задерживаются лишь в порах большого размера. В поры, размер которых меньше размера молекул, большие молекулы не проникают из-за пространственных затруднений. Поэтому они вымываются из колонки раньше молекул с меньшими размерами, для которых доступно большее число пор и, следовательно, больший объем пор. В этом методе хроматографии вещества выходят из колонки в порядке уменьшения молекулярных весов. Обычно во всех других методах хроматографии, особенно при разделении гомологических рядов, вещества элюируют в порядке возрастания молекулярных весов.

Этот метод интенсивно развивается. Его широко применяют для разделения веществ с большими молекулярными весами — в биохимии и химии полимеров. Особенно велика его роль в химии полимеров для определения их молекулярно-весовых распределений.

Для селективного выделения и очистки биологически активных веществ, в частности ферментов, применяют биоспецифическую (афинную) хроматографию [17], основанную на специфических силах сродства, лежащих в основе биологической функции фермента. В качестве сорбента используют специальные нерастворимые лиганды, которые избирательно связывают только определенные ферменты. Связь между молекулой фермента и лигандом осуществляется за счет нековалентных связей. Многосторонний контакт между молекулами фермента и лиганда, приводящий к высокой избирательности сорбции, обеспечивается определенным пространственным расположением функциональных групп фермента, связанным с его уникальной геометрической структурой, при этом имеет место соединение типа «ключ — замок».

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию.

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используют газ. В зависимости от агрегатного состояния неподвижной

фазы различают два вида хроматографии: *газо-адсорбционную* — в этом случае колонка заполнена твердым телом — адсорбентом [13] и *газо-жидкостную* — колонка заполнена зернами твердого тела — носителя с пленкой жидкости [14].

В жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы используют жидкость. Так же как и в газовой хроматографии, в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы могут быть варианты *жидкостно-адсорбционной* и *жидкостно-жидкостной* хроматографии.

В зависимости от формы и вида слоя сорбента различают методы колоночной и плоскостной хроматографии.

В **колоночной хроматографии** сорбент помещают в специальные трубки—колонки, в которых слой сорбента принимает форму цилиндра. В колоночной хроматографии используют набивные (насадочные) и капиллярные колонки. В набивных колонках весь объем трубок заполняется зернами сорбента. В капиллярных же колонках сорбент наносят только на внутреннюю поверхность в виде тонкого слоя (а центральная часть остается пустой), поэтому их иногда называют незаполненными колонками.

В **плоскостной хроматографии** сорбент в виде тонкого однородного слоя распределяется на пластинке (тонкослойная хроматография) [18] или же сорбционным слоем служит специальная бумага (бумажная хроматография) [19].

В зависимости от целей разделения различают: *аналитическую* хроматографию (для анализа состава сложных смесей), *препаративную* [20, 21] (для выделения веществ в чистом виде в небольших количествах) и хроматографию для *физико-химических исследований* [22].

В последние годы используют колонки большого диаметра (до 1—3 м) для выделения веществ в чистом виде в больших количествах (несколько десятков и сотен тысяч килограммов). Этот вариант часто называют производственной хроматографией.

ПРЕИМУЩЕСТВА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПО СРАВНЕНИЮ С ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Из всех многочисленных методов анализа метод газовой хроматографии нашел наибольшее применение в аналитической практике.

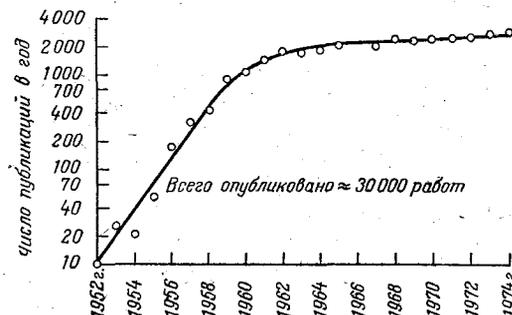
Газовая хроматография начинает свое развитие с 1952 г., когда Джемсом и Мартином был предложен метод газо-жидкостной хроматографии [23]. Однако до 1955 г. развитие идет сравнительно медленно (рис. 1, 2), если судить по публикациям (всего 50 публикаций). С 1955 г. начинается выпуск промышленных образцов хроматографов и число опубликованных работ начинает быстро возрастать. К настоящему времени (за двадцать два года) метод газовой хроматографии получил значительное развитие как в теории, так и в аппаратном оформлении. Поражает его исключи-

тельно широкое применение в аналитической химии, ни один метод не вошел так быстро в повседневную практику.

По газовой хроматографии уже вышло более двадцати пяти тысяч публикаций, в последние годы ежегодно публикуется около двух тысяч работ в год (рис. 1, 2), причем 70—75% всех публикаций относятся к практическим применениям газовой хроматографии.

В настоящее время более ста фирм во всем мире разрабатывают и серийно выпускают сотни различных моделей газовых хроматографов. В эксплуатации находится несколько сот тысяч хроматографов. По выпуску приборов и по широте применения газовая

Рис. 1, 2. Рост числа публикаций по газовой хроматографии с 1952 по 1974 г.



хроматография значительно опережает другие физико-химические методы анализа.

Расширение областей применения газовой хроматографии все еще продолжается.

В чем причина таких успехов газовой хроматографии?

Успехи газовой хроматографии, несомненно, связаны с ее большими преимуществами по сравнению с другими методами. Основные преимущества следующие.

1. Высокая разделительная способность, позволяющая разделять на отдельные компоненты и анализировать сложные смеси.

По своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов. Ни один другой метод не позволит в течение 1 ч проанализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов.

Благодаря современным достижениям в приготовлении эффективных и селективных хроматографических колонок удастся разделять практически любые сложные смеси.

Газовую хроматографию успешно применяют для разделения и анализа пространственных изомеров, изомеров положения и даже оптических изомеров. Методом газовой хроматографии разделяют изотопозамещенные (в частности, дейтерозамещенные) соединения. Возможно разделение некоторых изотопов простых молекул (например, кислорода, азота и др.).

2. Универсальность метода. С помощью газовой хроматографии можно разделять и анализировать различные смеси — начиная от самых низкокипящих газов и до смесей жидких и твердых веществ, температура кипения компонентов которых 500°C и выше. При этом должно выполняться одно условие — разделяемые вещества должны быть летучи и термически устойчивы, т. е. при переводе в парообразное состояние они не должны разлагаться. Однако многочисленные варианты реакционной хроматографии [24] позволяют распространить газовую хроматографию и на анализ нелетучих и неустойчивых веществ.

В некоторых отраслях промышленности, в частности в нефтехимической и газовой, около 90—100% всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии, в некоторых производствах химической промышленности — до 70—80%.

3. Высокая чувствительность. Для газовой хроматографии разработаны чувствительные детектирующие системы, в частности ионизационного типа, позволяющие в предельном случае определять концентрации 10^{-8} — 10^{-9} мг/мл. Некоторые селективные детекторы обладают на 2—3 порядка большей чувствительностью. Кроме того, для газохроматографического метода разработаны различные способы концентрирования (обогащения) анализируемых веществ. Используя концентрирование и высокочувствительное детектирование, газохроматографическим методом можно определять микропримеси с концентрациями до $10^{-10}\%$, в частности органических веществ в воздухе.

4. Экспрессность (малое время анализа). Продолжительность разделения в большинстве случаев равна 5—15 мин, иногда при разделении многокомпонентных смесей — 1—1,5 ч. Однако за это время анализируется несколько десятков или даже сотен компонентов. Таким образом, продолжительность анализа в расчете на один компонент сравнительно мала. В некоторых специальных случаях время разделения может быть меньше 1 мин.

5. Легкость аппаратного оформления. По сравнению с некоторыми другими физико-химическими приборами газовые хроматографы относительно дешевы, более надежны, затраты на установку и эксплуатацию их меньше. Для работы на них не требуется специальной квалификации. Кроме того, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа, при этом практически исключаются субъективные ошибки.

6. Малый размер пробы. Для газохроматографического метода часто достаточно иметь пробы размером всего в несколько десятых долей миллиграмма, т. е. по существу это микрометод.

7. Высокая точность анализа. Газовая хроматография при своих широких аналитических возможностях обладает сравнительно высокой точностью. Погрешность измерения, составляющая 5% (отн.), легко достигается практически на любой аппаратуре. На хроматографах высокого класса можно проводить анализы с по-

грешностью 1—2% (отн.). В некоторых специальных случаях при тщательной стабилизации основных параметров опыта можно достичь погрешности 0,01—0,02% (отн.) [25].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Большие аналитические возможности метода газовой хроматографии способствовали широкому его применению в химической, нефтехимической и газовой промышленности [26]. В этих отраслях промышленности газовая хроматография находит наибольшее применение, в некоторых случаях до 80—100% всех анализов. В последние годы газовую хроматографию начали широко применять в пищевой промышленности (в настоящее время более 20% публикаций) для контроля чистоты продуктов, определения ранней стадии порчи продуктов, анализа компонентов ароматов различных пищевых продуктов и т. д. Особенно велики достижения в анализе компонентов ароматов, позволяющем во многих случаях проводить объективную дегустацию качества пищевых продуктов и напитков. Газохроматографический анализ сахаров и аминокислот позволяет определить питательную ценность продуктов [27].

Газовая хроматография находит широкое применение в биохимии и медицине. В этих областях газовая хроматография помогает решать следующие основные задачи: анализ биологических жидкостей больных с целью раннего диагностирования, определения времени нахождения лекарств в крови человека и животных, анализ выдыхаемых газов и т. д. [28].

Особенно обширна литература по анализу микропримесей стероидов в биологических жидкостях [29].

В последние годы благодаря комбинации газового хроматографа с высокоэффективными колонками и масс-спектрометра предприняты попытки получения наиболее полной информации о всех возможных компонентах в биологических жидкостях здоровых людей (так называемый возможный «профиль» концентрации). Аномальные отклонения от «профиля» дают дополнительные сведения для диагноза.

Газовую хроматографию используют также и в других отраслях промышленности, техники и научных исследований. Трудно перечислить все уже описанные в литературе примеры применения газовой хроматографии, причем области применения ее постоянно расширяются. В геохимии и геологии газовую хроматографию используют для поиска нефти и газа, определения гелия в природных газах; в металлургии — для анализа растворенных газов в металлах; в сварочной технике — для контроля газового состава сварочных камер; в санитарной химии — для определения загазованности воздуха и контроля примесей в сточных водах [30], анализа остатков пестицидов в пище, почвах и кормах [30]; в химии полимеров — для контроля состава и летучих выделений полимеров [31]; применяется в криминалистике, в фармацевтической и парфюмерной промышленности, для анализа выхлопных газов и т. д.

**АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ МЕТОДА.
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Центральной частью хроматографа (рис. 1,3) является хроматографическая колонка, так как с помощью ее достигается главная цель: разделение компонентов смеси. Все остальные устройства в хроматографе предназначены либо для регистрации разделенных компонентов на выходе из колонки, либо для создания стабильных условий для работы колонки.

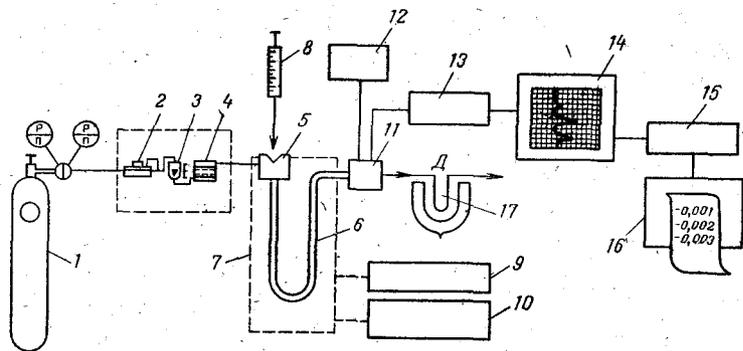


Рис. 1,3. Схема хроматографа:

1—баллон с сжатым газом; 2—регулятор расхода газа; 3—измеритель расхода газа; 4—фильтр; 5—дозатор-испаритель; 6—хроматографическая колонка; 7—термостат; 8—микрошприц; 9—терморегулятор; 10—устройство для программирования температуры; 11—детектор; 12—блок питания детектора; 13—усилитель; 14—самопишущее устройство; 15—интегратор; 16—цифровая печатающая машина; 17—ловушка.

В аналитических хроматографах в подавляющем большинстве случаев используют проявительный вариант хроматографии, в котором инертный газ-носитель непрерывно продувается через хроматографическую колонку. Чтобы получить определенный расход газа, нужно создать перепад давления на входе и выходе колонки. С этой целью колонку подсоединяют к источнику со сжатым газом (баллоном или лабораторной линией со сжатым газом). Через колонку поток газа-носителя должен проходить с постоянной определенной скоростью, для этого на входе в колонку на линии газа-носителя устанавливают регулятор расхода газа-носителя 2 и измеритель расхода газа 3. Если газ-носитель загрязнен нежелательными примесями, то его пропускают через фильтр 4. Таким образом, на входе в колонку включается ряд устройств, часто объединяемых в один блок (блок подготовки газа), назначение которого — установление, стабилизация, измерение и очистка потока газа-носителя. Перед колонкой помещают еще устройство для ввода анализируемой пробы в колонку, так называемый дозатор-испаритель 5. Обычно анализируемую пробу вводят микро-

шприцем 8 через самозатекающее термостойкое резиновое уплотнение в дозаторе.

Анализируемая проба, введенная в дозатор, захватывается потоком газа-носителя (если анализируемая проба — жидкость, то она предварительно в дозаторе-испарителе переводится в парообразное состояние) и подается в хроматографическую колонку. За счет различной сорбируемости компоненты смеси будут с разной скоростью продвигаться по колонке. Вещества, которые сорбируются слабо, будут продвигаться по колонке с большей скоростью и будут выходить из колонки первыми. Вещества же, которые сорбируются сильно, будут продвигаться по слою медленнее. Для хроматографического разделения используют в основном обратимую физическую адсорбцию, при которой адсорбируемые вещества могут быть через некоторое время десорбированы потоком газа-носителя.

Если выбран селективный сорбент и колонка имеет достаточную длину, то на выходе компоненты смеси будут полностью разделены. Чувствительный элемент детектора 11 зарегистрирует присутствие разделенных компонентов в газе-носителе. Эти сигналы в случае необходимости усиливаются и регистрируются на шкале вторичного самопишущего прибора 14 в виде выходных кривых или пиков. Высота пика или площадь пика пропорциональны количеству или концентрации компонента в смеси. Для того чтобы исключить ручную обработку хроматограммы (ручное измерение площадей пиков), используют электронные интеграторы, которые практически одновременно с записью сигнала будут выдавать значения площадей пиков. Если интегратор снабжен цифровой печатающим устройством, то значения площадей или даже непосредственно концентраций могут быть отпечатаны на бумажной ленте.

Сорбция очень сильно зависит от температуры, поэтому, чтобы сохранить постоянными сорбционные свойства сорбента, колонку помещают в герметичную камеру (термостат), в которой с помощью терморегулятора поддерживается постоянная температура. В некоторых случаях выгодно в процессе разделения температуру колонки повышать по определенному закону с помощью устройства для программирования температуры, использовать так называемый режим программирования температуры колонки.

Таким образом, перед хроматографическим анализом необходимо провести следующие операции на приборе: открыть вентиль баллона со сжатым газом и установить по манометру или специальному измерителю определенный расход газа-носителя; включить питание детектора; установить необходимую температуру в термостате колонок; включить самопишущий прибор и интегратор; после выхода прибора на устойчивый режим (через 30—60 мин) микрошприцем отобрать пробу, иглу шприца ввести в дозатор, прокалывая резиновое уплотнение, и штоком шприца

вытолкнуть анализируемую пробу в дозатор-испаритель, который непрерывно продувается газом-носителем. Все дальнейшие операции проходят без участия оператора: компоненты пробы разделяются на колонке, регистрируются в детекторе, записываются на диаграммной ленте вторичного прибора, интегратор определяет площади пиков и, если введены уже поправочные коэффициенты, на цифропечатающем устройстве сразу могут быть отпечатаны концентрации компонентов смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвет М. С. Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биологии, 1903, т. 14, с. 1—20.
2. Zswett M. Ber. Dtsch. bot. Ges., 1906, Bd. 24, p. 384—393.
3. Цвет М. С. Хромофиллы в растительном и животном мире. Варшава, 1910. 380 с.
4. Сакодынский К. И. М. С. Цвет и хроматография. Научный совет по хроматографии АН СССР. М., «Наука», 1972. 71 с.
5. Сенченко Е. М. М. С. Цвет. М., «Наука», 1973. 306 с.
6. Ettre L. S., Zlatkis A. The practice of Gas Chromatography Interscience N. Y., 1967. 450 p.
7. Измайлов Н. А., Шрайбер М. С. Фармация, 1938, № 3, с. 1.
8. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостехиздат, 1962. 442 с.
9. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. Пер. с англ. Под ред. Б. А. Руденко. М., «Мир», 1968. 340 с.
10. Голэй М. В кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме. Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961, см. с. 39—60.
11. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 646—648.
12. Жуховицкий А. А. и др. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 1023—1034.
13. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
14. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. И. Дементьевой. Л., «Наука», 1966. 470 с.
15. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1966. 351 с.
16. Детерман Г. Гель-хроматография. Пер. с нем. Под ред. А. С. Хохлова. М., «Мир», 1970. 253 с.
17. Черкасов И. А. Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1911—1934.
18. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964. 153 с.
19. Connsden R., Gordon A., Martin A. Biochem. J., 1944, v. 88, p. 53—55.
20. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. М., «Химия», 1972. 206 с.
21. Препаративная газовая хроматография. Под ред. А. Златкиса и В. Преториуса. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Березкина и К. И. Сакодынского. М., «Мир», 1974. 408 с.
22. Киселев А. В. и др. В сб.: Физико-химическое применение газовой хроматографии. М., «Химия», 1973. 256 с.
23. James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
24. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 182 с.
25. Янак Я. Усп. хим., 1971, т. 40, с. 918—932.

26. Katsner R. Chromatog., 1971, v. 4, p. 215—219; 362—365; 479—484.
27. Курко В. И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1965. 236 с.
28. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971. 222 с.
29. Яворовская С. Ф. Газовая хроматография — метод определения микропримесей в воздухе и биологических средах. М., «Медицина», 1972. 206 с.
30. Ермаков В. В. Газохроматографические методы для определения пестицидов в биологических материалах. М., «Наука», 1972. 180 с.
31. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Нелировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М., «Наука», 1972. 287 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ,
НА КОТОРЫХ ОСНОВАНО
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ**

Хроматография основана на ряде физико-химических явлений, без знания которых трудно представить сам процесс хроматографического разделения. В этой главе кратко будут рассмотрены эти явления.

Прежде всего разделение в хроматографических колонках происходит за счет различной сорбируемости компонентов смеси, а в конечном итоге за счет различий межмолекулярных взаимодействий. Поэтому следует рассмотреть основные закономерности сорбции (адсорбции и растворения), а также основные типы межмолекулярных взаимодействий.

В процессе разделения смеси полосы размываются в основном за счет различных диффузионных процессов. Поэтому следует рассмотреть также основные закономерности молекулярной диффузии.

АДСОРБЦИЯ

Адсорбция — явление концентрирования (поглощения) вещества на поверхности твердого тела [1]. Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной (в нашем случае газовой) фазы вещество называется *адсорбатом*. Когда происходит процесс поглощения в объеме тела, процесс называют *абсорбцией*. В том случае, когда происходит адсорбция и абсорбция, процесс называют *сорбцией* [2].

Адсорбция происходит сильнее на твердых телах с большой поверхностью. Поверхность 1 г адсорбента принято называть *удельной поверхностью*, ее выражают в м²/г. Твердые тела бывают непористые и пористые. В пористых частицах твердых тел имеются зазоры, микротрещины, сквозные каналы.

Непористые частицы размером от 0,1 до 0,3 мм (размер частиц, обычно используемых в газовой хроматографии) имеют небольшую удельную поверхность порядка сотых долей м²/г. В газовой хроматографии применяют в основном твердые тела со значительно большей удельной поверхностью: твердые носители в газо-жидкостной хроматографии обычно имеют поверхность 1—10 м²/г, адсорбенты в газо-адсорбционной хроматографии — 10—1000 м²/г. Такие боль-

шие поверхности твердые тела имеют в основном за счет внутренних пор. Чем меньше поры, тем обычно больше удельная поверхность. Размер пор в адсорбентах измеряют в ангстремах (один ангстрем равен 10⁻⁸ см), он колеблется от нескольких ангстрем до нескольких тысяч ангстрем. В одном адсорбенте обычно преобладает какой-то определенный размер пор, поэтому существует понятие среднего радиуса (или диаметр) пор. Если средний диаметр пор менее 1000 нм (100 Å), то адсорбент называют тонкопористым, если же более 2000—5000 нм, то — макропористым. Поры могут быть всевозможных типов: тупиковые, сквозные, цилиндрические, бутылкообразные и др. [3].

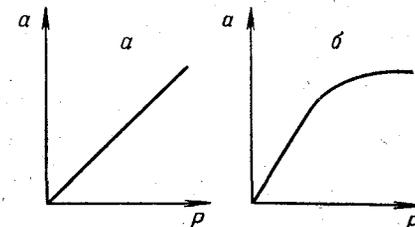


Рис. II, 1. Изотермы адсорбции Генри (а) и Ленгмюра (б).

Удельная поверхность зависит не только от размеров пор, но и от их числа, которое определяется объемом пор на 1 г адсорбента (см³/г).

В случае простых цилиндрических типов пор удельная поверхность (*s*), средний размер пор (*d_{cp}*) и объем пор (*V_п*) связаны простым соотношением:

$$d_{cp} \approx 4V_{п}/s \quad (II.1)$$

Для однородных поверхностей количество адсорбированного вещества (*a*) при небольших его концентрациях на поверхности обычно пропорционально концентрации (*c*) этого вещества в газовой фазе:

$$a = Kc \quad (II.2)$$

где *K* — константа, не зависящая от концентрации и постоянная при определенной температуре.

Это соотношение соответствует изотерме адсорбции Генри, его константа называется коэффициентом Генри (рис. II, 1а).

Концентрацию можно выразить через давление (*p*), при условии идеального состояния газа $c = pRT$, тогда:

$$a = K/RTp \quad (II.3)$$

Изотерма адсорбции изменится при больших давлениях, когда все вакантные места на поверхности уже заняты и достигнута емкость монослоя (*a_m*):

$$a = a_m K'p / (1 + K'p) \quad (II.4)$$

Это уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. II, 1б). В области малых давлений уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри.

В области промежуточных давлений адсорбция изменяется пропорционально некоторой степени давления, которая меньше единицы и больше нуля:

$$a = Kp^{1/n} \quad (\text{II. 5})$$

где $n > 1$.

Это уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха [2].

РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Чтобы понять особенности удерживания в газо-жидкостной хроматографии, необходимо рассмотреть основные закономерности растворения в случае идеальных растворов. Для идеальных растворов справедлив закон Рауля, который гласит, что парциальное давление растворенного вещества пропорционально его мольной доле [1]:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (\text{II. 6})$$

где p_1 — парциальное давление над раствором; x_1 — мольная доля растворенного вещества в растворе; p_1^0 — давление пара растворенного вещества в чистом виде при данной температуре.

Мольная доля равна отношению числа молей растворенного вещества (N_1) к сумме молей растворенного вещества и растворителя (N_2):

$$x_1 = N_1 / (N_1 + N_2) \quad (\text{II. 7})$$

Для разбавленных растворов $N_2 \gg N_1$, тогда:

$$x_1 \approx N_1 / N_2 \quad (\text{II. 8})$$

Таким образом, мольную долю (x_1) можно представить как растворимость вещества в растворителе в молях на моль. Подставляя это выражение в уравнение (II. 6), получим:

$$N_1 / N_2 \approx p_1 / p_1^0 \quad (\text{II. 9})$$

Число молей можно выразить следующим образом:

$$N_1 = m_1 / M_1 \quad \text{и} \quad N_2 = m_2 / M_2 \quad (\text{II. 10})$$

где m_1 и m_2 — масса соответственно растворенного вещества и растворителя; M_1 и M_2 — молекулярный вес, соответственно растворенного вещества и растворителя.

Подставляя соотношения (II. 10) в уравнение (II. 9), получим:

$$m_1 M_2 / m_2 M_1 = p_1 / p_1^0 \quad \text{или} \quad m_1 / m_2 = p_1 M_1 / p_1^0 M_2 \quad (\text{II. 11})$$

где m_1 / m_2 — растворимость, выраженная в граммах на грамм.

Из уравнений (II. 9) и (II. 11) можно сделать следующие выводы о закономерностях растворения газов в случае идеальных растворов:

1) все газы, имеющие одинаковые соотношения p_1 / p_1^0 , имеют и одинаковые мольные растворимости в любом растворителе;

2) при одинаковом парциальном давлении p_1 мольная растворимость газа в любой жидкости одинакова;

3) весовая растворимость любого газа при определенном значении p зависит от отношения M_1 / M_2 и, следовательно, наибольшая в растворителях с низким молекулярным весом;

4) весовая растворимость в данном растворителе повышается с повышением молекулярного веса растворенного вещества.

Температурную зависимость растворимости газов можно вывести из уравнения (II. 6). Если для удобства допустить, что $p_1 = 1$, то:

$$\lg X_1 = - \lg p_1^0 \quad (\text{II. 12})$$

Так как p_1^0 повышается с температурой, то значение X должно уменьшаться.

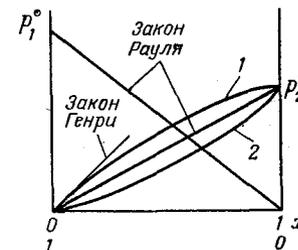


Рис. II. 2. Графическое изображение положительного (1) и отрицательного (2) отклонений от закона Рауля

Из уравнения Клаузиуса — Клапейрона $\ln p^0 = -\Delta H / RT$, где ΔH — теплота парообразования.

Тогда

$$\lg X_1 = \Delta H / RT + \text{const} \quad (\text{II. 13})$$

Для реальных растворов соотношение (II. 6) несправедливо. Наиболее близки к идеальным растворам бесконечно разбавленные растворы алканов в алканах.

На рис. II. 2 изображены диаграммы зависимостей парциальных давлений от состава смеси. Для идеальных растворов эти зависимости в соответствии с законом Рауля линейны. Для реальных растворов имеются положительные или отрицательные отклонения от законов Рауля.

Для того чтобы учесть наблюдаемое отклонение от закона Рауля, для реальных растворов вводят понятие коэффициента активности (γ):

$$p_1 = \gamma X_1 p_1^0 \quad (\text{II. 14})$$

Коэффициент активности — безразмерная величина, она является мерой отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов. Для идеальных растворов коэффициент

активности равен единице, для реальных растворов он будет больше или меньше единицы.

Положительное отклонение от закона Рауля означает, что парциальное давление над раствором больше, чем это следует из идеального соотношения, что возможно при плохой растворимости. В этом случае энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя меньше, чем энергия взаимодействия молекул растворителя друг с другом. При отрицательном отклонении от закона Рауля, наоборот, энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя больше, чем энергия взаимодействия молекул растворителя друг с другом. В газовой хроматографии молекулы разделяемых веществ обычно значительно меньше по молекулярным весам молекул растворителей, поэтому в газовой хроматографии преобладают положительные отклонения от закона Рауля. При положительном отклонении коэффициент активности больше единицы, при отрицательном отклонении — меньше.

В случае положительного отклонения имеется определенное сопротивление смешению жидкостей.

В идеальных растворах теплота смешения двух жидкостей равна нулю, в реальных растворах теплота смешения отличается от нуля.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Газовая хроматография подчиняется законам физической адсорбции и абсорбции, происходящей под действием сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий. В хроматографической колонке вещества сорбируются, определенное время находятся в сорбированном состоянии, а потом десорбируются потоком газ-носителя. Межмолекулярные силы притяжения — силы Ван-дер-Ваальса имеют электростатическую природу.

Существуют три вида межмолекулярных взаимодействий: ориентационное, индукционное и дисперсионное [1—3].

Ориентационное взаимодействие [1, 2] наблюдается между молекулами, имеющими постоянные дипольные моменты (т. е. такими молекулами, у которых центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают). Дипольный момент определяется произведением заряда на расстояние между центрами зарядов. Дипольные молекулы могут притягиваться или отталкиваться в зависимости от ориентации их относительно друг друга. Каждый диполь подвергается воздействию вращательного момента в поле другого диполя. Под действием вращательного момента диполь ориентируется так, чтобы положительный заряд был ближе к отрицательному. По распределению Максвелла — Больцмана ориентации, имеющие более низкие потенциальные энергии, будут статистически благоприятны, таким образом, притяжение преобладает над отталкиванием.

Энергия ориентационного взаимодействия определяется следующим уравнением:

$$E_{op} = -2/3 (\mu_1^2 \mu_2^2 / r^6) \cdot (1/kT) \quad (II. 15)$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты молекул; r — расстояние между центрами диполей; k — константа Больцмана; T — температура, К.

Как видно из соотношения (II. 15), ориентационное взаимодействие зависит от температуры, с повышением которой оно уменьшается. Это связано с тем, что с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул и ориентация молекул нарушается.

В том случае, когда в газовой хроматографии удерживаемые объемы в значительной степени определяются ориентационным взаимодействием (при разделении полярных веществ на полярном сорбенте), селективность разделения будет сильно уменьшаться с температурой.

Индукционное взаимодействие [1, 2] наблюдается между полярной молекулой и молекулой, имеющей нулевой дипольный момент. За счет зарядов молекулы, имеющей постоянный дипольный момент, в неполярной молекуле при ее приближении к полярной молекуле наводится индуцированный диполь. При этом происходит взаимодействие постоянного диполя с наведенным индуцированным; такое взаимодействие всегда приводит к притяжению.

Индукцированный дипольный момент пропорционален внешнему полю:

$$\mu_{инд} = \alpha E \quad (II. 16)$$

где α — коэффициент пропорциональности (поляризуемость молекулы); E — напряженность поля.

Энергия индукционного взаимодействия равна:

$$E_{инд} = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / r^6 \quad (II. 17)$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости взаимодействующих молекул; μ_1 и μ_2 — дипольные моменты (постоянный и индуцированный).

Это взаимодействие не зависит от температуры, так как при любой ориентации может возникнуть индуцированный заряд.

В газовой хроматографии роль индукционного взаимодействия сравнительно невелика. Максимальный вклад в удерживаемые объемы индукционного взаимодействия составляет 5—10%.

Рассмотренные виды межмолекулярного взаимодействия не могут объяснить взаимодействия неполярных молекул друг с другом, а на такое взаимодействие указывает возможность конденсации некоторых неполярных, в частности, благородных газов.

Для некоторых молекул характерно дипольное взаимодействие за счет квадрупольных моментов.

Влияние квадрупольей, в частности, у водорода и азота в некоторых случаях проявляется в газовой хроматографии. Однако взаимодействием за счет квадрупольей некоторых молекул может быть объяснена только сотая часть всего взаимодействия неполярных молекул.

Дисперсионное взаимодействие — взаимодействие между любыми (даже неполярными) частицами. На основании квантовомеханических представлений оно объясняется непостоянством электронной плотности в очень малые промежутки времени, например 10^{-6} с (среднее время акта сорбции). Таким образом, даже неполярный атом в любое мгновение обладает дипольным моментом. Мгновенный дипольный момент мал, и он постоянно колеблется по значению и направлению. Так как вероятность ориентации в любом направлении одинакова, то средний дипольный момент равен нулю. Если такой атом (или молекулу) поместить в электрическое поле, то скорость ориентации будет значительно меньше скорости движения электронов и молекула или атом не успеют ориентироваться относительно электрического поля. Поэтому все измерения в электрическом поле дадут нулевое значение дипольного момента.

Энергия дисперсионного взаимодействия определяется следующим уравнением:

$$E_{дис} = -\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2 / r^6 (I_1 + I_2) \quad (II. 18)$$

где I_1 , I_2 — потенциалы ионизации взаимодействующих молекул.

Дисперсионное взаимодействие — наиболее распространенный вид взаимодействия, оно не зависит от температуры. Вклад дисперсионного взаимодействия

даже для некоторых случаев взаимодействия двух полярных молекул может составлять более пятидесяти процентов. Во многих других случаях вклад дисперсионного взаимодействия преобладает.

Кроме ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий в газовой хроматографии важное место занимает еще один вид взаимодействия — водородная связь [1]. Водородная связь возникает при взаимодействии протонизированного ковалентносвязанного атома водорода, например водорода гидроксильной или аминогруппы органической молекулы, с атомом, имеющим электроотрицательный характер (O, N, F, Cl) и обладающим неподеленной электронной парой. Энергия образования водородной связи не превышает обычно 21—42 кДж/моль [1, 4]. Водородная связь может осуществляться только при определенной ориентации взаимодействующих атомов, поэтому она так же, как и ориентационное взаимодействие, зависит от температуры. Вклад водородной связи в удерживаемые объемы уменьшается с температурой настолько сильно, что в некоторых случаях в газовой хроматографии наблюдается изменение порядка выхода веществ с повышением температуры колонки.

При разделении спиртов, эфиров, кетонов, аминов и кислот на некоторых сорбентах в удерживаемые объемы большой вклад вносит водородная связь. В некоторых случаях весьма выгодно использовать водородную связь для селективного разделения веществ, образующих и не образующих водородные связи.

Комплексообразование также используется в газовой хроматографии, но значительно реже, чем перечисленные выше виды межмолекулярных взаимодействий. Используют возможность некоторых соединений, в частности непредельных соединений, вступать в слабые комплексы с серебром для селективного их разделения [5].

ДИФфуЗИЯ

Диффузия характеризуется разбавлением и расширением сконцентрированных зон вещества или же взаимным перемешиванием первоначально разделенных веществ. Диффузия — следствие одного из наиболее общих законов природы — второго закона термодинамики [6].

Если имеется градиент концентрации в любом объеме (области или зоны с разной концентрацией), то движение молекул направлено на выравнивание концентраций. В чистых веществах этот процесс называется самодиффузией, в многокомпонентных смесях — внутренней диффузией.

Размывание (расширение) пика в хроматографической колонке в значительной степени происходит вследствие диффузионных процессов.

Общий закон диффузии, известный как закон Фика [6], гласит, что поток молекул (dq/dt), диффундирующих через единицу пло-

щади за единицу времени, прямо пропорционален градиенту концентрации (dc/dx):

$$dq/dt = -D dc/dx \quad (II. 19)$$

Знак (—) в формуле (II. 19) указывает на то, что диффузионный поток направлен противоположно градиенту концентрации, т. е. в сторону уменьшения концентрации. Коэффициент пропорциональности D носит название коэффициента диффузии и численно равен потоку молекул через единицу площади за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

Для общего случая диффузии в трех направлениях можно записать следующее дифференциальное уравнение (второй закон Фика):

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (II. 20)$$

Зависимость диффузии в газовых и жидких средах от температуры. С повышением температуры коэффициенты диффузии в газовых и жидких средах возрастают. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в газе довольно сложная, она описывается несколькими уравнениями, одно из самых распространенных — уравнение Джиллиленда [6]:

$$D_r = [0,00437^{3/2} / p (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2] \sqrt{(1/M_1) + (1/M_2)} \quad (II. 21)$$

где p — суммарное давление газа; V_1 и V_2 — молярные объемы компонентов в газовой фазе и газе-носителе; M_1 и M_2 — молекулярные веса соответственно компонента и газа-носителя.

Однако на практике температурная зависимость может быть различной в разных системах.

В общем виде можно записать:

$$D_r = D_0 (T/T_0)^m p_0/p \quad (II. 22)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $T_0 = 273^\circ\text{C}$, $p_0 = 760$ мм рт. ст.

В табл. II, 1 приведены значения D_0 и m для разных систем.

Таблица II, 1. Значения D_0 и m для разных систем

Диффундирующий газ	Газ-носитель	D_0 , см/с	m
Кислород	Азот	0,181	1,75
Водород	То же	0,674	1,75
Водород	Воздух	0,611	1,75
Двуокись углерода	То же	0,138	2,00
Метанол	Водород	0,5059	1,75
Уксусная кислота	То же	0,4163	2,00
Этилацетат	»	0,2730	2,00
Диэтиловый эфир	»	0,2964	2,00
Бензол	»	0,2948	1,75

ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Как видно из уравнения (II.21), коэффициенты диффузии возрастают с температурой довольно значительно, например, с повышением температуры от 25 до 160 °C коэффициент диффузии возрастает в 2 раза, с повышением от 25 до 300 °C — в 4 раза.

Коэффициент диффузии в жидких средах связан с температурой следующим соотношением:

$$D_{ж} = k/2\pi (N_A/V)^{1/3} T/\eta \quad (II.23)$$

где k — константа Больцмана; N_A — число Авогадро; V — мольный объем, мл; η — вязкость жидкости.

Из уравнения следует, что коэффициент диффузии в жидкости пропорционален температуре в первой степени.

Для примера в табл. II, 2 приведены коэффициенты диффузии в жидкостях.

Таблица II, 2. Коэффициенты диффузии в жидких средах при 15 °C

Диффундирующее вещество	Жидкость-носитель	$D_{ж} \cdot 10^5$, см ² /с
Уксусная кислота	Метанол	1,54
Этилацетат	То же	2,10
Диэтиловый эфир	»	2,00
Бензол	»	2,12
Уксусная кислота	Бензол	1,92
Диэтиловый эфир	То же	2,21

Коэффициенты диффузии в жидкостях на четыре-пять порядков меньше, чем в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии. Под ред. Я. И. Герасимова. В 3-х томах. Т. 1. М., «Химия», 1969. 614 с.
2. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. Под ред. М. М. Дубинина. В томах Т. 1. М., Издательский центр, 1948. 781 с.
3. Грэг С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. Под ред. К. В. Чмутова. М., «Мир», 1970. 401 с.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964. 390 с.
5. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. И. Деметьевой. Л., «Недра», 1966. 420 с.
6. Giddings J. C. Dynamics of Chromatography. Part 1. Principles and Theory. N. Y., Marcel Dekker, Inc. 1965. 323 p.

ВРЕМЯ И ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ

Разделение в хроматографии основано на различной сорбимости разделяемых веществ. Если вещество не сорбируется, то оно не будет удерживаться в колонке и будет выходить быстро со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они определенное время будут удерживаться в колонке. Сорб-

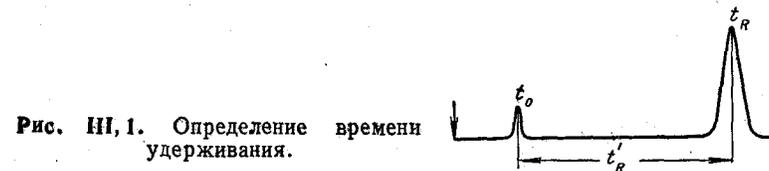


Рис. III, 1. Определение времени удерживания.

ционную способность хроматографической колонки характеризуют различными параметрами удерживания.

Время от момента пуска в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания t_R (рис. III, 1). В колонке оно складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул в газовой фазе (t_0) и времени, когда молекулы находятся в сорбируемом состоянии (t'_R):

$$t_R = t_0 + t'_R \quad (III.1)$$

Время нахождения молекул в газовой фазе зависит от доли пустот в заполненной колонке. Так как от опыта к опыту плотность набивки может изменяться, необходимо для характеристики истинной удерживающей способности колонки применять лишь t'_R , так называемое исправленное время удерживания (t'_R):

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (III.2)$$

Время удерживания зависит от скорости газа-носителя, поэтому на практике чаще пользуются удерживаемым объемом V_R (произведение времени удерживания на объемную скорость ω):

$$V_R = t_R \omega \quad (III.3)$$

Удерживаемый объем — это объем газа-носителя, который надо пропустить через хроматографическую колонку, чтобы элюировать данное вещество (эту величину можно считать физико-химической константой, так как она не зависит от скорости при постоянной температуре).

Исправленный удерживаемый объем (V'_R) равен:

$$V'_R = (t_R - t_0) \omega = t_R \omega - t_0 \omega = V_R - V_d \quad (\text{III. 4})$$

где V_d — объем пустот в колонке (мертвый объем).

В хроматографе V_d складывается из объемов всех пустот в газовой системе (дозатора, переходных соединений, колонок, детектора).

Объемную скорость газа-носителя чаще всего измеряют на выходе из колонки. Из-за сжимаемости газа-носителя объемная скорость неодинакова по всей длине колонки. В начале колонки она меньше, чем на выходе, поэтому вводится специальная поправка f , учитывающая перепад давления, для определения средней скорости [1]:

$$f = 3/2 [(p_1/p_0)^2 - 1] / [(p_1/p_0)^3 - 1] \quad (\text{III. 5})$$

где p_1 — входное давление; p_0 — давление на выходе колонки.

Удерживаемый объем зависит и от количества сорбента в колонке, поэтому для физико-химических измерений используют понятие удельного удерживаемого объема V_g (это исправленный удерживаемый объем, относящийся к 1 г сорбента). Удельный удерживаемый объем зависит от температуры, поэтому для точных физико-химических измерений его приводят к нулевой температуре.

$$V_g = (V'_R/m) \cdot (273/T) = (t'_R \omega / m) \cdot (273/T) \quad (\text{III. 6})$$

Значения V_g^0 приведены в различных монографиях и справочниках по газовой хроматографии [2].

Для особо точных физико-химических измерений иногда необходимо вводить поправку удерживаемого объема на давление пара воды (так как измерения проводят часто мыльно-пенным измерителем), а также на разность температур (на выходе из колонки и в колонке).

В газо-адсорбционной хроматографии вводят понятие абсолютного удерживаемого объема V_A , отнесенного к единице поверхности адсорбента A [3]:

$$V_A = V_g / A \quad (\text{III. 7})$$

где A — общая поверхность адсорбента в колонке.

Это справедливо только для макропористых адсорбентов, для которых удельный удерживаемый объем пропорционален удельной поверхности.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Относительные параметры удерживания практически не зависят от небольших колебаний параметров опыта, поэтому их чаще всего используют в тех случаях, когда необходимы точные значения величин удерживания, в частности для целей идентификации (проведение качественного анализа).

При расчете относительного времени удерживания исправленное время удерживания относят к исправленному времени удерживания стандартного вещества (чаще всего какого-либо n -алкана):

$$t_{\text{отн}} = t'_R / t'_{\text{ст}} = V'_R / V_{\text{ст}} \quad (\text{III. 8})$$

В качестве относительного параметра широко используют индекс Ковача [4]:

$$I = 200 [\lg(t_R/t_n) / \lg(t_{n+1}/t_n)] + 100n \quad (\text{III. 9})$$

где t_n, t_{n+1} — исправленные времена удерживания n -алканов с числом атомов углерода n и $n+1$; n — число атомов углерода в молекуле.

Индекс Ковача — безразмерная величина и может быть подсчитана с большой точностью. Индекс Ковача используют для идентификации веществ. Приращения индекса Ковача относительно какого-то вещества (чаще всего в ряду веществ одного класса) при изменении природы функциональных групп позволяют получить данные о природе межмолекулярных взаимодействий. При расчете индекса Ковача желательно подобрать n -алканы так, чтобы искомое вещество выходило на хроматограмме между ними.

ПАРАМЕТРЫ ПИКА

Важным параметром пика является коэффициент асимметрии, который используют для сравнения различных твердых носителей, адсорбентов и всей газовой системы хроматографа в целом. В идеальных условиях пик по форме близок к кривой Гаусса, т. е.

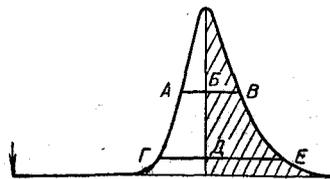


Рис. III. 2. Оценка асимметрии пиков.

симметричен. На практике пики по различным причинам часто несимметричны. Асимметрия пиков ухудшает разделение и затрудняет количественную обработку. Асимметричные пики появляются при разделении на неоднородных сорбентах, когда концентрации компонентов смеси относятся к нелинейному участку изотерм. Кроме того, это может быть вызвано в некоторых случаях кине-

тикой сорбции, наличием непродуваемых полостей. Асимметрию иногда оценивают отношением полуширин пика на половине его высоты (рис. III, 2), отношением отрезка ВВ к отрезку АВ. Точнее пользоваться отношением площадей половин пика (отношением заштрихованной части пика к незаштрихованной) либо отношением ДЕ к ГД (на 1/10 высоты) [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. Под ред. М. И. Яновского. М., Издательство, 1959. 320 с.
2. Gas Chromatography Retention Data, by W. O. Mc Reynolds. Preston Technical Abstracts Company, 1966. 320 p.
3. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
4. Wehrli A., Kovats E. Helv. chem. acta, 1959, v. 42, p. 2709—2712.
5. Столяров Б. В. и др. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., Изд-во ЛГУ, 1973. 284 с.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Хроматографический процесс состоит из двух стадий: разделение веществ и размывание полос разделяемых веществ. Если разделение — цель хроматографического процесса (т. е. полезный процесс), то размывание всегда приводит к ухудшению разделения. Разделение определяется разностью удерживаемых объемов ΔV_R (рис. IV, 1). Чем больше эта разность, тем лучше разделение.

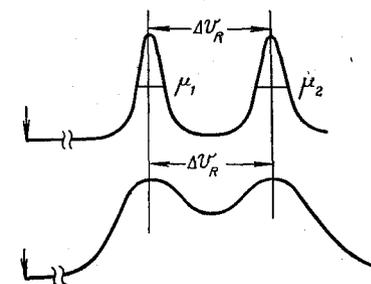


Рис. IV, 1. Оценка разделительной способности хроматографической колонки.

Однако при одном и том же значении ΔV_R в некоторых случаях полное разделение не достигается из-за большого размывания. При выборе оптимальных условий хроматографического разделения обычно стремятся к получению максимального значения ΔV_R и минимального значения ширины полосы μ (рис. IV, 1). Вся теория хроматографии сводится к рассмотрению и оптимизации этих величин.

Разделение определяется природой сорбента и сорбата, температурой, при которой происходит разделение, и в конечном итоге различием энергий межмолекулярного взаимодействия сорбат — сорбент. На основании определенных сведений по адсорбции, растворению и вообще межмолекулярным взаимодействиям можно уже судить о возможности хроматографического разделения.

Сорбция связана со статикой хроматографического процесса. Наиболее существенное отличие хроматографического процесса от статических условий сорбции заключается в том, что в хроматографических колонках обеспечивается многократность актов сорбции

и десорбции, поэтому даже при ничтожно малом различии в сорбируемости веществ можно достичь их хроматографического разделения.

Размывание полос в хроматографической колонке — это процесс, специфичный для хроматографии, все основные теории хроматографии связаны именно с процессами размывания.

Вначале газовая хроматография развивалась как эмпирический метод, но, начиная с 1956 года, были многочисленны попытки разработки теории хроматографии, описывающей скорость продвижения полос по колонке и размывание полос. Наибольшее внимание было уделено вопросам динамики процесса (скорости продвижения, диффузии и массообмену). Создание теории, описывающей количественно хроматографический процесс, связано с значительными, в некоторых случаях непреодолимыми трудностями. Эти трудности связаны, во-первых, с неопределенностью многих параметров (в частности, структуры насадки) и, во-вторых, невозможностью точного решения дифференциальных уравнений, описывающих размывание полос.

Теоретический подход зависит от формы изотермы сорбции, в связи с этим различают *линейную* или *нелинейную* хроматографию, в зависимости от равновесности процесса массообмена различают *идеальную* и *неидеальную* хроматографию. Возможны следующие сочетания: линейная — идеальная хроматография; нелинейная — идеальная хроматография; линейная — неидеальная хроматография; нелинейная — неидеальная хроматография.

Теория линейной хроматографии рассматривает процессы, которые описываются линейной изотермой сорбции. В этом случае на хроматограмме получаются симметричные пики. Теория нелинейной хроматографии рассматривает процессы, которые характеризуются нелинейной изотермой (выпуклой или вогнутой). Проведение хроматографического процесса для этого случая приводит к несимметричным пикам.

Теория идеальной хроматографии основана на допущении мгновенного установления равновесия, т. е. на допущении весьма высокой скорости внешней и внутренней диффузии. Теория же неидеальной хроматографии рассматривает реальный процесс и учитывает скорость установления равновесия.

Первое сочетание наиболее простое. В случае нелинейной изотермы математическая обработка значительно усложняется. Наиболее распространена линейная — неидеальная хроматография.

Для рассмотрения процессов хроматографического размывания используют четыре теории: теория теоретических тарелок, молекулярно-кинетическая теория, теория моментов и теория скоростей (теория макроскопических постоянных). Как было указано выше, из-за многих геометрических неопределенностей в колонке теория с использованием молекулярно-кинетических представлений не получила развития. Ниже будут рассмотрены только теории тарелок, моментов и скоростей.

ТЕОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК

Теория теоретических тарелок — общий метод описания многостадийных процессов. Представление о теоретической тарелке взято из теории дистилляции. В дистилляции разделение происходит на отдельных ступенях, на которых осуществляется равновесие между фазами, затем фазы разделяют. Каждая такая ступень называется теоретической ступенью или теоретической тарелкой. В хроматографической колонке, заполненной сорбентом, одна из фаз находится в непрерывном движении и полное равновесие иногда сразу не достигается. В таких случаях длина слоя, на котором достигается равновесие между двумя фазами, условно называется высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ).

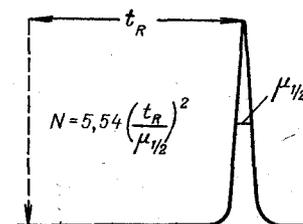


Рис. IV. 2. Определение числа теоретических тарелок (N) по параметрам пика.

Впервые в хроматографию теория тарелок введена Мартином и Сингом [1]. Хотя представление о теоретических тарелках в хроматографии носит формальный характер, теория тарелок позволяет описывать движение области максимальной концентрации, экспериментально оценить ширину полосы и оценить эффективность (степень размывания) хроматографической колонки. Согласно теории тарелок, вся колонка состоит из ряда равновесных зон, т. е. теоретических тарелок. Время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок N [1]:

$$t_R = kN \quad (IV.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Ширина полосы μ связана с N следующим соотношением [1]:

$$\mu \approx k4 \sqrt{N} \quad (IV.2)$$

Из этих соотношений следует, что число теоретических тарелок легко определить из хроматограммы, для этого достаточно измерить время удерживания и ширину пика:

$$N = 16 (t_R/\mu)^2 \quad (IV.3)$$

Ширину пика в этом случае измеряют в основании пика. Но это неудобно, так как нужно проводить касательные точно к сторонам пика. Поэтому на практике наибольшее применение нашла следующая формула:

$$N \approx 5.54 (t_R/\mu_{1/2})^2 \quad (IV.4)$$

где $\mu_{1/2}$ — ширина пика на половине высоты.

Величина $\mu_{1/2}$ легко, быстро и с достаточной точностью может быть определена (рис. IV, 2).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке H (ВЭТТ), определяется отношением длины колонки L к N :

$$H = L/N \quad (IV.5)$$

ВЭТТ имеет размерность длины и часто измеряется в миллиметрах. Благодаря легкости определения непосредственно из хроматограмм величины N и H широко используют на практике. Как будет показано ниже, величина H непосредственно связана с рядом других параметров колонки.

ТЕОРИЯ МОМЕНТОВ

В последние годы широко используют для описания хроматографических процессов теорию статистических моментов [2]. Метод моментов применяют для анализа кривых, аналитическое выражение которых найти невозможно.

Для случайной величины, плотность распределения вероятностей которой обозначим $p(t)$, моменты (m_k) определяются соотношением:

$$m_k = \int_0^{\infty} p(t) t^k dt \quad (IV.6)$$

Первый момент представляет собой математическое ожидание случайной величины. Отношение m_1/m_0 дает абсциссу центра тяжести кривой плотности распределения.

Наряду с обычными моментами m_k рассматриваются также центральные моменты μ_k :

$$\mu_k = \frac{1}{m_0} \int_0^{\infty} [t - (m_1/m_0)]^k p(t) dt \quad (IV.7)$$

Центральные моменты характеризуют разброс значений случайной величины относительно ее математического ожидания. Естественно, что первый центральный момент равен нулю. Второй центральный момент называется дисперсией, а квадратный корень из дисперсии, взятый с положительным знаком, называется основным отклонением $\sigma = \sqrt{\mu_2}$. Третий момент характеризует асимметрию распределения.

Основными моментами называют отношения r центрального момента того или иного порядка к основному отклонению в соответствующей степени:

$$r_k = \mu_k/\sigma^k, \quad r_0 = 1, \quad r_1 = 0, \quad r_2 = 1, \quad r_3 = \mu_3/\sigma^3, \quad r_4 = \mu_4/\sigma^4 \quad (IV.8)$$

Третий основной момент r_3 служит мерой косоности, а разность между четвертым основным моментом и числом 3 $r_4 - 3$ служит мерой крутости.

Поскольку мгновенная концентрация, регистрируемая детектором, пропорциональна числу частиц, выходящих из колонки в данный момент времени, то в хроматографии выходную кривую можно рассматривать как плотность вероятности распределения времени выхода молекул анализируемого вещества. В этом случае момент первого порядка, как уже указывалось, представляет собой абсциссу центра тяжести выходной кривой, т. е. среднее время пребывания молекул исходного вещества в колонке ($m_1/m_0 = t_R$). Эта величина в общем случае отличается от принятого в хроматографии определения времени удерживания t_R

как времени выхода максимума пика. На практике иногда удобно использовать приближенное соотношение:

$$t_{11} = t_R + 3/2 (t_{1/2} - t_R) \quad (IV.9)$$

где $t_{1/2}$ — время выхода из колонки половины введенного вещества.

Положение медианы $t_{1/2}$ определяют планиметром из условия, что перпендикуляр к оси времени, восстановленный в точке $t_{1/2}$, делит площадь выходной кривой пополам.

Второй центральный момент — дисперсия $\sigma = \sqrt{\mu_2}$ — определяет среднее отклонение отдельных точек кривой от арифметического среднего. Положительное значение третьего момента означает, что передняя часть (до максимума) хроматографической кривой круче задней.

Моменты могут быть легко определены по элюционной кривой, но получены также формулы, выражающие статистические моменты выходных кривых через структурные, равновесные и кинетические постоянные. Это позволяет использовать данные, полученные в хроматографическом эксперименте, при решении проблем динамики адсорбции. Появляется возможность экспериментально определять коэффициенты диффузии и массопередачи.

Представляют интерес величина H , характеризующая рассеяние выходной кривой [2], и z , связанная с асимметрией выходной кривой:

$$H = \frac{\mu_2 L}{\mu_1^2} = 2A + \frac{2D}{u} + \frac{2}{15} \frac{\varphi(1+k_n)^2}{(1+\varphi+\varphi k_n)^2} \frac{R^2}{D_r} u \quad (IV.10)$$

$$z = \frac{\mu_3}{\mu_1^{3/2}} L^2 = 12 \frac{D^2}{u^2} + 24 \frac{AD_g}{u} + 12A^2 + \frac{4}{5} \frac{D_g R}{\varphi D_r} + \frac{4}{5} \frac{ARu}{\varphi D_r} + \frac{4}{105} \frac{R^4}{D_r^2} + \frac{u^2}{\varphi^2} \quad (IV.11)$$

где L — длина колонки; A и D_g — постоянные, при помощи которых выражается коэффициент продольной диффузии $D_p = D_g + Au$; u — линейная скорость газа-носителя, рассчитанная на свободное сечение колонки; $\varphi = e_1/e_e$ — отношение внутренней пористости e_1 зерен адсорбента к e_e — внешней пористости; D_r — коэффициент внутренней диффузии; $k_n = (a/e_1)c_i$; a — количество вещества, адсорбированное на поверхности адсорбента и отнесенное к единице объема пор в условиях равновесия; c_i — равновесное количество адсорбата в единице объема пор адсорбента.

ТЕОРИЯ СКОРОСТЕЙ

(ТЕОРИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ)

Размывание полос в хроматографической колонке происходит по различным причинам [3]. Можно выделить три вида размывания.

1. Размывание, связанное с различной скоростью движения по слою сорбента зон с разными концентрациями («термодинамическое» размывание).

2. Диффузионные размывания (кроме молекулярной диффузии, в эту группу входят вихревая диффузия, динамическое размывание, стеночный эффект).

3. Кинетическое размывание, связанное со скоростью внешнего и внутреннего массообмена.

В теории скоростей допускается, что эти виды размываний независимы, это означает, что они аддитивны. В связи с этим вводит-

ся понятие эффективного коэффициента диффузии, который равен сумме всех видов размываний. Исследуется зависимость этого эффективного коэффициента от линейной скорости. Эффективный коэффициент диффузии непосредственно связан с величиной ВЭТ.

«Термодинамическое» размывание (равновесная хроматография) наблюдается в том случае, когда концентрации соответствуют нелинейному участку изотермы сорбции. При этом допускается, что равновесие устанавливается, кинетическое и диффузионное размывания отсутствуют. Нужно определить зависимость скорости перемещения зон u_c сорбируемых веществ разной концентрации от параметров опыта [3]:

$$u_c = (\partial x / \partial t)_c \quad (IV.12)$$

Для этого рассмотрим распределение вещества по слою в некоторый момент времени t .

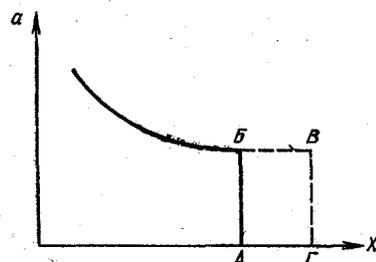


Рис. IV.3. Распределение концентрации при наличии отвесного фронта (к выводу скорости движения полосы).

Целесообразно описывать распределение суммарного количества вещества, приходящегося на единицу объема насадки a . За a принимают сумму сорбированного вещества и свободного, находящегося в газовой фазе в единице объема. Тогда

$$a = \kappa c + a_{\text{нст}} \kappa_1 \quad (IV.13)$$

где κ — доля свободного сечения колонки; c — концентрация сорбата; $a_{\text{нст}}$ — сорбция, рассчитанная на единицу объема сорбента, а не насадки; κ_1 — доля сорбента в колонке.

Для упрощения возьмем случай продвижения переднего резкого (отвесного) фронта полосы (рис. IV.3). За время Δt фронт полосы продвинется на расстояние Δx . Если сечение равно 1 см^2 , можно принять, что в слое ABB' находится $a\Delta x$ вещества. В то же время мы знаем, что через плоскость AB прошло $uc\Delta t$ вещества. Можно составить баланс:

$$a \Delta x = cu \Delta t \quad (IV.14)$$

Отсюда следует:

$$u_c = \Delta x / \Delta t = u / (a/c) \quad (IV.15)$$

В случае нелинейной изотермы

$$u_c = u / (\partial a / \partial c)_T \quad (IV.16)$$

При линейной изотерме сорбции, когда коэффициент Генри, равный отношению величины a к c , постоянен (не зависит от концентрации), термодинамическое размывание отсутствует.

Для идеальной равновесной хроматографии начальная ширина и форма полосы должны сохраниться. При наличии еще и диффузионного размывания полоса будет расширяться симметрично в обе стороны и на выходе колонки фиксируется симметричный пик (рис. IV.4а).

В случае нелинейной изотермы сорбции коэффициент Генри меняется с изменением концентрации. Для выпуклой изотермы (изотермы Лэнгмюра) с повышением концентрации коэффициент

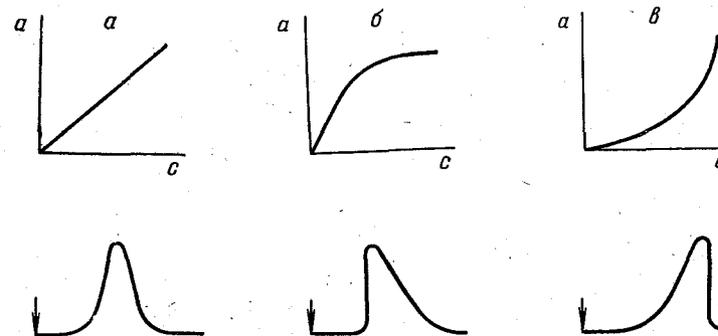


Рис. IV.4. Размывание полос для различных типов изотерм.

Генри уменьшается, а скорость продвижения зон с большими концентрациями возрастает. Это приведет к искажению формы пика. На выходе из колонки полоса регистрируется в виде пика с резким отвесным фронтом и растянутой задней границей (рис. IV.4б). Для вогнутой изотермы, наоборот, с повышением концентрации коэффициент Генри увеличивается, а скорость продвижения зон с большими концентрациями будет уменьшаться. Форма пика исказится так, что будет растянутый передний фронт и резкая задняя граница (рис. IV.4в).

В чем физическая сущность этих процессов?

Первый случай (изотерма выпуклая) типичен для адсорбента с энергетически неоднородной поверхностью. На такой поверхности имеются адсорбционные центры разной активности. При адсорбции молекулы в первую очередь занимают самые активные участки поверхности. Если самых активных центров адсорбции не хватило для других молекул, они будут вынуждены сорбироваться на менее активных центрах. Если же концентрация сорбируемых молекул велика, то большая часть их вынуждена сорбироваться на малоактивных центрах. Это означает, что на менее активных центрах молекулы в сорбированном состоянии будут находиться меньше

время и, следовательно, скорость их продвижения по слою сорбента будет выше.

Второй случай (изотерма вогнутая) возможен, в частности, при адсорбции сильнополярных веществ на неполярной поверхности. При адсорбции веществ в небольших концентрациях происходит взаимодействие сорбат—сорбент. Когда концентрация сорбируемых веществ увеличивается и плотность адсорбированных молекул больше емкости монослоя, кроме взаимодействия сорбат—сорбент будет иметь место взаимодействие сорбат—сорбат. А для полярных веществ, особенно склонных к ассоциации (спирты, вода и т. д.), такое взаимодействие значительно, поэтому зоны с большей концентрацией двигаются по слою сорбента с большей скоростью.

В обоих случаях получаются несимметричные пики, которые ухудшают разделительную способность хроматографической колонки и затрудняют количественные измерения, так как площадь несимметричного пика очень трудно измерить, а высота пика сложным образом меняется в зависимости от концентрации.

В аналитической газовой хроматографии нужно всегда стараться подобрать такие условия, чтобы термодинамическое размывание исключить. Этого можно достичь выбором таких адсорбентов, которые бы имели большой линейный участок рабочих концентраций на изотерме сорбции. Когда такого выбора нет, то нужно работать с малыми концентрациями, используя чувствительные детекторы. Повышением температуры разделения можно также увеличить линейный диапазон рабочих концентраций.

Диффузионное размывание. Молекулярная диффузия. Для хроматографических колонок небольшого диаметра диффузионное размывание рассматривают в основном только вдоль колонки, размывание в других направлениях ограничено стенками колонки, поэтому часто используют термин «продольная диффузия».

Тогда уравнение Фика [4] (см. уравнение II. 20) можно записать:

$$dc/dt = D (\partial^2 c / \partial x^2) \quad (IV. 17)$$

Одно из решений этого уравнения (при допущении, что начальная ширина полосы значительно уже конечной) приводит к кривой Гаусса [3]:

$$c = c_{\max} e^{-x^2/4Dt} \quad (IV. 18)$$

$$c_{\max} = q / \sqrt{\pi Dt}$$

где c — концентрация на расстоянии x от максимума; c_{\max} — концентрация в максимуме полосы; t — продолжительность размывания; q — общее количество вещества.

Выражение для кривой Гаусса записывается с включением стандартного отклонения σ , равного:

$$\sigma^2 = 2Dt$$

$$c = c_{\max} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (IV. 19)$$

Нормальная кривая, изображающая функцию (IV. 19), изображена на рис. IV. 5.

Представляется удобным измерять ширину кривой в единицах стандартного отклонения. Легко показать, что кривая имеет ширину 2σ на высоте $0,607 h$, 3σ — на высоте $0,324 h$, 4σ — на высоте $0,134 h$, 5σ — на высоте $0,044 h$. Для кривой Гаусса имеется определенная связь между высотой и стандартным отклонением (рис. IV. 6). В газовой хроматографии (в случае симметричных пиков) этой зависимостью пользуются для определения ширины полностью разделенных пиков.

Уравнение (IV. 19) справедливо для пустой колонки. Наличие сорбента изменяет эффективный коэффициент диффузии в газовой

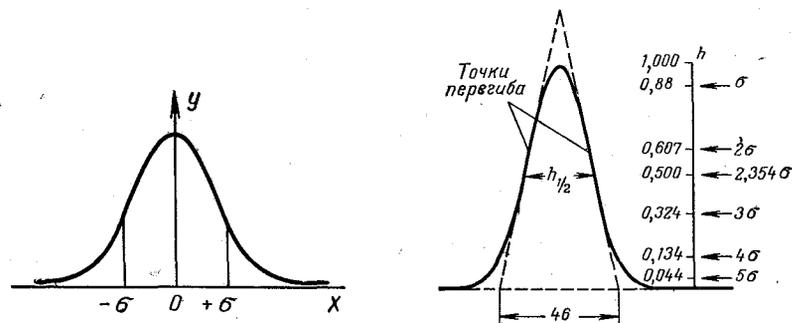


Рис. IV. 5. Вид кривой распределения Гаусса.

Рис. IV. 6. Связь между высотой и стандартным отклонением кривой Гаусса.

фазе. Каждая молекула лишь часть времени проводит в газовой фазе, в основном она находится в сорбированном состоянии. Поэтому коэффициент диффузии надо уменьшить на величину, пропорциональную отношению общего времени нахождения в колонке к времени нахождения в газовой фазе [3]. Время нахождения в газовой фазе (t_0) пропорционально доле свободного сечения (κ). Общее время нахождения в колонке пропорционально коэффициенту Генри, определяющему сорбцию на единицу объема сорбента:

$$K = \kappa + \kappa_1 K_{\text{ист}}$$

$$(t_0 + t_{\text{адс}}) / t_0 = (\kappa + \kappa_1 K_{\text{ист}}) / \kappa = K / \kappa \quad (IV. 20)$$

где $K_{\text{ист}}$ — коэффициент, определяющий сорбцию на единицу объема сорбента.

Таким образом

$$c = c_{\max} e^{-x^2 K / 4Dt} \quad (IV. 21)$$

В хроматографии целесообразнее исследовать ширину полосы в зависимости не от времени, а от длины слоя (L)

$$t = L / u_c = LK / u$$

В этом случае

$$c = c_{\text{макс}} e^{-x^2 u / 4 D \kappa L} \quad (\text{IV. 22})$$

Чтобы определить ширину полосы на слое, сделаем преобразования. Приняв $\mu_c = 2x$, прологарифмируем обе части уравнения (IV. 21) и возьмем ширину полосы на высоте e , получим:

$$\ln c = \ln c_{\text{макс}} - (\mu_c^2 u / 16 D \kappa L), \quad \mu_c^2 u / 16 D \kappa L = \ln \frac{c_{\text{макс}}}{c}$$

$$c_{\text{макс}} / c = e, \quad \mu_c = 4 \sqrt{D \kappa L / u} \quad (\text{IV. 23})$$

Получено выражение для ширины полосы на слое, ее выражают в сантиметрах. Однако на практике судят о ширине полосы по хроматограмме. Ширина полосы на хроматограмме имеет уже размерность времени или объема. Чтобы перейти к ширине полосы на хроматограмме (или в газовой фазе), необходимо определить время, в течение которого полоса будет вымываться с колонки, когда один ее край приблизится к концу колонки, и объем газа-носителя, необходимый для вымывания полосы со слоя. Время вымывания равно отношению ширины полосы на слое (μ_c) к линейной скорости движения этой полосы (u_c):

$$\mu_c / u_c = \mu_c K / u \quad (\text{так как } u_c = u / K) \quad (\text{IV. 24})$$

Ширина полосы на хроматограмме (в газовой фазе) равна произведению времени вымывания на объемную скорость газа носителя:

$$\mu = \mu_c u K S / u = \mu_c K S$$

где S — сечение колонки.

Подставляя в уравнение (IV. 23), получим:

$$\mu = 4 K S \sqrt{D \kappa L / u} \quad (\text{IV. 25})$$

Чем больше сечение колонки, тем больше будет размываться полоса. Чем больше коэффициент Генри, чем лучше вещество сорбируется, тем шире полоса. С повышением температуры коэффициент Генри уменьшается, поэтому с повышением температуры размывание уменьшается.

Вихревая диффузия. При движении полосы по колонке, заполненной зернами сорбента, наблюдается еще специфическое размывание, связанное с так называемой вихревой диффузией [4]. Это размывание определяется неоднородностью набивки, с разным сопротивлением потоку в различных частях сечения колонки. Общий поток газа-носителя при попадании в колонку распадается на отдельные микропотоки между зернами. Если сопротивление по сечению неоднородно, то там, где сопротивление меньше, поток будет продвигаться быстрее и, наоборот, там, где сопротивление больше, поток будет двигаться медленнее (рис. IV, 7). Это приведет к дополнительному размыванию полосы.

Для описания вихревой диффузии можно воспользоваться уравнением Эйнштейна [5]. По этому уравнению всякое диффузионное размывание можно описать как результат блужданий, совершаемых молекулами:

$$D = 1/2 \cdot \lambda^2 / \tau \quad (\text{IV. 26})$$

где λ — величина блуждания; τ — время блуждания.

В случае вихревой диффузии величина блуждания пропорциональна диаметру зерна (d_3):

$$\lambda \approx k d_3 \quad (\text{IV. 27})$$

Время блуждания определяется отношением величины блуждания к линейной скорости потока (u):

$$\tau = \lambda / u \quad (\text{IV. 28})$$

Подставляя полученные выражения в соотношение (IV. 26), получим:

$$D_{\text{вихр}} \approx k^2 u d_3 \quad (\text{IV. 29})$$

Вихревая диффузия пропорциональна диаметру зерна. Чем больше d_3 , тем больший вклад в размывание вносит вихревая диффузия.

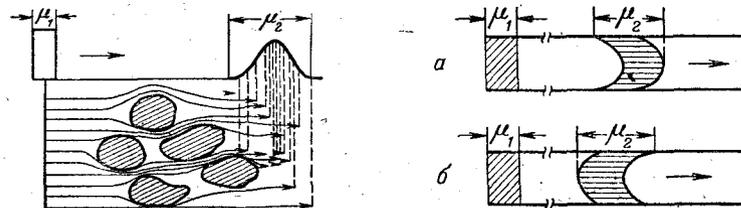


Рис. IV, 7. Размывание за счет вихревой диффузии.

Рис. IV, 8. Профиль скоростей потока по сечению колонки в случае динамического размывания (а) и большого вклада стеночного эффекта (б).

Не менее важной величиной является однородность зернения, так как чем уже фракция используемых зерен, тем однороднее набивка.

Динамическое размывание может быть в незаполненных, в частности, в капиллярных колонках, поскольку в центре трубки скорость газа больше, чем у стенок (рис. IV, 8, а).

Время блуждания молекул в этом случае равно [6]:

$$\tau = r^2 / D \quad (\text{IV. 30})$$

где r — радиус капилляра; D — коэффициент молекулярной диффузии.

Величина блуждания пропорциональна времени блуждания и линейной скорости в капилляре:

$$\lambda \sim k \tau u \quad (\text{IV. 31})$$

Подставляя полученные выражения в выражение (IV.26), имеем:

$$D_{\text{дин}} \approx r^2 u^2 / D \quad (\text{IV. 32})$$

Динамическое размывание в капиллярных трубках пропорционально квадрату радиуса трубки.

Стеночный эффект. Плотность набивки около стенок всегда меньше, а доля пустот больше, особенно при использовании зерен крупного размера. Это приводит к тому, что скорость газаносителя около стенок больше, чем в центре колонки (рис. IV, 8, б). В результате будет дополнительное размывание [6].

Воспользовавшись соотношением Эйнштейна, Голэй установил [3]:

$$D_{\text{ст}} \approx (b d_s)^2 u^2 / 8D \quad (\text{IV. 33})$$

где b — постоянная, равная отношению доли пустоты около стенки к доле пустоты в центре; d_s — диаметр зерен; u — линейная скорость; D — коэффициент молекулярной диффузии.

По данным Голэя, b может колебаться от 3 до 6. Стеночный эффект может вносить большой вклад, когда диаметр колонок значительно больше ВЭТТ.

В аналитических колонках небольшого диаметра (внутренний диаметр 2—4 мм) размывание за счет стеночного эффекта мало и им пренебрегают.

Кинетическое размывание. Задержка массообмена с поверхностью адсорбента вследствие медленности процессов адсорбции и десорбции также приводит к размыванию полосы. Задержка при адсорбции приводит к продвижению компонента в газовой фазе вперед, т. е. к размыванию переднего фронта полос, а задержка при десорбции приводит к размыванию заднего фронта. В том случае, когда скорости адсорбции и десорбции неодинаковы, такое размывание может быть несимметричным.

Для описания кинетического размывания воспользуемся понятиями из кинетики сорбции. В кинетике сорбции используется кинетический коэффициент β , имеющий размерность, обратную времени. Величина $1/\beta$ — характеристическое время, в течение которого происходит поглощение единицей объема сорбента количества вещества, находящегося в 1 см³ газовой фазы. Если вновь воспользуемся соотношением Эйнштейна, то характеристическое время равно времени блуждания. Благодаря наличию потока молекула за это время продвигается на величину u/β , следовательно, величина блуждания равна $\lambda = u/\beta$. Тогда

$$D_{\text{кин}} = u^2 / \beta \quad (\text{IV. 34})$$

Кинетика процесса физической адсорбции всегда определяется скоростью переноса вещества. Сам акт физической адсорбции происходит мгновенно. Существенную роль играет процесс переноса вещества от газа к поверхности — внешний массообмен (внешняя

диффузия), от поверхности во внутрь вещества — внутренний массообмен (внутренняя диффузия).

В общем случае происходит сложение диффузионных последовательных сопротивлений:

$$1/\beta = 1/\beta_1 + 1/\beta_2 \quad (\text{IV. 35})$$

где β_1, β_2 — коэффициенты массопередачи соответственно для внешней и внутренней диффузии.

С учетом коэффициента распределения K [3]:

$$D_{\text{кин}} = [u^2 K^2 / 2 (1 + K)^2] (1/\beta_1 + 1/\beta_2) \quad (\text{IV. 36})$$

Для внешнего массообмена (ламинарный режим)

$$\beta_1 \sim \sqrt{uD/a_s^3} \quad (\text{IV. 37})$$

Внутренняя массопередача имеет более сложный характер. В случае массопередачи в жидкой пленке:

$$\beta_2 \approx D_{\text{ж}} K / d_{\text{ж}}^2 \quad (\text{IV. 38})$$

где $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии в жидкости; $d_{\text{ж}}$ — толщина жидкой пленки на носителе.

Это приближенные зависимости.

Подставляя полученные выражения в уравнение (IV.36), имеем:

$$D_{\text{кин}} \approx [u^2 K^2 / 2 (1 + K)^2] (d^{3/2} / u^{1/2} D^{1/2} + d_{\text{ж}}^2 / D_{\text{ж}} K) \quad (\text{IV. 39})$$

Для расчета ширины полосы вводят понятие эффективного коэффициента диффузии, суммируя все виды диффузии:

$$D_{\text{эф}} = D_{\text{м}} + D_{\text{вихр}} + D_{\text{кин}} \quad (\text{IV. 40})$$

(для аналитических набивных колонок не учитывается стеночный эффект).

Подставим в это уравнение соотношения (IV.29), (IV.39) и, введя в выражение для молекулярной диффузии ($D_{\text{м}}$) коэффициент извилистости (γ), который учитывает, что молекулярная диффузия проходит не в пустой трубке, а заполненной зернами сорбента, получим:

$$D_{\text{эф}} \approx \gamma D + k_{\text{в}} u d_s + [K^2 d_s^{3/2} u^{3/2} / 2 (1 + K)^2 D^{1/2}] + [K/2 (1 + K)^2] d_{\text{ж}}^2 u^2 / D_{\text{ж}} \quad (\text{IV. 41})$$

Связь эффективного коэффициента диффузии с H . Эффективный коэффициент диффузии непосредственно связан с высотой, эквивалентной теоретической тарелке.

Если воспользоваться соотношением (IV.26), то за величину блуждания можно принять высоту тарелки:

$$\lambda = H \quad (\text{IV. 42})$$

Тогда время блуждания:

$$\tau = H/u \quad (IV. 43)$$

Подставляя полученные выражения в соотношение (IV. 26), имеем:

$$D_{эф} = 1/2Hu, \quad H = 2D_{эф}/u \quad (IV. 44)$$

Уравнения зависимостей H от скорости газа-носителя. Подставляя выражение (IV. 41) в уравнение (IV. 44) с соответствующими преобразованиями, получим:

$$H = \frac{2D_{эф}}{u} = \frac{2\gamma D}{u} + 2k_B d_s + \frac{K^2}{(1+K)^2} \frac{d_s^{3/2}}{D^{1/2}} u^{1/2} + \frac{K}{(1+K)^2} \frac{d_{ж}^2}{D_{ж}} u \quad (IV. 45)$$

В более простом виде:

$$H = A + B/u + C_1 u^{1/2} + C_2 u \quad (IV. 46)$$

Величина A определяет вклад вихревой диффузии, B — молекулярной диффузии, C_1 и C_2 соответственно внешней и внутренней диффузии в общее размывание.

Уравнение, связывающее H со скоростью, в таком виде получено Жуховицким и Джонсом [3]. Впервые подобное уравнение (в более простом виде) вывели Ван-Деемтер и Клинкаберг в 1956 г. [7]:

$$H = A + B/u + Cu \quad (IV. 47)$$

где

$$A = 2\lambda d_s, \quad B = 2\gamma D, \quad C = 2Kd_{ж}^2/3(1+K)^2 D_{ж}$$

имеют практически те же значения, что и в уравнении (IV. 41). В уравнении Ван-Деемтера учитывается только внутренняя диффузия, внешняя не рассматривается, хотя при выводе уравнения Ван-Деемтер получил выражение и для внешней диффузии. В окончательном выражении он опустил его, считая, что массообмен в газовой фазе происходит достаточно быстро.

Экспериментальная проверка уравнения Ван-Деемтера [8] показала, что необходимо в уравнение ввести и четвертый член, учитывающий внешнюю диффузию.

Теоретически точно подсчитать различные величины этого уравнения не представляется возможным. Однако их можно определить графически, для чего строят график зависимости H от линейной скорости на основе эксперимента. На графике (рис. IV, 9) показано, как можно оценить различные члены уравнения (IV. 47). Из графика же можно определить область оптимальных скоростей газа-носителя, при которых наблюдается наибольшая эффективность колонки (минимальное значение H).

В последние годы появились новые выражения для H . Обычно принималось, что вихревая диффузия не зависит от скорости потока газа-носителя. Однако в экспериментах появился ряд анома-

лий, в частности, в некоторых измерениях член A в уравнении (IV. 47) принимал отрицательные значения или близкие к нулю и зависел от скорости газа-носителя. Поэтому рядом исследователей предпринята попытка пересмотра классического выражения для вихревой диффузии. Наиболее полно эта теория развита Гиддингсом в его сопряженной теории [4]:

$$H_{вихр} = \sum 1/[1/(2\lambda_1 d_s) + D/\omega_1 d_s^2 u] \quad (IV. 48)$$

где $H_{вихр}$ — высота тарелки, обусловленная вкладом вихревой диффузии; λ_1 и ω_1 — величины, постоянные для данной колонки.

При малых скоростях потока H пропорциональна скорости, при высоких скоростях потока выражение переходит в классическую форму для вихревой диффузии. Гиддингс считает, что этот переход совершается при скоростях 10—100 см/с. Сопряженная теория экспериментально подтверждена измерениями Кизельбаха [8].

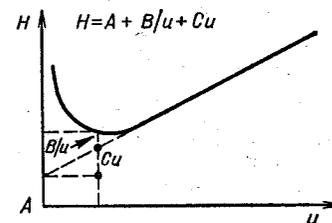


Рис. IV, 9. Определение констант уравнения Ван-Деемтера из зависимости H от u .

Следует отметить различие в записи члена внешней диффузии в уравнении Жуховицкого [3] и зарубежных ученых. В зарубежной литературе [4] внешнюю массопередачу записывают в следующем виде:

$$H_{внеш. мас} = b' [K^2/(1+K)^2] (d/D) u \quad (IV. 49)$$

где b' — константа; d — средний путь диффузии.

Жуховицким показано, что более правильна следующая запись [3]:

$$H_{внеш. мас} = b' [K^2/(1+K)^2] (d^{3/2}/D^{1/2}) u^{1/2} \quad (IV. 50)$$

Обычно зависимости H от u для одного и того же адсорбента, но различного зёрнения сильно отличаются. Однако зависимости так называемых приведенных высот тарелок от приведенной скорости газа-носителя одинаковы для разных зёрен адсорбента [9]. Во многих случаях эта зависимость имеет следующий вид [9, 10]:

$$h = (B/v) + Av^{0.33} + Cv \quad (IV. 51)$$

где $h = H/d_s$ — приведенная высота тарелки; $v = ud_s/D_m$ — приведенная скорость подвижной фазы.

Первый член представляет вклад в общее размывание продольной диффузии, второй — определяет качество набивки колонки

(для хорошо наполненных колонок величина A около 1 [10]), третий член отражает скорость массообмена между подвижной и неподвижными фазами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. Под ред. М. И. Яновского. М., Издательство, 1959. 320 с.
2. Grubner O., Underhill D. W. Separation Sci., 1972, v. 5, p. 555—582.
3. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостехиздат, 1962. 442 с.
4. Giddings J. C. Dynamics of Chromatography. P. 1. Principles and Theory, N. Y., Marcel Dekker, 1965. 380 p.
5. Einstein A. Ann. Phys., 1905 v. 17, p. 549.
6. Голей М. В. кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме. Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издательство, 1961. с. 39—60.
7. Van Deemter J. J., Znyderberg F. J., Klinkenberg A. Chem. Eng. Sci., 19, v. 15, p. 271—285.
8. Kieselbach R. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 1342—1345.
9. Kennedy G. J., Knox J. H. J. Chromatog. Sci., 1972, v. 10, p. 549—553.
10. Knox J. H., Parcher J. F. Analyt. Chem., 1969, v. 41, p. 1969—1974.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ, СЕЛЕКТИВНОСТИ И РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КРИТЕРИЕВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Теория хроматографии должна быть использована в первую очередь для решения практических задач: выбора оптимальных параметров опыта. Для изучения влияния параметров нужны объективные оценки, нужны критерии оценки. Критерии оценки необходимы также для сопоставления хроматографических методов и приборов в целом.

В литературе предложено и описано много различных критериев, из которых можно выделить четыре группы [1].

1. Критерии, оценивающие степень разделения.
2. Критерии селективности.
3. Критерии, оценивающие степень размывания, эффективность колонки. Эти критерии характеризуют свойства колонки, определяемые кинетикой и динамикой процесса, а также характеристиками дозатора и детектора.
4. Критерии, оценивающие все качества хроматографической установки, всю работу хроматографа в целом и включающие кроме степени разделения такие важные параметры, как сопротивление потоку и продолжительность анализа.

Степень разделения должна характеризовать чистоту фракции и определять долю основного компонента фракции, выражаемую безразмерной величиной (η). Эта величина должна определяться параметрами выходной кривой [1].

В случае линейной изотермы выходная кривая определяется тремя параметрами: удерживаемым объемом (V_R), определяющим положение максимума пика, концентрацией в максимуме (c_{\max}) и параметром σ , определяющим форму выходной кривой в соответствии с уравнением:

$$c = c_{\max} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (V.1)$$

С величиной σ связана ширина полосы μ :

$$\mu \approx 2\sqrt{1/\sigma} \quad (V.2)$$

Чистота фракции (η) зависит от соотношения высот пиков или концентраций в максимуме пика ($c_{\max 1}$ и $c_{\max 2}$).

Степень разделения двух соседних пиков на хроматограмме определяется разностью удерживаемых объемов (ΔV_g) и шириной пиков (μ).

При полном разделении пиков эти величины можно легко определить из хроматограммы. Критерий разделения R_1 (для полного разделения) записывается следующим образом (рис. V, 1) [1]:

$$R_1 = \Delta V_R / (\mu_1 + \mu_2) \quad (V. 3)$$

Если пики имеют вид кривой Гаусса, то для целей анализа разделение можно считать полным при $R_1 \geq 1$. Это наиболее распространенный критерий разделения, его широко используют на практике.

Жуховицкий и Туркельтауб [1] предложили критерии для неполного разделения и оценки степени разделения пиков, сильно отличающихся по высоте.

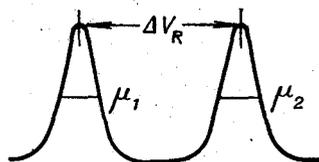


Рис. V, 1. Оценка критериев разделения по хроматограммам для полного разделения.

Для оценки чистоты фракции нужно знать, например, количество второго компонента (q_2) в первом (q_1). Это определяется следующим уравнением (интеграл вероятности) [1]:

$$q_2 = c_{\text{макс}} \int_{\Delta V/2}^{\infty} e^{-\sigma x^2} dx \quad (V. 4)$$

Представляет интерес связь чистоты фракции (η) с критерием разделения (R_1):

$$1 - \eta = (1/4 \sqrt{\pi} R_1) e^{-4R_1^2} \quad (V. 5)$$

Ниже приведены значения η в зависимости от R_1 [1]:

R_1	1/2	1	2
η , %	92	99,6	99,97

Из приведенных данных видно, что чистота фракции сильно зависит от критерия разделения. Даже при $R_1 = 1$ полного разделения не наблюдается, так как левая и правая части выходной кривой асимптотически приближаются к нулю. При расчете площадей пиков в аналитической газовой хроматографии этим можно пренебречь, но следует иметь в виду в препаративной хроматографии.

Эти расчеты сделаны при допущении, что пики имеют форму кривой Гаусса. На практике пики, как правило, отличаются от кривой Гаусса, кроме того, следует учитывать вытесняющий эффект второго, более сильно сорбирующего вещества.

СВЯЗЬ КРИТЕРИЕВ РАЗДЕЛЕНИЯ С ПАРАМЕТРАМИ ОПЫТА

Для определения связи критерия разделения R_1 с параметрами опыта нужно выразить величины ΔV_R и μ (см. уравнение V. 3) через основные параметры разделения [1].

Известно, что:

$$V_R = KSL \quad (V. 6)$$

где K — коэффициент Генри; S — сечение колонки; L — длина колонки.

Тогда

$$\Delta V_R = SL \Delta K \quad (V. 7)$$

Для ширины полосы μ воспользуемся ранее полученным выражением (IV. 23).

Подставляя выражения (IV. 23) и (V. 7) в уравнение (V. 3), получим:

$$R_1 = \Delta K / 8K \sqrt{Lu/D_{эф}} \quad (V. 8)$$

Селективность разделения в газовой хроматографии принято оценивать соотношением [1]:

$$K_c = (K_2 - K_1) / (K_2 + K_1) \quad (V. 9)$$

где K_c — критерий селективности.

Предположив, что для двух соседних пиков абсолютные значения коэффициентов Генри близки (при больших удерживаемых объемах оправдано, так как имеется минимальное различие коэффициентов Генри для соседних пиков), можно записать уравнение (V. 8) следующим образом:

$$R_1 \approx 1/4 (K_2 - K_1) / (K_2 + K_1) \sqrt{Lu/D_{эф}} \approx 1/4 K_c \sqrt{Lu/D_{эф}} \quad (V. 10)$$

Введя соотношение $H = 2D_{эф}/u$ в выражение под корнем, получим:

$$R_1 \approx K_c \sqrt{2L/H} / 4 \approx \sqrt{2} (K_c \sqrt{L/H}) / 4 \approx \sqrt{2} (K_c \sqrt{N}) / 4 \quad (V. 11)$$

Это уравнение непосредственно связывает критерий разделения R_1 , оценивающий степень разделения или разделительную способность колонки, с селективностью (K_c) и эффективностью (N) колонки (эффективность колонки здесь выражена числом теоретических тарелок).

Из уравнения (V. 11) можно определить выражение для минимальной длины слоя (минимальной длины колонки, необходимой для полного разделения):

$$L_{\text{мин}} = (8R_1^2 / K_c^2) H \quad (V. 12)$$

При $R_1 = 1$ (условие полного разделения)

$$L_{\text{мин}} = (8/K_c^2) H \quad (V. 13)$$

Представляет интерес связь между селективностью (K_c) и эффективностью (N) в уравнении (V.11) при определенном значении R_1 , при котором достигается полное разделение. Задачу можно сформулировать следующим образом: какое число теоретических тарелок необходимо для полного разделения компонентов при определенном значении селективности? Эта задача решена Парнеллом [2]. В зарубежной литературе селективность часто оценивают

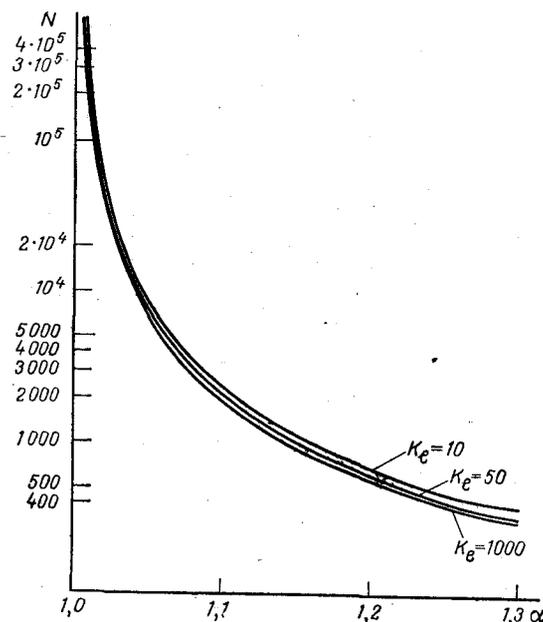


Рис. V, 2. Зависимость эффективности (N) от селективности (α) при $R_1 = 1$.

величиной α , равной отношению исправленных удерживаемых объемов или времен удерживания двух соседних пиков:

$$\alpha = t'_{R_2}/t'_{R_1} = V'_{R_2}/V'_{R_1} = K_2/K_1 \quad (V. 14)$$

При $\alpha = 1$ вещества не разделяются. Разделение возможно только при $\alpha > 1$. Такая оценка селективности очень удобна, так как α можно определить непосредственно из хроматограмм. В связи с тем что величина α равна отношению коэффициентов распределения (V. 14), по ней можно легко оценить различие в свободных энергиях для двух компонентов $\Delta(\Delta G)$ [3]:

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln \alpha \quad (V. 15)$$

Число тарелок, необходимое для полного разделения при $R_1 = 1$, равно (по Парнеллу) [2, 3]:

$$N = 16 (\alpha/\alpha - 1)^2 [(K_e + 1)K_e/e]^2 \quad (V. 16)$$

где $K_e = (t_{R_2} - t_0)/t_0$ — коэффициент емкости, равный отношению исправленного времени удерживания к времени удерживания несорбированного вещества.

В газовой хроматографии коэффициенты емкости обычно велики (более 30—50), поэтому третьим множителем в уравнении (V. 16) можно пренебречь. Из рис. V, 2 и таблицы видно, что зависимости N от α для $K_e = 50$ и $K_e = 1000$ близки.

Значения N при различных α

α	N				
	$K_e = 1000$	$K_e = 500$	$K_e = 100$	$K_e = 50$	$K_e = 10$
1,005	647 708	649 000	659 409	672 531	782 163
1,01	163 542	163 868	166 497	169 810	197 491
1,02	41 699	41 782	42 452	43 297	50 355
1,04	10 837	10 859	11 033	11 253	13 087
1,06	5 004	5 014	5 094	5 195	6 042
1,08	2 922	2 928	2 975	3 034	3 528
1,12	1 396	1 399	1 422	1 450	1 686
1,15	942	944	959	978	1 138
1,20	577	578	587	599	697
1,25	400	402	408	416	484
1,30	301	302	306	312	363

Рассмотрим графическую зависимость между N и α (рис. V, 2). При $\alpha = 1,02$ для полного разделения веществ ($R_1 = 1$) необходимо 42 000 теоретических тарелок. При $\alpha = 1,04$ требуется уже всего 10 000 теоретических тарелок. Таким образом, повышение селективности на 2% (увеличение α) снижает требования к эффективности (к необходимому числу теоретических тарелок) в четыре раза (т. е. на 400%). При увеличении α на 10% ($\alpha = 1,12$) требуется всего 1400 тарелок, т. е. требование к эффективности уменьшается в тридцать раз.

Число теоретических тарелок пропорционально длине хроматографической колонки. Таким образом, повышение селективности на 10% (повышение α от 1,02 до 1,12) позволяет уменьшить длину колонки в тридцать раз.

Необходимо это принимать во внимание при подборе сорбентов. На селективных сорбентах можно проводить разделение на значительно более коротких колонках.

Кроме того, из рис. V, 2 и таблицы можно сделать еще один практический вывод. Средняя эффективность набивных колонок колеблется от 1000 до 2000 тарелок на один метр длины, обычно используют колонки длиной от 1 до 4 м, т. е. с максимальной

эффективностью 8000 теоретических тарелок. Это означает, что на таких колонках можно разделить смеси, компоненты которых имеют $\alpha \sim 1,06$. При меньших значениях α необходимо использовать капиллярные колонки, на которых легко достигается значительно более высокая эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография, М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
2. Purnell J. H. J. Chem. Soc., 1960, p. 1268—1272.
3. Современное состояние жидкостной хроматографии. Пер. с англ. Д. Д. Новикова, Под ред. Дж. Кирклэнда, М., «Мир», 1974. 325 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПЫТА НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ПАРАМЕТРОВ

Одним из преимуществ хроматографического метода является возможность широкого выбора параметров опыта. Если по каким-либо причинам нельзя изменять одни параметры, то представляется возможность изменить другие и достичь практически тех же самых конечных результатов. Однако после выбора оптимальных параметров это достоинство становится недостатком, так как для получения точных количественных результатов нужно стабилизировать эти параметры.

Все параметры опыта можно разделить на три группы [1].

1. Параметры, характеризующие работу разделительной колонки: природа сорбента, температура колонки, геометрия колонки (длина, сечение, форма), зернение, толщина жидкой пленки или пористость адсорбента, характер набивки и др.

2. Параметры, связанные с газсм-носителем: природа, скорость и давление газа-носителя.

3. Параметры, связанные с работой дозатора и детектора: размер пробы, способ дозирования, чувствительность, инерционность, линейность, стабильность детектора.

Целесообразно также классифицировать все параметры по характеру их воздействия на степень разделения. Большая часть параметров определяет размывание, т. е. связана с динамикой и кинетикой процесса разделения, и меньшая часть связана со статикой процесса — это природа сорбента, температура и длина колонки. Вопросы выбора сорбента тесно связаны с теорией адсорбции и растворения. Вопросы же выбора условий для получения эффективной колонки относятся непосредственно к теории хроматографии. Знание основ теории хроматографии позволяет логически подойти к выбору оптимальных условий, т. е. ускорить и облегчить этот процесс выбора, в противном случае можно выбирать из бесконечного числа вариаций и поэтому поиски могут длиться долго.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА РАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

В общем виде можно выделить две крайние аналитические задачи [1].

В первой задаче — экспрессной хроматографии — необходимо получить полное разделение (определенное значение R_1) за заданное

время. Эта задача типична при использовании хроматографии для аналитического контроля в промышленности, когда необходимо разделить за короткое время.

Как ранее было установлено:

$$R_1 \approx (\sqrt{2}/4) (K_c \sqrt{L/H}) \quad (VI.1)$$

Перейдем от длины слоя к времени разделения:

$$t = L/u_c, \quad u_c = u/K, \quad t = LK/u, \quad L = ut/K \quad (VI.2)$$

Получим

$$R_1 \approx \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{ut}{KH}} \approx \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{t}{K(A/u + B/u^2 + C)}} \quad (VI.3)$$

так как

$$H/u = A/u + B/u^2 + C$$

Сокращение времени разделения часто связано с повышением скорости газа-носителя. Следовательно, при больших значениях u можно записать:

$$R_1 \approx (\sqrt{2}/4) (K_c \sqrt{t/KC}) \quad (VI.4)$$

Экспрессная хроматография требует применения сорбентов, на которых массообмен проходит быстро (малое значение коэффициента C).

Экспрессность всегда достигается за счет ухудшения разделения, так как $R_1 \sim \sqrt{t}$.

Во второй задаче, наоборот, время не ограничивается, а требуется достичь наилучшего разделения. Более полное разделение необходимо для получения точных количественных результатов, поэтому эта задача относится к прецизионной хроматографии [1].

Одним из путей улучшения разделения является увеличение длины колонки. Поэтому в качестве ограничивающего фактора в этом случае следует ввести доступное значение перепада давления в колонке.

Сопrotивление колонки при ламинарном потоке пропорционально длине и скорости, следовательно, необходимо рассматривать максимальное значение R_1 при заданном значении произведения Lu :

$$R_1 \approx \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{L}{H}} \approx \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{L}{Au + B + Cu^2}} \quad (VI.5)$$

При заданном uL значение R_1 будет максимальным при $u \rightarrow 0$ и $L \rightarrow \infty$:

$$K_1 \approx (\sqrt{2}/4) (K_c \sqrt{Lu/B}) \quad (VI.6)$$

Следовательно, в прецизионной хроматографии основное размывание будет за счет продольной молекулярной диффузии.

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТЕПЕНЬ РАЗДЕЛЕНИЯ

Рациональный выбор можно осуществить на основе критериев разделения. В этом разделе будет рассмотрено влияние отдельных параметров на степень разделения (критерий разделения R_1). В том случае, когда прямой связи между рассмотренным параметром и величиной R_1 нет, будет рассматриваться связь с селективностью и эффективностью разделения.

Природа сорбента. Выбор сорбента играет решающую роль в определении величины ΔV_R .

Степень разделения прямо пропорциональна критерию селективности:

$$R_1 \sim K_c \sim \Delta K/K \quad (VI.7)$$

Степень разделения пропорциональна разности коэффициентов Генри, но обратно пропорциональна их абсолютному значению. Задача оптимизации в этом случае сводится к следующему: нужно подобрать такой сорбент, чтобы при максимальном различии коэффициентов Генри их абсолютные значения были бы минимальными. С увеличением абсолютного значения коэффициента Генри увеличивается ширина полосы на хроматограмме.

Коэффициент Генри равен:

$$K = A e^{Q/RT} \quad (VI.8)$$

где A — константа; Q — теплота сорбции; R — газовая постоянная; T — температура, K .

Следовательно различие коэффициентов Генри сводится к различию теплот (энергии) сорбции, т. е. к различию межмолекулярных взаимодействий.

Селективность разделения будет зависеть также от доли сорбента в единице объема колонки.

Отношение коэффициентов Генри равно [1]:

$$l = K_2/K_1 = (\kappa + K_{ист2}\kappa_1)/(\kappa + K_{ист1}\kappa_1) \quad (VI.9)$$

Коэффициенты Генри (K_1 и K_2) определяют сорбцию единицей объема насадки. Уменьшение коэффициента за счет уменьшения количества растворителя приведет к уменьшению селективности при малых значениях $K_{ист}$. При больших значениях $K_{ист}$ в уравнении (VI.9) можно пренебречь κ , тогда

$$l = K_{ист2}/K_{ист1} \quad (VI.10)$$

и коэффициент селективности не будет зависеть от количества неподвижной фазы. Однако, если κ и $K_{ист}$ по абсолютному значению малы, то уменьшение κ_1 приведет к уменьшению коэффициента селективности, т. е. к ухудшению разделения.

Это легко проследить при сопоставлении набивных и капиллярных газо-жидкостных колонок с одной и той же неподвижной фазой [1]. Допустим, истинные коэффициенты Генри соответственно равны 30 и 20. Для набивных колонок $\kappa = 0,5$ и $\kappa_1 = 0,1$

(примерно одну пятую часть по объему от твердого носителя составляет жидкая фаза). Подставляя эти величины в уравнение (VI.9), получим:

$$l = 0,5 + 30 \cdot 0,1 / 0,5 + 20 \cdot 0,1 = 1,4 \quad (\text{VI. 11})$$

Для капиллярных колонок $\kappa \approx 1$ и $\kappa_1 \approx 10^{-2}$, тогда:

$$l = 1 + 30 \cdot 10^{-2} / 1 + 20 \cdot 10^{-2} = 1,09 \quad (\text{VI. 12})$$

а значения K_0 соответственно равны 0,17 и 0,045.

Таким образом, при использовании одной и той же жидкой фазы селективность набивных колонок выше, чем капиллярных.

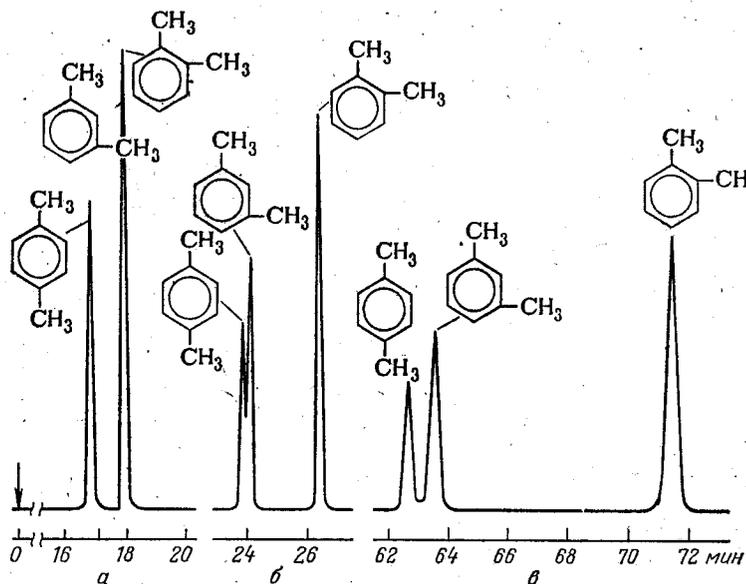


Рис. VI. 1. Хроматограммы *n*-, *m*-, *o*-ксилолов на капиллярной колонке длиной 50 м из нержавеющей стали с содержанием жидкой фазы — сквалана 5 (а), 10 (б) и 30% (в).

Поэтому при одном значении величины H в капиллярной хроматографии потребуется большая длина колонки.

В капиллярных колонках селективность может сильно меняться в зависимости от количества жидкой фазы. На рис. VI. 1 показано, что при небольших количествах жидкой фазы не наблюдается полного разделения ксилолов, хотя эффективность (число теоретических тарелок) очень высока. При увеличении количества жидкой фазы в колонке селективность возрастает и наблюдается полное разделение изомеров.

Температура сильно влияет на селективность разделения, влияющие температуры будут рассмотрены отдельно в следующей главе.

Длина колонки. Из уравнения (V.10) следует, что степень разделения пропорциональна квадрату корню из длины колонки (при увеличении длины колонки в 4 раза степень разделения увеличивается только в 2 раза). Практически степень разделения для набивных колонок увеличивается еще в меньшей степени. Дело в том, что при использовании колонок большой длины перепад давления в колонке возрастает и соответственно сильно меняется скорость потока по длине колонки. В связи с этим некоторые участки колонки будут работать не в оптимальном режиме и в целом эффективность колонок будет меньше, чем это следует из теоретического соотношения. Кроме того, работа на колонке большой длины всегда связана с неудобствами (в частности, обеспечение герметичности, потеря пробы при дозировании в испаритель, находящийся под высоким давлением). Поэтому в аналитической практике чаще всего используют колонки длиной 1—3 м.

Сечение колонки. Разделительная способность колонки обратно пропорциональна сечению колонки (см. уравнение IV.25). С уменьшением сечения колонки (уменьшением внутреннего диаметра колонки) возрастает эффективность и разделительная способность колонки, но до определенного предела, т. е. до того момента, пока не наступит падение доли сорбента в единице объема колонки (до момента сильного уменьшения селективности колонки) и перегрузки колонки.

При использовании малых проб (т. е. при использовании высокочувствительных детекторов) наиболее оптимальными колонками для аналитических целей являются колонки с внутренним диаметром 2—3 мм. В некоторых специальных случаях (в частности, анализ примесей), лучшие результаты получаются на колонке с внутренним диаметром 4 мм.

Форма колонки. С целью более компактного размещения в термостате хроматографические колонки изготавливают в виде небольших прямых, U-образных и спиралеобразных трубок. Наибольшей эффективности можно достичь на прямых и U-образных колонках по двум причинам: во-первых, такие колонки легче плотно наполнить (чем плотнее и однороднее набивка, тем выше эффективность), во-вторых, на спиралеобразных колонках (при большом радиусе кривизны) появляется дополнительное размывание, связанное с неоднородностью скоростей по сечению, сопротивление потоку у ближней (к центру окружности) стенки трубки меньше, чем у дальней стенки, так как пути прохождения газовых потоков у ближней стенки меньше, чем у дальней.

В термостате U-образные колонки желательно размещать вертикально, так как в процессе эксплуатации набивка в колонке всегда имеет усадку и сверху образуются пустые объемы. В вертикальных трубках легко убрать эти пустые объемы, засыпав дополнительно сорбент.

Размер зерен сорбента. Размывание хроматографических полос в значительной степени определяется размером зерен сорбента. Для всестороннего рассмотрения роли зернения нужно воспользоваться уравнением (IV.45). Прежде всего из уравнения следует, что размывание за счет вихревой диффузии уменьшается с уменьшением размеров зерен (вихревая диффузия пропорциональна диаметру зерна d_3). Третий член уравнения, определяющий внешнедиффузионное размывание, также в сильной степени зависит от диаметра зерна (пропорционально $d_3^{3/2}$, так как пути внешней диффузии между зёрнами определяются размером зерен).

Внутренний массообмен в газо-жидкостной хроматографии практически не зависит от диаметра зерна. В газо-адсорбционной же хроматографии диаметр зерна определяет также пути внутренней диффузии для объемно-пористых адсорбентов. Таким образом, абсолютный размер диаметра зерна, а также однородность зернения сильно влияют на эффективность колонки. Из уравнения (IV.45) следует, что чем меньше диаметр зерна, тем выше эффективность. Однако беспредельно уменьшать размер зерен нельзя. Слишком мелкие зерна приводят к большому сопротивлению колонки, что, в свою очередь, приводит к высоким входным давлениям, а это связано с рядом уже упоминавшихся выше неудобств.

Учитывая все эти обстоятельства, для аналитических целей чаще всего используют зерна диаметром 0,1—0,3 мм (от 120 до 40 меш)*. В этих пределах нужно выбирать фракцию как можно уже, например 0,1—0,12 мм или 0,2—0,25 мм.

Очень важно освободиться от мелких частичек пыли, которые всегда остаются на зернах, если их не подвергнуть отмучиванию в дистиллированной воде.

Более плотная набивка достигается при использовании зерен сферической или эллипсоидной формы.

Толщина жидкой пленки. Увеличение количества жидкой фазы на твердом носителе (увеличение толщины пленки) приводит, с одной стороны, к увеличению селективности за счет увеличения доли сорбента в единице объема колонки, а с другой стороны — к уменьшению эффективности (рис. VI, 2), увеличению размывания, так как величина H пропорциональна квадрату толщины пленки жидкости. Поэтому для каждого типа твердого носителя и жидкой неподвижной фазы имеется определенное соотношение, при котором реализуется наибольшая разделительная способность колонки. На рис. VI, 3, в частности, показано, что для диатомитовых носителей наибольшее значение R_1 получается при нанесении 15% жидкой фазы (от массы твердого носителя). В том случае, когда надо получить хроматографическую колонку с максималь-

* Меш характеризует сетку, цифра обозначает число отверстий на длине в один дюйм (2,54 см), причем расстояние одного отверстия от другого равно диаметру отверстия. Чтобы перевести меш в мм, нужно число меш умножить на два и 2,54 см поделить на полученное значение.

ной разделительной способностью, следует определить это оптимальное соотношение и нанести необходимое количество жидкой фазы.

Удерживаемый объем пропорционален количеству жидкой фазы в колонке:

$$V_R = V_d + KV_{ж} \quad (\text{VI.13})$$

где V_d — объем пустот в колонке; K — коэффициент распределения; $V_{ж}$ — объем жидкой фазы.

Поэтому для высокомолекулярных высококипящих веществ, которые сильно удерживаются в колонке, используют сорбенты с небольшим количеством жидкой фазы (0,5—3%), так называемые

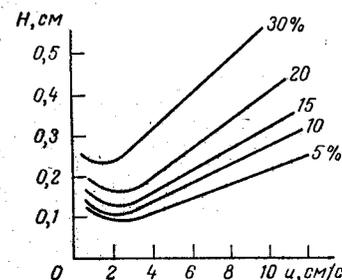


Рис. VI, 2. Зависимость H от u для бензола на колонке, наполненной диатомитовым носителем с различным содержанием жидкой фазы — сквалана (указано на рис.).

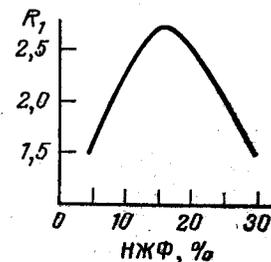


Рис. VI, 3. Зависимость критерия разделения R_1 (бензол и толуол) от количества жидкой фазы.

малоемкие колонки [2]. Такие колонки широко применяют в высокотемпературной газовой хроматографии, в частности, для анализа остатков пестицидов в различных средах, анализа стероидов в биологических жидкостях и др. Чаще всего в этих случаях используют 2—3% жидкой фазы (обычно SE = 30, QF = 1, OV = 1, OV = 17 и др.). Кроме уже упомянутого преимущества (значительного сокращения удерживаемых объемов) такие колонки более эффективны и устойчивы. За счет адсорбционного поля поверхности твердого носителя давление пара жидкой фазы над таким сорбентом меньше и, следовательно, меньше фоновый ионный ток. Меньший фон позволяет использовать, во-первых, более эффективно режим программирования и, во-вторых, более чувствительные шкалы прибора.

Колонки малой емкости имеют и существенные недостатки: небольшая селективность (по сравнению с обычными колонками) и малая емкость, что вынуждает для избежания перегрузки колонки использовать малые пробы и высокочувствительные детекторы.

Природа газа-носителя. В газовой хроматографии при небольших давлениях инертные газы-носители практически не адсор-

бируются, особенно в газо-жидкостной хроматографии. Поэтому природа газа-носителя практически не влияет на селективность разделения, за исключением некоторых случаев в газо-адсорбционной хроматографии при разделении газов на активных тонкопористых адсорбентах или при использовании газов-носителей с добавками сильно сорбирующих веществ, в частности воды [3].

Природа газа-носителя может оказывать влияние на размывание пиков. Из уравнения зависимости H от линейной скорости следует, что коэффициенты молекулярной диффузии веществ (которые зависят от среды, типа газа-носителя) входят в члены, описывающие молекулярную диффузию и внешний массообмен.

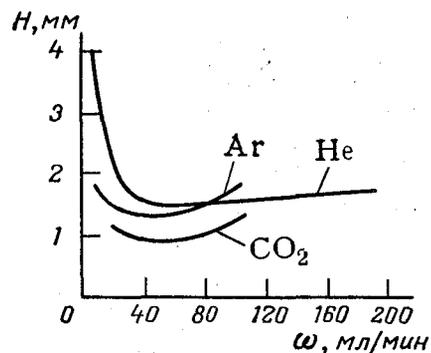


Рис. VI.4. Зависимость H от ω для пропана при использовании различных газов-носителей (колонка 100 см \times 4 мм с силикагелем с порами размером около 1000 нм и сферическими зёрнами 0,5–1,0 мм, температура 50 °С).

Причем, если в первом случае (молекулярная диффузия) величина H прямо пропорциональна коэффициенту молекулярной диффузии, то во втором случае (внешний массообмен) — обратно пропорциональна.

Если измерить зависимости H от объемной скорости для одного и того же вещества, но с разными газами-носителями, например гелием и двуокисью углерода, то получим графики, изображенные на рис. VI.4. Из рисунка следует, что при малых скоростях, когда преобладает размывание за счет молекулярной диффузии (второй член уравнения IV.45), более высокой эффективности можно достичь с газом-носителем, имеющим большой молекулярный вес, так как коэффициенты молекулярной диффузии в таком газе будут меньше. При больших скоростях картина меняется, большей эффективности можно достичь с более легким газом, так как в этом случае размывание происходит в основном за счет медленных процессов сорбции и десорбции и для ускорения процесса внешней массопередачи нужны большие коэффициенты молекулярной диффузии (здесь уместно напомнить, что внешний массообмен при ламинарных потоках происходит только за счет молекулярной диффузии).

В экспрессной хроматографии, когда применяют большие линейные скорости, выгоднее применять легкие газы-носители (на-

пример, гелий). В прецизионной хроматографии (при использовании малых линейных скоростей газа-носителя) выгоднее применять более тяжелые газы-носители (аргон, азот и двуокись углерода).

В капиллярной хроматографии, когда чаще всего работают при больших скоростях газа-носителя (т. е. в кинетической области зависимости ВЭТТ от u), выгоднее использовать легкие газы-носители (гелий)*.

Например, замена двуокиси углерода на водород при малых скоростях приводит к увеличению коэффициента диффузии в 4,5 раза и, следовательно, к увеличению ширины полосы более чем в 2 раза. При больших скоростях, где одним из контролируемых процессов является внешний массообмен, замена двуокиси углерода на водород уменьшит ширину полосы примерно в 1,5 раза. В капиллярной хроматографии в области внешнедиффузионной массопередачи и динамической диффузии $H \sim 1/D$ и, следовательно, при переходе от азота к водороду уменьшается почти в 4 раза.

Сопротивление колонки, перепад давления колонки кроме других факторов определяются также и природой газа-носителя (вязкостью газов). Это свойство газа-носителя имеет немаловажное значение при использовании колонок большой длины, на которых возможны большие перепады давления. В табл. VI.1 приведены значения вязкостей некоторых газов, которые применяют в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы.

Таблица VI.1. Вязкость газов

Газ	Температура, °С	Вязкость, $(\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2) \cdot 10^{-6}$	Газ	Температура, °С	Вязкость, $(\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2) \cdot 10^{-6}$
Азот	20	18,4	Воздух	20	18,1
Аммиак	20	10,8	Гелий	0	18,9
Аргон	0	21,0	Кислород	20	20,9
Водород	20	9,5	Метан	20	12,0
Водяной пар	15	9,8			

В последнее время в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используют пары сорбирующихся веществ, в частности водяного пара [3, 4]. Применение водяного пара в качестве подвижной фазы приводит к уменьшению времени удерживания и исключает асимметрию пиков за счет блокирования активных центров и повышения однородности поверхности полярных веществ. Это проявляется особенно сильно для полярных веществ, таких, как жирные спирты, фенолы, амины. Кроме того, применение водяного

* Из-за взрывоопасности использовать водород в качестве газа-носителя не рекомендуется.

пара как подвижной фазы дает возможность определять примеси в водных смесях (природные и сточные воды).

Скорость газа-носителя. Скорость газа-носителя — один из важных параметров хроматографического опыта. Он оказывает большое влияние на эффективность, следовательно, и на степень разделения. Выше неоднократно уже упоминалось о влиянии скорости газа-носителя на размывание. В частности, в теории скоростей рассматриваются вклады в H разных видов размываний в зависимости от линейной скорости газа-носителя (см. уравнение IV.45). По этому уравнению вклад вихревой диффузии не зависит от скорости, вклад молекулярной диффузии обратно пропорционален скорости, другие вклады пропорциональны в разной степени. График зависимости ВЭТТ от u , построенный по экспериментальным данным, имеет вид кривой с четким минимумом (рис. VI, 5). Минимум соответствует наибольшей эффективности

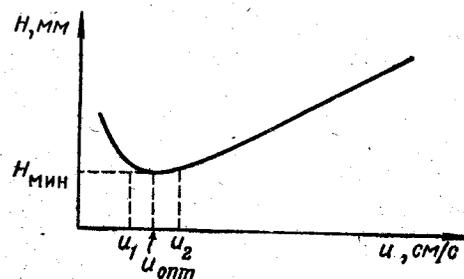


Рис. VI, 5. Зависимость H от u .

колонки. График (рис. VI, 5) показывает, что для каждой колонки имеются оптимальные пределы скоростей, при которых достигается максимальная эффективность. Для вновь приготовленной хроматографической колонки нужно получить такую графическую зависимость и определить область оптимальных скоростей.

При использовании скоростей газа-носителя меньше оптимальных размывание будет возрастать за счет сильного вклада молекулярной диффузии в величину ВЭТТ. При использовании скоростей газа-носителя больше оптимальных размывание будет также возрастать, но за счет задержки массообмена (кинетическое размывание); вклад молекулярной диффузии в этом случае будет мал.

Средние оптимальные линейные скорости газа-носителя в набивных колонках могут колебаться от 2 до 5 см/с в зависимости от типа сорбента. В капиллярных колонках оптимальные скорости составляют 10—15 см/с.

Время удерживания, следовательно, и продолжительность анализа прямо пропорциональны скорости газа-носителя в колонке. Поэтому для сокращения продолжительности анализа увеличивают скорость газа-носителя, так называемый режим программирования расхода газа-носителя. Такой режим разделения жела-

тельно проводить без потери эффективности, а это возможно только на таких сорбентах, для которых наклон правой ветви зависимости H от u пологий, а область оптимальных скоростей газа-носителя широкая.

Давление газа-носителя. Обычно на входе в колонку используют избыточные давления около 500—1000 мм рт. ст. (в очень редких случаях выше). Изменение давления в этих пределах практически не влияет ни на селективность, ни на эффективность разделения. Как упоминалось выше более важное значение имеет перепад давления в колонке.

В ряде работ применялись пониженные давления, т. е. вакуумная хроматография [5] для разделения малолетучих высококипящих соединений. Как показано А. А. Жуховицким [1], если в вакуумной хроматографии значения объемной скорости, а также величин V_g и μ привести к одной температуре и давлению на выходе, то V_g не будет зависеть от давления.

Возможен вариант газовой хроматографии при повышенных давлениях [6]. Основная цель хроматографии при повышенных давлениях — уменьшение коэффициентов Генри. При повышении молекулярного веса разделяемых веществ коэффициент Генри (или коэффициент распределения) возрастает настолько сильно, что элюировать вещество за приемлемое время не удастся. При повышении давления возрастает сорбция подвижной фазы на сорбенте и значения коэффициентов Генри уменьшаются, особенно в том случае, когда в качестве подвижной фазы используют летучие жидкости, находящиеся в сверхкритическом состоянии. Тогда подвижная фаза — не газ и не жидкость, по плотности имеет среднее значение между ними. По существу, этот вариант, иногда называемый флюидной хроматографией, занимает промежуточное положение между газовой и жидкостной хроматографией.

В литературе описаны примеры разделения смесей веществ с молекулярными весами до 1500 (обычно методом газовой хроматографии в классическом варианте можно анализировать вещества с молекулярным весом 400—500).

В связи с аппаратными трудностями, особенно со сложностью создания надежных детекторов, работающих при высоких давлениях, хроматография при высоких давлениях не получила широкого применения.

Размер пробы. Размер введенной пробы анализируемой смеси должен быть таким, чтобы не вызывать перегрузку колонки. При введении пробы больше максимально допустимой начинает увеличиваться начальная ширина полосы и изменяться время удерживания. Максимально допустимое количество дозируемого вещества можно установить по соответствующим экспериментальным графикам зависимости времени удерживания от размера пробы (рис. VI, 6).

Из теории тарелок следует, что пробы не должны превышать емкость слоя по длине одной теоретической тарелки. Практически

можно превышать эту величину в зависимости от эффективности колонки [7]:

$$q_{\text{макс}} \approx 0,5 \sqrt{N} (V_{\Gamma} + KV_{\text{ж}}) \quad (\text{VI. 14})$$

где N — число теоретических тарелок; V_{Γ} — объем газовой фазы в объеме одной тарелки; $V_{\text{ж}}$ — объем жидкой фазы в объеме одной тарелки; K — коэффициент распределения.

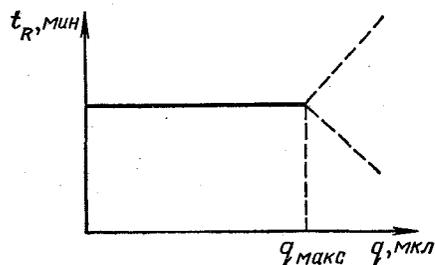


Рис. VI. 6. Зависимость времени удерживания от размера введенной пробы.

Объем нанесенной пробы не должен превышать начальной ширины полосы:

$$V_{\text{макс}} < \mu_c V_{\text{макс}} < 4KS \sqrt{DL/a} \quad (\text{VI. 15})$$

После преобразований

$$V_{\text{макс}} \ll V_R / \sqrt{N} \quad (\text{VI. 16})$$

Кейлеманс [1] устанавливает более детальное требование:

$$V_{\text{макс}} \approx 0,02V_R / \sqrt{N} \quad (\text{VI. 17})$$

Особенно важно не перегружать капиллярную колонку, так как эффективность ее сильно падает с перегрузкой. На практике иногда допускается перегрузка в насадочных колонках, в частности при анализе микропримесей иногда допускается перегрузка по основному веществу.

Способ дозирования. Пробу можно ввести быстро в виде узкой концентрированной полосы или же медленно в виде разбавленной полосы. Первый способ введения — «метод поршня» — идеальный, второй способ — «способ экспоненциального разбавления» может приводить к дополнительному размыванию полосы. В общем случае ширина дозируемой полосы должна быть значительно меньше ширины полосы вещества, получаемого на выходе из колонки.

В случае дозирования жидкой смеси необходимо ее быстро испарить, для чего используют дозаторы-испарители. Однако при больших удерживаемых объемах иногда допускается введение жидкой пробы непосредственно в начало колонки, так как за вре-

мя испарения компоненты пробы по слою сорбента продвинулся на незначительную длину.

Чувствительность, линейность, инерционность и стабильность детектора. Назначение детектора — регистрация выходных кривых в виде сигналов (пиков) достаточной амплитуды, необходимых для количественных измерений. Для точных количественных измерений необходимо:

1) чтобы детектор не искажал истинную форму полосы, образующейся на слое сорбента, другими словами, детектор должен быть малоинерционен, постоянная времени должна быть небольшой;

2) чтобы показания детектора были строго пропорциональны концентрации, или количеству, дозируемых веществ, т. е. детектор должен обладать достаточно широкой областью линейности;

3) чтобы запись сигналов была устойчивой и не было быстрых флуктуаций нулевой линии или же монотонного смещения нулевой линии в течение длительного времени (дрейфа нулевой линии).

Для наиболее распространенных детекторов эти характеристики приведены в табл. VI, 2.

Таблица VI. 2. Технические характеристики детекторов для газовой хроматографии

Тип детекторов	Чувствительность	Линейный диапазон	Анализируемые вещества
Ионизационно-пламенный	$5 \cdot 10^{-11}$ г/с (по пропану)	10^7	Органические горючие вещества
Катарометр	$2 \cdot 10^{-8}$ г/мл (по пропану)	10^4	Органические и неорганические вещества (универсального назначения)
Электронного захвата	$5 \cdot 10^{-12}$ г/с (по CCl_4)	10^2	Галогенорганические соединения
Термоионный (фосфорный)	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по линдану)	$5 \cdot 10^3$	Фосфорорганические соединения
Детектор поперечного сечения	$5 \cdot 10^{-8}$ г/мл	10^5	Органические и неорганические вещества (универсального назначения)
Плотномер	$5 \cdot 10^{-8}$ (по бутану)	10^5	То же
Гелиевый	10^{-11} г/мл (по воздуху)	10^3	»
β -Ионизационно-аргоновый	$5 \cdot 10^{-11}$ г/мл	$10^3 - 10^4$	Органические вещества

Примечание. Ионизационно-пламенный детектор не чувствителен к влаге и кислороду воздуха, β -ионизационный чувствителен к влаге, а гелиевый и детектор электронного захвата чувствительны к влаге и кислороду воздуха.

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
2. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. И. Дементьевой. Л., «Недра», 1966. 420 с.
3. Nonaka A. *Analyt. Chem.*, 1972, v. 44, p. 271—275.
4. Руденко Б. А., Байдаровцева М. А., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1773—1776.
5. Adlard E. R., Whittham B. T. *Gas Chromatography*, 1958. D. H. Desty ed., Acad. Press, N. Y., 1958. 351 p.
6. Ste S. T., Rijnders G. W. A. *Separation Sci.*, 1967, v. 2, p. 755—782.
7. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. Под ред. М. И. Яновского, М., Издательство, 1959. 320 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Температура колонки является одним из основных параметров, определяющих продолжительность разделения, селективность сорбента, а также размывание хроматографических полос, поэтому ее влияние рассматривается в отдельной главе.

Изменение температуры позволяет в широких пределах изменять сорбируемость веществ. Большие возможности дает изменение температуры во времени и по длине слоя.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕРЖИВАЕМЫХ ОБЪЕМОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Как ранее было установлено, удельный удерживаемый объем пропорционален коэффициенту Генри ($V_R \sim KSL$).

Известно [1], что

$$K = Ae^{Q/RT} \quad (\text{VII. 1})$$

где A — константа; Q — теплота сорбции; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Используя это соотношение, можно записать:

$$V_R = SLAe^{Q/RT}, \quad V_R = B'e^{Q/RT} \quad (\text{VII. 2})$$

Удельный удерживаемый объем связан с температурой экспоненциальной зависимостью.

Прологарифмируем уравнение (VII. 2):

$$\ln V_R = B' + Q/RT \quad (\text{VII. 3})$$

Перейдем к десятичному логарифму:

$$\lg V_R = B'' + Q/2,3RT \quad (\text{VII. 4})$$

Если построить график зависимости $\lg V_R$ от обратной температуры ($1/T$), то получим прямые линии (рис. VII, 1), тангенс угла наклона которых равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = Q/2,3R, \quad Q = 2,3R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

при

$$R = 8,36 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad Q \approx 19,23 \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{VII. 5})$$

Таким образом, из наклона прямой температурной зависимости удерживаемого объема можно определить теплоту сорбции. Для

двух соседних пиков на хроматограмме эти зависимости обычно выглядят так, как показано на рис. VII, 1б. Из этого рисунка можно сделать два вывода: удерживаемые объемы сильно уменьшаются с температурой; селективность разделения и разность удерживаемых объемов (ΔV_R) падают с повышением температуры. Однако в некоторых случаях температурные зависимости для двух соседних пиков могут быть такими, как на рис. VII, 1а. В этом случае наклоны для обоих веществ одинаковы (прямые параллельны), это означает, что и теплоты сорбции для двух веществ

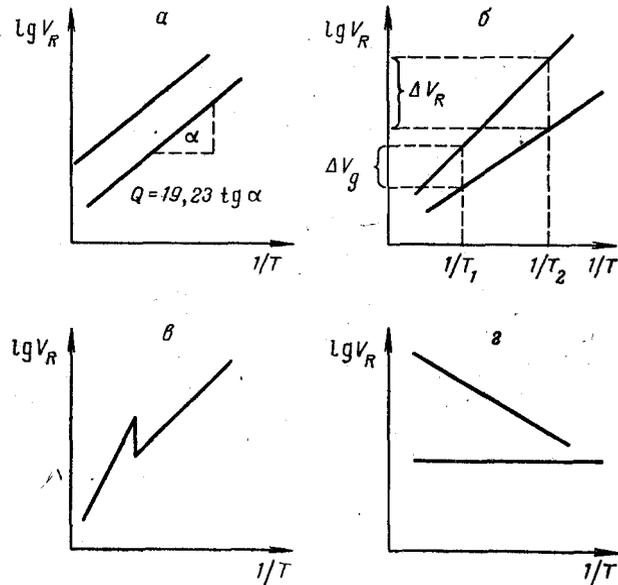


Рис. VII.1. Зависимость $\lg V_R$ от обратной температуры колонки.

одинаковы. Такие зависимости возможны для изомеров, для которых теплоты сорбции близки, а различие в удерживаемых объемах достигается за счет константы в уравнении (VII.2) в которую входит энтропия сорбции. Разделение происходит не за счет различной энергии сорбции, а за счет различий энтропий [2].

Возможны зависимости $\lg V_R$ от $1/T$ с точкой перелома (рис. VII, 1в), в частности для сорбентов в точках перехода из одного агрегатного состояния в другое или для жидких кристаллов при переходе от жидкокристаллической фазы (нематической мезофазы) к обычной изотропной жидкости [3].

И совсем уже в редких случаях эта зависимость может быть обратной, т. е. с повышением температуры удерживаемые объемы не падают, как обычно, а возрастают (рис. VII, 1г). Это возможно, в частности, в том случае, если к инертному газу-носителю добавлена примесь сильно сорбируемого вещества, например водяного

пара, молекулы которого на полярном сорбенте при низких температурах блокируют наиболее активные центры и слабополярные молекулы анализируемых веществ не в состоянии их вытеснить. С повышением температуры ориентационное взаимодействие падает и большие молекулы анализируемых веществ за счет большего дисперсионного взаимодействия уже способны вытеснить молекулы воды и сорбироваться на наиболее активных участках [4].

Комбинируя эти противоположные эффекты (рис. VII, 1), можно получить колонку, на которой удерживаемые объемы не будут зависеть от температуры.

Ранее была принята за меру селективности разность коэффициентов Генри или разность удерживаемых объемов.

Напомним, что

$$V_R = KSL, \quad \Delta V_R = \Delta KSL \quad (\text{VII.6})$$

Так как $K = Ae^{Q/RT}$, то при допущении, что A близки для обоих компонентов, получим:

$$K = Ae^{Q/RT}, \quad \Delta Q/RT \sim K \Delta Q/RT, \quad \Delta V_R \sim STK \Delta Q/RT \quad (\text{VII.7})$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (V.10)

$$R_1 \approx \Delta Q/8RT \sqrt{Lu/D_{эф}} \quad (\text{VII.8})$$

В этом случае можно принять

$$K_c \approx \Delta Q/RT \quad (\text{VII.9})$$

Селективность разделения определяется разностью теплот сорбции. Именно теплотой (энергией) сорбции определяется время адсорбции (τ') [5]:

$$\tau' = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (\text{VII.10})$$

где τ_0 — период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности.

Величина τ_0 непосредственно связана с периодом колебаний молекул или атомов поверхности адсорбента и равна 10^{-12} — 10^{-14} с.

Таким образом, теплота сорбции и время сорбции связаны соотношением (VII.10). В таблице приведены времена адсорбции при некоторых определенных значениях теплот адсорбции [6]. Величина τ_0 принята равной 10^{-13} с (для графита, окиси алюминия и окиси кремния τ_0 равно $5 \cdot 10^{-14}$ с, $7,5 \cdot 10^{-14}$ с и $9,5 \cdot 10^{-14}$ с соответственно).

Для газохроматографических разделений желательно использовать только сорбенты, на которых теплоты сорбции анализируемых веществ не более 63 кДж/моль. При больших значениях Q времена удерживания будут весьма велики.

Чаще всего используют сорбенты, на которых теплоты сорбции около 42 кДж/моль, а время адсорбции — порядка 10^{-6} с. Несмотря на небольшое время одного акта сорбции, времена удерживания могут достигать значительных величин (порядка нескольких

десятков минут) за счет огромного числа соударений с поверхностью, огромного числа актов сорбции.

Таблица. Значения времен адсорбции в зависимости от теплоты адсорбции

Q, кДж/моль	τ , с	Q, кДж/моль	τ , с
0,42	$1,3 \cdot 10^{-13}$	84	$1 \cdot 10^2$
6,3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	102	$6 \cdot 10^5$ (около недели)
14,6	$4 \cdot 10^{-11}$	125	$4 \cdot 10^9$ (более столетия)
16,8	$1 \cdot 10^{-10}$	168	$1 \cdot 10^{17}$ (возраст Земли)
42	$3,2 \cdot 10^{-6}$	615	$1 \cdot 10^{97}$ (около 10^{87} столетий)
63	$1,8 \cdot 10^{-2}$		

Теплота адсорбции в небольших пределах температур принимается независимой от температуры.

Из уравнения (VII.10) следует, что при постоянном значении Q время адсорбции (τ) будет сильно зависеть от температуры. С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекулы и возрастает вероятность отрыва сорбированной молекулы от поверхности (молекула десорбируется тогда, когда ее кинетическая энергия будет равна энергии межмолекулярного взаимодействия или превосходить ее).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ КОЛОНКИ ВО ВРЕМЕНИ

Программирование температуры колонки в процессе хроматографического разделения предложено в 1952 году [7]. Программирование температуры — обычно повышение температуры колонки во времени с определенной скоростью используют для сокращения времени разделения сложных смесей, температуры кипения компонентов которой сильно различаются. Разделение таких сложных смесей на одной колонке за приемлемое время в большинстве случаев невозможно, даже если селективность позволяет разделить всю смесь. Чтобы разделить низкокипящие компоненты, нужно использовать более низкую температуру, однако при этой температуре времена удерживания высококипящих компонентов будут настолько велики, что элюировать их из колонки за приемлемое время не удастся. Если использовать более высокую температуру, при которой бы высококипящие компоненты элюировали за доступное время, то при этой достаточно высокой температуре не будут разделяться низкокипящие компоненты (рис. VII, 2). Такие смеси в изотермическом режиме можно будет разделить только в 2—3 приема при разных температурах или же одновременно на двух-трех разных колонках на разных хроматографах.

При использовании режима программирования температуры такую задачу можно решить на одной колонке за один цикл анализа. Для этого достаточно во время разделения температуру колонки повышать по определенному закону (линейному, линейно-ступенчатому, баллистическому или любому другому) (рис. VII, 3).

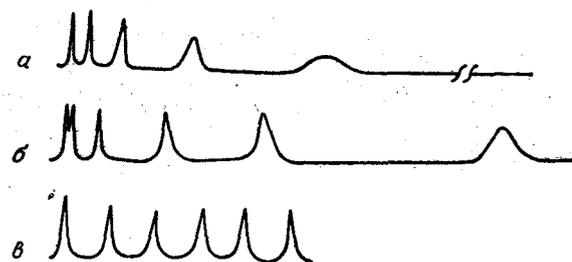


Рис. VII, 2. Хроматограммы смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения:

a — при низкой температуре (полное деление, но очень длительное время разделения и сильное размывание последних пиков); б — при высоких температурах (время разделения сокращается, но первые компоненты не разделяются); в — в режиме программирования температуры (полное и быстрое разделение, пики узкие).

С повышением температуры уменьшаются коэффициенты Генри и, следовательно, уменьшаются удерживаемые объемы, ширина полосы в газовой фазе также уменьшается, так как эффективность колонки возрастает.

Рассмотрим этот процесс по рис. VII, 4. В изотермическом режиме в процессе разделения коэффициенты распределения (K) остаются постоянными. При вымывании полосы со слоя сорбента

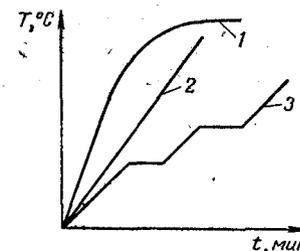


Рис. VII, 3. Программирование температуры колонки баллистическое (1), линейное (2) и линейно-ступенчатое (3).

в газовую фазу ширина полосы возрастает примерно в K раз (здесь K — тот же коэффициент распределения). В режиме программирования температуры (рис. VII, 4в, г) коэффициенты распределения уменьшаются в процессе разделения и к выходу полосы компонентов подходят при значительно меньшем значении K . При вымывании со слоя в этом случае полосы в газовой фазе расширятся значительно меньше. За счет этого эффекта ширина пиков в режиме программирования обычно меньше, чем в изотер-

мическом режиме для одних и тех же веществ даже при одном и том же времени удерживания.

Известно, что с повышением температуры нелинейные изотермы сорбции становятся более линейными, поэтому несимметричные пики, получаемые на неоднородных адсорбентах в изотермическом режиме, в режиме программирования становятся симметричными.

В изотермическом режиме каждый компонент разделяемой

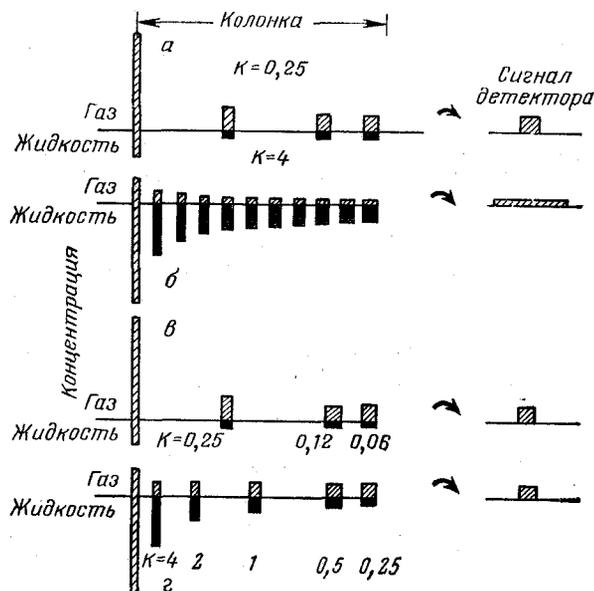


Рис. VII. 4. Схемы изотермической хроматографии и газовой хроматографии с программированием температуры (ГХПТ), показывающие распределение вещества внутри колонки и сигнал детектора:

а — изотермическая хроматография вещества с коэффициентом распределения 0,25; б — изотермическая хроматография вещества с коэффициентом распределения 4; в — ГХПТ веществ с начальным коэффициентом распределения 0,25; г — ГХПТ веществ с коэффициентом распределения 4.

смеси можно характеризовать параметрами, связанными со скоростью движения его по колонке — временем удерживания или удерживаемым объемом:

$$V_R = \omega L / u_c, \quad t_R = L / u_c \quad (\text{VII. 11})$$

где ω — объемная скорость газа-носителя; L — длина колонки; u_c — линейная скорость движения полосы.

В режиме программирования температуры скорость продвижения полосы по слою непостоянна (непрерывно меняется), поэтому определение удерживаемого объема в режиме программирования температуры является сложной задачей. В этом случае вводят дополнительный важный параметр — температура выхода или тем-

пература удерживания вещества T_R . Она равна температуре колонки (в режиме постоянного роста температуры колонки) в момент появления пика исследуемого вещества [8].

В случае линейного программирования температуры температура колонки растет в соответствии с простым соотношением:

$$T = T_0 + rt \quad (\text{VII. 12})$$

где T_0 — начальная температура; r — скорость повышения температуры.

Общее уравнение для линейного программирования, связывающее удерживаемый объем со скоростью подъема температуры и скоростью потока, записывается следующим образом [8]:

$$1 = \frac{1}{r} \int_{T_0}^{T_R} (\omega / V_R) dT$$

При постоянной скорости потока уравнение примет следующий вид:

$$\frac{r}{\omega} = \int_{T_0}^{T_R} dT / V_R \quad (\text{VII. 13})$$

Для каждого вещества при любой заданной начальной температуре температуру удерживания можно связать с программой через характеристическую величину r/ω . Отношение скорости подъема температуры к скорости потока газа-носителя — очень существенный параметр, это отношение может быть получено из значений удерживаемых изотермических объемов для данной температурной об-

ласты. Температуры удерживания можно определить графически из экспериментальных данных. Строят график зависимости обратной величины изотермического удерживаемого объема от температуры (рис. VII, 5) [8]. Значение правой части уравнения (VII. 13) есть просто площадь под соответствующей кривой от нижнего температурного предела до любой более высокой температуры. Затем строят график зависимостей этих площадей от верхней температуры (рис. VII, 5). По кривым на рис. VII, 5 можно найти температуру удерживания для различных линейных программ (различных значений r/ω). Зная расход газа-носителя (ω), скорость подъема температуры (r) мы задаем, тогда, взяв их отношение, легко можно определить температуру удерживания. Зная ее, можно легко рассчитать время удерживания [оно равно $(T_R - T_0)/r$] и удерживаемый объем $(T_R - T_0)\omega/r$ для случая линейного программирования [8].

При проведении хроматографического разделения в режиме программирования температуры встречаются некоторые методические и аппаратные трудности.

В случае применения газо-жидкостного варианта хроматографии и высокочувствительных ионизационных детекторов наблюдается смещение нулевой линии (дрейф нулевой линии) при программировании температуры. Этот дрейф связан с ростом фонового ионного тока в связи с ростом давления пара жидкой фазы с повышением температуры.

С повышением температуры увеличивается вязкость газа-носителя. Поэтому при постоянном давлении на входе и выходе из колонки скорость газа-носителя уменьшается пропорционально абсолютной температуре в степени 1,7. Чтобы сохранить постоянным

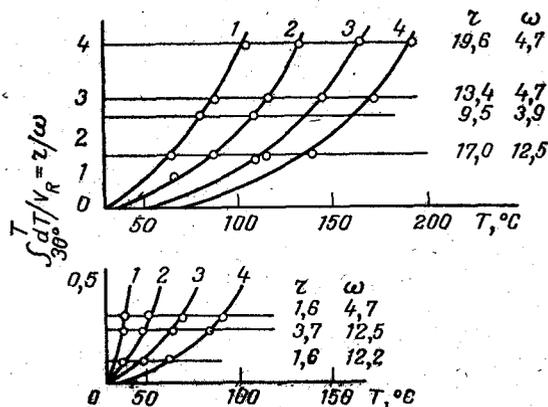


Рис. VII, 5. Зависимость r/ω от температуры удерживания для различных углеводов:

1—н-бутан; 2—н-пентан; 3—н-гексан; 4—н-гептан;

Точками отмечены температуры удерживания для различных программ, значение r и ω которых указаны справа.

расход, нужно увеличивать входное давление, так как сопротивление колонки возрастает. Для этих целей используют специальные регуляторы расхода газа-носителя.

Для компенсации ионного тока и изменения расхода применяют дифференциальный режим, т. е. используют параллельно две колонки с двумя детекторами. Детекторы включены так, что сигналы от них взаимно компенсируются [8].

Если колонки наполнить одинаково одним и тем же сорбентом, то с увеличением температуры дрейфа нулевой линии не должно быть, так как должна происходить взаимная компенсация фоновых ионных токов. Однако таким путем полной компенсации достичь не удается, так как абсолютно одинаковые колонки приготовить нельзя. Кроме того, в этом случае происходит компенсация ионных токов, компенсации же флуктуаций не происходит, наоборот, флуктуации обычно удваиваются.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДЛИНЕ СЛОЯ [ХРОМАТЕРМОГРАФИЯ]

Хроматермография была предложена Жуховицким, Туркельтаубом, Соколовым и др. в 1950—51 г. [9]. В этом виде хроматографии на разделяемую смесь одновременно воздействует поток газа-носителя и движущееся во времени и пространстве температурное поле.

Можно выделить два варианта хроматермографии: стационарный и нестационарный.

В стационарной хроматермографии направления движения температурного поля и потока газа-носителя совпадают, а градиент температуры имеет обратное значение.

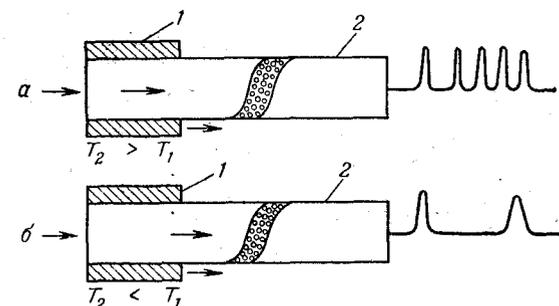


Рис. VII, 6. Схема установки для стационарной (а) и нестационарной (б) хроматермографии:

1—печь с градиентом температуры; 2—хроматографическая колонка.

Для осуществления этого варианта хроматермографии на колонку надевают цилиндрическую печь, по длине которой имеется градиент температуры и которая с помощью специального мотора может с разной скоростью двигаться по колонке (рис. VII, 6) [9].

В стационарной хроматермографии температура в начале печи (по ходу движения) ниже, чем в конце. Если ввести в начало колонки анализируемую смесь и надвинуть на начало движущуюся печь, то компоненты в зависимости от природы будут сорбироваться и продвигаться по слою с разными скоростями. Вещества, которые сорбируются слабо, будут двигаться по слою с большей скоростью, уходя вперед в пределах длины печи, они будут попадать в область более низких температур, где их сорбируемость возрастает, а скорость продвижения замедляется. Это замедление скорости будет происходить до тех пор, пока скорость их продвижения не станет равной скорости движения самой печи. Вещества же, которые сорбируются сильно, будут двигаться по слою сначала с меньшей скоростью, чем скорость печи; отставая, они будут попадать в область более высоких температур (так направлен гра-

дент температуры в печи), где их сорбируемость уменьшается, а скорость продвижения возрастает. Это возрастание скорости будет происходить до тех пор, пока опять же она не сравняется со скоростью движения печи. После этого все компоненты будут продвигаться по слою со скоростью печи.

В обычном варианте хроматографии каждый разделяемый компонент движется со своей определенной скоростью, в хроматографии с программированием температуры все они движутся со скоростью печи. Каждый компонент в соответствии со своей сорбируемостью займет определенное положение в пределах длины печи. Максимум концентрации полосы веществ будет группироваться около одной температуры — характеристической, которая определяется по формуле [9]:

$$T_x = - (Q/R) [1/\ln (\kappa K, u_c/u)] \quad (\text{VII. 14})$$

где Q — теплота сорбции; R — газовая постоянная; κ — доля пустоты в колонке; K — коэффициент Генри; u_c — скорость движения полосы; u — линейная скорость движения газа-носителя.

Стационарная хроматография имеет ряд преимуществ перед обычной изотермической хроматографией.

1. Быстрое разделение смеси компонентов с различной сорбируемостью.
2. Возможность получения симметричных пиков даже при нелинейной изотерме сорбции.
3. Значительное повышение концентрации компонентов в центре полосы.

Стационарная хроматография — один из немногих методов хроматографии, в котором возможно абсолютное обогащение пробы (т. е. концентрация компонента на выходе из колонки выше, чем в начале). На этом принципе основан «реверсивный» хроматограф фирмы «Сименс», серийно выпускаемый для анализа примесей в воздухе.

В нестационарной хроматографии (рис. VII, 6, б) процесс проходит так же, как и в стационарной, однако градиент температуры в печи противоположен. Это приводит к тому, что слабосорбируемые компоненты, уходя вперед по слою сорбента в пределах печи, попадают в область более высоких температур, где движение их ускоряется. Вещества же, которые сорбируются сильно, будут отставать и попадать в область более низких температур, где движение их будет тормозиться.

Таким образом, за счет градиента печи произойдет дополнительное «растягивание» компонентов, и селективность разделения возрастет.

Комбинация стационарной хроматографии с фронтальным методом (теплодинамический метод) используют для выделения первого наиболее слабосорбируемого компонента в чистом виде с целью концентрирования и последующего анализа или же для препаративного получения вещества в чистом виде [10].

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
2. Король А. Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев, «Наукова думка», 1969. 250 с.
3. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М., «Наука», 1970. 160 с.
4. Яшин Я. И., Фролов И. И. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 924—933.
5. Frenkel J. I. Zeit. f. Physik, 1924, Bd. 26, S. 117—122.
6. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. Пер. с англ. Под ред. В. М. Грязнова. М., Издательство, 1962. 290 с.
7. Griffiths J., James D. H., Phillips C. S. G. Analyst, 1952, v. 77, p. 897—901.
8. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. Пер. с англ. Под ред. Б. А. Руденко. М., «Мир», 1968. 340 с.
9. Жуховицкий А. А. и др. ДАН СССР, 1951, т. 77, с. 435—438.
10. Жуховицкий А. А. и др. ДАН СССР, 1953, т. 92, с. 987—990.

ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Газохроматографический метод анализа начал быстро развиваться с 1952 года, когда Джемс и Мартин [1] предложили газожидкостный вариант хроматографии. С тех пор в аналитической практике в основном применяют этот метод. Преимущества газожидкостного метода перед газодсорбционным объясняются, во-первых, возможностью широкого выбора различных по химическому строению неподвижных жидкостей, пригодных для разных практических задач, и, во-вторых, высокой чистотой и однородностью жидкостей, благодаря чему в широкой области рабочих концентраций, начиная от самых низких, изотермы растворимости практически линейны. Выбор же твердых пористых тел с поверхностью различного химического состава среди выпускаемых промышленностью адсорбентов ограничен, и эти адсорбенты геометрически и химически неоднородны. Однако с расширением применения и развитием техники газохроматографического анализа, в частности с повышением чувствительности детекторов, расширением интервала температур работы хроматографов и с ростом применения газовой хроматографии для автоматического контроля состава смесей в промышленности и для анализа микропримесей, выявились некоторые существенные недостатки газожидкостной хроматографии. Это прежде всего летучесть и нестабильность жидких фаз, затрудняющие анализ микропримесей, а также анализ при высоких температурах и с программированием температуры; в препаративной хроматографии эти недостатки способствуют загрязнению выделенных веществ [2].

Газо-адсорбционный метод этих недостатков не имеет. Основным его недостатком является лишь нелинейность изотерм адсорбции, приводящая к несимметричности пиков. Нелинейность связана с геометрической и химической неоднородностью поверхности обычных адсорбентов. Особенно резко она проявляется в случае сильно адсорбирующих молекул. Неоднородность и высокая адсорбционная, а иногда и каталитическая активность обычных адсорбентов ограничивают их применение в газовой хроматографии. Поэтому такие адсорбенты применяются в основном лишь для анализа газообразных веществ, не содержащих активных функциональных групп, изотермы адсорбции которых при исполь-

зуемых в хроматографии концентрациях и температурах близки к линейным. После появления ряда работ 1947—1954 гг., в частности работ Клессона, Филлипса, Туркельтауба, Кремер, Янака и Рэя, газо-адсорбционный метод хроматографии до начала шестидесятых годов рассматривали как метод, дополняющий газожидкостную хроматографию для разделения газов и паров низкокипящих веществ, так как в этом случае разделительная способность жидких фаз вследствие малой растворимости газов недостаточна [2].

Кроме термической стабильности адсорбенты имеют и другие преимущества. Как показал Гиддингс [3], массообмен в газо-адсорбционных колонках может происходить значительно быстрее, чем в газожидкостных, что позволяет проводить быстрые разделения на эффективных колонках. Вследствие большого влияния геометрической структуры молекул на энергию их адсорбции в газо-адсорбционной хроматографии имеются большие возможности получения селективных колонок не только на основе различий в электронной структуре молекул разных компонентов, но и на основе различий в их геометрии при адсорбции на достаточно гладкой поверхности адсорбентов.

Таким образом, в газо-адсорбционной хроматографии имеются большие возможности получения высокоэффективных колонок и проведения скоростных анализов. Для реализации этих возможностей необходимо резко снизить дополнительное размывание, связанное с различными временами жизни адсорбирующихся молекул на разных участках поверхности твердых адсорбентов, т. е. с химической и геометрической неоднородностью твердых адсорбентов. Этого можно сравнительно легко добиться путем создания непористых и макропористых адсорбентов со значительно более однородной поверхностью и путем применения их при подходящем выборе длин колонок, их температур и при небольших пробах.

В литературе описано много способов получения симметричных пиков (благодаря выпрямлению изотерм адсорбции) в газо-адсорбционной хроматографии путем улучшения адсорбентов и применения подходящих приемов работы [2]. Все эти способы связаны с получением геометрически и химически однородных, чаще всего макропористых адсорбентов, либо с геометрическим, химическим или адсорбционным модифицированием неоднородных адсорбентов, либо с применением сильноадсорбирующихся газов-носителей, в частности водяного пара [4].

Газо-адсорбционный метод может быть осуществлен и на высокоэффективных капиллярных колонках, имеющих на внутренней стенке пористый слой. Создать достаточно сильно адсорбирующий пористый слой можно или обработкой внутренних стенок капилляра, изготовленного из соответствующего материала (например, боросиликатного стекла), раствором щелочей, или же отложением на внутренней поверхности капилляра слоя тонкодисперс-

ного адсорбента. Такие колонки обычно имеют высокую разделительную способность.

В последние годы налажен серийный выпуск однородных адсорбентов для газовой хроматографии, в частности пористых полимеров разной природы, макропористых силикагелей (силохромов, порасилов, сферосилов), пористых стекол, углеродных молекулярных сит, карбохромов и цеолитов. Благодаря этому сфера применения газо-адсорбционной хроматографии значительно расширилась не только в традиционных областях низких и высоких температур, но и в области средних температур, например, для анализа изомеров, агрессивных и неустойчивых веществ, смесей сильнополярных веществ, в частности водных сред.

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ НА УДЕРЖИВАЕМЫЕ ОБЪЕМЫ, НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ И СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Геометрическую неоднородность поверхности можно в значительной степени устранить, применяя непористые или макропористые адсорбенты. В этих случаях основное влияние на удерживающую способность и на селективность газо-адсорбционных колонок будет оказывать химия поверхности адсорбента. Химия твердого тела определяет характер и энергию межмолекулярного взаимодействия, возникающего между молекулами разделяемых веществ и твердым телом. При адсорбции в зависимости от химической природы молекул и поверхностей могут проявляться различные взаимодействия.

Для целей систематизации различных видов межмолекулярных взаимодействий с учетом их вкладов в удерживаемые объемы в газовой хроматографии целесообразно их разделить на два типа: неспецифические и специфические. Неспецифическое, в основном дисперсионное взаимодействие универсально, оно проявляется между любыми молекулами. Специфическое же взаимодействие, в основном ориентационное, вызывается особенностями локального распределения электронной плотности во взаимодействующих молекулах. Эти особенности связаны с локальным концентрированием отрицательного и положительного зарядов на отдельных связях или звеньях специфически взаимодействующих молекул. Водородная связь представляет собой частный случай таких специфических, но еще межмолекулярных взаимодействий. Такое подразделение взаимодействий в известной степени условно. Однако оно помогает систематизации разрозненных фактов и позволяет дать им удобную качественную классификацию.

КЛАССИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛ И АДсорбЕНТОВ ПО ХАРАКТЕРУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Практически удобно объяснить некоторые качественно сходные виды взаимодействия, связав их с электронной структурой связей и звеньев молекул. Такая классификация для молекуляр-

ных взаимодействий была предложена Киселевым в 1963—1965 гг. [2]. В соответствии с различным характером распределения электронной плотности на периферии связей и звеньев молекулы удобно подразделить на четыре группы: *A*, *B*, *C* и *D*.

Молекулы группы *A* — это молекулы со сферически симметричной электронной оболочкой, как у благородных газов. К этой группе молекул следует отнести также и молекулы насыщенных углеводородов, где между атомами углерода имеются только σ -связи. У этих молекул на периферии нет локально сосредоточенной электронной плотности.

Молекулы группы *B*. К этой группе относятся молекулы с сосредоточенной на периферии отдельных звеньев электронной плотностью (отрицательным зарядом). В случае ненасыщенных и ароматических углеводородов и вообще молекул, имеющих π -электронные связи, например молекул азота, электронная плотность локально сконцентрирована на периферии этих связей. Локальное сосредоточение электронной плотности имеется также и на периферии тех звеньев функциональных групп, которые обладают свободными электронными парами, например у атомов кислорода в воде, спиртах, эфирах, кетонах, у атомов азота в аммиаке, аминах, нитрилах и у атомов серы в органических сульфидах.

Молекулы группы *C*. К ним следует отнести молекулы, обладающие локально сконцентрированным положительным зарядом в звеньях малых размеров в том случае, если соответствующий избыток электронной плотности рассредоточен на соседних звеньях молекулы (т. е. если соответствующая молекула не обладает смежным звеном с сосредоточенной на периферии электронной плотностью, как в группах *OH*, *NH₂*, и *NH*). К таким молекулам, вероятно, относятся молекулы многих металлорганических соединений. С молекулами группы *A* такие молекулы взаимодействуют неспецифически. С молекулами же группы *B* они должны взаимодействовать специфически.

Молекулы группы *D*. К этой группе целесообразно отнести молекулы, обладающие соседними звеньями малого размера, в одном из которых сконцентрирован положительный заряд, а на периферии другого — электронная плотность, например молекулы с функциональными группами *OH*, *NH₂* и *NH*. Сюда относятся молекулы воды, спиртов, первичных и вторичных (но не третичных) аминов. Молекулы этой группы взаимодействуют с молекулами группы *A* неспецифически и могут взаимодействовать специфически как с молекулами групп *B* и *C*, так и друг с другом. Неспецифическое взаимодействие проявляется во всех случаях. Специфическое взаимодействие проявляется как дополнительное к неспецифическому и только в тех случаях, когда молекулы взаимодействующих партнеров относятся к группам *B*, *C* и *D*.

В газо-адсорбционной хроматографии молекулы всех выделенных четырех групп могут взаимодействовать с молекулами поверхности адсорбентов. Поверхности адсорбентов удобно рассмотреть

с этой же точки зрения как соответствующие партнеры межмолекулярного взаимодействия. По этому признаку адсорбенты также удобно подразделить на несколько основных типов с различным характером распределения заряда на поверхности.

I тип — неспецифические адсорбенты. Их поверхность не несет ни функциональных групп, ни обменных ионов. Графитированная сажа и нитрид бора, насыщенные углеводороды, в частности полимерные (например, полиэтилен), являются такими неспецифическими адсорбентами. Они взаимодействуют в основном неспецифически с молекулами всех четырех выделенных выше групп.

II тип — специфические адсорбенты, несущие на поверхности сосредоточенные положительные заряды. Эти адсорбенты взаимодействуют специфически с молекулами, имеющими звенья или связи с локально сконцентрированной на их периферии электронной плотностью (с молекулами групп *B* и *D*). Следовательно, это адсорбенты, несущие на своей поверхности гидроксильные группы кислотного характера, например гидроксильные поверхности кислых окислов, в частности кремнезема.

III тип — специфические адсорбенты, несущие на поверхности связи или звенья с сосредоточенной на периферии электронной плотностью. Адсорбирующие поверхности этого типа получают отложением на поверхности неспецифического адсорбента (т. е. адсорбента I типа), в частности на поверхности графитированной сажи, плотных монослоев молекул или макромолекул группы *B*, например полиэтиленгликоля, или прививая соответствующие функциональные группы, например CN, при химическом модифицировании поверхности адсорбентов.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТОВ НА УДЕРЖИВАЕМЫЕ ОБЪЕМЫ

Выбор геометрической структуры адсорбента — удельной поверхности и среднего диаметра пор — зависит от характера разделяемой смеси. Адсорбция молекул газов и легких углеводородов при обычных условиях невелика, поэтому в колонке необходимо применить адсорбент с достаточно развитой поверхностью. Вместе с тем для газов (включая и легкие углеводороды) обычные и немного повышенные температуры достаточно велики для того, чтобы неоднородность поверхности аморфных адсорбентов с высокой удельной поверхностью и массообмен в тонких порах не приводили к существенному размыванию полос. Для подобных разделений применяют цеолиты, тонкопористые силикагели, тонкопористые стекла, а также капиллярные стеклянные колонки с пористым слоем на внутренних стенках.

По мере увеличения размеров молекулы необходимо уменьшение удельной поверхности и расширение пор адсорбента, а для веществ, способных к сильной специфической адсорбции, следует

применять неспецифические адсорбенты с возможно более однородной поверхностью, а также следует увеличивать температуру колонки.

Таким образом, вопросы влияния на газо-адсорбционное разделение геометрической структуры адсорбентов — их удельной поверхности, связанного с ней влияния неоднородности поверхности, а также формы пор и их распределения по размерам и по глубине зерна адсорбента имеют большое значение.

Адсорбенты по их геометрической структуре целесообразно классифицировать по системе Киселева [2]. В последовательности уменьшения размеров пор выделены четыре основных структурных типа.

Непористые адсорбенты. К нему относятся непористые кристаллические адсорбенты, например хлорид натрия, графитированные сажи, а также непористые аморфные адсорбенты, например аэросил, термические неграфитированные сажи. Удельная поверхность таких адсорбентов составляет от сотых долей до сотен квадратных метров на грамм. В колонку непористые адсорбенты вводят либо в макропорах носителя, либо агрегированными в шарики, либо спрессованными в частицы нужных размеров (как, например, различные кристаллы). При этом между первичными частицами непористого адсорбента возникают, конечно, зазоры, образующие некоторую пористость. Размеры этих пор обычно соизмеримы с размерами самих первичных частиц, т. е. они достаточно велики для обеспечения быстрого обмена молекул, адсорбированных на поверхности первичных непористых частиц, с движущимся вдоль колонки газом.

Для непористых адсорбентов с поверхностью одинакового химического состава адсорбционные свойства единицы поверхности практически не зависят от удельной поверхности. Это относится также и к удерживаемому объему V_R .

Однородноширокопористые адсорбенты. К ним относятся широкопористые силикагели, крупнопористые стекла, а также спрессованные в таблетки порошки из непористых частей размером более 100 Å и удельной поверхностью менее 200 м²/г.

Однороднотонкопористые адсорбенты. Это аморфные тонкопористые силикагели и тонкопористые стекла, многие активные угли, например угли типа Саран и углеродных сит, а также пористые кристаллы, например цеолиты А и X. Отверстия пор пористого кристалла с аналогичными, поэтому пористые кристаллы особенно удобны для разделений на основе молекулярно-ситового действия. Если данные молекулы не могут проникать в эти отверстия, то пористый кристалл ведет себя по отношению к ним как непористый адсорбент [2].

Неоднороднопористые адсорбенты. Это обычно неоднороднопористые силикагели, например меловидные силикагели, полученные осаждением гидрогеля из раствора силиката гидролизующимися солями сильных кислот. Так как обычно они

содержат много сильноадсорбирующих тонких пор, то не находят столь широкого применения в газовой хроматографии, как адсорбенты первых трех типов.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АДсорбЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ СИЛИКАГЕЛЯ

При обработке тонкопористых силикагелей при высоких температурах (800—900 °С в зависимости от размеров пор) скелет силикагеля спекается и объем пор резко уменьшается. При гидротермальной обработке силикагеля в автоклаве (т. е. при воздействии на силикагель водяного пара при температурах около 700—800 °С) объем пор меняется сначала незначительно, а удельная поверхность резко сокращается. Это происходит за счет исчезновения мелких глобул кремнезема и сильного роста крупных глобул. В результате гидротермальной обработки в автоклаве происходит резкое расширение пор силикагеля. Таким путем можно легко снизить удельную поверхность силикагеля до 50—25 м²/г и ниже при расширении пор до тысяч ангстрем [2].

Промышленные силикагели содержат примеси, в частности окислы алюминия и железа. Присутствие этих примесей создает химическую неоднородность и активность поверхности, в результате чего становятся несимметричными пики полярных веществ. Применение чистых кремнезёмов — аэросилогелей, содержащих не более 0,1% примесей, значительно улучшает симметричность пиков. Аэросилогель представляет собой крупнопористый и химически очень чистый кремнезём, обладающий геометрически и химически весьма однородной поверхностью [2].

СТРУКТУРА ПОР АДсорбЕНТА И УДЕРЖИВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Хорошо известно, что адсорбция в сильной степени зависит не только от химической природы поверхности, но и от структуры пор адсорбентов. Исследования изотерм и теплот адсорбции паров углеводородов на силикагелях статическими методами показали, что адсорбция и теплота адсорбции углеводородов увеличиваются при сужении пор силикагеля, причем это увеличение возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. По мере сужения пор силикагеля изотермы адсорбции сильно искривляются, а для разных образцов с порами приблизительно одинаковых размеров они оказываются близкими.

Определение теплот адсорбции углеводородов на силикагелях газохроматографическим способом показало, что с уменьшением размеров пор теплоты адсорбции углеводородов возрастают. Это связано с увеличением потенциала неспецифических взаимодействий (дисперсионных сил) при сужении пор адсорбента. Однако для достаточно широкопористых образцов ($d_{cp} > 500 \text{ \AA}$) измене-

ние размеров пор практически уже не влияет на теплоты адсорбции и на значения V_s , независимо от удельной поверхности адсорбента.

Для достаточно широкопористых силикагелей (как и для непористых графитированных саж) удельные удерживаемые объемы пропорциональны удельной поверхности s . Величины $V_s = V_g/s$ практически не зависят от удельной поверхности.

Теплоты адсорбции нормальных алканов на широкопористых силикагелях Q_0 линейно возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекуле (n):

$$Q_0 = a + bn \quad (\text{VIII.1})$$

причем с расширением пор величины a и b достигают предельных значений, не зависящих от размеров пор, удельной поверхности и n .

В случае достаточно широкопористых силикагелей значения V_s для одного и того же углеводорода практически совпадают независимо от s . Поэтому эти величины при данной температуре представляют собой физико-химические константы для данной системы адсорбат—широкопористый или непористый адсорбент. Уменьшение размеров пор силикагеля приводит к росту V_s , Q , a и b , причем возрастание этих величин заметней для углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле вследствие значительного увеличения энергии их адсорбции при сужении пор.

При использовании небольших проб молекулы адсорбируются преимущественно на наиболее выгодных участках в отношении суммарной энергии различных видов адсорбционных взаимодействий. В соответствии с этим при достаточно сильном уменьшении среднего диаметра пор и увеличении удельной поверхности адсорбента времена удерживания возрастают. Хотя селективность также растет с уменьшением диаметра пор исследуемых силикагелей, критерий разделения остается практически постоянным. Поэтому для анализа выгоднее применять более широкопористые силикагели, так как в этом случае при сохранении той же величины критерия разделения значительно сокращается время анализа и пики размываются в меньшей степени.

Таким образом, рассмотренные выше факты показывают, что в общем случае удерживание анализируемых компонентов определяется, во-первых, геометрической структурой пор и химической природой поверхности адсорбента, во-вторых, молекулярным весом, геометрической и электронной структурой молекул веществ и, в-третьих, температурой колонки. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что для каждой области температур кипения анализируемых веществ с молекулами близкой геометрической и электронной структуры существует оптимальная пористость данного адсорбента для получения сравнительно быстрого разделения с минимальным размыванием полос. Так, при использовании силикагелей для разделения легких газов необходимо использовать образцы с порами средних размеров не более 20 Å, для разделения

легких углеводородов (с температурами кипения не выше 10°C) следует использовать силикагели со средним диаметром пор от 50 до 200 А, а для достаточно быстрого анализа более высококипящих углеводородов и некоторых их производных использовать соответственно еще более широкопористые силикагели.

СТРУКТУРА ПОР АДсорбЕНТА И РАЗМЫВАНИЕ ПОЛОС

Разделительная способность колонки определяется как селективностью адсорбента, так и размытием хроматографических полос при их движении по слою адсорбента. Размытие полос — основной фактор, мешающий четкому разделению. При прочих одинаковых условиях более эффективна та колонка, в которой хроматографические полосы размываются в меньшей степени.

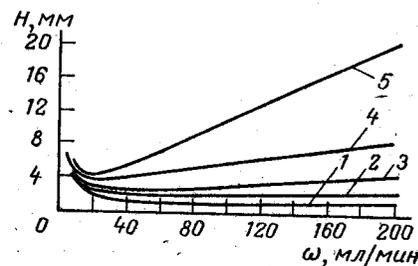
Для уменьшения роли вихревой и внешней диффузии в размытии полос необходимо использовать адсорбент с наиболее однородными зернами и распределить его равномерно по сечению колонки, чтобы создать по возможности одинаковые промежутки между зернами. Даже при насыщении свинцовых или стеклянных шариков в колонки число контактов колеблется от 4 до 12, т. е. имеются различные упаковки, от рыхлой до самой плотной. Набивка же из адсорбента, состоящего из зерен разного размера, неправильной формы и с шероховатой поверхностью, еще более неоднородна. Поэтому в реальных колонках всегда имеют место некоторые распределения скоростей потока газа по сечению колонки [2].

Чтобы произошла адсорбция, молекула из потока газа должна приблизиться к внешней поверхности зерен адсорбента. Это достигается путем обычной диффузии и перемешивания газа-носителя. Поэтому в общем случае скорость внешнего массообмена зависит как от природы и кинетической энергии молекул адсорбата, так и от режима течения газа в колонке. В ламинарном потоке внешний массообмен осуществляется только благодаря обычной диффузии, тогда как при турбулентном течении происходит принудительное перемешивание газа-носителя. Оценка критерия Рейнольдса для обычных скоростей в заполненных хроматографических колонках показывает, что, по-видимому, в большинстве случаев в газохроматографических колонках мы имеем дело с ламинарным режимом течения газа и, следовательно, внешний массообмен происходит в основном только благодаря диффузии. Однако в некоторых специальных случаях экспресс-анализов возможно использовать большие скорости с турбулентным характером потока газа в колонке.

Роль внешней и внутренней диффузии в порах в случае достаточно сильно адсорбируемого вещества должна возрастать с увеличением размера зерен адсорбента. На рис. VIII, 1 представлена зависимость H от объемной скорости ω потока газа-носителя для неспецифически адсорбирующегося вещества — пропана на силика-

геле со сферическими зернами и средним диаметром пор, равным 80 А. С увеличением диаметра зерен адсорбента эффективность колонки значительно ухудшается — минимальное значение H возрастает, область скоростей, соответствующих низким значениям H , сильно сужается, и наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера, определяемой в этом случае преимущественно кинетикой адсорбции, сильно возрастает. При размерах же зерен равных 0,25 мм и меньше, наклон правой ветви весьма мал, так что правая ветвь при этих скоростях почти параллельна оси скорости. Это показывает, что в данных условиях вклад внешней и внутренней диффузий в размытие полосы очень мал. Для зерен больших диаметров (0,5—1,0 мм и особенно 1,0—2,0 мм) пики начи-

Рис. VIII, 1. Зависимость H от ω для пропана при 60°C для одинаковых колонок с силикагелем с порами диаметром около 80 А со сферическими зернами различных размеров: 1—0,25 мм; 2—0,13—0,25 мм; 3—0,25—0,5 мм; 4—0,5—1,0 мм; 5—1,0—2,0 мм.



нают сильно размываться из-за задержки как внешедиффузионного обмена, так и внутридиффузионного. Это указывает на значительный вклад внешне-и внутридиффузионной массопередачи для зерен адсорбента размером более 1 мм при недостаточно высоких температурах.

Роль внешне-и внутридиффузионной массопередачи в колонке должна уменьшаться с повышением температуры. С повышением температуры эффективность колонки повышается, расширяется область низких значений H и уменьшается наклон правой (кинетической) ветви кривой Ван-Деемтера.

При прочих одинаковых условиях внешедиффузионная скорость массопередачи зависит также от природы газа-носителя. Для более тяжелого газа-носителя (с меньшим коэффициентом диффузии) можно добиться большей эффективности колонок. Однако в этом случае область низких значений H намного уже, так как из-за небольшого значения коэффициента диффузии газа-носителя заметная задержка массообмена происходит при меньших его скоростях.

Большое влияние на равновесие оказывает однородность набивки адсорбента в колонке. Для очень узкой фракции зерен размерами только непосредственно вблизи 0,25 мм эффективность колонки выше, чем для зерен меньших размеров, но более неоднородных (фракции 0,18—0,25 мм). Это связано в основном с улучшением однородности набивки по сечению колонки при сужении фракции зерен и уменьшением вклада в размытие полос, вы-

званного различной скоростью движения газа-носителя в разных участках сечения колонки.

Влияние пористости адсорбента на размывание хроматографических полос видно из изменения зависимости H от ω (или от u) при изменении средних радиусов пор силикагелей приблизительно от 150 до 1500 нм при одинаковых размерах зерен (0,25—0,5 мм) и при других одинаковых условиях. Как было показано на рис. VIII, 1, при таком зернении адсорбента роль внешнедиффузионного массообмена мала. Из рис. VIII, 2 видно, что эффективность колонок возрастает с увеличением среднего радиуса пор до определенного предела. Для силикагелей с радиусами пор 750

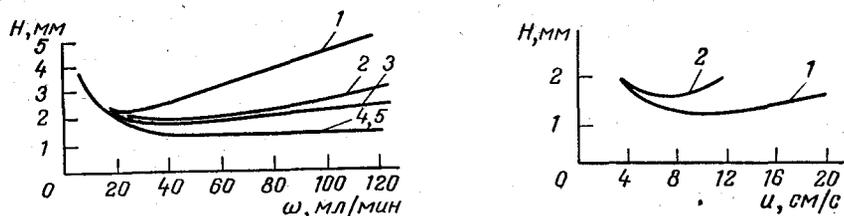


Рис. VIII, 2. Зависимость H от ω для пропана при 50 °С на силикагелях одинакового зернения (0,25—0,5 мм) с порами различных радиусов (колонка 100 см \times 4 мм, газ-носитель — гелий):

1—1,6 нм; 2—2,2 нм; 3—3,5 нм; 4—7,5 нм; 5—15,0 нм.

Рис. VIII, 3. Зависимость H от u для пропана при 50 °С для колонок, заполненных пористым стеклом (1) и объемнопористым стеклом (2) (колонка 100 см \times 4 мм, газ-носитель — водород).

и 1500 нм эффективность колонок уже одинакова и при $\omega > 30$ см³/мин практически не зависит от скорости газа-носителя. С уменьшением среднего радиуса пор интервал скоростей, соответствующий низким значениям H , сокращается, и наклон кинетической ветви кривой Ван-Деемтера возрастает.

Адсорбционное равновесие для пропана, по-видимому, успевает устанавливаться, так как удельный удерживаемый объем не зависит от скорости газа-носителя в рассмотренных ее пределах даже для самого тонкопористого образца. Однако время пребывания адсорбируемых молекул на различных участках поверхности зерен адсорбента в разных по ширине и глубине порах ввиду неоднородности геометрической структуры силикагеля различное. Это приводит к увеличению размывания с уменьшением среднего диаметра пор, так как неоднородность структуры и неоднородность адсорбционного поля с уменьшением среднего размера пор увеличивается.

Эффективность колонки зависит не только от среднего размера пор адсорбента, но и от глубины пор в его зернах. На рис. VIII, 3 показана зависимость H от u для колонок, заполненных поверхно-

стнопористым и объемнопористым стеклом. Вследствие большей скорости массообмена для пористого стекла получается меньшее значение H и более широкая область низких значений H при изменении скорости газа. Разрешающая способность колонки в «линейной» газо-адсорбционной хроматографии выражается отношением разности времен удерживания Δt_R , отсчитываемых по максимумам пиков (которое определяется в основном константами равновесия адсорбат — адсорбент, константами Генри для соответствующих компонентов), к сумме полуширин выходных кривых $\mu_1 + \mu_2$, определяемой задержками массообмена. В общем случае размывание элюируемой полосы (ширина пика) при прочих одинаковых условиях определяется размером и формой зерен адсорбента, природой газа-носителя и в основном кинетикой адсорбции и десорбции, зависящей от природы анализируемого компонента, от природы и геометрической структуры адсорбента и от температуры. У обычных адсорбентов, например силикагелей, алюмогелей, активных углей и т. п., поры пронизывают всю толщу зерна, поэтому пути внутренней диффузии оказываются весьма длинными. Это сильно тормозит процессы встречной диффузии в порах и в динамических условиях может приводить к неравномерности их использования по глубине зерен. Применение же в качестве адсорбентов стекол только с поверхностной пористостью, проходящей на небольшую глубину, позволяет значительно сократить время анализа без ухудшения разрешающей способности. Несмотря на то что при использовании пористого стекла время анализа сокращается примерно в 8 раз по сравнению с временем анализа на объемнопористом стекле, критерий разделения и числа теоретических тарелок для колонки с пористым стеклом больше. На таких колонках можно работать с большой линейной скоростью газа-носителя для еще большего сокращения времени анализа без ухудшения разрешающей способности.

На основании изложенного выше можно заключить, что эффективность колонок определяется средним диаметром и глубиной пор адсорбента, размерами зерен, однородностью зернения, природой газа-носителя, природой используемого адсорбата и температурой.

Для получения эффективных колонок в газо-адсорбционной хроматографии необходимо использовать крупнопористые адсорбенты с однородными зёрнами. Наиболее оптимальный размер зерен с учетом сопротивления потоку — 0,2 мм. На крупнопористых адсорбентах даже при неоднородном зернении 0,25—0,5 мм можно получить значение $H = 1$ мм и меньше, что соответствует более чем тысяче тарелок на 1 м колонки. Для дальнейшего увеличения эффективности таких колонок нужно использовать еще меньшее и более однородное зернение. В случае однородного и меньшего зернения крупнопористого адсорбента значительно уменьшается размывание, связанное с неравномерным распределением

скорости газа-носителя по сечению, при этом можно достичь значения $H = 0,5$ мм и меньше, т. е. нескольких тысяч теоретических тарелок на 1 м колонки.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ (МОДИФИЦИРОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ)

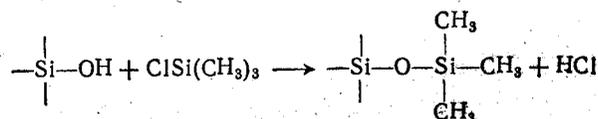
Для изменения химической природы поверхности адсорбентов применяют физическое и химическое модифицирование.

При физическом модифицировании поверхность адсорбента покрывают небольшим количеством сильносорбируемой жидкой фазы так, чтобы для анализируемых компонентов поверхность адсорбента была недоступна, а адсорбция происходила на слое жидкой фазы (порядка емкости монослоя) [5]. Поверхность адсорбента может быть заблокирована путем отложения слоя твердого тела (как органического, так и неорганического), в частности различных неорганических солей, фталоцианинов различных металлов [2]. Кроме чисто механического отложения твердых тел на поверхности осуществляют полимеризацию нанесенных мономеров с образованием плотной полимерной пленки [6].

Во всех случаях физического модифицирования происходит процесс геометрического модифицирования, т. е. сокращения удельной поверхности за счет уменьшения тонких пор, которые заполняются молекулами блокирующих соединений. Химическая однородность вновь полученной поверхности зависит от плотности нанесенного слоя, а также его устойчивости при повышенных температурах.

При химическом модифицировании адсорбента изменяется природа поверхностных химических реакций. В промышленности и в лабораторной практике получили распространение реакции солирования поверхностных гидроксильных групп. Широко используют реакции с триметилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом и гексаметилдисилазаном [2]. Триметилхлорсилан успешно используют для уменьшения адсорбционной активности силикагелей, пористых стекол, диатомитовых твердых носителей и других кремнеземных адсорбентов и носителей.

В этом случае происходит поверхностная реакция:



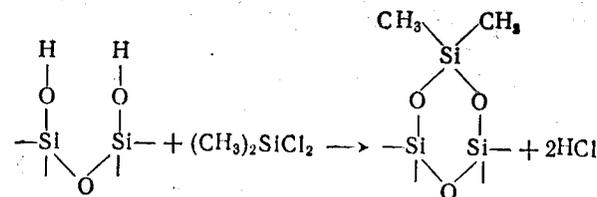
Гидроксильная группа заменяется на силильный эфир. Гидрофильная поверхность кремнезема становится гидрофобной, такой адсорбент уже не смачивается водой и плавает на поверхности воды. Это свойство химически модифицированного силанами кремнезема можно использовать для оценки полноты и качества моди-

фицирования. Обработку триметилхлорсиланом можно проводить как в газовой фазе, так и в растворе бензола. Весьма существенно, чтобы и адсорбент (или носитель), и растворитель были перед реакцией обезвожены, так как триметилхлорсилан реагирует с водой. Для полного модифицирования тонкопористых силикагелей при комнатной температуре необходимо не менее восьми дней, для модифицирования макропористых носителей — несколько часов.

Модифицирование в газовой фазе проводят в динамических условиях путем пропускания потока сухого инертного газа, насыщенного парами триметилхлорсилана, через колонку, наполненную адсорбентом (или носителем). Для нагрева колонки ее помещают в трубчатую печь или же процесс модифицирования проводят непосредственно в термостате хроматографа. В этом случае детектор должен быть отсоединен от колонки.

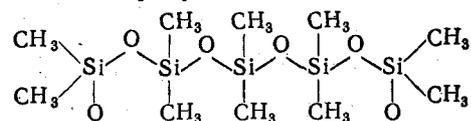
При модифицировании в жидкой фазе адсорбент с раствором запаивают в толстостенную ампулу и выдерживают несколько часов при температуре выше точки кипения триметилхлорсилана ($57,3^\circ\text{C}$). При этом давление в ампуле возрастает (необходимы соответствующие предосторожности) пропорционально содержанию гидроксильных групп на поверхности адсорбента, так как при реакции образуется хлористый водород. После модифицирования адсорбент (или носитель) освобождают от продуктов реакции путем нагревания выше 150°C , так как из-за возможного присутствия воды образуются $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, которые кипят соответственно при $98,9$ и $100,4^\circ\text{C}$.

Диметилдихлорсилан ($t_{\text{кип}} = 71^\circ\text{C}$) чаще всего используют для обработки твердых носителей для газо-жидкостной хроматографии. В этом случае атомы хлора одной молекулы реагируют с двумя соседними гидроксильными группами:



Для проведения такой реакции должны быть благоприятные условия, т. е. большая концентрация поверхностных гидроксильных групп. Если гидроксильные группы расположены не рядом друг с другом, то в реакции участвует только один атом хлора. Второй непрореагировавший атом хлора приведет к образованию полярной поверхности другой природы. Для блокирования этого атома хлора проводят последующую реакцию с метиловым спиртом с образованием метокси-группы. Эта группа может в благоприятных условиях реагировать с водой. В некоторых случаях проводят модифицирование диметилдихлорсиланолом специально в

присутствии водной пленки на поверхности носителя, при этом из диметилдихлорсилана образуется пленка силиконового масла:

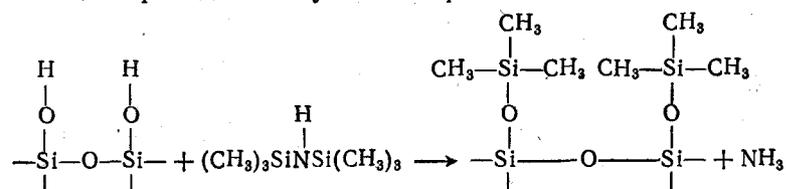


Эта пленка лучше дезактивирует носитель и блокирует все оставшиеся химически несвязанные группы OH.

Для обработки диметилдихлорсиланом твердых носителей в газовой фазе при комнатной температуре необходимо не менее двенадцати часов.

При модифицировании гексаметилдисилазаном образуется поверхность, идентичная поверхности, получаемой при обработке триметилхлорсиланом. Однако процесс обработки гексаметилдисилазаном имеет некоторые преимущества: гексаметилдисилазан менее летуч (температура кипения 126 °С) и менее токсичен, с ним удобнее работать в растворах.

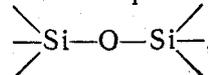
Реакция проходит следующим образом:



Можно рекомендовать следующую методику обработки: 25 г хорошо высушенного твердого носителя (или адсорбента) помещают в колбу, заливают его петролевым эфиром, добавляют 7 мл гексаметилдисилазана, соединяют колбу с обратным холодильником, нагревают до 60—80 °С, смесь перегоняется 10 ч при обработке носителей из огнеупорного кирпича и 6 ч для целита. Кремнеземы с большой поверхностью, естественно, надо обрабатывать более длительное время, носитель затем отделяют декантацией и промывают несколькими порциями *n*-пропанола и петролевого эфира, после фильтрации высушивают нагреванием под вакуумом. Раствор силазана в петролевом эфире можно использовать и повторно, так как при обработке носителей реагирует менее 10% реактива.

Чтобы оценить количественно степень замещения гидроксильных групп, нужно выделяющийся при реакции аммиак направлять в раствор кислоты определенной концентрации, затем титрованием можно точно определить число связанных гидроксильных групп.

Экспериментально установлено, что химическая связь



получаемая при химическом модифицировании си-

ланами, устойчива до 350 °С [2]. Выше этой температуры происходит разрыв связи. Полного (на 100%) связывания групп OH в кремнеземах (особенно тонкопористых) не происходит из-за пространственных затруднений.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ

Силикагели. Силикагели получают в результате конденсации ортокремневой кислоты, образующейся при гидролизе хлорангидрида этой кислоты, или при реакции растворимых силикагов (жидкого стекла) с минеральными кислотами [2]. Однако эти способы не позволяют получать силикагели, достаточно широкопористые для применения в газовой хроматографии жидких и твердых смесей. Для дальнейшей газовой направленного изменения структуры пор силикагеля применяют гидротермальную обработку — одновременное действие высоких температур и водяного пара. Характер изменения структуры пор силикагелей при такой обработке зависит от исходного состояния геля (гидрогель или ксерогель), химического состава образца, его исходной пористости, температуры и давления водяного пара. Поверхность и объем пор тонкопористых силикагелей при термической или термопаровой обработке сокращаются в большей степени, чем для крупнопористых образцов. Поэтому для неоднородно-пористых образцов наблюдается более сильное уменьшение поверхности и увеличение диаметра пор, так как в первую очередь при сискании исчезают мелкие поры.

В табл. VIII, I даны характеристики некоторых марок отечественных и зарубежных силикагелей, пригодных для различных газохроматографических применений. Сокращенные обозначения типов силикагелей расшифровывают следующим образом: первая буква обозначает форму и размер зерна, третья буква — преобладающий размер пор. Например, обозначение КСМ означает крупнозернистый силикагель мелкопористый.

Таблица VIII, I. Набор силикагелей для хроматографии *

Тип силикагеля	Насыпная плотность с утряской, г/см ³	Геометрическая структура					
		поверхность, м ² /г	истинная плотность, г/см ³	кажущаяся плотность, г/см ³	объем пор, см ³ /г	средний диаметр пор, нм	пористость, %
КСК № 2	0,39	338	2,24	0,611	1,19	14,0	72,7
КСК № 2,5	0,46	376	2,24	0,706	0,97	10,46	67,4
КСС № 3	0,50	522	2,23	0,729	0,92	7,04	67,4
КСС № 4	0,58	650	2,23	0,831	0,76	4,64	62,8
КСМ № 5	0,66	715	2,25	0,980	0,57	3,20	56,4
КСМ № 6п	0,87	527	2,25	1,353	0,29	2,24	40,0
КСМ № 6с	0,87	624	2,18	1,218	0,36	2,32	44,1

* Выпускает Главреактивсбыт.

Первые пять образцов из этого набора можно использовать для разделения низкокипящих неорганических газов и легких углеводородов, два последних образца очень эффективны как осушители в фильтрах.

В последние годы сначала у нас в стране, а потом за рубежом начали серийно выпускать макропористые силикагели, которые находят более широкое применение для разделения не только низкокипящих, но и высококипящих соединений. В табл. VIII, 2 приведены структурные характеристики отечественных и зарубежных макропористых силикагелей.

Таблица VIII, 2. Характеристики макропористых силикагелей

Тип силикагеля	s, м ² /г	d _{ср} ^{нм}	V _п , см ³ /г	Тип силикагеля	s, м ² /г	d _{ср} ^{нм}	V _п , см ³ /г
Силохром 1	20	140	1,36	Порасил F	1,5	150	—
2	60	76	1,5	Сферосил ХОА 400	400	8	1
3	80	50	1,37	ХОА 200	185	15	1
С 80	80	50	1,3	ХОВ 075	100	30	1
Порасил А	400	10	—	ХОВ 030	50	60	1
В	200	10—20	—	ХОВ 015	25	155	1
С	50	20—40	—	ХОС 005	10	300	1
Д	25	40—80	—				
Е	4	80—150	—				

Поверхность силикагелей может быть двух типов: гидроксильной и дегидроксильной. Гидроксильная поверхность устойчива только до 400 °С, выше этой температуры начинает проходить процесс дегидроксильирования (две соседние гидроксильные группы соединяются кислородным мостиком с выделением молекулы воды). В наибольшей степени дегидроксильирование происходит при температуре выше 800—900 °С. Однако полного дегидроксильирования трудно достичь. В присутствии водяных паров дегидроксильированная поверхность медленно переходит в гидроксильную. Для полного и быстрого перехода от дегидроксильированной поверхности в гидроксильную необходимо силикагель прокипятить в дистиллированной воде в течение двух суток. В адсорбционном отношении гидроксильная поверхность значительно более активна к полярным и слабополярным веществам, чем дегидроксильированная.

Неполярные соединения, например алканы, адсорбируются одинаково на обеих поверхностях, даже на дегидроксильированной поверхности удерживаемые объемы *n*-алканов несколько выше. Меньшие удерживаемые объемы наблюдаются на химически модифицированном (силанизированном) силикагеле как для полярных, так и для неполярных соединений [2].

Тонкопористые силикагели можно использовать для газохроматографического разделения постоянных и углеводородных газов,

за исключением кислорода и азота, которые на силикагелях трудно разделяются даже при отрицательных температурах. Непредельные углеводороды элюируются значительно позднее соответствующих предельных алканов и хорошо разделяются, например, этилен и пропилен выходят из колонки с силикагелем соответственно позднее этана и пропана. Двуокись углерода элюируется позднее этана. Силикагели получили широкое применение для разделения серосодержащих газов. Часто встречающаяся производственная смесь: CO₂, COS, H₂S, CS₂ и SO₂ легко разделяется на колонках с силикагелем небольшой длины (30—50 см) [2].

Макропористые силикагели используют для разделения слабополярных и неполярных соединений. Благодаря их термической устойчивости, очень важно их применение для высокотемпературных разделений насыщенных и ароматических углеводородов, сложных эфиров, в частности фталатов, используемых в качестве пластификаторов, и других слабополярных соединений [2].

Сильнополярные соединения элюируют на макропористых силикагелях в виде несимметричных пиков, особенно в тех случаях, когда силикагели содержат примеси других, более активных окислов. Для уменьшения адсорбционной активности и повышения химической однородности на поверхность макропористых силикагелей наносят небольшие количества высококипящих жидкостей и твердых тел (как органических, так и неорганических) [2]. Наиболее эффективные колонки получаются, когда жидкость или твердое тело наносят в количестве, соответствующем емкости монослоя. В этом случае адсорбция происходит на новой поверхности, создаваемой монослоем нанесенного вещества. Если количество модифицирующей жидкости больше емкости монослоя, то разделение будет происходить как за счет различий в адсорбируемости, так и за счет различий растворимостей разделяемых компонентов [7].

Если силикагели хранили в открытом виде, то на их поверхности адсорбировалась влага из воздуха (силикагели, как известно, являются хорошими осушителями). Перед заполнением хроматографической колонки силикагели необходимо прокалить при 200—250 °С до постоянной массы. Адсорбированная влага быстрее удаляется, если прокалывать силикагель под вакуумом. Эффективно проходит осушка силикагеля непосредственно в хроматографической колонке в потоке сухого инертного газа-носителя при высокой температуре (при этом детектор необходимо отсоединить от колонки). Высушенные силикагели необходимо хранить в герметичных емкостях.

Пористые стекла. Из кремнеземных адсорбентов кроме силикагелей в газовой хроматографии применяют пористые стекла [2]. Было показано, что щелочно-боросиликатные стекла при определенной термообработке приобретают химическую неустойчивость к кислотам и щелочам [2]. При обработке таких стекол кислотами они получают пористыми за счет избирательной растворимости

стекла. Практически растворяются только окислы щелочных металлов и V_2O_5 , а SiO_2 остается в виде пористого остова.

Структура и характеристики полученного таким путем пористого стекла обусловлены как составом и термообработкой исходного непористого стекла, определяющими пространственные распределения V_2O_5 и окислов щелочных металлов в кремнеземистом остове, так и условиями выщелачивания при получении пористого стекла. Изменение химического состава исходного материала и условий предварительной термообработки позволяет получать пористое стекло с заданными размерами пор (от 8 до 1000 Å), колеблющимися в относительно небольших пределах, что представляет особый интерес для газовой хроматографии.

В качестве одного из примеров получения пористых стекол можно привести методику [2] на основе боросиликатного стекла мольного состава: 7% Na_2O , 23% V_2O_5 и 70% SiO_2 . Это стекло предварительно прокаливает при 500—700 °С. После термообработки исходное стекло дробят до зерен, имеющих размер, необходимый для заполнения хроматографической колонки, и отсеивают фракцию 0,20—0,25 мм. Эти зерна выщелачивают в 3 н. растворе HCl при 50 °С, непрерывно перемешивая. Затем стекло отмывают от ионов хлора и высушивают при 150—200 °С до постоянной массы.

При прокаливании исходного стекла при 550 °С в течение 20 ч получают пористые стекла с порами размером 3—6 нм.

С изменением времени травления в растворе HCl изменяется глубина пор в зернах пористого стекла, что позволяет получать как объемно-пористые, так и поверхностно-пористые стекла. Средние размеры пор при этом практически не изменяются, меняется лишь глубина пористого слоя. Поверхностно-пористые адсорбенты удобны для быстрых разделений.

Для образования более крупных пор полученные травлением кислотой пористые стекла следует подвергать дополнительному выщелачиванию в 0,5 н. растворе KOH при 20 °С в течение 1—2 ч. При этом растворяется наиболее тонкодисперсный кремнезем, в результате чего увеличивается общий объем пор и значительно сокращается удельная поверхность.

Возможность управления структурой пор боросиликатных стекол позволяет широко использовать их в газовой хроматографии. Очень мелкопористое стекло типа молекулярного сита (с порами диаметром 10 Å) может быть использовано наряду с цеолитами для разделения низкокипящих газов. По сравнению с цеолитами пористые стекла более механически стойки и, что иногда очень важно, вполне кислотостойки.

Пористые стекла с порами диаметром от 30 до 100 Å можно использовать для разделения низкокипящих газов и паров, в частности для анализа легких углеводородных газов. Благодаря однородности пористые стекла имеют преимущества в этой области по сравнению с силикагелем и алюмогелем. Высокая разделитель-

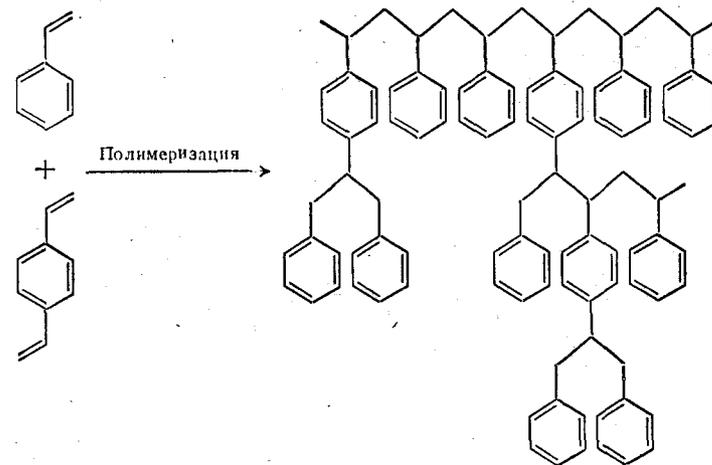
ная способность для таких смесей (например, CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4) сохраняется даже при высоких температурах (95 °С). Более высокая по сравнению с силикагелями однородность пористого стекла позволяет определять примеси в чистых веществах, в частности в мономерах [8].

Макропористые стекла с порами размеров более 500 Å можно использовать для разделения жидких смесей нормальных и ароматических углеводородов [8].

Химическая природа поверхности хорошо промытых пористых стекол идентична химической природе поверхности силикагелей [8]. Это связано с близостью химической природы гидроксильной поверхности этих адсорбентов.

Для газохроматографических опытов пористые стекла необходимо подготавливать так же, как и силикагели.

Пористые полимеры. В последние годы в газовой хроматографии применяют не только минеральные и природные адсорбенты, но и полимерные адсорбенты, синтезированные с такой структурой пор и химией поверхности, что они оказались пригодными для высокоэффективного разделения многих сложных смесей [9]. Эти адсорбенты различных типов прочно вошли в практику газовой хроматографии, в особенности для анализа газов [10], в том числе и агрессивных, водных смесей, смесей низкомолекулярных спиртов, кислот, аминов и других высокополярных соединений [10]. Пока для газохроматографического разделения применяют пористые полимеры на основе сополимеров стирола, этилстирола и дивинилбензола. Стирол и дивинилбензол, смешанные в определенных соотношениях, полимеризуются в инертном растворителе с образованием трехмерного пространственного полимера по схеме



Полученные таким образом полимеры имеют на поверхности фенольные группы.

Полимеризацию проводят в среде инертных, неполимеризующихся жидкостей, которые являются хорошими растворителями мономеров и плохими растворителями полимеров. В результате образуются пространственные полимеры, пустые ячейки которых заполнены инертным растворителем. После окончания полимеризации растворитель удаляется, а образовавшийся пористый каркас сохраняется.

Геометрическая структура пористых полимеров. Изменяя условия синтеза (соотношение исходных мономеров, количество и природа растворителя), можно в достаточно широких пределах регулировать геометрическую структуру пористых

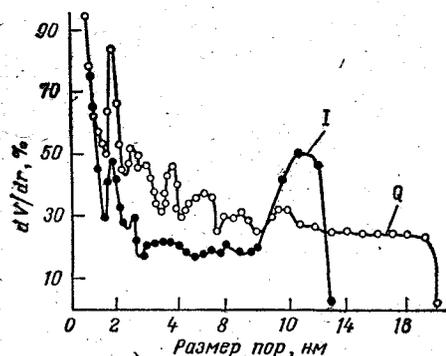


Рис. VIII, 4. Кривые распределения пор по объему для порпака Q и T.

полимеров. Установлено, в частности, что с увеличением содержания сшивающего агента (дивинилбензола) удельная поверхность возрастает, а суммарный объем пор изменяется по кривой с максимумом; одновременно наблюдается уменьшение плотности образцов и уменьшение степени их набухания. На пористых полимерах с большим содержанием дивинилбензола наблюдаются большие значения удельных удерживаемых объемов и высокие значения критериев разделения. Пористость возрастает также при увеличении в реакционной смеси содержания инертного растворителя, при этом увеличивается общий объем пор и снижается доля мелких пор, что, естественно, приводит к меньшему размыванию газохроматографических полос и повышению эффективности колонок, заполненных этим сорбентом [10].

Однако в целом, как показано в ряде работ [10, 11], пористые полимеры являются неоднородно-пористыми адсорбентами. На рис. VIII, 4 изображены кривые распределения пор по объему для порпака Q и T, показывающие, что пористые полимеры имеют поры разных размеров. Порпак T обладает большей однородностью, чем порпак Q. В отечественных полимерах распределение пор по размерам также довольно неоднородно (от 60 до 1250 Å), но с более выраженным максимумом.

В табл. VIII, 3 даны характеристики ряда зарубежных и отечественных пористых полимеров.

Объем микропор в пористых полимерах колеблется от 0,7 до 1,2 см³/г.

Таблица VIII, 3. Свойства пористых полимеров

Полимер	Химическая природа поверхности; природа сополимеров	s, м ² /г	d _{ср} , нм	Насыпная плотность, г/см ³	МДРТ, °C
Порпак	P Стирол—дивинилбензол (ДВБ)	—	—	0,28	250
	Q Этилстирол — ДВБ	600—650	7,5	0,35	250
	0,8 Силанизированный полимер	—	—	—	250
	Q Стирол—ДВБ — полярные мономеры	437	—	0,39	200
	R То же	547	7,6	0,33	250
	»	536	7,6	0,35	—
	»	306	9,1	0,44	200
Хромосорб	T Стирол — ДВБ	30—40	350	0,30	275
	101 То же	300—400	8,5	0,29	250
	102 Полистирол	15—25	350	0,32	275
	103 Акрилонитрил — ДВБ	100—200	60—80	0,32	250
	104 Полиароматический полимер	600—700	40—60	0,34	250
	105 То же	700—800	—	—	—
	107 Добавка акрилового эфира	400—500	—	—	—
ПАР	1 Стирол — ДВБ	100	20	0,69	250
ПАР	2 То же	300	9	0,37	250
Синахром	»	620	4,5	—	250
Полисорб	1 »	300—350	13	0,29	250

Химическая природа поверхности пористых полимеров. Пока не существует единого твердого представления о характере взаимодействия молекул разделяемых веществ с пористыми полимерами. Так, Холлис и Сакодинский считают [9, 10], что пористые полимеры представляют собой нечто среднее между обычным адсорбентом и пленкой жидкой фазы. Другие авторы утверждают, что разделение на пористых полимерах осуществляется за счет растворения вещества в полимере. По нашим представлениям, при низких температурах пористые полимеры ведут себя как адсорбенты, при высоких температурах происходит их размягчение и они ведут себя как высоковязкие жидкие фазы типа эластомеров.

В ряде работ было показано, что пористые полимеры без привитых полярных функциональных групп (т. е. пористые полимеры только с фенильными группами на поверхности) представляют собой слабоспецифические адсорбенты III типа по классификации Киселева [2]. Поэтому молекулы, принадлежащие к группе D, удерживаются на них сильнее, чем молекулы групп A и B. Однако эта специфичность настолько мала, что удерживаемые объемы на

таких полимерах, как и на графитированной саже, практически не зависят от дипольных моментов разделяемых веществ. Вследствие преимущественного проявления дисперсионных взаимодействий логарифмы удерживаемых объемов пропорциональны электронным поляризуемостям молекул (рис. VIII, 5).

Бергером [12] проведено измерение времен удерживания около девяноста органических соединений на порпаке Q и показано, что в некотором приближении логарифм времени удерживания является линейной функцией молекулярного веса разделяемых веществ. Это также объясняется тем, что с ростом молекулярного

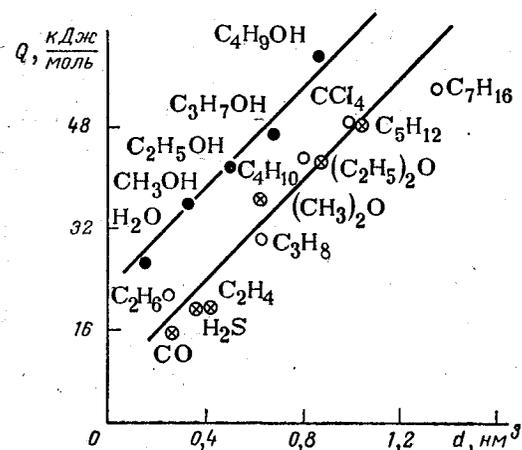


Рис. VIII, 5. Зависимость Q от d на пористых полимерах (измерения Т. Н. Гвоздович).

веса возрастает поляризуемость молекул. Наблюдается также линейная зависимость логарифма исправленного удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекулах для гомологических рядов *n*-алканов, ароматических углеводородов, спиртов, кетонов и жирных кислот. Логарифм исправленного удерживаемого объема является линейной функцией температуры кипения, стандартной энтропии молекул гомологических рядов. Линейный характер полученных зависимостей позволяет их использовать для идентификации неизвестных соединений.

Ниже приведены значения приращений свободных энергий (в Дж/моль) органических веществ различных классов относительно *n*-алканов при 150 °С на неполярном полимере хромосорб 102, рассчитанные по формуле:

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln(t'_{R_2}/t'_{R_1})$$

где t'_{R_2} и t'_{R_1} — времена удерживания соответственно вещества определенного класса и нормального углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Кислоты	—9500	Кетоны	—4600
Нитрилы	—7100	Альдегиды	—4050
Спирты	—6100	Амины	—2840
Сложные эфиры	—5200	Ароматические углеводороды	—960

Применение в процессе полимеризации смеси мономеров с различными полярными функциональными группами позволяет регулировать химическую природу поверхности и получать пористые полимеры, специфически сорбирующие полярные молекулы. К таким полярным пористым полимерам можно отнести порпаки R, S, N, T, хромосорбы 104, 105 и 107, полисорбат 2 и др. Они различаются количеством и природой полярных функциональных групп.

Таблица VIII, 4. Приращения рефракций и теплот адсорбции производных бензола относительно бензола

Адсорбат	ΔR , см ² /моль	ΔQ , кДж/моль	
		хромосорб 101	хромосорб 104
Фенол	1,43	17,6	29,4
Пирокатехин	2,86	26,4	—
Резорцин	2,86	28,5	—
Гидрохинон	2,86	28,1	—
Анилин	3,40	15,1	25,1
Толуол	4,62	6,7	7,12
Хлорбензол	4,81	10,9	12,1
Нитробензол	5,62	18,8	26,8
<i>o</i> -Крезол	6,05	17,6	34,4
<i>m</i> -Крезол	6,05	18,0	36,5
<i>p</i> -Крезол	6,05	17,6	37,3
<i>o</i> -Хлорфенол	6,24	19,2	25,1
<i>p</i> -Хлорфенол	6,24	26,4	37,7
Бромбензол	7,65	13,4	15,5
Этилбензол	9,25	12,1	14,2
<i>o</i> -Ксилол	9,25	13,4	17,2
<i>m</i> -Ксилол	9,25	12,1	15,5
<i>p</i> -Ксилол	9,25	12,1	15,5
<i>o</i> -Дихлорбензол	9,62	14,6	19,2
<i>m</i> -Дихлорбензол	9,62	13,0	17,6
<i>p</i> -Дихлорбензол	9,62	11,3	17,6
<i>o</i> -Нитротолуол	10,24	22,2	33,0
<i>m</i> -Нитротолуол	10,24	24,7	34,8
2,3-Диметилфенол	10,68	24,3	35,6
2,5-Диметилфенол	10,68	22,2	34,2
<i>m</i> -Динитробензол	11,24	31,8	41,9
Иодбензол	12,80	17,2	22,2
Пропилбензол	13,87	17,6	19,2
Мезитилен	13,87	17,6	19,7
1,2,4-Трихлорбензол	14,43	24,7	22,2
<i>m</i> -Дибромбензол	15,30	23,0	26,8
<i>p</i> -Дибромбензол	15,30	28,1	26,8
2,4,6-Триметилфенол	15,30	27,7	43,5
2,4,5-Триметилфенол	15,30	30,2	46,0
2,3,4-Триметилфенол	15,30	32,7	48,0
<i>o</i> -Пропилфенол	15,30	28,9	47,5
2,4,6-Трихлорфенол	15,86	33,5	55,5
Бутилбензол	18,50	23,9	21
Дурол	18,50	24,7	32,2
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	19,24	28,5	33,5

На полярных пористых полимерах сильно изменяются времена удерживания полярных молекул, таких, как вода, ацетилен и др. На неполярных полимерах вода обычно иллюирует между этаном и пропаном, на более полярных пористых полимерах N и S вода выходит между пропаном и изобутаном, а на пористом T — после *n*-бутана.

В табл. VIII, 4 сопоставлены приращения теплот адсорбции производных бензола относительно бензола для неполярного пористого полимера хромосорб 101 и полярного хромосорба 104 (получены Т. Н. Гвоздович) [13].

На рис. VIII, 6 приведены зависимости $-\Delta(\Delta G)$ от ΔR в расчете на функциональную группу ароматических соединений.

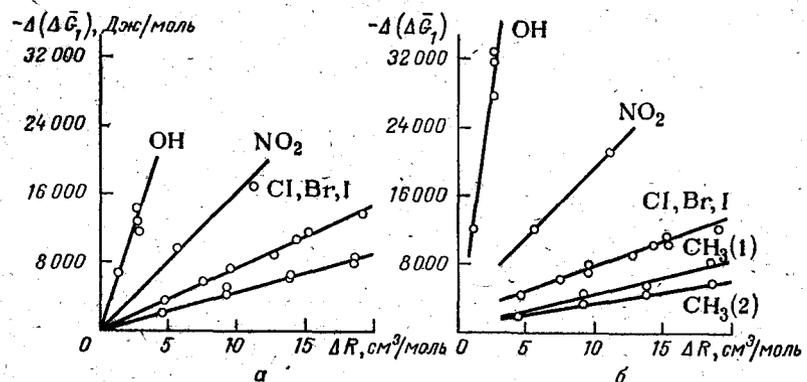


Рис. VIII, 6. Зависимость приращения свободных энергий от приращений рефракций в ряду ароматических производных.

В табл. VIII, 5 сопоставлены удерживаемые объемы некоторых соединений на пористых полимерах различной полярности и полисорбе 1 [14].

Таблица VIII, 5. Относительные удерживаемые объемы некоторых веществ в зависимости от общей полярности α и дипольных моментов μ

Адсорбат	α, Δ°	μ, D	Относительные удерживаемые объемы						
			полисорб 1	пористые полимеры					
				Q	QS	P	S	N	T
Вода	1,49	1,84	1	1	1	1	1	1	1
Метанол	3,23	1,67	1,6	1,5	1,7	1,4	1,4	1,4	0,91
Этанол	5,06	1,70	3,4	3,0	4,1	2,7	2,7	3,3	1,5
Ацетонитрил	—	3,96	5,2	3,9	5,5	4,3	3,3	4,8	2,5
Ацетон	6,32	2,78	5,8	4,9	7,1	4,5	3,6	4,9	1,7
Диэтиловый эфир	9,02	1,17	7,8	5,5	10,9	4,8	4,2	4,7	0,98
Пентан	9,95	0	8,4	5,5	12,2	4,2	4,5	4,5	0,7

Наиболее полярный полимер пористый T. Из этой таблицы видно, что молекулы, обладающие свободными электронными парами (эфир, ацетон, ацетонитрил), удерживаются более сильно, чем молекулы *n*-пентана.

Аналитические возможности пористых полимеров. Пористые полимеры в процессе полимеризации получают в виде правильных сферических частичек; они обладают достаточной механической прочностью, не уступающей прочности большинства диатомитовых носителей. На хроматографических колонках с пористыми полимерами легко достигается эффективность порядка 1300—2600 теоретических тарелок на 1 м длины [10, 11]. Пористые полимеры эффективно работают и при низких температурах (-150°C), и при достаточно высоких (250°C), их используют для различных аналитических задач: от анализа низкокипящих газов до анализа жидкостей с температурами кипения 350°C .

Критерии разделения зависят от размера частиц полимерного адсорбента, скорости газа-носителя, температуры разделения и величины пробы анализируемой смеси. Оптимальный размер фракции 0,2—0,25 мм, меньший размер зерен приводит к большим сопротивлениям колонки. Оптимальные скорости газа-носителя 30—50 мл/мин для колонок с внутренним диаметром 0,20—0,30 см. При введении до 1 мкл жидкости на колонках с пористым полимером пики еще остаются симметричными, таким образом, не происходит перегрузки колонки.

При длительной эксплуатации пористые полимеры стабильны. Это хорошо продемонстрировано в табл. VIII, 6, где представлены относительные времена удерживания некоторых гликолей и их эфиров при непрерывной работе колонки в течение 28 дней при 200°C .

Как видно из табл. VIII, 6, несмотря на сравнительно высокую температуру в течение месяца, относительные удерживаемые объемы практически не изменились, что позволяет рекомендовать пористые полимеры для длительных автоматических анализов.

Впервые промышленный выпуск пористых полимеров организовала фирма «Уотерс» (США) под названием «пористые полимеры». На пористых полимерах наблюдаются симметричные пики и сравнительно небольшие удерживаемые объемы для полярных веществ, таких, как вода, спирты, кислоты и гликоли. Они эффективно работают как при низких температурах, так и при сравнительно высоких (до $200-250^{\circ}\text{C}$) без значительного увеличения фонового ионного тока. Фирма выпускает восемь типов пористых полимеров с различными адсорбционными свойствами [15].

Пористый полимер P — малополярный полимер, селективен для карбонильных соединений.

Пористый полимер S — силанизированный полимер, на котором значительно улучшается симметрия пиков сильнополярных веществ, особенно эффективен для разделения альдегидов и гликолей.

Порапак Q — неполярный пористый полимер универсального назначения, особенно эффективен для алифатических углеводов.

Таблица VIII, 6. Изменение относительных времен удерживания во времени на пористых полимерах при 200 °C

Вещества	Дни эксплуатации колонки						
	3	6	10	13	17	20	28
Монометиловый эфир этиленгликоля	0,425	0,412	0,421	0,426	0,416	0,423	0,429
Этиленгликоль	0,626	0,624	0,628	0,626	0,632	0,628	0,630
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	0,726	0,725	0,725	0,727	0,731	0,728	0,720
Пентанол	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Моноизопропиловый эфир этиленгликоля	1,17	1,18	1,17	1,16	1,1	1,17	1,17
Монобутиловый эфир этиленгликоля	3,04	3,00	3,01	2,99	3,00	3,06	3,02
Монометиловый эфир диэтиленгликоля	3,39	3,34	3,35	3,37	3,38	3,35	3,37
Диметил-2, метил-3-пропиленгликоль	4,73	4,70	4,71	4,65	4,79	4,68	4,72
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	5,87	5,84	5,84	5,82	5,88	5,84	5,88

Порапак S — силанизированный порапак Q, хорошо разделяет органические кислоты и другие полярные соединения без образования хвостов.

Порапак R — пористый полимер средней полярности, на нем наблюдается сравнительно большое удерживание и хорошее разделение эфиров.

Порапак N — пористый полимер средней полярности, особенно эффективен для разделения нормальных и разветвленных спиртов.

Порапак S — полярный полимер, хорошо отделяет аммиак в водных смесях, ацетилен от других углеводов сильно удерживает воду, устойчив до 190 °C.

Порапак T — наиболее полярный пористый полимер, имеет наибольшее удерживание воды, используется для определения формальдегида в воде, устойчив до 190 °C.

Большой набор пористых полимеров (7 типов) выпускает фирма «Джон Мэнвилл» (США) [16].

Хромосорб 101 рекомендуется для быстрого и эффективного разделения жирных кислот, гликолей, спиртов, эфиров (простых и сложных), альдегидов и кетонов. По своей структуре он относится к макропористым адсорбентам. В изотермическом режиме может работать при температурах до 275 °C и допускает кратковременный нагрев до 325 °C в режиме программирования темпера-

туры колонки. Термогравиметрический анализ показывает, что полимер устойчив до 360 °C. Хромосорб 101 можно использовать как в чистом виде, так и с нанесенными жидкими фазами. При нанесении небольших количеств жидкой фазы удерживаемые объемы обычно уменьшаются. Этот полимер имеет сравнительно слабую способность к адсорбции веществ, содержащих гидроксильные группы. С ростом числа гидроксильных групп (или при сближении гидроксильных групп в молекуле) наблюдается уменьшение удерживаемых объемов. Вода элюирует перед метанолом, этиленгликоль ($t_{кип} = 190\text{ °C}$) выходит раньше *n*-амилового спирта ($t_{кип} = 137\text{ °C}$). Все спирты, имеющие температуры кипения, одинаковые с температурами кипения алканов, будут элюировать раньше соответствующих алканов, например, *n*-пропиловый спирт ($t_{кип} = 97\text{ °C}$) элюирует раньше *n*-гептана ($t_{кип} = 98\text{ °C}$). Поверхность хромосорба 101 однородна, пики, как правило, симметричны.

Хромосорб 102 рекомендуется для разделения постоянных и углеводородных газов, низкомолекулярных полярных веществ. Хромосорб 102 имеет сравнительно высокую удельную поверхность. По закономерностям удерживания он приближается к жидким фазам в газо-жидкостной хроматографии (он соответствует сорбентам с большим количеством жидкой фазы). Удерживаемые объемы на нем сравнительно высоки, для уменьшения удерживаемых объемов на него наносят жидкие фазы.

Хромосорб 103 предназначен в первую очередь для быстрого и эффективного разделения аминов, амидов, гидразинов, а также спиртов, альдегидов и кетонов. Хромосорб 103 — полиароматический пористый полимер, синтезирован специально для разделения аминов и основных соединений. На нем нельзя разделять кислотные соединения (например, гликоль и др.), так как они практически необратимо адсорбируются. Метиламин легко отделяется от легких газов, например от аммиака. Среди диаминов времена удерживания уменьшаются при сближении аминогрупп, например 1,2-диаминопропан элюирует раньше 1,3-диаминопропана. При относительно низких температурах вода элюирует в виде несимметричного пика, при температурах выше 150 °C пик становится симметричным.

Хромосорб 104 синтезирован из акрилонитрила и дивинилбензола, поэтому имеет полярную поверхность. Хромосорб 104 эффективно работает при отрицательных температурах, комнатных и высоких; очень эффективен для разделения нитрилов, нитропарафинов, спиртов, кетонов, альдегидов и углеводов. Наиболее важной характеристикой хромосорба 104 является его способность разделять серусодержащие соединения при низких концентрациях и изомеры ксиленолов. По селективности хромосорб 104 сильно отличается от других полимеров этой серии. На хромосорбе 104 насыщенные углеводороды элюируют раньше ненасыщенных.

Хромосорб 105 — полиароматический полимер с большой удельной поверхностью (600—700 м²/г), предназначен для эффектив-

ного разделения формальдегида, воды и метанола, ацетилена и легких углеводородов, а также соединений других классов с температурами кипения не выше 200 °С. Полярность хромосорба 105 меньше, чем хромосорба 104.

В последнее время фирма «Джон Мэнвилл» синтезировала и выпустила в продажу еще два типа пористых полимеров (хромосорб 106 и 107).

Хромосорб 106 — неполярный полимер из сшитого стирола с большой удельной поверхностью (700—800 м²/г), предназначен для разделения газов и особенно для отделения кислот C₂—C₅ от спиртов C₂—C₅.

Хромосорб 107 — пористый полимер со средней полярностью из сшитого акрилового эфира с поверхностью 400—500 м²/г, предназначен для разделения различных классов соединений.

Применение неполярных пористых полимеров вследствие слабой их специфичности распространяется от анализа компонентов воздуха до разделения гликолей. Их можно использовать при работе с программированием температуры в интервале от —80 до 200 °С. Их применяют не только как адсорбенты, но и как носители в газожидкостной хроматографии. Воздух разделяется при —70 °С на колонке длиной около 6 м с порпаком Q; порядок выхода: азот, кислород, аргон — обратный порядку выхода на цеолитах, что соответствует увеличению электронной поляризуемости. Хорошо разделяются окислы азота, серосодержащие газы, хлористый водород и другие агрессивные вещества. Многообещающими оказались первые работы по использованию пористых полимеров для разделения дейтерированных соединений [10, 11]. Можно хорошо разделить углеводороды C₁—C₄ со всеми изомерами. Было показано, что на пористых полимерах можно разделить все предполагаемые компоненты атмосферы Марса: за 14 мин с программированием температуры от 25 до 150 °С разделялись водород, азот, кислород + аргон + окись углерода, двуокись углерода, метан, вода, окись азота, аммиак, фтористый метилен, сероводород и двуокись серы [11].

Очень важной областью применения пористых полимеров является разделение и анализ сильнополярных веществ. На полимерах хорошо разделяются спирты, кислоты, амины, альдегиды, кетоны, эфиры и др. Анализ такой трудноразделяемой смеси, как формальдегид — метанол — вода, успешно проведен на колонке с фазепакетом с жидкой фазой.

Особо следует остановиться на анализе воды. Известно, что анализ воды в хроматографии затруднен из-за сильной адсорбции; пики очень несимметричны. Другие способы — путем перевода ее в ацетилен или водород — громоздки и не всегда удобны. Из колонки с пористым полимером вода выходит быстро между этаном и пропаном, пик симметричен. Это дает возможность широко использовать пористые полимеры для определения примеси воды во многих органических растворителях [11] (она выходит значи-

тельно раньше пика основного компонента, поэтому можно вводить очень большие пробы). И наоборот, открываются широкие возможности для анализа летучих органических веществ сточных вод.

С успехом осуществляется анализ веществ с аномально высокими температурами кипения, вызванными ассоциацией молекул в растворах гликолей, глицерина, фенолов и др.

Некоторые вещества, обычно используемые в газовой хроматографии в качестве жидкой фазы, можно разделить на пористых полимерах. В частности, диметилформамид и диметилсульфофан можно разделить на полуметровой колонке с хромосорбом 101 при 190 °С.

В большинстве работ пористые полимеры применены для разделения веществ, молекулярные веса которых не превышают 150. В одной из последних работ был применен порпак Q для разделения антиоксидантов, алкалоидов, эпоксидных смол и ализаринных красителей (с молекулярными весами до 1500) с использованием в качестве носителя вещества в сверхкритическом состоянии, что облегчило вытеснение тяжелых молекул с поверхности полимера [17].

При использовании пористых полимеров в хроматографических колонках не требуется их предварительное прокаливание с целью осушки, как для других адсорбентов, например силикагелей и цеолитов. Вода и другие примеси в воздухе сорбируются на пористых полимерах слабо, поэтому перед анализом достаточно промыть колонку с пористым полимером около 1—2 ч непосредственно в хроматографе.

Окись алюминия. Окись алюминия получают осаждением алюминиевых солей раствором аммиака или разложением алюмината натрия двуокисью углерода, серной или азотной кислотой. В промышленности активную окись алюминия с высокоразвитой поверхностью получают из технической гидроокиси алюминия, которую обрабатывают едким натром. Образующийся алюминат натрия в растворе обрабатывают азотной кислотой, при этом осаждается гидроокись алюминия. Осадок отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают.

Окись алюминия существует в нескольких кристаллических формах (7 форм) [18], однако устойчивыми кристаллическими формами являются только α - и γ -Al₂O₃. α -Al₂O₃ встречается в природе в виде минерала корунда. α -Al₂O₃ образуется при нагревании гидроокиси алюминия до высоких температур (900—1200 °С). Вторая устойчивая кристаллическая форма — γ -Al₂O₃ — кубическая, получается при нагревании других форм гидроокиси алюминия и алюминиевых солей до 600—900 °С. Выше 900 °С γ -Al₂O₃ необратимо переходит в α -Al₂O₃. Полное превращение γ -формы в α -форму заканчивается при 1200 °С с сокращением объема на 14,3%. Известна также AlOOH в двух модификациях: диаспор α -AlOOH, устойчивый до 350 °С, в интервале температур 350—420 °С пере-

ходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; бемит $\gamma\text{-AlOOH}$, устойчивый до 600°C , при больших температурах переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18].

Удельная поверхность для промышленных образцов окисей алюминия может колебаться от 170 до $300\text{ м}^2/\text{г}$. Отечественная промышленность выпускает активную окись алюминия двух типов: А-1 и А-2. Окись алюминия А-1 имеет насыпную плотность $0,4\text{--}0,5\text{ г/см}^3$ и содержит макропоры, а А-2 — $0,55\text{--}0,8\text{ г/см}^3$ и не содержит макропор.

Адсорбционная активность в сильной степени зависит от температуры прокаливания. При повышении температуры окись алюминия постепенно теряет влагу, при этом высокоактивные полярные центры освобождаются для адсорбции углеводородов. Однако в газовой хроматографии чаще используют окиси алюминия, частично дезактивированные адсорбированной водой, при этом сильно уменьшаются удерживаемые объемы и колонка с таким адсорбентом стабильнее во времени. Обычно наилучшие результаты получаются при содержании влаги около $2\text{--}3\%$ [2]. Для уменьшения адсорбционной активности на Al_2O_3 наносят различные жидкие фазы, в частности сквалан, силиконовые жидкости и др. [2].

Для высокотемпературных разделений используют окиси алюминия, на поверхность которых отложены различные неорганические соли и щелочи [2]. На таких адсорбентах разделяются углеводороды с числом атомов углерода до 36 при сравнительно невысоких температурах.

Волокнистый бемит имеет более однородную геометрическую структуру, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Бемит хорошо откладывается на поверхности других макропористых носителей и адсорбентов [2]. Окиси алюминия широко используют для разделения легких углеводородных газов, в частности, используя микронабивные колонки, наполненные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшим количеством сквалана (до $5\text{--}8\%$), можно полностью разделить все компоненты смеси углеводородов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$.

Безводные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень селективно удерживают непредельные и ароматические углеводороды. На совершенно обезвоженной сухой Al_2O_3 этилен элюирует даже позднее пропана.

Окись алюминия используют в газовой хроматографии для разделения изотопов водорода. Окиси алюминия, модифицированные солями, как уже указывалось, применяют для разделения высококипящих соединений как в изотермическом режиме, так и в режиме программирования.

Перед заполнением хроматографической колонки окись алюминия нужно прокалить при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Цеолиты (молекулярные сита). Цеолиты — адсорбенты, обладающие ярко выраженной избирательной адсорбцией. Селективная адсорбция на природных цеолитах была обнаружена несколько десятков лет назад, однако из-за рассеянности и трудности выделения в чистом виде они не находили широкого применения. В на-

стоящее время освоено производство различных типов синтетических цеолитов, называемых иногда молекулярными ситами, отличающихся по структуре кристаллов и их химическому составу.

Цеолиты широко используют для очистки и осушки в промышленности и лабораторной практике, а также для разделения газовых и жидких сред, в частности и в газовой хроматографии.

Синтетические цеолиты получают путем гидротермальной кристаллизации в водных алюмосиликатных системах при атмосферном или повышенном давлении [2]. Таким образом, цеолиты представляют собой алюмосиликаты кристаллической структуры. Алюминий занимает в них особое положение, он играет в цеолитах роль, близкую роли кремния, и может быть включен в комплексный алюмокремневый радикал. В цеолитах, как и в других алюмосиликатах, алюминий так же, как и кремний, находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает кремний в общем кремнеалюмоокислородном каркасе. Чередующиеся (Si, O)- и (Al, O)-тетраэдры соединяются в трехмерных каркасных структурах цеолитов [2]. В таких каркасных структурах цеолитов обязательно присутствуют катионы щелочных и щелочноземельных металлов в количествах, строго эквивалентных содержанию алюминия. Это объясняется необходимостью компенсации в тетраэдрических группах AlO_4 заряда избыточного электрона, так как Al, имея только три собственных валентных *s*, *p*-электрона, образует равноценные парноэлектронные связи с каждым из четырех окружающих его кислородов за счет привлечения одного дополнительного электрона [2].

Основным ядром решетки цеолитов является кубоктаэдр, состоящий из 24 атомов алюминия и 48 атомов кислорода. В цеолитах типа А кубоктаэдры связаны в простой кубической решетке, в цеолитах типа X они упакованы более рыхло.

По адсорбционным свойствам цеолиты значительно отличаются от других адсорбентов. Благодаря однородным размерам пор они адсорбируют только те молекулы, которые могут проникнуть в эти поры. В связи с тем что в узких порах происходит наложение силовых полей, цеолиты обладают высокой адсорбционной емкостью даже при повышенных температурах. Так как остов пористых кристаллов цеолитов, построенный из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , несет обменные катионы, то они обладают большим сродством к молекулам с периферическим сосредоточением электронной плотности в отдельных связях (т. е. молекулами, имеющими π -связи, свободные электронные пары у атомов кислорода и азота). На этом основано применение цеолитов для очистки и осушки различных газов во многих областях промышленности и техники, а также в газовой хроматографии.

В газовой хроматографии цеолиты в основном используют для разделения и анализа низкокипящих газов. Присутствие воды и двуокиси углерода сильно влияет на удерживаемые объемы на

цеолитах. Поэтому для стабильной работы колонки с цеолитами необходимо тщательно удалять влагу и CO_2 из анализируемого газа и газа-носителя. Было показано, что при тщательной осушке газов цеолиты можно использовать и для длительного автоматического анализа. При осушке газов (при помощи P_2O_5) колонка $400 \text{ см} \times 0,4 \text{ см}$ с цеолитом NaX (13 X) проработала непрерывно более 1000 циклов без изменения характеристик [2].

Разделительная способность цеолитов зависит от выбора катионной формы. На цеолите типа AgX может происходить необратимое поглощение H_2 , CO и ненасыщенных углеводородов, что, по-видимому, связано с их химическим взаимодействием на восстановленном мелкодисперсном серебре цеолита [2]. На разделительную способность цеолитов большое влияние оказывает также количество и состав связующего материала, полнота катионного обмена, размер кристаллов и условия их синтеза и промывания. Следует отметить, что при использовании крупных кристаллов цеолита размером 15 мкм хроматографическое разделение хуже, чем при применении мелких кристаллов ($2\text{--}3 \text{ мкм}$).

Эффективность колонки с цеолитом может быть значительно увеличена (в 6 раз), если мелкие кристаллы цеолита, например типа CaA, нанести на поверхность крупнопористого носителя хромсорба и не перемешивать его со связующим материалом. В этом случае, по-видимому, сокращаются пути диффузии и все кристаллы становятся доступными для адсорбируемых молекул. Высокой эффективности разделения на цеолитах можно достичь при использовании капиллярных колонок, на внутренней поверхности которых нанесен слой мелких кристаллов цеолита [2].

Если из-за влияния геометрического фактора молекулы не могут адсорбироваться в порах кристаллов цеолитов, они все же адсорбируются на внешней поверхности цеолитов, а также в так называемых вторичных порах, создаваемых крупнопористым связующим материалом.

Молекулярное сито — цеолит типа CaA — используют в газовой хроматографии для отделения более тяжелых нормальных углеводородов при некоторых температурах практически необратимо им адсорбирующихся от ароматических и разветвленных углеводородов, которые не проникают в поры цеолитов и поэтому свободно проходят через слой цеолита. Например, цеолит CaA применяют для промышленного отделения и определения нормальных углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях [2].

Перед вводом в колонку цеолиты необходимо обезвоживать при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ (при более высоких температурах разрушается их кристаллическая структура) в течение $4\text{--}5 \text{ ч}$, особенно для селективного разделения смеси кислорода и азота. Для сокращения продолжительности анализа и уменьшения температуры колонки при разделении легких углеводородных газов и некоторых других газов иногда целесообразнее использовать несколько увлажненные цеолиты.

Таблица VIII.7. Классификация некоторых молекулярных сит [10]

Размеры молекул возрастают							
He, Ne, Ar, CO	Kr, Xe	C_3H_6	CF_4	SF_6	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	C_6H_6	1,3,5-Три-этилбензол
H_2 , O_2 , N_2	CH_4	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	C_2F_6	$i\text{-C}_3\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
NH_3 , H_2O	C_2H_6	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	CF_2Cl_2	$i\text{-C}_5\text{-C}_6\text{H}_{12}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	Нафталин
Граница размеров цеолита Са-морденита	CH_3OH	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	CF_3Cl	CHCl_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	циклогексан	Хинолин
	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	CHFCl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	циклогексен	6-децил-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-бутил-1-гек-
Тип 5 (0,38 нм)	CH_3NH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$		CH_3I	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	тиофен	силиндан
	CH_2Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$	CCl_4	фуран	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$
Граница размеров цеолита NaA ($\approx 0,4 \text{ нм}$)	CH_3Br	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$		$n\text{-C}_8\text{F}_8$	C_2Br_4	пиридин	
	CO_2	CH_2Cl_2		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$	диоксан	
Тип 4	C_2H_2	CH_2Br_2		$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$		$\text{V}_{10}\text{H}_{14}$	
	CS_2	CHF_2Cl		B_6H_9			
Тип 3	Граница размеров цеолита NaA ($\approx 0,4 \text{ нм}$)	CHF_3					
		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$					
Тип 2	Граница размеров цеолита СаА ($\approx 0,49 \text{ нм}$)	CH_3I					
		V_2H_6					
Тип 1	Граница размеров цеолитов NaX ($\approx 1 \text{ нм}$)						

Баррер выделил пять типов цеолитов по их молекулярно-ситовому действию. Его более усовершенствованная классификация по этому принципу приведена в табл. VIII, 7 [19].

В последнее время цеолиты типа X, в частности 13 X, используют для количественного определения нефтяных и парафиновых в нефтяных фракциях [20]. Методом газо-жидкостной хроматографии на капиллярных колонках можно количественно установить покомпонентный состав бензиновых фракций, выкипающих до 135 °С, выше этой величины в пределах 135—200 °С число компонентов настолько сильно возрастает, что точно определить состав нефтяных и *n*-алканов уже нельзя. Было обнаружено, что на колонках с цеолитом 13 X при 300—400 °С хорошо разделяются нефтени и *n*-алканы с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле, причем парафины удерживаются сильнее нефтяных. Предварительно нефтяные фракции нужно деароматизировать. Для исключения крекинга на цеолите их обрабатывают щелочью [20].

На цеолитах CaA, CaX и NaX хорошо разделяется смесь водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода, но двуокись углерода десорбируется только при температурах выше 200 °С.

Смесь аргона и кислорода на обычных цеолитах разделяется только при отрицательных температурах (—40 °С и ниже).

Цеолиты, подготовленные для газохроматографических опытов, необходимо хранить в запаивных или герметичных сосудах.

Неорганические соли как адсорбенты. Неорганические соли используют в газовой хроматографии как в качестве растворителей, так и в качестве адсорбентов. Для хроматографического разделения применяют эвтектическую смесь неорганических солей (нитратов лития, натрия и калия) при 150—400 °С. В этом случае, по существу, использовали газо-жидкостный вариант хроматографии. Как адсорбенты неорганические соли были использованы для разделения *o*-, *m*- и *p*-терфенилов; соли в количестве 25% от массы нанесли на хромосорб Р. Более детальное исследование раздельной способности различных солей (в основном хлоридов) по отношению к многоядерным ароматическим соединениям было проведено американским ученым Соломоном. В этих случаях непористые соли наносили на твердые носители, используемые в газо-жидкостной хроматографии.

Соли также можно наносить на адсорбенты-носители: активные окиси алюминия, макропористые силикагели и пористые полимеры. Непористые соли в тонкодисперсном состоянии без носителя, в частности BaSO₄, использовались Беляковой, Киселевым и Соляном для селективного разделения изомеров ксилола [21].

В хроматографии применяли комплексные пористые соли, получаемые путем частичного удаления комплексообразователей при нагревании. В качестве комплексообразователей могут служить аммиак, вода, пиридин, 1,10-фенантролин и др.

Способ нанесения солей на макропористые твердые носители. На практике получила распространение

следующая наиболее общая методика нанесения непористых солей на твердые носители: 15—25% соли от массы носителя растворяют в дистиллированной воде (для водорастворимых солей) и в раствор помещают твердый носитель. При непрерывном помешивании выпаривают воду, затем нагревают твердый носитель с солью до температуры на несколько десятков градусов выше температуры плавления соли. Этой операцией обеспечивают более равномерное распределение слоя соли на поверхности твердого носителя.

Способ приготовления комплексных пористых солей. Наиболее термически устойчивыми из описанных в литературе оказались комплексы различных солей меди с бипиридином и 1,10-фенантролином. Для приготовления таких комплексных солей меди к водному 0,01 М раствору соли меди добавляют 0,01 М раствор комплексообразователя. После растворения комплексообразователя раствор медленно охлаждают до комнатной температуры, при этом выпадают кристаллы комплексной соли. Высушенные кристаллы вводят в хроматографическую колонку и продувают их инертным газом при 150—200 °С для частичного удаления комплексообразователя. После такой обработки получают соли следующего состава: Cu(Phen)₂(NO₃)₂, Cu(Bipy)(NO₃)₂, Cu(Phen)Cl₂ и Cu(Phen)SO₄·H₂O (здесь Bipy обозначает бипиридин, а Phen — 1,10-фенантролин). Наиболее устойчивый комплекс Cu(Phen)SO₄·H₂O не разлагается при температурах ниже 500 °С. Такие комплексные пористые соли могут быть использованы и для анализов с программированием температуры.

ТЗК-М — адсорбент для хроматографии, изготавливают из трепела Зикеевского карьера; его выпускает Горьковская база ВНИИ НП. Он имеет удельную поверхность около 75—105 м²/г, насыпную плотность 0,5—0,65 г/см³. ТЗК-М предназначен для газохроматографического разделения парафиновых и олефиновых углеводородов C₁—C₆, в том числе *изо*- и *n*-бутиленов. При разделении углеводородов рекомендуется предварительно нанести на ТЗК-М соду (2%) и прокалить при температуре 750—800 °С в течение 3 ч, после охлаждения на него наносят небольшие количества вазелинового масла.

Активированные угли. Активированные угли получили широкое распространение как адсорбенты, весьма сильно и в основном неспецифически адсорбирующие различные вещества. Их получают обычно путем удаления из угля-сырца смолистых веществ и частичного обгара угля под действием таких окисляющих агентов, как H₂O и CO₂, при высоких температурах, а также пропиткой различных органических материалов активирующими солями (K₂S, ZnCl₂), прокаливанием без доступа воздуха и отмывкой полученного угля водой.

Скелет активированных углей построен из рыхлых и неправильно упакованных пачек из сеток 6-членных углеродных колец. Эти пачки образуют как бы мелкие контактирующие кристаллы углерода, однако с гораздо менее упорядоченной структурой, чем

в графите. Размеры этих кристаллов весьма малы, обычно $23 \times 0,9$ нм. К углеродным сеткам по краям присоединены различные группы, водород, а также и кислородные соединения, например карбоксильные группы. Состав этих боковых групп сильно зависит от способа получения и обработки угля.

Активированные угли имеют сложную структуру пор. Дубинин [22] подразделяет поры активных углей на три типа: сильноадсорбирующие микропоры размерами 1,00—3,00 нм, переходные поры, в которых происходит капиллярная конденсация паров, и макропоры. В соответствии с этим Дубинин делит угли на два предельных структурных типа. Угли первого структурного типа содержат преимущественно микропоры с размерами 1,0 нм, объем которых составляет около 0,4—0,5 см³/г. В углях второго структурного типа имеются как микропоры, так и более крупные поры, иногда преимущественно более крупные, радиусом более 3 Å нм. Удельная поверхность активных углей, определяемая в основном микропорами, составляет при формальном определении методом БЭТ от 400 до 900 м²/г.

Поверхность активированных углей геометрически и химически весьма неоднородна. В зависимости от способа получения и обработки поверхность углей оказывается в различной степени окисленной и поэтому по-разному адсорбирует воду. У слабоокисленных углей адсорбция паров воды невелика.

Активированные угли используют в газовой хроматографии для анализа низкокипящих газов, в частности благородных, а также легких углеводородных газов. Среди микропористых активных углей, пригодных для этого, можно указать сарановые угли (с небольшим объемом наиболее тонких и однородных пор). Менее пригодны угли СКТ-2 (получаемые из торфа методом пропитки сернистым калием) и типа АГ, получаемые на основе ископаемых углей.

Очень однородные тонкопористые активированные угли могут быть получены разложением поливинилиденхлорида (сарановые угли). Фирма «Supelco, Inc» выпускает углеродные сита («Carbosieve-B») для газовой хроматографии. Этот адсорбент получается путем термического разложения (без доступа кислорода) очищенного поливинилиденхлорида. При удалении хлора и хлористого водорода образуется углеродный каркас. За счет упорядоченной структуры исходного полимера образуется весьма тонкопористый однородный в геометрическом отношении адсорбент с удельной поверхностью около 1000 м²/г и со средним радиусом пор 1—1,2 нм [23]. По химической природе поверхности углеродные сита — неполярные адсорбенты, это подтверждают константы Роршайдера [23]: бензол — (-1,03); этанол — (-0,84); МЭК — (-0,62); нитрометан — (-1,93); пиридин — (-1,51). Все величины отрицательные; это указывает на то, что углеродные сита более неполярны, чем сквалан. Поэтому вода элюирует раньше многих органических соединений, даже раньше метана. Углеродные сита значительно менее специфичны, чем пористые полимеры. Для сравнения можно

привести индексы удерживания воды на этих адсорбентах и некоторых жидких фазах: углеродные сита — 100, порapak Q — 230, апнезон на хромосорбе W — 500, полиэтиленгликоль на хромосорбе P — 1000 [23].

Вследствие слабого удерживания воды углеродные сита рекомендуются для анализа микропримесей воды в органических растворителях (вода всегда элюирует раньше основного вещества). Хорошо разделяется на этом адсорбенте производственная смесь: вода — формальдегид — метанол. Углеродные сита используют для определения углеводов в морской воде. При низкой температуре углеводороды концентрируются на углеродном сите, при этом вода элюирует из колонки, при 250 °С углеводороды десорбируются и подаются в хроматографическую колонку для анализа. Колонка должна быть изготовлена из стекла (лучше из кварца, который более инертен), но не из металла, так как на нем происходит сильная адсорбция паров воды.

Углеродные сита можно широко использовать для разделения газов (благородных, углеводородных, серусодержащих и азотсодержащих).

В табл. VIII, 8 сопоставлены удерживаемые объемы (получено Кайзером) некоторых газов и низкокипящих веществ на углеродном сите В, порапаке Q и цеолите 5А (во всех случаях длина колонки 1 м, температура 150 °С).

Таблица VIII, 8. Относительные удерживаемые объемы газов и низкокипящих веществ на колонках длиной 1 м с различными адсорбентами при 150 °С [23]

Соединение	Углеродные сита В	Порapak Q	Цеолит 5А
Кислород	1,22	0,28	0,32
Азот	1,22	0,28	0,56
Оксид углерода	1,75	0,28	1,34
Двуокись углерода	9,09	0,78	43,0
Метан	4,71	0,40	1,01
Ацетилен	21,6	1,11	—
Этилен	40,5	1,04	63,9
Этан	64,1	1,23	7,36
Пропан	—	3,09	—
Бутан	—	7,83	—
Пентан	—	16,72	—
Формальдегид	27,1	3,78	—
Метанол	65,7	5,59	—
Этанол	—	12,35	—
Вода	4,59	2,61	—

Примечание. Удельный удерживаемый объем V_g при 150 °С на углеродных ситах В для метана 3,0 мл/г, для этана 47,4 мл/г и для пропана 506,1 мг/л.

В табл. VIII, 9 приведены абсолютные времена удерживания ряда соединений на углеродном сите В при разных температурах.

Углеродные сита могут быть применены для определения микропримесей ацетилен в этилене, для разделения метилацетилен, аллена, пропилен и пропана. С программированием температуры можно разделять смесь $N_2 + O_2$, CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 .

Таблица VIII, 9. Времена удерживания (в мин) на углеродном сите В при разных температурах

Соединения	Температура, °C			Соединения	Температура, °C		
	100	150	200		100	150	200
Водород	0,23	0,2	0,15	Этилен	5,4	1,6	0,7
Аргон	0,23	0,2	0,15	Этан	9,8	2,5	1,0
Кислород	0,23	0,2	0,15	Двуокись серы	—	5,0	1,6
Азот	0,23	0,2	0,15	Метилацетилен	—	—	3,7
Окись азота	0,23	0,2	0,15	Циклопропан	—	12,8	4,2
Окись углерода	0,23	0,2	0,15	Аллен	—	15,7	4,5
Метан	0,5	0,3	0,15	Пропилен	—	—	6,0
Двуокись углерода	0,92	0,4	0,27	Пропан	—	—	8,6
Закись азота	1,45	0,6	0,3	Вода	—	0,15	0,15
Ацетилен	2,4	0,85	0,4	Формальдегид	—	0,35	0,2
Сероводород	4,7	0,45	0,3	Метанол	—	1,0	0,45

До 30 ppm можно определять SO_2 в воздухе, при этом H_2S элюируется в виде несимметричного пика. Окислы азота также хорошо разделяются на углеродном сите В, в частности N_2O и NO , NO элюирует раньше CO , однако чтобы пики NO были симметричными, газ-носитель должен содержать водород. Углеродные сита можно использовать для анализа микропримесей в газах, для определения чистоты газов, в частности воздуха, азота, водорода и др. Так как фоновый ионный ток при использовании углеродных сит исключительно мал, то, используя хроматограф с термическим обогащением и высокочувствительным детектором, можно определять примеси до тысячных долей ppm.

Перед использованием углеродных сит и вообще активированных углей в хроматографических колонках нужно их прокалить при высоких температурах в инертной среде, лучше всего непосредственно в колонке. Углеродные адсорбенты слабо поглощают воду и двуокись углерода из воздуха (в отличие от кремнеземных адсорбентов), значительно сильнее они адсорбируют примеси углеводородов. В процессе хроматографического разделения на углеродных адсорбентах недопустимо присутствие в газе-носителе кислорода, так как будет происходить окисление поверхности.

Графитированные сажи. Графитированные сажи получают обработкой обычных саж при температуре около $3000^\circ C$ в вакууме, инертной газе или в восстановительной атмосфере. При нагревании до $1000^\circ C$ удаляются летучие смолистые вещества. При темпе-

ратуре выше $1000^\circ C$ происходит рост кристаллов и разрушаются боковые цепи и окислы. Удельная поверхность сажи при этом уменьшается. В случае термических саж с малой удельной поверхностью в интервале температур $2200-3200^\circ C$ наступает полная параллельная ориентация кристаллов. При $3000^\circ C$ частицы саж приобретают форму полиэдров, грани которых образованы монокристаллами графита, растущими изнутри частицы. В случае термических саж с особенно крупными частицами такая обработка приводит к тому, что основная поверхность полиэдрических частиц сажи состоит из базисных граней графита, а влияние неоднородных мест у ребер и углов полиэдров становится весьма малым. Благодаря этому адсорбционные свойства поверхности графитированных при $3000^\circ C$ термических саж с крупными частицами очень близки к адсорбционным свойствам однородной поверхности базисной грани графита.

Поверхность графитированных саж не несет ни ионов, ни функциональных групп, ни π -связей. Адсорбция на графитированной саже, как уже было показано выше, происходит в основном под влиянием дисперсионных сил притяжения. Таким образом, графитированные термические сажи относятся к адсорбентам типа I, т. е. неспецифическим.

Обработка при $3000^\circ C$ канальных саж приводит к образованию продукта типа сажи Графон фирмы «Кэбот», обладающему по сравнению с графитированными термическими сажами более высокой удельной поверхностью ($s \approx 90 \text{ м}^2/\text{г}$) и менее однородному.

Ацетиленовые сажи в основном процессе получения подвергаются нагреванию до $2500^\circ C$, поэтому их можно применять в хроматографии без дополнительной термообработки при $3000^\circ C$. Их удельная поверхность составляет около $60 \text{ м}^2/\text{г}$.

Частицы сажи способны агрегироваться. Они легко образуют более или менее разветвленные цепочки, так называемые сажевые структуры. Это облегчает использование тонких порошков графитированных саж в качестве адсорбентов в газовой хроматографии. Путем длительного встряхивания сажи легко добиться образования достаточно крупных агрегатов, из которых затем путем отсеивания можно получить необходимую фракцию. Однако эти агрегаты не выдерживают большой механической нагрузки, и поэтому при набивке колонок сажами требуется особая осторожность.

Высокий адсорбционный потенциал и низкая механическая прочность гранул, получаемых из тонкодисперсной сажи путем длительного встряхивания и последующего отсеивания нужной фракции, создают препятствия для более широкого применения графитированной сажи, особенно для анализа высококипящих веществ. Нанесение на поверхность сажи тонких слоев тяжелых органических молекул или полимеров приводит к упрочнению гранул сажи. В качестве таких модифицирующих веществ можно использовать апизоны и полидиметилсилоксаны, которые наносят

на поверхность сажи по методу, подобному нанесению жидкой фазы на носитель. Обычно достаточно 0,05—0,1% жидкости, чтобы получить достаточно прочные гранулы. Высокомолекулярные жидкие фазы служат своего рода шпательными в местах контактов мелких частичек сажи. При нанесении небольших количеств апиэзонов на поверхность сажи ее поверхность изменяется мало. Значительное изменение поверхности наблюдается при нанесении около 0,5% апиэзонов. Эффективность колонок, заполненных такими прочными гранулами сажи, значительно повышается (примерно в 5 раз). При этом селективность разделения остается практически неизменной. Наилучшие результаты получаются при нанесении 0,01% жидкой фазы. Полученные таким путем адсорбенты названы карбохромами.

Графитированную сажу можно наносить на поверхность модифицированного широкопористого силикагеля или пористого тефлона (вводя сажу в широкие поры силикагеля или тефлона, играющих роль инертных носителей). Применяли также выплавление частичек сажи на внешнюю поверхность непористых полиэтиленовых или стеклянных шариков. В первом случае термостойкость носителя невелика. Графитированную сажу можно наносить также на внутреннюю поверхность капилляров [24]. Из-за слабой адсорбции влаги на поверхности графитированной сажи нет необходимости прокалывать последнюю перед заполнением колонки.

Адсорбционные свойства графитированных саж практически полностью определяются свойствами систем адсорбат—базисная грань графита. Эта грань не несет никаких локально сосредоточенных на ее периферии зарядов; поэтому графитированная термическая сажа представляет неспецифический адсорбент (адсорбент I типа по классификации Киселева). Адсорбция молекул любой электронной структуры происходит на графитированных термических сажах неспецифически и определяется в основном геометрией молекулы и поляризуемостью ее звеньев. Особую роль играет здесь число контактов звеньев молекулы с плоской поверхностью адсорбентов. Поэтому энергия адсорбции и определяемые с помощью газовой хроматографии удерживаемые объемы зависят от геометрической структуры молекул. Это позволило в последние годы не только с успехом использовать графитированную сажу для хроматографического анализа структурных изомеров и дезерозамещенных молекул, но и применить хроматографический метод для идентификации структуры изомерных и изотопных молекул.

Энергия неспецифического взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между поверхностью и силовыми центрами (атомами, звеньями) молекулы. Поэтому адсорбция на плоских гранях частиц графитированной сажи весьма чувствительна к геометрической структуре молекул. Некоторые соединения вследствие менее выгодной ориентации относительно поверхности элюируют раньше, несмотря на большие значения электронной поляри-

зуемости. Хроматограмма смеси ряда циклических соединений с шестичленными неплоскими и плоскими циклами показывает, что удерживаемые объемы циклогексана, циклогексена, бензола и пиридина меньше удерживаемого объема *n*-гексана, хотя их молекулярные веса близки, а температуры кипения *n*-гексана значительно ниже. Особенности локальной электронной структуры молекул адсорбата в этом случае не проявляются. Например, молекулы пиридина, имеющего свободную электронную пару у атома азота в сопряжении с π -связями кольца и соответственно значительный дипольный момент, выходят из колонны за время, близкое ко времени выхода молекул бензола с симметричными π -связями. Эта последовательность удерживаемых объемов соответствует последовательности величин потенциальных энергий неспецифических взаимодействий при адсорбции этих веществ на базисной грани графита. Она объясняется в основном различиями в пространственном строении этих молекул.

Все силовые центры плоских молекул бензола и пиридина располагаются на одинаковом расстоянии от плоской поверхности графита. Звенья же креслоподобных молекул циклогексана и циклогексена не могут одновременно контактировать с плоской поверхностью, поэтому эти вещества взаимодействуют с поверхностью графитированной сажи с меньшей энергией и соответственно удерживаются слабее. Все звенья вытянутой молекулы *n*-гексана, обладающие в этом ряду наибольшими (CH_3) или равными (CH_2) значениями константы дисперсионного притяжения, могут располагаться в непосредственном контакте с базисной гранью графита, поэтому *n*-гексан удерживается наиболее сильно.

ЛИТЕРАТУРА

1. James A. T., Martin A. J. P. *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 679—690.
2. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
3. Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1170—1175.
4. Руденко Б. А. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1173—1176.
5. Калмановский В. И. и др. В кн.: Газовая хроматография. Вып. 6. М., НИИТЭХИМ, 1967. 95 с.
6. Бабкин И. Ю. и др. В кн.: Газовая хроматография. Вып. 15. М., НИИТЭХИМ, 1973. 97 с.
7. Березкин В. Г. В кн.: Успехи хроматографии. К 100-летию со дня рождения М. С. Цвета. Под ред. К. В. Чмутова и К. И. Сакодынского. М., «Наука», 1972. 302 с.
8. Жданов С. П. и др. В кн.: Газовая хроматография. Вып. 1. М., НИИТЭХИМ, 1964. 154 с.
9. Hollis O. L. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 309—317.
10. Сакодынский К. И., Панина Л. И., Усп. хим., 1972, т. 27, с. 1024—1031.
11. Гвоздович Т. Н., Яшин Я. И. В кн.: Успехи газовой хроматографии. Вып. 2. Казань, 1970. 94 с.
12. Burger J. D. *J. Gas Chromatog.*, 1968, v. 6, p. 177.
13. Grosdovich T. N., Kiselev A. V., Yashin Ya. I. *Chromatog.*, 1973, v. 6, p. 179—182.
14. Sakodinsky K. *Chromatogr.*, 1968, v. 1, p. 483—486.

15. Porapak and Aeoropak, Research notes, Aerograph, Spring, 1966. 15 p.
16. Chromosorb century series, porous polymer supports Johns-Mauville FF-«O»A, 11—70.
17. Sie S. T. Rilders Separation Sci., 1967, v. 2, p. 699—708.
18. Краткая химическая энциклопедия. В 6 томах. Т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1961. 1261 с.
19. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л., «Наука», 1968. 158 с.
20. Mc Taggart N. G., Luke L. A., Wood D. In: «Gas Chromatography 1970», Ed. N. Stock, «The Institute of Petroleum», London, 1971. 380 p.
21. Белякова Л. Д. и др. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1182—1186.
22. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М., изд. ВКАХЗ им. С. К. Тимошенко. 1972. 127 с.
23. Kaiser R. Chromatog., 1969, v. 2, p. 453—456.
24. Halasz I., Gerlach H. O. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 281—285.

ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В газо-жидкостной хроматографии разделение происходит за счет различной растворимости компонентов смеси в пленке жидкой фазы, нанесенной на поверхность макропористого твердого тела, так называемого твердого носителя. Как ранее указывалось, метод был впервые предложен Джемсом и Мартином в 1952 г. [1]. В настоящее время для многих аналитических задач газо-жидкостная хроматография — наиболее эффективный метод [2].

Применение жидких фаз дает ряд преимуществ.

1. На жидких фазах изотерма абсорбции линейна при обычных рабочих условиях в широком диапазоне концентраций, а это означает, что пики в этом случае получаются симметричными.

2. Легко выбрать достаточно селективную жидкую фазу, поскольку имеется большое многообразие жидких фаз.

3. Количество жидкой фазы в колонке можно легко менять, изменяя удерживаемые объемы и селективность разделения; используя одну и ту же жидкую фазу, можно приготовить как препаративные, так и высокоэффективные аналитические колонки (насадочные или капиллярные).

4. Жидкие фазы доступны, имеют достаточно высокую степень чистоты и стабильные свойства, таким образом, параметры удерживания на них воспроизводимы.

Однако применение жидких фаз встречает и ряд серьезных трудностей. Основные недостатки газо-жидкостной хроматографии связаны с летучестью и нестабильностью жидких фаз, что затрудняет применение этого метода для разделения и анализа ряда важных смесей.

СВЯЗЬ УДЕРЖИВАЕМОГО ОБЪЕМА С КОЭФФИЦИЕНТОМ АКТИВНОСТИ И ДАВЛЕНИЕМ НАСЫЩЕННОГО ПАРА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Исправленный удерживаемый объем, как известно, равен произведению коэффициента распределения (K) на объем жидкости ($V_{ж}$):

$$V'_R = KV_{ж} \quad (IX.1)$$

Надо установить связь удерживаемого объема с основными параметрами: коэффициентом активности и давлением насыщенного пара.

Коэффициент распределения есть отношение концентрации сорбируемого вещества в жидкости к концентрации в газовой фазе:

$$K = c_{ж}/c_{г} \quad (IX.2)$$

Для определения связи V_g^0 с p^0 и γ нужно в уравнении (II.14) величины p_1 и X_1 выразить через концентрации веществ соответственно в жидкой и газовой фазах [3].

Если концентрация вещества в газовой фазе мала, то можно воспользоваться законом:

$$pV_g = N_g RT, \quad p = N_g RT/V_g = c_g RT \quad (IX.3)$$

где V_g — объем газовой фазы; N_g — число молей сорбируемого вещества в газовой фазе; c_g — молярная концентрация в газовой фазе.

Мольная доля растворенного вещества в растворе равна:

$$X = N_{ж}^c / (N_{ж}^c + N_{ж}^p) \approx N_{ж}^c / N_{ж}^p \quad (IX.4)$$

где $N_{ж}^c$ — число молей сорбируемого вещества в растворе; $N_{ж}^p$ — число молей растворителя.

В случае разбавленных растворов $N_{ж}^p \gg N_{ж}^c$.

Число молей растворителя равно отношению объема растворителя ($V_{ж}$) к его мольному объему ($V_{ж}^m$):

$$N_{ж}^p = V_{ж} / V_{ж}^m$$

Подставляя в (IX.3), получим:

$$X = N_{ж}^c V_{ж}^m / V_{ж} = c_{ж} V_{ж}^m \quad (IX.5)$$

где $c_{ж}$ — молярная концентрация в жидкой фазе.

Подставляя в уравнение (II.14) соотношения (IX.3) и (IX.5), получим:

$$c_g RT = p^0 \gamma c_{ж} V_{ж}^m, \quad K = c_{ж}/c_g = RT / (V_{ж}^m \gamma p^0) \quad (IX.6)$$

Перейдем к удельному удерживаемому объему, отнесенному к нулевой температуре (V_g^0) [4]:

$$V_g^0 = V_R 273/mT = KV_{ж} 273/mT \quad (IX.7)$$

где m — масса жидкой фазы; T — абсолютная температура.

Подставим в это уравнение значение K из (IX.6):

$$V_g^0 = 273RV_{ж}/\gamma p^0 m V_{ж}^m \quad (IX.8)$$

Отношение объема жидкости к мольному объему можно заменить отношением массы жидкости к молекулярному весу ($V_{ж}^m/V_{ж}^m = m/M$):

$$V_g^0 = 273Rm/\gamma p^0 M = 273R/\gamma p^0 M \quad (IX.9)$$

где M — молекулярный вес растворителя (жидкой неподвижной фазы).

Если p^0 выразить в мм рт. ст., а R принять равной $6,3 \cdot 10^4$ мл·мм/моль·К, то:

$$V_g^0 = 1,7 \cdot 10^7 / \gamma p^0 M \quad (IX.10)$$

Удельный удерживаемый объем обратно пропорционален давлению насыщенного пара, коэффициенту активности и молекулярному весу растворителя. Чем больше давление насыщенного пара (т. е. чем меньше температура кипения), тем меньше удерживаемый объем.

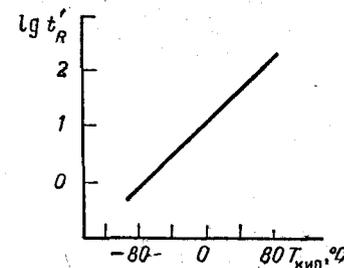


Рис. IX.1. Зависимость логарифмов исправленных времен удерживания от температуры кипения n -алканов на окиси алюминия.

Из соотношения (IX.10) газохроматографическим методом легко определить коэффициент активности, если известны величины удельных удерживаемых объемов:

$$\gamma = 1,7 \cdot 10^7 / V_g^0 p^0 M \quad (IX.11)$$

Для идеальных растворов коэффициент активности равен единице, прологарифмируем выражение (IX.10), получим:

$$\lg V_g^0 = -\lg p^0 + \lg 1,7 \cdot 10^7 / M \quad (IX.12)$$

Графическая зависимость $\lg V_g^0$ от $\lg p^0$ линейна.

Давление насыщенного пара связано с теплотой испарения соотношениями, близкими в (II.13) и (IX.12).

Аналогичным образом:

$$\lg V_g^0 = (\Delta H/2,3RT) + \text{const} \quad (IX.13)$$

где ΔH — теплота растворения.

Для многих растворов имеется определенная связь между теплотой испарения и температурой кипения, известная как правило Трутона [5]:

$$\Delta H/T_{кип} = 23 \quad (IX.14)$$

Подставляя в уравнение (IX.13) значение $\Delta H = 23T_{кип}$, получим:

$$\lg V_g^0 \approx (10T_{кип}/RT) + \text{const} \quad (IX.15)$$

Это соотношение показывает, что для растворов, близких к идеальным, имеется линейная зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от температуры кипения разделяемых веществ. В газовой хроматографии удерживаемые объемы и времена удерживания углеводородов на неполярных фазах подчиняются этому соотношению (рис. IX, 1) [6, 7]. Эта зависимость, с одной стороны, позволяет определять температуры кипения веществ по их удерживаемым объемам, а с другой стороны, проводить идентификацию веществ.

ПРИРОДА СЕЛЕКТИВНОСТИ ЖИДКИХ ФАЗ

В газовой хроматографии наибольший интерес представляет разность удерживаемых объемов.

Из соотношения (IX.10) можно определить отношение удерживаемых объемов двух соседних пиков:

$$\lg V_{\text{отн}} = \lg V_{g^2}/V_{g^1} = \lg (\gamma_1/\gamma_2) + \lg (p_1/p_2) \quad (\text{IX.16})$$

Это соотношение известно как уравнение Харрингтона [8]. Оно показывает, что отношение удерживаемых объемов двух веществ определяется как разницей давлений насыщенных паров, так и разницей коэффициентов активности.

Селективность жидкой фазы — понятие вполне конкретное, каждая фаза селективна к определенным классам соединений и неселективна к другим. В общем случае нельзя утверждать, что жидкая фаза селективна или неселективна, нужно обязательно уточнить, к каким классам соединений.

Можно выделить селективность по следующим группам [9]:

- селективность в гомологических рядах, разделение веществ, отличающихся друг от друга на метиленовую группу;
- селективность по функциональным группам молекулы, разделение соединений, отличающихся природой функциональных групп;
- селективность к изомерам, разделение веществ, различающихся пространственным строением молекул.

Для количественной характеристики селективности Байер ввел параметр δ [10]:

$$\delta = (p_2^0/p_1^0) \cdot (\gamma_2/\gamma_1) \quad (\text{IX.17})$$

В случае идеальных растворов, когда коэффициенты активности равны единице, или в случае реальных растворов, когда коэффициенты активности разделяемых веществ близки, селективность разделения будет определяться разницей давлений насыщенных паров. Такие случаи в газовой хроматографии наблюдаются при разделении углеводородов на неполярных жидких фазах или же при разделении близких членов гомологических рядов. При разделении изомеров или других веществ с близкими значениями давлений насыщенных паров различие в удерживании, селективность

разделения будут определяться различием коэффициентов активности.

Оценку селективности по функциональным группам лучше проводить по графикам зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекулах разделяемых веществ (рис. IX, 2). Эти зависимости линейны и в большинстве случаев параллельны для разных классов соединений. Рис. IX, 2 построен по данным справочника по удерживаемым объемам [11].

В табл. IX, 1 приведены значения приращений удельных удерживаемых объемов на различные функциональные группы относительно алканов, полученные из графиков, изображенных на рис. IX, 2.

Приращение ΔV_g определяли по разности удерживаемых объемов соединений разных классов и *n*-алканов с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле [11]. Приращение ΔV_g на метиленовую группу определяли по разности удерживаемых объемов двух соседних в гомологическом ряду алканов.

По данным табл. IX, 1 можно судить, какая из фаз наиболее селективна к определенным классам соединений. Например, можно заключить, что сквалан и апиэзон наиболее селективны для алканов, полигликоли наиболее селективны для спиртов, так как в этих случаях наблюдаются наибольшие соответствующие приращения ΔV_g .

В основе селективности разделения в газо-жидкостной хроматографии так же, как и в газо-адсорбционной, лежит различие теплот сорбции, следовательно, различие межмолекулярных взаимодействий молекул разделяемых веществ с молекулами растворителя. В газо-жидкостной хроматографии используют чаще всего ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия, в редких случаях — слабое комплексообразование.

В некоторых случаях для повышения селективности жидкие фазы насыщают растворами электролитов, например LiCl [12], при

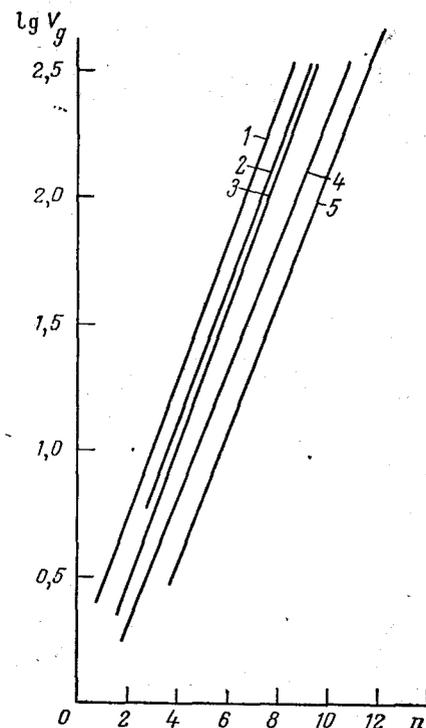


Рис. IX, 2. Зависимость $\lg V_g$ от числа атомов углерода в молекуле (*n*) для SE = 30:
1 — спирты; 2 — эфиры; 3 — кетоны и альдегиды; 4 — ароматические; 5 — алканы.

этом удерживаемые объемы полярных молекул возрастают относительно неполярных. Энергия межмолекулярных взаимодействий определяется не только природой полярных функциональных групп, но и пространственным расположением. В частности, когда они пространственно недоступны или доступ к ним затруднен, то ориентационное взаимодействие будет ослаблено. Это можно наглядно проиллюстрировать на примере удерживания спиртов и некоторых других полярных соединений на глицерине [13, 14] (рис. IX, 3). Удерживаемый объем метанола на глицерине больше, чем этанола, пропанола, бутанола и гексанола. Из-за небольших размеров молекула метанола не испытывает или же испытывает в меньшей степени пространственные затруднения, и поэтому энергия ориентационного взаимодействия для него значительно больше, чем у других спиртов. С повышением числа атомов углерода в молекуле спирта возрастает дисперсионное взаимодействие и, начиная с гептанола, общая энергия взаимодействия превышает энергию взаимодействия метанола, и все последующие спирты удерживаются сильнее метанола. Такие аномалии в удерживании спиртов широко используют, в частности, для определения примесей этанола в метаноле (при анализе примесей выгоднее, чтобы примесь выходила до основного компонента).

Высокая степень разделения пространственных изомеров наблюдается при использовании жидких кристаллов в качестве

Таблица IX, 1. Приращение удельных удерживаемых объемов на различные функциональные группы

Жидкая фаза	$\Delta V_g = V_{gR} - V_{g \text{ алкана}}$						
	алканы	ароматиче-ские углево-дороды	простые эфиры	сложные эфиры	кетоны	альдегиды	спирты
Сквалан	2,427	1,995	—	4,467	3,846	4,467	4,786
Дибутилтетрахлорфталат	2,03	4,26	2,6	7,24	16,60	8,51	15,49
Диоктилфталат (120°C)	2,02	3,02	2,19	6,76	7,94	7,42	14,4
Апиезон L	1,997	1,905	1,445	2,951	2,399	2,630	3,631
Трикрезилфосфат	1,97	5,188	3,199	11,48	13,34	14,79	28,51
УсоN-LB-1715	1,95	3,23	2,29	7,40	7,06	8,30	20,40
Полифениловый эфир (6 колец)	1,91	4,62	2,88	10,12	19,28	11,09	16,41
Диглицерин	1,86	7,38	5,43	40,27	77,63	57,54	384,6
Сорбитол	1,84	5,37	2,14	10,12	19,50	—	53,70
SE-30 (120°C)	1,82	1,82	1,82	3,64	3,16	3,16	5,56
ПЭГ-1000	1,820	9,33	3,54	19,95	23,17	22,13	110,9
SE-31	1,80	1,66	1,70	3,30	2,96	3,47	5,0
Неопентилгликольадипат	1,78	5,56	2,75	1,13	23,71	13,65	36,89
Диэтиленгликольсебацат	1,78	6,70	3,31	13,50	14,80	12,90	40,70
Квадрол	1,73	6,03	3,24	15,85	35,08	18,92	97,72
Диэтиленгликольадипат (120°C)	1,67	9,66	3,35	18,62	21,13	17,69	62,35
Диэтиленгликольсукцинат	1,58	15,85	5,13	30,90	55,59	32,36	85,11

неподвижных фаз [15]. Применяют жидкие кристаллы смектического, нематического и холестерического типов, в частности *n, n'*-азоксианизол, *n, n'*-азоксифенетол, *n*-(*n*-гептокси)-бензойная кислота, холестерилацетат и др. В отличие от обычных изотропных жидкостей в жидких кристаллах сохраняется ближний порядок в расположении молекул. Жидкокристаллическое (или мезоморфное) состояние вещества обладает структурными свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости. Жидкие кристаллы находят применение для разделения изомеров с различным положением функциональных групп, например, *o*-, *m*- и *p*-ксилолов [15].

Ориентация молекул разделяемых веществ относительно упорядоченно расположенных молекул растворителя будет, естественно, зависеть от положения заместителей в молекулах сорбируемых

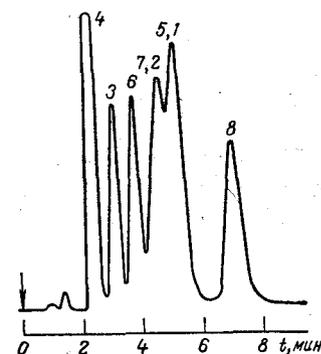


Рис. IX, 3. Хроматограмма спиртов $C_1 - C_4$ на колонке $200 \times 0,3$ см с 15% глицерина на ИНЗ-600 при $80^\circ C$ (газ-носитель азот):

1—метанол; 2—этанол; 3—изопропанол; 4—трет-бутанол; 5—*n*-пропанол; 6—втор-бутанол; 7—*iso*-бутанол; 8—*n*-бутанол.

веществ. Примерно тем же явлением можно объяснить высокую селективность бентона-34 (и других бентонов) [16] при разделении ксилолов и других изомеров положения. Бентоны, используемые в газовой хроматографии, представляют собой природные минералы бентониты, к поверхности которых привиты органические молекулы с длинными цепями, в частности, диметилдиокстадециламмония. Обычно бентоны используют вместе с небольшим количеством жидкой фазы (примерно 5% дионилфталата или силиконовой жидкости) [17]. Изомеры с разным расположением заместителей, например, ксилолы, будут по-разному ориентироваться относительно длинных вытянутых привитых цепей, поэтому энергии их взаимодействия будут разными.

БИНАРНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ

При разделении многокомпонентных трудноразделяемых смесей иногда сложно подобрать жидкую фазу, с помощью которой разделились бы все компоненты. На одной жидкой фазе не разделяются, например, более тяжелые компоненты (рис. IX, 4), все остальные хорошо разделяются, на другой, наоборот, легкие ком-

поненты не разделяются, а остальные разделяются хорошо. Используя комбинацию двух сорбентов (1 и 2), удается легко получить полное разделение всей смеси.

Две жидкие фазы можно комбинировать тремя путями (рис. IX, 5) [18].

1. Использование двух составных последовательно соединенных колонок, заполненных разными сорбентами.

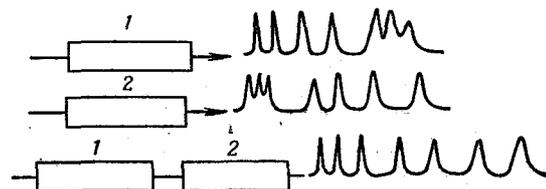


Рис. IX, 4. Сопоставление разделения на колонках с одним и двумя (составная колонка) сорбентами.

2. Использование одной колонки, заполненной механической смесью двух сорбентов (каждая жидкая фаза наносится отдельно на носитель, полученные сорбенты смешиваются).

3. Использование колонки, наполненной твердым носителем, на который нанесена сразу смесь двух жидких фаз из одного раствора.

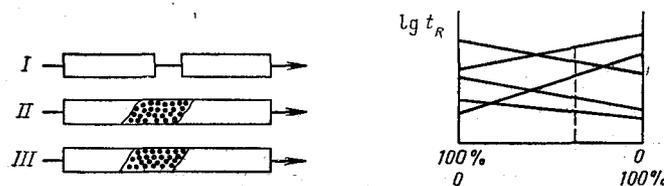


Рис. IX, 5. Различные комбинации применения бинарных жидких фаз на составных колонках (I), колонках со смешанными сорбентами (II) и колонках с сорбентами, представляющими собой смесь растворителей на одном носителе (III) и диаграмма для определения оптимального соотношения бинарных жидких фаз и воды.

Теоретически оправданы первая и третья комбинации. Во втором случае возможно дополнительное размывание в кинетической области, так как искусственно создаются разные сорбционные центры.

Применение бинарных жидких фаз позволяет регулировать селективность колонки в целом в довольно широких пределах, причем из ограниченного набора жидких фаз можно получить сорбент с любой полярностью.

Оптимальное соотношение двух жидких фаз, при котором достигается полное разделение смеси, выбирают по диаграмме, изображенной на рис. IX, 5. На оси ординат откладывают времена удерживания разделяемых веществ на первой и второй фазах. Точки на ординатах, соответствующие временам удерживания одних и тех же компонентов, соединяют прямыми линиями. Затем на диаграмме выбирают такое соотношение фаз, когда достигается наибольшее различие во временах удерживания между всеми компонентами смеси.

ПОЛЯРНОСТЬ ЖИДКИХ ФАЗ

Термин «полярность» жидких фаз широко используют в газовой хроматографии [4]. Однако в него вкладывается разный смысл. Обычное понятие полярности, оцениваемой дипольным моментом для простых молекул, часто нельзя использовать по отношению

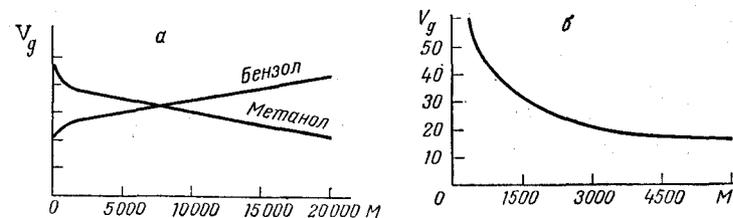


Рис. IX, 6. Зависимость V_g бензола и метанола (а) и воды (б) от молекулярной массы полиэтиленгликолей.

к высокомолекулярным жидким фазам, молекулы которых имеют десятки полярных функциональных групп иногда разной природы. Характеризовать полярность таких больших и сложных молекул в целом дипольным моментом нельзя.

Литтлвуд [4] предлагает оценивать полярность жидких фаз соотношением полярных и неполярных функциональных групп (в последних все связи насыщены, например метиленовая и метильные группы) в молекуле жидкой фазы. Если взять ряд гликолей с разным соотношением полярных и неполярных групп (например, полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли и т. д.), то можно предсказать характер удерживания некоторых веществ.

В ряду только полиэтиленгликолей с увеличением молекулярного веса молекулы полярность уменьшается в связи с уменьшением роли концевых гидроксильных групп. С увеличением молекулярного веса полиэтиленгликолей обычно удерживаемые объемы полярных веществ падают, а неполярных — возрастают; особенно сильно падает удерживание воды (рис. IX, 6). Оценка полярности по Литтлвуду не учитывает природу полярных функциональных групп.

Точнее оценивать полярность жидких фаз отношением удерживаемых объемов полярных и неполярных веществ ($V_{п/н}$). Впервые Роршнайдер [19] предложил оценивать полярность жидких фаз соотношением удерживаемых объемов дивинила (бутена) и бутана или бензола и циклогексана по диаграмме, изображенной на рис. IX, 7. За фазу с нулевой полярностью принят сквалан, а за фазу со стопроцентной полярностью — β, β' -оксидипропионитрил.

Таблица IX, 2. Приращения индексов Ковача для наиболее распространенных жидких фаз

Жидкая фаза	Константа Роршайдера				
	бензол	этанол	метил-этилкетон	нитрометан	пиридин
Апизон L	0,32	0,39	0,25	0,48	0,55
Бентон-34	2,41	5,13	4,30	—	—
Диизоцилфталат	0,83	1,65	1,43	2,53	1,54
Диоцилфталат	0,84	1,76	1,48	2,70	1,53
Диэтиленгликольсукцинат	4,93	7,58	6,14	9,50	8,37
Неопентилгликольизофталат	2,07	3,56	3,15	4,99	3,77
β, β' -оксидипропионитрил	5,88	8,48	8,14	12,58	9,19
Полипропиленгликольсебацнат	1,93	3,38	2,58	4,36	3,27
Полифениловый эфир (5 колец)	1,75	2,27	2,34	3,26	2,84
Полиэтиленгликоль-4000	3,22	5,46	3,86	7,15	5,17
Силиконовое масло DC-560	0,31	1,47	0,75	1,33	0,75
Силиконовое масло QF-1	1,09	1,86	3,00	3,94	2,41
OV-1	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
OV-3	0,42	0,81	0,85	1,52	0,89
OV-7	0,70	1,12	1,19	1,98	1,34
OV-11	1,13	1,57	1,69	2,66	1,95
OV-17	1,30	1,66	1,79	2,83	2,47
OV-22	1,58	1,80	2,04	3,27	2,59
OV-25	1,76	2,00	2,15	3,34	2,81
OV-101	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
OV-210	1,41	2,13	3,55	4,73	3,04
OV-225	2,17	3,20	3,33	5,16	3,69
Твин 80	2,14	4,20	2,78	5,20	3,65
Трирезилфосфат	1,74	3,22	2,58	4,14	2,95
Тримерная кислота	0,89	2,73	1,64	2,06	3,68
Этиленгликольадипат	3,43	5,46	4,52	7,11	6,00
Этиленгликольизофталат	3,00	4,76	4,10	6,51	5,17
Этиленгликольсукцинат	4,51	7,06	5,67	9,04	7,69
Индексы Ковача на сквалане	649	384	531	457	695

Однако такая оценка полярности неполная, она оценивает полярность только конкретно рассматриваемой пары соединений; если взять другие соединения (особенно другого класса), то порядок расположения жидких фаз по полярности может существенно измениться. Поэтому Роршнайдер предложил позднее оценивать полярность жидких фаз по разности индексов удерживания Ковача

на полярных и неполярных фазах для нескольких наиболее характерных соединений различных классов, в частности бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана и пиридина [20]. Для этого определяют индексы Ковача для указанных веществ на сквалане и той жидкой фазе, полярность которой надо оценить. Затем определяют разность индексов, полученных на полярной фазе и на сквалане, эту разность делят на сто. Таким образом полученные величины для бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана и пиридина позволяют более широко характеризовать полярность жидких фаз.

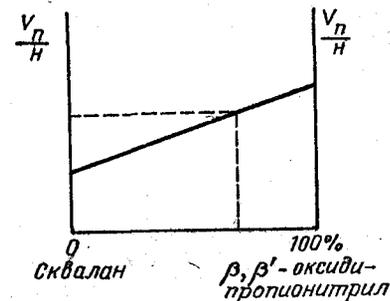


Рис. IX, 7. Оценка полярности по Роршнайдеру.

В табл. IX, 2 приведены значения разностей индексов Ковача для ряда наиболее распространенных жидких фаз (индексы Ковача получены при 100 °С; жидкие фазы в количестве 20% нанесены на хромосорб W).

Мак Рейнольдс [21] предложил оценивать полярность по десяти веществам разных классов (бензол, бутанол, 2-пентанол, нитропропан, пиридин, 2-метил-2-пентанол, 1-иодобутан, 2-октин, 1,4-диоксан, *цис*-гидриндан).

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЖИДКИМ ФАЗАМ

Первое требование — малая летучесть жидкой фазы при рабочих температурах — связано с временем жизни колонки. Жидкая фаза может быть очень селективной, но если она обладает большой летучестью, то ее нельзя использовать в газовой хроматографии. Большая летучесть жидкой фазы, с одной стороны, затрудняет работу детектирующих систем, а с другой стороны, непрерывное уменьшение количества жидкой фазы в колонке приводит к уменьшению удерживаемых объемов, что затрудняет проведение количественных измерений. До настоящего времени нет общих требований к допустимой летучести жидких фаз. Многие считают допустимым значением давления пара жидкой фазы при рабочей температуре порядка 10^{-2} мм рт. ст., хотя при средних расходах это составит около 10 ppm примесей в газе-носителе [22]. Работать с высокочувствительными детекторами при такой летучести очень

трудно, так как наиболее высокочувствительные детекторы способны реагировать на давление пара жидкой фазы около 10^{-6} мм рт. ст.

В общем виде требование к летучести жидкой фазы зависит от чувствительности детектора и температуры разделения.

Второе требование — жидкая фаза должна быть достаточно селективной по отношению к компонентам разделяемой смеси.

Третье требование — жидкая фаза должна быть химически инертной и термически стабильной. В некоторых случаях жидкая фаза может вызывать конформационные изменения, полимеризацию, конденсацию и другие химические превращения в пробе. В этих процессах иногда активную роль играет твердый носитель, обладающий каталитической активностью. Термическая стабильность жидкой фазы определяет верхний температурный предел применения жидкой фазы. Как правило, летучесть и термическая стабильность жидкой фазы уменьшаются с повышением молекулярного веса. Поэтому по летучести некоторые фазы, казалось бы, можно было использовать при более высоких рабочих температурах, но из-за термической нестабильности использовать их нельзя, так как фоновый ионный ток возрастает за счет продуктов разложения. Верхний температурный предел использования жидкой фазы зависит не только от природы фазы и рабочей температуры, но и от природы твердого носителя и количества нанесенной жидкой фазы. Резкое падение давления жидкой фазы наблюдается, когда в колонке 1—2% жидкости. Максимальная температура (рабочая) одной и той же жидкой фазы в капиллярных колонках обычно на 25—50 К ниже, чем в набивных.

Четвертое требование — жидкая фаза должна иметь низкую вязкость при рабочей температуре внутреннего массообмена.

Немаловажное значение имеет также хорошая смачиваемость поверхности носителя или стенок капилляра жидкой фазой, так как от однородности пленки в значительной степени зависит эффективность колонки. И, наконец, последнее требование — желательно, чтобы жидкая фаза легко растворялась в наиболее распространенных растворителях.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ ФАЗ

В газо-жидкостной хроматографии в настоящее время используют сотни различных жидких фаз. Чтобы лучше ориентироваться в их свойствах при разработке методики разделения конкретной смеси, были приняты многочисленные попытки классификации жидких фаз. За основу классификации принимали или абсолютные значения удерживаемых объемов, или же относительные удерживания, которые позволяют оценить селективность. В первых попытках классификации за основу принимали не вполне определенное понятие «полярности» жидких фаз, которое обычно не связывалось ни с мольной поляризацией жидких фаз, ни с дипольным моментом или поляризуемостью ее молекул.

В газовой хроматографии в качестве жидких фаз используют практически все основные классы соединений, в частности алканы, амиды, амины, диэфиры, простые эфиры, галогенуглеводороды, нитрилы и цианиды, полиспирты, кислоты, силиконы, полиэфиры, производные сахаров и т. д.

По полярности Литтлвуд [4] все фазы разделил на пять типов.

1. Неполярные фазы, в основном парафины, например сквалан, гексадекан, гептадекан, апиезоны, жидкий парафин, очищенные вазелиновое и трансформаторное масла и др., используют в основном для разделения неполярных веществ.

2. Жидкие фазы со средней полярностью, молекулы которых содержат мало полярных функциональных групп (эфирные группы, двойные связи ароматических соединений и др.). Эти фазы можно использовать для разделения как неполярных, так и полярных веществ.

3. Полярные жидкие фазы, молекулы которых содержат много полярных функциональных групп, например низкомолекулярные полигликоли, β, β' -оксидипропионитрил, гексаметилфосфорамид, диметилсульфолан, различные нитрилы и др. Полярные фазы используют для селективного разделения смесей слабополярных и сильнополярных компонентов.

4. Жидкие фазы, молекулы которых способны образовывать сильные водородные связи с молекулами разделяемых веществ (глицерин, диглицерин, гликоли и др.).

5. Специфические жидкие фазы, разделение на которых происходит за счет слабого комплексообразования (гликоли, насыщенные нитратом серебра и др.) [23, 24].

По нашим представлениям, более правильно классифицировать жидкие фазы по природе функциональных групп, присутствующих в составе молекулы жидких фаз и, следовательно, характеру межмолекулярных взаимодействий. По этому принципу, исходя из анализа существующих жидких фаз, можно предложить классификацию по аналогии с классификацией адсорбентов (табл. IX.3) [25].

Жидкие фазы можно также классифицировать по максимальной допустимой рабочей температуре колонки (МДРТ).

К первой группе можно отнести жидкие фазы, для которых МДРТ не превышает 100°C , например гексаметилфосфорамид, диметилсульфолан, β, β' -оксидипропионитрил, октадекан и др. Эти фазы для некоторых смесей обладают высокой селективностью, но применение их возможно только для низкокипящих веществ. Практически нельзя использовать эти фазы для работы в режиме программирования температуры и для анализа микропримесей с высокочувствительными ионизационными детектирующими системами.

Ко второй группе можно отнести жидкие фазы со средними значениями МДРТ (до $150\text{—}200^\circ\text{C}$). Это наиболее распространен-

ная группа жидких фаз. В этой группе прежде всего следует выделить полигликоли, эфиры и полиэфиры.

Таблица IX, 3. Классификация жидких фаз

Тип I — неполярные, имеющие только насыщенные группы	Тип II — полярные, имеющие локально сконцентрированные отрицательные заряды, π-связи, неподеленные электронные пары у N, O (донор электронов)	Тип III — полярные, имеющие локально сконцентрированные положительные и отрицательные заряды (акцепторы и доноры электронов)
Апиезоны n-Гексадекан Парафиновое масло Сквалан Твердый парафин n-Тетракозан	Адипаты Нитрилы Нитрилоэфиры β,β'-Оксидипропионатрил Полифенилы Себацинаты Сквалан Стеараты Сукцинаты Трирезилфосфат Фосфаты Фталаты Эфиры полиэтиленгликоля	Гидроксиламины Гликоли Глицерин Диглицерин Инозит Пентаэритрит Сорбит

В газо-жидкостной хроматографии широко используют полиэтиленгликоли с молекулярными весами от 200 до 40 000 [26]. Общая формула $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где n может меняться от 4 до 900. Как было показано ранее, полярность полиэтиленгликолей меняется с увеличением молекулярного веса; МДРТ колеблется от 120 до 220 °С (для самых высокомолекулярных), выше 220 °С происходит термическое разложение молекул полиэтиленгликоля. В пределах рабочих температур это одна из стабильных и устойчивых во времени жидких фаз. Полиэтиленгликоли широко используют для разделения спиртов, эфиров и других полярных соединений. За рубежом полиэтиленгликоли известны как карбоваксы. Иногда полиэтиленгликоли модифицируют (связывают концевые гидроксильные группы) обработкой соединениями типа терефталевой кислоты. Полиэфиры такого типа (UCON) подразделяют на водорастворимые и нерастворимые. Водорастворимые обозначают приставкой Н или НВ. Водонерастворимые полиэфиры ряда UCON обозначают приставкой LB. Обычные продукты разложения полиэтиленгликолей — ацетальдегид и уксусная кислота [26]. Полиэтиленгликоли-200 или -300 содержат много легких гликолей.

Сложные эфиры и полиэфиры — наиболее распространенный класс жидких фаз [27—29]. Широко используют эфиры и полиэфиры адипиновой, изофталевой, янтарной, фталевой, себациновой, терефталевой, тетрафторфталевой и других кислот.

Из полиэфиров наиболее полярная фаза — диэтиленгликольсукцинат [29]. МДРТ для всех полиэфиров обычно не превышает

225 °С, выше, как правило, идет термическое разложение. Для повышения термической стабильности полиэфиров к ним добавляют стабилизирующие добавки (в частности, фенилдиэтанол-амин, триэтаноламин, фенилнеопентилфосфит) [28]. Удобнее их добавлять непосредственно к раствору жидкой фазы перед нанесением. На каждый грамм жидкой фазы используют от 0,01 до 0,05 г стабилизатора. На рис. IX, 8 показаны соответствующие повышения термической стабильности диэтиленгликольсукцината и этиленгликольадипата на 50—70 °С после соответствующей стабилизации.

Полиэфиры обычно стабильны к окислению и разложению, они содержат мало легких примесей. Однако при высоких температурах в присутствии паров воды возможен гидролиз [27], особенно в присутствии сильноосновных или кислых веществ.



К третьей группе можно отнести жидкие фазы с МДРТ более 200 °С. Таких жидких фаз значительно меньше, чем фаз второй группы. Особенно мало высокотемпературных полярных жидких фаз. В этой группе прежде всего следует выделить апиезоны и силиконы.

Апиезоны получают путем высокотемпературной обработки специальных сортов смазочных масел [30]. Остаток после такой термической обработки подвергают ректификации и используют в качестве жидких неподвижных фаз. В зависимости от температуры обработки апиезоны классифицируют в алфавитном порядке. Наиболее широкое применение находят апиезоны N и L. Причем апиезон L обеспечивает самое высокое число теоретических тарелок на единицу длины колонки и имеет более высокую МДРТ, чем апиезон N. МДРТ апиезона L при работе с ионизационно-пламенным детектором — 250 °С, при работе с катарометром — до 300 °С.

В последние годы в качестве высокотемпературных жидких фаз широкое применение находят силиконовые жидкости [31, 32]. МДРТ для них колеблется от 200 до 350 °С (даже в некоторых случаях до 400 °С). Эти фазы широко используют для разделения и анализа пестицидов, стероидов, лекарств и других высокомолекулярных органических веществ. Полярность этих фаз полностью зависит от природы функциональных групп — заместителей в боковой цепи (см. табл. VIII, 8), эфирный кислород между двумя

Таблица IX, 4. Характеристика зарубежных силиконовых жидких фаз

Тип силиконовой жидкости	Функциональные группы	МДРТ, °С	Растворитель
DC-200	Метильные	250	Хлороформ
DC-410	Метильные	300	Ацетон
DC-430	Метильные, винильные — 1%	300	Хлороформ
DC-550	» фенильные — 25%	225	То же
DC-560	» » — 5%	300	Ацетон
DC-703	» » — 25%	250	То же
DC-710	» » — 50%	225	»
QF-1	» трифторпропильные — 50%	250	»
OV-1	Метильные	350	Хлороформ
OV-3	Метильные, фенильные — 20%	350	То же
OV-7	» » — 20%	350	Ацетон
OV-61	» » — 33%	350	То же
OV-11	» » — 35%	—	—
OV-17	» » — 50%	350	Ацетон
OV-22	» » — 65%	300	Хлороформ
OV-25	» » — 75%	300	То же
OV-101	Метильные	350	Толуол
OV-210	Метильные, трифторпропильные — 50%	275	Ацетон
OV-225	Метильные, фенильные цианопропильные — 25%	250	Хлороформ
SE-30	Метильные	250	То же
SE-52	Метильные, трифторпропильные — 5%	300	Хлороформ
SE-54	» винильные — 1%	300	То же
	» фенильные — 5%		
XE-60	» цианоэтильные — 25%	250	Ацетон
XF-1105	» » — 5%	200	То же
XF-1150	» » — 50%	200	»

Таблица IX, 5. Характеристика отечественных силиконовых жидких фаз

Жидкая фаза	М среды	МДРТ, °С	Полярность по Роршайдеру	Растворитель
ПМС-100 Полиметилсилоксановая	5000	300	9	Диэтиловый эфир
ВКЖ-94 Полиэтилсилоксановая	780	150	9	То же
ПФМС-4 Полиметилфенилсилоксановая	1500	350	24	»
ПФМС-6 То же	2000	400	33	»
ФС-16 Полифторорганосилоксановые метильные и трифторпропильные группы)	980	150	26	»
ФС-303 То же				
ФС-169 »	2420	250	42	»
НПС-50 Полиметил-β-цианоэтилсилоксановая	1610	300	17	»
	1200	250	37	Ацетон
НПС-100 То же	1290	220	61	То же

атомами кремния обычно пространственно затруднен и не проявляет себя.

В табл. IX, 4, IX, 5 приведены характеристики основных зарубежных и отечественных силиконовых жидких фаз.

Таблица IX, 6. Жидкие фазы, рекомендуемые для разделения различных веществ

Анализируемые вещества	Жидкая фаза
Альдегиды	Полиэтиленгликоль 400 и 1500, силиконовое масло DC-550, дидецилфталат, квадрол, версамид 900
Аминокислоты	SE-30, QF-1, неопентилгликольсукцинат, OV-1, OV-17
Амины	Диглицерин, полиэтиленгликоль 20 000, трикрезилфосфат
Ароматические углеводороды	Трикрезилфосфат, бентон 34 + дидецилфталат, 7,8-бензохинолин, жидкие кристаллы (n, n'-азоксианнзол, n, n'-азоксифенетол и холестерилацетат), OV-17, OV-1, SE-30, QF-1
Галогенуглеводороды	Силиконовое масло DC-200, DC-550, 710, апиезон, дидецилфталат, динонилфталат, сквалан, трикрезилфосфат
Жирные кислоты	Твин 80, силиконовое масло DC-550 + стеариновая кислота, этиленгликольсукцинат
Кетоны	Полиэтиленгликоли (1 000, 1 540, 6 000), дидецилфталат, трикрезилфосфат, β, β'-оксидипропионитрил
Спирты	Полиэтиленгликоли (200, 400, 600, 1 000, 6 000), динонилфталат, β, β'-оксидипропионитрил, трикрезилфосфат, триэтанолламин, диглицерин, SE-30, XE-60, OX-17, OV-1
Стероиды	
Терпеновые углеводороды	Трикрезилфосфат, этиленгликольсукцинат, этиленгликольадипат, бутандиолсукцинат, силиконовое масло DC-550
Углеводородные газы	Диметилформамид, диметилсульфолан, гексаметилафосфорамид
Углеводороды	Сквалан
Эфиры (простые и сложные)	Тетрагидроксиэтилендиамин, полиэтиленгликоль 400 и 1 500; силиконовое масло DC-550, этиленгликольадипат, апиезон L, динонилфталат

Силиконовые жидкости имеют один существенный недостаток: при работе с ними чувствительность ионизационно-пламенного детектора падает из-за отложения на электродах окисей кремния при сгорании паров силиконовой жидкости в пламени кислорода. Это явление может вносить большую погрешность при количественных измерениях, чтобы избавиться от него, нужно периодически чистить электроды.

ностью, происходит измельчение частичек твердого носителя, во-вторых, несмотря на перемешивание, однородного заполнения трудно достичь, так как в конце выпаривания (особенно когда раствор становится вязким) концентрация в верхней части всегда несколько выше, чем в глубине слоя.

Этих недостатков не имеет третий способ, в котором раствор жидкой фазы определенной концентрации непрерывно медленно фильтруется через неподвижный слой зерен твердого носителя,

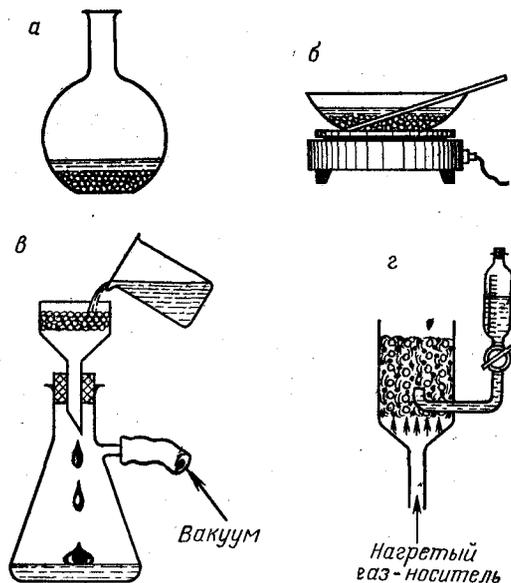


Рис. IX, 10. Способы нанесения жидких фаз на твердые носители.

находящегося на фильтре (рис. IX, 10, в). В этом случае зерна твердого носителя не подвергаются механическому перемешиванию, концентрация жидкой фазы одинакова во всем объеме слоя зерен твердого носителя. При медленном прохождении раствора происходит адсорбция молекул жидкой фазы на поверхности твердого носителя практически в равновесных условиях. Количество адсорбированной жидкой фазы на твердом носителе будет зависеть в основном от концентрации раствора (при одинаковых прочих условиях). Меняя концентрацию раствора, можно изменять количество жидкой фазы, наносимой на твердый носитель. Сорбенты, приготовленные таким способом, обычно имеют большую эффективность, чем сорбенты, приготовленные вторым способом. Единственный недостаток этого способа — большой расход жидкой фазы.

Хорошие условия для однородного отложения жидкой фазы создаются также в четвертом способе с использованием кипящего

слоя (рис. IX, 10г), предложенном В. Г. Березкиным. Определенное количество твердого носителя заливается раствором жидкой фазы на фильтре (или на специальном устройстве), снизу подается поток нагретого газа-носителя. С помощью пузырьков газа-носителя происходит интенсивное перемешивание зерен носителя во взвешенном состоянии и испарение легколетучего растворителя. Однако метод нанесения жидкой фазы в кипящем слое приводит к значительным механическим разрушениям при использовании очень мелкозернистых или механически непрочных носителей.

Во втором способе иногда применяют вращающиеся роторные испарители, хотя при нанесении очень вязких жидких фаз некоторое количество жидкой фазы может оставаться на стенках вращающегося сосуда. Во втором, третьем и четвертом способах полезно раствор жидкой фазы выливать на предварительно вакуумированный носитель или же вакуумировать непосредственно в процессе пропитки (исследования А. А. Жуховицкого). Если пропитывать без вакуумирования, то в порах могут оставаться маленькие пузырьки воздуха, что приводит к неоднородному отложению жидкой фазы на поверхности твердого носителя.

Нанесение жидкой фазы на твердый носитель можно проводить непосредственно и в хроматографической колонке. Нанесение небольших количеств (порядка емкости монослоя) можно проводить путем дозирования паров жидких фаз в колонку, заполненную зернами сухого твердого носителя, при условии, если жидкую фазу можно перевести в парообразное состояние без разложения.

Большие количества жидкой фазы можно нанести при пропускании через прямую колонку раствора жидкой фазы до тех пор, пока концентрация жидкой фазы на выходе из колонки не станет равной концентрации на входе в колонку.

ЗАПОЛНЕНИЕ И ТРЕНИРОВКА КОЛОНКИ

Процесс заполнения наиболее распространенных U-образных колонок очень прост. К обоим концам колонки подсоединяют воронки (обычно имеются в комплекте хроматографа), через которые небольшими порциями засыпают сорбент. В процессе заполнения необходима постоянная вибрация (или постукивание, если отсутствует специальный вибратор) колонки. С помощью вибрации (около двадцати колебаний в 1 с) происходит значительно более плотная упаковка зерен сорбента.

Спиральные колонки таким путем заполнить нельзя. Их нужно или выпрямить, заполнить как U-образные и затем снова скрутить в спираль, или заполнять зернами сорбента под давлением. При скручивании возможно повреждение зерен сорбента или образование зон с неплотной набивкой. Для заполнения под давлением закрывают один конец колонки металлической сеткой, стеклянной ватой либо металлокерамическим фильтром, к открытому концу

подсоединяют патрон, можно трубку большего диаметра с зернами сорбента, и затем под давлением при вибрировании (или постукивании) заполняют колонку зернами сорбента.

В процессе эксплуатации колонки за счет выдувания пылинок и других факторов набивка уплотняется и в верхней части U-образных вертикальных колонок образуются пустоты, которые можно легко заполнить дополнительно набивкой. В спиральных колонках пустоты образуются в объеме колонки, что приводит к уменьшению эффективности.

После заполнения колонки сорбентом, прежде чем проводить хроматографические измерения, необходима ее тренировка. Тренировка заключается в продувке колонки инертным газом-носителем (кондиционировании колонки) при определенной температуре. Желательно, чтобы температура продувки была на 20—30 °С выше рабочей температуры. Лучше продувку проводить сразу же при температурах, близких к максимально допустимой рабочей температуре (примерно на 10—20 °С ниже МДРТ), чтобы удалить все легколетучие примеси из жидкой фазы. Иначе будет более значительное (чем следует) увеличение фонового ионного тока с температурой. Тренировка колонки может продолжаться один-два дня.

Нельзя проводить количественные измерения по первым же хроматограммам, так как происходит процесс насыщения сорбента, в результате чего параметры удерживания и высота пиков изменяются. Нужно сделать несколько «холостых» дозирок. Обычно после пяти-десяти «холостых» хроматограмм сорбент насыщается и можно проводить количественные измерения. При переходе к более высоким температурам процесс насыщения нужно повторить. Необходимость этого подтверждается измерениями в режиме программирования температуры. Если перейти к режиму программирования после длительной работы колонки в изотермическом режиме, то могут появиться «ложные пики» за счет весьма малой остаточной сорбции анализируемых веществ.

ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В классическом варианте газо-жидкостной хроматографии твердый носитель должен только удерживать жидкую неподвижную фазу в виде возможно более однородной пленки, он должен служить только подложкой жидкой фазы, поверхность самого твердого носителя не должна принимать участие в процессе взаимодействия с молекулами анализируемых веществ. Для выполнения этой роли твердый носитель должен удовлетворять следующим требованиям.

1. Он должен быть макропористым и совершенно не содержать микропор.

2. Его удельная поверхность должна быть небольшой (от 0,05 до 10 м²/г).

3. Он должен быть химически инертным.

4. Должен адсорбировать слабо и неспецифически.

5. Должен быть термостабилен по крайней мере до 400 °С.

6. Его зерна должны быть по возможности однородны, иметь простую гладкую форму и достаточную механическую прочность.

До сих пор еще не создан такой идеальный носитель, который удовлетворял бы всем этим требованиям. В разных исследованиях указываются различные минимальные удельные поверхности носителя, при которых достигается оптимальная эффективность газожидкостного разделения. Чаще всего приводятся удельные поверхности 0,5—2 м²/г [25].

Диатомитовые твердые носители. Обычные пористые адсорбенты обладают большой поверхностью, а это, как известно, приводит к сильной адсорбции. Поэтому в качестве твердого носителя в газовой хроматографии применяют преимущественно природные диатомитовые земли, обладающие малой удельной поверхностью и макропористой структурой. В природе имеются тысячи разновидностей диатомитов. Скелет всех диатомитов в основном состоит из гидратированного аморфного кремнезема. Размеры макропор диатомитов в большинстве случаев составляют около 1 мкм. Диатомиты кроме двуокиси кремния содержат примеси окислов других металлов. Состав диатомитов, как правило, следующий: 90% SiO₂, 4% Al₂O₃, 1,5% Fe₂O₃, 0,2% TiO₂, 0,5% MgO, 3% Na₂O + K₂O (указано минимальное содержание SiO₂ и максимальное — других окислов, возможны любые другие соотношения). В диатомитах нежелательно присутствие больших количеств окислов алюминия и железа, так как это обычно приводит к большой каталитической и адсорбционной активности получаемого твердого носителя.

Все твердые носители на основе диатомитов подразделяют на два типа [35].

К первому типу относятся твердые носители, приготовленные из природного диатомита, предварительно размолотого, отсеянного и прокаленного при 90 °С. Носители этого типа имеют розовый цвет из-за присутствия в диатомите окислов железа. Водная вытяжка из носителей первого типа слабокислая за счет гидроксильной поверхности аморфного кремнезема. Твердые носители первого типа обычно имеют большую удельную поверхность и обладают каталитической активностью. К носителям этого типа относятся хромсорб Р, диатопорт Р, газ-хром Р, анакром Р, фазесеп Р, огнеупорный кирпич С-22, стерхамол, кизельгур фирмы «Мерк», шималит А, В, С, чехасорб, ИНЗ-600, сферохром-2 и др.

Ко второму типу относятся твердые носители, приготовленные путем спекания природного диатомита со специальными флюсами (например, карбонатом натрия) и прокаливанию при температуре выше 900 °С. При спекании с щелочными флюсами окислы железа переходят в бесцветные (или белые) соответствующие соли, поэтому все носители этого типа имеют белый цвет. Удельная по-

верхность носителей второго типа, как правило, меньше, чем у носителей первого типа, водная вытяжка их имеет щелочную реакцию, и они не обладают каталитической активностью. К ним относятся хромосорб W, диатопорт W, газ-хром С, целит 545, анахром 545, шималит W, хромосорб А, хромосорб G, хроматон N, сферохром-1, порохром и др.

При прокаливании диатомитов значительно уменьшается удельная поверхность вследствие спекания более тонких пор, в результате чего сильно уменьшается адсорбционная активность. Адсорбционная активность уменьшается также за счет дегидроксилирования поверхности, так как диатомит по существу является кремнеземом (диоксида кремния содержится до 90%). При высоких температурах гидроксильная (или силанольная) поверхность переходит в дегидроксилированную (силоксановую) поверхность.

В табл. IX,7 приведены характеристики наиболее распространенных твердых носителей, используемых в газовой хроматографии.

Таблица IX,7. Характеристика диатомитовых твердых носителей для газо-жидкостной хроматографии

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпная плотность, г/см ³	Максимальное содержание жидкой фазы, %
Анахром А, АВ	—	—	—
Газ-хром Р	—	—	30
Р	—	—	10
Динохром Н	6—7	—	—
Динохром П	1—1,5	—	—
Огнеупорный кирпич С-22	3—4,2	—	30
Порохром 1	0,9—1,5	0,25—0,3	—
Порохром 2	0,5—2	0,3—0,35	—
Порохром 3	2—4	0,23—0,25	—
Цветохром 1	1,5—3,5	0,4—0,6	30
Цветохром 2	0,5—0,9	0,4—0,6	20
Хроматон N	1	0,235	—
Хромосорб W	1	0,24	15—20
Хромосорб	0,5	0,58	5
Хромосорб Р	4	0,47	30
Хромосорб А	2,7	0,48	30
Целит 545	1,14	—	30
Чехасорб	1,9	0,6—0,7	—

До недавнего времени наилучшими носителями являлись хромосорбы W и G (фирмы «Джонс Мэнвилл»), что объяснялось в основном природой диатомита, из которого получали хромосорбы. Он обладал наибольшим объемом пор и более однородным распределением пор по размерам. Недавно в Армении обнаружены диатомиты, которые по своим природным характеристикам пре-

восходят американские диатомиты. Из армянских диатомитов в настоящее время получают твердые носители — порохромы. Общий объем пор в них составляет 1,5—1,8 см³/г [36]. На рис. IX, 11 сопоставлены интегральные и дифференциальные порограммы для порохрома-1 и хромосорба W. Из этих сравнительных данных видно, что порохром-1 по объему, размерам и однородности пор значительно превосходит выпускаемый отечественной промышленностью носитель сферохром-1 и очень близок к лучшему зарубежному носителю хромосорбу W.

Основным отличием порохромов является его макропористая структура и высокая однородность пор.

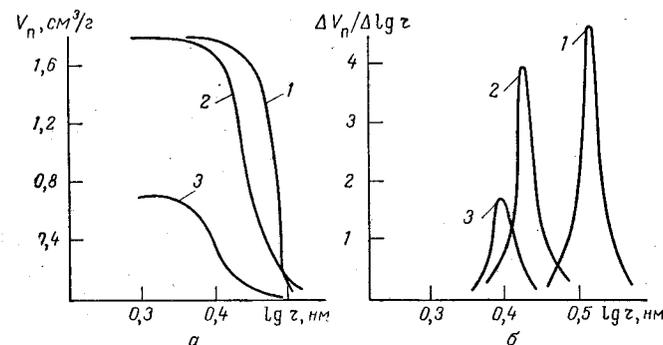


Рис. IX, 11. Интегральные (а) и дифференциальные (б) порограммы: 1—порохром-1; 2—хромосорб W; 3—сферохром 1.

Следующая отличительная особенность порохромов — малое содержание окислов железа (в пределах 0,05—0,5%), которые приводят к каталитической активности, и большое содержание диоксида кремния (до 96—98%).

В магазинах Союзреактива в последние годы постоянно имеются в продаже твердые носители фирмы «Лакхема» из ЧССР: хроматон и чехасорб.

Хроматон получают кальцинированием кремнезема, предварительно очищенного физическим и химическим путями, с последующим формованием в шарики. По своим свойствам хроматон близок к хромосорбу W. Хроматон имеет следующий химический состав: SiO₂ — 93%, Al₂O₃ — 3,3%, Fe₂O₃ — 0,4%, TiO₂ — 0,01%, CaO + MgO — 0,1% и Na₂O + K₂O — 3,4%. Хроматон N обладает узким распределением макропор, он практически не содержит микропор, большое количество пор имеет размеры в пределах 1000—1500 нм. Небольшое содержание каталитически активных окислов типа R₂O₃, прежде всего Fe₂O₃, позволяет использовать носитель при повышенных температурах и при небольших количествах жидкой фазы без опасности разложения каталитически неустойчивых анализируемых веществ.

Хроматон N — универсальный твердый носитель, он может быть использован для разделения как полярных, так и неполярных веществ с использованием до 20% жидкой фазы от массы носителя. Шарообразная форма носителя обеспечивает быстрое и равномерное заполнение хроматографических колонок. Узкие фракции носителя, в частности 0,2—0,25 мм, обеспечивают высокую эффективность хроматографического разделения.

В продаже имеется также хроматон N, промытый кислотой. В процессе промывки с поверхности носителя удаляются все щелочные примеси, кроме того, при этом происходит одновременно и отмучивание, т. е. удаление с поверхности пылеобразных частичек, снижающих эффективность разделения. Хроматон N, промытый кислотой, нужно использовать прежде всего с жидкими фазами, чувствительными к щелочным примесям при повышенных температурах, в частности с силиконовыми полимерами, сложными полиэфирами и жидкими фазами кислого характера.

Для анализа сильнополярных веществ (спиртов, аминов, кислот и др.) поставляется хроматон N, химически модифицированный диметилдихлорсиланом и гексаметилдисилазаном.

Чехасорб по своим характеристикам близок хромосорбу P (носителю первого типа), рН его водной вытяжки $6,2 \div 7$. Средний радиус пор его $0,4 \div 0,9$ мкм, объем пор $0,6 \div 0,7$ см³/г. В составе чехасорба больше каталитически активных окислов (SiO_2 — 93%, R_2O_3 — 5%, TiO_2 — 0,09%, $\text{CaO} + \text{MgO}$ — 0,5%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,65%). Каталитическую активность можно уменьшить отмывкой кислотой. Чехасорб механически более прочен, чем хроматон N. Он рекомендуется для эффективного разделения слабополярных каталитически неактивных соединений.

В 1974 г. в СССР [37] разработан новый твердый носитель — инертон, по своим техническим характеристикам близкий хромосорбу G.

Кроме хромосорбов за рубежом используют газ-хромы, сырье для которых (celaton) производит фирма «Eagle-Picher Company» (залежи в Неваде). На газ-хром P можно наносить большие количества жидкой фазы (более 10%), тогда как газ-хром Z предназначен для использования с небольшими количествами жидких фаз. Газ-хром S — необработанный носитель, газ-хром A — промыт кислотой и отмыт до нейтральной реакции, газ-хром P — промыт кислотой или спиртовыми основаниями и отмыт до нейтральной реакции, газ-хром Z промыт кислотой и обработан диметилдихлорсиланом. Газ-хром P и Z можно использовать с небольшими количествами жидкой фазы (около 3%) для анализа стероидов, эфиров жирных кислот, терпеновых соединений. Газ-хром R — аналог хромосорба P и C-22.

Экспериментально установлено, что носители первого типа имеют поры размером от 0,4 до 2 мкм (среднее значение — около 1 мкм). Носители второго типа имеют значительно более широкие поры — от 8 до 9 мкм. При добавлении небольшого количества

жидкости к твердому носителю жидкость располагается в основном в тонких порах, что подтверждается резким уменьшением удельной поверхности. Более гладкие части поверхности крупных пор могут остаться при этом практически непокрытыми. Например, при нанесении 15% жидкой фазы около 12% жидкости находится в тонких порах и только 2—4% на остальной поверхности.

Поверхность диатомитовых носителей имеет довольно высокую способность к специфической адсорбции и хемосорбции. Для ее подавления используют различные методы. Обычно считается, что некоторая дезактивация происходит при нанесении жидких фаз, особенно сильнополярных, молекулы которых вступают в водородную связь с поверхностными гидроксильными группами. Нанесение неполярных и слабополярных жидких фаз не приводит к дезактивации поверхности. В этом случае иногда к неполярной жидкой фазе добавляют небольшие количества полярных жидкостей, чаще всего поверхностно-активных, которые блокируют наиболее активные участки поверхности. Иногда для дезактивации носителя и получения симметричных пиков газ-носитель насыщают летучими полярными веществами, в частности, водой для разделения спиртов, муравьиной кислотой для разделения жирных кислот, аммиаком для разделения аминов и т. д. Все эти вещества-дезактиваторы не регистрируются ионизационно-пламенным детектором. Для анализа основных соединений, содержащих азот (аминов, диаминов, пиридинов, хинолинов, гуанидинов, меламинов, эпоксисоединений и др.), рекомендуется подвергать носитель щелочной обработке, например, при разлении аминов проводят обработку раствором аммиака.

При промывке носителя гидратом окиси щелочного металла в водном или метанольном растворе разрушаются каталитические центры без заметного уменьшения эффективности разделения. Иногда одной промывки недостаточно, и твердый носитель дополнительно пропитывают щелочью. В частности, рекомендован следующий метод обработки носителя [38]: смачивают твердый носитель метанолом и смешивают эту массу в ротационном испарителе с 6%-ным раствором КОН в метаноле в течение 1 ч (без нагревания), затем удаляют растворитель вакуумированием и просеивают сухую массу. Наносят, как обычно, жидкие фазы, при этом исключается применение веществ, которые могут реагировать с КОН.

Промывка кислотами значительно улучшает свойства твердого носителя при разделении низших жирных кислот. При обработке кислотами удаляется большая часть поверхностных примесей (Al, Fe, Ca, Mg) и активность заметно уменьшается. Однако при некоторых разделениях промывка кислотой вредна, так как приводит к химическим превращениям разделяемых веществ.

Наиболее эффективным способом дезактивации поверхности носителя является химическое модифицирование силанами, подобное химическому модифицированию адсорбентов. Несмотря на значительное снижение специфичности, химическое модифицирование

все же не приводит к полной инертности поверхности. Это связано со стерическими препятствиями при реакции модифицирования, мешающими образованию достаточно плотного слоя привитых к поверхности инертных групп.

Деактивацию можно проводить также путем отложения на поверхности носителя твердых тел (как органических, так и неорганических). В частности, на диатомитовые носители наносят серебро до 40%, что позволило на таком носителе получить симметричные пики. Носители можно покрывать также тефлоном, что приводит к значительному уменьшению активности поверхности. Удобно использовать фторопласт Ф-42П, растворимый в ацетоне. На диатомитовом носителе с 7% этого фторопласта получено хорошее разделение углеводов до C_{31} , метиловых эфиров жирных кислот и нитрилов C_5-C_{21} , а также спиртов нормального и разветвленного строения.

Полимерные твердые носители. Наиболее распространенным носителем этого типа является тефлон. Тефлон, или политетрафторэтилен ($-CF_2-CF_2-$), является карбоцепным кристаллическим полимером с молекулярным весом от 500000 до 2000000. Преимущество тефлона перед многими органическими и полимерами — довольно высокая термостойкость (до 180—200 °C). Кристаллическая структура тефлона нарушается при 327 °C, при этом он становится прозрачным и переходит в эластичное состояние. Начиная с 350 °C, тефлон разлагается; следует обратить внимание, что при этом образуются сильно токсичные соединения, в частности перфторизобутилен, который еще более ядовит, чем фосген. Поэтому необходимо избегать нагревания тефлона до таких температур. Обычно в тефлоне более упорядоченным кристаллическим ядрам сопутствуют волокнистые аморфные части. Пористый тефлон может иметь удельную поверхность до 10 м²/г. Его поверхность адсорбирует многие соединения еще более неспецифически, чем поверхность графитированной термической сажи.

При наполнении тефлоном колонок трудно добиться равномерной плотности набивки, так как тефлон обладает плохой сыпучестью и быстро слеживается. Лучшие результаты получаются при засыпке охлажденного тефлона (ниже 0 °C), так как при низких температурах сыпучесть его возрастает. На пористый тефлон ($s \approx 10$ м²/г) можно наносить не более 10% жидкой фазы, на непористый — значительно меньше.

Из промышленных образцов тефлоновых носителей следует выделить в первую очередь пористые тефлоны хромосорб Т и полихром-1. В некоторых случаях отечественный тефлон полихром-1 по эффективности превосходит хромосорб Т. Кроме того, в продаже имеются политетрафторэтилены под следующими фабричными марками: тефлон-1 ($s \approx 23$ м²/г), тефлон-6 ($s \approx 1,12$ м²/г) фирмы Дюпон, галопорт F ($s \approx 0,64$ м²/г) (Голландия), хейдефлон (ГДР), хостафлон TF (ФРГ), флуоропак 80 и др. Кроме политетрафторэтилена применяют и политрифторхлорэтилены, которые

менее инертны и менее устойчивы к нагреванию (экаф вин, кель F, хостафлон С2, галопорт К).

Тефлоновые носители используют для разделения сильнополярных веществ — спиртов, жирных кислот, аминов, сероводорода и двуокиси серы, галогенпроизводных фосфора, агрессивных веществ (ClF , Cl_2 , ClF_3 , Br_2) и др.

Кроме тефлона в качестве твердого носителя в газовой хроматографии используются и другие пористые полимеры, в частности полимеры на основе стирола и дивинилбензола.

Они имеют большие удельные поверхности. Из промышленных образцов минимальными значениями поверхностей обладают хромосорб-101 и хромосорб-103 (30—50 м²/г). Эти пористые полимеры по химической природе поверхности слабоспецифические. Для многих классов соединений их считают практически неспецифическими.

Стеклянные шарики. На непористые стеклянные шарики можно нанести однородную пленку жидкой фазы, что позволяет повысить эффективность разделения на них. В отличие от диатомитовых носителей, стеклянные шарики обладают малой адсорбционной и каталитической активностью. Из-за малой удельной поверхности стеклянных шариков (около 0,01 м²/г) на них можно нанести только небольшие количества жидкой фазы. Максимальное количество жидкой фазы зависит от диаметра шариков, поверхностного натяжения и плотности жидкой фазы и изменяется в пределах 0,05—2%. На колонках с таким сорбентом легко достигается высота теоретической тарелки 0,5 мм. Такая высокая эффективность не уменьшается с повышением линейной скорости газа-носителя, так как массообмен в тонкой и однородной пленке жидкой фазы происходит быстро.

Благодаря малому количеству жидкой фазы и возможности применения высоких линейных скоростей газа-носителя на колонке со стеклянными шариками удерживаемые объемы получаются значительно меньшими, чем на колонках с диатомитовыми носителями с большими количествами жидкой фазы. Это обстоятельство позволяет уменьшить температуру разделения. В работах [38—40] показано, что в некоторых случаях можно проводить разделение при температурах на 250 °C ниже температуры кипения компонентов анализируемой смеси. Это позволяет, во-первых, разделять термически неустойчивые соединения при пониженных температурах и, во-вторых, применять менее термически стабильные жидкие фазы.

Но стеклянные шарики имеют и серьезные недостатки. Малая сорбционная емкость колонок со стеклянными шариками вынуждает использовать малые пробы. Таким образом, хорошие результаты на них можно получить только при использовании высокочувствительных детектирующих систем. Даже с использованием небольших количеств жидких фаз иногда наблюдается образование более толстой пленки жидкой фазы в местах контактов между

соседними шариками в пленке, особенно при высоких температурах, когда вязкость жидкой фазы уменьшается. Чтобы исключить это «стекание» жидкой фазы в местах контактов и увеличить емкость сорбента, на внешней поверхности стеклянных шариков создают пористый адсорбционный слой путем травления специального стекла кислотами и щелочами или же путем отложения (спекания) тонкодисперсных частичек на поверхности стеклянных шариков [25]. На таких сорбентах сохраняется высокая эффективность и одновременно повышается емкость. Для подавления адсорбционной активности стеклянные шарики можно химически модифицировать силанами.

Пористые стекла. Пористое стекло — твердый носитель Cогning серии GLC-100 — химически модифицировано диметилдихлорсиланом и предназначено для эффективного разделения смеси стероидов. Поверхность его инертна, холестерин выходит в виде симметричного пика. На нем легко получается эффективность порядка тысячи тарелок на длине в один фут (т. е. 3000 тарелок на 1 м). Зависимость эффективности от размера зерен носителя приведена ниже:

Размер зерен, мм	0,20—0,16	0,16—0,12	0,12—0,10	0,10—0,09
Число тарелок, на 1 м	2000	2600	3300	4000

На пористое стекло рекомендуется наносить жидкие фазы в пределах от 0,1 до 0,35%. По сравнению с диатомитовыми носителями пористое стекло имеет значительно большую плотность (в 5 раз) — 1,35 г/см³. Поэтому количество жидкой фазы 0,1% от его массы эквивалентно 0,55% жидкой фазы на диатомитовых носителях. Для регулирования количества жидкости (в частности, DC-710) на пористом стекле методом фильтрации при комнатной температуре можно воспользоваться следующими данными:

Концентрация раствора DC-710 в толуоле, % (об.)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Количество жидкой фазы, %	0,07	0,105	0,145	0,185	0,220

В качестве твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии могут быть использованы также макропористые силикагели и графитированные сажи.

В литературе описано применение различных материалов в качестве твердых носителей, в частности детергентов, хлорида натрия, полиэтилена, металлических спиралей, черепицы, карборунда, вермикулита и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. James A. T., Martin A. J. P. Biochem. J., 1952, v. 50, p. 679—690.
2. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. А. Дементьевой. Л., «Недра», 1966. 420 с.
3. Purnell H. Gas Chromatography, N. Y., L., John Wiley & Sons, 1962. 354 p.

4. Littlewood A. B. Gas Chromatography-Principles, Techniques and Applications. N. Y., Academic Press, 1962. 450 p.
5. Мельвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. В 2-х томах. Т. 1. М., Издательство, 1962. 405 с.
6. Панков А. Г. и др. Газовая хроматография. Труды II Всесоюз. конф. М., «Наука», 1964. 380 с.
7. Сидоров Р. И., Иванова М. П. В кн.: Газовая хроматография. Труды IV Всесоюз. конф. по газовой хроматографии в Киеве. Дзержинск, Изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966. 470 с.
8. Хэрингтон Э. Успехи и достижения газовой хроматографии. Сб. переводов. Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. Н. Туркельтауба. М., Гостоптехиздат, 1961. 270 с.
9. Король А. Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев, «Наукова думка», 1969. 250 с.
10. Вайер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Издательство, 1961. 279 с.
11. Gas Chromatography Retention Data, by W. O. McReynolds, preston Technical Abstracts Company, 1966. 333 p.
12. Bigli C., Betti A., Dondi F. J. Chromatog., 1969, v. 39, p. 125—130.
13. Сальникова Г. М., Яшин Я. И. Газовая хроматография. Вып. 9. М., НИИ-ТЭХИМ, 1969. 118 с.
14. Куселев А. В., Яшин Я. И. Новые сорбенты для хроматографии. Вып. 16. М., НИИТЭХИМ, 1971. 124 с.
15. Kelker H. Z. anal. Chem., 1963, Bd. B198, S. 254—259.
16. White D. Nature, 1957, v. 179, p. 1075—1076.
17. Spencer C. F. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 592—596.
18. Pilgrim G. W., Keller R. A. J. Chromatogr., Sci., 1973, v. 11, p. 206—209.
19. Rohrschneider L. J. Chromatog. Sci., 1963, v. 32, p. 2—7.
20. Supina W. R., Rose L. R. J. Chromatog. Sci., 1970, v. 8, p. 214—218.
21. McReynolds W. O. J. Chromatog. Sci., 1970, v. 8, p. 685—691.
22. Keller R. A. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 188—190.
23. Brednas M. E., Russel D. S. Can. J. Chem., 1958, v. 36, p. 1272—1274.
24. Schuring V., Bear J. L., Zlatkis A. Chromatog., 1972, v. 5, p. 301—306.
25. Куселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
26. Persinger H. R., Shank J. T. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 190—191.
27. Andeson D. G., Ansel R. E. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 192—195.
28. Gas Chromatography. Applied Science Laboratories Inc. News Letters N 7, April, 1964.
29. Mann J. R., Preston S. T. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 216—220.
30. De Bruyn A. Ind. Chem. belg., 1968, v. 33, p. 155—163.
31. Trash C. R. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 196—197.
32. Coleman A. E. J. Chromatog. Sci., 1973, v. 11, p. 199—200.
33. Desty D. H. ed «Vapour Phase Chromatography», A. Goldup ed. The Institute of Petroleum, L., 1956. 359 p.
34. Evans M. B., Smith J. F. Gas Chromatog., 1974, v. 91, p. 347—350.
35. Ottonstein D. M. «Advances in Chromatography», Ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, N. Y., Marcel Dekker, 1966, v. 3, p. 137—185.
36. Гаврилова Т. Б., Власенко Е. В. J. Chromatog., 1974, v. 94, p. 105—108.
37. Vlaska J., Kiss F. J. Chromatog., 1974, p. 333—345.
38. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1968. 403 с.
39. Hishka C., Messerly I. P., Reschke R. F. Analyt. Chem., 1960, v. 32, p. 1735—1735.
40. Hishka C. Analyt. Chem., 1960 v. 32, p. 880—885.

АДСОРБЦИОННО-АБСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

СВЯЗЬ УДЕРЖИВАЕМОГО ОБЪЕМА С КОЛИЧЕСТВОМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, НАНЕСЕННОЙ НА НОСИТЕЛЬ-АДСОРБЕНТ

В условиях равновесной газо-жидкостной хроматографии, если основным процессом удерживания является растворение в объеме жидкости, исправленные удерживаемые объемы анализируемых веществ должны линейно зависеть от количества жидкой фазы:

$$V'_R = KV_{ж} \quad (X.1)$$

где K — коэффициент распределения; $V_{ж}$ — объем жидкой фазы.

Исходя из этого соотношения, графическая зависимость V'_R от $V_{ж}$ должна быть прямолинейной. Прямая должна проходить через начало координат (рис. X, 1а). Однако на практике этого часто не наблюдается. Было замечено, что удерживаемые объемы некоторых веществ даже увеличиваются с уменьшением количества жидкой фазы [1]. При малом содержании жидкости (до 5%) основной причиной этого является адсорбция на поверхности носителя. В результате зависимость V'_R от $V_{ж}$ имеет такой вид, как она изображена на рис. X, 1б.

Таким образом, в этом случае удерживаемый объем определяется не только процессом растворения в жидкой фазе, но и адсорбцией на поверхности твердого носителя и, следовательно, уравнение (X.1) должно быть записано в другой форме:

$$V'_R = KV_{ж} + K_a^H s_H \quad (X.2)$$

где K_a^H — коэффициент адсорбции (коэффициент Генри) измеряемого вещества на поверхности носителя; s_H — поверхность носителя.

Зависимость, изображенная на рис. X, 1б, является результатом наложения двух зависимостей (изображенных пунктиром): первая — зависимость удерживания от количества жидкой фазы, которая линейно возрастает с увеличением количества жидкой фазы, вторая — зависимость удерживания от адсорбции на носителе, которая падает с увеличением количества жидкой фазы, так как доля непокрытой поверхности уменьшается.

Такие зависимости довольно часто наблюдаются в реальных системах, особенно при разделении полярных веществ на неполярных или слабополярных жидких фазах, нанесенных на относительно активные диатомитовые носители [2, 3]. В этих случаях

сильнополярные молекулы сорбируемых веществ могут вытеснить с активных центров поверхности слабополярные или неполярные молекулы неподвижной жидкой фазы, находящейся на поверхности твердого носителя и, следовательно, будут сорбироваться из жидкой фазы. Таким образом, селективность разделения (разность удерживаемых объемов) будет определяться не только различием в растворимости, но и различием в адсорбируемости разделяемых веществ. Если эти эффекты направлены в одну сторону, то селективность в целом такого сорбента увеличивается. При этом пики во многих случаях остаются симметричными, несмотря на наличие адсорбционного эффекта. Дело в том, что эта адсорбция происходит из жидкой фазы, и она «ослаблена» за счет конкурирующего влияния молекул неподвижной фазы.

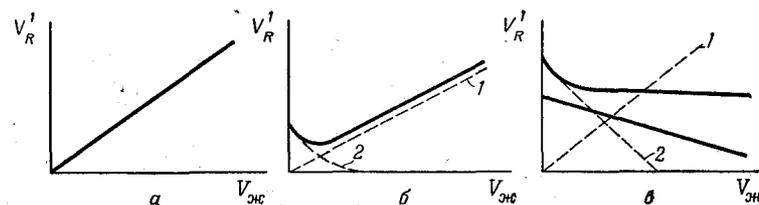


Рис. X.1. Зависимость исправленного удерживаемого объема от объема жидкой фазы в колонке:

а — V'_R определяется только процессом растворения; б — V'_R определяется процессом растворения в пленке жидкой фазы и адсорбцией на поверхности носителя; в — V'_R определяется процессом растворения и адсорбцией на поверхности жидкой пленки.

Кроме растворения происходит адсорбция на поверхности пленки жидкой фазы [4, 5], в частности значительный вклад ее наблюдается в тех случаях, когда происходит разделение неполярных веществ на полярной жидкой фазе, т. е. при плохой растворимости в жидкой фазе [6, 7]. В этом случае удерживаемые объемы с увеличением количества жидкой фазы уменьшаются или остаются постоянными (рис. X, 1в). Удерживаемые объемы для таких систем определяются следующим соотношением:

$$V'_R = KV_{ж} + K_a^{ж} s_{ж} \quad (X.3)$$

где $K_a^{ж}$ — коэффициент Генри измеряемого вещества на поверхности пленки жидкой фазы; $s_{ж}$ — поверхность пленки жидкой фазы на носителе.

Если растворимость мала, то первым членом уравнения (X.3) можно пренебречь. Тогда удерживаемый объем определяется величиной константы Генри для адсорбции (эта величина для данной системы и определенной температуры постоянна) и площадью поверхности пленки жидкой фазы, нанесенной на поверхность пористого полимера. Площадь поверхности пленки жидкой фазы,

естественно, сокращается (рис. X, 2). С повышением количества жидкой фазы поэтому происходит уменьшение V'_R .

Адсорбция на пленке жидкой фазы, по-видимому, может быть также на сорбентах малой емкости (не более 3% жидкой фазы от массы носителя), используемых для разделения при температурах выше 200°C. Для разделения при таких температурах в основном применяют высокомолекулярные жидкие фазы, чаще всего различные полиметилфенилсилоновые жидкости.

В некоторых системах большой вклад могут вносить одновременно сразу все три явления: растворение в пленке жидкости, адсорбция на поверхности носителя и адсорбция на поверхности

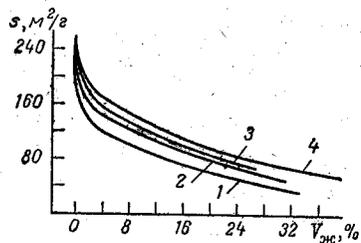


Рис. X, 2. Изменение удельной поверхности полисорба-1 при модифицировании неподвижными жидкими фазами:

1—диглицерин; 2—глицерин; 3—цианэтилированный центэритрит; 4—сквалан.

пленки жидкой фазы. Удерживаемый объем в этом случае будет определяться наиболее общим выражением:

$$V'_R = KV_{ж} + K_a^* s_n + K_a^* s_{ж} \quad (X. 4)$$

Вид зависимости V'_R от $V_{ж}$ будет определяться относительным вкладом каждого из рассмотренных факторов. Во многих реальных системах адсорбция на твердом носителе в той или иной мере проявляется, особенно при нанесении небольших количеств жидких фаз. Адсорбция мала на поверхности силанизированных диатомитовых носителей и особенно при использовании тефлоновых носителей с малой величиной удельной поверхности. В частности, для *n*-алканов и спиртов зависимость удерживаемых объемов от количества жидкой фазы, нанесенной на тефлон (полихром-1), прямолинейна и практически проходит через начало координат (рис. X, 3). Вполне оправдано применение в аналитических целях такого адсорбционно-абсорбционного варианта хроматографии, в котором на сорбенте одновременно происходят явления и адсорбции, и растворения. Впервые независимо и практически одновременно обосновали целесообразность применения такого варианта хроматографии Б. Г. Беленький и В. Г. Березкин [8, 9]. В частности, было показано [8], что за счет адсорбционного эффекта изомеры пиколинов лучше разделяются при нанесении жидких фаз на более активные в адсорбционном отношении твердые носители (сочетание этих эффектов было описано в литературе ранее).

Впервые модифицирование адсорбентов жидкой фазой для улучшения разделения было проведено в работе [10]. Соответ-

ствующий вид хроматографии был назван Парнеллом [11] газожидкостно-адсорбционной хроматографией. Более точное название «адсорбционно-абсорбционная хроматография» предложено А. В.

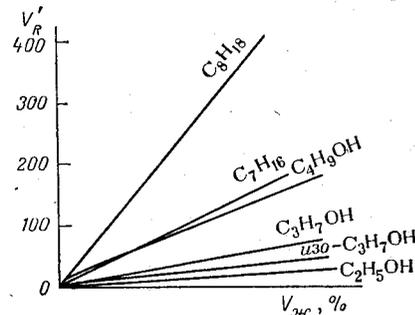


Рис. X, 3. Зависимость исправленного объема удерживания от количества сквалана, нанесенного на полихром-1.

Киселевым, так как оно отражает как все процессы адсорбции на поверхности раздела, так и поглощение объемом.

ПРИМЕНЕНИЕ АДсорбЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ АДсорбЦИОННО-АБсорбЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В известных вариантах адсорбционно-абсорбционной хроматографии [8, 9, 12] применяют обычные диатомитовые носители с удельной поверхностью несколько м²/г и малое количество (3—5%) жидкой фазы. Для усиления роли адсорбции во многих случаях целесообразно использовать адсорбенты-носители с большими *s*, в частности макропористые силикагели и силохромы [13, 14]. При этом можно реализовать следующие преимущества таких адсорбентов:

- 1) за счет большого вклада в удерживание адсорбции на адсорбенте-носителе селективность сорбента в целом повышается;
- 2) тонкая пленка нанесенной жидкой фазы прочнее связывается с более активной поверхностью адсорбента-носителя, и, следовательно, верхний температурный предел возможного применения таких сорбентов повышается;
- 3) наиболее неоднородные места поверхности адсорбента-носителя экранируются молекулами нанесенной пленки, в результате чего пики становятся более симметричными, чем на самих адсорбентах-носителях.

Интересные возможности регулирования селективности появляются, когда влияния адсорбции и растворения действуют в противоположных направлениях, т. е. порядок выхода компонентов смеси отдельно на чистом активном носителе и порядок выхода на жидкой фазе, нанесенной на инертный твердый носитель, не совпадают. В этом случае можно сильно изменять удерживаемые

объемы некоторых веществ с изменением количества жидкой фазы, причем в некоторых случаях может измениться порядок выхода веществ («обращение» удерживаемых объемов) [15]. В качестве примера на рис. X, 4 приведены хроматограммы метанола и трет-бутанола на глицирине, нанесенном на силикагель в различных количествах. Они наглядно показывают изменение порядка выхода

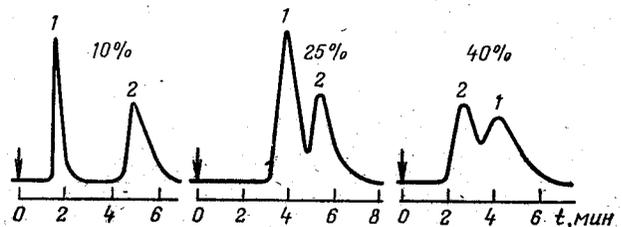


Рис. X, 4. Хроматограмма метанола (1) и трет-бутанола (2) на макропористом силикагеле ($s \approx 60 \text{ м}^2/\text{г}$) с разным количеством глицирина (указано на рис.).

этих спиртов с изменением количества жидкой фазы на адсорбенте-носителе (10% глицирина на силикагеле МСА-2 соответствуют в среднем приблизительно трем плотным монослоям при плоской ориентации молекул глицирина на поверхности силикагеля), на

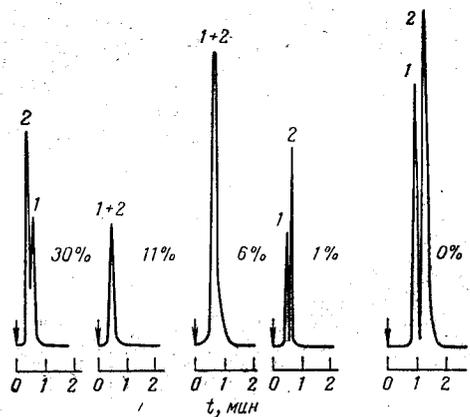


Рис. X, 5. Хроматограммы нафталина (1) и нитробензола (2) на силихроме С-80, модифицированном разным количеством SE-30 (указано на рис.).

монослоях глицирина последовательность выхода этих спиртов такая же. Изменение порядка выхода компонентов наблюдается и на силихромах с различными количествами жидкой фазы, в частности SE-30 для нафталина, нитробензола (рис. X, 5). На силихроме с 30% неполярного растворителя нитробензол десорбируется раньше нафталина в связи с тем, что растворимость его в этой неподвижной фазе мала. Эффективность колонок с такими сорбентами наибольшая, когда количество жидкой фазы — порядка емкости монослоя.

В адсорбционно-абсорбционной хроматографии целесообразнее использовать адсорбенты-носители, в частности силихромы и пористые полимеры. Силихромы имеют очень однородную макропористую структуру. Однако гидроксильная поверхность силихрому слишком активна в адсорбционном отношении для сильнополярных веществ и химически недостаточно однородна, так как возможны различные активные центры за счет свободных, связанных и геминальных гидроксильных групп, а также за счет силиксановых групп. Это приводит к несимметричным пикам для сильнополярных веществ группы D, особенно для высокомолекулярных. Нанесение небольших количеств жидкой фазы на поверхность силихромы уменьшает удерживаемые объемы и улучшает симметрию пиков. Если количество жидкой фазы не превосходит емкость монослоя, то жидкая фаза сильно удерживается

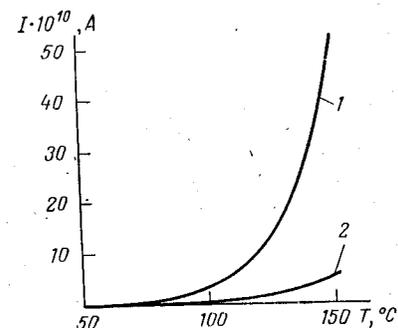


Рис. X, 6. Зависимость фонового ионного тока от температуры для колонок с хроматоном + 15% сквалана (1) и с силихромом + 15% сквалана (2).

адсорбционными силами поверхности силихромы и фоновый ток колонок, наполненных такими сорбентами, значительно меньше, чем в случае сорбентов с толстыми пленками жидкой фазы.

При нанесении на силихром малолетучих жидких фаз типа полиметилсилоксановых или полиметилфенилсилоксановых жидкостей (типа OV-1, OV-17) максимально допустимая рабочая температура колонки может быть достаточно высокой (около 300—350 °C). Такие колонки более устойчивы в режиме программирования температуры в пределах от 200 до 350 °C, что позволяет эффективно разделять на них парафины и другие высокомолекулярные углеводороды, смеси высококипящих сложных эфиров, которые находят применение в качестве пластификаторов.

При нанесении на силихром малых количеств жидкости, сопоставимых с обычными количествами на диатомитовых носителях с малой удельной поверхностью (15—20% от массы носителя), прочность удерживания пленки жидкости на большей поверхности силихромы значительно выше. Для сопоставления летучести нанесенной жидкости были приготовлены и предварительно кондиционированы в соответствии с общепринятыми нормами две колонки с одинаковым количеством сквалана на хроматоне и на силихроме. На рис. X, 6 приведены зависимости фонового тока ионизационно-

пламенного детектора от температуры для этих двух колонок. Из этих зависимостей видно, что при одной и той же температуре летучесть (фоновый ток) сквалана, нанесенного на силихром, в 8—10 раз меньше летучести сквалана, нанесенного на хроматон. Предельная летучесть сквалана на силихроме достигается при температуре на 40°C большей, чем на обычном носителе с малой удельной поверхностью. Это позволяет повысить предельную температуру воспроизводимой эксплуатации колонки. Можно умень-

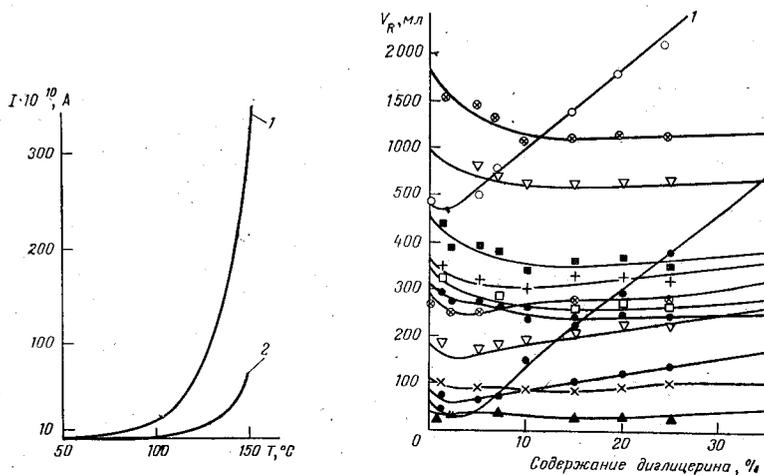


Рис. X, 7. Уменьшение фонового ионного тока колонки со скваланом, нанесенным на хроматон, при различных количествах аэросила, добавленного к сквалану для колонок с хроматоном + 15% сквалана (1) и с хроматоном + 15% сквалана + 15% аэросила (2).

Рис. X, 8. Зависимость исправленных объемов удерживания от количества диглицерина на полисорбе-1 для различных сорбируемых веществ:

1—уксусная кислота; 2—вода; 3—бензол; 4—метилэтилкетон; 5—нитрил акриловой кислоты; 6—изопропанол; 7—ацетонитрил; 8—ацетон; 9—акроленин; 10—пентан; 11—этанол; 12—метанол; 13—ацетальдегид.

шить летучесть жидкой фазы на хроматоне, если создать поле адсорбционных сил в объеме жидкой фазы путем диспергирования в ней тонкодисперсных твердых тел, в частности аэросила (рис. X, 7). Из рисунка видно, что на сорбентах с аэросилом наблюдается существенное уменьшение фонового ионного тока, потому что адсорбция на аэросиле резко уменьшает летучесть сквалана. Селективность же разделения на колонках со скваланом, содержащим аэросил, выше, чем на колонках с чистым скваланом.

На практике используют пористые полимеры с нанесенными жидкими фазами [15, 16]. Пористые полимеры на основе стирола и дивинилбензола являются слабоспецифическими адсорбентами, удерживаемые объемы на которых пропорциональны значениям электронной поляризуемости. При нанесении на пористые поли-

меры слабополярных или полярных жидких фаз характер удерживания изменяется в сильной степени. Так же, как и на силихромах, в некоторых случаях наблюдается обращение времен удерживания. При увеличении количества диглицерина на полисорбе-1 объемы удерживания воды и уксусной кислоты резко возрастают и растут пропорционально количеству нанесенного диглицерина. В меньшей степени наблюдается возрастание удерживания других полярных веществ (спиртов, нитрилов), поэтому с увеличением количества жидкой фазы происходит резкое изменение относительных времен удерживания (рис. X, 8). Подобные зависимости позволяют изменять порядок выхода пика воды на хроматограмме в зависимости от поставленной аналитической задачи. При больших содержаниях жидкой фазы эффективность хроматографической колонки существенно не изменяется, а для воды даже увеличивается. Одновременно с этим улучшается симметричность пика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fukuda T. Japan Analyst, 1959, v. 8, p. 627—630.
2. Martire D. E., Pecsok R. L., Purnell J. H. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 2496—2499.
3. Martire D. E., Polara R. Z. In: Advance in Chromatography. V. 1. J. C. Giddings and R. A. Keller Ed. M. Dekker, N. Y., 1966. 335 p.
4. Martin R. L. Analyt. Chem., 1961, v. 33, p. 347—351.
5. Martin R. L. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 116—120.
6. Pecsok R. L., de Yllana A., Abdul-Karim A. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 542—546.
7. Pecsok R. L., Gump B. A. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2202—2206.
8. Бельский В. Г. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, т. 2, с. 269—273.
9. Березкин В. Г. и др. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 1135—1141.
10. Eggertsen H. S., Knight H. S., Groennings S. Analyt. Chem., 1956, v. 28, p. 303—307.
11. Purnell H. Gas Chromatography, John Wiley & Sons, N. Y. London, 1962. 375 p.
12. Бебрус Н. К. и др., «Нефтехимия», 1970, т. 10, с. 776—781.
13. Вебрис Н. К. et al. Chromatog., 1969, v. 2, p. 234—239.
14. Киселев А. В., Яшин Я. И. Новые сорбенты для хроматографии. Вып. 16. М., ИИИТЭХИМ, 1971. 124 с.
15. Устиновская И. А. и др. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 113—118.
16. Устиновская И. А. и др. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 116—120.

КАПИЛЛЯРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод капиллярной хроматографии, разработанный Голэем в 1956—1957 гг. [1], является одним из наиболее выдающихся открытий в газовой хроматографии. Капиллярная хроматография явилась результатом теоретических исследований работы набивных колонок. Голэй, исследуя размывания в набивных колонках, рассматривал эти колонки как связку капиллярных трубок, покрытых неподвижной жидкой фазой, с внутренним диаметром капилляра, близким к размеру частиц носителя. Приближенные теоретические вычисления Голэя показали, что диаметр капилляров, который определяет сопротивление газового потока, должен приблизительно быть равен ВЭТТ. После экспериментальной проверки обнаружилось значительное расхождение: значение ВЭТТ было больше размера зерен. Для проверки теоретических предположений Голэй проверил размывание в пустом длинном капилляре и обнаружил полное соответствие теоретических расчетов экспериментальным результатам. После этих экспериментов, естественно, напрашивалась следующая мысль: почему бы в качестве хроматографической колонки не использовать капилляр, на внутреннюю поверхность которого нанесена жидкая фаза? Таким образом была открыта капиллярная хроматография.

ТЕОРИЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Уравнение ВЭТТ для капиллярной хроматографии имеет вид [2]

$$H = B/u + C_T u + C_{ж} u \quad (XI. 1)$$

где $B = 2D$ определяется молекулярной продольной диффузией; C_T и $C_{ж}$ — сопротивление массопередаче в газовой и жидкой фазах.

Величины C_T и $C_{ж}$ равны

$$C_T = [(1 + 6K_e + 11K_e^2)/24(1 + K_e)^2] r^2/D \quad (XI. 2)$$

$$C_{ж} = [2K_e/3(1 + K_e)^2] d_{ж}^2/D_{ж}$$

Коэффициент емкости K_e вычисляют по формуле

$$K_e = t'_R/t_0$$

где t'_R — исправленное время удерживания; t_0 — время удерживания несорбируемого компонента.

Полное уравнение ВЭТТ:

$$H = \frac{2D}{u} + \frac{1 + 3K_e + 11K_e^2}{24(1 + K_e)^2} \frac{r^2}{D} u + \frac{2K_e}{3(1 + K_e)^2} \frac{d_{ж}^2}{D_{ж}} u \quad (XI. 3)$$

Вихревая диффузия не входит в это выражение.

Оптимальное значение для линейной скорости газа-носителя можно найти, если продифференцировать уравнение (XI. 1) относительно u и полученный результат приравнять нулю:

$$dH/du = -Bu^{-2} + C_T + C_{ж} = 0, \quad u_{\text{опт}} = \sqrt{B/(C_T + C_{ж})} \quad (XI. 4)$$

Подставив это значение оптимальной линейной скорости в уравнение (XI. 1), получим выражение для минимальной ВЭТТ:

$$H_{\text{мин}} = 2\sqrt{B(C_T + C_{ж})} \quad (XI. 5)$$

Для несорбируемых веществ, когда $K = 0$ и $C_{ж} = 0$:

$$H_{\text{мин}} \approx 0,58r \quad (XI. 6)$$

Для сорбируемых веществ, когда K_e достаточно велик:

$$H_{\text{мин}} \approx 1,9r \quad (XI. 7)$$

В этом случае величина $H_{\text{мин}}$ непосредственно определяется внутренним диаметром капиллярной трубки ($H_{\text{мин}} \approx 1,9r \approx 2r \approx d$). Отсюда число теоретических тарелок N в расчете на один метр длины колонки будет определяться соотношением:

$$N \approx 1000/d \quad (XI. 8)$$

Максимально достижимое число теоретических тарелок при внутреннем диаметре капилляра 0,5 мм равно 2000, при 0,33 мм — 3000 и при 0,2—5000 соответственно на 1 м длины колонки.

Оптимальные линейные скорости, при которых реализуется максимальная эффективность капиллярных колонок, равна $4/d$ см/с для водорода в качестве газа-носителя и $0,2/d$ см/с для других газов. Однако при таких скоростях продолжительность разделения очень велика, поэтому на практике применяют скорости в 10—20 раз большие.

РАЗМЕР ПРОБЫ

Как указывалось ранее, проба, введенная в хроматографическую колонку, не должна сильно превосходить емкость теоретической тарелки, иначе будет перегрузка колонки и эффективность ее будет падать.

Для оценки максимальной пробы $q_{\text{макс}}$, которая еще не вызывает перегрузки колонки, Кейлеманс предложил следующее уравнение [3]:

$$q_{\text{макс}} \approx 0,02(V_T + KV_{ж})\sqrt{N} \quad (XI. 9)$$

где V_T и $V_{ж}$ — объем газовой и жидкой фаз в объеме одной тарелки; K — коэффициент распределения; N — число теоретических тарелок колонки.

Экспериментальными исследованиями установлено, что соотношение (XI.9) неприменимо для капиллярных колонок. Приближенный расчет показывает, что в капиллярные колонки нежелательно вводить пробы более $1 \cdot 10^{-7}$ г, иначе будет перегрузка и сильное падение эффективности колонки (в частности, для *n*-геп-

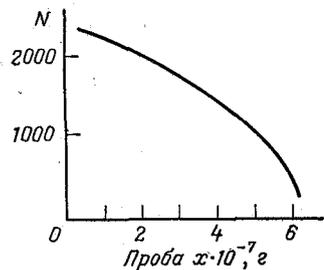


Рис. XI, 1. Зависимость эффективности капиллярной колонки от размера вводимой пробы.

тана на сквалана при 25°C на капиллярной колонке диаметром 0,2 мм) [4]. На рис. XI, 1 показана зависимость *N* от размера введенной пробы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК В КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ

Измерение числа теоретических тарелок по формуле (IV.4) (для набивных колонок) нельзя проводить для капиллярных колонок, так как будут получаться завышенные результаты. Это связано с тем, что в формуле (IV.4) используют неисправленное время удерживания. Для набивных колонок время удерживания несорбируемого компонента в большинстве случаев очень мало и значительно меньше общего исправленного времени удерживания. В случае же капиллярных колонок время удерживания, несорбируемого компонента значительно, порядка 10 мин, в некоторых случаях оно сопоставимо с неисправленным временем удерживания компонента. В связи с этим Парнелл предложил определять число теоретических тарелок по следующему уравнению [5]:

$$N \approx 5,54 (t'_R / \mu_{1/2})^2 \quad (\text{XI. 10})$$

где t'_R — исправленное время удерживания; $\mu_{1/2}$ — ширина пика на половине высоты.

По этому уравнению для слабосорбируемых веществ определяемое число теоретических тарелок будет меньшим, чем рассчитанное по формуле (IV.4), и оно хорошо коррелируется с числом теоретических тарелок для набивных колонок.

ТОЛЩИНА ПЛЕНКИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Известно, что с увеличением количества жидкой фазы (с увеличением доли сорбента в единице объема колонки) увеличивается селективность хроматографических колонок. Вместе с тем при уве-

личении толщины жидкой пленки замедляется массообмен, увеличивается размывание, ухудшается эффективность разделения. Следовательно, должна быть оптимальная толщина пленки, при которой реализуется наибольшая разделительная способность. На рис. XI, 2 представлена зависимость селективности, эффективности и степени разделения колонки от толщины жидкой пленки сквалана. На колонках с толщиной пленки менее 0,5 мкм эффективность меньше, по-видимому, в связи с тем, что жидкая фаза не полностью покрывает внутреннюю поверхность капилляра и начи-

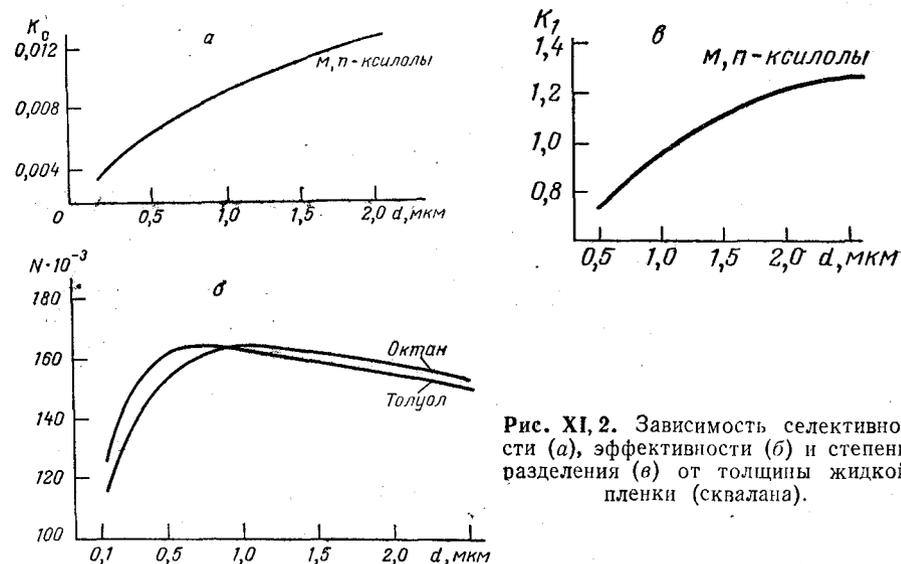


Рис. XI, 2. Зависимость селективности (а), эффективности (б) и степени разделения (в) от толщины жидкой пленки (сквалана).

нается адсорбция на стенках. На колонках с толщиной пленки 0,5–1 мкм достигается наибольшая эффективность. При дальнейшем увеличении толщины пленки сквалана эффективность падает, так как замедляется массообмен и увеличивается размывание. Селективность хроматографических колонок непрерывно возрастает с увеличением количества жидкой фазы. С увеличением количества жидкой фазы степень разделения увеличивается почти вдвое. При толщине пленки сквалана меньше 1 мкм полного разделения ($K_1 < 1$) изомеров ксилолов не наблюдается. Так, на колонке с 5% раствора сквалана (толщина пленки 0,2 мкм) *m*- и *n*-ксилолы не разделяются, а на колонке с 30% сквалана (толщина пленки 1,7 мкм) достигается полное разделение этих компонентов. На колонке с небольшим количеством жидкой фазы (толщина пленки 0,2 мкм) времена удерживания ксилолов значительно меньше. Поэтому можно предположить, что при меньших температурах, при которых времена удерживания ксилолов возрастут и станут сопоставимыми с временами удерживания на колонке с

большим количеством жидкой фазы (толщина пленки 1,7 мкм), селективность разделения возрастает настолько, что можно будет получить также полное разделение.

На рис. XI, 3б показана хроматограмма разделения изомеров ксилолов при пониженной температуре на колонке с небольшим количеством сквалана. Из рисунка видно, что это разделение значительно хуже разделения на колонке с большим количеством фазы (рис. XI, 3а).

Эти результаты показывают, что разделительная способность капиллярных колонок в сильной степени зависит от толщины

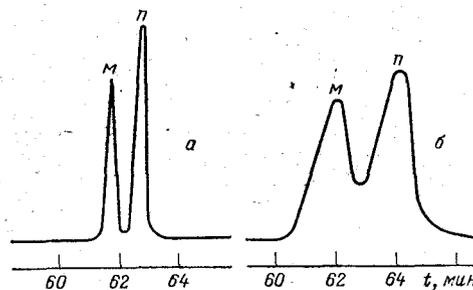


Рис. XI, 3. Хроматограммы *m*- и *p*-ксилолов на капиллярных колонках с 30% жидкой фазы сквалана при 90°C (а) и с 5% жидкой фазы при 40°C (б).

пленки жидкой фазы. При небольших количествах жидкой фазы полное разделение не достигается. С увеличением количества жидкой фазы в колонке достигается полное разделение. Для достижения наилучшей разделительной способности при минимальном времени разделения необходимо выбрать оптимальную толщину жидкой фазы.

МАТЕРИАЛ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Колонки в капиллярной хроматографии изготавливают из стеклянных, медных, алюминиевых, никелевых, стальных и полимерных капилляров [6, 7]. Стеклянные капилляры можно легко получить на установке, предложенной Дэсти. На стеклянные капиллярные колонки хорошо наносятся неполярные фазы и некоторые силиконовые масла. Многие жидкие фазы плохо наносятся на внутреннюю поверхность из-за плохой смачиваемости. В общем случае было замечено, что стеклянные капиллярные колонки с жидкой фазой менее долговечны, чем металлические, особенно при высоких температурах. Чтобы исключить это нежелательное явление, предложено на поверхность стеклянных капилляров откладывать тонкодисперсные силанизированные частицы аэросила [8, 9]. В этих условиях жидкая фаза лучше смачивает поверхность и при высоких температурах не собирается в капли.

На алюминиевых капиллярах происходит адсорбция на всегда присутствующих поверхностных окислах. На медных капиллярах

можно получить только удовлетворительные результаты, во-первых, потому что на них также значительна адсорбция на стенках, и, во-вторых, их нельзя использовать при высоких температурах из-за возможных процессов разложения как жидких фаз, так и анализируемых проб [4, 6].

Наиболее часто используют капилляры из нержавеющей стали. Они легко покрываются многими жидкими фазами, поверхность их относительно инертна. Только для разделения сильнополярных веществ необходимы специальные добавки поверхностно-активных веществ к жидким фазам.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Приготовление эффективных капиллярных колонок — сравнительно сложный и тонкий процесс. Подробные сведения по методам приготовления капиллярных колонок содержатся в монографиях [4, 6]. В этом разделе приведены лишь самые необходимые краткие сведения практического характера об особенностях при заполнениях, модифицировании и эксплуатации капиллярных колонок.

Нанесение жидких фаз на стенки капиллярных колонок. Перед нанесением жидкой фазы необходима предварительная промывка капиллярных трубок органическими растворителями. Наиболее часто используемые растворители: метилхлорид, хлороформ, ацетон, метанол, гексан, диэтиловый эфир. Предложены два способа нанесения жидких фаз: динамический и статический.

При использовании динамического метода раствор с жидкой фазой пропускается через капиллярную трубку под давлением сухого газа-носителя. Толщина получаемых пленок жидких фаз будет зависеть от смачиваемости, концентрации жидких фаз, скорости пропускания раствора. Концентрации используемых растворов жидких фаз колеблются от 5 до 30%. Чтобы исключить попадание пылинок и мелких механических частичек, раствор необходимо предварительно отфильтровать. На практике применяют два варианта динамического метода, различающиеся объемом пропускаемого раствора жидкой фазы, который может быть больше или меньше объема капиллярной колонки. Последний вариант известен как «метод поршня» [4].

В обоих вариантах динамического способа нанесения жидких фаз очень важно сохранять постоянной линейную скорость раствора через капилляр, избегать внезапных изменений скорости потока после того, как раствор полностью выходит из колонки. Для этого необходимо к концу капиллярной колонки подсоединить капилляр из стекла или полимера и следить за выходом последних порций раствора. Линейная скорость прохождения раствора должна быть меньше 20 см/с. Динамический способ не требует специального оборудования, практически легко выполним для капил-

лярных колонок, свернутых в спирали. Единственный недостаток — это трудность определения количества жидкой фазы в колонке.

При статическом способе заполнения можно легко определить количество жидкой фазы в колонке. Этот способ заключается в заполнении капиллярной колонки раствором жидкой фазы известной концентрации, затем отключении от источника давления заполненной колонки и удалении растворителя из колонки путем последовательного нагревания отдельных ее участков. Недостаток этого способа связан с необходимостью выпрямления свернутых в спирали капиллярных колонок.

Подготовка наполненной колонки к работе. После нанесения жидкой фазы колонку продувают потоком газоносителя в течение нескольких часов при комнатной температуре для удаления растворителя. Затем колонку помещают в термостат хроматографа, температуру которого медленно (1—2 К/мин) поднимают до температуры, на 25 К ниже так называемой рекомендуемой максимально допустимой рабочей температуры жидкой фазы. Колонку продувают при этих условиях несколько часов и потом медленно охлаждают до комнатной температуры.

Хранение колонок. При хранении колонок концы капиллярной колонки должны быть герметично закрыты. Как правило, разделительные свойства колонки сохраняются, за исключением случаев перекристаллизации и каталитического разложения некоторых жидких фаз.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ИСХОДНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ ТРУБОК

Для исключения адсорбции на внутренней поверхности капиллярных трубок в том случае, когда адсорбция нежелательна и приводит к несимметричным пикам, используют химическое, адсорбционное и механическое модифицирование. Впервые химическое модифицирование триметилхлорсиланом стеклянных капилляров проведено А. В. Киселевым с сотр. [10]. Для адсорбционного модифицирования используют небольшие добавки к жидкой фазе поверхностно-активных веществ, которые блокируют наиболее активные адсорбционные центры. Механическое модифицирование проводят путем отложения на стенках некоторых солей и твердых тел с меньшей адсорбционной способностью, например серебра или бихромата натрия.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АДОРБЦИОННЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Высокие разделительные способности газо-адсорбционных капиллярных колонок были продемонстрированы в работе [11], в которой проведено полное разделение изотопов и изомеров водорода. Разделение изотопов кислорода и азота показано в работах

Либерти, Брунера, Картони [12, 13]. Адсорбционный слой на внутренней поверхности капиллярных колонок можно получить несколькими способами [4]:

- 1) путем травления кислотами и щелочами внутренней поверхности стеклянных капилляров [10, 12—14];
- 2) путем создания адсорбционной пленки γ -оксида алюминия на внутренней поверхности стеклянных капилляров [15];
- 3) путем отложения на внутренней поверхности капиллярных трубок

силиказоля из водно-спиртовых смесей [16],

оксида железа [4],

графитированной сажи [18, 19],

порошка цеолита 5А [20].

Во многих случаях, по-видимому, целесообразно применение адсорбционно-абсорбционной хроматографии.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Капиллярные колонки, благодаря в основном большой длине, обладают более высокой разделительной способностью, чем насадочные колонки. Поэтому их применяют для разделения и анализа трудноразделяемых многокомпонентных смесей — это прежде всего анализ продуктов нефтехимии. Благодаря капиллярной хроматографии в нефтехимии в последние годы наблюдается значительный прогресс [21]. На капиллярных колонках практически полностью разделена и расшифрована легкая часть нефти (с $T_{кип}$ до 135 °С) [22].

Капиллярную хроматографию применяют для разделения и анализа изотопов [11, 13, 23] и изотопозамещенных соединений [12, 13], изомеров [19], в том числе и оптических изомеров [4]. Некоторые из этих смесей можно разделить только методом капиллярной хроматографии. Полный анализ ароматических соединений возможен только на капиллярных колонках [4].

В последние годы капиллярные стеклянные колонки начинают широко применять в биохимии и медицине [24] для анализа биологических жидкостей. Для расшифровки природы пиков на выходе используют масс-спектрометр.

Для повышения чувствительности анализа проводят концентрирование непосредственно на охлажденных капиллярных колонках с последующим применением программирования температуры [25]. Этим же методом определяют органические загрязнения в атмосфере городов [26].

ХРОМАТОГРАФИЯ НА МИКРОНАБИВНЫХ КОЛОНКАХ

Микронабивные колонки обычно имеют внутренний диаметр 0,8—1 мм. Они впервые были предложены Халашом в 1962 г. [27]. Затем в целом ряде работ 1963—1964 гг. были показаны некоторые

преимущества микронабивных колонок [28—31]. По своим характеристикам микронабивные колонки занимают промежуточное положение между обычными набивными и капиллярными колонками, в какой-то степени обладая преимуществами тех и других типов колонок. В микронабивных колонках по сравнению с капиллярными колонками значительно меньше доля пустот (κ) и больше доля сорбента ($1-\kappa$), т. е. селективность микронабивных колонок выше селективности капиллярных колонок. В свою очередь, уменьшение доли пустот сокращает пути внешней диффузии и повышает эффективность колонок. Оба эти фактора позволяют на микронабивных колонках увеличить степень разделения на единицу длины.

В микронабивных колонках меньшую роль играет поперечная диффузия, в частности стеночный эффект. Обычно на них можно работать без значительной потери эффективности колонки при больших линейных скоростях газа-носителя [28]. Так как объемная скорость примерно на порядок меньше, чем в обычных набивных колонках, то при работе с ионизационно-пламенным детектором соответственно меньше ионный фоновый ток. Это обстоятельство позволяет работать в режиме программирования на более чувствительных шкалах. Кроме того, следует отметить, что микронабивные колонки, в отличие от набивных, можно использовать для программирования с высокими скоростями подъема температур, так как благодаря небольшому диаметру колонок сорбент успевает быстрее прогреться.

Небольшие размеры микронабивных колонок позволяют применять термостаты небольших размеров, что очень важно для переносных малогабаритных хроматографов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Golay M. J. E. In: Gas Chromatography. V. J. et al. eds. Acad. Press, N. Y., 1958. 380 p.
2. Голэй М. В кн.: Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме. Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., Издатинлит, 1961, с. 39—60.
3. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. Под ред. М. И. Яновского. М., Издатинлит, 1959. 320 с.
4. Eitner L. S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography. Plenum Press, N. Y., 1965. 220 p.
5. Purnell J. H. J. Chem. Soc., 1960, p. 1268—1275.
6. Kaiser R. Chromatography in Gas Phase. V. II. Capillary Gas Chromatography. Mannheim, Bibliographisches Institut, 1961. 345 p.
7. Bertsch W. Chromatogr., 1974, v. 7, p. 128—134.
8. Blumer M. Analyt. Chem., 1973, v. 45, p. 980—982.
9. German A. L. Analyt. Chem., 1973, v. 45, p. 930—934.
10. Kiselev A. V. In: Gas Chromatography 1962. Ed. M. van Swaay. Butterworths, Washington, 1962. 410 p.
11. Mohnke M., Saffert W. In: Gas Chromatography 1962. Ed. M. van Swaay. Washington, Butterworths, 1962. 410 p.
12. Bruner F. A., Garton G. P. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 1522—1526.
13. Bruner F. A., Garton G. P., Liberti A. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 298—303.

14. Жданов С. П. и др. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1118—1122.
15. Pettijean D. L., Leftault C. J. J. Gas Chromatog., 1963, v. 1, p. 18—21.
16. Schwarz R. D., Brasseaux D. J., Shoemaker G. R. Analyt. Chem., 1963, (v. 1, p. 18), v. 35, p. 496—502.
17. Kirkland J. J. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 1295—1299.
18. Halasz I., Horvath C. «Nature», 1963, v. 197, p. 71—71.
19. Gorétti G., Liberti A., Nota G. J. Chromatog., 1968, v. 34, p. 282—286.
20. Purcell J. «Nature», 1964, v. 201, p. 1321—1322.
21. Петров А. В. Химия нефтенов. М., «Наука», 1971. 244 с.
22. Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., «Наука», 1973. 256 с.
23. Purer A., Kaplan R. L., Smith D. R. J. Chromatog. Sci., 1969, v. 7, p. 504—507.
24. Novotny M., Zlatkis A. Chromatog. Rev., 1971, v. 14, p. 1—15 с.
25. Grob K., Grob G. J. Chromatog. Sci., 1969, v. 7, p. 584—587.
26. Grob K., Grob G. J. Chromatog., 1971, v. 62, p. 1—13.
27. Halasz I., Heine E. «Nature», 1962, v. 194, p. 971—971.
28. Святошенко А. Г., Березкин В. Г., «Нефтехимия», 1964, т. 4, с. 938—942.
29. Carter H. V. «Nature», 1963, v. 12, p. 406—409.
30. Вигдергауз М. С., Андреев Л. В., «Нефтехимия», 1964, т. 4, с. 507—510.

ПРЕПАРАТИВНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПО СРАВНЕНИЮ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ЧИСТОМ ВИДЕ

В препаративной хроматографии разделение смесей проводят с целью выделения отдельных компонентов в чистом виде. Препаративная хроматография имеет ряд преимуществ перед другими методами выделения и очистки веществ. Эти преимущества, естественно, связаны с общими преимуществами метода хроматографии перед другими методами разделения [1, 2].

1. Универсальность применения. На одном и том же препаративном хроматографе можно разделять и выделять в чистом виде как низкокипящие газы (с температурой кипения —180—190 °С), так и жидкие и твердые тела с температурами кипения до 500 °С. Кроме того, из одной смеси одновременно можно выделять в чистом виде несколько компонентов.

2. Высокая разделительная способность хроматографических колонок позволяет разделять смеси, компоненты которых кипят практически при одинаковых температурах; в хроматографии нет азеотропов, как в классических процессах разделения перегонкой; подбирая сорбент, можно разделить практически любую смесь индивидуальных веществ, в том числе и смеси многих изомеров.

3. Сравнительно быстрое выделение целевого продукта с минимальными потерями.

4. Простота аппаратного оформления и возможность полной автоматизации всего процесса разделения и выделения веществ в чистом виде.

Основным недостатком препаративной хроматографии является сравнительно низкая производительность. Кроме того, в случае газовой хроматографии недостатком является необходимость перевода разделяемой смеси в газовую фазу путем испарения разделяемой смеси и последующего выделения индивидуальных компонентов из сильно разбавленных газом-носителем смесей.

ОСНОВНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ РАБОТЫ ПРЕПАРАТИВНЫХ КОЛОНОК

Производительность препаративных колонок можно повысить следующими способами.

1. Увеличить диаметр колонки. С увеличением диаметра колонки, т. е. с увеличением площади поперечного сечения, можно

увеличивать пробу, подаваемую в хроматограф для однократного разделения. Однако с увеличением диаметра падает эффективность колонки [1].

2. Применить многоступенчатую схему или ряд параллельно соединенных колонок. Наибольшим достижением в этом направлении является применение вращающейся установки в виде цилиндра, по окружности которого устанавливают большое число хроматографических колонок [1]. Через неподвижную газонепроницаемую крышку (герметично притертую по всей плоскости) непрерывно поступает газ-носитель. При вращении цилиндра в каждую колонку последовательно дозируется разделяемая смесь и в каждой колонке проходит процесс разделения в проявительном режиме. В нижней части цилиндра с колонками находится неподвижное плато с ловушками для сбора разделенных фракций. При вращении цилиндра колонки последовательно соединяются со всеми ловушками. Если все колонки наполнить одним и тем же сорбентом с одинаковой плотностью так, чтобы эффективность и удерживаемые объемы были одинаковыми, то все колонки будут давать качественно тот же результат, что и одна колонка. В аналогичном приборе фирмы «ЭНИ» 100 колонок диаметром 6 мм длиной 1,2 м при скоростях вращения цилиндра от 1 до 50 об/ч. В этой системе высокая разделительная способность колонок сохраняется, так как они небольшого диаметра. Однако в целом эта установка имеет ряд серьезных недостатков: во-первых, исключительно трудно обеспечить герметичное соединение верхнего и нижнего блоков, во-вторых, приготовить абсолютно одинаковые колонки практически невозможно, поэтому со временем система может выходить из установленного режима.

3. Применить метод непрерывной хроматографии.

4. Автоматизировать работу колонки, что позволяет круглосуточно выделять вещества в чистом виде.

ОСОБЕННОСТИ РАЗМЫВАНИЯ В ПРЕПАРАТИВНЫХ КОЛОНОКАХ

Эффективность (число теоретических тарелок) уменьшается с повышением диаметра колонок, причем в некоторых случаях весьма значительно. Экспериментально показано, что основным фактором снижения эффективности является резко неоднородный профиль скоростей перемещения компонента по сечению колонки [1, 2]. В большинстве случаев профиль таков, что скорость потока у стенок больше, чем в центре. Это вызвано не только стеночным эффектом, рассмотренным в гл. IV, но и преимущественным скоплением крупных частиц вблизи стенки и мелких около оси колонки. В некоторых работах было сделано предположение, что это фракционирование частиц происходит при засыпке насадки в колонку; более крупные зерна скатываются по образующемуся при этом конусу к стенкам колонки, а более мелкие, более легкие, остаются в центре колонки. В последующих исследованиях было

показано экспериментально, что такое сепарирование происходит при засыпке и последующем уплотнении набивки [1]. Для уменьшения этих эффектов в хроматографических колонках устанавливают кольцевые перегородки, поток газа вынужден огибать их и попадает в более плотные центральные слои сорбента. Кроме того, используют металлокерамические фильтры в качестве гомогенизаторов потока.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В препаративной хроматографии по сравнению с аналитической имеется ряд специфических особенностей и трудностей от ввода пробы и досбора выделенных фракций [1].

Ввод пробы. Большая трудность — быстрый перевод большого количества жидких проб в парообразное состояние в дозаторе-испарителе. Для быстрого испарения необходимо, чтобы, во-первых, температура была достаточно высокой. В современных препаративных хроматографах жидкую пробу вводят в дозатор-испаритель в распыленном виде с помощью специальной форсунки [1]. Таким образом, облегчается быстрое испарение жидких проб. Чтобы не было понижения температуры испарителя при испарении значительных количеств жидкости, его изготавливают достаточно массивным с большой теплоемкостью. В некоторых случаях для ускорения испарения жидкости в дозатор-испаритель помещают спиральки из нержавеющей стали или стеклянные шарики [1].

Скорость потока газа-носителя. Пропорционально увеличению сечения препаративных колонок увеличивается объемная скорость газа-носителя, которая может достигать 0,5—7 л/мин. Для уменьшения затрат на выделение чистых веществ необходимо, с одной стороны, использовать дешевый газ-носитель, с другой стороны, для повышения чистоты выделенных веществ нужны очень чистые газы-носители. Для удовлетворения этих противоположных требований предложены циркуляционные схемы, в которых газ-носитель на выходе из препаративного хроматографа не выбрасывается, а с помощью насоса подается на вход в хроматограф [1]. В таких системах можно использовать очень чистые газы-носители, например гелий. Для компенсации потерь за счет утечки систему периодически подпитывают.

Требования к сорбентам для препаративной хроматографии. В препаративной хроматографии из-за больших проб (следовательно, высокой концентрации разделяемых веществ) температуры разделения обычно выше, чем в аналитической хроматографии, и иначе происходит конденсация веществ в хроматографической колонке. Это обстоятельство повышает требования к летучести жидких фаз [3].

При использовании газо-жидкостного метода даже с малолетучими жидкими фазами выделенные вещества всегда будут за-

грязнены примесями жидкой фазы. Содержание примесей P (в %), обусловленных летучестью жидкой фазы, можно определить следующим выражением [3]:

$$P = P_{ж} \omega t_c / 10m \quad (\text{XII.1})$$

где $P_{ж}$ — летучесть жидкой фазы (в мг на 1 л газа-носителя); ω — объемная скорость газа-носителя, мл/мин; t_c — время сбора, мин; m — масса выделенного вещества, мг.

Во многих случаях загрязнение за счет жидкой фазы может составить десятые доли процента (или более), так как поверхность сорбента большая, а расходы газа-носителя значительны.

Если жидкая фаза устойчива, то от нее легко освободиться простой перегонкой, так как разница в температурах кипения выделяемых веществ и жидкой фазы обычно значительна. Но часто выделяемые вещества на выходе из колонки загрязнены также и продуктами разложения жидкой фазы, выкипающими в широком диапазоне температур, освободиться от них уже простой перегонкой часто не удается. В связи с этим в препаративной хроматографии все чаще и чаще начинают использовать адсорбенты, которые не вносят никаких дополнительных примесей. В частности, описано применение силохрома для препаративных разделений углеводородов и их производных [1].

Сбор разделенных веществ. Улавливание и сбор на выходе колонки уже разделенных веществ представляет некоторые трудности. Разделенные вещества находятся в паровой фазе, для улавливания их необходимо сконденсировать. На выходе колонки для этого используют специальные сборники фракций, представляющие собой емкости, заполненные инертной насадкой. Сборник охлаждается каким-либо хладагентом, чаще всего жидким азотом. Несмотря на низкую температуру, при которой происходит сбор фракций, полная конденсация обычно не достигается. При резком охлаждении часть вещества уносится в виде тумана или кристалликов потоком газа-носителя. Если же использовать высокие температуры, то не будет полной конденсации и вещества будут проскакивать через сборник. В наиболее оптимальных случаях удается добиться полноты сбора, равной 80% [1, 2].

АППАРАТУРА ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Всю аппаратуру, выпускаемую для препаративной хроматографии, можно разделить на три группы.

К первой группе относятся специальные устройства, так называемые препаративные приставки, с помощью которых обычные хроматографы легко могут быть переведены с аналитического режима на режим препаративного выделения. Производительность таких препаративных приставок — несколько десятков граммов чистых веществ в сутки. Основное их назначение — выделение ве-

ществ в чистом виде для последующей идентификации другими физико-химическими методами [1].

Ко второй группе относятся специализированные препаративные хроматографы, предназначенные только для выделения веществ в чистом виде. Их производительность уже до одного килограмма (или более) в сутки. Назначение этих приборов — выделение веществ в чистом виде для последующего исследования их свойств или же для использования в лабораторных синтезах.

К третьей группе относятся полупромышленные установки с производительностью до тысячи или даже миллиона килограммов чистых веществ в год. Выделенные в таком количестве вещества используют в промышленных синтезах так называемой «малой химии». В этом случае вместо термина препаративная хроматография используют термин производственная хроматография. Если в первом случае используют хроматографические колонки с внутренним диаметром обычно не более 20 мм, во втором — около 100—200 мм, то в последнем случае используют колонны диаметром от одного до трех метров [2].

Несомненно, третье направление наиболее перспективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакодынский К. И., Волков А. Ф. Препаративная газовая хроматография. М., «Химия», 1972. 206 с.
2. Препаративная газовая хроматография. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Березкина и К. И. Сакодынского. М., «Мир», 1974. 433 с.
3. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. И. Деметьевой. Л., «Недра», 1966. 420 с.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О НЕКОТОРЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВАРИАНТАХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ВАКАНТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод вакантной хроматографии был предложен, теоретически обоснован и проверен Жуховицким и Туркельтаубом в 1962 г. [1]. Однако еще ранее Виллис [2] высказал некоторые идеи вакантно-хроматографии, в частности он пришел к заключению, что обычная проявительная хроматография не требует чистого газа-носителя. В 1962 г. Рейли, Гильденбранд и Ашлей [3] подробно исследовали вопросы вакантной хроматографии. Процесс разделения методом вакантной хроматографии близок к обычному варианту проявительной хроматографии, однако в вакантной хроматографии меняются местами газ-носитель и анализируемая смесь: через хроматографическую колонку непрерывно пропускают анализируемую смесь, а периодически дозируют пробу чистого газа-носителя. Вакантная хроматография — частный случай дифференциальной хроматографии, поэтому ее можно лучше понять, если сначала рассмотреть метод дифференциальной хроматографии.

На рис. XIII, 1 приведена одна из распространенных газовых схем хроматографа. Газ-носитель проходит сначала через сравнительную ячейку детектора, например катарометра, через дозатор, колонку и измерительную ячейку детектора. Если используют чистый газ-носитель, то это проявительный вариант хроматографии (1). Если же через колонку пропускают газ-носитель, содержащий те же компоненты, что и анализируемая смесь (вводимая, как обычно, в дозатор), но в меньших концентрациях, то будет реализован вариант дифференциальной хроматографии (2). В этом случае на хроматограмме будут зарегистрированы пики, соответствующие разности концентраций компонентов в обеих смесях. Если концентрация компонентов в газе-носителе будет равна концентрации компонентов в анализируемой смеси, то на выходе сигнала не будет (3). Если же концентрация компонентов в анализируемой смеси будет меньше, чем в газе-носителе, то регистрируются отрицательные пики, и если вводится вообще чистый газ-носитель, а через колонку продувается анализируемая смесь, то на выходе будет получаться такая же хроматограмма, как и в проявительном варианте, но пики будут с обратным сигналом (4). Это и есть вакантная хроматограмма. Жуховицким и Туркельтаубом

бом [1] было показано, что законы движения вакансий компонентов смеси по слою сорбента идентичны законам перемещения полосы компонента при обычной хроматографии. Число образующихся вакансий равно числу компонентов в смеси, если разделение полное. Пик вакансии, регистрируемый на хроматограмме, соответствует всем компонентам, кроме одного, а вернее, всем компонентам, но одному в меньшей концентрации.

Чтобы еще яснее представить процесс образования вакансий, рассмотрим вакантную хроматографию следующим образом. Через колонку непрерывно проходит газ-носитель, содержащий примеси анализируемых компонентов. Для получения вакантной хроматографии необходимо, чтобы концентрации компонентов были меньше емкости сорбционного слоя, иначе будет перегрузка колонки и компоненты будут двигаться по слою с другими скоростями. При соблюдении этого условия, хотя колонка во всем своем объеме

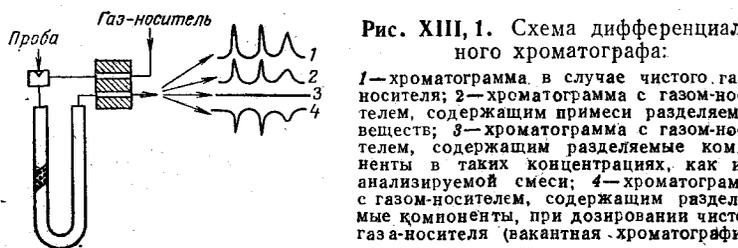


Рис. XIII, 1. Схема дифференциального хроматографа:

1 — хроматограмма в случае чистого газа-носителя; 2 — хроматограмма с газом-носителем, содержащим примеси разделяемых веществ; 3 — хроматограмма с газом-носителем, содержащим разделяемые компоненты в таких концентрациях, как и в анализируемой смеси; 4 — хроматограмма с газом-носителем, содержащим разделяемые компоненты, при дозировании чистого газа-носителя (вакантная хроматография).

будет насыщена всеми компонентами (газ-носитель, содержащий примеси компонентов, пропускается непрерывно), каждый компонент будет двигаться по слою сорбента со своей скоростью, будет создаваться определенное соотношение между концентрациями в газовой фазе и на сорбенте, равное коэффициенту распределения. Если в начало такой колонки ввести полосу чистого газа-носителя, то она вытеснит газовую фазу (на длину полосы), содержащую разделяемые компоненты, из сорбента в эту полосу будут десорбироваться компоненты и установится новое соотношение, в котором будут более обедненные концентрации, чем в соседних слоях, так как коэффициент распределения должен остаться тем же. Каждый компонент из этой обедненной полосы будет двигаться по слою со своей скоростью, например, слабосорбируемый быстро уйдет вперед и попадет в ту часть колонки, где концентрации других компонентов, кроме этого слабосорбируемого компонента, будут выше (т. е. те концентрации, которые установились по всему слою сорбента). Обедненная концентрация слабосорбируемого компонента сохранится при движении по слою сорбента, так как скорости движения этого компонента во всех частях колонки одинаковы, поэтому перемешивания компонентов не произойдет. При попадании этой обедненной полосы в детектор будет зарегистрирован пик вакансии, т. е. отрицательный пик, показывающий мень-

шую концентрацию этого компонента по сравнению с другими соседними участками колонки.

Законы движения вакансий те же самые, что и законы движения полос в обычной проявительной хроматографии, за исключением того факта, что каждый компонент сорбируется из газовой фазы в присутствии всех других компонентов (т. е. могут иметь место конкурирующие, вытесняющие сорбционные эффекты). В частности, следует отметить, что вследствие эффекта вытеснения пики на вакантной хроматограмме более симметричны, чем пики на хроматограммах в режиме проявительной хроматографии.

В вакантной хроматографии в отличие от проявительной хроматографии не происходит фактического разделения смеси на отдельные компоненты. Таким образом, вакантную хроматографию нельзя использовать для выделения веществ в чистом виде, т. е. в препаративной хроматографии.

Калибровка и количественные измерения в вакантной хроматографии идентичны соответствующим процессам в проявительной хроматографии.

Вакантная хроматография имеет ряд преимуществ перед обычным вариантом хроматографии [1].

1. Упрощается процесс дозирования, так как дозируется проба чистого газа-носителя; для дозирования газов имеются надежные конструкции различных типов кранов.

2. Допустимо применение активных сорбентов и работа в области нелинейной изотермы сорбции; наличие других сорбированных компонентов делает поверхность энергетически более однородной; в некоторых случаях целесообразно специально добавлять сильно сорбируемые компоненты.

3. Применение активных сорбентов позволяет получать более селективные колонки.

4. Представляется уникальная возможность измерения изотерм сорбции из смеси, т. е. в присутствии и при наличии конкуренции на поверхности других компонентов; это очень важно для промышленных целей, так как в производстве (например, на катализаторах) практически всегда происходит адсорбция одновременно нескольких компонентов. С помощью обычной хроматографии такие измерения выполнить невозможно.

5. Можно измерить объем газа, так как площадь пика на хроматограмме непосредственно пропорциональна объему введенного газа-носителя.

Однако кроме преимуществ вакантная хроматография имеет и ряд серьезных недостатков, затрудняющих ее широкое применение. В частности, вакантная хроматография предъявляет дополнительные требования к анализируемой пробе: во-первых, она должна содержать сравнительно разбавленные концентрации компонентов, во-вторых, недопустимо присутствие очень тяжелых, например смолообразующих компонентов, которые будут отравлять и выводить из строя колонку.

ИТЕРАЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Итерационная хроматография — вариант дифференциальной хроматографии для автоматического промышленного анализа [4]. В этом случае при дозировании газа-носителя подбирают концентрацию каждого компонента в нем, равную концентрации в анализируемой смеси так, чтобы на выходе был получен нулевой сигнал. Детектор в этом случае используют как нуль-инструмент. Принцип итерационного метода пояснен рис. XIII, 2. Через колонку непрерывно пропускают анализируемую смесь. Вместо дозатора применяют систему, состоящую из гребенки с подсоединенными к ней баллонами, в которых содержатся калибровочные смеси

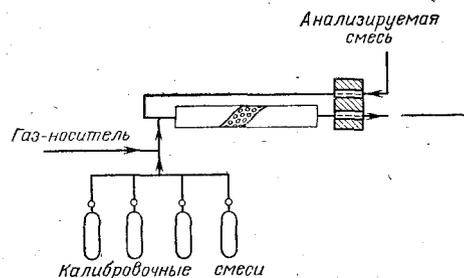


Рис. XIII, 2. Аппаратурное оформление итерационной хроматографии.

определенной концентрации газа-носителя и одного из компонентов в чистом виде. Постепенно увеличивая расход калибровочной смеси с каким-либо одним компонентом, можно легко установить такой момент, когда сигнала не будет; это означает, что дозируемая концентрация равна концентрации этого компонента в анализируемой смеси. Эту дозируемую концентрацию легко определить. Те же операции проделывают и для установления концентрации других компонентов анализируемой смеси.

ХРОМАТОГРАФИЯ БЕЗ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

В обычном варианте проявительной хроматографии анализируемая проба при дозировании разбавляется газом-носителем, а затем сильно размывается при движении по слою сорбента. Это затрудняет определение микропримесей. Поэтому практический интерес представляют такие варианты метода, в которых не используют газ-носитель, а происходит непосредственное разделение анализируемой смеси. К таким вариантам относятся фронтально-адсорбционная хроматография и вакантохроматография [5]. Фронтально-адсорбционная хроматография подробно рассмотрена в литературе [5, 6]. Фронтально-адсорбционную хроматографию можно использовать для обогащения слабо- и сильносорбирующихся веществ, для выделения веществ в чистом виде и проведения разделения при высоких концентрациях.

СТУПЕНЧАТАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Во всех используемых методах хроматографии начальная проба при дозировании разбавляется газом-носителем, затем дополнительно размывается при движении по слою сорбента, на выходе из колонки детектор регистрирует концентрации компонентов, сильно уменьшенные по сравнению с исходными концентрациями в анализируемой смеси. Поэтому все используемые газохроматографические методы измерения относительны, все они требуют предварительной калибровки прибора. Даже если отдельно откалиброван детектор или же по его показаниям можно непосредственно определять концентрации, без калибровки всего прибора концентрации компонентов в исходной смеси определить нельзя. В этом отношении предпочтительны такие методы, в которых исходные концентрации компонентов сохраняются. Это

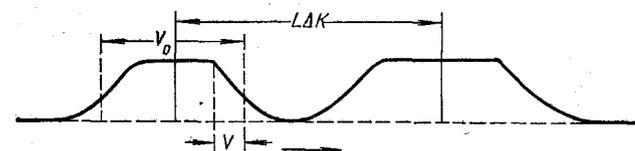


Рис. XIII, 3. Ступенчатая хроматограмма.

имеет место в методе ступенчатой хроматографии [7].

В ступенчатой хроматографии высота пиков непосредственно определяет исходную концентрацию. Это достигается путем дозирования проб большого объема. При введении и последующем продвижении полосы анализируемой смеси вдоль слоя сорбента происходит размывание ее краев. Если полоса не успеет размываться полностью, то в центре полосы сохранится начальная концентрация (рис. XIII, 3) и пик на хроматограмме будет ступенчатым. Условия сохранения ступеньки (начальной концентрации) можно записать как $V_0 > 2V$, где V_0 — объем введенной пробы, V — объем, в котором произошло размывание. Величина V определяется соотношением [7]:

$$V = 1,6K \sqrt{HL} \quad (\text{XIII. 1})$$

где K — коэффициент Генри; H — ВЭТТ; L — длина слоя.

Условия разделения ступенчатых пиков можно записать таким образом:

$$V_0 < L \Delta K - 0,74K \sqrt{HL} \\ 3,2K \sqrt{HL} < V_0 L \Delta K - 0,74K \sqrt{HL} \quad (\text{XIII. 2})$$

Минимальная длина слоя, на котором можно получить ступенчатые пики, равна:

$$L_{\text{мин}} = 4H/K_c^2, \quad K_c = \Delta K/2K \quad (\text{XIII. 3})$$

Объем пробы, при введении которой получается ступенька, равен:

$$V_{\text{макс}} = 6,5 \text{ КН/Кс} \quad (\text{XIII. 4})$$

В ступенчатой хроматографии нет необходимости в калибровке всего прибора, она сводится к калибровке детектора.

Отсутствие размывания начальной концентрации повышает чувствительность анализа. Кроме того, в ступенчатой хроматографии анализ можно проводить и при отсутствии полного разделения.

В ступенчатой хроматографии можно использовать активные неоднородные адсорбенты, так как несимметричность пиков не мешает количественному определению.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О НЕПРЕРЫВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Во всех рассмотренных методах хроматографии процесс разделения происходит периодически. Разделяемая смесь вводится в хроматографическую колонку, разделяется, количественно регистрируется или улавливается каждый компонент на выходе колонки, затем весь процесс повторяется вновь. При таком периодическом процессе в каждый момент времени в разделении принимает участие только часть сорбента. Это снижает производительность хроматографических колонок и затрудняет их применение в промышленных масштабах. Поэтому делались многочисленные попытки осуществить непрерывное хроматографическое разделение. Общий принцип непрерывной хроматографии — противоточное движение сорбента и газа-носителя, при этом реализуются все три варианта хроматографии: вытеснительный, проявительный и фронтальный [1]. В проявительном варианте сорбент движется сверху вниз по колонке, а газ-носитель движется навстречу; в чистом виде выделяется наиболее сорбирующийся компонент. В вытеснительном варианте разделяемая смесь подается навстречу вытеснителю, в оптимальном случае можно выделить также хорошо сорбирующийся компонент. Во фронтальном методе разделяемая смесь движется навстречу сорбенту, в чистом виде может быть получен наименее сорбирующийся компонент. Впервые противоточный принцип хроматографического разделения реализован в 1951 г. [8]. Теоретические вопросы непрерывной хроматографии рассмотрены Бенедекком [8, 9].

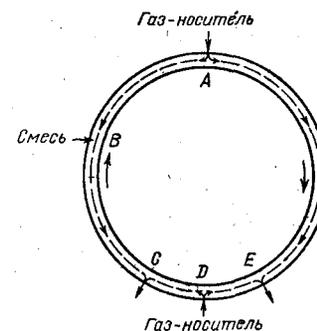
При использовании адсорбентов процесс противоточного разделения называется гиперсорбцией. Методом гиперсорбции возможно обогащение изотопов водорода при температуре жидкого азота с использованием в качестве вытеснителя азота, а в качестве адсорбента — активированного угля.

Все варианты противоточного разделения не позволяют количественно в чистом виде выделять отдельные компоненты, в лучшем случае удается провести обогащение некоторых компонентов.

Это связано с малой эффективностью таких колонок, во-первых, за счет неоднородности набивки, во-вторых, в связи с появлением пыли при истирании насадки. За счет торможения у стенок происходит перемешивание и неравномерное движение слоя сорбента по колонке. Кроме этих недостатков имеются технические трудности реализации движущегося слоя, в частности выведение сорбента из колонки без нарушения ее герметичности. Эти серьезные недостатки затрудняют применение непрерывной хроматографии с движущимся слоем.

Наиболее перспективным направлением оказалось применение варианта непрерывной хроматографии, в котором слой сорбента

Рис. XIII, 4. Схема кольцевой установки для реализации непрерывной хроматографии.



остаётся неподвижным относительно стенок колонки. В этом случае сохраняется высокая эффективность обычных хроматографических колонок. Впервые установка такого принципа с вращающейся кольцевой колонкой была продемонстрирована на шестом Международном симпозиуме по хроматографии [10, 11]. На рис. XIII, 4 приведена схема этой установки. Установка состоит из вращающейся кольцевой колонки, на боковой поверхности всей колонки имеется срез, покрытый стальной сеткой. Колонка вращается в герметично притертом диске. Место ввода анализируемого газа можно перемещать по колонке. Колонка вращается по часовой стрелке, а газ-носитель — против часовой стрелки. Разделяемая смесь подается в точку В. Легкие компоненты смеси потоком газа-носителя переносятся в точку С, а тяжелые компоненты вместе с сорбентом переносятся в точку Е. Для того чтобы не было перемешивания легких и тяжелых компонентов, в точке D вводится еще газ-носитель, который выходит в точках С и Е. Эта часть колонки служит своего рода «газовым краем». На такой установке удавалось очищать технический октан от легких примесей.

Методом непрерывной хроматографии проводили очистку гексана, циклогексана, циклогексена, циклопентана, пинена [12].

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 646—648.
2. Willis V. «Nature» (London), 1959, v. 183, p. 1754—1755.
3. Reilley C. N., Hilderbrand G. P., Ashley J. W. Analyt. Chem., 1962, v. 34, p. 1198—1205.
4. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 113—115.
5. Жуховицкий А. А., Наумова В. В. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 1162—1165.
6. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. Пер. с нем. Под ред. С. З. Рогинского. М., Издательство, 1963. 382 с.
7. Жуховицкий А. А. и др. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 1003—1009.
8. Benedek P. Acta chim. Hungar, 1962, v. 34, p. 257—260.
9. Freuoi M., Benedec P. Acta chim. Hungar, 1958, v. 14, p. 13—17.
10. Glasser D. In: Gas Chromatography. Ed. A. B. Littlewood. L., 1966.
11. Barker P. E., Huntigton B. A. In: Gas Chromatography. Ed. A. B. Littlewood. L., 1966, p. 380—385.
12. Препаративная газовая хроматография. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Березкина и К. И. Сакодынского. М., «Мир», 1974. 433 с.

МЕТОДЫ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К методам реакционной газовой хроматографии относятся все методы, в которых химический состав компонентов исходной пробы изменяется во время прохождения ее через газовую систему хроматографа [1]. Термин «реакционная газовая хроматография» введен Дравертом в 1960 г. [2]. Реакционную газовую хроматографию применяют как для аналитических целей, так и для физико-химических исследований.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реакционную хроматографию в этом случае используют в основном для изучения химических реакций и катализаторов, в частности для исследования влияния изменения параметров реакции на получаемые продукты, а также для исследования активности катализатора этой реакции. Такие реакции обычно проводят на входе в хроматографическую колонку в специальных микрореакторах. Следует выделить три способа работы: с периодической, импульсной и непрерывной работой микрореактора [3].

Методы с периодической работой микрореактора применяют для определения зависимости изменений химического состава веществ от продолжительности и параметров реакции, например концентрации реагентов, температуры, давления в реакторе и активности катализатора. С помощью этого метода можно изучить многие реакции, в частности гомогенные реакции в газовой и жидкой фазах, гетерогенные газо-жидкостные реакции как при атмосферном, так и повышенном давлениях. Для осуществления этого метода используют микрореактор периодического действия, соединенный с помощью дозирующего устройства с хроматографической колонкой. Дозатор позволяет периодически отбирать пробы веществ из реактора.

Для изменений условий реакции в микрореакторе предусмотрена возможность регулирования температуры и давления, для поддержания равномерного распределения температуры в реакторе используют мешалку.

Необходимо, чтобы при отборе пробы из реактора, во-первых, состав реакционной массы соответствовал составу в момент взятия пробы, во-вторых, чтобы после извлечения пробы из реактора в нем не происходило никаких химических изменений.

При изучении кинетики реакций определяют зависимость концентрации веществ, находящихся в реакторе, от времени при различных параметрах реакции. Для этого реакционную смесь анализируют через строго определенное время. Если точно измерять интервал времени между моментом начала реакции и моментом взятия пробы, то при помощи стандартных методов по полученным данным можно вычислить константы скорости реакции и значения энергии активации, а также получить сведения о механизме реакции.

Методы с импульсной работой микрореактора применяют для изучения активности катализатора, в частности для исследования уменьшения активности катализатора в процессе его старения, а также для определения скоростей и механизма реакций. В этом методе через микрореактор проходит определенный постоянный поток газа-носителя. Реакционную смесь периодически вводят в реактор в виде «импульса», продукты реакции, получаемые из этой пробы в микрореакторе, потоком газа-носителя переносятся в хроматографическую колонку и разделяются.

Микрореакторы с импульсным режимом работы представляют собой обычно трубки малого диаметра, наполненные катализатором. Для работы при невысоких давлениях и температурах не выше 400 °С можно использовать стеклянные микрореакторы. При более высоких температурах используют кварцевые трубки. При повышенных давлениях используют металлические реакторы. Микрореакторы нагревают специальной электропечью, иногда используют индукционное нагревание или же нагрев путем пропускания тока через стенки трубки. Следует отметить некоторые ограничения метода, в частности из-за изменения парциальных давлений в зоне, происходящих во время прохождения пробы в реакторе; измерение кинетических характеристик можно проводить только для реакции первого порядка и при отсутствии хроматографических эффектов.

В литературе описаны следующие примеры применения методов с импульсной работой микрореактора [3]: изучение кинетики реакции первого порядка на поверхности катализатора, в частности изомеризация циклопропана до пропилена на молекулярном сите 13X; изучение реакции гидрирования этилена на медноникелевых сплавах при низких температурах; изучение полимеризации пропилена и каталитического крекинга 2,3-диметилбутана; исследование влияния гидратации катализатора на скорость изомеризации различных бутенов, а также на стереоспецифичность реакции на различных алюмосиликатах и окисях алюминия; изучение влияния примесей фтора на каталитическую активность окиси алюминия при изомеризации циклопропана и крекинга 2,3-диметилбутана;

исследование влияния структуры алюмохромовых катализаторов на разложение закиси азота для определения активности катализаторов промышленного крекинга; изучение деалкилирования алкилбензолов на катализаторе крекинга; исследование гетерогенного каталитического разложения метанола на окисных катализаторах и т. д.

Методы с непрерывной работой микрореактора применяют для изучения каталитических и термических реакций с такими веществами, которые в реакциях находятся в газовой фазе. В методе с непрерывной работой микрореактора реагент непрерывно поступает в микрореактор, а пробы периодически отбираются на выходе из микрореактора и подаются в хроматографическую колонку для разделения и анализа. Исследования на таких микрореакторах могут заменить исследования на больших полупромышленных реакторах непрерывного действия. Микрореактор с непрерывной работой больше всего пригоден для измерения кинетических характеристик, так как в нем отсутствуют хроматографические эффекты, связанные с непостоянством парциальных давлений реагентов.

Описаны полностью автоматические микрореакторы непрерывного действия, работающие при температурах до 800 °С и давлениях до $1 \cdot 10^7$ Па. Поток вещества из реактора проходит через дозирующую петлю крана-дозатора, с помощью которого проба подается в хроматографическую колонку. С помощью таких методов изучали каталитическое разложение мегилового эфира муравьиной кислоты на различных металлах, каталитическую дегидратацию алифатических спиртов на γ -окиси алюминия, реакцию изомеризации и гидрокрекинга *n*-гексана, кинетику каталитической дегидратации первичных спиртов до олефинов и простых эфиров над γ -окисью алюминия [3].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Методом газовой хроматографии можно разделять и анализировать только достаточно летучие и термически устойчивые вещества. Поэтому многие нелетучие и термически неустойчивые соединения, например полимеры, перекиси, некоторые соли, классическим методом газовой хроматографии анализировать нельзя. Большие трудности встречаются при хроматографическом анализе соединений, агрессивных при обычных условиях. Однако потребность в анализе смесей таких соединений во многих производствах очень велика. Чтобы применить метод газовой хроматографии (который зарекомендовал себя как быстрый и эффективный метод разделения) для анализа нелетучих, неустойчивых и агрессивных веществ, их с помощью химических реакций переводят в другие, более летучие, устойчивые и неагрессивные соединения.

Аналитическая реакционная газовая хроматография — это вариант газовой хроматографии, в котором в аналитических целях проводят химические реакции на различных ступенях хроматогра-

фического процесса (от ввода пробы до детектора) [1]. Основная цель проведения химических реакций — это расширение областей применения аналитической газовой хроматографии. В частности, реакционная газовая хроматография может быть использована также для идентификации путем селективного поглощения некоторых соединений, для улучшения разделения в случае наложения пиков, для повышения чувствительности анализа. Первые работы по аналитической реакционной хроматографии были опубликованы в пятидесятых годах [4—6]. Большой вклад в развитие аналитической реакционной хроматографии внес В. Г. Березкин [1].

Чаще всего химические превращения проводят на входе в хроматографическую колонку, в некоторых случаях химические реакции проводят также в самой колонке или на выходе перед детектором. Если проба подвергалась химическим превращениям вне хроматографа, то, по определению Драверта, эти варианты нельзя отнести к реакционной хроматографии. По-видимому, это определение не совсем правильное, так как конечный результат один, независимо от того проводят ли превращения в самом хроматографе или вне его. Более того, во многих случаях удобнее и надежнее проводить химические превращения вне хроматографа. Поэтому далее будут перечислены основные типы химических превращений, используемые в настоящее время, с целью расширения областей применения газовой хроматографии вне зависимости от места проведения химической реакции.

В первую очередь следует выделить исключительно широкое применение химических превращений для анализа биологических смесей, компоненты которых нелетучи либо термически нестабильны [7—9]. Это прежде всего перевод в устойчивые и термически стабильные соответствующие производные аминокислот, жирных кислот C_{10} — C_{20} , сахаров, стероидов. Газохроматографический анализ практически нелетучих металлов проводят с помощью производных ацетилацетонатов (хелатов) [10]. Таким путем в настоящее время анализируют более шестидесяти видов металлов. Неорганические соли, в частности карбонаты, анализируют по выделяющейся двуокиси углерода при обработке их кислотами [1].

ПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Как уже отмечалось, методом газовой хроматографии нельзя анализировать высокомолекулярные нелетучие вещества, в частности олигомеры, полимеры, каучуки, смолы и т. д. Для таких веществ испарение можно заменить пиролизом. В последние годы пиролизная хроматография как метод изучения высокомолекулярных соединений по продуктам их разложения получил широкое распространение [11]. Можно выделить три области применения пиролизной хроматографии:

1) определение качественного и количественного состава полимеров, сополимеров и механических смесей гомополимеров;

- 2) определение структурных характеристик полимеров;
- 3) определение термостабильности, кинетики и механизма разложения.

При пиролизе полимеров, как правило, образуется сложная смесь веществ с различными молекулярными весами, поэтому применение газовой хроматографии для разделения и исследования продуктов пиролиза особенно эффективно. Проблема сводится к установлению эмпирической корреляции между строением полимера и спектром образующихся при пиролизе продуктов, решить которую можно лишь при строгой стандартизации условий пиролиза, в том числе и некоторой стандартизации образца.

Пиролиз проводят с помощью обычного термического нагрева, высокотемпературного нагрева (до точки Кюри), с применением коренного разряда и лазерной техники [2, 3]. Устройство для пиролиза изготавливают в виде приставки к стандартным газовым хроматографам. В настоящее время многие универсальные хроматографы высокого класса снабжены пиролитическими приставками, которые включают непосредственно в газовую схему хроматографа вместо узла ввода пробы или же параллельно ему.

К конструкции пиролизного устройства предъявляется несколько требований:

- 1) точная установка, поддержание и измерение температуры пиролиза в широком диапазоне;
- 2) предварительный нагрев навески при сравнительно невысокой температуре для удаления растворителя и летучих примесей;
- 3) полное удаление остаточных продуктов с подложки после пиролиза;
- 4) удаление смолообразных продуктов, образующихся в результате пиролиза;
- 5) непрерывный поток газа-носителя через пиролитическую ячейку;
- 6) полное исключение попадания воздуха во время ввода пробы;
- 7) хорошая воспроизводимость анализа.

По конструктивному оформлению пиролитические ячейки можно разделить на три типа.

Пиролизные ячейки первого типа (наиболее простые) представляют собой нагреваемые электрическим током спирали, внутри которых проходит пиролиз. Изучаемое вещество наносят непосредственно на спираль — нихромовую, покрытую золотом, или платиновую, покрытую стеклом (так как наблюдается влияние материала нити на спектр образующихся продуктов), или помещают в лодочку из инертных материалов, вставленную внутрь спирали. После введения спирали с анализируемым веществом в газовый поток и выхода прибора на режим спираль быстро нагревают. Образовавшиеся продукты пиролиза вместе с потоком газа-носителя поступают в хроматографическую колонку, разделяются и регистрируются детектором.

Ячейки этого типа имеют следующие недостатки:

1) недостаточно хорошая воспроизводимость температурного режима за счет образования пленки на спирали и изменения ее сопротивления;

2) затруднен точный контроль температуры внутри пиролизической ячейки;

3) затруднено воспроизводимое внесение навески образца внутрь спирали.

Ячейки второго типа — трубчатые реакторы; образец вносят в зону, в которой постоянно поддерживается заданная температура. В этом случае достигается лучшая стандартизация температуры. Однако в ячейках этого типа имеется большая вероятность прохождения вторичных реакций за счет увеличения продолжительности пребывания продуктов пиролиза в горячей зоне по сравнению с ячейками первого типа.

В последнее время широкое распространение получили пиролизические ячейки третьего типа, представляющие собой ферромагнитный держатель, который помещен в высокочастотное электромагнитное поле, принцип действия их заключается в нагреве исследуемого образца до температуры пиролиза за счет тепла, выделяемого на держателе. Конечная температура нагрева держателя, а следовательно, и образца определяется температурой, при которой ферромагнитный материал теряет свои магнитные свойства (точка Кюри), так что дальнейший его нагрев прекращается. Используя различные ферромагнитные материалы, можно изменять температуру пиролиза. Температура держателя достигается за 0,2—0,3 с.

Ячейки третьего типа имеют ряд преимуществ перед двумя первыми: можно точнее поддерживать температуру пиролиза, температура пиролиза достигается за более короткое время, наблюдается большая воспроизводимость анализа и значительно меньшая вероятность вторичных реакций. К недостаткам этого метода следует отнести ограниченный интервал температур, так как для каждой температуры нужен свой ферромагнитный держатель.

В порядке возрастания температуры разложения различают: термическое разложение, мягкий пиролиз, нормальный (средний) пиролиз и жесткий пиролиз.

Степень разложения зависит от температуры и продолжительности пиролиза. При термическом разложении разрываются только некоторые наиболее слабые связи, образующиеся продукты по молекулярным весам не сильно отличаются от исходного вещества. Температура термического разложения 200—300 °С, иногда 400 °С. В этой области работают сравнительно мало, хотя можно получить ценную информацию о структуре молекул.

Мягкий пиролиз проводят при температурах не выше 500 °С, чаще всего его используют для биологических объектов, в частности для аминокислот, крахмала, бактерий и т. д. При пиролизе

каждой аминокислоты при 300 °С образуется уникальный профиль продуктов.

Нормальный (средний) пиролиз проводят при 500—800 °С, в основном для исследования полимеров. Если полимер нерастворим, не имеет характерных функциональных групп, химически инертен, то пиролиз становится единственным способом идентификации его структуры. При таком пиролизе образуется богатый спектр продуктов (20—50 компонентов). При большой продолжительности пиролиза в этом случае возможны вторичные процессы.

В некоторых случаях для исследования полимеров применяют пиролиз в широком диапазоне температур (150—850 °С).

Жесткий пиролиз проводят при 800—1100 °С. При этом разрывается большинство связей, даже связь углерод—углерод. Полимеры разрушаются на небольшие фрагменты, образуется много продуктов. Поэтому иногда предпочтительнее для исследования полимеров или сополимеров нормальный пиролиз.

Кроме исследования полимеров, сополимеров и других высокомолекулярных соединений в химии полимеров пиролизная хроматография находит широкое применение в лесохимии, криминалистике и особенно в биохимии для исследования и идентификации биополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М., «Наука», 1966. 184 с.
2. Драверт Ф. В кн.: Газовая хроматография в 1961. М., Гостоптехиздат, 1963. 270 с.
3. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Березкина. М., «Мир», 1972. 398 с.
4. Ray N. H. Analyst, 1955, v. 80, p. 853—856.
5. Green G. E. Nature, 1957, v. 180, p. 295—296.
6. Martin A. E., Smart J. Nature, 1955, v. 175, p. 422.
7. Берцифильд Г., Стоппс Э. Газовая хроматография в биохимии. М., «Мир», 1964. 619 с.
8. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. М., «Медицина», 1971. 224 с.
9. Яворовская С. Ф. Газовая хроматография — метод определения микропримесей в воздухе и биологических средах. М., «Медицина», 1972, 207 с.
10. Мошвер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого и О. Д. Стерлигова. М., «Мир», 1967. 175 с.
11. Березкин В. Г., Алишоев В. Р. Газовая хроматография в химии полимеров. М., «Наука», 1972. 287 с.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В аналитической практике газовую хроматографию используют в основном как количественный метод, причем чаще всего, особенно в химической промышленности, перед проведением анализа уже известен качественный состав смеси. Однако в последние годы в связи с широким применением газовой хроматографии для анализа смесей неизвестного качественного состава в пищевой промышленности, биохимии, медицине, санитарной и судебной химии и других областях вопросы идентификации разделяемых компонентов в газовой хроматографии стали весьма актуальными.

В настоящее время можно выделить следующие методы идентификации, применяемые в газовой хроматографии [1—4]:

- 1) методы, основанные на применении параметров удерживания;
- 2) методы с использованием химических реакций до хроматографической колонки;
- 3) методы с применением специальных детектирующих систем для идентификации;
- 4) методы с использованием качественных химических реакций на выходе из колонки;
- 5) методы, основанные на сборе разделенных компонентов в чистом виде и применении других физико-химических методов;
- 6) методы, основанные на селективном удалении (поглощении) некоторых разделенных компонентов смеси.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ

В проявительной газовой хроматографии время выхода максимума пика какого-либо компонента смеси при определенных постоянных условиях характеризует природу этого соединения, поэтому время удерживания и объем удерживания могут быть использованы для целей идентификации в газовой хроматографии.

Наиболее простой способ — это сравнение времени удерживания (или удерживаемого объема) неизвестного вещества с временем удерживания известного соединения на той же колонке при идентичных условиях. Так как условия разделения могут колебаться во времени даже на одной колонке, то удобнее известное

вещество добавлять к исследуемому и наблюдать за изменением высоты и формы пика предполагаемого неизвестного компонента. Если неизвестный пик принадлежит предполагаемому добавляемому известному соединению, то высота пика исследуемого вещества должна возрасти, а форма, вернее, ширина на половине высоты, должна остаться неизменной. Если же ширина на половине высоты изменяется после добавки, то это показывает, что добавляемое вещество другой природы. Однако даже полное совпадение времен удерживания и неизменность ширины полосы после добавки известного вещества еще не дает основания для идентификации с полной достоверностью, так как возможны случаи полной идентичности времен удерживания и размывания полос двух или более соединений на одной колонке. Для повышения достоверности следует аналогичную операцию проделать на двух или более колонках, заполненных сорбентами разной полярности (обычно полярным или неполярным) [4]. В этом случае вероятность полного совпадения времен удерживания двух веществ на колонках разной полярности весьма мала. Допустим, совпадают времена удерживания двух веществ на неполярной колонке, это могут быть только соединения, существенно отличающиеся своей природой или строением, так как члены гомологического ряда обычно очень хорошо разделяются на неполярной колонке. А вещества, различающиеся по своей природе, должны различаться по временам удерживания на колонках с полярными сорбентами.

Для идентификации этим способом нескольких компонентов многокомпонентной смеси строят графики зависимости логарифмов относительных удерживаемых объемов (чаще всего относительно *n*-алканов) на одной фазе от логарифмов тех же величин на другой фазе, при этом получается ряд параллельных прямых (рис. XV, 1), каждая такая прямая относится к одному классу соединений.

Для идентификации по параметрам удерживания используют линейные зависимости логарифма удерживаемого объема от логарифма давления пара, от числа атомов углерода в молекуле *n* (см. рис. IX, 2), от температуры кипения разделяемых веществ (см. рис. IX, 1). Такие зависимости особенно важны, когда предполагаемый компонент неизвестной смеси не может быть получен в чистом виде для непосредственного сравнения удерживаемых объемов или относительных удерживаний. Поэтому в этих случаях при наличии двух или большего числа членов того же гомологического ряда объем удерживания может быть найден графическим путем.

Для целей идентификации широко используют индексы Ковача, которые по существу являются относительными параметрами удерживания (применяют отношение к двум *n*-алканам). Индексы Ковача для *n*-алканов равны $100n$, индексы Ковача для других соединений определяются соотношением (III.9) (см. гл. III). В справочниках и монографиях [5] содержатся данные по

индексам Ковача многих соединений. Индексы Ковача для известных соединений могут быть определены из графической зависимости логарифма удерживаемого объема от индексов Ковача *n*-алканов, которые равны $100n$ (рис. XV, 2). Индексы Ковача могут быть определены с большой точностью, особенно для капиллярных колонок, поэтому идентификация с их помощью более достоверна. Для целей идентификации применяют также разность индексов удерживания (ΔI) соединений на полярной фазе (например, полиэтиленгликоле) и на неполярной фазе (например, апиезоне L) $\Delta I = I_n - I_{н.}$

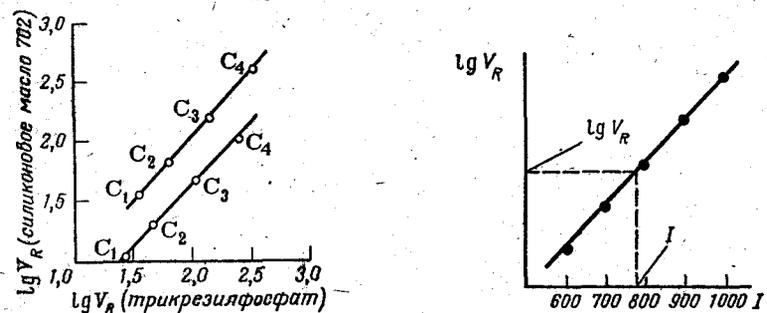


Рис. XV, 1. Зависимость $\lg V_R$ на силиконовом масле 702 от $\lg V_R$ на трикрезилфосфате: для *n*-спиртов (1) и *n*-алкилацетатов (2) при 78 °С.

Рис. XV, 2. Зависимость логарифмов исправленных удерживаемых объемов от индексов Ковача (точки для *n*-алканов).

Как было показано ранее (см. гл. VII), зависимость логарифма удерживаемого объема от обратной температуры линейная. Наклон этой линейной зависимости определяется энтальпией сорбции, поэтому, как правило, он различен для разных веществ. Следовательно, по температурным зависимостям удерживаемых объемов можно проводить идентификацию веществ в газовой хроматографии. Теплоты сорбции также линейно зависят от числа атомов углерода в алканах и их производных и по ним можно идентифицировать неизвестные вещества.

В газо-адсорбционной хроматографии на неспецифических адсорбентах можно воспользоваться для идентификации линейной зависимостью логарифмов удерживаемых объемов от электронной поляризуемости молекул. Значительное влияние геометрической структуры молекул на удерживаемые объемы при разделении на графитированных сажах позволяет в некоторых случаях проводить идентификацию пространственных изомеров (в частности, цис-, транс-изомеров).

МЕТОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Доколлонные реакции бывают двух типов: общие реакции, которые применимы для широкого круга соединений, и специфические реакции, с помощью которых можно определять только одну функциональную группу или соединения только одного типа. Желательно, чтобы эти реакции можно было проводить в микрограммовых количествах. При работе с малыми количествами веществ необходимо проявлять особую тщательность и заботу о чистоте.

Наибольшее распространение получили реакции с участием водорода: гидрирование (присоединение водорода), дегидрирование (отрыв водорода) и гидрогенолиз (распад с участием водорода) [2]. Гидрирование широко используют для определения структуры ненасыщенных соединений. Обычно исследуемую смесь хроматографируют перед и после гидрирования. Количественное и мгновенное гидрирование ненасыщенных соединений можно проводить в потоке газа-носителя. Для этого перед хроматографической колонкой нужно установить дополнительную предколонку с катализатором гидрирования, а в качестве газа-носителя использовать водород. Идентификация непредельных соединений в смесях углеводородов и метиловых эфиров жирных кислот с помощью этого метода стала теперь обычной. Для этого используют палладиевые, платиновые и никелевые катализаторы на твердом носителе типа хромсорб Р. Сравнением хроматограмм до гидрирования и после гидрирования легко установить присутствие непредельных соединений.

Дегидрирование углеводородов применяют реже. Кейлеманс впервые каталитически дегидрировал нафтеновые углеводороды C_5-C_8 до соответствующих ароматических соединений [2]. В этом случае используют платиново-алюминиевый катализатор при 350 °С. Перевод в непредельные или ароматические соединения приводит к резкому увеличению удерживания соединений на полярных сорбентах. Путем сопоставления хроматограмм до и после проведения реакции можно также проводить идентификацию веществ.

Применение гидрогенолиза для определения углеродного скелета наиболее перспективно [2]. Углеродный скелет определяют путем отщепления от молекулы всех ее функциональных групп. Этот метод может быть использован для идентификации кислот, спиртов, альдегидов, эфиров, кетонов, аминов, амидов, нитрилов, сульфидов и др.

Схема дополнительного устройства (реактора) изображена на рис. XV, 3. Реактор представляет собой алюминиевую трубку с камерой для катализатора длиной 22 см и диаметром 4,5 мм. Эта трубка помещена в нагреватель, который поддерживает заданную температуру катализатора и нагревает проходящий водород. Сна-

ружи все устройство теплоизолировано. В качестве катализатора используют 1% палладия на твердом носителе. Катализатор готовят следующим образом: на носитель типа хромсорб Р (размер зерен 0,15—0,2 мм) наносят раствор $PdCl_2$ в 5%-ной уксусной кислоте с добавкой карбоната натрия для нейтрализации соляной кислоты, образующейся при активировании катализатора (это необходимо для предотвращения разрушения углерод-углеродных связей). Смесь высушивают, затем активируют путем нагревания в реакторе в потоке водорода. При этом происходит восстановление соли $PdCl_2$ и образование Pd.

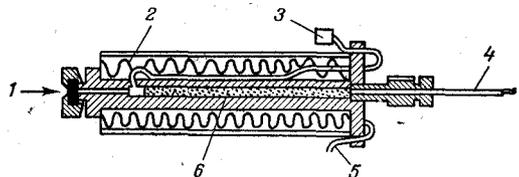


Рис. XV, 3. Поперечный разрез устройства для хроматографического определения углеродного скелета:

1—отверстие для ввода пробы; 2—электронагреватель; 3—трубка для впуска водорода; 4—игла для ввода пробы в дозатор-испаритель газового хроматографа; 5—вывод электрообмотки нагревателя; 6—катализатор.

При хроматографическом определении углеродного скелета могут проходить все три реакции: гидрирование, дегидрирование и гидрогенолиз. Из них наиболее общая реакция — гидрогенолиз. Температура катализатора в этом случае устанавливается $300^\circ C$, скорость потока водорода 20 мл/мин, исследуемая проба порядка 20 мкг. При этом происходит разрыв связей в функциональных группах с образованием исходного углеводорода или следующего низшего гомолога. Связи углерод—сера и углерод—галоген (кроме фтора) разрываются и образуется исходный углеводород. Связь углерод—кислород разрывается во вторичных и третичных спиртах, вторичных и третичных эфирах и кетонах. Связь углерод—азот разрывается во вторичных и третичных аминах и амидах. *n*-Алканы, проходя через катализатор, не подвергаются никаким изменениям, так как все связи в их молекулах насыщены.

Ниже приведены возможные реакции, происходящие при гидрогенолизе различных классов соединений:

Соединения, образующие при гидрогенолизе исходные алканы и (или) низшие гомологи	Реакции
Альдегиды	$RCHO \rightarrow RH, RCH_3$
Ангидриды	$(RCO)_2O \rightarrow RH, RCH_3$
Кислоты	$RCOOH \rightarrow RH, RCH_3$
Спирты первичные	$RCH_2OH \rightarrow RH, RCH_3$
Эфиры первичные	$RCOOC_2H_5 \rightarrow RH, RCH_3$
» сложные	\downarrow
» простые	$RCH_2OCH_2R \rightarrow RH, RCH_3$

Альдегиды, спирты, кислоты и их производные в результате приведенных реакций дают очень небольшое количество исходного алкана, основным продуктом реакции является следующий более низший гомолог.

Углеводороды, образующиеся в указанных реакциях, хорошо разделяются и идентифицируются на колонках с неполярными жидкими фазами, в частности со скваланом и апиезоном L. На этих фазах углеводороды элюируют в порядке возрастания температур кипения.

Кроме описанных типов реакций с водородом для целей идентификации можно проводить и другие типы химических реакций в доколонном реакторе. Сводка всех возможных типов реакций приведена в табл. XV, 1 [2].

Таблица XV, 1. Типы химических реакций, используемых для идентификации в газовой хроматографии

Соединения	Применяемая реакция
Амиды	Превращение в нитрилы в реакторе с фосфорной кислотой
Аминокислоты	Окисление до альдегида под действием нингидрина
Малоновые кислоты	Декарбоксилирование до монокарбоновой кислоты в устройстве для ввода проб
Пурины, пиримидины, барбитураты	Метилирование в устройстве для ввода проб путем разложения тетраметиламмониевых солей
α -Оксикарбоновые кислоты	Периодическое кислотное окисление до карбонильных соединений в устройстве для ввода проб
Сложные эфиры	Омыление в колонке со щелочью (KOH) с последующим анализом свободных спиртов
Соли кислот, меркаптанов и аминов	Превращение в свободную кислоту, меркаптан или амин на предварительной колонке с кислотой или основной насадкой
Спирты	Превращение в нитриты Дегидратация до олефинов Восстановление до алканов
Третичные амины	Этерификация путем обмена с этилсульфатом калия Этерификация путем разложения тетраметиламмониевых солей в устройстве для ввода проб
Карбаматы	Превращение в олефины с помощью метода исчерпывающего метилирования Гофмана
Фенолы	Гидролиз до фенолов в короткой предварительной колонке с фосфорнокислой насадкой Образование метиловых эфиров путем разложения фенолятов тетраметиламмония в устройстве для ввода проб

Для установления природы высокомолекулярных веществ, в частности полимеров, используют также и реакции термического разложения, а именно: пиролиз (без доступа кислорода, в инерт-

ной среде). Пиролиз полимеров и других высокомолекулярных веществ при постоянных контролируемых условиях дает характерный для данного вещества спектр соединений (пирограмму, «отпечатки пальцев»), который во многих случаях однозначно позволяет характеризовать природу высокомолекулярного вещества. Температуру пиролиза в зависимости от природы исследуемого вещества можно изменять в широких пределах (300—1000 °C). В некоторых случаях пиролизная хроматография в сочетании с эффективными капиллярными колонками позволяет идентифицировать не только полимеры разной природы, но и однотипные полимеры, различающиеся только технологией получения.

МЕТОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ДЕТЕКТИРУЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Самые распространенные детекторы для количественных измерений (катарометр, ионизационно-пламенный, β-ионизационный) нельзя использовать для идентификации. Однако разработаны некоторые детектирующие устройства, которые позволяют идентифицировать неизвестные компоненты непосредственно на выходе из колонки. Показания таких детектирующих систем дают информацию о природе разделяемых компонентов. Это прежде всего времяпролетный масс-спектрометр, который регистрирует масс-спектр любого выходящего из колонки компонента. Времяпролетный масс-спектрометр обычно используют параллельно с катарометром, на котором проводят количественные измерения. В этом случае масс-спектр выходящих из колонки компонентов регистрируется на осциллокопе. Предел отношений массы к заряду, регистрируемых на экране осциллокопа, может меняться от 1 до 6000. В последние годы широкое распространение получили приборы, так называемые хроматомасс-спектрометры, в которых на выходе хроматографической колонки подсоединяется масс-спектрометр. В системе напуска (натекателе) от колонки в масс-спектрометр используют молекулярные сепараторы, которые селективно удаляют газ-носитель, чаще всего гелий. Благодаря молекулярному сепаратору в масс-спектрометр попадают практически только молекулы разделяемых веществ.

Приборы подобного типа выпускают в настоящее время шестнадцать фирм. Одним из первых приборов этого типа является отечественный прибор «Хромасс».

Электронзахватный детектор, основанный на измерении электронного сродства молекул, позволяет идентифицировать некоторые функциональные группы. Электронное сродство некоторых веществ сильно различается, в частности у спиртов, эфиров и кетонов. Особенно сильное сродство к электронам наблюдается у галогенсодержащих соединений, что позволяет эффективно определять микропримеси галогенсодержащих пестицидов в сложных природных смесях (в пище, воде и почвах). Это облегчается тем,

что в природе органических галогенсодержащих соединений не содержится.

Некоторые ионизационные детекторы, в частности детектор поперечного сечения, термоионный (фосфорный), также могут дать определенную информацию о природе вещества. Использование инфракрасных и ультрафиолетовых спектрометров на выходе из колонки и детектора, основанного на измерении скорости ультразвука, позволяет получить информацию о качественном составе исследуемой смеси.

Детекторы-сплюсмеры могут давать сведения о молекулярном весе разделяемых компонентов. В этом случае к неизвестному компоненту добавляется внутренний стандарт с известным молекулярным весом и записываются две хроматограммы при одних и тех же условиях с различными газами-носителями, что позволяет вычислить молекулярный вес неизвестного компонента по следующей формуле:

$$M_x = \frac{A'_n A_x M_2 (M_n + M_2) - A_n A'_x M_1 (M_n - M_1)}{A'_n A_x (M_n - M_2) - A_n A'_x (M_n - M_1)} \quad (\text{XVI.1})$$

где A_n , A'_n — площади пиков известного компонента в случае применения газов-носителей соответственно 1 и 2; A_x и A'_x — площади пиков неизвестного компонента; M_n — молекулярный вес известного соединения; M_1 и M_2 — молекулярные веса газов-носителей соответственно 1 и 2.

Для этих расчетов знание исходного размера пробы не требуется. В качестве газов-носителей можно применять гелий, азот и двуокись углерода. Средняя ошибка при определении молекулярного веса составляет около 4%.

МЕТОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ВЫХОДЕ КОЛОНКИ

Применение специальных реактивов на функциональные химические группы в сочетании с данными по удерживанию дают возможность идентифицировать компоненты. В табл. XV, 2 перечислены соответствующие реактивы на определенные классы химических соединений с указанием минимального обнаруживаемого анализом количества вещества и числа испытанных гомологов [2].

Методики приготовления реактивов можно найти в руководствах по качественному анализу органических веществ. Минимальное определяемое количество вещества, указанное в табл. XV, 2, соответствует количеству вещества, проходящему через реактив.

Для идентификации используют каталитическое разложение органических веществ с последующим проведением элементного анализа. В одной из таких методик непрерывного элементного анализа органические соединения, выходящие из колонки, разделяли путем пропускания через нагреваемую (до 725 °C) спираль-

Таблица XV, 2. Классификация реактивов на функциональные группы

Соединения	Реактив	Характеристика реакции	Предел определения, мкг	Исследованные соединения
Алифатические насыщенные	$\text{HCHO}-\text{H}_2\text{SO}_4$	Вино-красный цвет	40	C_2-C_8
Алкилалогены	Спиртовый раствор AgNO_3	Белый осадок	20	C_1-C_5
Альдегиды	2,4-ДНФ	Желтый осадок	20	C_1-C_6
Амины	Основание	Розовый цвет	50	C_1-C_6
Ароматические/ненасыщенные	Шиффа	Оранжевый цвет	100	C_1-C_4
Дисульфиды	Гизберга	Вино-красный цвет	20	C_2-C_{10}
Кетоны	$\text{HCHO}-\text{H}_2\text{SO}_4$	Красный цвет	50	C_2-C_6
Меркаптаны	Нитропруссид натрия	Зеленый цвет	100	C_2-C_6
Нитрилы	Изагин	Желтый осадок	20	C_3-C_8 (метилкетоны)
Спирты	2,4-ДНФ	Красный цвет	50	C_1-C_9
Сульфиды	Нитропруссид натрия	Зеленый цвет	100	C_1-C_9
Эфиры	$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	Желтый осадок	100	C_1-C_9
	Гидроксамат окисного железа — прокилен-глицоль	Красный цвет	40	C_2-C_5
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{HNO}_3$	Голубой цвет	20	C_1-C_8
	Нитрат церия	Янтарно-желтый цвет	100	C_1-C_8
	Нитропруссид натрия	Красный цвет	50	C_2-C_{12}
	Гидроксамат окисного железа	Красный цвет	40	C_1-C_5 (ацетаты)

Таблица XV, 3. Типы химических реакций для элементного анализа на выходе хроматографических колонок

Элементы (или производные соединения)	Реагенты, условия проведения реакции	Получаемые продукты
C	CuO , окись кобальта, AgMnO_4 ; 700—1000 °C	CO_2
C (CO , CO_2)	H_2 , Ni; 350—450 °C	CH_4
H (D и T)	700—1000 °C Fe; 750 °C	H_2O
H_2O	CaC_2	H_2
N	Окисление	C_2H_2
(NO)	Cu; 500—800 °C	NO
(O)	Уголь; 1120 °C уголь — Pt (1:1); 920 °C	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ (пропускание через тетраборат натрия или цеолит)
S	O_2 , Pt; 850 °C	CO
Галоген	H_2 , Pt; 800—1000 °C	CO
P	Окисление, Pt; 800 °C	SO
	750—1000 °C	H_2S
	H_2 ; 950 °C	Cl_2 , Br_2
		HCl , HBr
		PH_3

ную кварцевую трубку длиной 60 см, заполненную наполовину окисью меди, наполовину — восстановленным железом на твердом носителе. При прохождении органических веществ над окисью меди получались двуокись углерода и вода. Вода, проходя над восстановленным железом, разлагалась с выделением водорода. Получаемая смесь двуокиси углерода и водорода разделялась на вспомогательной колонке. По отношению площадей пиков двуокиси углерода и водорода на хроматограмме можно судить об отношении атомов углерода и водорода в исследуемом соединении. Этот метод удобен тем, что одновременно с разделением компонентов сложной смеси можно определить отношение водорода к углероду соединений, присутствующих в сложных смесях.

В табл. XV, 3 приведены химические реакции, используемые для элементного анализа на выходе хроматографических колонок. Для регистрации, как правило, используют катарометр [2].

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА СБОРЕ РАЗДЕЛЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЧИСТОМ ВИДЕ И ПРИМЕНЕНИИ ДРУГИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Для улавливания веществ и последующего перенесения к другим приборам используют специальные ловушки. Чаще всего выделенные в чистом виде вещества исследуют на масс-спектрометрах и инфракрасных спектрофотометрах, поэтому ловушки изготавливают так, чтобы их удобно было использовать в приборах. Ло-

лушки, применяемые для последующей идентификации с масс-спектрометром, изготавливают с весьма герметичным краном, чтобы их можно было подсоединить непосредственно к вакуумной системе масс-спектрометра. Ловушки, используемые для последующей идентификации с инфракрасным спектрофотометром, изготавливают так, чтобы в приборе их можно было установить вместо кюветы. При этом часто улавливают не вымораживанием, а путем селективного растворения в каком-либо инертном растворителе.

Для идентификации ароматических и непредельных соединений используют и ультрафиолетовую спектроскопию.

В последние годы применяют также и приборы ядерного магнитного резонанса, хотя их чувствительность пока еще мала, для идентификации необходимо не менее 1 мг вещества.

Для идентификации соединений, содержащих галогены, азот, фосфор и др., используют и эмиссионную спектроскопию, в частности пламенную фотометрию.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА СЕЛЕКТИВНОМ УДАЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ

В этих методах, которые иногда называют методами вычитания, селективно удерживают один или несколько компонентов на выходе хроматографической колонки (в некоторых случаях проводят удаление также на входе в колонку или даже в процессе хроматографического разделения). На хроматограмме частично или полностью исчезают некоторые компоненты. Путем сопоставления хроматограмм без вычитания и с вычитанием компонентов нетрудно идентифицировать соответствующие пики. Удаление компонентов можно проводить как за счет необратимой хемосорбции, так и сильной физической адсорбции. Для удаления органических кислот и оснований можно воспользоваться соответствующими ионообменными смолами. Обычно поглотители помещают в отдельную колонку длиной 15 см и внутренним диаметром 3—4 мм.

Поглотительную колонку можно устанавливать как в начале, так и в конце хроматографической колонки.

Для удаления широко используют цеолиты. Углеводороды нормального строения селективно удерживаются цеолитами СаА, при этом разветвленные и ароматические углеводороды проходят свободно; *n*-алканы затем можно также элюировать при высоких температурах ниже 100 °С необратимо удалялись *n*-спирты, альдегиды и кислоты. Цеолиты можно также использовать для удаления сильнополярных газов и паров: H₂O, H₂S, SO₂, NH₃, CO₂, HCN, (CN)₂ и др. Спирты селективно удерживаются также борной кислотой, нанесенной на носитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А. Н. Александрова и М. И. Демитьевой. Л., «Недра», 1966. 420 с.
2. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Березкина. М., «Мир», 1972. 398 с.
3. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М., «Химия», 1974. 376 с.
4. Руководство по газовой хроматографии. Пер. с нем. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1969. 503 с.
5. Gas Chromatography Retention Data, by W. O. Me. Reynolds, Preston Technical Abstracts Company, 1966. 333 p.

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ ПИКОВ

Газохроматографический метод в основном используют для количественного определения состава анализируемых смесей. Количественный анализ основан на том, что площади пиков индивидуальных компонентов на хроматограмме пропорциональны количеству или концентрации компонента в анализируемой смеси. Кроме площади пиков в качестве исходных величин при проведении количественного анализа используют высоты пиков, произведения высоты пика на удерживаемые объемы или на время удерживания [1, 2].

Площади пиков на хроматограмме измеряют различными способами в зависимости от размеров, симметричности и полноты разделения пиков. Наиболее распространенными способами определения площади пика являются следующие [2, 3]:

1) по площади треугольника, основание которого равно расстоянию между точками пересечения касательных в точках перегиба с нулевой линией;

2) умножением высоты пика (h) на ширину на половине высоты $\mu_{1/2}$:

$$A = h \cdot \mu_{1/2} \quad (\text{XVI. 1})$$

3) взвешиванием вырезанных пиков;

4) при помощи планиметра;

5) при помощи электромеханического интегратора непосредственно во время записи хроматограммы;

6) при помощи электронного интегратора также непосредственно во время записи хроматограммы.

При неполном разделении пиков пользуются следующими формулами для расчета площадей:

$$A = 2,507h\sigma \quad (\text{XVI. 2})$$

где h — высота пика; σ — стандартное отклонение, равное ширине пика μ , измеренной на расстоянии $0,882h$ ($\mu = 2\sigma$ на высоте $0,607h$ и $\mu = 3\sigma$ на высоте $0,324h$)

$$A = kh\mu \quad (\text{XVI. 3})$$

где μ — ширина пика на расстоянии $0,5h$, $0,75h$ или $0,9h$; k — поправочный коэффициент, равный соответственно 1,065, 1,66, 2,73 при измерении ширины пика на указанных высотах.

Статистическое сравнение результатов различных методов подсчета площадей показало, что наибольшая точность при измерении площади пика может быть достигнута при помощи электронного интегратора (до 1,7%) [4]. Необходимо отметить, что при измерении небольших площадей пиков (до 50 мм^2) ошибка всех способов расчета велика (до 15—25%). В этом случае и при обработке хроматограмм с узкими пиками лучшие результаты достигаются при расчете содержания компонентов по высотам пиков [5].

Чувствительность используемых детекторов по отношению к различным соединениям, как правило, неодинакова не только для веществ разных гомологических рядов, но даже для веществ одного и того же ряда [2, 6].

Если хроматографически разделить смесь веществ с одинаковым процентным содержанием компонентов, то площади получаемых пиков не будут равны. Чтобы привести при расчетах площади к значениям, пропорциональным концентрациям соответствующих компонентов, необходимо учесть поправочные коэффициенты или относительные чувствительности.

В аналитической практике получили наибольшее распространение три способа количественной оценки хроматограмм: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта и метод нормализации с учетом поправочных коэффициентов и без них [1, 2, 6].

МЕТОД АБСОЛЮТНОЙ КАЛИБРОВКИ

По методу абсолютной калибровки количество компонента в пробе определяют по калибровочному графику зависимости площади пика или высоты пика от дозируемого количества вещества. Для такой калибровки необходимо использовать чистые вещества. Режим работы колонки при измерениях должен быть совершенно одинаков с режимом работы при калибровке. Особенно жестко это условие должно выдерживаться в случае, если калибровка проведена по высотам пиков. Метод абсолютной калибровки чаще всего применяют в том случае, когда нет необходимости определять все компоненты анализируемой смеси, а требуется определить только один или два. Этот метод может быть рекомендован при введении достаточно больших газовых паровых проб, так как в этом случае ошибка дозирования невелика.

При дозировании жидкостей ошибка больше, поэтому удобнее применять разбавленные растворы жидкостей с точно известной концентрацией.

Сходимость (воспроизводимость) результатов в основном зависит от воспроизводимости дозирования пробы, при использова-

нии газовых кранов она может быть достаточно высокой (до 0,6—1%). При введении жидких проб микрошприцем воспроизводимость значительно хуже (в пределах 2—5%).

Точность зависит от сходимости дозирования пробы и при анализе газов может быть высокой. Одно из преимуществ этого метода связано с тем, что он может быть использован даже в тех случаях, когда некоторые компоненты не регистрируются на хроматограмме.

МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Метод внутреннего стандарта основан на добавлении известного количества определенного вещества, называемого «внутренним стандартом». Поправочный коэффициент для него принимается равным единице. Для калибровки строят график зависимости отношения площадей или высот пиков определяемого вещества и «внутреннего стандарта» от отношения весовых количеств или отношения процентных содержаний обоих веществ. Такой график строят на основании хроматограмм ряда смесей с различным соотношением количеств «внутреннего стандарта» и определяемого компонента. Если затем в процессе анализа известное количество «внутреннего стандарта» добавляется к неизвестной пробе, то из полученной хроматограммы, определив соотношение площадей или высот искомого компонента и «внутреннего стандарта», по калибровочному графику можно определить концентрацию искомого компонента. Этот метод калибровки наиболее удобен и поэтому получил наибольшее распространение.

При использовании этого метода калибровки нет необходимости определять точно размер анализируемой пробы. В этом одно из основных преимуществ метода, так как точное дозирование определенного количества небольших жидких и газовых проб обычно вызывает затруднения (особенно при работе с ручными микрошприцами). При использовании этого метода исключается также влияние изменения скорости газа-носителя и температуры колонки. Однако метод применяют только тогда, когда определяют не все компоненты.

Сходимость результатов обычно хорошая, за исключением случаев, когда возникают трудности при добавлении стандартного вещества к смеси. Точность, как и в методе абсолютной калибровки, не зависит от присутствия в смеси нерегистрируемых компонентов.

В этом методе необходимо полное разделение только анализируемых компонентов и стандарта.

Ошибка при измерении площади или высоты отдельно анализируемого пика отражается на точности определения только этого пика. Следует отметить, что ошибка при введении стандарта в анализируемую смесь будет приводить к соответствующим погрешностям определения всех веществ. Также и ошибка в измерении пика стандарта отразится на точности анализа всех веществ.

МЕТОД НОРМАЛИЗАЦИИ

Метод нормализации основан на том, что сумма площадей всех пиков на хроматограмме с учетом соответствующих поправочных коэффициентов принимается за 100%. На основании этого расчет процентного содержания определяемого вещества осуществляется при помощи соответствующих простых соотношений. Достоинством метода является возможность определения процентного содержания всех компонентов смеси.

Сходимость результатов в методе нормализации хорошая, а точность может сильно колебаться, особенно в тех случаях, когда не учитываются некоторые не зарегистрированные на хроматограмме вещества (систематическая ошибка) или же неточно определены поправочные коэффициенты.

Основное преимущество этого метода заключается в том, что нет необходимости в приготовлении калибровочной смеси и в воспроизводимом введении ее в хроматограф.

Существенным недостатком является необходимость полного разделения и идентификации всех компонентов смеси, а также определения поправочных коэффициентов для каждого пика, хотя некоторые из веществ определять не требуется. Поэтому метод непригоден для тех случаев, когда некоторые компоненты (легкие, или, наоборот, очень тяжелые) не регистрируют на хроматограмме. В этом случае ошибка любого измерения одного компонента приводит к искажению результатов всех остальных.

ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Основные источники ошибок газохроматографических измерений следующие: ошибки при дозировании анализируемой пробы, потеря пробы в колонке за счет возможной адсорбции или разложения, ошибка детектирующей системы, ошибка вторичного прибора, ошибки при измерении площади или других параметров пика и, наконец, ошибки непосредственно в расчетах [2, 7, 8].

При дозировании могут быть две причины ошибок: первая связана с неточным определением количества анализируемой пробы, что зависит в основном от погрешности дозирующих устройств; вторая связана с фракционированием, разложением или адсорбцией некоторых веществ еще до того, как проба попадет в хроматографическую колонку. При этом теряется представительность анализируемой пробы, так как состав пробы, попадаемой в колонку, не соответствует первоначальному истинному составу. В литературе приведены многочисленные примеры частичной или даже полной потери веществ, в частности за счет адсорбции и разложения в самом дозаторе-испарителе или на переходных трубках. Особое внимание следует обращать на материал переходных трубок и температуру испарителя при разделении неустойчивых

соединений (стероиды, пестициды, перекиси, металлоорганические соединения и др.).

Перед проведением количественных измерений нужно убедиться, что нет потерь, что получаемый пик соответствует всему дозируемому количеству. Если потери воспроизводимы, то погрешности, связанные с ними, могут компенсироваться при калибровке.

Погрешности, вносимые детектирующей системой, обычно связаны с изменением чувствительности детектора при изменении рабочих условий, например температуры, расхода, газа-носителя, давления и др. Чтобы исключить этот источник ошибок при точных количественных измерениях, нужно весьма тщательно стабилизировать все эти параметры. Источником ошибок может быть неточное определение поправочных коэффициентов. В некоторых случаях используют поправочные коэффициенты, полученные на детекторах другой конструкции, при этом могут быть значительные погрешности. Для прецизионных анализов нужно пользоваться поправочными коэффициентами, полученными на том же самом детекторе.

В некоторых случаях наложение нерегистрируемых компонентов, в частности пика воды при использовании ионизационно-пламенного детектора, приводит к изменению чувствительности детектора к анализируемому веществу.

Погрешности вторичных приборов-самописцев обычно связаны с их линейным диапазоном, скоростью движения пера, зоной нечувствительности и др. Поэтому перед началом количественных измерений необходимо проверить эти характеристики.

Следующим источником погрешности является измерение параметров пика (площади и высоты пика). Ранее уже обсуждались достоинства используемых методов измерения площадей пиков. Высоты пиков могут быть измерены во многих случаях значительно точнее, однако значения их сильно колеблются при изменении параметров разделения. Высота пика при отсутствии перегрузки обычно зависит от массы пробы и не зависит от объема пробы. Ширина же пика при отсутствии перегрузки не зависит ни от массы, ни от объема пробы. Поэтому площадь пика также определяется только массой пробы и не зависит от ее объема.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СХОДИМОСТИ (ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) ПОКАЗАНИЙ

Точность измерения определяется отклонением измеренной величины от истинной. Для того, чтобы определить точность, нужно знать истинную величину. Точность или ошибка измерения характеризуется относительной ошибкой:

$$\Delta = [(A_{\text{ист}} - A_{\text{изм}})/A_{\text{ист}}] \cdot 100 \quad (\text{XVI. 4})$$

где Δ — относительная ошибка; $A_{\text{ист}}$ — истинная величина; $A_{\text{изм}}$ — измеренная величина.

При измерении количественного состава неизвестной смеси типичные величины, как правило, неизвестны. В этих случаях точность выражают через сходимость (воспроизводимость) показаний. Без хорошей сходимости трудно достичь высокой точности. Однако и при хорошей сходимости может быть плохой точности измерения при наличии больших систематических ошибок, которые обычно исключаются при калибровке.

Все возможные ошибки можно разделить на два типа: случайные и систематические.

Случайные ошибки направлены как в большую, так и меньшую сторону, они связаны с разбросом измеряемых показаний от средней величины. Обычно полностью исключить эти ошибки нельзя, так как любую величину абсолютно точно измерить в большинстве случаев невозможно, всегда допускается определенная погрешность. Распределение случайных ошибок соответствует кривой нормального распределения вероятностей, из которых следует, что положительные и отрицательные отклонения равновероятны и что меньшие отклонения встречаются значительно чаще, чем большие.

Систематические ошибки обычно имеют отклонения в одну сторону (одного знака), поэтому их можно исключить введением соответствующих поправок.

В газовой хроматографии могут быть следующие источники систематических ошибок [2, 6]:

- 1) неправильный отбор проб (непредставительность пробы);
- 2) изменение состава (потеря отдельных компонентов) анализируемой пробы до ввода в хроматограф (фракционирование, адсорбция, разложение и пр.), с одной стороны, и загрязнение пробы — с другой, например, при анализе компонентов воздуха;
- 3) различие в чувствительности разных детекторов, изменение чувствительности при односторонних изменениях условий (температуры, скорости потока, тока детектора и т. д.);
- 4) применение неправильного калибровочного графика, связанного с неточным приготовлением калибровочных смесей;
- 5) ошибки измерения площадей пиков, свойственные некоторым методам измерения площадей (планиметрирование и др.).

Сходимость результатов оценивают по среднеарифметической или среднеквадратичной величине.

Среднеарифметическая величина — сумма результатов всех измерений, деленная на общее число измерений. Эта величина определяется довольно быстро, однако она не позволяет оценить максимально возможные отклонения отдельных измерений.

Распределение отклонений от среднеарифметической величины можно оценивать по среднеквадратичным величинам (или стандартным отклонениям).

Среднеквадратичная величина характеризует разброс результатов отдельных измерений около среднеарифметического значения. Она может быть использована для определения доверитель-

ного интервала в аналогичных измерениях. Среднеквадратичное отклонение σ измеряют по следующей формуле:

$$\sigma = \sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 / N - 1} \quad (\text{XVI.5})$$

где x — измеренная величина; \bar{x} — среднееарифметическая величина; N — число измерений.

Отношение среднеквадратичного и среднееарифметического значений измеряемой величины представляет собой относительную среднеквадратичную ошибку измерения, которую чаще, чем абсолютную ошибку, используют для оценки погрешности измерения.

В некоторых случаях в газовой хроматографии кроме постоянных систематических ошибок могут быть переменные систематические ошибки, которые, в частности, связаны с наличием нерегистрируемых компонентов при одних условиях и появлением их при других условиях.

В заключение следует обратить внимание на то обстоятельство, что погрешность газохроматографического измерения будет зависеть от линейного диапазона детектора.

Для получения точных результатов необходимо работать всегда в линейном диапазоне.

При использовании любой стандартной аппаратуры можно проводить газохроматографические измерения с погрешностью около 5% (отн.). На хроматографах высокого класса (с лучшей стабилизацией параметров) можно проводить измерения с погрешностью 1—2% (отн.), при дополнительной тщательной стабилизации параметров (особенно условий работы детектора) можно проводить, по данным Кайзера, измерения с погрешностью до 0,02% (отн.) [19].

Следует отметить, что погрешность газохроматографических измерений зависит не только от аппаратуры, но и от конкретных условий разделения (времени удерживания, степени размывания, концентрации анализируемых компонентов, выходит ли анализируемое вещество до основного компонента или же после него и т. д.).

Таким образом, для получения точных количественных газохроматографических измерений необходимо обращать внимание на качество применяемой аппаратуры, добиваться наибольшей полноты разделения за счет тщательного подбора сорбента и условий его работы, правильно выбирать метод калибровки, а также способ приготовления калибровочной смеси и пользоваться наиболее рациональными приемами измерений параметров пика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. Под ред. М. П. Чибрикова. М., Издатинлит, 1969. 320 с.
2. Столяров Б. В. и др. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., Изд-во ЛГУ, 1973. 284 с.
3. Tamura H., Hozumi K. «Japan Analyst», 1971, v. 20, p. 149—155.
4. Janak J. J. Chromatog., 1960, v. 3, p. 308—312.
5. Dondi F., Betti A., Bighi J. Chromatog., 1971, v. 60, p. 1—3.
6. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. Пер. с англ. Под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1970. 277 с.
7. Goedert M., Guiochon G. J. Chromatog. Sci., 1969, v. 7, p. 323—339.
8. Goedert M., Guiochon G. Analyt. Chem., 1970, v. 42, p. 962—968.
9. Kaiser R. Chromatog., 1971, v. 4, p. 215—219; 362—365; 479—484.

ЯКОВ ИВАНОВИЧ ЯШИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ

Редактор В. Л. Абрамова
Технический редактор В. М. Скитина
Художник М. Ф. Ольшевский
Корректоры Г. М. Гольбиндер, Т. С. Васина

Т-04708. Сдано в наб. 27/X 1975 г. Подп. в печ. 10/II 1976 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 13,87. Тираж 7500 экз. Зак. 897. Изд. № 919. Цена 85 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13, к. 2.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

13.508

СВЕТЛОМЕРНО-ФАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ
БИБЛИОТЕКА
ИНСТИТУТ