

УДК 543.544

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ЭЛЮЭНТА

М. С. Вигдергауз и В. И. Семкин

Рассмотрено влияние давления на эффективность хроматографической колонки и селективность неподвижной фазы. Показана роль градиентов давления вдоль колонки. Обсуждена возможность резкого повышения эффективности путем турбулизации потока газа-носителя. Особое внимание уделено использованию элюентов при сверхкритических условиях, что обеспечивает миграцию вдоль колонки нелетучих соединений с молекулярным весом до 400 000.

Показаны возможности хроматографического изучения неидеальности газовой фазы, в частности, определения вторых смешанных вириальных коэффициентов в уравнении газового состояния и поправок на неидеальность, вводимых при определении коэффициентов активности веществ в растворах.

Библиография — 115 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1973
II. Влияние давления на эффективность хроматографической колонки	1075
III. Влияние неидеальности газовой фазы на удерживание сорбатов в хроматографической колонке	1079
IV. Определение физико-химических характеристик веществ методом газовой хроматографии при повышенном давлении	1089

I. ВВЕДЕНИЕ

Выдающиеся успехи аналитической газовой хроматографии, достигнутые с 1958 г., были связаны, в основном, с использованием капиллярных колонок¹ и высокочувствительных детекторов ионизационного типа^{2, 3}. Это позволило сделать газовую хроматографию универсальным методом анализа сложных смесей органических и неорганических соединений, начиная от легких газов и кончая веществами с давлением насыщенного пара при температуре опыта порядка тысячных долей мм рт. ст.⁴. Чувствительность детектирующих устройств достигла уровня 10^{-7} — 10^{-8} мг, что позволило уменьшить размер анализируемой пробы до 10^{-2} — 10^{-4} мг⁵. Обычной стала эффективность капиллярных колонок, измеряемая сотнями тысяч теоретических тарелок^{6, 7} и обеспечивающая в ряде случаев разделение конформационных изомеров⁸, а также изучение изотопных эффектов⁹. Появилась возможность сократить цикл анализа настолько, что для разделения смесей легких углеводородных газов потребовалось время, измеряемое лишь секундами^{10, 11}.

Поскольку все эти возможности газовой хроматографии отвечали актуальным потребностям науки и практики, их реализация применительно к самым различным органическим и неорганическим объектам была осуществлена очень быстро, в связи с чем появилась необходимость дальнейшего развития аналитической хроматографии с целью получения возможности анализа высокомолекулярных соединений, а также малоустойчивых веществ (без применения реакционной хроматографии).

Совершенно естественно, что расширение объектов хроматографического разделения в сторону высокомолекулярных веществ может быть осуществлено путем существенного уменьшения коэффициентов распределения сорбатов.

Именно в этом направлении и шло развитие газовой хроматографии, основными этапами которого были переход к газо-жидкостной хроматографии, уменьшение степени пропитки носителя неподвижной фазой, переход к капиллярной хроматографии, программирование температуры колонки и использование слабых адсорбентов. Действительно, величина частного коэффициента Генри (отношение емкостей неподвижной и подвижной фаз):

$$\Gamma^1 = \frac{t_R}{t_0} - 1 = \frac{c_s}{c_r} \frac{\kappa_1}{\kappa} \quad (1)$$

связана с временем удерживания сорбата t_R (t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества), определяется значениями концентрации сорбата в газовой c_r и сорбционной c_s фазах и отношением объемов κ и κ_1 , занимаемых этими фазами в колонке.

Так, переход к газо-жидкостной хроматографии и слабым адсорбентам, а также к программированию температуры отвечает уменьшению величины c_s , использование колонок с малым процентом пропитки — капиллярных колонок — уменьшению κ_1 и увеличению κ .

Дальнейшее уменьшение коэффициентов распределения с тем, чтобы они практически не зависели от давления пара сорбатов, может быть осуществлено путем повышения растворимости сорбатов в подвижной фазе. С этой целью в качестве элюентов используются либо газы при повышенном давлении, либо жидкости.

Первая работа в области газовой хроматографии при давлении выше 100 атм принадлежит Клесперу и др.¹², которым удалось разделить смесь порфиринов. Дальнейшие исследования Гиддингса и др.¹³⁻¹⁵, а также Сая и др.¹⁶⁻¹⁸ показали возможность анализировать с помощью газовой хроматографии многоядерную ароматику, полимеры с молекулярными весами до 400 000 и ряд других высокомолекулярных соединений.

Как указано Гиддингсом¹⁵, газовая хроматография при высоких давлениях имеет три основных преимущества перед жидкостной хроматографией: 1) возможность регулирования коэффициента распределения сорбатов между неподвижной и подвижной фазами — в широких пределах путем изменения давления; 2) меньшая продолжительность анализа вследствие меньшей вязкости подвижной фазы и большего значения коэффициента диффузии сорбатов; 3) возможность использования высокочувствительных детекторов, применяемых в газовой хроматографии.

Повышение давления в колонке оказывает влияние как на время анализа, так и на селективность колонки и ее эффективность и поэтому давление является одним из основных факторов, определяющих быстрое действие колонки.

Коэффициент быстрогодействия^{19, 20}

$$\lambda = \frac{n_k \cdot K^2}{t} \sim k_s \left(\frac{\Gamma'}{\Gamma' + 1} \right)^2 \cdot \frac{n}{t} \quad (2)$$

где n_k — число пиков на хроматограмме, K — степень разделения наилучшим образом разделяемой пары, t — время анализа, k_s — коэффициент селективности сорбата, n — число теоретических тарелок,

$\Gamma' = \Gamma \frac{\kappa_1}{\kappa}$ — частный коэффициент Генри (среднее значение для компонентов наихудшим образом разделяемой пары), Γ — истинный коэффициент Генри (отношение концентраций сорбата, выраженных в г/мл, в неподвижной и подвижной фазах). Действительно, так как величина k_s определяется значением коэффициента Γ для компонентов наихудшим образом разделяемой пары, а величина t — коэффициентом Γ наиболее сильно сорбирующегося компонента смеси, все факторы правой части соотношения (2) связаны с природой элюента и его давлением.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению этих зависимостей, а также практических возможностей хроматографического анализа, проводимого при повышенном давлении.

Наряду с существенным прогрессом в области аналитической хроматографии повышение давления создает дополнительные возможности и при неаналитическом применении газовой хроматографии. Сюда следует отнести методы изучения неидеальности газовой фазы, определения констант фазовых равновесий в многокомпонентных системах и т. д., что также рассматривается ниже.

II. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Зависимость эффективности колонки от давления в тех случаях, когда последнее не превышает 5 атм и, таким образом, не сказываются эффекты неидеальности газовой фазы, рассмотрена в работах²¹⁻³⁴. Если считать, что динамическая вязкость газа-носителя, а также проницаемость колонки не зависят от давления и допустить наличие ламинарного режима, то квадрат ширины полосы анализируемого компонента

$$\sigma_{ст}^2 = \int_0^L H \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 dx \quad (3)$$

(H — высота, эквивалентная теоретической тарелке, в том сечении колонки, где давление равно P ; P_0 — давление на выходе из колонки) определяется как:

$$\sigma_{ст}^2 = L \left(A + \frac{B}{\bar{P}\alpha} + E\bar{P}\alpha + C_2\bar{P}^{0.5}\bar{\alpha}^{0.5} \right) \frac{1}{\chi^2} + LC_1\bar{\alpha} \cdot \frac{1}{j^2} \quad (4)$$

Здесь $\sigma_{ст}$ — среднее стандартное отклонение (половина ширины пика на высоте, равной $1/\sqrt{e}$ высоты максимума) на слое сорбента в момент элюирования зоны, L — длина колонки, A — член вихревой диффузии в уравнении для высоты, эквивалентной теоретической тарелке, B — член молекулярной диффузии, E — соответствует вкладам стеночного эффекта, внешней диффузии слабо сорбирующихся веществ и динамической диффузии, C_2 — член внешне-диффузионной массопередачи (в интерпретации Жуховицкого и Туркельтауба³⁵), C_1 — член внутренне-диффузионной массопередачи, \bar{P} — среднее давление в колонке, $\bar{\alpha}$ — средняя линейная скорость газа-носителя,

$$\chi = \sqrt{\frac{2}{(P_1/P_0)^2 + 1}}, j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1},$$

P_1 — давление на входе в колонку, P_0 — давление на выходе из колонки.

При давлениях, измеряемых сотнями атмосфер, когда газ значительным образом отклоняется от идеальности и ни вязкость его, ни произ-

ведение $P\alpha$, ни коэффициент распределения сорбата не являются постоянными по длине колонки, интегрирование уравнения (3) приведет к весьма сложным соотношениям³⁶.

Значения факторов χ и j весьма близки друг к другу, отношение j^2/χ^2 не превышает $9/8$. Отсюда был сделан вывод³³, что эффективность колонки практически не зависит от перепада давлений, а определяется лишь влиянием среднего давления в колонке. Действительно, если лимитирующим процессом размытия считать внутреннюю диффузию, то число теоретических тарелок, определяемое на основании экспериментальных значений удерживаемого объема V_R и ширины пика ω (мл)

$$n = \frac{V_R^2}{\omega^2} = \frac{V_R^{02}}{j^2} \cdot \frac{j^2}{\omega^{02}} = n^0 \quad (5)$$

Здесь $V_R^0 = V_R \cdot j$ — исправленный удерживаемый объем, $\omega^0 = \omega \cdot j$ — исправленная ширина пика, n^0 — исправленное число теоретических тарелок, соответствующее среднему давлению \bar{P} при практическом отсутствии перепада давления вдоль колонки.

Если член C_1 не играет существенной роли, то³⁷

$$n = \frac{V_R^{02}}{j^2} \cdot \frac{\chi^2}{\omega^{02}} = n^0 \cdot \frac{\chi^2}{j^2} \quad (6)$$

Таким образом, снижение числа теоретических тарелок при больших градиентах давления невелико (во всяком случае не более 11,1%*).

Отсюда следует, что высота, эквивалентная теоретической тарелке,

$$H = \frac{L}{n} = \frac{j^2}{\chi^2} \left(A + \frac{B}{\bar{P}\alpha} + E\bar{P}\alpha + C_2\bar{P}^{0,5}\alpha^{0,5} \right) + C_1\alpha \approx H^0 \quad (7)$$

где H^0 соответствует давлению \bar{P} и малым градиентам.

Обозначив $\bar{P}\alpha = r$, имеем минимальное значение H^0

$$H^0 = A + \frac{B}{r} + Er + C_2r^{0,5} + C_1\frac{r}{\bar{P}} \quad (8)$$

Если для простоты пренебречь членом C_2 , то

$$H_{\min}^0 = A + 2\sqrt{B\left(\frac{C_1}{\bar{P}} + E\right)}, \quad (9)$$

соответствующая ей величина r

$$r_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{\frac{C_1}{\bar{P}} + E}} \quad (10)$$

Влияние давления на продолжительность анализа может быть оценено с помощью коэффициента быстрогодействия. Если работа осуществляется при скоростях, когда основной вклад в размытие зон вносят члены E и C , то³³

$$\lambda \sim \frac{n}{t} \sim \frac{1}{E\bar{P} + C_1} \quad (11)$$

* Следует отметить, что сделанные выводы не зависят от принятой модели размытия. Идентичные результаты получены и при использовании «сопряженной» теории Гиддингса³⁸.

Из приведенных соотношений вытекает, в частности, следующие выводы.

1. Эффективность колонки улучшается с повышением давления, если разделение производится при оптимальных значениях скорости газа-носителя.

2. Оптимальная скорость газа-носителя уменьшается с повышением давления в колонке. Действительно, как видно, например, из рис. 1, при повышении давления левая ветвь гиперболы переходит в область весьма низких скоростей.

3. Коэффициент быстрогодействия с уменьшением давления асимптотически увеличивается и стремится к пределу, пропорциональному $1/C_1$. Таким образом, для ускорения анализа целесообразно использовать небольшой вакуум³³.

4. При постоянной средней скорости в колонке зависимость между H и средним давлением \bar{P} представляет собой гиперболу с пологой кривой ветвью²⁸ (см. уравнение (7)).

5. График зависимости $H-\alpha_0$ (α_0 — линейная скорость газа на выходе из колонки) не представляет собой гиперболы, правая часть кривой вследствие уменьшения члена $C_1 r/P$ (см. уравнение (8), допускается $\bar{P}\alpha_0 = P_0\alpha_0$) при увеличении скорости становится все более пологой^{17, 33}.

Влияние на эффективность высоких давлений, порядка десятков и сотен атмосфер, рассмотрено Гиддингсом и др.³⁹⁻⁴². Если считать скорость газа в этих условиях практически пропорциональной давлению на входе в колонку P_1 , то уравнение (7) принимает вид

$$H \approx A + \frac{B}{P_1^2} + EP_1^2 + (C_1 + C_2)P_1 \quad (12)$$

(для простоты сохраняем те же обозначения).

В то же время, в соответствии с «сопряженной» теорией Гиддингса³⁹,

$$H \approx \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{EP_1^2}} + \frac{B}{P_1^2} + C_1 P_1 \quad (13)$$

и, в наших терминах, так как $t = \frac{L}{\alpha} \Gamma_0$, где $\Gamma_0 = \Gamma \kappa_1 + \kappa$, и $n = \frac{L}{H}$,

$$\lambda \sim \frac{n}{t} \sim \frac{\alpha}{H \Gamma_0} \sim \frac{1}{\frac{H}{P_1} \Gamma_0} \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) следует, что при повышении давления коэффициент быстрогодействия стремится к величине $\frac{1}{C_1 \Gamma_0}$ (если не учитывать влияния давления на селективность колонки).

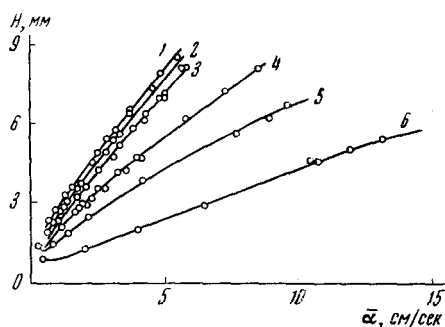


Рис. 1. Влияние давления на зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от средней скорости газа-носителя. Сорбат — пентан, элюент — двуокись углерода. Температура 40° 17. 1 — 50 атм, 2 — 40 атм, 3 — 30 атм, 4 — 20 атм, 5 — 10 атм, 6 — 5 атм

Гиддингс⁴³ показал, что минимальное время, необходимое для достижения эффективности n теоретических тарелок при давлении на входе P_1 , равно

$$t = nC_1\Gamma_0 \cdot \frac{P_1^2}{P_1^2 - P_c^2}, \quad (15)$$

где P_c — «критическое» давление, необходимое для получения заданной эффективности⁴⁴ и имеющее для обычных насадочных колонок величину порядка $4 \cdot 10^{-2} \sqrt{n}$. Если необходимо получить критерий разделения $K=1$, то

$$P_c \approx \frac{0,2}{K_c} \quad (16)$$

При $P_1 \gg P_c$ и $t = nC_1\Gamma_0$ может быть достигнуто весьма значительное ускорение. Так, на рис. 2 приведена хроматограмма газов нефтепереработки, полученная при $P_1 = 172,6$ атм за время менее 1 мин.

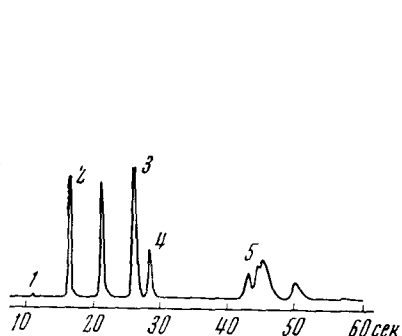


Рис. 2. Разделение газа нефтепереработки. Колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 0,47 мм. Сорбент — окись алюминия. Давление на входе в колонку 172,6 атм. Температура 25°. 1 — воздух; 2 — пропан; 3 — *i*-бутан; 4 — *n*-бутан; 5 — *i*-бутилен⁴⁰

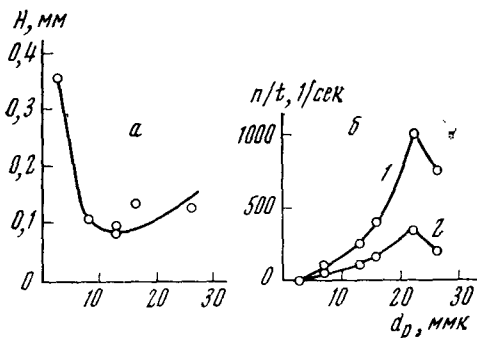


Рис. 3. а — График зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от среднего диаметра зерна насадки. Адсорбент — окись алюминия⁴⁰. б — График зависимости числа теоретических тарелок, генерируемых за сек. для метана (1) и бутана (2), от среднего диаметра зерна окиси алюминия⁴⁰

В тех случаях, когда имеется возможность существенно снизить влияние неравновесности, проявляется влияние на эффективность фактора вихревой диффузии $A = 2\lambda_1 d_p$, где λ_1 — коэффициент извилистости, d_p — диаметр зерна сорбента. На рис. 3 приведен график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, и отношение n/t от диаметра зерна при использовании колонки диаметром 0,47 мм.

Расчеты⁴³ показывают, что

$$\frac{n^2}{t} = (10^6 \div 10^7) \Delta P, \quad (17)$$

где ΔP — перепад давления в колонке.

Все вышеприведенные соображения основывались на допущении ламинарного потока газа, который наблюдается при обычных скоростях в хроматографической колонке. Турбулизация потока, приводящая к выравниванию скоростей по сечению трубки и улучшению массопередачи между фазами⁴⁵⁻⁵² вызывает спад правой ветви кривой $H-\alpha$ при достижении необходимых значений критерия Рейнольдса $Re = \frac{d\alpha\rho}{\eta}$; где ρ

и η — соответственно плотность и динамическая вязкость газа, d — гидравлический диаметр трубки. Наряду с увеличением скорости при повышении давления существенно растет плотность элюента и, например, для двуокиси углерода при 80 атм (40°) отношение ρ/η составляет 1000 сек/см², в то время как при 1 атм это отношение равно лишь 1 сек/см²¹⁷.

Если в капиллярах переход к турбулентному режиму отвечает обычному значению $Re=2130$, то в насадочных колонках такой режим наступает существенно раньше, при Re порядка $1 \div 100$ ⁴³.

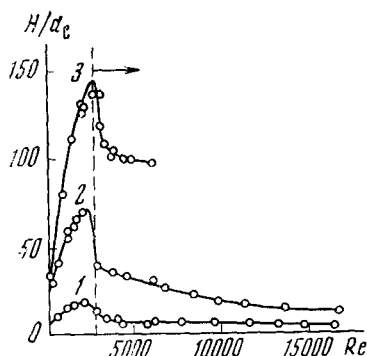


Рис. 4. График зависимости между приведенной высотой теоретической тарелки и числом Рейнольдса для метана в азоте (1), пентана в азоте (2) и пентана в гелии (3). Капиллярная колонка длиной 21,3 м. Температура 0° ⁴⁵

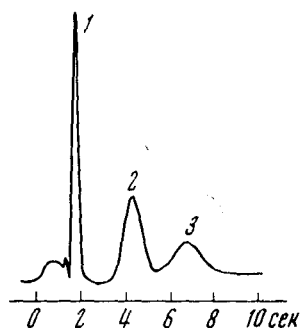


Рис. 5. Хроматограмма разделения легких углеводородов в турбулентном режиме потока гелия ($Re \approx 7000$). Температура -74° . Давление на входе в колонку 144 атм. 1 — пропан; 2 — n-бутан; 3 — n-пентан⁴⁵

Гиддингсу и др.⁴⁵ при давлении до 2000 атм удалось добиться величины Re около 16 000 при средней скорости выше 2000 см/сек, что соответствовало скорости на выходе из колонки приближающейся к скорости звука. На рис. 4 приведен график зависимости эффективности (отношения H к диаметру) капиллярной колонки, стенки которой покрыты слоем адсорбента⁵³, от числа Рейнольдса. На графике видно, что при переходе к турбулентному режиму происходит резкое повышение эффективности (величина h в 40 раз меньше, чем предсказывается обычной теорией, основанной на допущении ламинарного потока).

Как указано Гиддингсом и др., при $Re=16\,000$ быстроедействие колонки таково, что в случае пентана (газ-носитель — азот) колонка генерирует 2500 теоретических тарелок в 1 сек., для метана эта величина превышает 8000. На рис. 5 приведена хроматограмма легких углеводородов, полученная при -74° и давлении на входе в колонку 144 атм, что соответствует $Re \approx 7000$.

Аналогичный эффект был отмечен и в случае насадочных колонок⁴⁵.

III. ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Впервые влияние неидеальности газа-носителя на характеристики удерживания сорбатов отметили Голдап и др.⁵⁴, которые показали, что при работе с длинными капиллярными колонками при давлении на входе ~ 10 атм замена газа-носителя водорода на азот вызывает изменение селективности разделения углеводородов. Это явление было связано^{54, 55} с зависимостью между коэффициентом Γ' и вторым вириальным коэф-

фициентом в уравнении газового состояния смеси сорбата с газом-носителем. Эта зависимость вытекает из известного соотношения⁵⁶:

$$\Gamma = \Gamma^0 e^{\beta P} \quad (18)$$

где коэффициент Γ^0 отвечает $P \rightarrow 0$, β — коэффициент, величина которого определяется неидеальностью газовой фазы (см. раздел IV).

Авторы настоящего обзора^{57, 58} изучали хроматографическое поведение углеводородов широких нефтяных фракций на капиллярных колонках с октадецеином-1 и полиэтиленгликолем-400 при давлениях на входе до 30 атм и использовании в качестве газов-носителей гелия, азота, аргона и двуокиси углерода.

Показано, в частности, что в исследованной области давлений наблюдается практически линейная связь между индексом удерживания сорбата и средним давлением в колонке, причем величина наклона прямой $(\partial I / \partial P)_T$ чувствительна к строению молекулы сорбата и различается для изопарафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, что приводит в ряде случаев к инверсии порядка элюирования. В случае колонки с полиэтиленгликолем изменение индекса удерживания алкилбензолов при повышении давления до 30 атм составляет 30—40 единиц, что существенно повышает селективность отделения ароматических углеводородов от парафиновых.

Гиддингс⁵⁹ при рассмотрении влияния неидеальности газовой фазы на характеристики удерживания исходил из соотношения:

$$RT \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial P} \right)_T = -\delta V_1^0 \quad (19)$$

где δV_1^0 — изменение парциального мольного объема сорбата при переходе из жидкой фазы в газообразную. Так, если при низких давлениях два сорбата имеют практически одинаковые характеристики удерживания ($\Gamma_1 = \Gamma_2$), то в тех случаях, когда значения δV_1^0 для указанных сорбатов различаются, с ростом давления может быть достигнута достаточная для четкого разделения величина коэффициента селективности $k_c = \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_1}$. Интегрирование соотношения (19) дает:

$$k_c = -P \Delta (\delta V_1^0) / RT \quad (20)$$

где $\Delta (\delta V_1^0)$ — разность значений δV_1^0 сорбатов.

Если, например, для достаточно малого разделения сорбатов достаточно $k_c = 0,1$, то при $T = 300^\circ \text{K}$ и $\Delta (\delta V_1^0) = 5 \text{ см}^3/\text{моль}$ необходимо давление порядка 500 атм.

Очевидно, что последнее соотношение следует рассматривать в совокупности с уравнением (17), характеризующим увеличение четкости разделения с ростом давления при постоянном значении коэффициента селективности.

Поскольку с повышением давления происходит увеличение концентрации сорбата в газовой фазе, и следовательно, уменьшение величины коэффициента распределения, становится возможным хроматографический анализ веществ, летучесть которых недостаточна для элюирования при обычных условиях, а также соединений, разлагающихся при повышенных температурах.

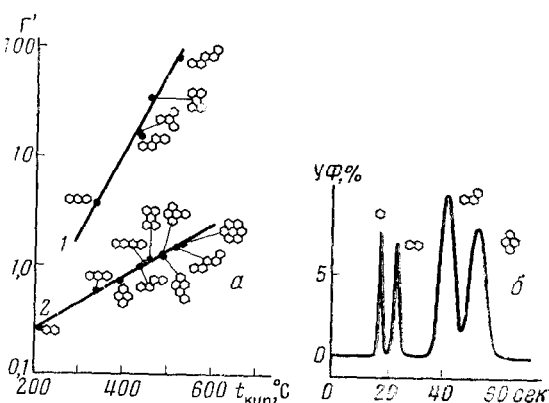
Так, Клеспер и др.¹², используя в качестве подвижной фазы фреоны при сверхкритических условиях (температура $150\text{—}170^\circ$, давление — до 136 атм), добились элюирования из хроматографической колонки порфиринов, которые не могли анализироваться при более высоких температу-

рах вследствие термической нестабильности. В дальнейшем Сай и Риндерс^{18, 60-62} детально исследовав возможности элюентов (пентана, изопропанола и диэтилового эфира) при сверхкритических условиях, развили метод «флюидной» хроматографии, с помощью которого анализировались многоядерные ароматические углеводороды и другие соединения с т. кип. до 600°. При этом летучесть сорбатов повышалась по сравнению с летучестью при обычных давлениях в 10^3 — 10^4 раз.

Рис. 6. Разделение конденсированной полиядерной ароматики с помощью флюидной хроматографии.

а — График зависимости между коэффициентом распределения Γ и температурой кипения сорбатов. 1 — Высокотемпературная газовая хроматография при 460°. Адсорбент — окись алюминия, обработанная NaOH. Газ-носитель — гелий при 1,5 атм. 2 — Флюид — адсорбционная хроматография при 245°. Адсорбент — немодифицированная окись алюминия. Флюид — изопропанол.

б — Флюид — адсорбционная хроматография. Адсорбент — окись алюминия. Флюид — *n*-пентан. Температура 213°. Давление 50 атм^{18, 60, 61}



На рис. 6 (а, б) приведены графики зависимости коэффициента Γ от температуры кипения сорбатов, из которых видно, в частности, что наибольшее увеличение летучести при переходе к сверхкритическим условиям наблюдается для наиболее тяжелых сорбатов. Для элюирования смеси бензола, нафталина, фенантрена и пирена на колонке с окисью алюминия при 213° и 50 атм (элюент — *n*-пентан) достаточным оказалось время ~1 мин.

Гиддингс и др.¹³⁻¹⁵, использовавшие в качестве элюентов двуокись углерода и аммиак при сверхкритических температурах и давлениях до 2000 атм, вызвали миграцию по колонке соединений с молекулярным весом до 400 000 при повышении летучести сорбатов в 10^6 раз.

Одним из основных факторов, определяющих растворимость сорбата в подвижной фазе, следует считать плотностью последнего*. Гиддингс и др.¹⁵, рассматривая влияние плотности элюента на его растворяющую способность, использовали параметр растворимости Гильдебранда⁶³ δ , величина которого может быть определена как

$$\delta = 1,25 \cdot P_{кр}^{0,5} \cdot \rho / \rho_{ж}, \quad (21)$$

где $P_{кр}$ — критическое давление, ρ — плотность элюента, $\rho_{кр}$ — его плотность в жидкостно-подобном состоянии. При достижении плотности жидкости (в случае давлений порядка 1000 атм) параметр растворимости приобретает максимальное значение $\delta_{ж} = 1,25 P_{кр}^{0,5}$. Если считать, что величина δ одинакова для жидкости и для газа, имеющего плотность жидкости, то

$$\delta = \delta_{ж} \cdot \rho / \rho_{ж} \quad (22)$$

* Поэтому Гиддингс¹⁵ предложил для метода название «плотностная хроматография».

Таким образом, в случае работы при высоких давлениях, когда растворимость сорбата в подвижной фазе сравнима по величине с растворимостью в неподвижной фазе, существенную роль играет природа элюента, его способность к специфическому или неспецифическому взаимодействию с сорбатом. Так, в случае использования гелия даже при давлениях до 2000 атм не происходит существенного изменения летучести сорбатов^{14, 15}. В цитированной работе Клеспера и др.¹² миграция Ni-этио-

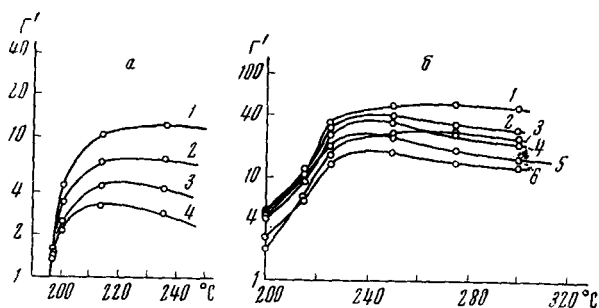


Рис. 7. Влияние температуры на удерживание сорбатов в условиях флюидной хроматографии

a — Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-6000 (~23 вес. %) на силоцеле, флюид — *n*-пентан, давление 35 атм. 1 — диоктилфталат; 2 — дигексилфталат; 3 — дибутилфталат; 4 — диэтилфталат¹⁸.

б — Адсорбент — окись алюминия, флюид — *n*-пентан, давление 40 атм. 1 — 10-фенилантрацен; 2 — пирен; 3 — 1,1-бинафтил; 4 — 2-фенилнафталин; 5 — антрацен; 6 — фенантрен⁶⁰.

порфирина II и этиопорфирина II наблюдалась лишь в потоке дихлордифторметана при 68 атм или моноклордифторметана при 95 атм. При использовании других фреонов миграция указанных соединений не достигалась. Дихлордифторметан применялся и при анализе других комплексных соединений металлов⁶⁴. Кроме того, в работе⁶⁷ элюентом служил этилен.

Поскольку плотность элюента в сверхкритическом состоянии увеличивается с давлением, но уменьшается с температурой, представляется целесообразным работать при температурах, лишь несколько превышающих критические, и максимально возможных давлениях. На рис. 7 (*a*, *б*) приведен график, показывающий влияние температуры на удерживание сорбатов¹⁸. Вначале, вследствие сильного уменьшения плотности элюента с температурой, растворимость в нем сорбата уменьшается сильнее, чем растворимость в неподвижной жидкости (или адсорбируемость) и коэффициент распределения растет, однако далее, когда плотность элюента становится достаточно малой, определяющую роль начинает играть температурная зависимость растворимости сорбата в неподвижной жидкости, что ведет к обычному для газовой хроматографии уменьшению удерживания с ростом температуры.

Диаграмма, приведенная на рис. 8, позволяет сравнить условия хроматографического процесса, использовавшиеся различными авторами. Так, Сай и др.^{18, 60, 61} работали при условиях, соответствующих параметру растворимости подвижной фазы δ в пределах 0,9—2,8. Для работ Клеспера и др.^{12, 64} характерны значения δ порядка 2,4—4,5. В то же время Гиддингс и др.¹³⁻¹⁵ путем повышения давления до 2000 атм достигли плотности углекислого газа (при 40°) и аммиака (при 140°), близкой к плотности жидкости и соответственно повышения величины δ до 10. В по-

токе столь плотных элюентов удалось вызвать миграцию по колонке таких соединений, как каротеноиды, кортикостероиды, нуклеотиды, углеводы, различные полимеры. Показано, что если аммиак, молекулы которого склонны к образованию водородных связей, легче растворяет соединения с гидроксильными и аминогруппами, то двуокись углерода имеет лучшую растворяющую способность к сорбатам, склонным к дисперсионным и донорно-акцепторным взаимодействиям, и поэтому может быть использована при анализе терпенов, полиглицолов, эфиров, парафинов и т. д. ¹³⁻¹⁵. На рис. 9 (а, б) приведены хроматограммы производных глицина и каротенов соответственно в плотных аммиаке и углекислом газе. Сводка критических параметров для веществ, используемых в качестве элюентов, дается в табл. 1.

Сопоставление растворяющей способности жидкостей и плотных газов, находящихся в жидкостно-подобном состоянии (рис. 10) ¹⁴, позволяет сделать вывод, что плотные двуокись углерода и аммиак являются одними из наиболее сильных растворителей. Действительно, для системы пентан — двуокись углерода Гиддингс и др. ¹⁵ достигли такого положения, когда параметр растворимости δ плотного элюента оказался существенно больше соответствующего параметра для сорбата в конденсированном состоянии $\delta \left(\Delta = \frac{\delta}{\delta_0} = 1,37 \right)$. Гиддингс и др. ¹⁵ показали, что для нелетучих при обычных условиях со-

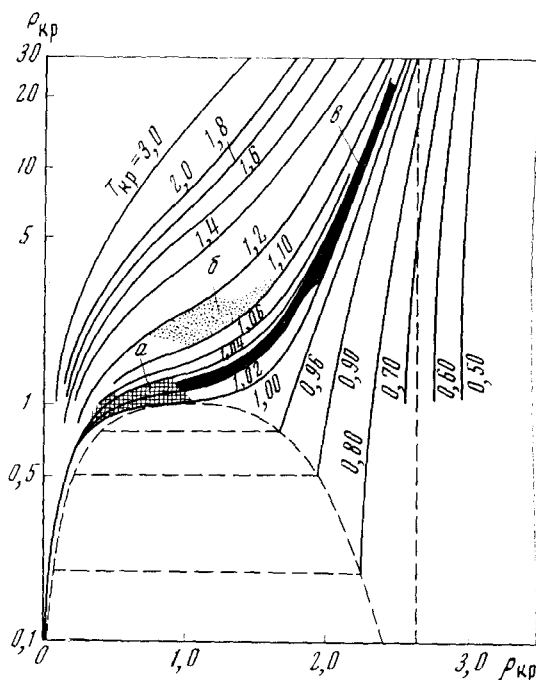


Рис. 8. Диаграмма состояния $P_{кр} - \rho_{кр}$; а — рабочая область Сая и др. ^{18, 60, 61}; б — рабочая область Клеспера и др. ^{12, 64}; в — рабочая область Гиддингса и др. ¹³⁻¹⁵

ТАБЛИЦА 1

Критические параметры флюидов и условия работы колонок

Флюиды	$T_{кр}, ^\circ C$	$P_{кр}, атм$	$\rho_{кр}, г/см^3$	Рабочие условия		
				$T, ^\circ C$	$P, атм$	Ссылки на литературу
Аммиак	132,3	111,5	0,235	140	До 200	13-15
Двуокись углерода	31,1	75,3	0,468	40	До 2000	13-15
Этилен	9,90	50,3	0,211	20	100	67
Монохлордиформетан	96	48,71	0,525	150-170	До 136	12
Дихлордиформетан	111,5	40,61	0,558	130-160	До 210	12,64-66
Изопропанол	235,25	47,02	0,2727	245	45-50	18,60-62
Диэтиловый эфир	193,61	36,27	0,2663	200	38-50	62
л-Пентан	196,62	33,31	0,238	213	35-50	18,60-62

единений существует пороговое давление, при котором концентрация их в подвижной фазе становится достаточной для детектирования. Дальнейшее повышение давления существенно увеличивает скорость мигра-

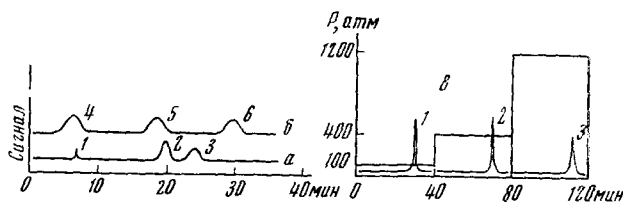


Рис. 9. Миграция высокомолекулярных соединений в плотных газах, аммиаке и двуокиси углерода.

а — Разделение в плотной двуокиси углерода при 500 атм. Колонка длиной 1,5 м, заполненная 15% полипропиленгликоля.

1 — воздух; 2 — β -каротин; 3 — α -каротин.

б — Разделение в плотном аммиаке при 200 атм. Колонка длиной 1,5 м, заполненная Порасилом В. 4 — глицин; 5 — глицил-глицин; 6 — глицил-тирозин.

в — Разделение с помощью ступенчатого программирования давления двуокиси углерода при 40°. 1 — сквалан; 2 — динонилфталат; 3 — силиконовый каучук SE-30 с $M=400\,000$ ¹³⁻¹⁵

ции сорбата. Так, в потоке двуокиси углерода для n -парафинов C_{18} — C_{26} пороговое давление находится в пределах 87—105 атм, для спиртов C_{11} — C_{18} в потоке аммиака — в пределах 60—100 атм. Из веществ, кото-

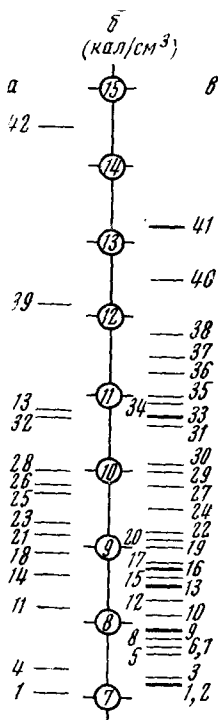


Рис. 10. Диаграмма растворяющей способности газов, сжатых до жидкостно-подобного состояния (в), в сравнении с обычными растворителями (а).

а — Растворители: 1 — n -пентан; 4 — диэтиловый эфир; 11 — циклогексан; 14 — четыреххлористый углерод; 18 — толуол; 21 — бензол; 23 — хлороформ; 25 — этилацетат; 26 — ацетон; 28 — диоксан; 32 — пиридин; 33 — изопропанол; 39 — этанол; 42 — метанол.

в — Газы в жидкостно-подобном состоянии: 1 — n -пентан; 2 — N_2 ; 3 — CO; 5 — SF_6

рые обычно применяют в газовой хроматографии в качестве неподвижных фаз, в потоке двуокиси углерода сквалан элюируется при 100 атм, динонилфталат — при 400 атм, полипропиленгликоль при 700 атм, силиконовый каучук SE-30 с молекулярный весом 400 000 — при 1200 атм и апиезон L — при 1500 атм.

Сводные данные, характеризующие миграцию различных соединений в плотном аммиаке при 140° и плотной двуокиси углерода при 40°, приводятся в табл. 2. Для порогового давления была получена связь между параметром Δ и коэффициентом распределения Γ :

$$\Delta = 1 - \left(\frac{RT}{V_1^0 \delta_0^2} \ln \Gamma \right)^{0.5} \quad (23)$$

где V_1^0 — мольный объем жидкого сорбата.

По аналогии с программированием температуры для анализа веществ с сильно различающейся летучестью может быть использовано ступенчатое программирование давления. Так, на рис. 9 (в) дается хроматограмма разделения сквалана, динонилфталата и силикона SE-30 в потоке двуокиси углерода, причем продолжительность каждой ступени разделения была выбрана равной 40 мин¹⁵.

В работах^{18, 60, 61} рассмотрены вопросы выбора подвижной и неподвижной фаз при разделении многокомпонентных смесей. Так, если сорбционная емкость неподвижной фазы велика, то элюирование гомологов определяется в соответствии с величиной молекулярного веса (см. рис. 11, а, б, в). В случае же полярных сорбата и флюида и неполярного сорбента (или неполярных сорбата и флюида и полярного сорбента) характеристики удерживания гомологов весьма близки (рис. 11, г, д).

При оценке удерживания сорбатов в случае высоких давлений необходимо учитывать также взаимодействие элюент — сорбент. Так, в случае газо-жидкостной хроматографии растворимость элюента в неподвижной жидкости ведет к образованию бинарной фазы⁵⁸. Для газо-адсорбционного варианта при использовании полярных адсорбента и элюента характерна дезактивация молекулами последнего активных центров на поверхности адсорбента, что улучшает симметрию хроматографических пиков и способствует дальнейшему сокращению времени элюирования. Если используется неполярный элюент, то к нему может добавлять в небольших концентрациях полярное вещество.

В принципе, по-видимому, можно достичь таких условий, когда неподвижной фазой будет служить адсорбированный элюент и удерживание будет определяться различиями в значениях параметра растворимости сорбата в одном и том же веществе, находящемся в жидком и газообразном состояниях.

На рис. 11 (е, ж) приведены хроматограммы полифенилов, полученные в условиях высокотемпературной хроматографии при 350° на колонке с модифицированной щелочью окисью алюминия и с помощью флюид-адсорбционной хроматографии в потоке изопропанола при 245° и 50 атм на колонке с немодифицированной окисью алюминия. В последнем случае были зарегистрированы пики более тяжелых углеводородов⁶¹. Эффект модифицирования был отмечен также при использовании в качестве адсорбентов пористых полимеров⁶².

Естественно, что ассортимент неподвижных фаз для проведения анализов при повышенных давлениях существенно ограничивается повышением их летучести и выбор той или иной жидкости должен осуществляться с учетом порогового давления (см. табл. 2). Так, исследование стабильности фаз при работе с дихлордифторметаном⁶⁴ показало, что полипропиленгликоль и апиезон М удаляются из колонки за несколько минут, силикон SE-52 постепенно улетучивается. Устойчивым при давлениях до 210 атм оказался нитрилсиликоновый каучук. Не элюировались Kel — F (политрифторхлорэтилен) и некоторые другие фазы.

При работе с пентаном и изопропанолом в качестве неподвижных фаз использовались полигликоли и низкомолекулярный полиэтилен¹⁸, в пото-

ТАБЛИЦА 2

Миграция различных веществ в плотных NH_3 и CO_2

Вещества	NH ₃ , 140°, 200 атм	CO ₂	
		40°	Давление. атм
<i>Пурины</i>			
Аденин	—	+	1300
Гуанин	—	—	1300
Кофеин	++		
Ксантин	—		
<i>Нуклеозиды и нуклеотиды</i>			
Аденозин, гуанозин, уридин	++	+	1350
Аденилиновая кислота	++		
<i>Кортикостероиды</i>			
Кортизон, гидрокортизон	+	+	1300
<i>Стероиды</i>			
Холестерол, эргостерол, ланостерол	++	++	510
<i>Сахара</i>			
✓ Рибоза, арабиноза, ксилоза	++	++	1350
Глюкоза, фруктоза, манноза, сорбоза	++	++	1350
Галактоза	+	—	1350
Мальтоза	++	++	1350
Лактоза	++	—	1350
<i>Терпены</i>			
α-Каротин, β-каротин, ликопин	Разр.	++	170
Сквален	++	++	510
<i>Аминокислоты</i>			
Глицин	++	+	1350
Лейцин, триптофан, тирозин, аргинин, лизин	++	—	1350
Глицилглицин, глицил-L-лейцил-L-тирозин	++		
Гиппурил-L-аргинин	—		
<i>Протеины</i>			
Трипсин, лизоцин, апоферитин, γ-глобулин	—		
Желатин	—		
Цитохром С	+		
Силиконовые масла и каучуки ДС-200	Разр.	++	700
OV-1	—		
OV-17	++		
SE-30	—	++	770*
<i>Алканы</i>			
n-Октадекан, n-докозан, n-октакозан		++	136
Сквален	++	++	90*
<i>Полиэтиленгликоли</i>			
Полиэтиленгликоль 400		++	68*
Полиэтиленгликоль 1000		++	115*
Полиэтиленгликоль 4000		++	190*
Полиэтиленгликоль 20000	++	+	
<i>Другие вещества</i>			
Кверцитин	++		
Амигдалин	—		
Полисульфон	—		
Полиокс	—		
Полистирол 900	—		
Верзамид 900	—		
Ацетат целлюлозы	—		
Пентаацетат l-глюкозы	++		
Поливинилхлорид		+	1700
Полиэтилен		—	1500
Дионилфталат		++	165*
Апиезон L	—	++	820*

++ — Сильная миграция (сигнал), + — Слабая миграция, — — Недетектируемая миграция.
* — Пороговое давление.

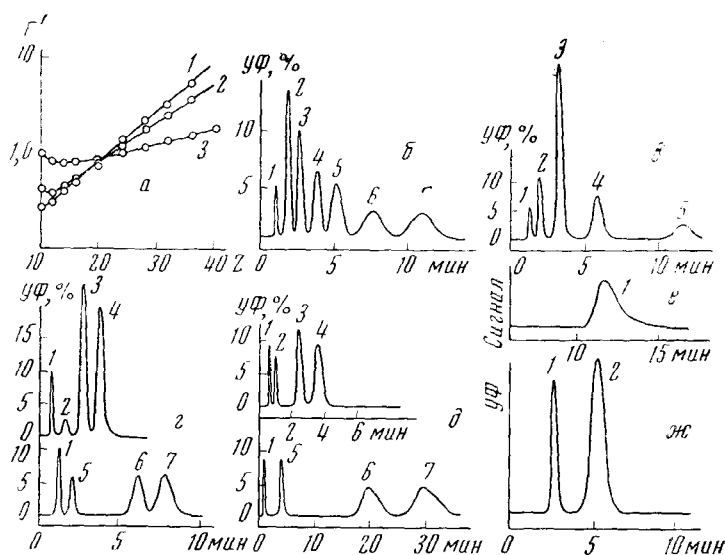


Рис. 11. Разделение высокомолекулярных ароматических углеводородов в системе; сорбат—флюид—неподвижная фаза.

а — Удерживание диалкилфталатов в системах: 1 — флюид-изопропанол, неподвижная фаза — низкомолекулярный полиэтилен; 2 — флюид — *n*-пентан, неподвижная фаза — низкомолекулярный полиэтилен; 3 — флюид — *n*-пентан, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-6000. *n*-Пентан при 213° и 42 атм, изопропанол при 245° и 49,5 атм. Полиэтилен (≈ 10 вес.%) и полиэтиленгликоль-6000 (≈ 23 вес.%) на силоцеле. Z — число углеродных атомов в молекуле фталата.

б — Разделение фталатов в соответствии с их молекулярным весом. Колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 6 мм, заполненная полиэтиленом (≈ 10 вес.%) на силоцеле. Флюид — изопропанол. Температура 245°. Давление 49,5 атм. 1 — Бензол; 2 — дигексилфталат; 3 — диоктилфталат; 4 — дидецилфталат; 7 — дигексадецилфталат.

в — Разделение некоторых конденсированных ароматических углеводородов на колонке с окисью алюминия. 1 — Бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — 1,2-бензантрацен; 5 — пирен. Флюид — изопропанол при 245° и 45,2 атм. Адсорбент — окись алюминия.

г — Разделение изомеров би- и триариллов. 1 — Бензол; 2 — бифенил; 3 — *o*-терфенил; 4 — *p*-терфенил; 5 — нафталин; 6 — 1,1'-бинафтил; 7 — 2,2'-бинафтил. Флюид — изопропанол при 245° и 45 атм. Адсорбент — окись алюминия.

д — Разделение близкипящих полиядерных ароматических углеводородов. 1 — Бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен ($T_{кип} = 336,8^\circ$); 4 — антрацен ($T_{кип} = 339,9^\circ$); 5 — пирен; 6 — 3,4-бензпирен ($T_{кип} = 495^\circ$); 7 — 1,2-бензпирен ($T_{кип} = 493^\circ$). Флюид — *n*-пентан при 200° и 39,8 атм.

е — Форма пика *m*-терфенила ($T_{кип} = 364^\circ$) в условиях высокотемпературной газо-адсорбционной хроматографии. Газ-носитель — гелий. Адсорбент — окись алюминия, обработанная NaOH. Температура 350°. Давление 1,5 атм.

ж — Разделение *m*- и *p*-терфенила ($T_{кип} = 576^\circ$) в условиях флюид-адсорбционной хроматографии. Флюид — изопропанол при 245° и 50 атм. Адсорбент — окись алюминия^{18, 60-61}

ке аммиака не мигрировали силиконовые каучуки, полисульфон, полистирол, апиезон и т. д.¹³⁻¹⁵

Существенные трудности, возникающие при осуществлении хроматографического анализа в потоке плотного газа, связаны с проблемой детектирования. В работах Кобаяши и др.⁶⁸⁻⁷⁰ использовали катарометр и счетчик радиоактивности (поскольку вводили пробу радиоактивного ве-

ТАБЛИЦА 3

Условия хроматографического процесса при повышенном давлении

№№ п/п	Элюент и макси- мальное давление в колонке	Метод ввода элюента	Метод ввода пробы	Детектор, давление	Ссылки на литературу
1.	Легкие газы, 25 атм	Баллон—редук- тор—вентиль	Дозатор парообразных проб заполняется после предварительного ваку- умирования, пары пробы вводятся в поток газа-но- сителя	Детектор пламен- но-ионизационный. Давление атмо- сферное	71
2.	Смесь легких углеводородов, 68 атм	Баллон—редук- тор—вентиль	Штоковый дозатор	Катарометр, радио- активный детектор. Давление атмо- сферное	62
3.	Изопропанол, диэтиловый эфир, <i>n</i> -пентан, 50 атм	В жидком со- стоянии вытес- няется из ем- кости азотом. Разогревается до $T_{кр}$.	Пневматическое устрой- ство со штоком с выемкой для пробы. Проба вводит- ся в количестве 15 мкл 0,1—1 вес. % раствора	Кварцевая ультра- фиолетовая ячейка. Элюат в жидкой фазе. Давление атмосферное	18, 60—62
4.	Фреоны, 210 атм	Компрессором	Раствор пробы наносят на боросиликатную по- верхность плунжера. После испарения раство- рителя плунжер помещают в дозатор, повышают да- вление и температуру, открывают вентиль, со- единяющий дозатор с колонкой	Проточная спек- тральная ячейка, работающая при давлении, равном давлению в колонке	12, 61—65
5.	Газы в надкритическом состо- янии, 2000 атм	Компрессором высокого дав- ления	Байпасная система с вен- тилями высокого давления	Детектор пламен- но-ионизационный. Давление атмо- сферное	13—15

щества), работающие при атмосферном давлении. Однако при повышенных давлениях использование катарометра становится нецелесообразным вследствие уменьшения его чувствительности и возрастания шумов, вызываемых флуктуациями плотности и механической вибрацией. Следует учитывать, что теплопроводность флюидов обычно весьма мало отличается от теплопроводности сорбатов. Клеспер и др.⁶⁴ применили проточную спектральную ячейку, работающую при давлении до 100 атм.

Другой прием детектирования использовали Сай и др.^{18, 60—62}. Их прибор включал систему конденсации элюента, который поступал далее в виде жидкости в кварцевую ультрафиолетовую ячейку, чувствительную к ароматическим соединениям.

Наконец, в работах^{39, 71—73} элюат после колонки подвергали дросселированию, основную часть потока отводили в атмосферу, а оставшееся количество направляли в ячейку пламенно-ионизационного детектора. Здесь, разумеется, следует опасаться конденсации высококипящих сорбатов перед детектором. В этой связи Гиддингс¹⁵ предлагает проводить пиролиз с дальнейшим хроматографическим или масс-спектрометрическим анализом полученных низкомолекулярных продуктов.

В табл. 3 приведены данные, касающиеся методов детектирования, а также способов ввода пробы элюента, использованных различными авторами.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Хроматографическое изучение фазовых равновесий при повышенных давлениях, а также неидеальности газовой фазы возможно лишь на основе строгих корреляций между определяемыми величинами и характеристиками удерживания сорбатов с учетом влияния давления на профиль скоростей, вязкость элюента и коэффициент распределения сорбата, а также на растворимость газа-носителя в неподвижной фазе^{34, 36, 41, 55, 56, 69, 71, 74-87}.

Для идеального газа из закона Дарси

$$\alpha = -\frac{K}{\eta} \cdot \frac{dP}{dl}, \quad (24)$$

где α — линейная скорость, η — динамическая вязкость газа-носителя, K — коэффициент проницаемости, dl — элемент длины, следует, что усредненное по длине давление

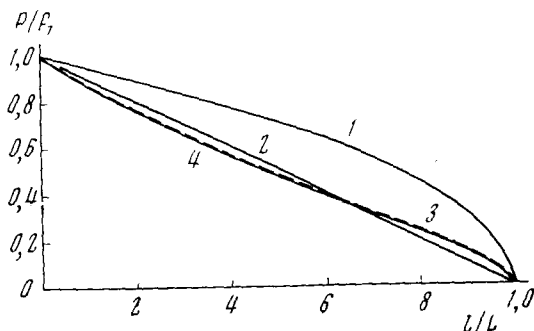


Рис. 12. Профиль давлений по длине колонки. Давление на входе в колонку 1960 атм, на выходе из колонки 1 атм. 1 — идеальный газ; 2 — жидкость 3, 4 — соответственно аргон и азот. Температура 25°⁴¹

$$P = \frac{\int_0^L P dl}{\int_0^L dl} = \frac{P_0 \int_{P_0}^{P_1} -\frac{KP^2 dP}{\eta P_0 \alpha_0}}{P_0 \int_{P_0}^{P_1} -\frac{KP dP}{\eta P_0 \alpha_0}} = \frac{P_1 \int_{P_0}^{P_1} P^2 dP}{P_1 \int_{P_0}^{P_1} P dP} = \frac{2}{3} P_0 \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} = \frac{P_0}{j}, \quad (25)$$

где α_0 — скорость газа на выходе из колонки длиной L , j — фактор градиента давления* (см. уравнение (4)). Эффективный удерживаемый объем (исправленный в соответствии с мертвым объемом колонки и приведенный к среднему по длине давлению), связанный с коэффициентом распределения сорбата между неподвижной и подвижной фазами, равен

$$\bar{V}_N = (t_R - t_0) V_\alpha j^2, \quad (26)$$

где t_R — время удерживания сорбата, t_0 — время удерживания несорбирующегося газа, V_α — объемная скорость газа на выходе из колонки. При этом распределение давлений по длине колонки описывается соотношением:

$$\frac{l}{L} = \frac{P_1^3 - P^3}{P_1^3 - P_0^3}, \quad (27)$$

где давление P соответствует сечению, отстоящему от начала колонки на расстоянии l (см. рис. 12).

* В соответствии с обозначениями Эверетта⁵⁶, принимается

$$j_n^m = \frac{n}{m} \frac{(P_1/P_0)^m - 1}{(P_1/P_0)^n - 1}.$$

Если же давление усредняется не по длине, а по времени пребывания сорбата в колонке, то принимая во внимание, что $dt = \frac{\Gamma_0}{\alpha} dl$, где Γ_0 — общий коэффициент Генри⁸⁸, можно получить:

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{t_R} P dt}{\int_0^{t_R} dt} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} -\frac{K P \Gamma_0}{\eta \alpha^2} dP}{\int_{P_0}^{P_1} -\frac{K \Gamma_0}{\eta \alpha^2} dP} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} \frac{P^3 dP}{\alpha_0^2 P_0^2}}{\int_{P_0}^{P_1} \frac{P^2 dP}{\alpha_0^2 P_0^2}} = \frac{3}{4} P_0 \frac{(P_1/P_0)^4 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} = \frac{P_0}{j}, \quad (28)$$

где $j = J_4^3$, и усредненный по времени эффективный удерживаемый объем

$$\bar{V}_N = (t_R - t_0) V_a \cdot J_4^3. \quad (29)$$

Можно показать, что $J_3^2 \cdot J_4^3 = \chi^2$ (см. уравнения 4, 25) и $\bar{P}/\bar{P} = J_3^2 \cdot J_4^3 = j^2/\chi^2$ (см. уравнения 4, 25, 28).

При выводе соотношений (25) и (28) допускалось постоянство величин η , Γ_0 и $P\alpha = P_0\alpha_0$ по длине колонки.

Мартайр и Локк⁷⁵ определяли среднее давление неидеального газа, используя зависимость:

$$P\alpha = (P\alpha)_{ид} (1 + a_1 P) \quad (30)$$

Здесь произведение $(P\alpha)_{ид}$ соответствует идеальному газу, $a_1 = \frac{B_{22}}{R_i}$. B_{22} — второй вириальный коэффициент в уравнении газового состояния газа-носителя.

В этом случае интегрирование дает:

$$\bar{P} = \bar{P}_{ид} \frac{1 - a_1 P_0 J_3^4}{1 - a_1 P_0 J_2^3} \approx \bar{P}_{ид} [1 - a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)] \quad (31)$$

и

$$j \approx j_{ид} [1 + a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]. \quad (32)$$

Гиддингс и др.³⁶ наряду с соотношением (30) учитывали также зависимость вязкости от давления:

$$\eta = \eta_{ид} (1 + b_1 P) \quad (33)$$

Результирующие соотношения имеют вид

$$\bar{P} \approx \bar{P}_{ид} [1 - (a_1 + b_1) P_0 (J_3^4 - J_2^3)] \quad (34)$$

и

$$j \approx j_{ид} [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]. \quad (35)$$

Изменение профиля давлений при переходе к реальному газу видно из рис. 12⁴¹. Сравнение величин $j_{ид}$ и j на примере азота при 25° дается на рис. 13³⁶. Наконец, на рис. 14³⁶ показано влияние давления на величину \bar{P}/\bar{P} , представляющую собой поправку к слагаемым уравнения Н, характеризующим вклад диффузии в газовой фазе в величину высоты, эквивалентной теоретической тарелке.

Изменение величины коэффициента распределения сорбата Γ при изменении давления может быть учтено путем использования линейной^{55, 74}:

$$\Gamma = \Gamma^0 (1 + \beta P) \quad (36)$$

или логарифмической⁷⁷:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma^0 + \beta P \quad (37)$$

корреляции (см. уравнение (18)). Здесь Γ^0 — коэффициент распределения, экстраполированный к нулевому давлению,

$$\ln \Gamma^0 = \ln \frac{RT}{\gamma_1^\infty V_3 P_1^0} - \frac{B_{11} - V_1^\infty}{RT} P^0, \quad (38)$$

$$\beta = \frac{2B_{12} - V_1^\infty}{RT}, \quad (39)$$

γ_1^∞ — коэффициент активности сорбата при бесконечном разбавлении в чистой неподвижной фазе, V_1^0 и V_1^∞ — соответственно мольный объем жидкого сорбата и парциальный мольный объем сорбата при бесконеч-

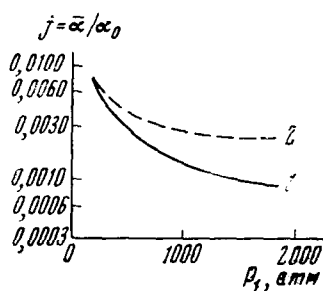


Рис. 13. Поправка $j = \frac{\bar{\alpha}}{\alpha_0}$ для идеального газа (1) и азота (2) в области давлений до 2000 атм. Давление на выходе из колонки 1 атм. Температура 25° (Предполагается постоянство Γ)³⁶

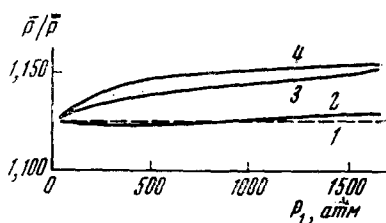


Рис. 14. График зависимости между \bar{P}/P и давлением на входе в колонку P_1 для идеального газа (1), водорода (2), азота (3) и аргона (4). Давление на выходе 1 атм. Температура 25°³⁶

ном разбавлении в неподвижной жидкости, V_3 — мольный объем чистой неподвижной фазы, P_1^0 — давление насыщенных паров сорбата, B_{11} — второй вириальный коэффициент паров сорбата, B_{12} — второй смешанный вириальный коэффициент взаимодействия паров сорбата и газа-носителя.

Здесь и далее индексы 1, 2, 3 соответствуют сорбату, газу-носителю и неподвижной жидкости.

Соотношения для расчета эффективного удерживаемого объема с использованием фактора β получено Виндзором и Юнгом⁷⁹:

$$V_N = \frac{\frac{\Gamma^0 V_3 J_3^2}{P_0} \left[\frac{e^{\beta P}}{\beta^3} (\beta^2 P^2 - 2\beta P + 2) \right]_{P_1}^{P_0}}{0,5 [P^2]_{P_1}^{P_0}}, \quad (40)$$

причем было показано, что это отношение может быть без существенной потери точности заменено более простым уравнением типа

$$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4 \quad (41)$$

(В работе Дести и др.⁵⁵ использовался фактор J_3^2 и, таким образом определялась величина \bar{V}_N .)

Одновременный учет всех трех факторов (a_1 , b_1 и β), вызывающих отклонения свойств газа от идеальности, был осуществлен Круикшенком и др.^{71, 80}, а также Гиддингсом и др.³⁶, получившими сложные соотношения.

Трестиану⁸⁹⁻⁹¹ систематизировал имеющиеся в литературе соотношения, связывающие характеристики удерживания с давлением в колонке. Соответствующая сводка дается в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Выражения для i и V_N с учетом неидеальности системы⁸⁹

Неидеальность			i	V_N	Ссылки на литературу
$P \cdot a$	η	Γ			
—	—	+	J_3^2	$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_2^3$	55
—	—	+	J_3^2	$\bar{V}_N = V_N^0 (1 + \beta P_0 J_3^4)$	56
+	—	—	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]$	—	75
+	—	+	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1)]$	$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4$	77
+	+	+	$J_3^2 [1 + a_1 P_0 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 P_0 (J_3^4 - J_2^3)]$	$\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_2^3 [1 - P_0 (a_1 + b_1) (J_3^4 - J_2^3)]$ $\ln \bar{V}_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_3^4 [1 - P_0 (2a_1 + b_1) (J_4^5 - J_3^4)]$	36

Еще одной причиной изменения характеристик удерживания при повышении давления является растворимость газа-носителя в неподвижной фазе. С учетом этого фактора при давлениях, когда ощутимой является роль третьего вириального коэффициента, соотношение для расчета эффективного удерживаемого объема принимает вид^{80, 81, 92}:

$$\ln V_N = \ln V_N^0 + \beta' P_0 J_3^4 + \xi' (P_0 J_3^4)^2,$$

где

$$\beta' = \beta + \lambda \left[1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right]_0, \quad \xi' = \frac{3C_{122} - 4B_{12}B_{22}}{2RT} + \varphi \left[1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right]_0 + \frac{\lambda^2}{2} \left[1 - \frac{\partial^2 \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2^2} \right]_0 + \frac{kV_1^\infty}{R\Gamma} \quad (42)$$

$\frac{\partial \gamma_1^\infty}{\partial x_2}$ — изменение коэффициента активности сорбата в неподвижной жидкости с изменением мольной доли x_2 растворенного газа-носителя, C_{122} — третий вириальный коэффициент взаимодействия сорбата с газом-носителем, k — коэффициент, λ и φ — константы разложения в ряд мольной доли x_2 растворенного в неподвижной фазе газа-носителя⁸¹: $x_2 = \lambda P + \varphi P^2 + \dots$

В общем виде поправка на растворимость газа может быть определена как

$$\exp \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right)_0 (\lambda P + \varphi P^2 + \dots) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2^2} \right)_0 (\lambda^2 P^2 + \dots) + \dots \right].$$

Соотношения (37) — (42) указывают на возможность хроматографического определения коэффициентов активности сорбатов в растворе неподвижной жидкости с введением поправки на неидеальность газовой фазы γ_1^∞ . Учитывая, что $V_N = wG$, где w — объем неподвижной жидкости в колонке, величину γ_1^∞ можно получить на основе экстраполированного к нулевому среднему давлению эффективного удерживаемого объема с последующим введением поправки на неидеальность чистого сорбата [второй член правой части уравнения (38)]. При этом среднее давление рассчитывается как $P_0 J_3^4$.

Результаты хроматографического определения коэффициентов активности на основе характеристик удерживания, полученных при давлениях до 12—15 атм, когда еще не сказывается влияние третьего вириального коэффициента, приведены в работах ^{80, 93–101}, причем для достижения большей точности при проведении экспериментов в некоторых случаях использовалось несколько газов-носителей.

Ордината точки пересечения прямых, отвечающих одному сорбату, но разным газам-носителям (см. рис. 15), соответствует величине V_N^0 , которая не зависит от природы используемого элюента. О точности хроматографического метода определения γ_1^∞ свидетельствует табл. 5, в которой результаты сравниваются со статическими данными.

Лок и Брандт ¹⁰¹ рассчитывали вириальные коэффициенты на основании результатов экспериментов, проведенных при пониженном давлении.

В работе ¹⁰² коэффициенты активности сорбатов, принадлежащих к различным классам, определялись с учетом поправок на неидеальность

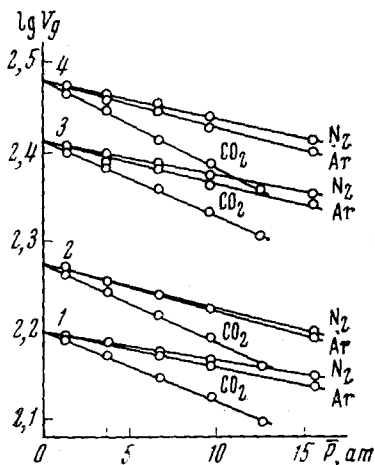


Рис. 15. График зависимости между логарифмом абсолютного удерживаемого объема и средним давлением в колонке при 80° в среде азота, аргона и двуокиси углерода для диоксана (1), n-октана (2), толуола (3) и бутилацетата (4) ⁷³

ТАБЛИЦА 5

Коэффициенты активности углеводородов в диноилфталате при 30°. Газ-носитель — азот ⁷⁴

Сорбат	$\lg \gamma$	$\lg \gamma^\infty$	$\lg \gamma^\infty$ статические данные
Бензол	−0,250	−0,253	−0,253
n-Пентан	0,022	0,034	0,035
n-Гексан	0,080	0,077	0,076
2,2-Диметилбутан	0,098	0,103	0,095
Циклогексан	−0,031	−0,032	−0,032
n-Гептан	0,123	0,117	0,114
n-Октан	0,161	0,153	0,153

Графики, подобные приведенному на рис. 15, указывают на возможность хроматографического определения весьма скудно представленных в литературе значений вторых вириальных коэффициентов взаимодействия сорбатов с газом-носителем B_{12} , поскольку тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс соответствует величине β в уравнениях (37) и (41).

газовой фазы, которые были рассчитаны на основании результатов, проведенных на колонках с другой неподвижной фазой. В той же работе на примере гомологического ряда n-парафинов и неподвижной фазы — сквалана было показано, что существует такой реальный или гипотетический (с дробным числом углеродных атомов в молекуле) компонент, для которого поправки на B_{11} и B_{12} взаимно компенсируются и $\gamma^\infty = \gamma$.

Если коэффициент сжимаемости газовой смеси разложить в ряд по степеням $1/V$ (V — мольный объем газовой смеси)

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (43)$$

где B и C — второй и третий вириальные коэффициенты, связанные с энергией взаимодействия соответственно двух и трех молекул, то

$$B = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}, \quad (44)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов 1 и 2 в смеси.

Дести и др.⁵⁵, используя соотношение

$$\ln V_N = \ln V_N^0 + \beta P_0 J_2^3, \quad (45)$$

определяли значения B_{12} для некоторых углеводородов в смеси с гелием, водородом, азотом и двуокисью углерода на капиллярных колонках с большим перепадом давления. Однако, как было показано Круикшенком и др.⁷⁷, такие расчеты приводят к существенным ошибкам и оправданы лишь при небольших перепадах давления. В связи с этим в работах ^{72, 73, 93–96} значения вторых вириальных коэффициентов определялись путем использования соотношения (41).

Полученные данные (см. табл. 6) находятся в хорошем соответствии с результатами статических измерений ^{103–105} и позволили авторам работ сделать выводы относительно пригодности различных расчетных методов определения B_{12} . Так, было показано ^{93, 98}, что при расчете с использованием принципа соответственных состояний псевдокритическую температуру целесообразно определять методом Хадсона и Мак-Кобри ¹⁰⁷, а не как среднее геометрическое критических температур компонентов смеси. Кроме того, была выяснена непригодность правила Льюиса и Рендалла ¹⁰⁸:

$$B_{12} = 0,5 (B_{11} + B_{22}) \quad (46)$$

Рис. 16. График зависимости между вторым смешанным вириальным коэффициентом n -парафинов и числом углеродных атомов в молекуле.

Газы-носители: 1 — Азот, 80°; 2 — аргон, 80°; 3 — аргон, 50° и 4 — двуокись углерода, 80° ⁷³

В работе ⁷³ было указано на возможность линейной аппроксимации зависимости между B_{12} и числом углеродных атомов в молекуле n -парафинов при различных температурах и при использовании различных газов-носителей (рис. 16).

Основная погрешность результатов хроматографического определения вириальных коэффициентов связана с растворимостью газа-носителя в неподвижной жидкости. Как показали Эверетт и др.⁹³, растворимость двуокиси углерода в октадекане приводит к увеличению β , соответствующему увеличению значения B_{12} на $75 \text{ см}^3/\text{моль}$. В случае значительной растворимости элюента неподвижную фазу следует рассматривать как бинарную систему и при определении характеристик удерживания пользоваться соотношениями, полученными в работах, посвященных использованию многокомпонентных неподвижных фаз ^{109, 110}.

Имеется возможность оценить относительную величину $\frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x^2}$ (см. соотношение 42), если в качестве стандарта принять один из исследуемых сорбатов ⁵⁸. Так, если расчет проводится без учета растворимо-

ТАБЛИЦА 6

Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов,
определенные хроматографическим и статическим методами

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан- ные ¹⁰²⁻¹⁰³
			$-B_{12},$ см ³ /моль	ссылки на литературу	$-B_{12},$ см ³ /моль
Ацетон	Ar	80	58	72	
		40	343	16	
		80	129	72	
Метилэтилкетон	N ₂	80	36	73	
		50	86	72	
		80	65	72	
		80	184	72	
1,1-Дихлорэтан	CO ₂	40	215	16	
		80	12	73	
Хлороформ	Ar	80	12	72	
		50	60	72	
		80	59	72	
		80	169	72	
Четыреххлористый углерод	N ₂	80	24	73	
		50	125	72	
		80	67	72	
		80	154	72	
Нитрометан	N ₂	80	41	73	
		50	91	72	
		80	62	72	
		80	188	72	
Нитроэтан	N ₂	80	71	73	
		50	125	72	
		80	97	72	
		80	247	72	
Диоксан	N ₂	80	67	73	
		50	124	72	
		80	86	72	
		80	136	72	
Бутилацетат	N ₂	80	79	73	
		50	138	72	
		80	119	72	
		80	260	72	
Метанол	CO ₂	40	236	16	
Этанол	N ₂	80	10	73	
		50	118	72	
		80	46	72	
		40	303	72	
Изопропанол	Ar	80	95	16	
		50	80	72	
		80	51	72	
		80	127	72	
Пропан	CO ₂	40	99	16	
n-Бутан	N ₂	30	78	95	
		35	84	100	
		50	69	95	
		60	77	94, 96	
		40	153	16	
		25	—7	55	
n-Пентан	H ₂	25	—3	56	
			—2	89	
		25	105	55	
			76	56	
			103	91	
		30	103	91	
		35	85	100	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан-ные ¹⁰³⁻¹⁰⁵
			$-B_{12},$ см ³ /моль	ссылки на литературу	$-B_{12},$ см ³ /моль
n Гексан	Ar	40	85	91	136 ± 18 125 ± 23
		55	66	94,96	
		60	80	95	
			72	94,96	
		65	78	94,96	
		80	60	73	
		25	98	91	
	CO ₂	50	82	72	222 ± 13 190 ± 12 448 ± 16
		80	68	72	
		25	173	55	
		40	198	16	
	O ₂	80	76	72	
		25	152	55	
	CH ₄	25	204	106	
		50	138	106	
	C ₂ H ₆	25	414	106	
	H ₂	25	0	55	
			-6	91	
	N ₂	25	128	55	
			112	91	
	Ar	30	108	95	149 ± 65 80 ± 73 180 ± 50 148 ± 27 108 ± 32 120 ± 9
		35	113	100	
		40	107	95	
		50	79	91	
		55	90	94,96	
		60	93	95	
			98	94,96	
		65	104	94,96	
		80	69	73	
		25	124	91	
n-Гептан	CO ₂	40	104	96	261 ± 60 225 ± 30
		50	106	72	
			107	91	
		65	100	91	
		80	81	72	
		25	233	55	
		80	147	72	
		25	163	55	
	O ₂	25	292	106	
		50	280	106	
	CH ₄	25	36	55	
		35	132	100	
	H ₂	40	111	91	
		60	101	94,96	
	N ₂	75	87	94,96	
		80	81	73	
n-Октан	Ar	50	136	72	
		80	97	72	
		25	294	55	
		80	177	72	
	CO ₂	25	183	55	
		40	-9	93	
	O ₂	65,05	-22	93	
		100			
	H ₂	35	143	100	-18 ± 4
		60	119	94,96	
	N ₂	75	92	94,96	
		80	98	73	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан- ные ^{10, 11}		
			$-B_{12},$ см ³ /моль	ссылки на литературу	$-B_{12},$ см ³ /моль		
n-Нонан	Ar	50	160	72	104 ± 4		
		80	122	72			
	CO	40	153	93			
		65,05	123	93			
		100					
	CO ₂	80	227	72			
	N ₂	80	117	73			
	Ar	50	181	72			
		80	146	72			
	CO ₂	80	249	72			
n-Декан	N ₂	80	130	73	178 ± 14		
i-Пентан	H ₂	25	—26	55			
	N ₂	25	105	55			
		55	64	94,96			
		60	76	94,96			
		65	81	94,96			
	Ar	25	94	91			
		35	78	100			
	CO ₂	25	165	55			
	O ₂	25	125	55			
	CH ₄	25	199	101			
2,2-Диметилбутан		80	123	101	156 ± 26		
	H ₂	25	—26	55			
			—9	91			
	N ₂	25	105	55			
			88	56			
			94	91			
		35	60	100			
	Ar	25	108*	72			
			115	91			
	CO ₂	25	168	55			
Циклопентан	O ₂	25	145	55	147 ± 49		
	CH ₄	25	216	106			
		50	154	106			
	H ₂	25	—5	55			
	N ₂	25	91	55			
	Ar	25	108*	72			
	CO ₂	25	197	55			
	O ₂	25	152	55			
	2,3-Диметилбутан	H ₂	25	—9		55	147 ± 49
		N ₂	25	112		55	
		35	98	100			
Ar		25	112*	72			
		35	98	100			
CO ₂		25	208	55			
O ₂		25	153	55			
2-Метилпентан		H ₂	25	7	55	147 ± 49	
		N ₂	25	127	55		
			35	91	100		
	Ar	25	115*	72			
		25	125	91			
	CO ₂	25	206	55			
	O ₂	25	155	55			
	CH ₄	25	317	106			
		50	144	106			
	3-Метилпентан	H ₂	25	—3	55		147 ± 49
N ₂		25	117	55			
Ar		25	116*	72			
		35	95	100			
CO ₂		25	211	55			
O ₂		25	163	55			

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан-ные ¹⁰³⁻¹⁰⁵
			$-B_{12}$, см ³ /моль	ссылки на литературу	$-B_{12}$, см ³ /моль
Метилциклопентан	H ₂	25	12	55	
	N ₂	25	128	55	
	Ar	25	127*	72	
	CO ₂	25	234	55	
2,2-Диметилпентан	H ₂	25	14	55	
	N ₂	25	133	55	
	Ar	25	128*	72	
	CO ₂	25	245	55	
2,4-Диметилпентан	H ₂	25	5	55	
	N ₂	25	130	55	
		35	109	100	
	Ar	25	130*	72	
	CO ₂	25	249	55	
	O ₂	25	165	55	
2,2,3-Триметилбутан	H ₂	25	6	55	
	N ₂	25	123	55	
	Ar	25	127*	72	
	CO ₂	25	222	55	
	O ₂	25	160	55	
3,3-Диметилпентан	H ₂	25	12	55	
	N ₂	25	131	55	
	Ar	25	132*	72	
	CO ₂	25	242	55	
	O ₂	25	166	55	
Циклогексан	H ₂	25	18	55	
	N ₂	25	120	55	
		35	122	100	
		60	80	94,96	
		80	63	73	
	Ar	25	130*	72	
		50	102	72	
		80	86	72	
	CO ₂	25	236	55	
		80	163	72	
	O ₂	25	163	55	
	Ar	25	134*	72	
1,1-Диметилциклопентан					
2-Метилгексан	H ₂	25	35	55	
	N ₂	25	135	55	
	Ar	25	137*	72	
	CO ₂	25	272	55	
	O ₂	25	175	55	
2,3-Диметилпентан	H ₂	25	6	55	
	N ₂	25	133	55	
	Ar	25	135*	72	
	CO ₂	25	264	55	
	O ₂	25	167	55	
3-Метилгексан	H ₂	25	32	55	
	N ₂	25	136	55	
	Ar	25	138*	72	
	CO ₂	25	276	55	
	O ₂	25	180	55	
цис-1,3-Диметилциклопентан	Ar	25	136*	72	
транс-1,3-Диметилциклопентан	Ar	25	136*	72	
транс-1,2-Диметилциклопентан	Ar	25	136*	72	
3-Этилпентан	H ₂	25	36	55	
	N ₂	25	144	55	
	CO ₂	25	292	55	
	O ₂	25	176	55	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан-ные ¹⁰³⁻¹⁰⁵
			$-B_{12}$, см ³ /моль	ссылки на литературу	$-B_{12}$, см ³ /моль ³
2,2,4-Триметилпентан	H ₂	40	-4	93	-18 ± 4
		65,05	-6	93	
		75	—		
	N ₂	80	47	73	
	Ar	50	128	72	
n-Пентен-1	H ₂	80	87	72	
		80	147	72	
		80	19	100	
	N ₂	35	64	100	
n-Гексен-1	H ₂	35	84	100	
		35	13	100	
	N ₂	35	110	100	
n-Гептен-1	H ₂	35	110	100	
		35	2	100	
		35	142	100	
	N ₂	60	95	94,96	
n-Октен-1	Ar	35	139	100	
		35	136	100	
		35	155	16	
	CO ₂	40	42	73	
Бутадиен-1,3	N ₂	80	115	72	
		50	95	72	
		80	207	72	
	CO ₂	80	13	55	
Бензол	H ₂	25	9	96	7,5 ± 4
		40	9	92	
		50	5	93	
	He	50	-57	93	
			-49	93	
			120	96	
	N ₂	20	117	55	
		25	109	94,96	
		30	107	94,96	
		32	103	99	
		35	104	94,96	
		40	96	99	
		40	108	91	
		50	94	96	
			90	99	
			87	93	
		55	86	96	
		60	98	94	
			93	96	
			89	96	
		65	92	96	
		75	79	96	
		80	74	73	
	Ar	35	135	100	
		40	126	96	
		50	117	72	
			90	96	
			79	93	
			88	91	
			85	93	
		65	100	91	
		80	105	72	
		50	113	93	
CO	CO ₂		122	93	114 ± 4
		40	288	16	
		80	216	72	
		50	79	93	
		50	155	93	
CH ₄	O ₂				

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Сорбаты	Газ-носитель	°C	Экспериментальн. данные		Статические дан- ные ⁽¹⁰³⁻¹⁰⁶⁾ $-B_{12}$, см ³ /моль
			$-B_{12}$, см ³ /моль	ссылки на литературу	
Толуол	N ₂	80	94	73	
		50	135	72	
	Ar	80	120	72	
			123	58	
			235	72	
Стирол	N ₂	80	117	58	
		50	169	58	
	Ar	80	148	58	
			300	58	
Фторбензол	N ₂	32	117	99	
		40	93	99	
		50	96	99	
1,2-Дифторбензол	N ₂	50	95	99	
1,3-Дифторбензол	N ₂	50	97	99	
1,4-Дифторбензол	N ₂	50	94	99	
1,3,5-Трифторбензол	N ₂	32	110	99	
		40	111	99	
		50	106	99	
1,2,3,4-Тетрафторбензол	N ₂	50	110	99	
1,2,4,5-Тетрафторбензол	N ₂	50	105	99	
Пентафторбензол	N ₂	50	110	99	
Гексафторбензол	N ₂	32	150	99	
		40	130	99	
		50	111	99	
		55	117	94	
		60	110	94	
		65	108	94	
		75	118	94	

* Определены интерполяционным методом на базе индексов удерживания.

сти газа-носителя, то получаемое эффективное значение второго смешанного вириального коэффициента

$$B_{эфф} = B_{12} + 0,5\lambda \left(1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right) RT. \quad (47)$$

Обозначив $\Delta B = B_{эфф} - B_{12}$, имеем

$$\Delta B_{отн} = \left(1 - \frac{\partial \ln \gamma_1^\infty}{\partial x_2} \right)_{отн}. \quad (48)$$

Авторы настоящего обзора показали^{57, 58}, что индексы удерживания углеводородов¹¹¹ в интервале давлений по крайней мере до 30 атм практически линейно связаны со средним давлением в колонке.

Был предложен⁷² интерполяционный метод определения B_{12} на основе значений индекса удерживания I :

$$\frac{\Delta I}{\Delta P} = \frac{(I_1 - 100Z)(\beta_{z+1} - \beta_z) - 100(\beta_x - \beta_z)}{b_z}, \quad (49)$$

где $\Delta P = P_2 - P_1$, $\Delta I = I_2 - I_1$, I_1 и I_2 — индексы удерживания сорбата при давлениях в колонке соответственно P_1 и P_2 ,

$$\beta_i = \frac{2B_{12i} - V_{1i}^\infty}{2,303RT}, \quad i = x, z, z+1, \quad b_z = \lg \frac{V_{gzP_2}}{V_{g(z+1)P_2}}$$

— логарифм относительного удельного удерживаемого объема соседних n -парафинов при давлении P_2 , i — номер сорбата.

Соотношение (49) позволяет существенно повысить точность определения коэффициентов B_{12} , если известны значения B_{12} двух нормальных парафинов. Такой метод был использован для определения вторых смешанных вириальных коэффициентов взаимодействия газа-носителя с компонентами фракции прямогонного бензина (см. табл. 6).

В общем случае интерполяционный метод дает наилучшие результаты в том случае, если в качестве стандартов использованы вещества, близкие по строению к исследуемым сорбатам, поскольку здесь в значительной степени компенсируется искажающее влияние растворимости газа-носителя в неподвижной фазе. Так, в работе⁵⁸ при исследовании ароматических углеводородов (газ-носитель — двуокись углерода, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-400) в качестве стандартов был избран бензол и стирол.

Расчет проводили по формуле:

$$\frac{\Delta G}{\Delta \bar{P}} = \frac{\beta^{(x)} - \beta^{(1)} - G_1 (\beta^{(2)} - \beta^{(1)})}{(\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)})_2}, \quad (50)$$

где

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad \Delta \bar{P} = \bar{P}_2 - \bar{P}_1,$$

$$G = \frac{\lg V_N^{(x)} - \lg V_N^{(1)}}{\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)}},$$

(x), (1), (2) — индексы соответственно исследуемого сорбата и стандартных веществ 1 и 2, G_1 — соответствует давлению P_1 ,

$$G_2 \text{ и } (\lg V_N^{(2)} - \lg V_N^{(1)})_2 \text{ — давление } P_2, \quad \beta = \frac{2B_{12} - V_1^0}{2,303R}.$$

Полученные значения B_{12} алкилбензолов приведены в табл. 7.

Авторами обзора был также предложен интерполяционный метод расчета B_{12} на основе линейного индекса удерживания¹¹⁵

$$J = \frac{t_{Rx} - t_{Rz}}{t_{R(z+1)} - t_{RT}} + Z. \quad (51)$$

Было выведено соотношение, связывающее B_{12} и изменение линейного индекса удерживания с давлением $\Delta J / \Delta \bar{P}$.

ТАБЛИЦА 7

Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов (температура 80°), определенные интерполяционным методом по уравнению (50)^{58*}

Газ-носитель	Сорбат	
	— B_{12} , см ³ /моль	— B_{12} , см ³ /моль
Толуол	123	248
Этилбензол	138	271
<i>p</i> -Ксилол	143	284
<i>m</i> -Ксилол	141	282
<i>i</i> -Пропилбензол	148	286
<i>o</i> -Ксилол	146	289
<i>n</i> -Пропилбензол	152	292
1-Метил-3-этилбензол	154	309
<i>i</i> -Бутилбензол	159	—
1,3,5-Триметилбензол	160	325
втор.-Бутилбензол	160	312
1-Метил-2-этилбензол	158	310
1,2,4-Триметилбензол	156	340
1-Метил-3-пропилбензол	167	328
1-Метил-2-изопропилбензол	168	329
1-Метил-4-пропилбензол	169	318
1,4-Диэтилбензол	168	342
<i>n</i> -Бутилбензол	168	345
1,3-Диметил-5-этилбензол	173	348
1-Метил-2-пропилбензол	171	327
1,2,3-Триметилбензол	165	335
1,4-Диметил-2-этилбензол	174	348
1,3-Диметил-4-этилбензол	174	350
1,2-Диметил-4-этилбензол	177	354
1,3-Диметил-2-этилбензол	167	352
1,2-Диметил-3-этилбензол	168	349
1,2,4,5-Тетраметилбензол	183	376
1,2,3,5-Тетраметилбензол	183	380
1,2,3,4-Тетраметилбензол	178	386

* Стандартные значения— B_{12} .

Газ-носитель—двуокись углерода, Бензол 216 см³/моль, стирол 300 см³/моль.

Газ-носитель—аргон, Бензол 105 см³/моль, стирол 148 см³/моль.

По аналогии с методом расчета на основе логарифмической интерполяции [уравнение (50)] для соединений близкой структуры авторами на базе функции

$$Q = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2} - t_{R1}} \quad (52)$$

было получено соотношение, связывающее $\Delta Q/\Delta \bar{P}$ с B_{12} . Здесь t_{R1} и t_{R2} — времена удерживания стандартных веществ 1 и 2.

Полученные результаты показали, что интерполяционные методы расчета B_{12} на базе как логарифмического, так и линейного индексов удерживания приводят к вполне сходимым результатам.

Это указывает на предпочтительность использования более простых линейных функций I и Q .

В работах Кобаяши и др. ^{68-70, 82-84, 112-114} исследовалось равновесие газ — жидкость в многокомпонентных системах, включающих газообразные и жидкие углеводороды.

Методика предусматривала ввод радиоактивной (с последующей фиксацией счетчиком радиоактивности) или нерадиоактивной (с фиксацией катарометром) пробы индивидуального сорбата в поток, представляющий собой смесь этого сорбата с другими. Коэффициент распределения k -го компонента, равный отношению его мольных долей в газовой и жидкой фазах, определялся как

$$K_k = \frac{y_k}{x_k} = \frac{ZRTV_{ж}}{PV_N \left(1 - \sum \frac{y_i}{K_i}\right)}, \quad (53)$$

где Z — коэффициент сжимаемости газовой смеси, $V_{ж}$ — общее число молей жидкой фазы, $\sum \frac{y_i}{K_i}$ — соответствует сумме отношений для всех компонентов системы, кроме k -го.

В цитированных работах коэффициенты распределения легких углеводородов определялись при давлениях до 136 атм.

Таким образом, приведенный материал показывает широкие возможности применения газовой хроматографии при повышенных давлениях как в аналитических целях, так и при определении таких физико-химических характеристик, как неидеальность газовой фазы и константы фазовых равновесий.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Голей, Сб. Успехи и достижения газовой хроматографии, Гостоптехиздат, 1961, стр. 33.
2. J. G. McWilliam, R. A. Dewar, Nature, 181, 760 (1958).
3. J. E. Lovelock, J. Chromatog., 1, 34 (1958).
4. М. С. Вигдергауз, Л. А. Малясова, С. К. Лезина, Зав. лаб., 35, 138 (1969).
5. J. Janak, Chromatog. Rev., 11, 203 (1969).
6. М. Голей, Сб. Газовая хроматография, ИЛ, М., 1961, стр. 39.
7. R. L. Martin, J. C. Winters, Anal. Chem., 35, 1930 (1963).
8. М. Симмонс, Д. Ричардсон, И. Дворецкий, Сб. Газовая хроматография, Тр. III междунар. симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге «Мир» М., 1964, стр. 283.
9. A. Liberti, G. P. Cartoni, F. Bruner, J. Chromatog., 12, 8 (1964).
10. D. H. Desty, A. Goldup, W. J. Swanton, JSA Proc. 1961, International Gas Chromatography Symposium Preprints, 1961, стр. 83.
11. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андрейев, J. Chromatog., 18, 226 (1965).
12. E. Klepser, A. H. Corwin, D. A. Turner, J. Org. Chem., 27, 700 (1962).
13. L. McLaren, M. N. Myers, J. C. Giddings, Science, 159, 197 (1968).
14. J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, 162, 67 (1968).
15. J. C. Giddings, M. N. Myers, J. W. King, J. Chromatog. Sci., 7, 276 (1969).
16. S. T. Sie, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders, Sep. Sci., 1, 459 (1966).

17. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2, 699 (1967).
18. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2, 729 (1967).
19. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андреев, О. Г. Чаброва, Ж. анал. химии, 22, 265 (1967).
20. М. С. Вигдергауз, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1967, вып. 5, 5.
21. Т. Харуки, Бунсеки какаку, 9, 865 (1960).
22. I. Halasz, K. Hartmann, E. Heine, Gas Chromatography. Preprints, V Intern. Symposium. Brighton, 1964, стр. 53.
23. T. Tsuda, N. Tokoro, D. Ishii, J. Chromatog., 46, 241 (1970).
24. Т. Камбара, Там же, 19, 478 (1965).
25. D. Brennan, C. Kemball, Petroleum Refiner, 37, 255 (1958).
26. D. Brennan, C. Kemball, J. Inst. Petrol., 44, 14 (1958).
27. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяхирев, ДАН, 129, 133 (1959).
28. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяхирев, Труды по химии и химической технологии, Горький, 4, 485 (1961).
29. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяхирев, Зав. лаб., 12, 1504 (1962).
30. П. Ф. Комиссаров, Л. В. Кондакова, Д. А. Вяхирев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1964, вып. 1, 99.
31. П. Ф. Комиссаров, Д. А. Вяхирев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1955, вып. 3, 99.
32. Д. А. Вяхирев, Л. В. Кондакова, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1966, вып. 1/15, 58.
33. М. С. Вигдергауз, Нефтехимия, 5, 425 (1965).
34. G. Guiochon, Chromatog. rev., 8, 1 (1966).
35. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Госполтехиздат, М., 1962.
36. P. D. Schettler, M. Eikelberger, J. C. Giddings, Anal. Chem., 39, 146 (1967).
37. M. J. E. Golay, Nature, 199, 776 (1963).
38. J. C. Giddings, Dynamics of Chromatography, P. I. Principles and Theory, Dekker, N. Y., 1965.
39. M. N. Myers, J. C. Giddings, Anal. Chem., 37, 1453 (1965).
40. M. N. Myers, J. C. Giddings, Там же, 38, 294 (1966).
41. M. N. Myers, J. C. Giddings, Sep. Sci., 1 (6), 761 (1966).
42. J. C. Giddings, Anal. Chem., 36, 741 (1964).
43. J. C. Giddings, Gas Chromatography 1964, ed. A. Goldup. Inst. of Petrol., 1965, стр. 3.
44. J. C. Giddings, J. Chromatog., 18, 221 (1965).
45. J. C. Giddings, W. A. Manwaring, M. N. Myers, Science, 154, 146 (1966).
46. J. C. Giddings, R. A. Robison, Anal. Chem., 34, 885 (1962).
47. J. C. Sternberg, R. E. Poulson, Там же, 36, 1492 (1964).
48. J. H. Knox, Anal. Chem., 38, 253 (1966).
49. D. S. Horne, J. H. Knox, L. McLaren, Separation Sci., Цит. по 45.
50. V. Pretorius, T. W. Smuth, Anal. Chem., 38, 274 (1966).
51. T. W. Smuth, K. de Clerk, V. Pretorius, Sep. Sci., 3, 43 (1968).
52. J. D. Schieke, T. W. Smuth, V. Pretorius, Там же, 3, 27 (1968).
53. R. D. Schwartz, D. J. Brasseaux, R. G. Mathews, Anal. Chem., 38, 303 (1966).
54. A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton, Nature, 193, 333 (1962).
55. D. H. Desty, A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton, Gas Chromatography, 1962, ed. M. van Swaay, London, Butterworths, 1962, стр. 67.
56. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 61, 1637 (1965).
57. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, Нефтехимия, 9, 470 (1969).
58. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, ЖФХ, (в печати).
59. J. C. Giddings, Sep. Sci., 1, 73 (1966).
60. S. T. Sie, G. W. A. Rijnders, Там же, 2 (6), 755 (1967).
61. S. T. Sie, G. A. Rijnders, Anal. chim. acta 38, 31 (1967).
62. S. T. Sie, J. P. A. Bleumer, G. W. A. Rijnders, VII Int. Symp. Gas Chromatography, Copenhagen, 1968, paper 14.
63. Г. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.
64. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, E. W. Baker, E. K. Klesper, J. A. Walter, Anal. Chem., 40, 1736 (1968); T. Phudsinata, C. Murai, Kagaku, Chem., 24, 766 (1969).
65. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, Anal. Biochem., 26, 34 (1968).
66. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, J. Chromatog., 47, 247 (1970).
67. Австр. пат. 260178 кл. 12C₂, 6103 (1301 d), заявл. 9.08.65, опубл. 12.02.68; РЖХим., 1969, 1Д71.
68. K. T. Koopse, H. A. Deans, R. Kobayashi, A. I. Ch. E. Journal, 11, 259 (1965).

69. F. I. Stalkup, R. Kobayashi, Там же, **9**, 121 (1963).
70. L. D. Horn, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **12**, 294 (1967).
71. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., A **295**, 271 (1966).
72. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, ЖФХ, **45**, 931 (1971).
73. В. И. Семкин, М. С. Вигдергауз, Сб. Газовая хроматография, Тр. 5 Всесоюзной конференции (в печати).
74. D. H. Everett, C. T. H. Stoddart, Trans. Faraday Soc., **57**, 746 (1961).
75. D. E. Martire, D. C. Locke, Anal. Chem., **37**, 144 (1965).
76. P. D. Schettler, J. C. Giddings, Там же, **37**, 835 (1965).
77. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., **A295**, 259 (1966).
78. D. C. Locke, J. Phys. Chem., **69**, 3768 (1965).
79. M. L. Windsor, C. L. Young, J. Chromatog., **27**, 355 (1967).
80. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 337 (1968).
81. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. P. Hicks, T. M. Letcher, R. W. Moody, C. L. Young, Там же, **65**, 1014 (1969); B. W. Gainey, R. Z. Pecsok, J. Phys. Chem., **74**, 2548 (1970).
82. I. Stalkup, H. A. Deans, A. I. Ch. E. Journal, **9**, 106 (1963).
83. K. T. Koonce, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **9**, 494 (1964).
84. R. Kobayashi, P. S. Chapplelear, H. A. Deans, Ind. Eng. Chem., **10**, 63 (1967).
85. T. Phudsinata, C. Murai, Kagaku Chemistry, **21**, 1171 (1966).
86. T. Phudsinata, C. Murai, Там же, **21**, 1272 (1966).
87. T. Phudsinata, C. Murai, Там же, **23**, 554 (1968).
88. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Химия», М., 1967.
89. S. Trestianu, Revue Roumaine de Chimie, **13**, 1307 (1968).
90. S. Trestianu, II Rev. chim. (RSR), **20**, 157 (1969).
91. S. Trestianu, St. cerc. chim., **17**, 463 (1969).
92. C. L. Young, Chromatog. Rev., **10**, 129 (1968).
93. D. H. Everett, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 2667 (1968).
94. C. L. Young, Там же, **64**, 1537 (1968).
95. C. P. Hicks, C. L. Young, Там же, **64**, 2675 (1968).
96. B. W. Gainey, C. L. Young, Там же, **64**, 349 (1968).
97. A. J. B. Cruickshank, D. H. Everett, M. T. Westaway, Там же, **61**, 235 (1965).
98. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Там же, **62**, 2341 (1966).
99. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, VII Intern. Symp. Gas Chromatog., Copenhagen 1968, Preprints, paper 5.
100. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, C. L. Young, Trans. Faraday Soc., **64**, 337 (1968).
101. D. C. Locke, W. W. Brandt, Gas Chromatography, IV Intern. Symp., ed. L. Fowler, Acad. Press, N. Y., 1963, стр. 55.
102. В. В. Помазанов, В. И. Семкин, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ (в печати).
103. E. M. Dantzler, C. M. Khobler, M. L. Windsor, J. Chromatog., **32**, 433 (1968).
104. J. F. Connolly, Phys. Fluids, **4**, 1494 (1961).
105. J. F. Connolly, Там же, **7**, 1023 (1964).
106. R. L. Pecsok, M. L. Windsor, Anal. Chem., **40**, 1238 (1968).
107. G. M. Hudson, J. C. McCoubrey, Trans. Faraday Soc., **56**, 761 (1960).
108. Д. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, М., 1936.
109. A. Waksmundzki, Z. Suprynowicz, J. Chromatog., **18**, 232 (1965).
110. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970.
111. E. Kovats, Ztschr., anal. Chem., **181**, 351 (1961).
112. F. I. Stalkup, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **8**, 564 (1963).
113. H. B. Gilmer, R. Kobayashi, A. I. Ch. E. Journal, **10**, 797 (1964).
114. H. B. Gilmer, R. Kobayashi, Там же, **11**, 702 (1965).
115. M. S. Wigdergaus, Gas-Chromatographie 1968. Vorträge des VI Symp., Berlin, 1968, стр. 625.