

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЯ В СИСТЕМЕ ГАЗ — КОЛЛОИД

*Кирш С. И., Мартынюк Р. Н., Карабанов Н. Т.,
Вигдергауз М. С.*

Проведен анализ результатов исследования коллоидных систем на основе высокодисперсных адсорбентов и коллоидных растворов полимеров в качестве универсальных неподвижных фаз для газовой хроматографии. Основное внимание уделено закономерностям удерживания на коллоидных сорбентах, оценке их селективности и термостабильности. Рассмотрены возможные области аналитического применения (разделение смесей органических и элементоорганических соединений, анализ примесей, использование в капиллярной хроматографии).

Библиография — 70 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	865
II. Закономерности удерживания на коллоидных сорбентах	867
III. Селективность коллоидных неподвижных фаз	872
IV. Эффективность колонок с коллоидными сорбентами	878
V. Термостабильность коллоидных сорбентов	880
VI. Практическое применение хроматографии в системе газ — колloid	881
VII. Перспективы развития хроматографии в системе газ — колloid	892

I. ВВЕДЕНИЕ

В практике газовой хроматографии (ГХ) все большее применение находят сорбенты, в которых сочетаются свойства растворителей и адсорбентов. Использование сорбентов, работающих в промежуточном адсорбционно-абсорбционном режиме, обогащает газохроматографический метод анализа, главным образом, благодаря возможности с их помощью управлять селективными свойствами хроматографической насадки путем изменения соотношения между вкладами растворения и адсорбции в общее удерживание. Применение сорбентов регулируемой селективности позволяет существенно сократить ассортимент неподвижных фаз (НФ) для газовой хроматографии.

К сорбентам промежуточного типа следует отнести: 1) модифицированные жидкими фазами макропористые углеродные адсорбенты типа карбохромов или карбопаков, 2) модифицированные жидкими фазами макропористые кремнеземные адсорбенты типа силохромов или сферосилов, 3) модифицированные жидкими фазами пористые полимеры типа порапаков или полисорбов, 4) адсорбенты с химически связанными на поверхности неподвижными жидкостями (привитые сорбенты типа дурапаков), 5) органопроизводные глины (бентоны) на инертном твердом носителе, 6) жидкие кристаллы на инертном твердом носителе, 7) коллоидные системы на инертном твердом носителе.

Адсорбционно-абсорбционная хроматография с применением модифицированных силохромов и графитированных саж рассмотрена в работах [1—3]. В [4] дан обзор работ по применению модифицированных полимеров в газовой хроматографии. В обзора [5—7] обсуждены проблемы хроматографии на колонках с бентонами. Аналитическим и физико-химическим аспектам хроматографии в системе газ — жидкий кристалл посвящен обзор [8], привитым сорбентам — работа [9].

Модифицирование адсорбентов жидкой фазой обеспечивает возможность регулирования селективности, приводит к устранению асимметрии пиков полярных веществ, а в случае сажи повышает механическую прочность сорбента. Обычно эффективность с увеличением количества неподвижной фазы на адсорбенте-носителе возрастает до образования мо-

нослоя, а затем падает вследствие замедления массообмена [2]. Это ограничивает пригодный для практического использования диапазон селективности модифицированных адсорбентов и естественно сужает круг аналитических задач, решаемых с помощью данной системы адсорбент—модификатор.

Принадлежность бентонов к сорбентам промежуточного типа обусловлена смешанным механизмом взаимодействия сорбатов, с одной стороны, с адсорбционными центрами, а с другой стороны,—с органическими радикалами. Поскольку жидким кристаллам присущи одновременно (внутри небольшого температурного интервала) свойства и жидкостей, и твердых тел, они также относятся к промежуточным сорбентам. Следует отметить, что и бентоны, и жидкие кристаллы, проявляя высокую селективность по отношению к структурным изомерам, обладают умеренной групповой селективностью.

Коллоидные системы (коллоиды) в самом общем смысле — это системы, в которых вещества раздроблены до очень мелких частиц (10^{-4} — 10^{-7} см). Необходимое условие коллоидного состояния композиции — нерастворимость одной фазы в другой. При этом существование физической межфазной поверхности, гетерогенный характер коллоидов, является основным их отличием от истинных гомогенных растворов. По характерным для растворов полимеров молекулярно-кинетическим свойствам (малому осмотическому давлению, незначительной диффузии макромолекул, их неспособности проникать через полупроницаемую перегородку при диализе) их следует отнести к коллоидным системам. Такое сходство объясняется тем, что размеры частиц, определяющие свойства растворов обоих типов, близки между собой и значительно превосходят размеры обычных молекул.

В работе [10] проведено хроматографическое исследование бинарной смеси сквалан — стеаронитрил. Приведенные данные подтвердили предположение о существовании мицелл в смесях неполярных жидкостей с нитрилами. Следовательно, такие и подобные бинарные жидкие фазы являются коллоидными.

Из многообразия типов коллоидных систем, классифицированных по агрегатному состоянию дисперской фазы и дисперсионной среды, наибольший интерес с нашей точки зрения представляют системы твердое тело — органическая жидкость, т. е. органозоли и гели высокодисперсных адсорбентов и полимеров. Привлекательность использования таких систем в качестве сорбентов состоит в возможности путем изменения состава плавно регулировать сорбционные характеристики насадки в интервале от свойств жидкости до свойств твердого тела, что трудно осуществить в классическом варианте газовой хроматографии на модифицированных адсорбентах.

Если, по [11], считать органопроизводные глин одномерными коллоидами в силу «коллоидных» размеров частиц в одном из трех измерений, то бентоны явились, по существу, первыми коллоидными системами, нашедшими газохроматографическое применение. Бентоны, смешанные с жидкими фазами, образуют устойчивые коллоидные системы [12]. Авторы работы [13] высказали предположение, что кристаллическая решетка бентона-34 при обработке силиконовым маслом деформируется и смесь становится тиксотропным гелем. Модифицированные бентоны нашли широкое применение в анализе ароматических изомеров [5—7].

Коллоидные системы могут быть получены путем введения соответствующего наполнителя в вязкие органические жидкости. Первый пример таких неподвижных фаз — силиконовые смазки [14]. В [15] изучено влияние кремнеземных наполнителей в высоковакуумной силиконовой смазке на величины удерживания. Авторы работы [16], работая с дисперсиями металлфталоцианинов в силиконовом масле, одни из первых наглядно продемонстрировали преимущества направленного использования адсорбционных эффектов в газожидкостной хроматографии. Впоследствии представлялось целесообразным провести детальные исследо-

вания хроматографических свойств и аналитических возможностей коллоидных сорбентов.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению двух типов коллоидных систем в качестве НФ для газовой хроматографии — коллоидных растворов полимеров и коллоидных композиций на основе высокодисперсных адсорбентов. Как показали исследования, проведенные авторами, с помощью таких неподвижных фаз можно в широких пределах регулировать селективность хроматографического разделения и, следовательно, решать широкий круг аналитических задач.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ НА КОЛЛОИДНЫХ СОРБЕНТАХ

1. Приготовление коллоидных сорбентов

Способ приготовления сорбентов с коллоидными растворами полимеров в качестве неподвижных фаз защищен авторским свидетельством [17] и описан в работах [18—21]. Дисперсии высокомолекулярных соединений, отвечающих коллоидному состоянию, получали агрегацией макромолекул в растворе путем введения в него высококипящего жидкого модификатора. При испарении растворителя и добавлении в нагретую массу (80—100°С) инертного носителя происходило покрытие твердой поверхности агрегатами молекул коллоидной системы. В качестве полимерных ингредиентов использовались поливиниловый спирт (ПВС), полистирол (ПС) и полиэтилен низкого давления (ПЭ). Модификаторами служили полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400), динонилфталат (ДНФ) и сквалан.

Для приготовления коллоидных НФ на основе высокодисперсных адсорбентов [22—26] применяли ультразвуковое диспергирование¹. Указанным способом вводили аэросил (высокодисперсный диоксид кремния) или сажу марки ПМ-15 в растворы органических жидкостей — сквалана, ПЭГ-400, ПЭГ-40 000, полиметилсилоксана (ПМС-100), полиметилфенилсилоксана (ПМФС) с последующим нанесением приготовленной суспензии на инертные твердые носители. Поскольку размеры частиц использованных наполнителей находятся на коллоидном уровне ($\sim 10^{-5}$ — 10^{-6} см), композиции на их основе относятся к коллоидным системам. Авторы [27], предложившие повышать термостабильность неподвижных фаз добавлением в них твердых высокодисперсных связующих агентов типа аэросила или графитированной сажи, использовали установку для непрерывного энергичного встряхивания. Заполнение капиллярных колонок коллоидными неподвижными фазами [28] не отличается от заполнения их в обычном газожидкостном варианте.

2. Влияние состава коллоидной неподвижной фазы на удерживание полярных и неполярных соединений

Необходимое условие успешного проведения газохроматографического анализа смеси — правильный выбор сорбента. Применение бинарных или полинарных систем позволяет плавно регулировать селективность хроматографического разделения и тем самым целенаправленно вести поиск сорбента с оптимальными свойствами. Зависимость элюционных характеристик компонентов анализируемой смеси от состава комбинированной неподвижной фазы служит основой для решения этой задачи. Для обычных смешанных жидких фаз указанные зависимости в большинстве случаев линейны. Для коллоидных систем характерно наличие изломов и экстремумов на графиках зависимости $\lg V_g$ от состава (V_g — удельный удерживаемый объем). Аномалии процесса удерживания обусловлены специфическим взаимодействием между ингредиентами системы, а также адсорбционными факторами.

¹ Аналогичный метод применялся при получении устойчивых покрытий в капиллярной хроматографии (см. гл. VI).

Зависимости удерживания от состава коллоидных НФ, содержащих высокодисперсные адсорбенты, приведены на рис. 1 (с — массовая доля адсорбента). Кривые, отвечающие удерживанию парафинов на колонках с системой ПЭГ-400 — аэросил, имеют минимум при $c=0,2$ [22, 26]. Такой состав соответствует переходу коллоида из свободно-дисперсного состояния (золя) в связно-дисперсное гелеобразное состояние. Это согласуется с данными разработчиков отечественного аэросила [29] и подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями [26]. Наряду с указанным минимумом при $c=0,2$ для полярных соединений имеется другой, еще более глубокий минимум, отвечающий составу $c=0,8$. При таком соотношении компонентов вклад растворения еще существует. Более высокому содержанию аэросила отвечает резкий рост объема удерживания, вызванный адсорбцией на поверхности газ — аэро-

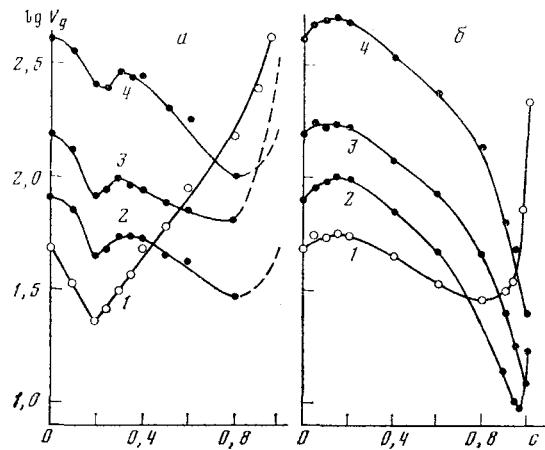


Рис. 1. Зависимость удерживания от состава коллоидных НФ; ПЭГ-400 — аэросил (а) и ПЭГ-400 — сажа (б); 1 — нонан, 2 — бензол, 3 — этанол, 4 — нитрометан [22, 25]

сил с получением асимметричных пиков. Положение экстремумов на кривых $lg V_g$ — состав для системы ПЭГ-400 — сажа [25] отвечает тому же соотношению ингредиентов, что и в случае системы ПЭГ-400 — аэросил. Однако для данной системы коллоидный переход сопровождается максимальным удерживанием.

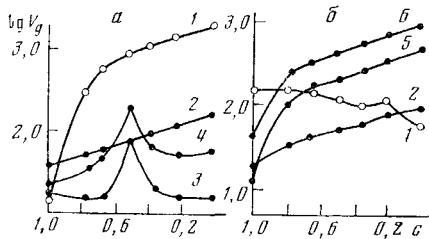
Таким образом, вид экстремума определяется характером взаимодействия между составляющими коллоидной неподвижной фазы, так как гликоль способен образовывать водородные связи с аэросилом, а его взаимодействие с сажей осуществляется в основном за счет неспецифических сил. Из рис. 1 видно также, что путем введения высокодисперсного наполнителя в неподвижную фазу можно плавно управлять удерживанием анализируемых веществ вплоть до изменения порядка их элюирования.

Для органической системы ПС — сквалан (рис. 2) значения характеристик удерживания проходят через максимум при равных долях модификатора и полимера, что свидетельствует о наличии при этом соотношении взаимодействия между составляющими коллоидной неподвижной фазы. На графике зависимости удерживания от состава для системы ПС — ПЭГ-400 экстремумы не столь резкие, как в случае сорбента на основе полистирола. Однако и здесь изменение соотношения между составляющими неподвижной фазы может служить средством регулирования селективности колонки при анализе различных классов органических соединений. Резкое увеличение удерживания полярных сорбатов при переходе от чистого полимера к смеси с небольшим количеством гликоля, по-видимому, связано с влиянием адсорбционного фактора [30].

При исследовании абсолютного удерживания бензола, аллилиода и хлорбензола от мольной доли (x_A) стеаронитрила в сквалане имеются максимумы при $x_A = 0,1 \div 0,2$ [10]. По мнению авторов, это обусловлено образованием мицелл в данной системе.

Таким образом, практически для всех коллоидных систем наблюдается нелинейная зависимость логарифма удерживаемого объема от количественного соотношения между фазами. Наличие изломов и экстремумов на указанных кривых обусловлены характером взаимодействия между составляющими системы и адсорбционными факторами. Изменение состава коллоидного сорбента в широком диапазоне позволяет управлять сорбционными характеристиками хроматографической насадки.

Рис. 2. Зависимость удерживания от состава коллоидных НФ: ПС — сквалан (a) и ПЭ — ПЭГ-400 (б); 1 — нонан, 2 — бензол, 3 — этанол, 4 — метилэтилкетон, 5 — нитрометан, 6 — пиридин
[18, 19]



мов на указанных кривых обусловлены характером взаимодействия между составляющими системы и адсорбционными факторами. Изменение состава коллоидного сорбента в широком диапазоне позволяет управлять сорбционными характеристиками хроматографической насадки.

3. Влияние температуры на удерживание коллоидными неподвижными фазами

Температура колонки (T) наряду с составом сорбента является одним из эффективных средств регулирования селективности хроматографического разделения. Особенно это характерно для систем, включающих полимеры или жидкие кристаллы, т. е. те материалы, которые изменяют свое фазовое состояние в интервале температур, используемых в газохроматографическом анализе.

Известно [31], что

$$\lg V_g = A + B/T \quad (1)$$

Коэффициент A связан с энтропией сорбции, а коэффициент B — энタルпийная составляющая. Изменение характера сорбции в интервале температур фазового перехода полимера для полярных и неполярных сорбатов приводит к изменению абсолютных значений постоянных A и B в уравнении (1), что вызывает искривление графика зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной абсолютной температуры (рис. 3) [21]. Отметим, что указанные искривления наблюдаются в основном для неполярных или слабополярных соединений (парафинов и ароматических углеводородов). Это свидетельствует о преобладающем вкладе модификатора в удерживание полярных соединений (система ПС — ПЭГ-400) и об отсутствии специфического взаимодействия сорбатов с сорбентом ПЭ — сквалан. Для коллоидных растворов полистирола и поливинилового спирта в сквалане наблюдается обратная картина. Увеличение концентрации полимера в бинарной неподвижной фазе приводит к более ярко выраженным изломам на приведенных кривых для соединений, удерживание которых определяется полимерным ингредиентом.

Изменение селективности колонки в интервале температур фазового перехода особенно характерно для системы ПС — ПЭГ-400. При переходе полистирола из стеклообразного в высокоэластичное состояние ($\sim 100^\circ\text{C}$) удерживание парафинов увеличивается настолько, что пик нонана «перемещается» в середину хроматограммы, пропуская вперед этиловый спирт, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин. Таким образом, использование коллоидных растворов полимеров в качестве неподвижных фаз обеспечивает возможность регулирования селективности хроматографической колонки в температурном диапазоне изменения фазового состояния полимера без замены сорбента.

При исследовании температурных зависимостей удерживания для коллоидных неподвижных фаз ПЭГ-400 — аэросил и сквалан — аэросил², было установлено [22, 26], что для всех сорбатов они линейны, поскольку фазовое состояние композиций в изученном интервале температур не изменяется. В работах [24, 26] исследована зависимость объема удерживания от обратной температуры на сорбенте ПЭГ-40 000 — аэросил. В отсутствие адсорбента и при его относительном содержании $c=0,1$ и $0,2$ на графиках имеют место изломы. Как и в случае растворов

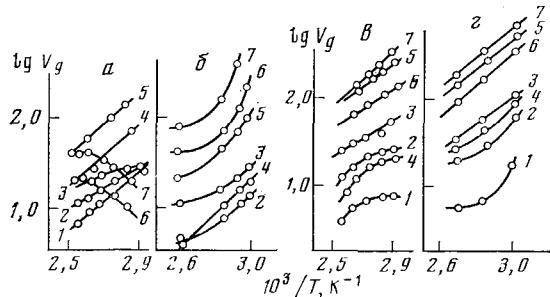


Рис. 3. Зависимость удерживания от обратной абсолютной температуры колонки; *а* — ПС — ПЭГ-400 ($c=0,67$), *б* — ПЭ — сквалан ($c=0,2$), *в* — ПС — сквалан ($c=0,4$), *г* — ПВС — сквалан ($c=0,6$); 1 — этанол, 2 — МЭК, 3 — бензол, 4 — нитрометан, 5 — пиридин, 6 — *н*-нонан, 7 — *н*-декан [18, 19]

полимеров, отклонения от линейной зависимости характеризуют переход от адсорбции анализируемых веществ на поверхности твердого полимера к растворению, обусловленному диффузией молекул в глубину жидкой полимерной пленки, что приводит к увеличению емкости сорбента. Рост удерживания происходит до наступления равновесной адсорбции. При добавлении аэросила к полимеру постепенно уменьшается скачок на кривой удерживания, который при $c=0,3$ полностью пропадает. Интересно, что сорбент с таким составом проявляет наиболее сильные специфические адсорбционные свойства [24].

4. Влияние адсорбционных факторов на удерживание коллоидными неподвижными фазами

Как уже отмечалось, существенное отклонение зависимости характеристик удерживания сорбатов от состава бинарной коллоидной фазы от линейной может быть вызвано адсорбционными явлениями. Удерживание в системе газ — коллоид определяется растворением в жидкой фазе (дисперсионная среда коллоида), адсорбцией на поверхности коллоидных частиц полимера или адсорбента (дисперсная фаза коллоида), а также адсорбцией на межфазных границах. Изучению влияния этих факторов на удерживание посвящены работы [20, 21, 23, 26].

Так как неподвижные фазы наносились на достаточно инертные силицированные носители в количестве более 10%, адсорбцию на границах газ — твердый носитель и жидкость — твердый носитель можно не учитывать. Для описания адсорбционных эффектов на коллоидных органических фазах [20, 21] предложено уравнение, связывающее удельный удерживаемый объем (V_{gh}) с константами распределения и адсорбции:

$$\frac{V_{gh}}{s} = \frac{\Gamma}{s} \frac{W}{g + g_t} + \Gamma_1 \quad (2)$$

где V_{gh} — удельный удерживаемый объем на 1 г насадки, $\text{см}^3/\text{г}$; s — поверхность 1 г коллоида, см^2 ; Γ — коэффициент сорбции коллоидом, $(\text{г}/\text{см}^3)/(\text{г}/\text{см}^3)$; Γ_1 — коэффициент адсорбции на поверхности газ — коллоид, см ; W — объем коллоидного раствора в колонке, см^3 ; g — его масса, г ; $g + g_t$ — масса насадки, г .

Поскольку значения коэффициентов адсорбции полярных и неполярных сорбатов на поверхности газ — коллоид для систем, содержащих вы-

² Здесь и далее системы сквалан — аэросил и сквалан — сажа — это системы с добавкой 15% ПЭГ-400 по отношению к массе взятого аэросила и 1,5% по отношению к массе сажи.

сокодисперсные адсорбенты, оказались пренебрежимо малыми [23], расчет сорбции такими сорбентами проводился по уравнению [26]:

$$V_{g,h} = \Gamma \frac{W}{g + g_t} \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) справедливы для систем, включающих небольшое количество дисперсной фазы и представляющих собой коллоидные растворы — золи. Величина Γ в уравнении (2) характеризует адсорбцию коллоидными частицами полимера [20, 21]:

$$\Gamma W/(g + g_t) = \Gamma_m W_m/(g + g_t) + \Gamma_n \Gamma_p s_{p,h} \quad (4)$$

где W_m — объем модификатора в колонке, см^3 ; $s_{p,h}$ — поверхность коллоидных частиц полимера в расчете на 1 г насадки, $\text{см}^2/\text{г}$; Γ_n — коэффициент адсорбции на поверхности коллоидных частиц, см ; Γ_m — коэффициент распределения между чистым модификатором и газовой фазой, $(\text{г}/\text{см}^3)/(\text{г}/\text{см}^3)$.

Из (4) имеем

$$\frac{\Gamma}{\rho} \frac{\Pi}{\Pi + 100} = \frac{\Gamma_m}{\rho_m} \frac{1 - c}{1 + 100/\Pi} + \Gamma_m \Gamma_n s_{p,h} \quad (5)$$

где Π — процент пропитки твердого носителя коллоидом; ρ — плотность коллоида, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_m — плотность модификатора, $\text{г}/\text{см}^3$; c — массовая доля полимера в смеси с модификатором.

Далее соотношение

$$\frac{\Gamma}{\rho} = \Gamma_m \left[\frac{1 - c}{\rho_m} + \Gamma_n \left(1 + \frac{100}{\Pi} \right) s_{p,h} \right] \quad (6)$$

может быть приведено к уравнению вида:

$$\frac{\Gamma}{\rho} = \Gamma_m \left[\frac{1 - c}{\rho_m} + \Gamma_n s_{p,h} c \right] \quad (7)$$

($s_{p,h}$ — поверхность частиц в расчете на 1 г полимера, $\text{см}^2/\text{г}$).

Если из данных, полученных с чистым модификатором, известно Γ_m , можно рассчитать $\Gamma_n s_{p,h}$, т. е. величину адсорбции одним граммом полимера, находящегося в коллоидном состоянии.

С ростом доли дисперсной фазы коллоидный раствор переходит в гелеобразное состояние. Система теряет текучие свойства вследствие слипания микрочастиц и образования коагуляционной структуры. Поверхность сорбента в целом увеличивается. В общем случае можно считать, что удерживание анализируемых соединений для таких систем определяется сорбией гелем. Тогда

$$V_{g,h} = \Gamma_g s_g \quad (8)$$

где Γ_g — коэффициент сорбции гелем, см ; s_g — поверхность геля на 1 г насадки, $\text{см}^2/\text{г}$.

Оценку вкладов растворения и адсорбции в общее удерживание на органических коллоидных сорбентах можно проводить по уравнению (4) [20]. При использовании коллоидных систем, содержащих высокодисперсные адсорбенты, часть модификатора в процессе сорбции не участвует, а расходуется на подавление активных центров твердого наполнителя. С учетом указанной особенности таких систем получаем

$$V_N = \Gamma_m (W_m - W'_m) + \Gamma_a \Gamma_a s_a \quad (9)$$

где V_N — эффективный удерживаемый объем, см^3 ; Γ_a — коэффициент адсорбции на поверхности адсорбента, находящегося в коллоидном состоянии, см ; s_a — площадь его поверхности, см^2 ; W'_m — объем модификатора, не участвующего в процессе сорбции, см^3 .

Доля модификатора W'_m соответствует соотношение ингредиентов системы, при котором происходит переход к адсорбции на поверхности адсорбента. Этому переходу отвечают минимумы удерживания на гра-

фиках зависимости $\lg V_g$ от состава в области больших значений c . Для системы ПЭГ-400 — аэросил (рис. 1), таким образом, справедливо равенство $W_m' = 0,25g_a/\rho_m$ (g_a — масса высокодисперсного адсорбента в колонке при составе $c = 0,8$).

Можно показать, что $g_a = W_m pc/(1-c)$; следовательно, $W_m' = 0,25W_m c/(1-c)$. По аналогии с системой ПЭГ-400 — аэросил для системы ПЭГ-400 — сажа справедливо выражение $W_m' = 0,015W_m c/(1-c)$.

Используя рассмотренные соотношения для количественной оценки факторов, определяющих удерживание, авторы показали [20, 21, 26], что изменение состава коллоидных неподвижных фаз, а в случае растворов полимеров и изменение температуры колонки приводит к изменению соотношения между вкладами адсорбционных и абсорбционных сил в общее удерживание. Это и определяет возможность регулирования селективности разделения и времени элюирования анализируемых веществ.

III. СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ

Ассортимент неподвижных фаз для ГХ на мировом рынке насчитывает более 900 наименований. И тем не менее часто встречаются случаи, когда ни одна из известных фаз не обеспечивает необходимого разделения. Эти «проблемы селективности» особенно сказываются при выборе сорбентов для анализа многокомпонентных смесей. Выбор сорбента значительно облегчается при использовании разного рода комбинированных неподвижных фаз, к которым, в частности, относятся и коллоидные системы.

1. Индексы удерживания на коллоидных сорбентах

Удобной формой характеристики селективности неподвижной фазы по отношению к определенному классу соединений являются логарифмические индексы удерживания (индексы Ковача) данного вещества I , принадлежащего к этому классу [32, 33]. Более прост в расчетах его линейный аналог J [33, 34]. С помощью этих данных можно классифицировать сорбенты по полярности, а также оценивать диапазоны варьирования селективности при использовании комбинированных сорбентов.

На рис. 4а, б [22, 25] представлены зависимости линейного индекса удерживания от состава коллоидных неподвижных фаз на основе аэро-

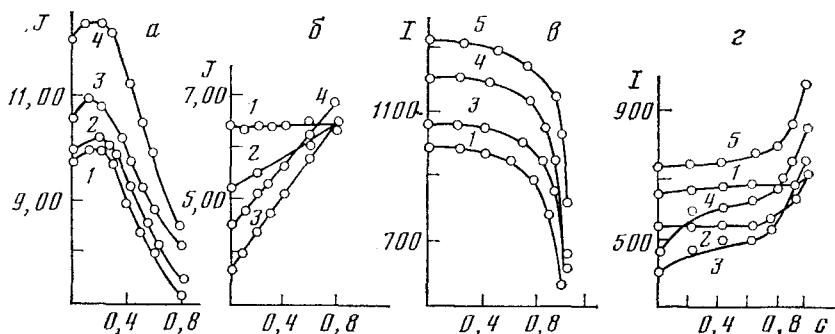


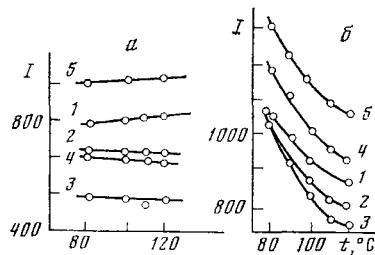
Рис. 4. Зависимость индексов удерживания от состава коллоидных НФ: а — ПЭГ-400 — аэросил, б — сквалан — аэросил, в — ПЭГ-400 — сажа, г — сквалан — сажа; 1 — бензол; 2 — МЭК; 3 — этанол; 4 — нитрометан; 5 — пиридин [22, 25]

сила. Для системы ПЭГ-400 — аэросил при составе, отвечающем переходу золя в гель, кривые всех исследуемых сорбатов J имеют максимумы. Для системы сквалан — аэросил зависимость J от c практически линейна. Относительная погрешность в определении линейных индексов удерживания не превышала $\pm 0,04$ единицы индекса. Благодаря изменению характера взаимодействия при переходе от сорбента ПЭГ-400 — аэросил с 20%-ным к сорбенту с 80%-ным содержанием адсорбента ли-

нейный индекс удерживания бензола, метилэтилкетона, этанола может быть изменен на 3 единицы, что соответствует 300 единицам индекса Ковача, нитрометана на 3,7 единицы (370 единиц). Если на чистом сквалане этанол элюируется перед бутаном, то на сорбенте сквалан — аэросил с $c=0,8$ — после гексана.

Зависимости логарифмического индекса удерживания от состава неподвижных фаз, содержащих сажу, изучались в работах [25, 26] (рис. 4в, г). В отличие от системы ПЭГ-400 — аэросил, переход золя в гель для коллоида с сажей не сопровождается максимумом на графике, поскольку взаимодействие полярных и неполярных сорбатов с неспецифическим адсорбентом осуществляется за счет дисперсионных сил. Наиболее резкое падение величин индексов удерживания начинается с 60%-ного содержания сажи в смеси с гликолем. Иная картина наблюдается

Рис. 5. Зависимость индексов удерживания от температуры колонки; *а* — ПС — сквалан ($c=0,5$); ПС — ПЭГ-400 ($c=0,5$) [21]. Обозначения сорбатов см. рис. 4



для системы сквалан — сажа. Так, для этанола и нитрометана — веществ, склонных к сильным специфическим взаимодействиям с поверхностью сажи, обработанной небольшим количеством гликоля, характерно наличие изломов на кривых при малой доле высокодисперсного наполнителя. Используя систему ПЭГ-400 — сажа, можно изменять индекс удерживания бензола на 280 единиц при переходе от сорбента с $c=0,2$ к сорбенту с $c=0,985$, этанола — на 300 единиц, нитрометана — на 370 единиц. На сквалане индекс удерживания метилэтилкетона на 140 единиц превышает индекс удерживания этанола, а на сквалане, содержащем 90% модифицированной сажи, уже индекс удерживания этанола больше индекса удерживания метилэтилкетона на 16 единиц.

На рис. 5 [21] представлены температурные зависимости индексов Ковача стандартных сорбатов на полимерных коллоидных фазах. Наибольший температурный «сдвиг индексов» характерен для системы ПС — ПЭГ-400. В этом случае индекс бензола, например, в интервале 80—100°С уменьшается от 1005 до 870 единиц, что обусловлено увеличением удерживания парафинов в области фазового перехода полистирола. У других коллоидных растворов полимеров изменения I с температурой колонки незначительны. Так, у системы ПС — сквалан в том же интервале температур он изменяется лишь на 10 единиц (от 690 до 700).

2. Условная хроматографическая полярность коллоидных сорбентов

Выбор сорбента для разделения конкретной рассматриваемой пары компонентов или смеси веществ, принадлежащих одному классу, значительно упрощается, если известна его условная хроматографическая полярность P — характеристика фазы, обусловленная наличием в ней групп, отличных от алкильных. По Роршнейдеру [35], впервые предложившему такой подход к решению задачи выбора сорбентов и их классификации по полярности, значение P определяется выражением

$$P = \frac{\lg r_2 - \lg r}{\lg r_2 - \lg r_1} \quad (10)$$

где r_1 и r_2 — отношения удерживаемых объемов бутадиена и бутана на сквалане ($P=0$) и на β,β' -оксидипропионитриле ($P=100$), r — то же на исследуемом сорбенте.

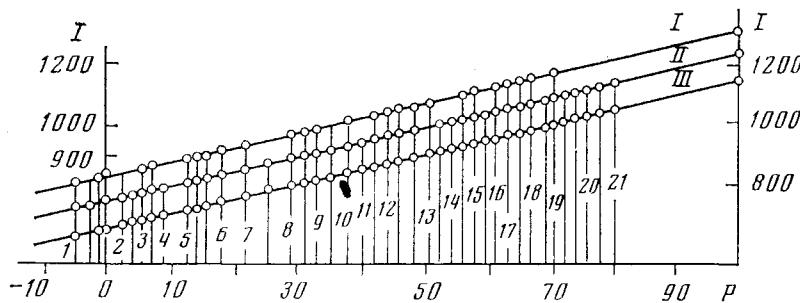


Рис. 6. Зависимость индексов удерживания этилбензола (I), толуола (II), бензола (III) от условной хроматографической полярности [20, 21]. Обозначения фаз см. в табл. 1

Оправданным является замена относительного удерживания на индексы удерживания, например, ароматических углеводородов [36]. В этом случае графическое выражение условной хроматографической полярности заключается в построении графика зависимости между P и индексом удерживания. С помощью таких зависимостей могут быть предсказаны времена удерживания анализируемых веществ и выбран сорбент с оптимальной селективностью. На рис. 6 представлен график [20, 21] для определения условной хроматографической полярности коллоидных растворов полимеров. Положение точки, отвечающей неподвижной фазе, на оси абсцисс определялось по значениям индексов удерживания бензола, толуола и этилбензола. В табл. 1 сведены коллоидные системы в

ТАБЛИЦА 1

Зависимость условной полярности (P) коллоидных полимерных фаз от температуры колонки (t), состава неподвижной фазы (c) и процента пропитки (Π) [20]

Номер фазы	Система	$t, ^\circ\text{C}$	c	Π	P
1	ПЭ	60	1,00	15	-5
2	ПВС в ДНФ	60	0,8	15	2
3	ПЭ в ДНФ	120	0,8	25	5
4	ПЭ в ДНФ	60	0,4	15	9
5	ПС в сквалане	120	0,5	15	13
6	ПЭС в ДНФ	100	0,6	25	17
7	ПЭ в ДНФ	100	0,2	15	21
8	ПС в ДНФ	100	0,5	25	29
9	ПС в ДНФ	120	0,6	25	33
10	ПЭ в ПЭГ-400	150	0,3	15	38
11	ПЭ в ПЭГ-400	60	0,3	15	40
12	ПС в ПЭГ-400	120	0,8	25	43
13	ПВС	100	1,00	15	50
14	ПС в ПЭГ-400	100	0,67	15	54
15	ПС в ПЭГ-400	100	0,67	30	57
16	ПС в ПЭГ-400	120	0,3	15	60
17	ПС в ПЭГ-400	100	0,5	30	62
18	ПС	100	1,00	15	66
19	ПЭГ-400	100	1,00	15	70
20	ПС в ПЭГ-400	80	0,5	30	76
21	ПС в ПЭГ-400	80	0,8	30	80

порядке возрастания их условной хроматографической полярности с указанием температуры колонки, состава и процента пропитки.

Изменение условной полярности с процентом пропитки носителя связано, по-видимому, с сорбцией анализируемых веществ на поверхности коллоидных частиц. Селективность коллоидных бинарных фаз может изменяться также под влиянием температурного фактора, причем если при этом осуществляется стеклование менее полярного ингредиента, то вследствие уменьшения его сорбционной емкости общая полярность коллоидных фаз растет.

Из рис. 6 и табл. 1 видно, что, располагая всего шестью компонентами (три полимера и три неподвижные жидкости), путем варьирования их качественного и количественного состава, процента пропитки ими носителя, а также температуры колонки, можно получить довольно широкий диапазон условной хроматографической полярности от (-5 до 80 ед.). Плавное изменение свойств коллоидных систем на основе полимеров дает возможность выбрать нужную фазу для решения конкретной аналитической задачи.

3. Факторы полярности Роршнейдера для коллоидных сорбентов

В последнее время для характеристики селективных свойств сорбентов используют факторы полярности. Эти факторы представляют собой разности индексов удерживания ΔI стандартных сорбатов различной

ТАБЛИЦА 2

Факторы полярности коллоидных систем на основе полистирола при 100°C и П—25%

Системы	Растворы в ПЭГ-400					Растворы в сквалане			
	<i>c</i>	0,2	0,3	0,5	0,67	0,8	0,2	0,5	0,6
<i>x</i>	3,50	3,36	2,98	2,82	2,56	0,16	0,49	0,70	0,72
<i>y</i>	6,31	5,94	5,16	4,50	3,93	0,60	0,98	1,20	1,47
<i>z</i>	4,43	4,3	3,69	3,37	3,07	0,85	0,83	1,00	1,15
<i>u</i>	7,12	6,76	5,95	5,48	4,79	0,55	1,35	1,80	1,84
<i>s</i>	5,65	5,28	4,52	4,28	3,66	0,58	1,07	1,37	1,51

химической природы на колонках с исследуемой неподвижной фазой и неполярной жидкостью, например, скваланом. В работах [20—22, 24—26] для исследуемых коллоидных сорбентов рассчитывались факторы

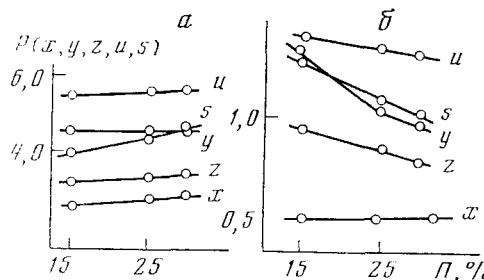
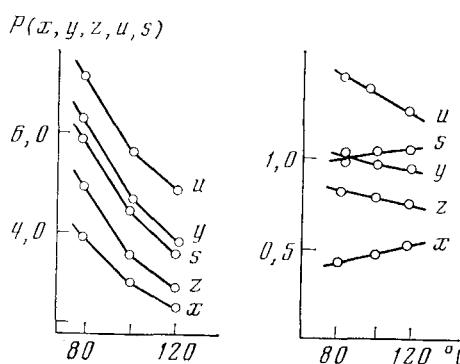


Рис. 7. Зависимость факторов полярности коллоидных НФ от процента пропитки и температуры колонки: *a*—ПС—ПЭГ-400 (*c*=0,67); *б*—ПС—сквалан (*c*=0,5) [21]



полярности по Роршнейдеру [37], т. е. величины $\Delta I/100$ для бензола (*x*), этанола (*y*), метилэтилкетона (*z*), нитрометана (*u*) и пиридина (*s*) (см. табл. 2). Значение этих величин позволяет более детально охарактеризовать межмолекулярные взаимодействия между сорбентом и анализируемым веществом, а совокупность значений факторов полярно-

ТАБЛИЦА 3

Факторы полярности коллоидных систем на основе высокодисперсных адсорбентов [26]

Система	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>u</i>	<i>s</i>
Сквалан — аэросил	0,2	0,01	0,64	0,22	0,61	—
Сквалан — сажа	0,1	0,01	0,71	0,21	0,91	0,36
Сквалан — сажа	0,2	0,01	0,97	0,24	1,24	0,45
Сквалан — сажа	0,6	0,04	1,46	0,33	1,63	0,72
Сквалан — аэросил	0,4	0,10	1,36	0,43	1,17	—
Сквалан — аэросил	0,6	0,14	2,12	0,62	1,83	—
Сквалан — аэросил	0,8	0,20	2,83	1,08	2,38	—
Сквалан — сажа	0,9	0,24	2,45	0,82	2,76	1,36
ПЭГ-400 — аэросил	0,8	0,61	4,23	2,07	4,00	—
ПЭГ-400 — сажа	0,985	0,62	3,79	1,94	3,95	2,59
ПЭГ-400 — сажа	0,9	1,59	4,91	2,77	5,29	4,44
ПЭГ-400 — аэросил	0,6	1,84	5,20	3,01	5,46	—
ПЭГ-400 — аэросил	0,4	2,90	6,23	4,09	6,78	—
ПЭГ-400 — сажа	0,6	2,95	6,44	3,94	7,09	5,73
ПЭГ-400 — сажа	0,2	3,41	6,80	4,43	7,56	6,21
ПЭГ-400 — аэросил	0,2	3,61	6,96	4,87	7,60	—

сти служит как бы «паспортом» сорбента, позволяющим оценить его пригодность для решения той или иной задачи разделения. Значения факторов полярности, как и общая условная полярность коллоидных органических систем, зависят от состава неподвижной фазы, процента пропитки ею твердого носителя и температуры колонки (см. также рис. 7). Характер изменения коэффициентов полярности в целом аналогичен закономерностям изменения общей условной полярности (*P*). Изменение коэффициентов полярности с процентом пропитки носителя характеризует относительный вклад адсорбционных и абсорбционных факторов в удерживание соответствующих эталонов по сравнению с относительным вкладом этих факторов в удерживание парафинов (рис. 7).

Приведенные на рис. 7 зависимости могут быть использованы для подбора оптимальных условий разделения компонентов различных классов. Например, чтобы наиболее селективно разделить на коллоидных растворах ПС в ПЭГ-400 амины и ароматические углеводороды, необходимо работать при низких температурах колонки и максимальной пропитке носителя жидкой фазой. При отделении же аминов от нитрометана предпочтительнее обратное соотношение указанных параметров опыта, так как в данном случае характерно наибольшее различие факторов полярности *x* и *s*, более всего ответственных за разделение компонентов этих классов.

В табл. 3 приведены значения факторов полярности для коллоидных неподвижных фаз, содержащих высокодисперсные адсорбенты. Исследованные сорбенты расположены в порядке возрастания константы *x*, наиболее универсальной характеристики хроматографической полярности. Используя данные табл. 3, можно подобрать сорбент с оптимальными селективными свойствами на основе доступных материалов, выпускаемых отечественной промышленностью. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что используя коллоидные неподвижные фазы на основе аэросила или сажи и нескольких модификаторов, можно получить набор сорбентов, охватывающий довольно широкий диапазон полярности. Так, фактор полярности *y*, характеризующий удерживание этанола, может быть постепенно изменен от 0 на чистом сквалане до 6,96 на сорбенте ПЭГ-400 — аэросил с *C* = 0,2 (1,2,3-трист-(β-цианэтокси)пропана), обладающего самыми высокими факторами полярности среди известных неподвижных фаз (*y* = 8,71).

Зная факторы полярности Роршнейдера, можно заменить одну неподвижную фазу другой с близкими значениями констант полярности. В табл. 4 приведены значения факторов полярности стандартных и кол-

ТАБЛИЦА 4

Стандартные и коллоидные неподвижные фазы на основе высокодисперсных адсорбентов, имеющие близкие значения факторов полярности [26]

НФ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>u</i>	<i>s</i>
Сквалан — аэросил (0,2)	0,01	0,64	0,22	0,61	—
Силикон SE-30	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Силикон OV-1	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Силикон OV-101	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Армин 2 НТ	0,24	0,96	0,29	0,51	0,36
Силикон DC 560 (F 60)	0,31	0,49	0,82	1,08	0,83
Апиезон L,	0,32	0,39	0,25	0,48	0,55
Сквалан — сажа (0,1)	0,01	0,71	0,21	0,91	0,36
SP-400	0,83	0,49	0,82	1,08	0,83
Армин 2SD	0,35	0,45	0,37	0,57	1,03
Сквалан — сажа (0,2)	0,01	0,97	0,24	1,24	0,45
Силикон 0 — 3	0,42	0,81	0,85	1,52	0,89
Армин SD	0,44	1,06	0,79	1,36	0,78
Сквалан — аэросил (0,8)	0,20	2,83	1,08	2,36	—
Фтороруб GR 362	0,51	3,16	2,48	2,51	4,00
бис-(2-Этилгексил)себацинат	0,73	1,65	1,15	2,20	1,24
Халкомид М-18	0,78	2,76	1,36	2,69	1,47
Дизодецилфталат	0,83	1,65	1,43	2,53	1,54
Целанизовый эфир № 9	0,83	1,75	1,28	2,36	1,46
Альгатер Г	0,89	3,18	—	2,41	2,30
Сквалан — сажа	0,24	2,45	0,82	2,76	1,36
Динонилфталат	0,84	1,76	1,48	2,70	1,53
СТАП	0,89	2,56	1,64	2,44	2,35
ПЭГ-400 — сажа (0,9)	1,59	4,91	2,77	5,29	4,44
Твин 80	2,14	4,20	2,78	5,20	3,65
бис-(2-Метоксиэтил)-адипинат	2,21	4,07	3,16	5,41	3,67
ПЭГ-400 — аэросил (0,4)	2,90	6,23	4,02	6,78	—
Игепал CO-990	2,94	5,12	3,59	6,64	4,67
Хипроз SP-80	2,96	5,57	4,22	6,53	5,91
Этиленгликольизофталат	3,00	4,76	4,10	6,51	5,17
ПЭГ-400 — сажа (0,6)	2,95	6,44	3,94	7,09	5,73
MER-21	3,16	5,28	3,78	7,04	5,07
ФФАП	3,21	5,79	4,11	7,17	6,45
Карбовакс-4000	3,22	5,46	3,86	7,15	5,17
ПЭГ-400 — сажа (0,2)	3,41	6,80	4,43	7,56	6,21
Этиленгликольадипинат	3,43	5,46	4,52	7,11	6,00
Фенилдиэтаноламинсукинат	3,61	6,24	4,70	7,24	6,32
MER-2	3,67	5,27	4,54	7,10	5,88

лоидных неподвижных фаз, близких по селективным свойствам [26]. Значения факторов полярности для коллоидных сорбентов получены при 60°С. Данные по разделению на стандартных неподвижных фазах взяты из монографии [38]. Таким образом, не прибегая к применению дорогостоящих труднодоступных НФ, можно получить аналогичное разделение на коллоидном сорбенте с определенным соотношением ингредиентов.

Подобное сравнение стандартных неподвижных фаз с коллоидными органическими системами ПС — ПЭГ-400 и ПС — сквалан проведено в работе [20]. В качестве примера, иллюстрирующего возможность замены обычно применяемых неподвижных фаз коллоидными, на рис. 8 приведены идентичные хроматограммы смесей соединений разного строения.

В работе [39] приведены графики, позволяющие установить связь между составом бинарной коллоидной системы и фактором полярности (рис. 9). Видно, что для рассмотренных коллоидных систем характерны большие значения факторов полярности *y*, чем для обычных неподвижных жидкостей, исследованных Роршнейдером [37]. Таким образом, коллоидные сорбенты могут быть не только альтернативными, но также и могут обеспечивать оригинальное сочетание факторов полярности.

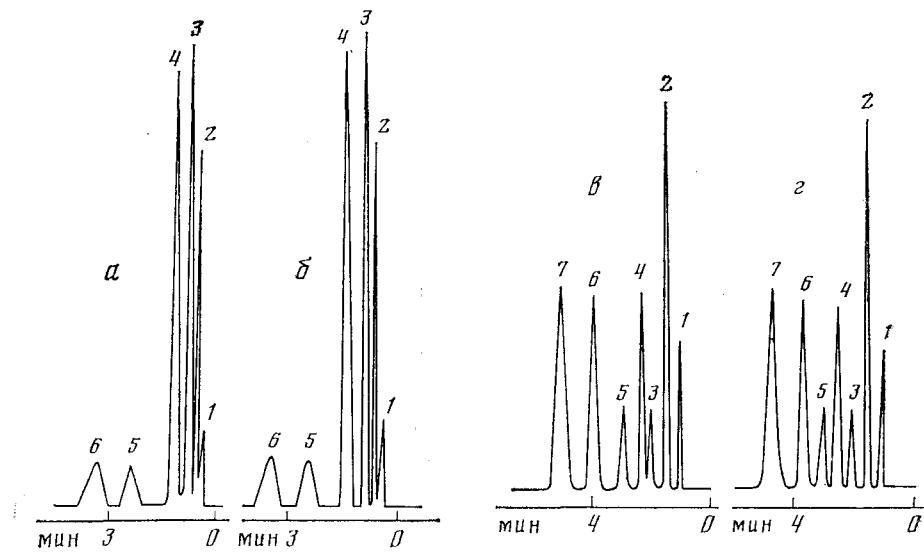


Рис. 8. Хроматограммы искусственных смесей, полученных на обычных (a, b) и коллоидных НФ (b, c), имеющих близкие значения факторов полярности, 120°С, твердый носитель Целит-545; a — SE-30, b — ПС — сквалан ($c=0,2$); 1 — пропионовый альдегид, 2 — тиофен, 3 — *н*-октан, 4 — *о*-ксилол, 5 — *н*-октиловый спирт, 6 — *о*-крезилацетат; в — Реоплекс-400, ПС — ПЭГ-400 ($c=0,5$); 1 — *н*-пентан, 2 — ацетон, 3 — хлороформ, 4 — толуол, 5 — диоксан, 6 — *н*-бутанол, 7 — изоамиловый спирт [20, 21]

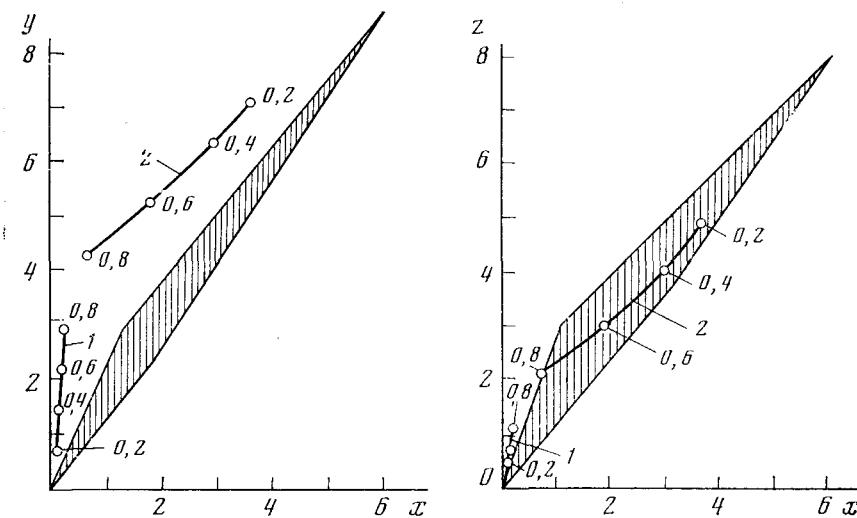


Рис. 9. Зависимость факторов полярности y и z от фактора полярности x ; 1 — ПЭГ-400 — аэросил ($c=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$), 2 — сквалан — аэросил ($c=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) (область неподвижных фаз, исследуемых Роршайдером [37], заштрихована) [39]

IV. ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОЛОНК С КОЛЛОИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

С целью оценки эффективности колонок с растворами полимеров в качестве неподвижных фаз, а также для учета различных факторов, влияющих на размытие зон разделяемых компонентов, в работах [20, 21] использовались следующие характеристики: высота, эквивалентная теоретической тарелке, (H) и высота, эквивалентная теоретической тарелке при бесконечном увеличении времени удерживания (H_∞) [6]:

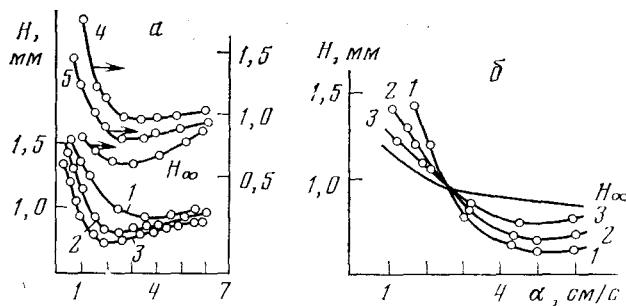
$$H_\infty = Lb/5,545 \quad (11)$$

где L — длина колонки; b — константа из уравнения, связывающего по-

лушируну пика и время удерживания ($\tau_{0,5} = a + b t_R$). Совокупность величин H и H_∞ может характеризовать эффективность хроматографической колонки при разделении смесей, включающих слабо- и сильносорбирующиеся компоненты, т. е. указывать на предельные возможности исследуемой неподвижной фазы.

На примере геля полистирола в сквалане [20, 21] изучены закономерности изменения эффективности колонок с коллоидными неподвижными фазами в зависимости от скорости газа-носителя, состава бинарной фазы и процента пропитки носителя (рис. 10). Характер изменения эффективности при переходе от одного сорбента к другому зависит от

Рис. 10. Зависимость между высотой, эквивалентной теоретической тарелке, и линейной скоростью газа-носителя при $\Pi = 15$ (a) и $\Pi = 3\%$ (b); ПС — сквалан ($c = 0,5$): 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — ионан, 4 — бензол, 5 — толуол [20, 21]



определенного механизма размытия. Из работ [20, 21] также следует, что эффективность колонок с органическими коллоидами, в которых полимер находится в жидком состоянии, идентична эффективности колонок с чистым модификатором.

Эффективность коллоидных неподвижных фаз на основе высокодисперсных адсорбентов изучена в работе [26]. Как отмечалось выше (см. рис. 1), исследованные сорбенты могут сильно отличаться друг от друга по сорбционной емкости, поэтому для оценки и сравнения их эффективности целесообразно использовать величину $N = 5,545 (t'_R/\tau_{0,5})^2$ — число эффективных теоретических тарелок ($t'_R = t_R - t_0$ — приведенное время удерживания, t_0 — время удерживания несорбирующегося газа). Согласно приведенным в табл. 5 данным, эффективность неподвижной фазы при

ТАБЛИЦА 5
Значения N органических соединений на коллоидных неподвижных фазах [26]

Сорбат	ПЭГ-400	ПЭГ-400-аэросил ($c=0,2$)	ПЭГ-400-сажа ($c=0,2$)
Ионан	680	670	660
Бензол	750	750	750
Метилэтилкетон	980	980	970
Этанол	880	870	880
Нитрометан	690	700	690

введении в нее высокодисперсного адсорбента остается практически неизменной, хотя в принципе следовало бы ожидать некоторого увеличения ее за счет уменьшения толщины жидкой пленки [26]. Однако следует учесть, что переход к наполненным системам, которые обладают большей вязкостью, чем чистые модификаторы, ведет к ухудшению эффективности. Поэтому в конечном итоге значения N для ряда соединений на индивидуальной жидкой фазе и на жидкой фазе с добавкой адсорбентов примерно одинаковы.

Исследование зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя показало, что, начиная с $V_a = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$, эффективность колонки с коллоидным сорбентом мало зависит от расхода газа-носителя как для органических, так и для металлогоргани-

ческих соединений [26]. Поэтому применяя такие сорбенты, можно работать в довольно широком интервале скоростей газа-носителя без заметного ухудшения качества разделения.

V. ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СОРБЕНТОВ

Одно из основных свойств сорбента — его термостабильность. Предельную рабочую температуру сорбентов можно определить тремя способами: регистрируя потери жидкой фазы в процессе нагрева колонки в токе газа-носителя [40], с помощью дериватографических исследований [41, 42], а также по изменению фонового ионного тока с ростом температуры колонки [43].

Наиболее объективную оценку термических свойств хроматографической насадки дает дериватографический метод, поскольку наряду с определением начала весовых потерь по виду дифференциально-термических кривых можно судить о характере процессов, обусловливающих улетучивание неподвижной фазы. Из дериватографических кривых, приведенных в работе [21], следует, что для коллоидных полимерных фаз значения температур начала массовых потерь и начала теплового эффекта, как правило, совпадают. Этот факт свидетельствует о том, что изменения массы коллоидных неподвижных фаз протекают без заметных тепловых эффектов и могут быть отнесены к процессам испарения.

Из сопоставления величин верхних температурных пределов для коллоидных (табл. 6) и обычно используемых в газовой хроматографии не-

ТАБЛИЦА 6

Максимальные рабочие температуры коллоидных фаз, определенные экстраполяцией (среда — азот, c' — концентрация паров неподвижной фазы в газе-носителе, г/мл) [21]

Неподвижная фаза	$c'=10^{-6}$	$c'=10^{-7}$	$c'=10^{-8}$
ПС — сквалан ($c=0,9$)	230	210	192
ПС — ПЭГ-400 ($c=0,8$)	205	130	70
ПС+0,01% ПЭГ-400	240	225	210

подвижных фаз следует [19], что по термостабильности коллоидные системы не уступают ни индивидуальным модификаторам, ни неподвижным жидкостям с близкой полярностью.

Если введение полимера заметно не влияет на термические характеристики неподвижных фаз, то добавки твердых высокодисперсных материалов существенно уменьшают летучесть. По мнению авторов работ [27, 43], эффект достигается за счет связывания молекул жидкости в поле адсорбционных сил активного наполнителя. При высокой дисперсности и достаточном количестве высокодисперсного материала вся жидкая фаза оказывается, таким образом, адсорбционно связанный, что и приводит к снижению ее летучести.

На основе экспериментальных данных авторы проведенного исследования [27, 43] приходят к выводу, что стабилизация неподвижных фаз аэросилом позволяет увеличить максимальную рабочую температуру колонок на 40—50 град, дает возможность повысить чувствительность хроматографического анализа с использованием пламенно-ионизационного детектора в 5—10 раз, добиться увеличения срока службы колонок, а также повысить точность обработки хроматограмм благодаря уменьшению искажения нулевой линии.

Сравнение термографических кривых, полученных на дериватографе для систем ПМС-100 — аэросил ($c=0,5$) и для чистого ПМС-100, а также изучение зависимости потерь массы указанных сорбентов от времени продувки их газом-носителем при 250°С показало, что неподвижные фазы, стабилизированные аэросилом, более термически устойчивы, чем чистые жидкости [26].

VI. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В СИСТЕМЕ ГАЗ — КОЛЛОИД

Универсальность коллоидных неподвижных фаз обеспечивает возможность их применения для анализа разнообразных органических и элементоорганических объектов. В качестве примеров, иллюстрирующих возможности рассмотренных сорбентов, ниже описаны условия разделения различных смесей, которые представляют непосредственный практический интерес. Во всех случаях коллоидные неподвижные фазы, содержащие высокодисперсные адсорбенты, наносились на силанизированный Хроматон. Твердым носителем полимерных коллоидных систем (если не указано дополнительно) служил силанизированный Целит-545. В тех случаях, когда нет ссылки на источник, примеры использования разработанных сорбентов взяты из работ [21, 26].

1. Анализ органических соединений

Углеводороды. Малая сорбционная емкость полимеров обеспечивает возможность их использования для определения высококипящих веществ при температурах, значительно более низких, чем температура кипения исследуемых компонентов. Так, анализ смеси *н*-алканов C_{10} — C_{24}

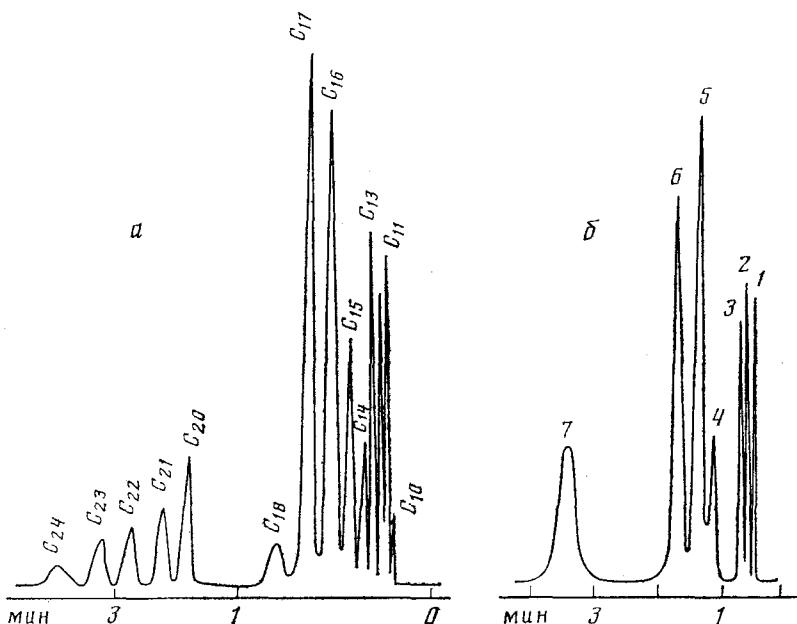


Рис. 11. Хроматограммы смесей *н*-парафинов C_{10} — C_{24} (после регистрации пика C_{18} скорость диаграммной ленты в 3 раза уменьшена) (а) и ароматических углеводородов и их производных (б); 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — метакрезилацетат, 5 — *o*-крезилацетат, 6 — нафталин, 7 — дифенил [21]

на колонке с полистиролом в качестве неподвижной фазы (рис. 11а) проводился при 250°C ($t_{\text{кип}}(C_{24}) = 421^\circ\text{C}$) [20]. При этом коэффициент быстродействия (табл. 7) почти в ~ 6 и ~ 4 раза выше, чем соответственно на колонках с Апиезоном-Л и полифенилметилсилоксаном, обычно применяющимся при анализе *н*-парафинов. Время анализа смеси *н*-алканов C_{10} — C_{24} на коллоидной фазе 5 мин., а на Апиезоне-Л — 30 мин при одинаковых условиях опыта. Для разделения смеси ароматических углеводородов и их производных использован раствор полистирола в сквалане ($c=0,8$) при 150°C (рис. 11б).

Спирты. Возможности применения газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии при разделении высококипящих полярных веществ

ТАБЛИЦА 7

Значения K , $\bar{\Delta}$, λ для коллоидных и обычных фаз, близких по полярности [20]

Анализируемая смесь	Неподвижная фаза	t° , С	P	K	$\bar{\Delta}$	λ
1. Продукты катализитического дегидрирования бутиленов (ацетон, уксусная, акриловая кислоты, малеиновый ангидрид)	25% ПС в сквалане ($c=0,4$) 25% Октоила-S	150 150	25 23	4,48 1,20	0,225 0,166	5,4 2,21
2. Продукты катализитического синтеза изопрена (гексан, гексены, гидропираны, непредельный спирт, диметилдиоксан)	30% ПС в динонилфталате ($c=0,5$) 25% ДНФ 15% ПМФС-4	100 100 100	26 24 24	1,00 0,80 2,00	0,182 0,091 0,040	3,64 2,46 2,32
3. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, крезил-ацетаты, нафталин, этилбензол)	25% ПС в сквалане ($c=0,08$) 25% Апиезона L	150 150	10 9	2,10 3,48	0,059 0,040	3,10 2,32
4. n -Спирты $C_2 - C_{11}$	25% ПС в ПЭГ-400 ($c=0,67$) 25% ПЭГ-20000	180 180	58 64	1,10 1,43	0,085 0,032	0,91 0,71
5. Жирные кислоты $C_1 - C_6$	25% ПС в ДНФ ($c=0,2$) Силиконовое масло DC-550	150 150	25 23	2,15 0,605	0,462 0,132	3,30 0,61
6. n -Парафины $C_{10} - C_{21}$	15% ПС 15% ПЭГ-2000	250 250	62 64	1,00 1,10	0,704 1,157	2,08 1,60

ограничены малой термостабильностью полярных жидкых фаз и недостаточной однородностью поверхности большинства адсорбентов, приводящей к асимметрии пиков. В связи с этим представляет интерес разделение спиртов $C_2 - C_{10}$ (температура кипения n -децилового спирта 213°С) на колонке с неподвижной фазой ПС — ПЭГ-400 ($c=0,67$) при 130°С (рис. 12а).

Жирные кислоты. Анализ свободных жирных кислот (без перевода их в эфиры) на обычных неподвижных фазах и диатомитовых носителях весьма затруднен из-за сильных адсорбционных явлений и большой асимметрии пиков. Для непосредственного разделения искусственных смесей жирных кислот $C_1 - C_6$ были применены коллоидные полимерные фазы [20]. Как видно из рис. 12б, пики кислот довольно симметричны и время анализа невелико (4 мин). Условия хроматографирования: колонка 120×0,3 см заполнена коллоидным раствором (15%) полистирола в динонилфталате ($c=0,2$) на силанизированном хромосорбе-W; 160°С; скорость азота 30 мл/мин; объем пробы 0,025 мкл.

Бензин окислительного крекинга нефти. В состав этого бензина, (фракция до 100°С) наряду с парафиновыми и ароматическими углеводородами входят кислородсодержащие соединения. На индивидуальной неподвижной фазе трудно разделить эту многокомпонентную смесь. Наибольшее число пиков с достаточно равномерным их распределением на хроматограмме было получено при использовании коллоидной системы ПЭГ-400 — аэросил ($c=0,5$), нанесенной на твердый носитель в количестве 20%. Как видно из хроматограммы (рис. 13), применение такого сорбента позволяет разделить углеводороды и отделить их от кислородсодержащих соединений в изотермическом режиме (температура колонки 80°С) на колонке длиной 2 м при скорости газа-носителя 40 мл/мин. Коллоидный сорбент имел следующие характеристики по Роршайдеру: $x=2,37$; $y=5,72$; $z=3,51$; $u=6,12$.

Продукты катализитического синтеза нитрила акриловой кислоты. Анализ сильно разбавленных водных растворов возможен на двухметровой колонке при использовании неподвижной фазы ПС — ПЭГ-400 ($c=0,67$) при 100°С и скорости газа-носителя 40 мл/мин (рис. 14а) [20].

Смесь влажного воздуха с сероводородом и аммиаком. Симметричная форма пиков указанных анализируемых веществ (рис. 14б) обеспечена применением коллоидного раствора ПС в ПЭГ-400 ($c=0,3$), нанесенного

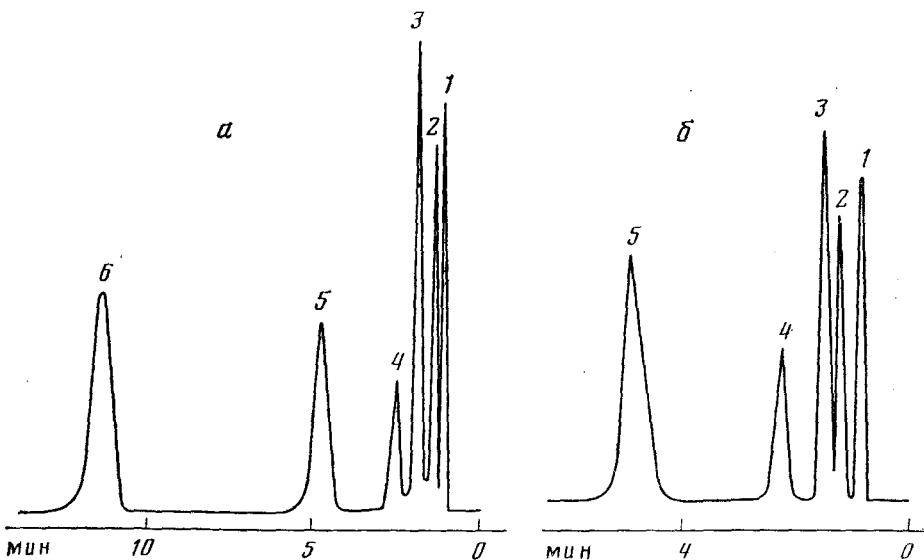


Рис. 12. Хроматограммы смесей *n*-спиртов C_2-C_{10} (а) (1 — этиловый, 2 — пропиловый, 3 — бутиловый, 4 — амиловый, 5 — гептиловый, 6 — дециловый) и жирных кислот C_1-C_6 (б) (1 — уксусная, 2 — *n*-пропионовая, 3 — изомасляная, 4 — изовалериановая, 5 — *n*-капроновая [21]

сенного (в количестве 30%) на хромосорб — W (длина колонки 2 м). Вначале анализ проводится при 50° С, после выхода пика аммиака с целью быстрого элюирования воды температуру термостата поднимают до 100° С.

Раствор гидроперекиси трет-бутила и продуктов ее разложения в хлорбензоле. Коллоидные системы, содержащие сажу ПМ-15, оказались пригодными для анализа термически и катализитически малоустойчивых перекисей [25]. В литературе [44] описано разделение гидроперекиси трет-бутила и продуктов ее разложения на колонке 120×0,4 см при 50° С, скорости газа-носителя 70 мл/мин, при использовании динонилфталата (30%) на Целите-545 в качестве сорбента. Применив насадку 20% системы ПЭГ-400 — сажа ($c=0,95$) на носителе и не изменяя при этом остальные параметры опыта, удалось сократить время анализа раствора до 5 мин (рис. 15а).

Продукты катализитического дегидрирования бутиленов. Газохроматографический анализ данных продуктов в присутствии больших количеств воды проводили на колонке с 25% коллоидного раствора полистиrolа в ПЭГ-400 ($c=0,4$) при 150° С на колонке длиной 1,2 м. На примененном сорбенте удалось добиться четкого определения всех компонентов наряду с полной симметрией их пиков (рис. 15б).

Анализ примесей. На сорбенте ПЭГ-4000 — аэросил ($c=0,6$) подобраны условия для газохроматографического определения примесей дифенила в дифениламине, β -хлорнафталина в нафталине при 170° С [26]. Изучение указанных твердых растворов представляет интерес с точки зрения теории и практики создания полупроводниковых элементов. Для анализа данных систем микроаналитические и спектральные методы оказались малочувствительными и трудоемкими. Применение газовой хроматографии с использованием коллоидных сорбентов позволило довести уровень количественного определения примеси до 10^{-4} — 10^{-5} % в первом случае и до 10^{-1} — 10^{-2} % — во втором. Данные, полученные при анализе 1-этилтрициклогептан-3-она на сорбенте ПЭГ-4000, использовались для оценки степени чистоты основного компонента с целью прецизионного изучения его термодинамических свойств.

Результаты анализов некоторых искусственных смесей и катализаторов на обычных и коллоидных фазах, близких по полярности, приведены в табл. 7. Для сравнения их селективности использованы следующие ха-

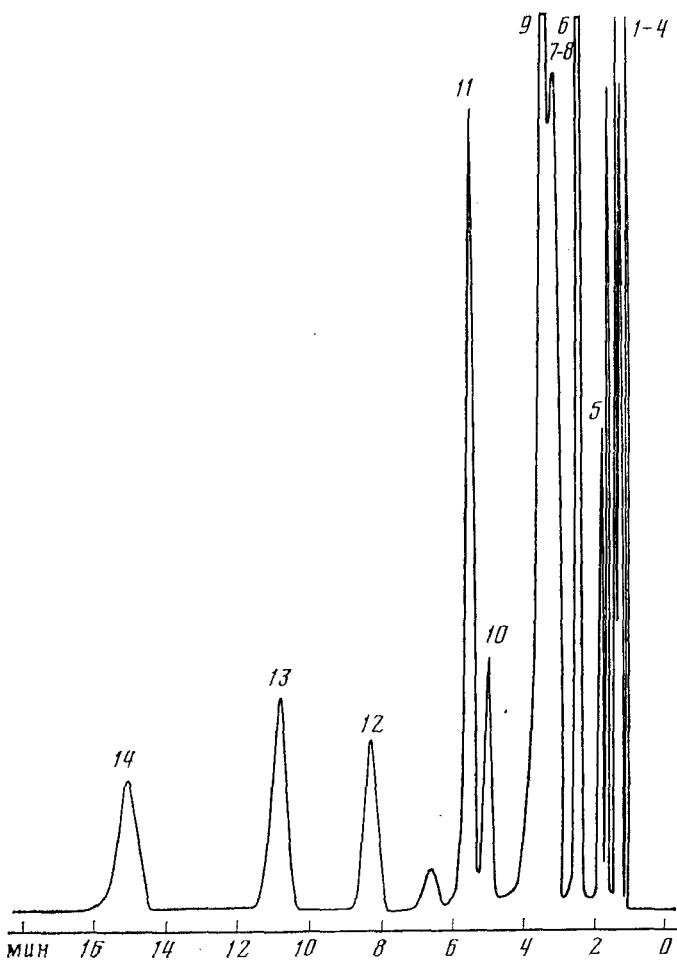


Рис. 13. Хроматограмма бензина окислительного крекинга нефти, выкипающего до 100° С: 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — гексан, 4 — гептан, 5 — гептен, 6 — ацетон, 7 — масляный альдегид, 8 — метилэтилкетон, 9 — бензол, 10 — этанол, 11 — толуол, 12 — n-пропанол, 13 — изобутанол, 14 — n-бутанол [26]

рактеристики: степень разделения наихудшим образом делимой пары (K), критерий равномерности ($\bar{\Delta}$) и коэффициент быстродействия (λ) [6]:

$$\bar{\Delta} = n_k \tau K / t \quad (12)$$

где n_k — число пиков, τ — ширина наименее размытого пика, t — время анализа.

Коэффициент быстродействия λ рассчитывали по формуле

$$\lambda = n_k K^2 / t \quad (13)$$

Как видно из табл. 7, значения λ у коллоидных полимерных фаз выше, чем у обычных. В случае анализа *n*-спиртов ПЭГ-20М обеспечивает несколько лучшее разделение ($K=1,43$), чем коллоидная фаза ПС — ПЭГ-400 ($K=1,10$). Но если определяющим фактором является время анализа, необходимо сравнивать значения λ , и тогда вторую фазу следует считать предпочтительней.

Коллоидные растворы полимеров обладают еще одним существенным преимуществом по сравнению с обычными неподвижными фазами: с повышением температуры их селективность и эффективность для рассмотренных смесей веществ растут одновременно, что позволяет значительно сократить время анализа без ухудшения качества разделения. Так,

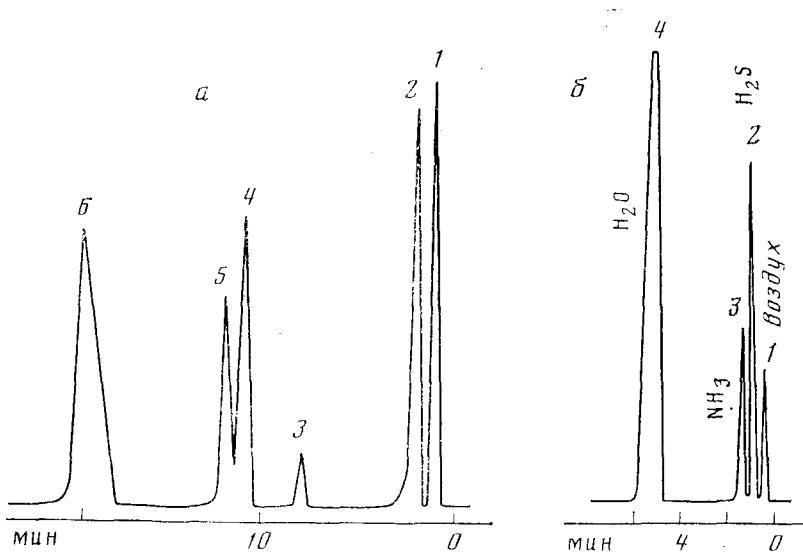


Рис. 14

Рис. 14. Хроматограммы смесей продуктов катализитического синтеза нитрила акриловой (НАК) кислоты (а) (1 — воздух, 2 — аммиак, 3 — акролеин, 4 — НАК, 5 — ацетонитрил, 6 — вода) и влажного воздуха с сероводородом и аммиаком (б) [20, 21]

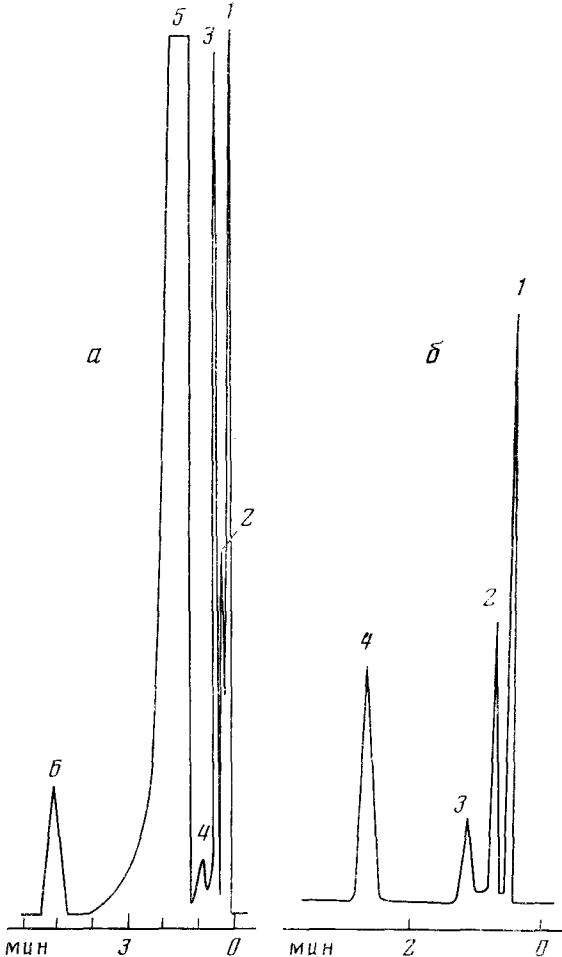


Рис. 15. Хроматограммы смесей продуктов катализитического дегидрирования бутиленов (а) (1 — ацетон, 2 — уксусная кислота, 4 — малеиновый ангидрид) и раствора гидроперекиси *трет*-бутила и продуктов ее разложения в хлорбензоле (б) (1 — ацетон, 2 — метанол, 3 — *трет*-бутанол, 4 — перекись ди-*трет*-бутанола, 5 — хлорбензол, 6 — гидроперекись *трет*-бутанола) [21, 24]

Рис. 15

например, наиболее трудно делимые пары веществ на индивидуальной фазе ПЭГ-400 при повышении температуры колонки от 100 до 120°С вообще перестают разделяться, в то время как селективность колонок с коллоидной неподвижной фазой при этих условиях увеличивается в 1,1—1,4 раза, что приводит к полному разделению анализируемых компонентов [21].

2. Анализ металлогорганических соединений

В большинстве своем вещества, содержащие связь металл — углерод, реакционноспособны и неустойчивы при нагревании, что затрудняет разработку газохроматографических методик определения как самих металлогорганических соединений (МОС), так и примесей в них. Поэтому наряду с необходимой разделяющей способностью хроматографическая насадка должна обладать малой емкостью, обеспечивающей проведение анализа при пониженных температурах, и химической инертностью по отношению к анализируемым веществам. Указанным требованиям удовлетворяют далеко не все жидкие фазы и адсорбенты. Силиконовые неподвижные фазы, являясь довольно инертными и гидрофобными, что особенно важно при работе с легко гидролизуемыми соединениями, нашли наиболее широкое применение в газохроматографическом анализе МОС. Так, в достаточно полном обзоре [45] свыше 60% всех примеров анализа МОС связаны с использованием неподвижных фаз типа SE-30 и E-301. Отечественным аналогом этих НФ по хроматографической полярности является полиметилсилоксановая жидкость ПМС-100.

В работе [46] исследованы закономерности хроматографического удерживания парафиновых и ароматических углеводородов коллоидными неподвижными фазами на основе ПМС-100 и аэросила. Показано, что введение высокодисперсного кремнезема в силиконовую неподвижную фазу приводит к уменьшению удельных удерживаемых объемов гептана, бензола, дифенила и их производных. В то же время индексы удерживания ароматических соединений растут и селективность сорбента в целом увеличивается. Так, при переходе от чистого силикона к сорбенту с $c=0,8$ логарифмический индекс удерживания бензола увеличивается на 200 единиц, дibenзила — на 225 единиц, стибельна — на 275 единиц. Таким образом, возможность плавного уменьшения сорбционной емкости с ростом селективности химически инертных силиконовых НФ путем диспергирования в них высокодисперсных наполнителей облегчает решение задачи разделения и анализа МОС.

В работе [47] показана принципиальная возможность проведения анализа смеси бис-ареновых π-комплексов хрома (промышленное название — жидкость «Бархос») на силанизированном хроматоне с 6% коллоидной системы ПМС-100 — аэросил ($c=0,2$). Четкое разделение хромогорганических соединений с температурами кипения 315—340°С достигалось на колонке $100 \times 0,4$ см при 185°С (рис. 16). В ранее опубликованных работах [48, 49] анализ «Бархос» проводили при 200°С и выше. Целесообразность даже небольшого снижения температуры при анализе нестойких соединений с целью уменьшения их разложения в колонке теоретически и практически обоснована в работе [50]. Снижение температуры опыта, как правило, способствует увеличению селективности разделения. Это дает возможность за счет уменьшения длины колонки сократить длительность анализа, что также ведет к уменьшению разложения нестабильного образца [51].

В дальнейшем [52] при изучении зависимости удерживания основных компонентов жидкости «Бархос» (бис-этилбензольхрома и этилбензольдиэтилбензольхрома) от состава бинарной системы ПМС-100 — аэросил было установлено, что замена силикона на высокодисперсный адсорбент, как и в случае с углеводородами, приводит к уменьшению времени анализа исследуемых металлогорганических соединений и к росту селективности их разделения. На основе полученных закономерностей предложено хроматографировать «Бархос» на колонке с 6% коллоид-

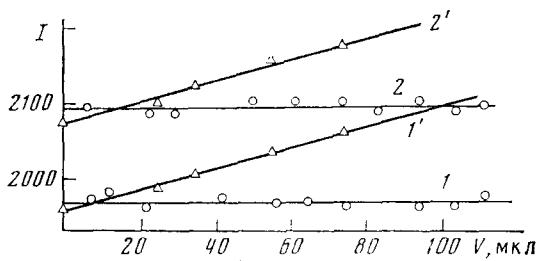


Рис. 17

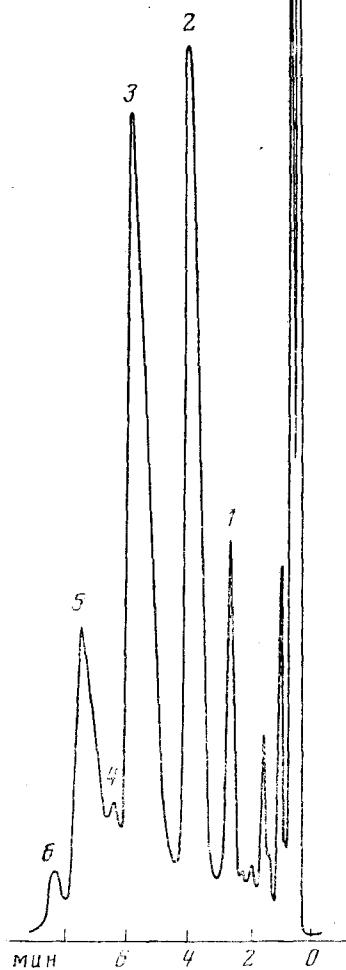


Рис. 16

Рис. 16. Хроматограмма смеси бисарсоновых π -комплексов хрома: 1 — бензолэтилбензолхром, 2 — бис-этилбензолхром, 3 — этилбензолдиэтилбензолхром, 4 — не идентифицирован, 5 — бис-диэтилбензолхром, 6 — не идентифицирован; НФ — 6% системы ПМС-100 — аэросил ($c=0,2$). Колонка $100 \times 0,4$ см, 185°C , скорость газа-носителя (водорода) 70 мл/мин [26]

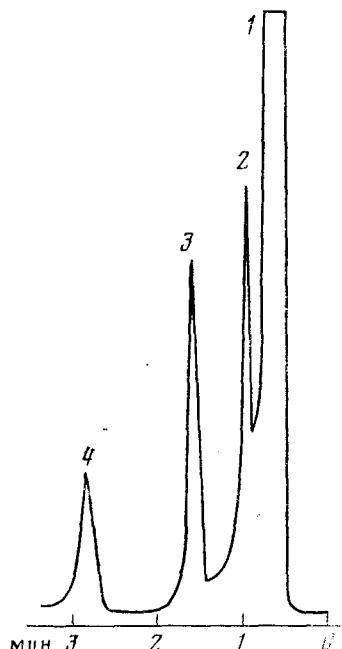


Рис. 18

Рис. 17. Зависимость индекса удерживания от количества хроморганической жидкости «Бархос», введенной в колонку: 1, 2 — НФ — 6% системы ПМС-100 — аэросил ($c=6$); 150°C ; $1', 2'$ — НФ — 6% ПМС-100, 200°C ; $1, 1'$ — бис-этилбензолхром; 2, $2'$ — этилбензолдиэтилбензолхром [53]

Рис. 18. Хроматограмма разделения гексакарбонилов металлов VI группы: 1 — хлороформ, 2 — гексакарбонилхром, 3 — гексакарбонилмолибден, 4 — гексакарбонилвольфрам; НФ — 6% системы ПМС-100 — аэросил ($c=0,4$), колонка $200 \times 0,3$ см, 50°C , скорость газа-носителя (водорода) 50 мл/мин [53]

ТАБЛИЦА 8

Хроматографические характеристики удерживания арентрикарбонилов хрома (температура колонки 170°C) [53]

Соединение	V ^{отн}		I	
	SE-30 [56]	ПМС-100—аэросил (c=0,4)	SE-30 [56]	ПМС-100—аэросил (c=0,1)
Бензольхромтрикарбонил	1,00	1,00	1595	1621
Толуольхромтрикарбонил	1,21	1,68	1604	1744
Мезитиленхромтрикарбонил	1,67	2,09	1722	1794
Анизолхромтрикарбонил	2,03	2,60	1805	1853
Этилбензоатхромтрикарбонил	2,58	3,24	1876	1906

ной системы ПМС-100 — аэросил ($c=0,6$) при 150° С, т. е. еще на 35 град снизить температуру анализа [53]. Обычный метод снижения температуры анализа путем уменьшения процента пропитки твердого носителя чистым силиконом в данном случае не дает положительного результата вследствие низкой селективности малозагруженной колонки [53, 54].

Доказательством преимущества проведения анализа при более низких температурах (вследствие применения коллоидного сорбента) служат зависимости индексов удерживания анализируемых МОС от числа проб, введенных в хроматограф и выраженных суммарным количеством жидкости «Бархос», прошедшей через колонку (объем одной пробы — 2 мкл (рис. 17). Из рис. 17 следует, что при длительной работе с сорбентом 6% ПМС-100 на хроматоне при 200° С имеет место монотонное увеличение индекса удерживания, что свидетельствует об образовании в процессе анализов новой неподвижной фазы, состоящей из ПМС-100 и продуктов разложения «Бархос». На это же указывает почти полное изменение цвета насадки по всей длине колонки после ввода в нее в общей сложности всего 70 мкл хромогранической жидкости. В то же время при работе с 6% коллоидной системы ПМС-100 — аэросил ($c=0,6$) на том же носителе при 150° С индекс удерживания и цвет сорбента по всей длине колонки практически не изменялись при многократном проведении анализов.

Коллоидные НФ на основе аэросила и ПМС-100 использованы также для разделения других металлогранических соединений элементов VI группы [26, 53, 55]. В работе [26] определены относительные удерживаемые объемы и логарифмические индексы удерживания для арентрикарбонильных комплексов хрома (табл. 8) и гексакарбонилов хрома, молибдена, вольфрама при 50° С на ПМС-100 — аэросил ($c=0,4$):

Соединение гексакарбонил—хром гексакарбонил—молибден гексакарбонил—вольфрам

$V^{\text{отн}}$	1,00	2,03	4,14
I	746	826	903

Согласно приведенным данным, относительные удерживаемые объемы и индексы удерживания всех арентрикарбонилов на колонке с коллоидным сорбентом больше, чем на колонке с SE-30. Следовательно, наряду с дисперсионным взаимодействием в удерживании сорбатов участвуют силы специфического характера, обусловленные взаимодействием карбонильных групп исследуемых соединений с поверхностью аэросила. Рассчитанные индексы удерживания можно использовать для идентификации металлокарбонилов.

Применение коллоидного сорбента позволило разделить гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама при 50° С за 3 мин (рис. 18) [53]. В работе [57] аналогичную смесь разделяли при 90° С за 7 мин.

Для газохроматографического определения примесей в тетраэтилсвинце на уровне 10^{-4} — 10^{-5} об % предложено в качестве неподвижной фазы применять бинарную систему ПЭГ-400 — аэросил ($c=0,3$) [26].

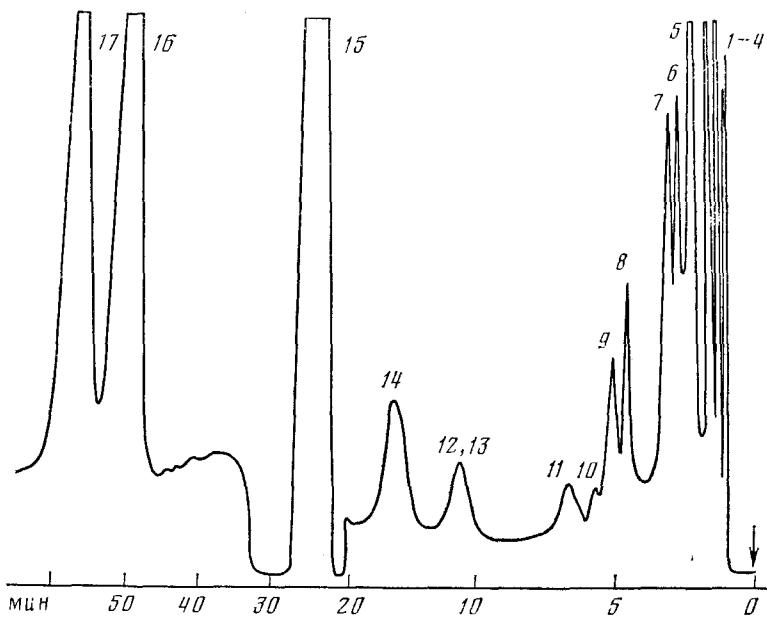


Рис. 19. Хроматограмма примесей в ТЭС: 1 — этан, 2 — бутан, 3 — гексан, 4 — хлорэтан, 5 — метилгептан, 6 — октан, 7 — октен, 8 — ионан, 9 — ионадиен, 10 — ионадиен, 11 — бензол, 12 — этанол, 13 — толуол, 14 — втор.-бутанол, 15 — тетраэтилсвинец, 16 — изобутилтириэтилсвинец, 17 — н-бутилтириэтилсвинец, НФ — 20% системы ПЭГ-400 — аэросил ($c=0,3$), колонка $200\times 0,3$ см, 70°C , скорость газа-носителя (азота) 20 мл/мин, величина пробы 0,5 мкл, шкала прибора 10^{-11} А, скорость диаграммной ленты самописца для 1—14 равна 600 мм/ч, для 15—17 — 240 мм/ч [58]

58, 59]. При этом можно фиксировать ~ 20 примесей различной химической природы (рис. 19). В процессе анализа 90% основного компонента направляли, минуя пламенно-ионизационный детектор, что обеспечивало его стабильную работу.

Рассмотренные примеры показывают, что для газохроматографического анализа как органических, так и металлоганических соединений могут с успехом применяться коллоидные НФ на основе стандартных высокодисперсных адсорбентов или полимеров. Возможность управления сорбционными свойствами, высокая разделительная способность, симметрия пиков полярных веществ, небольшие времена удерживания высококипящих малостабильных и реакционноспособных соединений, возможность проведения анализа примесей и микропримесей, а также доступность свидетельствуют о перспективности применения рассмотренных коллоидных сорбентов в газохроматографической практике.

3. Коллоидные системы в капиллярной хроматографии

В настоящее время в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий находят все большее применение капиллярные колонки. По сравнению с насадочными они обладают более высокой удельной проницаемостью, позволяющей осуществлять разделение на длинных колонках с небольшим перепадом давления. Большие длины колонок в сочетании с высокой эффективностью разделения обеспечивают высокую разделяющую способность. Поэтому с помощью капиллярной хроматографии решаются наиболее сложные проблемы разделения в аналитической химии [60—62]. Однако по сравнению с насадочными капиллярные колонки обладают меньшей селективностью. Это следует из уравнения (14), связывающего селективность колонки K_c (не путать с селективностью неподвижной фазы $k_c = (\Gamma_2 - \Gamma_1)(\Gamma_2 + \Gamma_1)$) по отношению к двум разделяемым компонентам с коэффициентами Генри Γ_1 и Γ_2 в зависимости от соотношения объемов, занимаемых газовой и жидкой фа-

зами в колонке (κ и κ_1) соответственно:

$$K_c = 2 \frac{(\Gamma_2 \kappa_1 + \kappa) - (\Gamma_1 \kappa_1 + \kappa)}{(\Gamma_2 \kappa_1 + \kappa) + (\Gamma_1 \kappa_1 + \kappa)} = 2 \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1 + 2\kappa/\kappa_1} \quad (14)$$

Насадочные колонки обычно характеризуются значением κ/κ_1 в пределах 5—35, а капиллярные в пределах 50—15 000. Поэтому последние менее селективны и для достижения одинакового разделения число теоретических тарелок на них должно быть в 10—100 раз выше, чем при работе с насадочными колонками [60]. Очевидно, переход к адсорбционно-абсорбционным сорбентам позволяет уменьшить величину κ/κ_1 и по селективности приблизить капиллярные колонки к насадочным.

Поскольку металлические капиллярные колонки постепенно вытесняются стеклянными, интерес к таким сорбентам еще более возрастает, так как эффективное применение стеклянных колонок во многом определяется их внутренней поверхностью, которая должна обеспечивать хорошую смачиваемость стеклянного капилляра жидкой фазой. С помощью специальной обработки можно повысить как смачиваемость стекла, так и его адсорбционную способность. Различные способы создания промежуточных покрытий в капиллярных колонках описаны в [2, 60—62]; из анализа этих работ видно, что хорошие эксплуатационные характеристики могут быть получены на колонках со слоем высокодисперсных материалов, наносимых на стенки капилляров одновременно с жидким фазой. Во избежание закупорки капиллярных трубок в момент пропускания супензии и для создания равномерного покрытия размеры частиц твердого наполнителя не могут превышать 10^{-6} см, т. е. должны находиться на коллоидном уровне.

Такого рода коллоидные композиции в качестве промежуточных слоев применялись и исследовались Блюмером [63, 64] и Хорнингом с сотр. [65—68]. Блюмер [63, 64] установил, что обработанный триметилсиалном аэросил (фирменное название Сианокс-101) проявляет гидрофобные свойства и образует стойкие супензии во многих растворителях. Его дисперсии в органических связующих при малой концентрации твердой фазы образуют тиксотропные гели и прочно пристают к поверхности металла, стекла, полимеров, позволяя получить тонкую механически прочную пленку неподвижной фазы. Для приготовления промежуточных пористых слоев готовили смесь 0,2—0,5 г жидкой фазы (Апиезон-Л, ПЭГ-20М, FFAP, Эмульфор, SE-30) в 10 мл растворителя (метиленхлорид, хлороформ или их смеси с метанолом) и 0,4—0,65 г сианокса. Перед заполнением колонки супензию в течение 30 с диспергировали в ультразвуковой ванне. Чтобы качественно предсказать эффективность колонки с таким покрытием, в приготовленной супензии смачивали чистую отполированную металлическую пластинку. Гладкое механически стойкое покрытие предполагает хорошие эксплуатационные характеристики колонки, а плотная гранулированная поверхность с трещинами и расколами после сушки ведет к снижению эффективности или вообще к закупорке капилляра. Для получения толстых пористых слоев супензию перемещали со сравнительно большой скоростью (80 см/с) [64]. На таких колонках осуществлено разделение смесей сложных метиловых эфиров C_{16} — C_{18} , нормальных спиртов и гомологов бензола. При величине пробы 0,05 мкл и ВЭТТ = 1÷1,3 мм время разделения составляло несколько минут.

Хорнинг с сотр. [65, 66], используя промежуточные слои с сианоксом, получили термостабильные стеклянные колонки высокого разрешения, пригодные для анализа смесей биологического происхождения (стериоиды, кислоты, душистые вещества, лекарственные метаболиты). Колонки длиной 60 м при 100—300°C обеспечивали эффективность до 100 000 теоретических тарелок. Высокодисперсный наполнитель (6—10 мкм), равномерно распределенный в поверхностной пленке, препятствовал образованию микрокапель и разрушению неподвижной фазы при нагреве и охлаждении колонки. Супензию готовили путем добавления

ТАБЛИЦА 9

Значения коэффициентов селективности капиллярных колонок 1 ($N = 16900$)
и 2 ($N = 16200$) [28]

Вещества	Колонка 1	Колонка 2
Метанол — этанол	0,050	0,240
Этанол — изопропанол	0,025	0,128
Этанол — <i>n</i> -пропанол	0,342	0,462
Декан — ундекан	0,292	0,522
Бензол — декан	0,074	0,204

2 г силанокса к раствору 0,5 г SE-30 в 10 мл CCl_4 . Для повышения устойчивости суспензии силанокса рекомендовано использовать растворители высокой плотности или добавлять к раствору поверхностно-активное вещество, например, бензилтрифенилфосфонийхлорид. Скорость пропускания суспензии через колонку составляла 5 см/с. После трехчасовой осушки в токе азота капиллярная колонка покрывалась основным слоем неподвижной фазы SE-30.

Стеклянные капиллярные колонки с термостабильными полярными фазами описаны в работах [67, 68]. На первой стадии 20-метровые несиланизированные боросиликатные капилляры смачивали 1 мл предварительно обработанной ультразвуком суспензии (0,1 г полярной фазы, 1 г силанокса, 100 мл силанокса). Затем на тонкий слой суспензии наносили полярную фазу. На основе суспензии силанокса в растворе полимера фенилового эфира и фенилсульфона (PZ-176) получено покрытие, позволяющее капиллярной колонке работать при температурах выше 300°С и разделять на ней метиловые эфиры полиненасыщенных жирных кислот [75].

Более длинные колонки (150 м) с силаноксом удалось заполнить авторам работы [69], которые осаждали промежуточные покрытия из раствора 40 мг поверхностно-активного вещества «Игепол СО-880» в 10 мл CCl_4 с добавкой 200 мг силанокса. Для повышения устойчивости коллоидный раствор помещали на несколько минут в высокочастотную печь. Предложенный метод обеспечивает получение стеклянных капиллярных колонок с эффективностью от 437 000 до 165 000 теоретических тарелок. Однако для их приготовления требуется много времени (неделя).

Техника нанесения коллоидных промежуточных слоев для получения полярных капиллярных колонок развита в работе [70]. В качестве стабилизирующей добавки использовался мелкоизмельченный материал кремнеземистой природы Cab-o-Sil, обработанный бензилтрифенилфосфонийхлоридом с размерами частиц 15 нм и удельной поверхностью 190 м²/г. Обработанную ультразвуком суспензию (0,3 г OV-225; 0,3 г кремнезема и 50 мл CCl_4) пропускали через колонку со скоростью 4—5 см/с. Дополнительный слой OV-225 наносили динамическим методом из 10%-ного раствора в толуоле. Толщины коллоидного покрытия и пленки неподвижной фазы, определенные с помощью сканирующего электронного микроскопа, составляли 0,3 и 0,4—1,2 мкм соответственно. К причинам высокой стабильности пленки авторы [70] относят пористость структуры и реологические свойства промежуточного слоя. Предложенные капиллярные колонки использовались для разделения смеси пестицидов и производных стероидов.

В рассмотренных работах коллоидные системы на основе высокодисперсных адсорбентов служили подложкой для основного разделяющего слоя неподвижной фазы. Роль промежуточного покрытия, по существу, сводилась к повышению стабильности и емкости капиллярной колонки. Однако интересной представляется возможность непосредственного использования коллоидных систем в качестве неподвижных фаз для капиллярной хроматографии.

Недавно нами [28] описаны 25-метровые медные колонки, в которых неподвижной фазой служила смесь ПЭГ-400 с аэросилом в соотношении 4 : 1. Суспензии готовили в растворе метанола. Проведено сравнение разделительных характеристик колонок, заполненных чистым ПЭГ (колонка 1) и коллоидной неподвижной фазой ПЭГ-400 — аэросил ($c = 0,2$; колонка 2). Качество колонок оценивали по числу теоретических тарелок N , коэффициенту селективности колонки K_c , а также по хроматограммам смесей органических соединений. Из табл. 9 следует, что, обеспечивая почти одинаковую эффективность, колонки с коллоидом более селективны при разделении спиртов и углеводородов.

Таким образом, применение коллоидных систем, как в качестве промежуточных стабилизирующих слоев, так и в качестве собственно неподвижных фаз, существенно расширяет возможности капиллярной хроматографии, самого эффективного метода разделения сложных смесей.

VII. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ В СИСТЕМЕ ГАЗ — КОЛЛОИД

Аналитические возможности хроматографии в системе газ — коллоид далеко не исчерпаны. В будущем можно ожидать как расширения областей применения уже разработанных коллоидных сорбентов, так и создания новых на основе композиций, хроматографически еще не изученных. Ниже приведены некоторые возможные области применения и свойства коллоидных неподвижных фаз, определяющие перспективность их использования.

Возможность широкого регулирования селективности, высокая термостабильность и доступность коллоидных сорбентов могут быть с успехом использованы для решения задач, связанных с разделением многокомпонентных смесей веществ, принадлежащих различным классам, при анализе и концентрировании примесей, при анализе в режиме программирования температуры, в хромато-масс-спектрометрических исследованиях. Те же свойства и возможность достижения большой емкости при существенной экономии неподвижной жидкой фазы делают перспективными использование коллоидных сорбентов в препаративной хроматографии. В капиллярной хроматографии широкое использование коллоидных неподвижных фаз обусловлено их высокой разделяющей способностью и хорошими эксплуатационными характеристиками. Возможность уменьшения температуры анализа за счет снижения емкости сорбента без ухудшения разделительных характеристик колонки, которую обеспечивает применение коллоидных систем, может быть полезной при хроматографическом анализе термолабильных соединений. Введение в жидкую фазу коллоидных частиц, образующих комплексы с анализируемыми соединениями, перспективно с точки зрения получения суперселективных сорбентов.

К важным направлениям, расширяющим возможности газовой хроматографии на коллоидных сорбентах, следует отнести использование в качестве наполнителей высокодисперсных адсорбентов с химически привитыми органическими группами, коллоидных металлов и металлогорганических комплексов, позволяющих получать термостабильные сорбенты различной селективности. Развитие аналитической хроматографии в системе газ — коллоид, несомненно, послужит стимулом для использования газовой хроматографии как эффективного метода исследования коллоидных систем. Обращенную газовую хроматографию можно будет использовать для изучения переходов золь — гель, для определения расклинивающего давления и теплот смешения, для изучения адсорбции на границе раздела дисперсной фазы с дисперсионной средой и т. д. В то же время использование реологических методов, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии позволит теоретически более обоснованно подходить к созданию и исследованию новых коллоидных сорбентов для газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

- Яшин Я. И. IV Всесоюзн. конф. по аналитической химии органических соединений. Тезисы докл. М.: Наука, 1980, с. 50.
- Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
- Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
- Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
- Вигдергауз М. С. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1967, вып. 5, с. 30.
- Вигдергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973.
- Березкин В. Г., Гавричев В. С., Коломиец Л. Н., Королев А. А., Липавский В. Н., Никитина Н. С., Татаринский В. С. Газовая хроматография в нефтехимии. М.: Наука, 1975.
- Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 943.
- Rehak V., Smolkova E. Chromatographia, 1976, v. 9, p. 219.
- Lafosse M., Dreux M. J. Chromatogr., 1980, v. 188, p. 315.
- Werry H. J. Min. Soc. Am., 1925, v. 10, p. 65.
- Макеева Е. Д., Блюдов А. П., Вейсман С. Г., Михайлова К. М., Таранова М. В. Химия и технология топлив и масел, 1964, № 2, с. 30.
- Mortimer I. V., Gent P. L. Nature, 1963, v. 197, p. 789.
- Руководство по газовой хроматографии. Ред. Лейбниц Е., Штруппе Г. Г. М.: Мир, 1969, с. 195.
- Smith E. D. Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 1625.
- Pecsook R. L., Vary E. M. Ibid., 1967, v. 39, p. 289.
- Вигдергауз М. С., Новицкая Р. Н. Авт. свид. СССР 308352 (1969); Бюл. изобр., 1971, № 21, с. 164.
- Новицкая Р. Н., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 2798.
- Мартынюк Р. Н., Вигдергауз М. С. Там же, 1972, с. 1173.
- Vigdergauz M. S., Martynuk R. N. Chromatographia, 1976, v. 9, p. 454.
- Мартынюк Р. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Владивосток: Дальневосточный научный центр. АН СССР, 1979.
- Kirsh S. I., Karabano N. T., Vigdergauz M. S. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 188.
- Кириш С. И., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. Заводск. лаб., 1978, т. 44, с. 16.
- Кириш С. И., Белонучкина Г. М., Вигдергауз М. С. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 2000.
- Кириш С. И., Белонучкина Г. М., Барабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. Там же, 1978, т. 33, с. 2005.
- Кириш С. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 1981.
- Савинов И. М., Князева А. А., Яшин Я. И. Авт. свид. СССР 551560 (1974); Бюл. изобр., 1977, № 11, с. 133.
- Кириш С. И., Федяин А. А., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. Заводск. лаб., 1980, т. 46, с. 500.
- Манченко А. В. Аэросил, его свойства, применение и технические условия. Львов: Каменяр, 1965, с. 9.
- Пахомова В. И., Вигдергауз М. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 2135.
- Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price T. D. J. Chem. Soc., 1955, № 5, p. 1480.
- Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1958, v. 43, p. 1945.
- Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, с. 55.
- Wigdergauz M. S. Gas Chromatographie 1968. Vortr. VI Symp. über Gas Chromatographie. Berlin: Akad. Verlag, 1968, S. 625.
- Rohr Schneider L. Z. Analyt. Chem., 1959, B. 170, S. 256.
- Maier H. I., Karpathy O. C. J. Chromatogra., 1962, v. 8, p. 308.
- Rohr Schneider L. Ibid., 1965, v. 17, p. 1.
- Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977, с. 107.
- Vigdergauz M. S., Zakharova N. V., Bankovskaya T. R., Safaeva F. Z. Chromatographia, 1978, v. 11, p. 316.
- Туунова И. М., Дискина Д. Е., Вигдергауз М. С. В сб.: Успехи газовой хроматографии. Казань: КФ АН СССР, вып. 3, 1973, с. 61.
- Liptay C., Takacs J. J. Chromatogr., 1966, v. 24, p. 22.
- Быльев В. А., Полякова Л. А., Вигдергауз М. С. Заводск. лаб., 1969, т. 35, с. 908.
- Савинов И. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 1976.
- Вяжирев Д. А., Шушунова А. Ф., Чуев И. И., Щенникова М. К., Куравская Г. Г., Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 861.
- Анваэр Б. И., Другов Ю. С. Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976, с. 182.
- Кириш С. И., Матянина В. А., Карабанов Н. Т. В сб.: Физико-химические методы анализа. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1979, вып. 4, с. 33.
- Кириш С. И., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. Применение хроматографии в химической промышленности. Тезисы докл. Черкассы, 1978, с. 25.

48. Девятых Г. Г., Умилин В. А., Зверев Ю. Б., Фролов И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 247.
49. Брук А. И., Карабанов Н. Т., Недошивина М. Б., Вяхирев Д. А. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1380.
50. Guiochon C. *Chromatographia*, 1971, v. 4, p. 404.
51. Влобавец М. Л., Гольберг К. А., Чирвинская Е. Я., Перовская Н. В., Терновская Л. П. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 613.
52. Кириш С. И., Матянина В. А., Карабанов Н. Т. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1979, вып. 7, с. 97.
53. Кириш С. И., Матянина В. А. Заводск. лаб., 1979, т. 45, с. 996.
54. Брук А. И., Карабанов Н. Т., Недошивина М. Б., Вяхирев Д. А., Ветрова З. П. Ж. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1758.
55. Кириш С. И., Карабанов Н. Т. IV Всесоюзн. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Тезисы докл. Ташкент, 1980, с. 55.
56. Прохорова Л. П., Сироткин Н. И., Яшин Я. И., Артемов А. Н. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1976, вып. 4, с. 105.
57. Pommier C., Guiochon C. *J. J. Chromatogr. Sci.*, 1970, v. 8, p. 486.
58. Кириш С. И., Тайнов А. В., Кузьмичев А. И., Шмуйлович С. М., Карабанов Н. Т. Ж. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1855.
59. Кириш С. И., Тайнов А. В., Кузьмичев А. И., Карабанов Н. Т. Применение хроматографии в химии и химической промышленности. Тезисы докл. Пермь, 1981, с. 44.
60. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978.
61. Шляхов А. Ф. В сб.: Хроматография (Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР), т. 2. Ред. Жуховицкий А. А. М.: Изд. ВИНИТИ, 1978, с. 71.
62. Дженингс Б. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках, М.: Мир, 1980.
63. Blumer M. *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 980.
64. Nikelli J. G., Blumer M. *Amer. Labor.*, 1974, v. 6, № 1, p. 12.
65. German A. L., Pfaffenberger C. D., Thenot J.-P., Horning M. G., Horning E. C. *Anal. Chem.*, 1973, v. 45, p. 930.
66. German A. L., Horning E. C. *J. Chromatogr. Sci.*, 1973, v. 11, p. 76.
67. Hout P., Szafranek J., Pfaffenberger C. D., Horning E. C. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 99, p. 103.
68. Lin S. N., Pfaffenberger C. D., Horning E. C. *Ibid.*, 1975, v. 104, p. 319.
69. Newton B. C., Torline P. A. *Ibid.*, 1975, v. 105, p. 385.
70. Cramers C. A., Verweer E. A., Franken J. *J. Chromatographia*, 1977, v. 10, p. 412.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском
университете,
Куйбышевский государственный университет