

УДК 543.544 : 541.183

РОЛЬ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МЕТОДЫ ПОДБОРА СОРБЕНТОВ

M. C. Вигдергауз

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Селективность неподвижной фазы, ее связь с четкостью разделения и погрешностью анализа	1810
2. Межмолекулярные взаимодействия в колонке и характеристики удерживания	1812
3. Связь между строением молекул и сорбционными свойствами	1818
4. Классификация неподвижных фаз	1821
5. Методы подбора неподвижных фаз	1823
6. Бинарные сорбенты	1832
7. Влияние температуры на селективность фаз; температурные пределы их применения	1835
8. Влияние неподвижной фазы на размытие хроматографических зон	1837

Возможность управления селективностью колонки представляет собой одно из основных преимуществ хроматографии (и в первую очередь газо-жидкостной хроматографии) перед другими способами разделения веществ, причем природа неподвижной фазы есть тут основной фактор, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки и отношение времен элюирования максимумов пиков¹⁻³. Кроме того, влияние неподвижной фазы распространяется и на характер размытия зон.

1. Селективность неподвижной фазы, ее связь с четкостью разделения и погрешностью анализа

Как известно, исследователь, пользуясь методом газовой хроматографии, может решать следующие группы задач: а) качественный анализ смеси, б) количественный анализ смеси, в) выделение некоторых количеств чистых веществ или фракций, г) определение каких-либо физико-химических характеристик исследуемой системы.

При качественном анализе должна быть достигнута такая степень разделения, которая позволила бы получить на хроматограмме раздельно максимумы пиков индивидуальных компонентов, причем сдвиг этих максимумов под влиянием соседних компонентов должен быть достаточно мал.

При количественном анализе важно, чтобы аналитическая погрешность, связанная с качеством разделения, находилась в допустимых пределах.

В случае промышленной хроматографии основным требованием является обеспечение необходимой чистоты фракции при достаточно большой величине пробы, что также связано со степенью разделения.

Наконец, при определении физико-химических характеристик требования определяются конкретно поставленной задачей.

Независимо от цели хроматографического анализа желательно, чтобы разделение достигалось за короткое время.

Мерой качества разделения двух компонентов может служить отношение расстояния между ординатами максимумов к сумме ширин пиков. Так, степень разделения K определяется по формуле ¹:

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} \quad (1)$$

где Δl — расстояние между ординатами максимумов, $\mu_{0,5(1)}$ и $\mu_{0,5(2)}$ — полуширины пиков ^{1,4}. Величина K может быть найдена из выражения (2):

$$K = \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{\omega_{0,5(1)} + \omega_{0,5(2)}} = 0,212 K_c \cdot \sqrt{n}, \quad (2)$$

где V_{R_1} и V_{R_2} — удерживаемые объемы компонентов, $\omega_{0,5(1)}$ и $\omega_{0,5(2)}$ — ширины зон, выраженные в объемных единицах, $K_c = 2 \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{V_{R_2} + V_{R_1}}$ — коэффициент селективности колонки, $n = 5,55 \left(\frac{V_R}{\omega_{0,5}} \right)^2$ — число теоретических тарелок, характеризующее эффективность колонки. Величина коэффициента K_c зависит не только от природы неподвижной фазы, но также от доли объема колонки, занятой фазой. Это следует из уравнения (3):

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{V_o}{V_{R_2} - V_{R_1}}, \quad (3)$$

где $k_c = 2 \frac{V'_{R_2} - V'_{R_1}}{V'_{R_2} + V'_{R_1}}$ — коэффициент селективности неподвижной фазы, V'_{R_1} и V'_{R_2} — приведенные удерживаемые объемы компонентов, V_o — газовый объем удерживаемый объем несорбирующегося вещества).

Таким образом, для достижения удовлетворительного качества разделения двухкомпонентной смеси необходимо, чтобы размытие зон было мало, а разность удерживаемых объемов, определяемая селективностью, — велика. Под селективностью следует понимать свойство сорбента, обеспечивающее взаимное смещение максимумов хроматографических зон компонентов.

Связь между селективностью неподвижной фазы и четкостью разделения вытекает из соотношений (2) и (3). Однако значение K не может являться полной характеристикой удовлетворительности условий анализа, поскольку оно не определяет однозначным образом величину аналитической погрешности (при количественном анализе), чистоту фракции (в случае препаративного выделения компонентов) и т. д. Еще одним важным фактором является состав разделяемой бинарной смеси. Кроме того, в случае неполноты разделенных пиков существенные трудности возникают и при расчете величины критерия K . Действительно, вследствие взаимного перекрывания зон соседних компонентов изменяется ширина пика, а иногда и значение Δl (это особенно сказывается на результатах качественного анализа), поэтому величина K , определяемая из общей элюционной кривой, будет отличаться от рассчитываемой из индивидуальных кривых компонентов (последнюю мы будем называть эффективным критерием разделения $K_{\text{эфф}}$)⁵. Часто вообще невозможно определить ширину пика на той высоте, на которой это необходимо для расчета величины K .

Поэтому для оценки качества разделения взаимно перекрывающихся пиков целесообразно использовать степень полноты разделения^{5, 6}

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2}$$

где h_2 — высота меньшего пика, h_{\min} — ордината минимума между пиками (рис. 1). Как показано в работах 5–7, критерий Φ , монотонно изменяю-

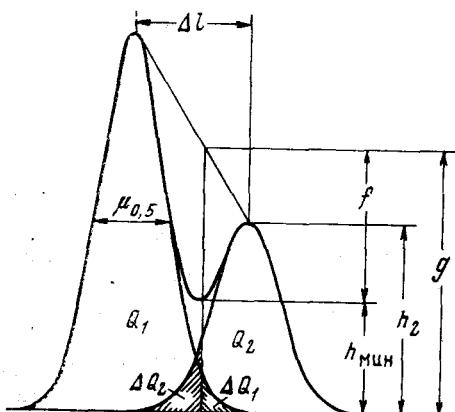


Рис. 1. Частичное разделение пиков

мой точности анализа (при заданных значениях эффективности колонки и отношения высот пиков m), может быть найдена из номограммы⁷.

Таким образом, селективность неподвижной фазы, являющаяся основной хроматографической характеристикой последней, непосредственно определяет (при прочих равных условиях) качество разделения и погрешность анализа двухкомпонентной смеси.

2. Межмолекулярные взаимодействия в колонке и характеристики удерживания

Как известно, в случае идеального разбавленного раствора летучего вещества справедлив закон Рауля (5):

$$p = x \cdot p^0 \quad (5)$$

где p^0 — упругость насыщенного пара чистого растворенного вещества, p — упругость пара этого вещества над раствором, x — мольная доля вещества в растворе. Для учета положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля в правую часть уравнения (5) вводится коэффициент активности γ . Тогда объединенный закон Дальтона—Рауля может быть записан в виде (6):

$$y \cdot P = \gamma x p^0, \quad (6)$$

где P — общее давление в системе, y — мольная доля вещества в газовой фазе.

Согласно закону Генри (7):

$$a = \Gamma \cdot c \quad (7)$$

где a — концентрация растворенного вещества в жидкой фазе, c — концентрация в газовой фазе, Γ — коэффициент Генри; можно записать выражение (8):

$$\Gamma = \frac{a}{c} = \frac{N_{\mathbf{x}} + a}{N_{\Gamma} + c} \cdot \frac{x}{y} \approx \frac{N_{\mathbf{x}}}{N_{\Gamma}} \cdot \frac{x}{y} \quad (8)$$

где $N_{ж}$ — число молей неподвижной жидкости в единице объема жидкой фазы, N_r — число молей газа-носителя в единице объема газовой фазы. Поскольку

$$P = N_r R \cdot T$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, из соотношений (6) — (9) следует (10):

$$\Gamma = \frac{N_{ж} R \cdot T}{\gamma \cdot p^0} = \frac{\rho R \cdot T}{\gamma \cdot p^0 \cdot M} \quad (10)$$

где ρ и M — плотность и молекулярный вес неподвижной жидкости.

Таким образом, для удельного удерживаемого объема V_g^T при температуре T из уравнения (10) следует выражение (11):

$$V_g^T = \frac{\Gamma}{\rho} = \frac{R \cdot T}{\gamma p^0 \cdot M} \quad (11)$$

Удельный (абсолютный) удерживаемый объем V_g равен (11a)

$$V_g = \frac{273 \cdot R}{\gamma \cdot p^0 \cdot M} \quad (11a)$$

Далее установим связь между коэффициентом Генри и основными термодинамическими характеристиками системы. Равновесие между газом и жидкостью предусматривает равенство соответствующих значений свободной энергии $F_r = F_{ж}$, где

$$F_r = F_r^0 + R \cdot T \ln c \quad \text{и} \quad F_{ж} = F_{ж}^0 + R \cdot T \ln a \quad (12)$$

(F_r^0 и $F_{ж}^0$ — значения свободной энергии в газовой и жидкой фазах при стандартном состоянии, соответствующем концентрации 1 моль/ед. объема)*. Отсюда следуют¹⁴ уравнения (13) и (14):

$$\Delta F^0 = R T \ln \Gamma \quad (13)$$

или $\Gamma = e^{\Delta F^0 / RT} = e^{-\Delta S^0 / R} \cdot e^{\Delta H^0 / RT} = \Gamma_S \cdot \Gamma_H$, где ΔS^0 — изменение энтропии моля вещества при переходе из газовой фазы в жидкую, ΔH^0 — соответствующее значение энталпии.

Как следует из уравнения (14), теплота растворения Q , численно равная ΔH^0 , может быть определена на основании соотношения (15):

$$\frac{d \ln \Gamma}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^0}{R} \quad (15)$$

из графика зависимости $\log \Gamma$ (или $\log V_g^{'}$, $\log V_N$, $\log V_g$ ⁴). Очевидно, что для относительного удерживаемого объема $V_{отн.}$ справедливо уравнение (16):

$$\frac{d \ln V_{отн.}}{d(1/T)} = \frac{\Delta Q}{R} \quad (16)$$

где ΔQ — разность теплот сорбции анализируемого компонента и стандарта. Если изменение энталпии определяется на основе зависимости между логарифмом удельного удерживаемого объема и обратной абсолютной температурой $\left(\frac{d \ln V_g}{d(1/T)} = \frac{\Delta H'}{R} \right)$, то, как было показано в работах^{15,16}, имеет место уравнение (17):

$$\Delta H' = \Delta H^0 + RT - \frac{RT^2}{\rho} \frac{dp}{dT} = 2,303R \cdot b \left(\frac{T}{T+C} \right)^2 + R \cdot T \left(1 - \frac{\beta T}{\rho} \right) \quad (17)$$

* Вопросы выбора стандартного состояния детально рассмотрены в работе¹⁸

где b — угловой коэффициент зависимости между $\log \Gamma$ и $\frac{1}{T+C}$, C — постоянная, ρ — плотность неподвижной фазы (g/ml), β — константа в соотношении $\rho = \alpha - \beta T$.

Из уравнений (10) и (13) можно оценить вклад, который в значения термодинамических характеристик вносит коэффициент активности. Было показано¹⁶⁻¹⁸, что

$$\frac{d \ln V_g}{dT} = - \frac{d \ln \gamma}{dT} - \frac{d \ln p^0}{dT} = - \frac{\lambda - \Delta h}{RT^2}$$

и

$$\frac{d \ln V_g}{d(1/T)} = \frac{\lambda - \Delta h}{R} = \frac{\Delta H'}{R} \quad (18)$$

где λ — скрытая теплота испарения, Δh — избыточная энталпия растворения (численно равная теплоте смешения), вызываемая отклонением величины γ от единицы.

Как показал Адлард¹⁹, определение коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ^∞ из хроматографических данных должно осуществляться с учетом неидеальности газовой фазы (по Ашворту и Эверетту):

$$\lg \gamma^\infty = \lg \gamma + \frac{(B - v)(P - p^0)}{2,303 \cdot RT} \quad (19)$$

где B — второй вириальный коэффициент уравнения газового состояния, v — молярный объем жидкого растворенного вещества.

По аналогии с выводом уравнений (13) и (14) можно записать (20):

$$\lg \gamma^\infty = \frac{\Delta h}{RT} - \frac{\Delta s}{R} \quad (20)$$

где Δs — избыточная энтропия растворения¹⁷, и

$$\Delta h = R \frac{d \ln \gamma^\infty}{d(1/T)} \quad (21)$$

Значения коэффициента активности и, следовательно, термодинамических потенциалов определяются совокупностью сил притяжения и отталкивания, действующих между молекулами в хроматографической колонке. Общая энергия взаимодействия молекул в жидкой фазе^{1, 14, 20-23} складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил, энергии специфического взаимодействия, а также работы, затраченной на раздвижение молекул растворителя*.

Вследствие малой концентрации растворенного вещества взаимодействие между его молекулами обычно не учитывается, хотя в некоторых работах²⁵ показано, что в ряде случаев концентрационный эффект оказывает влияние на результаты хроматографического процесса.

Дисперсионные силы имеют определяющее значение при взаимодействии между молекулами неполярного растворителя и неполярного растворенного вещества. Они обусловлены наличием виртуальных диполей, которые создают электрическое поле, индуцирующее дипольные моменты в других молекулах.

Ориентационные силы возникают между молекулами, имеющими постоянные диполи, вследствие стремления их к энергетически выгодной

* В работе²⁴ вклады этих слагаемых определяются на основе величин индексов удерживания [(см. формулу (46)].

ориентации. Так, например, ориентационное взаимодействие имеет место между молекулами сульфида и трикрезилфосфата.

Индукционные силы действуют между постоянными диполем одного вещества и индуцированным диполем другого. В частности, диполи индуцируются у непредельных и ароматических углеводородов. Хотя энергия индукционного взаимодействия невелика и составляет лишь 5—10% от величины энергии дисперсионного взаимодействия, этого все же бывает достаточно, чтобы обеспечить необходимое хроматографическое разделение.

К специфическим силам следует отнести водородную связь, возникающую между атомом водорода и атомами F, O, N или Cl, донорно-акцепторное взаимодействие и комплексообразование.

Общая энергия E взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества при учете дисперсионных, ориентационных и индукционных сил может быть выражена²² соотношением (22):

$$E = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + 3\pi h \alpha_1 \alpha_2 \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \quad (22)$$

где r — расстояние между молекулами, μ_1 и μ_2 — значения дипольных моментов, k — постоянная Больцмана, α_1 и α_2 — значения поляризуемости молекул растворителя и растворенного вещества, h — постоянная Планка, v_1 и v_2 — частоты. Первое слагаемое правой части уравнения характеризует ориентационные силы, второе и третье — индукционные, четвертое — дисперсионные.

Джеймс²⁶, анализируя эфиры жирных кислот на колонке с апиензновой смазкой, нашел, что дисперсионные силы уменьшаются при уменьшении молекулярного веса разделяемых веществ и увеличении разветвления, в связи с чем эфиры разветвленных и ненасыщенных кислот движутся по колонке с большей скоростью, чем эфиры насыщенных кислот. Было показано, что на дисперсионные силы влияют также положение двойной связи и конфигурации молекулы, в частности, *транс*-изомеры имеют удерживаемые объемы несколько большие, чем *цис*-изомеры, и могут быть отделены от них при эффективности колонки в 4000 теоретических тарелок.

Примером действия индукционных сил является описанное в упомянутой работе Джеймса разделение с использованием в качестве неподвижных фаз адицинатов полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля. Эти жидкости осуществляют поляризацию двойных связей эфиров ненасыщенных кислот и увеличивают удерживаемый объем последних, причем положение двойных связей и пространственная изомерия не имеют существенного значения.

Весьма интересным примером разделения компонентов под действием индукционных сил является хроматографический анализ смеси тиофена с диэтилсульфидом при использовании в качестве неподвижной фазы трикрезилфосфата²⁷. Диэтилсульфид имеет температуру кипения и дипольный момент большие, чем тиофен, однако вследствие сильной поляризации тиофена, имеющего ароматический характер, он элюируется после диэтилсульфида (здесь, очевидно, как и в предыдущем примере, имеет место и донорно-акцепторное взаимодействие). Естественно, что на колонке с неполярной фазой порядок выхода компонентов обратный.

Водородная связь образуется, в частности, между молекулами воды и глицерина, что позволяет использовать глицерин для анализа смесей, содержащих воду²⁸. Взаимодействие полиэтиленоксида с аминами вызывает сильное торможение первичных аминов и более слабое — вторич-

ных. Третичные амины имеют наименьшие удерживаемые объемы из-за отсутствия водородной связи с неподвижной фазой²⁹.

Очевидно, что роль водородной связи в общей энергии взаимодействия веществ уменьшается по мере роста их молекулярного веса. Поэтому применение в качестве неподвижной жидкости диглицерина или полиэфирной смолы^{21, 30} в случае анализа спиртов позволяет элюировать вначале этанол, а затем метанол.

Хроматографическое разделение веществ может быть осуществлено также путем использования неподвижных фаз, образующих с разделяемыми компонентами комплексные соединения различной стабильности. Так, для анализа непредельных углеводородов широко используются растворы нитрата серебра³¹⁻³⁵, а для разделения аминов — соли жирных кислот²⁹. Хроматограмма, полученная при разделении газов на колонке с раствором нитрата серебра в гликоле, показывает, что насыщенные углеводороды элюируются в виде одного пика, а затем происходит выделение непредельных соединений.

Оригинальная методика анализа легких газов описана в работе³⁶. Здесь для селективного удерживания кислорода в качестве неподвижной жидкости использована кровь.

Теория газовой хроматографии на колонках с комплексообразующими фазами (на примере растворов нитрата серебра) рассматривается в работах различных исследователей^{33, 34}. В частности, Генкин показал³³, что коэффициент Генри может быть определен из уравнения (23):

$$\Gamma = \Gamma^0 + \kappa \Gamma^0 \cdot c_b \quad (23)$$

где $\kappa = \frac{c_{ab}}{c_a c_b}$ — константа устойчивости комплекса, Γ^0 — коэффициент Генри для растворителя, в котором содержится комплексообразующий агент, c_b — концентрация комплексообразователя, c_{ab} — концентрация комплекса.

Особого рассмотрения заслуживает величина работы, затраченной на раздвижение молекул растворителя. В статье¹⁴ показано, что эта работа A при введении ряда упрощающих допущений может быть определена в виде (24):

$$A = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (24)$$

где r — радиус молекулы растворенного вещества, σ — поверхностное напряжение растворителя. Значение A увеличивается с увеличением размера молекулы в случае работы с полярными неподвижными фазами, а также с ростом полярности фазы. Поскольку величины A и E изменяются противоположным образом, в работе³⁷ сделан вывод о том, что при растворении неполярных веществ общая энергия взаимодействия E уменьшается с ростом полярности растворителя вследствие увеличения работы A ; при растворении же полярных веществ с ростом полярности растворителя общая энергия увеличивается. В связи с этим очевидно, что для некоторых веществ слабой полярности может иметь место компенсация указанных эффектов, ведущая к постоянству коэффициента Генри (в цитированной работе примером такого слабополярного вещества служил этиловый эфир).

Роль работы раздвижения детально изучена в статье¹⁵. Если ΔE_A — энергия, необходимая (при постоянной температуре) для удаления молекул растворенного вещества из «дырок» в среде растворителя, ΔE_c — энергия, освобождающаяся при закрытии «дырок» молекулами раствори-

рителя (следовательно, ΔE_C — энергия образования «дырки»), то теплота сорбции может быть определена из соотношения (25):

$$\Delta H' = \Delta E_A - \Delta E_C + RT \quad (25)$$

где последнее слагаемое характеризует избыточную работу.

Для величины ΔE_A справедливо выражение (26):

$$\Delta E_A = \frac{N(\epsilon_b - \epsilon_i)}{J} \quad (26)$$

где N — число Авогадро, $\epsilon_b = \frac{1}{2}mv^2 \approx \frac{1}{2}m(2\pi vr)^2$ — энергия вибрации молекулы растворенного вещества (при массе m и скорости v), r — радиус «дырки», ϵ_i — внутренняя потенциальная энергия молекулы растворителя, J — механический эквивалент тепла (эрз/кал). При этом радиус «дырки» может быть определен в зависимости от коэффициента Генри в виде (27):

$$r = 5,66 \cdot 10^7 \Gamma (\Delta E_A / 2T)^{1/2} \cdot \exp(-\Delta E_A / RT) \quad (27)$$

и

$$\Delta E_C = \Delta E_A - (\Delta H' - RT) = 18,1 r^2 (n + 1) \sigma \quad (28)$$

где σ — поверхностное натяжение; n — константа в соотношении между σ и температурой T ; $18,1 = \pi N/J$.

Эмпирическое соотношение, выведенное в работе ¹⁵ для динонилфталата (80°), имеет вид (29):

$$\lg \Gamma = 0,62 \Delta E_A - 7,93$$

где величина ΔE_A выражена в ккал/моль. Для радиуса «дырки» была найдена величина ~3,4, Å.

В ряде работ ^{15, 17, 37, 38} изучалось влияние энтропийного фактора на хроматографический процесс. Было показано, что весьма часто к разделению компонентов пробы приводит именно различие в энтропии растворения. Король ³⁸ получил для определения избыточной энтропии растворов Δs формулу (30):

$$\Delta s = \beta C_1 \ln \frac{1}{M} + C_2 \quad (30)$$

где β — функция от теплоты растворения и жесткости молекул растворителя и растворенного вещества (причем значение $\beta = 0$ соответствует полной заполняемости «дырок» при сохранении структуры неподвижной жидкости), M — количество «дырок» на моль вещества, C_1 и C_2 — константы. Автор работы ³⁶ рассматривал также составляющие избыточной энтропии: энтропию перемещения центра массы молекулы и энтропию вращения молекулы и отдельных ее частей, причем первое слагаемое вычислялось по избыточной энтропии неполярной сферической молекулы (CCl_4) в растворе *n*-парафина.

В заключение раздела укажем на возможность быстрого хроматографического разделения высококипящих полярных соединений. Поскольку низкая упругость пара таких веществ в чистом состоянии обусловлена ассоциацией молекул, при осуществлении хроматографического анализа на колонке с неполярной фазой, когда взаимодействием между молекулами растворенного вещества можно пренебречь, а между молекулами растворенного вещества и растворителя действуют лишь дисперсионные силы, время удерживания резко уменьшается ^{5, 38}. Так, например, при работе на колонке с *n*-гептадеканом (при 22°) пик этиленгликоля, имеющего т. кип. 197,2°, регистрируется между пиками гексана и гептана,

кипящих соответственно при 68,7 и 98,4°. Здесь, разумеется, особое внимание следует уделять выбору носителя с низкой адсорбционной активностью *.

Такой прием используется и при анализе полярных веществ методом газо-адсорбционной хроматографии ³⁹.

Наконец, отметим одну особенность, имеющую место при анализе полярных веществ на колонках с полярными неподвижными фазами. В работах ⁴⁰⁻⁴² было показано, что в этом случае наряду с адсорбцией разделяемых компонентов происходит и адсорбция их поверхностью жидкости. Удерживаемый объем здесь должен определяться как сумма двух слагаемых, одно из которых есть функция от адсорбционного коэффициента Генри и зависит от количества жидкой фазы, а другое — функция адсорбционного значения Γ и зависит от величины поверхности.

3. Связь между строением молекул и сорбционными свойствами

Одной из первых работ, в которых сделана попытка установить зависимость между значением коэффициента активности и строением молекул растворителя и растворенного вещества, была работа Пьеротти и других ⁴³, где предложен так называемый метод «строительного блока». В соответствии с их концепцией, рассматривающей взаимодействие между функциональными группами и алкильными радикалами обеих молекул, справедливо соотношение (31):

$$\lg \gamma = A + \frac{B - n_C}{n'_C} + \frac{C}{n_C + C'} + D (n_C - n'_C)^2 + \frac{F}{n'_C + F'} \quad (31)$$

где n_C — число метильных и метиленовых групп в молекуле растворенного вещества, n'_C — число соответствующих групп в молекуле растворителя, A, B, C, D, F, C' и F' — константы ²⁰.

Из соотношения (31) вытекает линейная связь между $\lg \gamma$ и числом углеродных атомов в молекуле растворенного вещества в случае анализа гомологов на колонке с определенной фазой.

При выборе неподвижных фаз, а также при идентификации компонентов анализируемых смесей широко используются зависимости между величинами удерживаемых объемов и числом углеродных атомов в молекуле, температурой кипения $T_{\text{кип}}$ или упругостью насыщенного пара p^0 , справедливые в пределах гомологического ряда растворенных веществ.

Херингтон ⁴⁴ показал, что для логарифма относительного удерживаемого объема, который равен (32):

$$\lg V^{\text{отн.}} = \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} + \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (32)$$

где индекс 1 относится к анализируемому компоненту, а индекс 2 — к стандарту, справедливы соотношения (33):

$$\begin{aligned} \lg V^{\text{отн.}} &= a + b \cdot n_C \\ \lg V^{\text{отн.}} &= a_T + b_T \cdot T_{\text{кип.}} \end{aligned} \quad (33)$$

и

$$\lg V^{\text{отн.}} = a_p - b_p \lg p^0$$

* Не останавливаясь детально на вопросах, связанных с выбором твердого носителя, отметим, что искажающее влияние последнего на характеристику удерживания часто бывает весьма значительным.

где a , b , a_t , a_p и b_p — константы, значения которых зависят от природы неподвижной фазы, рабочей температуры и гомологического ряда разделяемых веществ.

Между удерживаемыми объемами компонентов определенного гомологического ряда на двух колонках с различными неподвижными фазами также имеет место линейная зависимость⁴⁵. На рис. 2 видно, что при

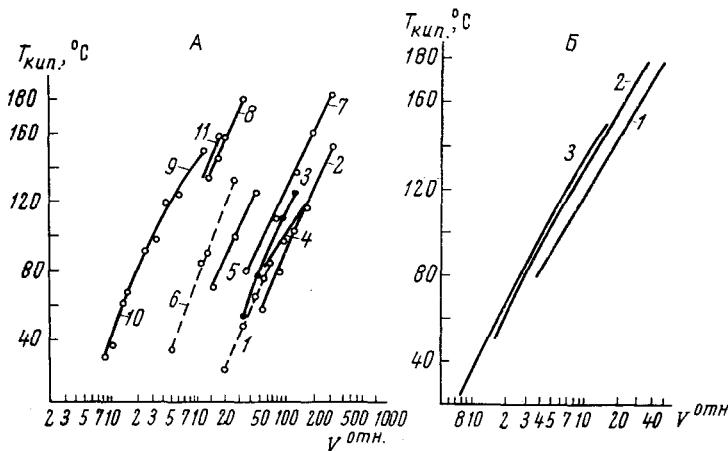


Рис. 2. Зависимость относительных удерживаемых объемов от температуры кипения⁴⁴. А. Колонка с β,β' -дицианодиэтиловым эфиром. Температура 67°: 1 — альдегиды, 2 — кетоны, 3 — ацетаты и формиаты, 4 — спирты, 5 — ацетилены, 6 — эфиры, 7 — алкилбензолы, 8 — алкилциклогексаны, 9 — n-параффины, 10 — олефины, 11 — алкилциклогексаны. Б. Колонка с фторолюбом. Температура 100°: 1 — алкилбензолы, 2 — нафтены, 3 — n-параффины, метилпа-раffины и олефины

разделении на колонке с неполярной фазой прямые гомологических рядов располагаются существенно ближе друг к другу, чем в случае полярной фазы⁴⁶.

Естественно, что коэффициент селективности k'_c для соседних компонентов одного гомологического ряда имеет постоянное значение, так как теплота растворения Q является аддитивной величиной, равной (34):

$$Q = Q_0 + Q_{\text{CH}_2} \cdot n_c \quad (34)$$

где Q_0 и Q_{CH_2} — константы.

В работах Жуховицкого и других^{1, 47} предложена более универсальная, чем (33), зависимость (35):

$$\lg V^{\text{отн.}} = a' + b' \frac{T_{\text{кип.}}}{T} \quad (35)$$

которая справедлива в определенном интервале рабочих температур T .

На практике используются также зависимости между удерживаемыми объемами и другими физико-химическими характеристиками разделяемых веществ, например рефракцией⁴⁸, парахором⁴⁹ дипольным моментом⁵⁰ и др.

Анваер, Жуховицкий и Туркельтауб¹⁴ показали, что если работа, затраченная на отрыв равных объемов растворителя и растворенного ве-

щества (парафинов) одинакова, то теплота растворения Q может быть связана с теплотой испарения $\lambda_{\text{и}}$ соотношением (36):

$$Q = \frac{\lambda_{\text{и}}}{V_1} V_2 \quad (36)$$

где V_1 и V_2 — молярные объемы растворителя и растворенного вещества. Следовательно, справедлива в пределах гомологического ряда линейная зависимость между логарифмом приведенной характеристики удерживания и величиной V_2 .

Метод расчета параметров удерживания на основе значений физико-химических характеристик растворителя и растворенного вещества предложен Мартайром⁵¹, который исходил из уравнения Гильдебранда (37):

$$\ln \gamma = \frac{V_2}{R \cdot T} \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (37)$$

где V — молярный объем, Φ_1 — объемная доля растворителя в растворе, $\delta = \sqrt{\frac{\lambda_{\text{и}}}{V}}$ — параметр растворимости, индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к растворенному веществу. Поскольку уравнение (37) справедливо лишь для неполярных молекул и положительных отклонений от закона Рауля, Мартайр дополнил его соответствующими членами и получил соотношение (38):

$$\ln \gamma = \frac{V_2}{R \cdot T} \Phi_1^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2 - C] \quad (38)$$

где $\omega \approx \frac{\mu^2}{V}$; μ — дипольный момент; величина C характеризует отрицательное отклонение от закона Рауля, причем $C = k \frac{V_2}{\delta_2}$ и значение k зависит лишь от природы растворителя.

Анваер⁵² исходил из известной модели, согласно которой при переходе молекулы радиуса r с дипольным моментом μ из вакуума в диэлектрик с диэлектрической постоянной ϵ выигрывается работа:

$$\Delta E = \frac{2}{9} \frac{\mu^2}{r^3} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (39)$$

Если считать, что работа ΔE соответствует изменению свободной энергии, то имеет место линейная связь между логарифмом коэффициента Генри (или логарифмом относительного удерживаемого объема) какого-либо компонента, и величиной $1/\epsilon$. Это положение было использовано авторами работы⁵² при осуществлении классификации неподвижных фаз.

Представляет интерес рассмотреть закономерности изменения сорбционных характеристик в пределах гомологического ряда неподвижных жидкостей. Согласно уравнению Клаузиуса — Мосотти, молекулярная поляризация $P_{\text{мол}}$ равна (40):

$$P_{\text{мол.}} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_1 = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (40)$$

где $\alpha = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}$, $\alpha_{\text{ат}}$ — атомная поляризуемость, $\alpha_{\text{эл}}$ — электронная поляризуемость, $\frac{\mu^2}{3kT} = \alpha_{\text{ор}}$ — ориентационная поляризуемость, k — константа

Больцмана. Используя равенство $\frac{4}{3} \pi N \alpha_{\text{вл}} = M_R$, где M_R — молекулярная рефракция, Сахаров⁵³ получил соотношение:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{M_R}{V_1} + \frac{4}{9} \frac{\pi N}{kT} \cdot \frac{\mu^2}{V_1} \quad (41)$$

Отношение $\frac{M_R}{V_1}$ и дипольный момент практически постоянны в пределах гомологического ряда, поэтому, в соответствии с уравнением Онзагера (42):

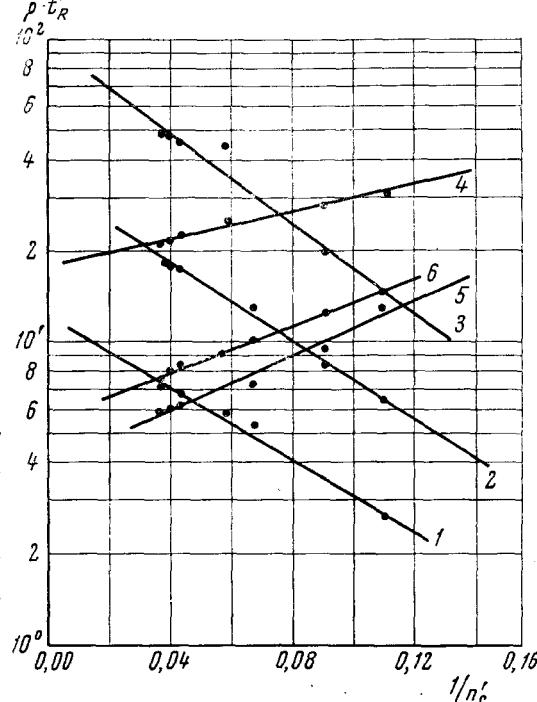
$$\Delta E = \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (42)$$

которое является более точным, чем (39), так как здесь учитывается взаимная поляризация молекул). Сахаров показал, что для определенного компонента имеет место уравнение (43):

$$\lg \Gamma \approx A \frac{1}{V_1} + B \quad (43)$$

Действительно, в работах Шовена и Дюкро⁵⁴, Пяцева и Димитрова⁵⁵, а также автора об-

Рис. 3. Зависимость между произведением приведенного времени удерживания t'_R на плотность неподвижной фазы ρ и величиной, обратной числу углеродных атомов в молекуле фазы (диалкилфталатов). Температура 50°. 1 — *n*-гексан, 2 — *n*-гептан, 3 — *n*-октан, 4 — бензол, 5 — метанол, 6 — этанол



зора^{57,58} показано, что зависимость между $\lg \Gamma$ и числом углеродных атомов n'_C в молекуле неподвижной жидкой фазы нелинейна, хотя при достаточно больших значениях n'_C она приближается к линейной. В то же время график, приведенный на рис. 3, указывает на линейность зависимости $\lg \Gamma$ от $\frac{1}{n'_C}$.

4. Классификация неподвижных фаз

В основу классификации неподвижных фаз рядом исследователей положена связь между полярностью и характеристиками удерживания определенных веществ. Роршнайдер⁵⁸ расположил неподвижные фазы по оси абсцисс графика (рис. 4) так, чтобы обеспечить линейное изменение логарифма удерживаемого объема дивинила относительно бутана при переходе от одной фазы к другой. Сквалану было приписано значение полярности равное нулю, β,β' -дициандиэтиловому эфиру — значение 100. Это позволило характеризовать неподвижные фазы соответствующими величинами индекса полярности.

В других работах⁵⁹⁻⁶² был использован практически такой же метод классификации фаз с тем отличием, что в качестве стандартных веществ

применялись ацетилен и этан, метанол и бутан, два *n*-парафина и т. д. Как показал Сахаров ^{53, 63}, все эти методы вытекают из общего соотношения (44):

$$\lg V_{\text{отн.}}^{\text{отн.}} = B_1 \lg V_{\text{ст.}}^{\text{отн.}} + B_2 \quad (44)$$

где $V_{\text{отн.}}$ — относительный удерживаемый объем определенного компонента, $V_{\text{ст.}}^{\text{отн.}}$ — относительный удерживаемый объем стандарта, B_1 и B_2 — константы, причем величина B_1 характеризует полярность анализируемого вещества.

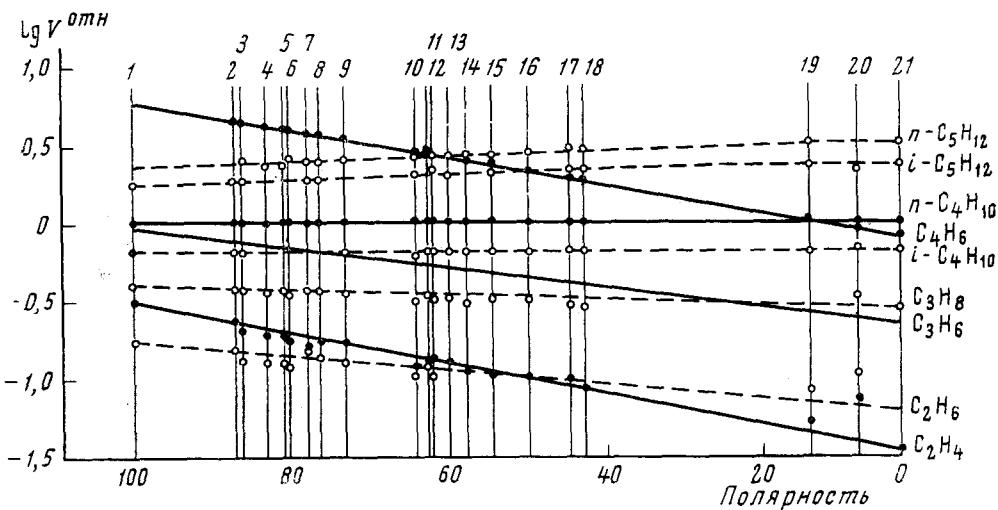


Рис. 4. Зависимость между удерживаемым объемом вещества (относительно *n*-бутана) и полярностью неподвижной фазы ⁵³. 1 — β, β' -дициандиэтиловый эфир, 2 — *N*-метил-ацетил- β -аминопропионитрил, 3 — *N*-формилморфолин, 4 — пропиленгликолькарбонат, 5 — этиловый эфир цианускусной кислоты, 6 — диметилформамид, 7 — полизиленгликоль 600, 8 — гликольсульфит, 9 — ацетонилацетон, 10 — бензилцианид, 11 — диэтилформамид, 12 — диэтилцианамид, 13 — пропиленгликольсульфит, 14 — эпоксипропилморфолин, 15 — 1,3-бутиленгликольсульфит, 16 — *N*- β -гидроксипропилморфолин, 17 — дibenзиловый эфир, 18 — дибутилформамид, 19 — 1-хлороктадекан, 20 — силиконовое масло, 21 — сквалан

мого вещества, а значение $\lg V_{\text{ст.}}^{\text{отн.}}$ служит характеристикой полярности растворителя (в качестве последней может быть использован не только логарифм удерживаемого объема стандартного вещества, но и другая подходящая величина, в частности значение $1/\epsilon$). Сахаров указал, что правильный выбор стандарта может существенно уменьшить погрешность при определении характеристик удерживания; в качестве стандарта рекомендуется использовать вещество, принадлежащее к тому же классу соединений, что и анализируемые компоненты.

Указанный метод классификации фаз обладает существенными достоинствами, поскольку он в значительной степени упрощает подбор неподвижных жидкостей для разделения конкретных смесей, а также идентификацию неизвестных компонентов, однако он имеет и ряд недостатков, связанных с отсутствием учета всего многообразия межмолекулярных взаимодействий между неподвижными фазами и разделяемыми веществами.

Графики зависимости между индексом удерживания [см. ур. (46)] и полярностью неподвижной фазы приведены в работе Шовена ⁶⁴. Авторы работы ⁶⁵ показали, что идентичный характер имеет зависимость между полярностью и отношением приведенных удерживаемых объемов *n*-пара-

финов с числом углеродных атомов в молекулах $z+1$ и z , умноженным на абсолютную температуру колонки.

Метод, предложенный Брауном⁶⁶, основан на характеристике лишь донорно-акцепторных свойств неподвижных фаз. Каждой фазе принадлежит точка на треугольном графике с координатами:

$$\frac{V_n}{V_n + V_a + V_d}, \frac{V_a}{V_n + V_a + V_d} \text{ и } \frac{V_d}{V_n + V_a + V_d}$$

где V_n , V_a и V_d — удерживаемые объемы, соответственно неполярного вещества, акцептора и донора электронов на колонке с данной фазой. Стандратными веществами, которые использованы для определения свойств фаз, служили *n*-гексан, этанол и бутанон-2, а также *n*-декан, 1,1,2-трихлорэтилен и диоксан. Характеристикой фазы служит положение точки внутри треугольника относительно его вершин.

5. Методы подбора неподвижных фаз

При подборе неподвижной фазы для решения конкретной аналитической задачи исследователь, естественно, основное внимание обращает на селективность фазы. Кроме того, имеются дополнительные требования, к числу которых следует отнести: 1) отсутствие химического взаимодействия с разделляемым веществом, твердым носителем, стенкой колонки и газом-носителем; 2) химическую стабильность при рабочих условиях; 3) низкую упругость пара при рабочих условиях; 4) малую вязкость.

Желательно, чтобы фаза была доступной и содержала минимальное количество примесей.

В зависимости от состава анализируемой смеси исследователь должен рассматривать следующие стороны селективности: 1) селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов; 2) селективность как способность к разделению компонентов одного гомологического ряда; 3) селективность как способность к разделению компонентов двух (или нескольких) гомологических рядов⁶⁷.

При подборе неподвижной фазы для разделения двух компонентов в общем случае необходимо основываться на имеющихся в литературе^{1, 9, 68-74} или полученных экспериментально значениях характеристик удерживания веществ.

При анализе гомологов основным критерием выбора неподвижной фазы является величина углового коэффициента b в уравнении, связывающем логарифм приведенной характеристики удерживания и число углеродных атомов в молекуле [см. уравнение (33)]. Для соседних гомологов коэффициент k_c селективности неподвижной фазы равен (45):

$$k_c = 2 \frac{10^b - 1}{10^b + 1} \quad (45)$$

т. е. селективность неподвижной фазы тем выше, чем больше значение b .

Если в качестве характеристики удерживания использовать⁷⁵⁻⁷⁸ не удерживаемый объем, а индекс удерживания I , равный (46):

$$I = r \frac{\lg V'_{R_x} - \lg V'_{R_z}}{\lg V'_{R_{(z+r)}} - \lg V'_{R_z}} + z \quad (46)$$

(в работах⁷⁵⁻⁷⁸ определяли величину в 100 раз большую), где V'_{R_x} , V'_{R_z} и $V'_{R_{z+r}}$ — приведенные удерживаемые объемы анализируемого

вещества и n -парафинов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+r$, то селективность, как способность разделять гомологи, может оцениваться разностью индексов удерживания соседних гомологов:

$$\Delta I = b/b_n \quad (47)$$

где угловой коэффициент b_n относится к гомологическому ряду n -парафинов.

Если задача заключается в разделении компонентов двух гомологических рядов, то следует использовать такую неподвижную фазу, которая вызывает сдвиг прямой $\lg V^{\text{отн}} - n_c$ одного ряда относительно прямой другого ряда, причем этот сдвиг и может служить мерой селективности фазы.

Байер и Рёк⁷⁹ ввели фактор селективности δ , равный отношению приведенных характеристик удерживания двух веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам и имеющих равные температуры кипения (или, что еще точнее, равные значения упругости паров при рабочей температуре):

$$\delta = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}} = \frac{p_1^0 \gamma_1}{p_2^0 \gamma_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (48)$$

Значения δ для различных сорбентов и классов разделяемых веществ, определенные методом графической интерполяции, широко представлены в литературе^{68, 80}.

Можно показать, что связь между фактором δ и коэффициентом селективности k_c выражается соотношениями:

$$k_c = 2 \frac{10^b - 1}{10^b + 1} = 2 \frac{\delta \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)^{b_p} - 1}{\delta \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)^{b_p} + 1} \quad (49)$$

если $\delta \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)^{b_p} > 1$, что соответствует элюированию компонентов в последовательности 1, 2, и

$$k_c = 2 \frac{\frac{1}{\delta} \left(\frac{p_2^0}{p_1^0} \right)^{b_p} - 1}{\frac{1}{\delta} \left(\frac{p_2^0}{p_1^0} \right)^{b_p} + 1} \quad (50)$$

если $\delta \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)^{b_p} < 1$, что соответствует обратной последовательности. Вместо величины $\left(\frac{p_2^0}{p_1^0} \right)^{b_p}$ можно записать выражение $10^{b \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$, где

$\Delta T_{\text{кип}}$ — разность температур кипения разделяемых компонентов.

Таким образом, для разделения пары веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам, наиболее эффективной является фаза,

имеющая наибольшее или наименьшее значение фактора δ (то есть, фаза, которая обеспечивает наибольшее значение коэффициента k_c).

Пусть, например, такими парами будут гептан—гептан-1 и декан—бензол. На рис. 5 приведен график зависимости между логарифмом приведенного удерживаемого объема и температурой кипения для *n*-парафинов, *n*-олефинов и алкилбензолов при анализе на колонках со скваланом и адипонитрилом⁶⁷. Из графика видно, что для олефинов и парафинов величина δ составляет на адипонитриле 1,90—1,95, на сквалане 1,0. Адипонитрил является одной из наиболее селективных фаз для разделения указанных классов соединений. Расчет коэффициента k_c показывает, что в случае применения неполярной фазы он равен 0,15, а в случае полярной 0,53, и, таким образом, предпочтительнее последняя фаза. Для разделения же бензола и декана вследствие значительной разницы в их температурах кипения более пригодна неполярная фаза с $\delta=1,2$, чем полярная с $\delta=16,0$, так как в первом случае имеем $k=1,8$, во втором 0,3.

Из приведенного примера следует, что выбор наилучшей фазы для разделения какого-либо пары веществ может быть осуществлен на основе табличных значений δ .

Аналогичным образом могут быть подобраны фазы, являющиеся оптимальными для анализа трех- и четырехкомпонентных смесей веществ, принадлежащих к двум гомологическим рядам⁶⁷. Так, если вещества 1 и 2 относятся к одному ряду, а вещество 3 — к другому, то оптимальная величина δ для фазы, обеспечивающей элюирование в последовательности 1—3—2, равна

$$\delta = \frac{(p_3^0)^{b_p}}{(p_1^0 \cdot p_2^0)^{0.5b_p}} \text{ или}$$

$$\lg \delta = 0.5 b_p (T_{\text{кип.}1} + T_{\text{кип.}2} - 2 T_{\text{кип.}3}) \quad (51)$$

причем допускается, что значения b_p близки для обоих рядов.

Поскольку на порядок элюирования влияют как селективность фазы, так и упругости паров компонентов, очевидно, что наличие у фазы определенной степени селективности в отношении одного из двух гомологических рядов еще не обеспечивает возможности разделения этих компо-

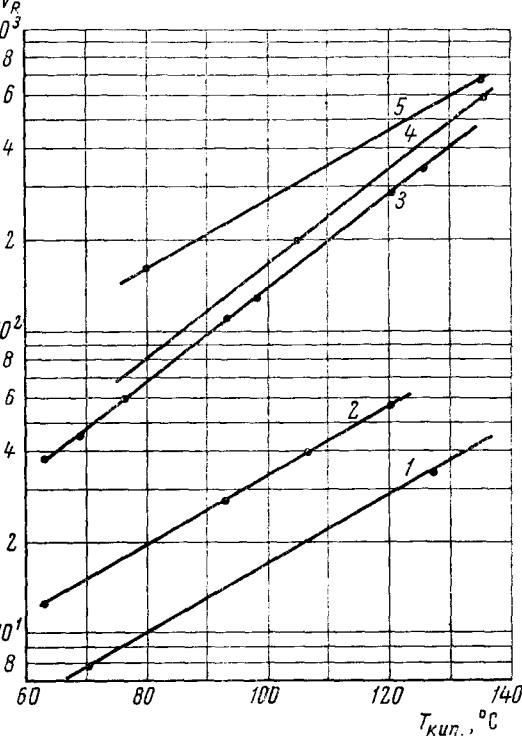


Рис. 5. График зависимости между приведенным удерживаемым объемом и температурой кипения углеводородов на колонках со скваланом и адипонитрилом при 40°: 1 — *n*-парафины, адипонитрил; 2 — *n*-олефины, адипонитрил; 3 — *n'*-парафины и *n*-олефины, сквалан 4 — ароматика, сквалан; 5 — ароматика, адипонитрил

нентов. Так, разделение смеси *n*-парафинов и алкилбензолов осуществлялось на колонках, содержащих в качестве неподвижных фаз технические фракции жирных кислот⁸¹. Соответствующие хроматограммы приведены на рис. 6. Если на колонке с легкой фракцией кислот пик бензола нала-

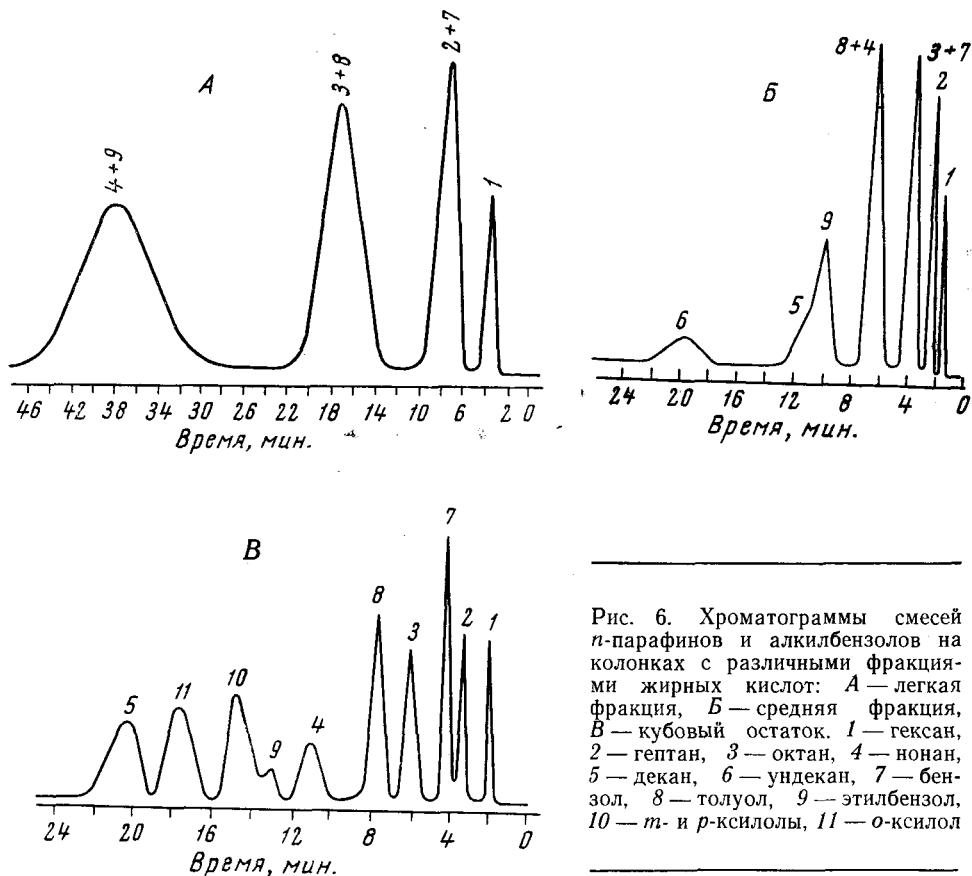


Рис. 6. Хроматограммы смесей *n*-парафинов и алкилбензолов на колонках с различными фракциями жирных кислот: *A* — легкая фракция, *B* — средняя фракция, *C* — кубовый остаток. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан, 4 — nonан, 5 — декан, 6 — ундекан, 7 — бензол, 8 — толуол, 9 — этилбензол, 10 — *m*- и *p*-ксиолы, 11 — *o*-ксиол

гается на пик гептана, то при использовании кубового остатка удерживаемый объем бензола увеличивается, и он элюируется после гептана. Еще большую селективность по отношению к ароматическим углеводородам проявляет средняя фракция кислот, на колонке, с которой бензол элюируется вместе с октаном.

Таким образом, из хроматограмм видно, что хотя средняя фракция кислот и оказалась более селективной, для четкого разделения парафинов и алкилбензолов больше подходят кубовый остаток или даже неполярное вазелиновое масло (рис. 7).

При разделении компонентов, принадлежащих двум гомологическим рядам, достижение приблизительно равных критериев для всех пар пиков может быть осуществлено двумя способами⁸²:

а. Путем использования селективного сорбента, характеризующегося значениями

$$k_{c1,2} = \frac{10^{b_1(m+1)} - 1}{10^{b_1} - 1} k_{c1} \text{ и } k_{c1} \approx k_{c2} \quad (55)$$

где $k_{c1,2}$ — коэффициент селективности между наиболее легкими из разделяемых компонентов обоих рядов, m — разность между числами атомов углерода в молекулах последнего и первого компонентов первого гомологического ряда, k_{c1} и k_{c2} — коэффициенты селективности для смежных компонентов первого и второго гомологических рядов. Примером такого разделения является анализ смеси нормальных парафинов и алкилбензолов на колонке с β , β' -дициандиэтилсульфидом, где бензол элюируется после ионана. При этом ширина фракции Δn , определяемая как число компонентов первого ряда, которые могут быть отделены от компонентов второго ряда, составляет $\Delta n = m + 1 = 4$. В приведенных выше примерах с фракциями жирных кислот (рис. 6) для колонки с легкой фракцией $\Delta n = 1$, для колонки со средней фракцией $\Delta n = 2$.

б. Путем использования сорбента умеренной селективности, характеризующегося значениями

$$k_{c1,2} \approx 0,5 k_{c1} \text{ и } k_{c1} \approx k_{c2} \quad (53)$$

т. е. сорбента, обеспечивающего при элюировании чередование компонентов обоих рядов.

Соотношения (53) могут соблюдаться в широких пределах лишь при одинаковых значениях угловых коэффициентов b_1 и b_2 для обоих рядов. Поэтому максимальная ширина разделяемой фракции должна определяться по формуле:

$$\Delta n = m + 1 = \frac{0,5 b_1}{b_2 - b_1} + 1 \quad (54)$$

Последнее условие соответствует соотношению $k_{c1,2} \geq 0,25 k_{c1}$, т. е. легкий компонент одного ряда выходит не посередине между двумя компонентами другого ряда, а несколько сдвинут в сторону одного из них.

Выбор индивидуальных сорбентов, удовлетворяющих поставленным условиям, в ряде случаев весьма затруднителен, особенно если мы имеем дело с разделением не двух, а большего числа гомологических рядов. Поиски таких сорбентов для решения каждой конкретной задачи привели бы к непомерному увеличению числа используемых фаз, которое и без того достаточно велико. Поэтому особенно существенное значение приобретает использование бинарных сорбентов, позволяющих тонко регулировать селективность и «сдвигать» на хроматограмме одни пики относительно других. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

Процедура подбора неподвижной фазы может быть существенно упрощена, если использовать связь между строением молекулы разделяемого вещества и его абсорбционной способностью. За последнее время в литературе появился ряд сообщений, в которых рассматривалась возможность расчета удерживаемых объемов по аддитивной схеме путем суммирования инкрементов, соответствующих функциональным группам⁸³⁻⁸⁷ или подтипам связей между углеродными атомами^{88, 89}. В этом случае принимают, что

$$\lg V^{\text{отн.}} = \sum n_{ij} \cdot A_{ij} \quad (55)$$

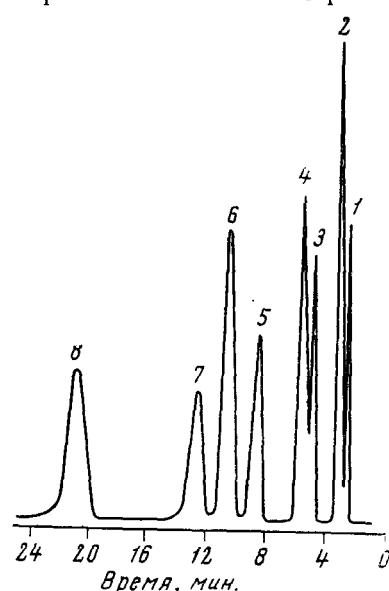


Рис. 7. Хроматограмма углеводородов на колонке с вазелиновым маслом. 1 — бензол, 2 — гептан, 3 — толуол, 4 — октан, 5 — этилбензол, 6 — ионан, 7 — изопропилбензол, 8 — декан

где n_{ij} — количество связей данного подтипа в молекуле анализируемого вещества (или функциональных групп данной природы), A_{ij} — соответствующий инкремент. Соотношение (55) вытекает из аддитивности величины изменения свободной энергии^{90, 91}, причем оно будет более точным, если в правую часть ввести в качестве слагаемого также свободный член A_0 .

Частными случаями соотношения (55) являются равенства (33), а также способ расчета методом интерполяции, предложенный Эвансом и Смитом⁹².

Авторы, производившие расчеты удерживаемых объемов по аддитивной схеме, применяли этот метод лишь к веществам одного класса. Действительно, при использовании многих сорбентов инкремент CH_2 -группы (или связи между вторичными углеродными атомами) может изменяться при переходе от одного гомологического ряда к другому. Это следует, в частности, из непараллельности прямых $\lg V_{\text{отн}} - n_c$ ^{20, 93}. Соответствующие прямые для различных классов углеводородов и их производных будут параллельными лишь при использовании неполярных сорбентов. В этом случае метод расчета характеристик удерживания по аддитивной схеме приобретает универсальность.

Очевидно, что величина инкремента указывает на селективность фазы в отношении компонентов, в молекулах которых имеется соответствующая группа или связь⁹⁴.

Существенными достоинствами в качестве характеристики удерживания обладает индекс удерживания⁷⁵, причем аддитивность приведенных характеристик влечет за собой и аддитивность индекса:

$$I = \sum n_{ij} B_{ij} + B_0 \quad (56)$$

где B_{ij} — инкремент связи (или структурной группы), B_0 — постоянная.

Из соотношения (56) вытекает отмеченное Эвансом и Смитом⁹⁵ постоянство в пределах гомологического ряда величины $M_e - M = \Delta M_e$, где M — молекулярный вес вещества, M_e — эффективный молекулярный вес, равный произведению индекса удерживания на сумму атомных весов углерода и двух атомов водорода (14,026), а также отмеченное Свободой⁹⁶ постоянство «характеристики удерживания функциональной группы».

Разность индексов удерживания двух компонентов, относящихся к различным гомологическим рядам, но имеющих одинаковое число углеродных атомов в молекулах, является характеристикой, позволяющей исследователю быстро оценить пригодность той или иной фазы для разделения конкретных смесей. Эта величина (δI) представляет собой разность инкрементов групп (или подтипов связей), имеющихся в молекулах разделяемых рядов, легко табулируется и не требует введения поправки на упругость паров, как это необходимо при использовании фактора δ . В том случае, когда угловые коэффициенты b гомологических рядов различны, следует использовать либо средние значения (как это делается при табулировании значений δ), либо табулировать величины c и d из уравнения (57):

$$\delta I = c + d n_c \quad (57)$$

Связь между δ и δI дана⁹⁷ уравнениями (58):

$$\lg \delta + b_p \Delta T_{\text{кил.}} = b \cdot \delta I$$

или

$$\lg \delta + b_p \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} = b \cdot \delta I \quad (58)$$

где p_1^0 и p_2^0 — упругости насыщенных паров разделляемых веществ, $\Delta T_{\text{кип}}$ — разность их температур кипения, b , b_t и b_p — коэффициенты из соотношений (33).

В качестве характеристики полярности неподвижной фазы используется также разность между индексами удерживания стандартного вещества на сквалане и исследуемой фазе⁹⁸. Наконец, Роршнейдер^{99, 100} предложил проводить расчет индексов удерживания по формуле:

$$I = I_0 + ax + by + cz + du + es \quad (59)$$

где I_0 — индекс удерживания на колонке со скваланом, a , b , c , d и e — характеристики анализируемого вещества, x , y , z и s — характеристики фазы.

До сих пор вопросы подбора неподвижных фаз рассматривались нами лишь с точки зрения получения определенной селективности без учета дополнительных ограничений, например времени анализа, длины колонки, ее гидравлического сопротивления¹ и т. д.

Представляется целесообразным осуществлять выбор оптимальных условий разделения: а) при заданной точности анализа (степени разделения наихудшим образом разделляемой пары компонентов) на колонке заданной длины с целью проведения наиболее быстрого разделения; б) на колонке заданной длины с целью наилучшего разделения; в) при заданной точности с целью проведения наиболее быстрого анализа. Поэтому в качестве основных свойств неподвижной фазы следует наряду с селективностью рассматривать сорбционную емкость фазы по отношению к наиболее сильно сорбирующемуся компоненту и диффузионные характеристики, определяемые вязкостью.

Если задача заключается в выборе сорбента для наиболее быстрого анализа при заданной точности на колонке заданной длины, то следует обратиться к модифицированному уравнению высоты, эквивалентной теоретической тарелке. Можно показать, что

$$\frac{H}{L} = A' + B't + C'/t \quad (60)$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке, t — время анализа, $A' = A/L$, $B' = B/L^2\Gamma_0$, $C' = C/\Gamma_0$, L — длина колонки, Γ_0 — общий коэффициент Генри наиболее сильно сорбирующегося компонента (отношение количества анализируемого вещества в 1 мл объема колонки к концентрации его в газовой фазе), A , B и C — константы уравнения Ван-Димтера²⁰. Отсюда, с учетом уравнения (2), имеем выражение (61):

$$K^2 = \frac{0,045 \cdot K_c^2}{A' + B't + C'/t} \quad (61)$$

Таким образом, выбор фазы определяется заданной величиной K , селективностью, а также значениями членов A' , B' и C' , зависящих от эффективности, длины колонки и сорбционной емкости. На рис. 8 приведены различные варианты графиков $K^2 - t$ для двух сравниваемых фаз. Из графиков видно, что в зависимости от заданной четкости разделения для более быстрого анализа предпочтительной может быть то одна, то другая фаза.

Время, которое необходимо затратить для того, чтобы получить разделение двухкомпонентной смеси при $K=1$, может быть рассчитано из соотношения:

$$\frac{t}{K_2} = 22,2 \frac{\Gamma_0 \cdot H}{K_c^2 \bar{a}} \quad (62)$$

где \bar{a} — средняя линейная скорость газа-носителя.

При анализе смесей, содержащих три и более компонентов, в абсолютном большинстве случаев критерии разделения между соседними пиками имеют различную величину. Таким образом, если для наихудшим образом разделяемой пары величину K подобрать равной 1, то между другими парами могут иметься «лишние» участки нулевой линии, соот-

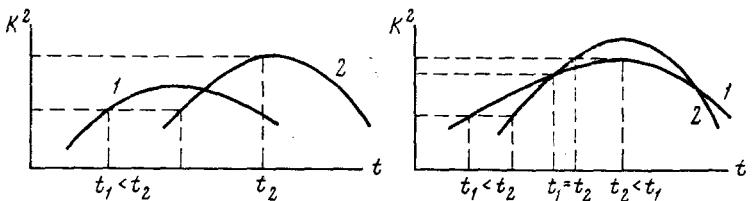


Рис. 8. Различные варианты графика зависимости между степенью разделения K и временем анализа на колонке заданной длины с сорбентами 1 и 2

ветствующие излишнему затраченному времени. Сюда же следует отнести и время от момента ввода пробы до начала элюирования первого пика. Если при прочих равных условиях изменить сорбционную способность неподвижной фазы таким образом, чтобы все компоненты разделялись с равными значениями K , время анализа станет существенно меньше. Другими словами, при переходе от двухкомпонентной смеси к многокомпонентной задача выбора оптимальных условий разделения существенно усложняется, поскольку здесь появляется новая переменная, которую можно грубо представить в виде изменения сорбционной емкости как функцию порядкового номера пика на хроматограмме.

Вопрос о количественной оценке равномерности разделения впервые был рассмотрен Петерсоном и Ландбергом ¹⁰¹.

В работах ^{5, 102} рекомендованы критерии равномерности разделения и «быстродействия», с помощью которых может быть осуществлен учет не только характеристик, определяющих разделение двухкомпонентных смесей (селективность, эффективность, сорбционная емкость), но также и тех, которые ранее оценивались лишь качественно (равномерность разделения пиков на хроматограмме, целесообразность использования многоступенчатых схем и т. д.).

Приведенный критерий равномерности $\bar{\Delta}$ равен (63):

$$\bar{\Delta} = \frac{n_k \tau \cdot K}{t} \quad (63)$$

где n_k — число пиков, τ — ширина наименее размытого пика (в единицах времени), измененная на высоте, соответствующей необходимой четкости разделения (например, при необходимости практически полного разделения — это основание пика), K — степень разделения наихудшим образом разделяемой пары.

Коэффициент «быстродействия» можно сформулировать в виде (64):

$$\lambda = \frac{n_k K^2}{t} = \frac{\bar{\Delta} K}{\tau} \quad (64)$$

В качестве примера использования величины λ для выбора неподвижной фазы может быть рассмотрено разделение смеси n -парафинов C_7-C_{10} на колонках с фазами различной полярности (скваланом и β, β' -дициандиэтилсульфидом) ⁶⁷. Соответствующие хроматограммы и графи-

ки зависимостей $\lg V^{\text{отн}} - n^{\text{C}}$ приведены на рис. 9. Хроматограммы получены при одинаковых рабочих условиях и одинаковой эффективности. Очевидно, что лучшее разделение на колонке данной длины достигается при использовании неполярного сорбента, когда $b=0,40$, и $k_c=0,86$ (для полярного сорбента $b=0,34$ и $k_c=0,75$). Однако если определяющим параметром является время анализа, следует сравнивать значения коэффициента «быстро-действия». В этом случае оказалось, что разделение данной смеси с заданной четкостью на колонке с полярной фазой можно провести приблизительно в 27 раз быстрее, чем на колонке с неполярной фазой, так как коэффициент «быстро-действия» здесь в 27 раз больше.

Если необходимо выбрать фазу, обеспечивающую наиболее быстрый анализ с заданной точностью на колонке заданной длины, то в этом случае выбор зависит от соответствующего значения K . Коль скоро достигнутая на полярной фазе величина K для наихудшим образом разделяемой пары (гептан — октан) соответствует заданной, то полярную фазу следует считать более предпочтительной, в противном случае должна быть избрана неполярная фаза.

Оценка условий хроматографического анализа и, в частности, пригодности той или иной неподвижной фазы для решения конкретной задачи может быть осуществлена с использованием некоторых элементов теории информации¹⁰³. Так, на основе концепции полезной информации¹⁰⁴ предложен метод¹⁰⁵, позволяющий сравнивать различные варианты анализа. Дефект информации представляет собой разность между неопределенностью N_x , получаемой в результате анализа, и энтропией S , причем

$$N_x = - \sum_{i=1}^{n_k-1} \frac{\psi_i}{\sum_{i=1}^{n_k-1} \psi_i} \text{ld} \frac{\psi_{i_0}}{\sum_{i=1}^{n_k-1} \psi_i}$$

и

$$S = \sum \frac{\psi_i}{\sum \psi_i} \text{ld} \frac{\psi_i}{\sum \psi_i} \quad (65)$$

ψ_i — степень разделения i -ой пары пиков, необходимая для достижения заданной точности, ψ_{i_0} — экспериментальное значение ψ , ld — двоичный логарифм, n_k — число пиков. Уменьшение дефекта информации свиде-

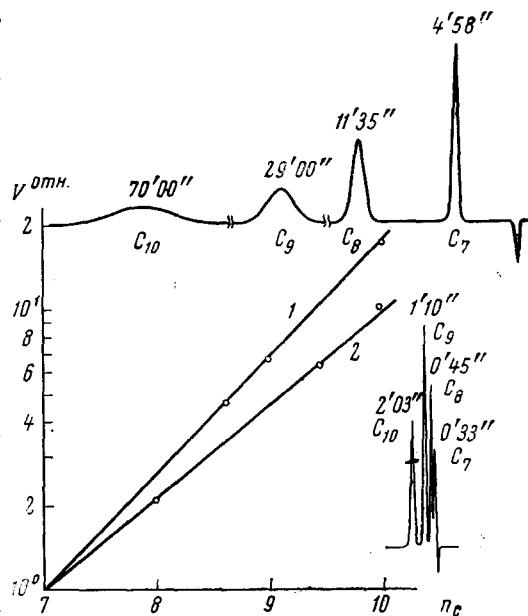


Рис. 9. График зависимости между относительным удерживаемым объемом n -парафинов и числом углеродных атомов в молекуле. Неподвижные фазы: сквалан (1) и дициандиэтилсульфид (2). Хроматограммы получены на колонках длиной 1,2 м при 60° и расходе газа-носителя 60 мл/мин

тельствует о том, что условия анализа становятся более удовлетворительными. Вместо величины ϕ могут быть использованы и другие критерии разделения, а также разности индексов удерживания соседних компонентов.

6. Бинарные сорбенты

Для оптимального разделения сложных смесей необходимы сорбенты строго определенной селективности. Задачи подбора таких сорбентов могут быть успешно решены путем использования бинарных сорбентов регулируемого состава. Так, для отделения непредельных газообразных углеводородов от предельных используется колонка с раствором нитрата серебра, однако парафиновые углеводороды элюируются в виде одного пика. В то же время колонка с неполярным вазелиновым маслом не всегда позволяет удовлетворительно отделять этан от этилена и пропан от пропилена, особенно если детектор обладает существенной инерционностью, а число теоретических тарелок в колонке невелико*. Для того чтобы получить четкое разделение всех пиков, целесообразно соединить обе колонки последовательно³⁵.

Колонки, содержащие два (или несколько) индивидуальных сорбента, могут быть подготовлены следующим образом: а) секции с индивидуальными сорбентами соединяются последовательно (составная колонка); б) индивидуальные неподвижные жидкости наносятся на твердый носитель, полученные сорбенты перемешиваются и загружаются в колонку (колонка со смешанным сорбентом); в) смесь неподвижных жидкостей наносится на твердый носитель (сорбент со смешанной фазой).

Зависимость элюционных характеристик веществ на колонках с бинарными сорбентами от соотношения между количествами индивидуальных неподвижных фаз изучалась в ряде работ 2, 35, 58, 62, 106–115.

В тех случаях, когда градиенты давления невелики, разделение, получаемое на составной колонке, практически идентично получаемому на колонке со смешанным сорбентом. Если же градиенты значительны, они оказывают влияние на величину суммарных сорбционных характеристик. Так, эффективный удерживаемый объем⁴ компонента на составной колонке равен

$$V_N = V_{N_1} \frac{j}{j_1} \cdot \frac{p_{01}}{p_0} + V_{N_2} \frac{j}{j_2} \quad (66)$$

где V_{N_1} и V_{N_2} — эффективные удерживаемые объемы компонента на секциях с первым и вторым сорбентом, j — фактор градиента давления в колонке¹¹⁶, j_1 и j_2 — факторы градиента давления в первой и второй секциях, p_0 — давление на выходе из колонки, p_{01} — давление на границе между секциями. Аналогичные зависимости справедливы и для других характеристик удерживания¹¹³.

При работе на составных колонках вследствие влияния градиентов давления имеет место весьма интересный эффект, впервые отмеченный в работе¹¹⁴. Изменение порядка следования секций может привести к изменению степени разделения компонентов и даже к изменению последовательности их элюирования. Этот эффект был использован, в частности, при разработке методики определения примесей пропадиена и метилацетилены в пропан-пропиленовой фракции¹¹⁷. Действительно, как видно из рис. 10 *Б*, *В* при одной последовательности секций пики пропа-

* При использовании высокоэффективной колонки на неполярном сорбенте осуществляется вполне удовлетворительное, хотя и неравномерное, разделение углеводородов C_1 — C_3 ¹⁰².

диена и метилацетиlena сливаются в один, что необходимо для получения сигнала, поступающего в систему регулирования процесса очистки пропан-пропиленовой фракции, при обратной последовательности пики

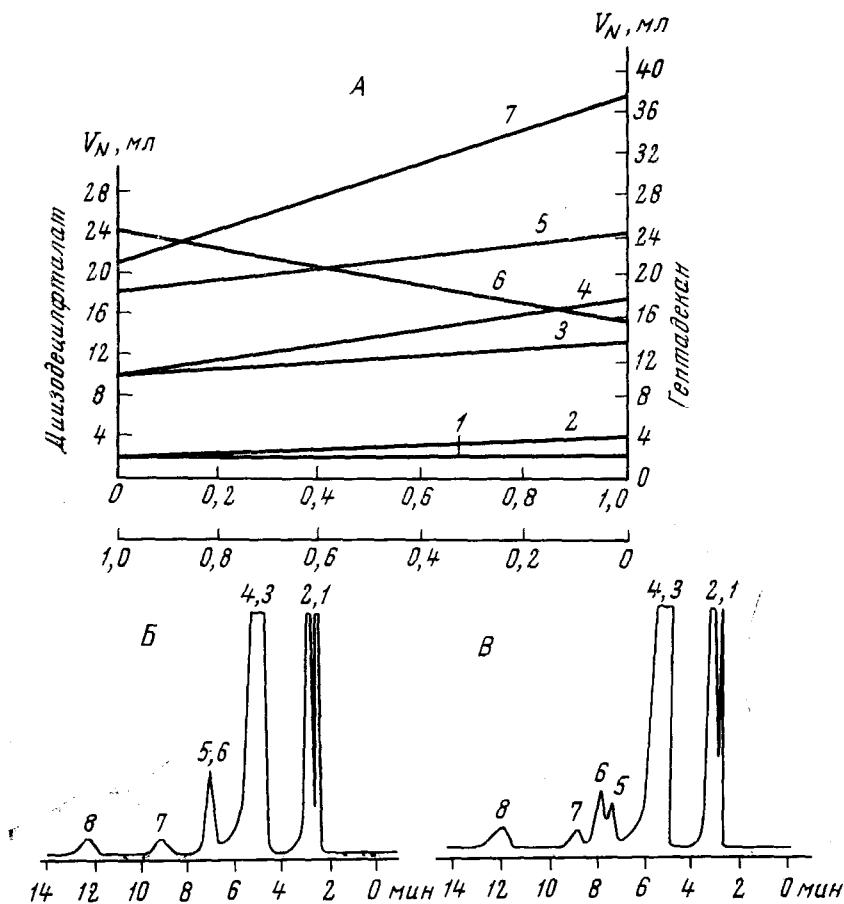


Рис. 10. График зависимости эффективного удерживаемого объема от соотношения эффективных длин секций с гептадеканом и диизододецилфталатом (A) и хроматограммы пропан-пропиленовой фракции на составной колонке длиной 7,1 м; Б — последовательность секций: 2,4 м с гептадеканом, 4,7 м с диизододецилфталатом; В — обратная последовательность. Температура 25°. 1 — этилен, 2 — этан, 3 — пропилен, 4 — пропан, 5 — аллен, 6 — метилацетилен, 7 — изобутан, 8 — *n*-бутан

разделяются, что целесообразно при осуществлении лабораторных анализов.

Для подбора оптимального состава сорбентов используются графические зависимости, причем в общем случае для составных колонок следует применять зависимости типа приведенной на рис. 10, A. Здесь на оси ординат откладываются характеристики удерживания (приведенное время удерживания, приведенный, эффективный или удельный удерживаемый объем), на оси абсцисс — соотношения между приведенными длинами секций 112 , причем приведенная длина секции равна выражению (67):

$$L_{npi} = L_i \frac{p_{0i}}{j_i} \quad (67)$$

где L_i — длина секции, p_{0i} — давление на выходе из секции, j_i — фактор градиента давления в данной секции.

Если пренебречь влиянием градиента давления, то на оси абсцисс могут быть отложены соотношения между истинными длинами секций.

Так, Роршнайдер⁵⁸, откладывая на оси ординат отношение $\left(\frac{L_R}{L_0}\right)$ времени удерживания компонента к времени удерживания несорбирующегося вещества, определил оптимальное соотношение между длинами секций с диэтилцианамидом и β, β' -дициандиэтиловым эфиром для анализа смеси углеводородов C_1-C_5 .

Исправленная ширина пика на составной колонке ($\omega, \text{мл}$) может быть определена из следующей формулы (68):

$$\omega^2 = \omega_1^2 \frac{p_{01}^2}{p_0^2} \frac{j_1^2}{j_0^2} + \omega_2^2 \frac{j_2^2}{j_0^2} \quad (68)$$

где ω_1 и ω_2 — исправленные ширины пиков на первой и второй секциях.

Аналогичным образом можно рассчитать число теоретических тарелок, коэффициент селективности и критерий разделения на составных колонках¹¹³. Так, степень разделения определяется уравнением (69):

$$F = \frac{\Delta V_R^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} = \frac{\left(\Delta V_{R_1}^0 \frac{p_{01}j_1}{p_0j_0} + \Delta V_{R_2}^0 \frac{j_2}{j_0} \right)^2}{\frac{\left(\Delta V_{R_1}^0 \frac{p_{01}j_1}{p_0j_0} \right)^2}{F_1} + \frac{\left(\Delta V_{R_2}^0 \frac{j_2}{j_0} \right)^2}{F_2}} \quad (69)$$

где ΔV_R — разность удерживаемых объемов компонентов на составной колонке, ω_1 и ω_2 — ширины пиков $\Delta V_{R_1}^0$ и $\Delta V_{R_2}^0$, — разности исправленных удерживаемых объемов на первой и второй секциях, $\Delta V_{R_1}^0$ и $\Delta V_{R_2}^0$ — критерий разделения на этих секциях.

Расчет колонок со смешанными сорбентами производится, естественно, гораздо проще расчета составных колонок, поскольку здесь оптимальное соотношение между количествами индивидуальных сорбентов не зависит от градиентов давления. Так, удельный удерживаемый объем на колонке со смешанным сорбентом равен

$$V_g = \frac{g_1}{g} V_{g_1} + \frac{g_2}{g} V_{g_2} \quad (70)$$

где V_{g_1} и V_{g_2} — удельные удерживаемые объемы на колонках с индивидуальными сорбентами ($\text{мл}/\text{г}$), $g = g_1 + g_2$, g_1 и g_2 — количества первой и второй неподвижных жидкостей (г).

Что касается колонок со смешанными фазами, то здесь элюционные характеристики определяются не линейной, а логарифмической интерполяцией. Действительно, из равенства свободных энергий следует уравнение (71):

$$\lg V_g = \frac{g_1}{g} \lg V_{g_1} + \frac{g_2}{g} \lg V_{g_2} \quad (71)$$

причем эта зависимость справедлива лишь в том случае, если избыточная энтропия смеси двух фаз равна нулю¹¹⁸. При этом же условии выражение для индекса удерживания примет вид (72):

$$I = I_1 \frac{g_1 \cdot b_1}{g_1 b_1 + g_2 b_2} + I_2 \frac{g_2 b_2}{g_1 b_1 + g_2 b_2} \quad (72)$$

где b_1 и b_2 — угловые коэффициенты зависимости $\lg V^{\text{отн}} - n_c$ на первой и второй фазах, I_1 и I_2 — индексы удерживания на колонках с индивидуальными фазами.

В заключение раздела укажем на работу ¹¹⁹, в которой оптимизация состава смешанной фазы осуществляется с помощью счетно-решающего устройства.

7. Влияние температуры на селективность фаз; температурные пределы их применения

Поскольку значения коэффициентов Генри, а также коэффициентов диффузии в значительной степени зависят от температуры, последняя является одним из основных факторов, определяющих время анализа, селективность колонки и величину размытия хроматографических зон.

Известно, что между значениями коэффициента Генри (Γ) и обратной абсолютной температурой $1/T$ существует экспоненциальная зависимость и, таким образом, увеличение температуры значительно уменьшает сорбционную емкость неподвижной фазы.

В качестве примера на рис. 11 приводится график зависимости между логарифмом относительного удерживаемого объема и обратной температурой * для некоторых парафинов и нафтенов на колонке с 12 вес. % трикрезилфосфатом на хромосорбе ¹²⁰. Обычно при увеличении температуры прямые, соответствующие индивидуальным компонентам, сближаются, что ведет к уменьшению коэффициентов селективности. Последнее особенно сильно проявляется в случае действия полярных сил.

Встречаются, однако, и некоторые аномалии. Так, на сорбенте, который приготавляется путем отверждения полиэфирной смолы непосредственно на поверхности твердого носителя, может быть осуществлен быстрый анализ смеси углеводородов C_6-C_{10} при $25-30^{\circ}\text{30}$. При этих условиях сорбент имеет умеренную селективность в случае разделения парафинов и алкилбензолов. При повышении температуры селективность существенно увеличивается ¹²¹. Это, очевидно, связано с тем, что сорбент обладает как адсорбционными, так и абсорбционными свойствами, причем вследствие уменьшения вязкости при повышенной температуре последние начинают проявляться более сильно.

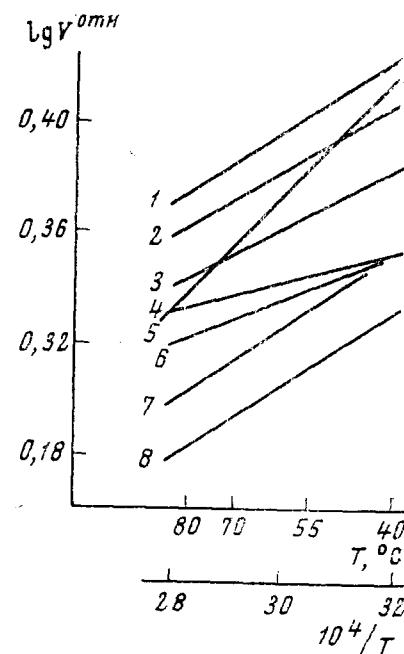


Рис. 11. График зависимости между относительным удерживаемым объемом и рабочей температурой колонки с трикрезилфосфатом (на оси абсцисс отложены температура в $^{\circ}\text{C}$ и величина $10^4/T$, где T — абсолютная температура). 1 — 1-транс-2-диметилцикlopентан, 2 — 1-транс-3-диметилцикlopентан, 3 — 1-цис-3-диметилцикlopентан, 4 — циклогексан, 5 — гептан, 6 — 1,1-диметилцикlopентан, 7 — 3-этилпентан, 8 — 2,2,4-триметилпентан

* Более точным во многих случаях является соотношение типа уравнения Антуа-на: $\lg V^{\text{отн}} = A + \frac{B}{C+T}$, где A , B и C — константы.

В нескольких работах¹²²⁻¹²⁴ описано хроматографическое разделение на колонках с фазами, обладающими анизотропными свойствами и образующими в некоторых интервалах температур жидкые кристаллы.

При повышении температуры выше определенного предела происходит резкое изменение удерживаемого объема, поскольку фаза переходит в изотропное состояние. Свойства некоторых веществ (в частности p -разоксифенетола) образовывать жидкые кристаллы и проявлять при этом селективность были использованы для разделения изомерных ксилолов.

Интересно также отметить, что в ряде случаев путем изменения температуры можно добиться изменения порядка элюирования веществ. Так, на рис. 11 видно, что пик гептана изменяет свое положение относительно пиков других веществ в зависимости от величины рабочей температуры.

Если величина G_S [см. уравнение (14)] для разделяемых компонентов равна, то коэффициент селективности колонки равен (73):

$$K_c = \frac{2 \kappa_1 G_S (e^{Q_2/RT} - e^{Q_1/RT})}{2 \kappa + \kappa_1 G_S (e^{Q_2/RT} + e^{Q_1/RT})} \quad (73)$$

где κ — доля объема колонки, занятая газовой фазой, κ_1 — для объема, занятая неподвижной жидкостью, Q_1 и Q_2 — теплоты растворения, R — универсальная газовая постоянная.

Для коэффициента диффузии в жидкой фазе справедлива зависимость (74):

$$D_{jk} = D_0 e^{-\beta Q/RT} \quad (74)$$

где D_0 — константа, β — коэффициент, значение которого может быть приближенно принято равным 0,35¹²⁵.

Анализ теоретических и практических данных показывает, что обычно степень разделения увеличивается при понижении температуры, однако это сопровождается увеличением времени анализа. Очевидно, целесообразно одновременное снижение рабочей температуры и процента пропитки^{126, 127}, если суммарная температурная зависимость селективности, сорбционной емкости и эффективности будет свидетельствовать об увеличении λ .

В случае заданного времени анализа для каждой системы имеется оптимальная температура, соответствующая максимальному значению степени разделения. При уменьшении сорбционной емкости эта точка сдвигается в сторону более низких температур⁸².

Как известно, область рабочих температур колонки ограничивается требованием практической нелетучести неподвижной фазы. Так рекомендуется, чтобы упругость пара фазы при рабочей температуре была не выше 0,5 мм рт. ст. (в отдельных случаях допускается упругость пара до 10 мм рт. ст.). Пределы рабочих температур для колонок с различными фазами даются в соответствующих таблицах^{3, 12}, причем эти пределы определяются не только природой фазы, но также типом детектора и другими условиями¹²⁹⁻¹³¹.

Поскольку упругость пара связана с температурой логарифмической зависимостью, «время жизни» колонки τ_k также логарифмически уменьшается с температурой. По Кайзеру⁹, $\lg \tau_k = \frac{k}{T}$, где k — константа.

Максимальная рабочая температура сорбентов с обычно используемыми неподвижными жидкостями такова, что потери в течение первого часа испытаний не превышают 1% от общего количества фазы, а при «стационарном состоянии» 0,1% (большие потери за первый час объясняются выделением летучих примесей)¹³². Лишь в редких случаях до-

пускаются более значительные потери; например, диметилформамид, обладающий высокой селективностью для разделения парафинов и олефинов, сильно летуч и даже при 20° потери составляют ~3% в час.

Метод определения летучести неподвижных фаз заключается в следующем¹³²: 2,0 г неподвижной фазы смешивают с 8,0 г прокаленного огнепротивного кирпича и помещают во взвешенную стеклянную трубку. Слой сорбента несколько уплотняется путем постукивания по трубке, последнюю вновь взвешивают и закрывают сверху слоем стекловаты. Затем трубку соединяют с линией азота и помещают в термостат, отрегулированный на заданную температуру. Расход азота поддерживается равным 15 мл/мин. Через час трубку удаляют из термостата, отделяют от линии подачи азота, охлаждают в экскаторе и взвешивают. Регистрируют потери в течение первого часа и средние потери в течение последующих трех часов.

8. Влияние неподвижной фазы на размытие хроматографических зон

Поскольку ширина пика зависит как от сорбционных характеристик, так и от значения коэффициента диффузии в жидкой фазе, очевидно, что природа неподвижной жидкости и условия ее работы оказывают существенное влияние на размытие хроматографических зон. Действительно, ширина пика на элюционной кривой связана с шириной на слое сорбента σ (см) соотношением:

$$\omega = \Gamma_0 \sigma \approx \Gamma_0 \sqrt{LH} \quad (75)$$

где Γ_0 — общий коэффициент Генри, H — высота, эквивалентная теоретической тарелке, L — длина колонки.

Влияние неподвижной фазы на размытие пиков в пределах гомологического ряда было рассмотрено в работе¹³³, в которой установлена линейная зависимость между логарифмом ширины пика и отношением температуры кипения вещества к температуре колонки.

Вследствие пропорциональности между шириной пика и общим коэффициентом Генри справедлива линейная зависимость между приведенной шириной пика (разностью между шириной пика анализируемого компонента и шириной пика несорбирующегося вещества) и числом углеродных атомов в молекуле. Эта зависимость имеет место и тогда, когда, эффективность колонки существенно изменяется при переходе от одного гомолога к другому.

Если определяющую роль в размытии зон играет внутренне-диффузионная массопередача, то степень разделения $K' = \frac{\Delta V_R/2}{\omega_{0,5(1)}}$, где ΔV_R — разность удерживаемых объемов соседних гомологов, $\omega_{0,5(1)}$ — полуширина пика первого из них, связана с числом углеродных атомов в молекуле соотношением (76):

$$\lg K' = a' + 0,5 b \cdot n_c \quad (76)$$

причем константа b соответствует таковой в уравнении (33) и, таким образом, наклон линии $\lg K' - n_c$ в два раза меньше наклона линии $\lg V^{\text{отн}} - n_c$ ⁵.

Одно из требований, предъявляемых к неподвижной жидкости, заключается в обеспечении низкой вязкости. Это совершенно естественно, если учесть, что вязкость обратно пропорциональна коэффициенту диффузии в жидкой фазе. Так, Даффилд и Роджерс¹³⁴ показали, что эфек-

тивность колонки с карбоваксом 400, имеющим вязкость 102 сантипуаза (при 25°), существенно ниже, чем в случае колонки с фенилацетонитрилом, имеющим вязкость 1,98 сантипуаза. Количественные соотношения, характеризующие влияние вязкости на эффективность, даны в работе 5, 130, 135.

Если считать, что эффективность колонки определяется лишь членом внутренне-диффузионной массопередачи, то отношение коэффициентов «быстродействия» для двух неподвижных жидкостей равно:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \left(\frac{K_{c2}}{K_{c1}} \right)^2 \left(\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \right)^2 \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \frac{\zeta_1}{\zeta_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0.5} \frac{\Gamma_{0,1}(n)}{\Gamma_{02}(n)} \quad (77)$$

где индексы 1 и 2 относятся к неподвижным фазам, K_c — коэффициенты селективности наихудшим образом разделяемой пары, индекс n относится к последнему компоненту, ζ — динамическая вязкость, M — молекулярный вес фазы.

Последнее соотношение позволяет оценить выигрыш во времени анализа, связанный с выбором фазы, имеющей малую вязкость. Примерами использования таких фаз являются скоростные анализы на колонках с ацилонитрилом и *n*-парафинами^{5, 102}.

Таким образом, приведенный в обзоре материал показывает, что учет физико-химических характеристик неподвижных фаз и различных зависимостей между ними и параметрами удерживания и размытия позволяет успешно решать задачи подбора оптимальных условий хроматографического разделения веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Жуховицкий, Н. М. Туркельтуб. Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
2. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии, «Химия» М., 1967.
3. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет. Газо-жидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966.
4. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Нефтехимия, 2, 940 (1962).
5. M. S. Wigdergaus, L. W. Andreejew, M. I. Afanasjew, O. G. Tschabrowa. Gas-Chromatog., 1965, Vorträge des V Symposiums in Berlin, Mai, 1965, стр. 565.
6. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, К. А. Гольберт, Усп. химии, 32, 755 (1963).
7. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Нефтехимия, 6, 123 (1966).
8. H. G. Strickler, Abhandl. der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Kl. fur Chemie, Geol. u Biol., 1959, № 9, 28.
9. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, III, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1962.
10. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., 51, 34 (1955).
11. V. I. Калмаковский, А. А. Жуховицкий, J. Chromatog., 18, 243 (1965).
12. H. Strickler, E. Kovats, Там же, 8, 289 (1962).
13. M. R. James, J. C. Giddings, R. A. Keller, J. Gas-Chromatog., 3, 57 (1965).
14. Б. И. Анивер, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтуб, Газовая хроматография. Тематический научно-технический сб., серия «Газобензиновое производство, использование природного и сжиженного газов», ГосИНТИ, М., 1962, стр. 44.
15. G. Burrows, F. H. Grace, J. Appl. Chem., 13, 430 (1963).
16. A. B. Littlewood, Analyt. Chem., 36, 1441 (1964); J. Gas-Chromatog., 1, N 5, 6; N 11, 16 (1963).
17. D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., 65, 766 (1961).
18. S. H. Langer, J. H. Purcell, Там же, 67, 263 (1963).
19. Э. Адлард, М. Кан, Б. Уитхем, Газовая хроматография. Труды III междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 334.
20. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959.
21. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, P. Zaal, Analyt. Chim. Acta, 13, 357 (1955).

22. М. И. Шахаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехиздат, М., 1956.
23. Я. Янак, И. Новак, Сб. Газовая хроматография, Тр. I. Всес. конфер. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 189.
24. Е. Kovats, А. В. Weiß, Ber. Bunsenges. phys. Chemie, **69**, 812 (1965).
25. С. Х. Бозанкуэ, Дж. О. Морган, Сб. Успехи и достижения газовой хроматографии, Гостехиздат, М., 1961, стр. 20.
26. А. Т. James, J. Chromatog., **2**, 552 (1959).
27. S. A. Ruse, B. A. Blythe, Analyt. Chem., **29**, 925 (1957).
28. D. Nagus, D. E. Chalkley, Fuel, **34**, 191 (1955).
29. C. Phillips, Gas-Chromatog., ed. V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson, Acad. Press, N. Y., 1958, p. 51.
30. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Р. А. Зимин, Химия и технол. топлив и масел, **1962**, № 4, 69.
31. М. E. Vedpas, D. S. Russell, Canad. J. Chem., **36**, 1272 (1958).
32. E. Gil-Av, J. Herling, J. Shabtai, J. Chromatog., **1**, 500 (1958); **2**, 406 (1959).
33. А. Н. Генкин, Сб. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука, Госхимиздат, Л., 1961, стр. 32.
34. М. A. Muhs, F. T. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4697 (1962).
35. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Химия и технол. топлив и масел, **1961**, № 11, 67.
36. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, А. Ф. Шляхов, Там же, **1962**, № 6, 7.
37. Д. А. Вяжирев, Л. Е. Решетникова, Сб. Газовая хроматография. Тр. III конференции по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 286.
38. А. Н. Король, ЖФХ, **39**, 555, 886 (1965).
39. Я. И. Яшин, Кандид. диссерт., МГУ, 1965 г.; А. В. Киселев, Я. И. Яшин, ЖФХ, **40**, 603 (1966).
40. R. L. Martin, Analyt. Chem., **33**, 347 (1961); **35**, 116 (1963).
41. R. L. Pescok, A. Yllane, A. Abdul-Karim, Там же, **36**, 452 (1964).
42. D. E. Martire, R. L. Pescok, J. H. Purnell, Nature, **203**, 1279 (1964).
43. C. J. Pierotti, C. H. Deal, E. R. Degg, R. E. Porter, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2989 (1957).
44. Э. Ф. Г. Херингтон, см.²⁵, стр. 67.
45. A. T. James, A. J. P. Martin, G. H. Smith, Biochem. J., **52**, 238 (1952).
46. Н. М. Теппен, Analyt. Chem., **30**, 2 (1958).
47. А. А. Жуховицкий, М. С. Селенкина, Н. М. Туркельтауб, Химия и технол. топлив и масел, **1960**, № 11, 57.
48. Л. Н. Воробьев, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **27**, 1045 (1962).
49. M. Wurst, Там же, **29**, 1458 (1964).
50. J. Frans, Там же, **25**, 1579 (1960).
51. D. E. Martire, Analyt. Chem., **33**, 1143 (1961).
52. Б. И. Анивер, А. А. Жуховицкий, И. Литовцева, В. М. Сахаров, Н. М. Туркельтауб, Ж. аналит. химии, **19**, 178 (1964).
53. В. М. Сахаров, Сб. Газовая хроматография НИИТЭХИМ, 1964, вып. 2, стр. 16.
54. P. Chovin, M. Dugros, 24 Congrès du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques, Paris, 5—8 Juin 1962, G. A. M. S. Ed. Paris, 1962, 203.
55. N. Petsev, Chr. Dimitrov, J. Chromatog., **20**, 15 (1965).
56. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андреев, Зав. лаб., **31**, 550 (1965).
57. А. Г. Шквира, М. С. Вигдергауз, Ж. аналит. химии, **21**, 625 (1966).
58. L. Rohrschneider, Ztschr. analyt. Chem., **170**, 256 (1959).
59. Р. И. Сидоров, И. И. Кабаева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1965, № 7, вып. 2, 101; Р. И. Сидоров, М. П. Иванова, Ж. аналит. химии, **21**, 479 (1966).
60. P. Chovin, J. Gas-Chromatog., **2**, 88 (1964).
61. V. R. Houben, Analyt. Chem., **34**, 488 (1962).
62. J. Maier, O. C. Kargath, J. Chromatog., **8**, 308 (1962).
63. В. М. Сахаров, Нефтехимия, **5**, 762, 771 (1965); см.³⁷, стр. 280.
64. P. Chovin, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1800.
65. F. Lazarise, S. Roumazielle, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3371.
66. J. Brown, J. Chromatog., **10**, 284 (1963).
67. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Сб. Газовая хроматография, вып. 5, НИИТЭХИМ, 1966, стр. 37.
68. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.
69. B. Smith, R. Ohlson, G. Lersson, Acta Chem. Scand., **17**, 436 (1963).
70. I. Brown, Austral. J. Appl. Sci., **11**, 403 (1960).
71. P. W. West, B. Sen, B. R. Sant, K. L. Mallik, J. G. Sen Gupta, J. Chromatog., **6**, 220 (1961).

72. R. A. Hively, J. Chem. Engng. Data, **5**, 237 (1960).
 73. S. M. Csicsery, H. Pines, J. Chromatog., **9**, 34 (1962).
 74. D. E. Martire, L. Z. Pollara, J. Chem. Engng. Data, **10**, 40 (1966).
 75. E. Kovats, W. Simons, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, **41**, 275 (1958).
 76. A. Wehrli, E. Kovats, Там же, **42**, 2709 (1959).
 77. E. Kovats, Ztschr. Analyt. Chem., **181**, 351 (1961).
 78. E. Kovats, P. B. Weiß, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **69**, 812 (1965).
 79. E. Baye, H. Rock, Angew. Chemie, **71**, 407 (1959).
 80. R. Kaiser, Gas-Chromatog., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.
 81. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, М. И. Афанасьев, Химия и технол. топлив и масел, **1964**, № 12, 61.
 82. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Нефтехимия, **1**, 706 (1961).
 83. B. A. Knights, G. H. Thomas, Nature, **194**, 833 (1962).
 84. B. A. Knights, G. H. Thomas, Chem. Ind., **1963**, 43.
 85. B. A. Knights, G. H. Thomas, J. Chem. Soc., **1963**, 3477.
 86. E. H. Ranshaw, J. Chromatog., **10**, 303 (1963).
 87. J. Chamberlain, B. A. Knights, G. H. Thomas, J. Endocrin., **26**, 367 (1963).
 88. В. Г. Березкин, Нефтехимия, **1**, 169 (1961).
 89. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Там же, **2**, 845 (1962).
 90. A. J. P. Martin, Biochem. Soc. Symposia (Cambridge, England), **3**, 4 (1950); Ann. Rev. Biochem., **19**, 517 (1950).
 91. J. A. Thomas, Analyt. Chem., **37**, 500 (1965).
 92. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatog., **5**, 300 (1961).
 93. P. Jarolimek, V. Wollrad, M. Streibl, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **29**, 2528 (1964).
 94. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1503.
 95. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatog., **8**, 303 (1962).
 96. P. A. T. Swoboda, Gas-Chromatography, 1962, ed. M. van Swaay. Butterworths, London, 1962, p. 30.
 97. L. Rohrschneider, Ztschr. analyt. Chem., **211**, 18 (1965).
 98. G. Schomburg, Ztschr. analyt. Chem., **200**, 360 (1964).
 99. L. Rohrschneider, J. Chromatog., **17**, 1 (1965).
 100. L. Rohrschneider, Там же, **22**, 6 (1966).
 101. D. L. Peterson, G. W. Lundberg, Analyt. Chem., **33**, 652 (1960).
 102. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андреев, О. Г. Чаброва, Ж. аналит. химии, **22**, 265 (1967).
 103. C. Shannon, Bell. System. Techn. J., **27**, 379, 623 (1948).
 104. М. М. Бонгард, Сб. Проблемы кибернетики. Гос. изд. физ.-мат. лит., М., 1963, вып. 9, 71.
 105. М. С. Вигдергауз, Тезисы докладов на IV Всес. научно-техн. конф. по газовой хроматографии, Киев, 25–28 октября 1966 г., стр. 27.
 106. A. Waksundzki, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 2001 (1962).
 107. A. Waksundzki, Z. Suprynowicz, T. Pietrusinska, Chemia Analityczna, **7**, 1043 (1962); **10**, 367, 377 (1965).
 108. А. Ваксундски, З. Супринович, см.³⁷, стр. 260.
 109. G. R. Hildebrand, C. N. Reilly, Analyt. Chem., **36**, 47 (1964).
 110. H. Pauschmann, Ztschr. analyt. Chemie, **211**, 32 (1965).
 111. В. Г. Березкин, Н. В. Сидорова, Нефтехимия, **3**, 144 (1963).
 112. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Там же, **2**, 852 (1962).
 113. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Там же, **4**, 119 (1964).
 114. А. А. Жуховицкий, М. С. Селенкина, Н. М. Туркельтуб, ЖФХ, **36**, 993 (1962).
 115. R. A. Keller, G. H. Stewart, Analyt. Chem., **36**, 1184 (1964).
 116. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
 117. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Ж. аналит. химии, **19**, 1122 (1964).
 118. A. Waksundzki, Z. Suprynowicz, J. Chromatog., **18**, 232 (1965).
 119. R. S. Porter, R. L. Hinkins, L. Tornheim, J. F. Johnson, Analyt. Chem., **36**, 260 (1964).
 120. B. D. Blaustein, C. Zahn, G. Pantages, J. Chromatog., **12**, 104 (1963).
 121. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Химия и технол. топлив и масел, 1965, № 5, 55.
 122. H. Kelker, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 698 (1963).
 123. H. Kelker, Ztschr. analyt. Chem., **198**, 254 (1963); **220**, 1 (1966); см.⁵, стр. 271.
 124. M. J. S. Dewar, J. P. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5235 (1964); J. Org. Chem., **30**, 3485 (1965).
 125. J. C. Giddings, Analyt. Chem., **32**, 1707 (1960).
 126. J. C. Giddings, Analyt. Chim. Acta, **27**, 207 (1962).
 127. C. Hishta, J. P. Messerly, R. F. Resenke, Analyt. Chem., **32**, 880 (1960); **32**, 1730 (1960).

128. Standard Perkin-Elmer colums and their applications. Материалы фирмы «Perkin-Elmer Corp», Norwalk, Conn., USA.
129. S. J. Hawkes, J. C. Giddings, *Analyt. Chem.*, **36**, 2229 (1964).
130. S. J. Hawkes, E. F. Monney, *Там же*, **36**, 1473 (1964).
131. В. Джеррард, С. Хаукес, Э. Муни, Сб. Газовая хроматография. Тр. III Междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 267.
132. Materials for Gas Chromatography, May & Baker Ltd. Dagenham, England, 1961.
133. Н. М. Туркельтуб, А. А. Жуховицкий, Л. Н. Васильева, А. И. Караволова, Сб. Газовая хроматография, НИИГЭХИМ, М., вып. 1, стр. 30.
134. J. J. Duffield, L. B. Rogers, *Analyt. Chem.*, **32**, 340 (1960).
135. W. J. de Wet, V. Pretorius, *Там же*, **32**, 340 (1960).

НИИ синтетических спиртов
и органических продуктов
Новокуйбышевск