

УДК 543.544

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗО-ЖИДКО-ТВЕРДОФАЗНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Березкин В. Г., Золотарев П. П.

Показано, что известные примеры разделения летучих соединений фактически относятся не к хроматографии газ — жидкость, а к хроматографии газ — жидкость — твердое тело, причем функции твердого тела выполняют стекны капиллярной колонки. Рассмотрены теории удерживания и размывания хроматографических зон в элюентной газо-жидко-твёрдофазной хроматографии. Результаты теоретического и экспериментального исследования свидетельствуют о необходимости учета роли адсорбции в капиллярной газожидкостной хроматографии.

Библиография — 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1891
II. Основы теории удерживания	1892
III. Изучение взаимодействия растворенного вещества с неподвижной жидкостью в условиях адсорбции хроматографируемых веществ на межфазных границах неподвижной жидкой фазы	1897
IV. Изучение адсорбции летучих соединений	1902
V. Методы идентификации хроматографических зон, учитывающие адсорбционные явления в хроматографии газ — жидкость — твердое тело	1905
VI. Роль адсорбционных явлений при старении капиллярных колонок	1910
VII. Влияние адсорбционных явлений на процесс размывания хроматографических зон в газожидкостной капиллярной хроматографии	1911

I. ВВЕДЕНИЕ

Газожидкостная хроматография — наиболее распространенный вариант капиллярной хроматографии. Удерживание хроматографируемых соединений в газожидкостной капиллярной хроматографии характеризуется теми же основными особенностями, что и в газожидкостной хроматографии на насадочных колонках. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть общую теорию удерживания хроматографируемых соединений совместно с основными результатами применения этой теории в капиллярной хроматографии.

Открытие Мартином и Синжем в 1941 г. распределительной хроматографии, основанной на различном распределении (адсорбции) разделяемых веществ между двумя фазами, подвижной (газ, жидкость) и неподвижной (жидкость) явилось важным этапом в развитии хроматографии [1]. В выводах своей работы Мартин и Синж отмечали, что ими предложен новый вид хроматографии, основанный не на адсорбции на твердой фазе, а на распределении растворенных веществ между двумя жидкими фазами [1]. Отметим, что в работе [1] был предложен и другой новый вид распределительной хроматографии, а именно: газожидкостная хроматография (ГЖХ). Первая экспериментальная работа по ГЖХ была опубликована Джеймсом и Мартином в 1952 г. [2]. Уже в этой первой работе по ГЖХ при разделении низших жирных кислот (муравьиной и уксусной) наблюдались асимметричные пики (размытые хвосты и крутые фронты), и это явление было объяснено адсорбией разделяемых кислот на поверхности кизельгурда. Было показано, что адсорбция может быть ослаблена путем введения фосфорной кислоты в неподвижную жидкую фазу (НЖФ) или нанесением ее на поверхность кизельгурда (твердого носителя). Таким образом, уже в первой работе по ГЖХ Джеймс и Мартин должны были принимать во внимание явление адсорбции разделяемых веществ на твердом носителе и принимать специальные меры по ее уменьшению.

В дальнейшем в результате усилий многих исследователей [3–20] сформировалось качественное представление о роли адсорбции в ГЖХ, которое, пожалуй, наиболее четко было сформулировано Ногаре и Джуветом в монографии [18]. По их мнению, адсорбция на активной поверхности твердого носителя является фактором, обуславливающим образование хвостов пиков. Хотя диатомитовые носители являются слабыми адсорбентами по сравнению с окисью алюминия, силикагелем и т. п., их активность обычно оказывается достаточной, чтобы указанный эффект адсорбции был вполне очевидным в случае полярных веществ, например спиртов, воды, кетонов и эфиров. Адсорбция на огнеупорном кирпиче более заметна, чем на целите. Она менее очевидна в случае неполярных веществ, больших относительных количеств жидкой фазы и применения полярных жидкых фаз, насыщающих активные участки поверхности адсорбента [18]. Аналогичное мнение выражено и в монографиях Жуховицкого и Туркельтауба [20], Мошьера и Сиверса [19].

Отметим, что капиллярная газовая хроматография — это вариант газожидкостной хроматографии, в котором роль твердого носителя играют внутренние стенки капиллярной трубы.

Экспериментальные данные по адсорбции разделяемых веществ в ГЖХ находились в противоречии как с существовавшими тогда представлениями о ГЖХ как о чисто распределительном варианте хроматографии, так и с принятой теорией удерживания разделяемых соединений в ГЖХ, которая связывала удерживание разделяемых соединений только с их растворением в неподвижной жидкой фазе (НЖФ). Это противоречие стимулировало исследования роли адсорбции в ГЖХ. Теоретическое и экспериментальное изучение адсорбционных явлений в ГЖХ привело к существенному прогрессу в понимании процессов, протекающих в хроматографических колонках.

II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ УДЕРЖИВАНИЯ

Анализируя хроматографический процесс в ГЖХ, целесообразно рассмотреть прежде всего модель сорбента, который нельзя рассматривать только как НЖФ. Реальный сорбент — полифазный, его простейшая модель изображена на рис. 1. Поверхность твердого носителя (внутренние стенки капиллярной колонки) покрыта сплошной пленкой НЖФ неравномерной толщины. Такая модель сорбента находится в согласии с данными по порометрии, кинетике массопередачи (см., например, [21, 22]), по заполнению пор твердого носителя НЖФ [23], с результатами специальных исследований, основанных на использовании варианта метода «меченой» поверхности [24]. Она согласуется также с результатами, полученными при исследовании распределения неподвижной жидкой фазы на поверхности твердого носителя методом сканирующей электронной микроскопии [25].

Систематический анализ этой модели, несмотря на ее простоту, позволяет выяснить основные особенности удерживания летучих соединений на реальном сорбенте. Действительно, в сорбенте необходимо выделить не одну (НЖФ), а три фазы, которые абсорбируют и адсорбируют разделяемые вещества, а именно НЖФ, поверхность газ — НЖФ и поверхность НЖФ — твердый носитель.

Равновесная теория удерживания, учитывающая адсорбцию разделяемых соединений, основана на последовательном учете вклада удерживания на отдельных объемных и поверхностных фазах реального сорбента в общую величину объема удерживания, а также на экспериментальной проверке полученных уравнений (включая их проверку независимыми методами).

Если слой НЖФ полностью покрывает поверхность твердого носителя, то удерживаемый объем будет определяться равновесными характеристиками трех процессов: 1) растворения хроматографируемого соединения в НЖФ, 2) его адсорбции на границе газ — НЖФ, 3) адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель. Равновесная теория

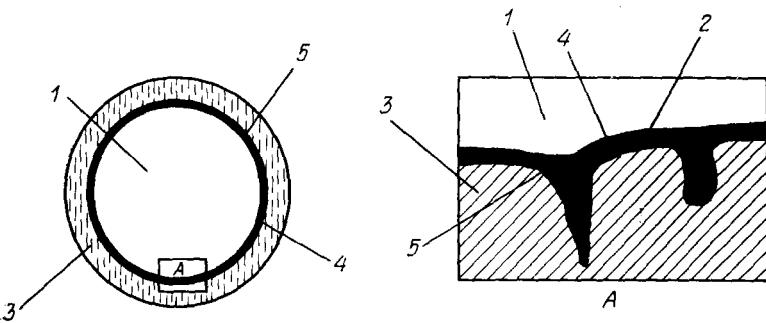


Рис. 1. Упрощенная модель реального сорбента в капиллярной ГЖХ:
1 — газовая фаза, 2 — НЖФ, 3 — твердый носитель (стенка капиллярной колонки), 4 — поверхность газ — НЖФ, 5 — поверхность НЖФ — твердый носитель

рия удерживания хроматографируемых соединений должна учитывать вклад всех трех указанных процессов в общую величину удерживания.

На необходимость учета, наряду с растворением также и адсорбции хроматографируемых соединений на поверхности газ — НЖФ при учете вкладов этих процессов в величины удерживания в ГЖХ впервые указал Мартин [26, 27], который экспериментально подтвердил высказанные им положения. Авторы работ [28, 29] предложили уравнение для объема удерживания, которое учитывало, наряду с растворением также и адсорбцию хроматографируемого вещества на поверхности твердого носителя.

Для рассматриваемой нами модели сорбента с толстой пленкой НЖФ, реализуемой обычно на сорбентах, содержащих более 3% НЖФ на твердом носителе, система уравнений для проявительной хроматографии одного компонента при действии продольных факторов размываания с учетом адсорбции в НЖФ и адсорбции на межфазных границах отличается от принятого ранее в хроматографии уравнения (см., например, монографию [30]) наличием членов, которые учитывают адсорбцию на границах раздела НЖФ с газом-носителем и твердым носителем.

Рассмотрим уравнения для объема удерживания в случае модели, в которой НЖФ сплошной пленкой покрывает поверхность твердого носителя, в условиях идеальной нелинейной хроматографии. При этом система уравнений для случая проявительной идеальной (неравновесной) нелинейной хроматографии одного вещества с учетом адсорбции хроматографируемого вещества НЖФ и его адсорбции на межфазных границах может быть записана следующим образом:

$$u \frac{\partial c_g}{\partial x} + \chi_g \frac{\partial c_g}{\partial t} + \chi_{gl} \frac{\partial a_{gl}}{\partial t} + \chi_l \frac{\partial a_l}{\partial t} + \chi_{ls} \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$a_{gl} = f_{gl}(c_g) \quad (2)$$

$$a_l = f_l(c_g) \quad (3)$$

$$a_{ls} = f_{ls}(a_l) \quad (4)$$

где u — линейная скорость газа-носителя, x — координата, t — время, c_g — объемная концентрация хроматографируемого вещества в газовой фазе, a_l — объемная концентрация вещества в НЖФ, a_{ls} — поверхностная концентрация вещества на межфазной границе НЖФ — твердый носитель, χ_g — доля газовой фазы по сечению колонки, χ_l — отношение площади поверхности границы НЖФ — твердый носитель к объему сорбента, χ_{gl} — отношение площади поверхности границы НЖФ — твердый носитель к объему сорбента, a_{gl} — поверхностная концентрация вещества на границе газ — НЖФ.

Уравнения (2) и (4) — это уравнения изотерм адсорбции хроматографируемого соединения на поверхности НЖФ — твердый носитель и газ — НЖФ, (3) — уравнение изотермы абсорбции (растворения) в НЖФ. Уравнение (1) отличается от обычно рассматриваемого уравнения (см., например, [30]) наличием двух дополнительных членов — третьего и пятого. Введение этих членов позволило учесть адсорбцию на границах раздела НЖФ с газом-носителем и твердым носителем.

Решая приведенную выше систему уравнений в предположении, что перепад давления газа-носителя по длине хроматографической колонки невелик, и, следовательно, поправку на сжимаемость газа-носителя можно не учитывать, для чистого объема удерживания можно получить следующее уравнение:

$$V_N = V_R^0 - V_M = f'_{gl} S_l + f'_l H_l + f'_l f'_{ls} S_s \quad (5)$$

где $f'_{gl} = da_{gl}/dc_g$, $f'_l = da_l/dc_g$, $f'_{ls} = da_{ls}/da_l$. S_l — площадь поверхности раздела газ — НЖФ для сорбента в колонке, H_l — объем НЖФ в колонке, S_{ls} — площадь поверхности раздела НЖФ — твердый носитель, V_N — чистый объем удерживания, V_R — объем удерживания, V_M — мертвый объем колонки. Если изотермы адсорбции и абсорбции линейны, то значения производных f'_{gl} , f'_l и f'_{ls} постоянны.

Уравнение (5) устанавливает связь между удерживаемым объемом и характеристиками используемого сорбента, с учетом растворения в НЖФ и адсорбции на ее межфазных границах. Как следует из уравнения (5), удерживаемый объем в равновесной хроматографии есть аддитивная функция объемов удерживания на отдельных фазах реального сорбента. Отметим, что ранее Гиддингс [31] предложил аддитивное уравнение для другой величины (фактор запаздывания), характеризующей относительное удерживание — R_f , которая широко используется в тонкослойной хроматографии.

Возможен и другой вывод уравнения аддитивности для идеальной нелинейной хроматографии, основанный на законе Викке с использованием в его уравнении изотерм адсорбции для реального сложного сорбента. В этом случае сорбция также слагается из адсорбции на межфазных границах НЖФ и растворения в пленке НЖФ.

Поскольку в общем случае реальный сорбент может содержать не три, а существенно большее число фаз, каждая из которых способна к удерживанию хроматографируемых соединений, то полученные выше соотношения целесообразно обобщить для случая большего числа фаз. В работах [32, 33] в рамках идеальной нелинейной хроматографии (т. е. в предположении мгновенного установления равновесия и в отсутствие диффузионных эффектов размывания) показано, что чистый объем удерживания V_N на реальном полифазном сорбенте есть сумма парциальных объемов удерживания V_{ti} и V_{sj} , обусловленных соответственно адсорбцией и абсорбцией хроматографируемого вещества на отдельных фазах сорбента:

$$V_N = \sum_{i=1}^m V_{ti} + \sum_{j=1}^n V_{sj} \quad (6)$$

или

$$V_N = \sum_{i=1}^m K_{ti} H_{ti} + \sum_{j=1}^n K_{sj} S_{sj} \quad (7)$$

где K_{ti} — константа равновесия вещества между подвижной фазой и НЖФ i -типа, H_{ti} — величина объема НЖФ i -типа в хроматографической колонке (например, макро- или микрослой жидкой фазы на поверхности твердого носителя, жидккая фаза в микропорах и т. д.), K_{sj} — константа равновесия вещества между неподвижной фазой и межфазной поверхностью раздела j -типа, S_{sj} — площадь поверхности j -типа в колонке.

(например, поверхность газ — твердый носитель, поверхность НЖФ — твердый носитель, поверхность газ — НЖФ и т. п.).

Уравнения (6) и (7) являются достаточно общими. Можно показать, что известные уравнения для объема удерживания являются частными случаями этих уравнений. При определенных значениях параметров i и j из уравнения (7) можно непосредственно получить известные уравнения для объема удерживания: уравнение традиционной ГЖХ (см., например, [18]), уравнение, учитывающее растворение и адсорбцию на поверхности газ — НЖФ [26]; уравнение, учитывающее растворение и адсорбцию на поверхности раздела НЖФ — твердый носитель [28]; уравнение, учитывающее растворение и адсорбцию сорбата на межфазных границах НЖФ с твердым носителем и с газом-носителем [32]; уравнение, отражающее взаимодействие сорбата только с твердым телом [34]; уравнение, учитывающее только адсорбцию на поверхности газ — НЖФ [35] и уравнение для объема удерживания на сложных сорбентах (например, твердый носитель и адсорбент, модифицированный НЖФ) [36].

Если изотерма адсорбции описывается нелинейным уравнением, то в этом случае уравнения (6) и (7) справедливы только в рамках идеальной нелинейной хроматографии, что, конечно, ограничивает область их применения. Однако необходимо отметить, что проявительные газохроматографические методы определения нелинейных изотерм адсорбции, развитые на основе идеальной нелинейной хроматографии, успешно используются в хроматографической практике, причем получаемые результаты не зависят от скорости газа-носителя, величины пробы и т. д. В хроматографии газ — твердое тело изотермы адсорбции, измеренные упомянутыми выше газохроматографическим и статическим методами, находятся в хорошем согласии между собой (см., например, [34, 37]). Поэтому область применения уравнений (6) и (7) и в случае нелинейных изотерм оказывается достаточно широкой.

Использование общих уравнений (6), (7) в общем случае требует привлечения данных по фазовой характеристике используемого сорбента, по распределению НЖФ на поверхности твердого носителя. Поэтому в хроматографической практике для распространенного случая, когда поверхность твердого тела полностью покрыта макропленкой жидкости, наиболее часто используется уравнение (8), которое является следствием уравнения (5).

$$V_{ns} = K_l H_{ls} + K_{gl} S_{ls} + K_l K_{ls} S_{ss} \quad (8)$$

где V_{ns} — объем удерживания, отнесенный к 1 г твердого носителя; K_l , K_{gl} и K_{ls} — константы равновесия хроматографируемого вещества между НЖФ и газовой фазой, между поверхностной фазой НЖФ — газ и газовой фазой и между поверхностной фазой НЖФ — твердый носитель и НЖФ соответственно; H_{ls} — объем НЖФ в колонке, отнесенный к 1 г твердого носителя, S_{ls} , S_{ss} — площади поверхностей раздела НЖФ — газ и твердый носитель — НЖФ, отнесенные к 1 г твердого носителя, соответственно; $K_l = a_l/c_g$; $K_{gl} = a_{gl}/c_g$; $K_{ls} = a_{ls}/a_l$.

Уравнение (8) устанавливает связь между объемом удерживания и характеристиками используемого сорбента. Объем удерживания в равновесной линейной хроматографии при действии продольных факторов размывания есть аддитивная функция удерживания на отдельных фазах реального сорбента. Первый член этого уравнения отражает вклад адсорбции хроматографируемого соединения НЖФ, второй член — вклад адсорбции на поверхности раздела газ — НЖФ, третий член — вклад адсорбции на поверхности НЖФ — твердый носитель.

В табл. 1 приведены основные этапы развития представлений об адсорбции в ГЖХ по трем основным направлениям: теория, хроматографический эксперимент по проверке теории, независимая экспериментальная проверка теории нехроматографическими методами. Естественно, что выделение определенных этапов в развитии представлений о роли адсорбции в ГЖХ достаточно субъективно. Как и любое важное направ-

ТАБЛИЦА 1

Основные этапы развития представлений о роли адсорбции в ГЖХ

Этап	Характеристика	Ссылки
Адсорбция на межфазной границе газ — НЖФ	Теория Эксперимент Независимая проверка	[26] [26] [27]
Адсорбция на межфазной границе НЖФ — твердый носитель	Теория: линейная изотерма Теория: нелинейная изотерма Эксперимент: определение изотермы Эксперимент: определение теплоты адсорбции Независимая проверка	[28, 31] [32, 39] [40, 41] [42] [43—45]
Совместное определение вклада адсорбции на межфазных границах газ — НЖФ и НЖФ — твердый носитель	Теория и эксперимент	[32]
Влияние адсорбции на относительные величины удерживания (относительное время удерживания и индекса удерживания Ковача)	Теория и эксперимент	[33, 46]
Удерживание на сорбентах с тонкими пленками НЖФ (менее 3% на твердом носителе)	Теория и эксперимент	[47, 48]
Адсорбция в открытых капиллярных колонках	Теория и эксперимент	[49—51]

ление в науке оно возникло и развивалось благодаря исследованиям многих ученых из разных стран. Важный вклад в изучение роли адсорбции в ГЖХ внесли также работы Николова [52, 53], Суприновича, Ваксмундского, Рудзинского и соавт. [54—56], Хубера и Герритса [57], Иона и Гиошона [58, 59], Ковача и сотр. [60] и многих других исследователей [61—86]. Таким образом, в представлениях о механизме удерживания хроматографируемых соединений в ГЖХ благодаря работам многих ученых из разных стран, в последние два десятилетия произошли революционные изменения, связанные с изучением адсорбционных явлений.

Довольно часто высказывается мнение, что адсорбция на поверхности твердого носителя (стенок) в капиллярной хроматографии ничтожна и ею можно пренебречь. Исследователи, разделяющие эту точку зрения, приводят обычно следующие аргументы в ее защиту. Во-первых, поверхность капиллярной колонки (стекло, кварц, нержавеющая сталь) более инертна по сравнению с поверхностью твердых носителей, используемых в насадочных колонках, и, как следствие, хроматографические зоны в капиллярной хроматографии обычно более симметричны, чем в насадочных колонках. Во-вторых, отношение объема НЖФ и площади поверхности твердого носителя обычно больше в капиллярной хроматографии, чем в насадочных колонках, что должно приводить к уменьшению вклада адсорбции в общую величину объема удерживания. Что касается первого аргумента, то стеклянную и кварцевую поверхности нельзя рассматривать как адсорбционно-инертные. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что даже наиболее инертные кварцевые колонки по отношению к полярным соединениям проявляют четко выраженные адсорбционные свойства (см., например, [87]). Необходимо также отметить, что симметричность хроматографической зоны является только необходимым, но не достаточным условием адсорбционной инертности данной поверхности по отношению к данному соединению в данных условиях. Кроме того, стеклянную (и другие поверхности) часто подвергают предварительной обработке, имеющей целью сделать эту поверхность шероховатой, что приводит к увеличению ее адсорбционной

способности. Второй аргумент не представляется нам убедительным по следующей причине. В среднем температура разделения в капиллярной хроматографии на ~ 50 — 100° ниже по сравнению с температурой разделения на насадочных колонках. Поскольку для полярных хроматографируемых соединений при использовании неполярных НЖФ теплота адсорбции в несколько раз выше теплоты растворения, то существенное уменьшение температуры разделения относительно увеличивает вклад адсорбции в величину удерживания, компенсируя, хотя бы частично, увеличение толщины слоя НЖФ. Отметим, что объем удерживания по экспоненциальному закону зависит от теплоты определяющих хроматографических процессов и по линейному — от толщины пленки НЖФ, т. е. теплота процесса оказывает более существенное влияние на удерживание.

Следует отметить еще одно обстоятельство, усиливающее значение адсорбции в капиллярной хроматографии: разрешающая способность капиллярной колонки в ~ 5 — 10 раз выше, чем насадочной. Действительно, как известно (см., например, [18]), коэффициент разделения двух соединений R является функцией следующих характеристик используемой хроматографической колонки:

$$R = \frac{N^{1/2}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k}{k + 1} \quad (9)$$

где N — число теоретических тарелок колонки, α — селективность колонки (относительное удерживание разделяемых соединений), k — коэффициент емкости. Отношение коэффициентов разделения капиллярной R_{cc} и насадочной R_{pc} колонок может быть представлено следующим соотношением:

$$\frac{R_{cc}}{R_{pc}} = \frac{(\alpha_{cc} - 1)}{(\alpha_{pc} - 1)} \cdot \frac{\alpha_{cc}}{\alpha_{pc}} \cdot \frac{k_{cc}}{k_{pc}} \cdot \frac{k_{pc} + 1}{k_{cc} + 1} \cdot \left(\frac{N_{cc}}{N_{pc}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Здесь индексы cc относятся к величинам, характеризующим капиллярную колонку, а индексы pc — к величинам, характеризующим насадочную колонку.

Поскольку первые члены уравнения (10) близки к единице, а $N_{cc} \approx 60 \cdot 10^3$, $N_{pc} \approx 10^3$, то в соответствии с уравнением (10) получим:

$$\frac{R_{cc}}{R_{pc}} \approx \left(\frac{60 \cdot 10^3}{10^3} \right)^{1/2} \approx 8 \quad (11)$$

Таким образом, в рассмотренных выше условиях ширина хроматографической зоны в капиллярной колонке приблизительно в 10 раз меньше, чем в насадочной. Это означает, что реальная точность измерений величин удерживания при использовании капиллярных колонок приблизительно в 10 раз выше, чем при применении насадочных; даже небольшие вклады адсорбции в величины удерживания имеют большее значение именно в капиллярной хроматографии из-за большей разрушающей способности этого метода.

Рассмотрим некоторые важнейшие следствия, вытекающие из учета адсорбционных явлений в ГЖХ.

III. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА С НЖФ В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИИ ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ НЖФ

В 1952 г. в Нобелевском докладе Мартин отметил, что применение хроматографического метода и аппаратуры позволяет достаточно просто измерять свободную энергию растворения летучих соединений в НЖФ и, таким образом, успешно изучать молекулярные силы в растворах [88]. Развитие ГЖХ полностью подтвердило правильность этого прогноза, однако корректное использование хорошо разработанных в газовой хроматографии методов изучения взаимодействия растворенного вещества

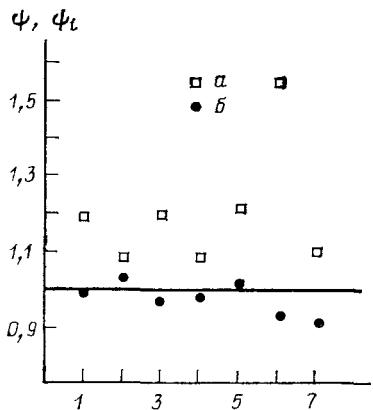


Рис. 2

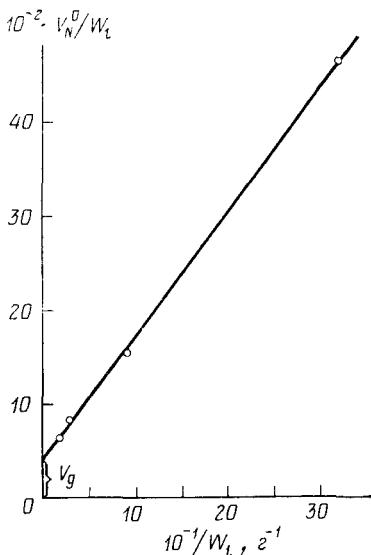


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ψ (точки *а*) и ψ_t (точки *б*) от природы хроматографируемых соединений, цифрами на оси абсцисс обозначены хроматографируемые соединения: 1 — пропионовый альдегид, 2 — бензол, 3 — этил-ацетат, 4 — ацетон, 5 — метилэтилкетон, 6 — гексен-1, 7 — циклогексен. Показана прямая $\psi_t = 1,0$, отвечающая полной компенсации адсорбционных и других эффектов

Рис. 3. Зависимость V_N^0 / W_t от $1/W_t$ (по экспериментальным данным работы [79])

ва с нелетучей НЖФ возможно лишь при условии выделения из всего объема удерживания вклада, определяемого только растворением хроматографируемого вещества в НЖФ. Например, для определения величины V_{gt} , исходной для определения удельного объема удерживания, обусловленного только растворением вещества в НЖФ, целесообразно использовать уравнение (12):

$$V_{gt} = \frac{V_N}{W_t} \quad (12a)$$

$$V_{gt} = \frac{V_{NL}}{W_t} + \frac{1}{W_t} \sum_{i=2}^n V_{Ni} \quad (12b)$$

$$V_{gt} = \frac{V_{Nl}}{W_t} \quad (12c)$$

где $V_{gt} = V_{gl}$ ($273/T$); V_{gl} — удельный объем удерживания, обусловленный только растворением летучего вещества в НЖФ; V_{Ni} — часть чистого объема удерживания, обусловленная только растворением хроматографируемого вещества в макрослое НЖФ; W_t — масса НЖФ в колонке; V_{Ni} — часть чистого объема удерживания, обусловленная удерживанием летучего вещества *i*-той фазой сорбента (за исключением макрослоя НЖФ).

На рис. 2 представлены рассчитанные нами [21] на основании экспериментальных данных работы [14] значения отношений $\psi = V_{gt}$ (огнеупорный кирпич) / V_{gt} (хромосорб *W*) и $\psi_t = V_{gt}$ (огнеупорный кирпич) / V_{gt} (хромосорб *W*); в скобках указан тип твердого носителя, который использовали для приготовления сорбента. Расчет проводили по уравнению (12c) и традиционным методом, т. е. по уравнению (12a). Данные, приведенные на рис. 2, были получены для сорбентов, содержащих $\sim 8,8\%$ НЖФ.

ТАБЛИЦА 2

Оценка различных вкладов в общий объем удерживания

Хроматографическая система	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>g</i>	<i>d</i>
Огнеупорный кирпич (ИНЗ-600) — Апие-зон К — бензол	60	150	57	—	43
Хромосорб Р — стеариновая кислота — <i>n</i> -гексан	72	63	75	5,0	20
Хромосорб W — стеариновая кислота — <i>n</i> -гексан	72	65	81	—	19
Полихром-1 — диэтиленгликольсукинат — диэтиленгликоль	138	3600	80	20	—
Графитированная сажа — сквалан — циклогексадиен-1,4	28	980	72	—	28
Бентон-245 — дизооктилсебацинат — бензол	59	380	16	—	84
Огнеупорный кирпич — $\beta\beta$ -тиодипропионитрил — <i>n</i> -гептан	25	18	25	67	8,0
Хромосорб W — $\beta\beta$ -тиодипропионитрил — гептан	25	19,9	54	42	4

Обозначения: *a* — температура, °С; *b* — константа распределения сорбата в системе газ — НЖФ; *c* — вклад растворения в объем удерживания, %; *g* — вклад адсорбции на границе раздела газ — НЖФ, %; *d* — вклад адсорбции на границе раздела НЖФ — твердый носитель.

Как следует из приведенных данных, экстраполяционный метод, учитывающий адсорбцию, дает устойчивые постоянные значения ϕ_i , не зависящие от типа твердого носителя, а значения ϕ , полученные традиционным методом, зависят от типа твердого носителя, причем эти значения более высоки для сорбента, полученного при использовании в качестве твердого носителя более адсорбционно-активного огнеупорного кирпича.

Отметим, что для ряда обычно используемых в ГЖХ систем (твердый носитель — НЖФ — сорбат) вклад адсорбции в общую величину удерживаемого объема является заметной величиной (см. табл. 2) [21, 22, 24, 36]. Таким образом, при количественном изучении взаимодействия растворенного вещества с НЖФ необходимо либо учитывать адсорбцию, либо показать, что ею можно пренебречь по сравнению с растворением.

Рассмотрим основные результаты по применению аддитивной теории удерживания в капиллярной хроматографии. В первой работе [49], посвященной количественному изучению вклада адсорбции в величину удерживания в капиллярной хроматографии, для проверки применимости теории [32] были использованы экспериментальные данные работы [79]. Было показано, что развитая ранее теория удерживания может быть успешно применена и в капиллярной хроматографии. На рис. 3 показана зависимость V_N^0/W_l от $1/W_l$, которая хорошо описывается уравнением:

$$\frac{V_N^0}{W_l} = V_g + A \frac{1}{W_l} \quad (13)$$

где *A* — коэффициент, характеризующий вклад адсорбции в величину удерживания, V_N^0 — чистый объем удерживания, приведенный к 0°С и давлению 1 атм. Уравнение (13) является следствием общего уравнения (8), когда вклад адсорбции можно считать постоянным. Уравнение (13) целесообразно использовать для определения величины удельного удерживаемого объема V_g , которая обычно используется в различных физико-химических расчетах (см., например, [18, 89]).

Следует отметить, что стеклянные капиллярные колонки, используемые в работе [49], имели развитую внутреннюю поверхность; чистый объем удерживания гептана при 40°С на колонке длиной 38 м и диамет-

ром 0,22 мм составляя 14,7 мл. Кроме того, абсолютные значения объема удерживания были приведены в работе [79] только для одного углеводорода (*n*-гептана). Поэтому представлялось необходимым, во-первых, изучить роль адсорбции в капиллярных колонках, не столь адсорбционно-активных, во-вторых, разработать рациональные формы уравнений аддитивной теории для расчета величин удерживания специально в случае капиллярной хроматографии. Последняя задача была связана с тем, что использование абсолютной величины массы или объема НЖФ в капиллярной хроматографии представляет определенные затруднения.

Поэтому следующее исследование по изучению роли адсорбции в капиллярных колонках было проведено для ароматических углеводородов и парафинов для системы пердейтероскалан — нержавеющая сталь [50].

Используя полученное ранее общее уравнение (8) и полагая, что объем удерживания не зависит от величины пробы, что свойства толстого слоя НЖФ не отличаются от свойств соответствующей объемной фазы, что величина поверхности газ — НЖФ практически не изменяется при увеличении толщины пленки НЖФ на внутренней стенке колонки и что пленка НЖФ покрывает всю внутреннюю поверхность колонки, можно путем несложных преобразований получить следующие уравнения, которые целесообразно использовать для количественной оценки роли адсорбции в капиллярной хроматографии:

$$V_{ri} = \frac{V_{Ni}}{V_{N,st}} = \frac{K_{ti}}{K_{t,st}} + \frac{A_t}{V_M} \cdot \frac{1}{K_{st}} \quad (14)$$

где V_{ri} — относительный объем удерживания i -того вещества, A_t — коэффициент, отражающий вклад адсорбции в величину относительного объема удерживания, k_{st} — коэффициент извлечения или коэффициент емкости соединения, принятого за стандарт. Стандартное соединение выбирается таким образом, чтобы удерживание для него определялось практически только растворением в НЖФ, а адсорбцией можно было пренебречь, т. е. чтобы выполнялось соотношение $V_{N,st} = K_{t,st} \cdot H_t$ (H_t — объем НЖФ в колонке). В ряде случаев в качестве определяющей величины целесообразно использовать не относительный объем удерживания, а коэффициент емкости. Тогда уравнение (14) можно представить в следующей форме:

$$k_t = \frac{A_t}{V_M} + \frac{K_{ti}}{K_{t,st}} \cdot k_{st} \quad (15)$$

Параметры уравнений (14) и (15) можно определить, например, графически. Наибольший интерес при этом представляет предельная величина удерживания:

$$V_{rit} = \frac{K_{ti}}{K_{t,st}} \quad (16)$$

Предельная величина удерживания V_{rit} может быть использована в качестве исходной для проведения различных расчетов, характеризующих взаимодействие сорбат — НЖФ, причем привлекая абсолютные значения термодинамических параметров для одного соединения (стандарта), можно получить абсолютные значения физико-химических характеристик для всех соединений, используемых в хроматографическом эксперименте.

Уравнения (14)–(16) были применены для обработки экспериментальных данных, полученных в лаборатории Кейлеманса [50]. Была использована капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25 мм; в качестве НЖФ использовали пердейтероскалан; температура колонки 70°. На рис. 4 [50] представлены экспериментальные результаты, полученные на этой колонке; видно, что уравнение (15) хорошо описывает экспериментальные дан-

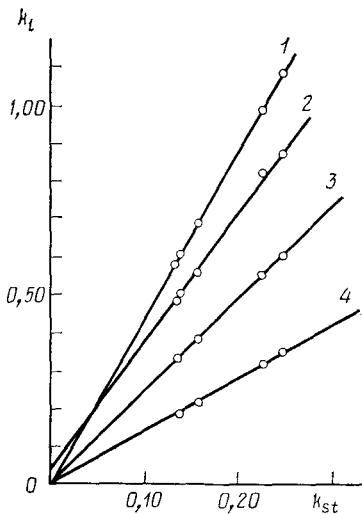


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость k_t от k_{st} для углеводородов на колонке из нержавеющей стали (стандарт — *n*-гептан); хроматографируемое вещество: 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — *n*-гексан, 4 — 2,2-диметилбутан

Рис. 5. Изотерма адсорбции *n*-ксилола на метилдиоктадециламмонийвермикулите из растворов в динозооктилсебацинате; сплошная линия — изотерма адсорбции по газохроматографическим данным, точками обозначены данные, полученные статическим методом

ные. Расчет по (15) позволяет определить предельную величину относительного удерживания V_{rli} и оценить вклад адсорбции в удерживание.

В табл. 3 [50] приведены параметры уравнения (15), рассчитанные методом наименьших квадратов (с использованием ЭВМ). Для изучаемых предельных углеводородов, включая циклические, адсорбцией можно пренебречь. Однако на удерживание ароматических соединений, например бензола, адсорбция оказывает существенное влияние. Так, например, для бензола $V_{rli}=3,42$, а предельный индекс удерживания равен 636,0; экспериментальные величины индексов удерживания бензола, определенные на этой колонке, составляли 639,8–643,8 [50].

Таким образом, аддитивная теория удерживания вполне применима и в капиллярной хроматографии. Точные измерения отношения констант распределения хроматографируемых соединений в газожидкостной капиллярной хроматографии возможны только при учете вклада адсорбции.

ТАБЛИЦА 3

Отношение констант распределения и адсорбционная характеристика сорбата для капиллярной колонки из нержавеющей стали
(параметры уравнения (15)) [50]

Соединение	$K_{l\nu}/K_{l,st}$	A_l/V_M
<i>n</i> -Пентан	1,000	0,000
2,2-Диметилбутан	1,438	-0,004
2,3-Диметилбутан	1,888	-0,004
3-Метилпентан	2,184	-0,004
<i>n</i> -Гексан	2,469	+0,002
Метилцикlopентан	3,250	-0,003
Бензол	3,418	+0,033
Циклогексан	4,480	-0,008
3-Метилгексан	4,939	-0,008
<i>n</i> -Гептан	5,968	+0,010

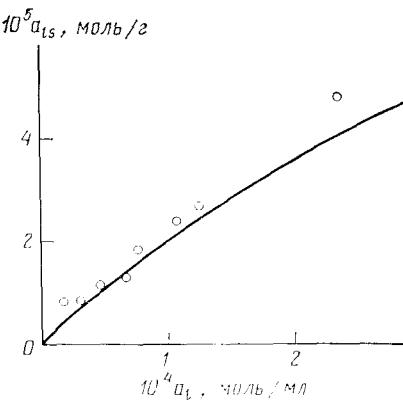


Рис. 5

IV. ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

Газовая хроматография традиционно используется как физико-химический метод изучения адсорбции на твердых адсорбентах из газовой фазы [34]. Поскольку адсорбция хроматографируемых соединений на межфазных поверхностях раздела НЖФ с газом-носителем и твердым носителем влияет на их объемы удерживания (см. уравнения (7) и (8)), то эти зависимости могут быть использованы для количественного изучения адсорбции летучих соединений на поверхностях раздела газ — НЖФ и НЖФ — твердый носитель.

Влияние адсорбции на величины удерживания изучали многие исследователи. В качестве примера в табл. 4 приведены данные по относительному удерживанию метилолеата, метиллинолеата и метиллиновлената на Реоплексе 400 при использовании различных твердых носителей, в том числе и капиллярной колонки из нержавеющей стали [70]. Как следует из представленных в табл. 4 данных, твердый носитель (в первую очередь величина и тип его поверхности) оказывает существенное влияние на величины удерживания.

ТАБЛИЦА 4

Влияние твердого носителя (НЖФ — Реоплекс 400) на удерживание метиловых эфиров непредельных кислот C_{18} (стандарт — метилстеарат) [70]

Твердый носитель	Относительное время удерживания		
	метилолеат	метиллинолеат	метиллиновленат
Газ-Хром Р, силаниз	1,10	1,33	1,71
Хроматон N AW HMDS	1,10	1,32	1,70
Газ-Хром Q	1,09	1,31	1,70
Хромосорб W, силаниз	1,09	1,32	1,69
Хромосорб Р, силаниз	1,10	1,32	1,70
Хезасорб AW HMDS	1,09	1,31	1,68
Хромосорб G AW	1,09	1,31	1,61
Целит 545	1,08	1,30	1,60
Хромосорб W	1,06	1,28	1,62
Хромосорб Р	1,05	1,23	1,51
Кизельгур	1,07	1,27	1,62
Капиллярная колонка *	1,10	1,32	1,69

* Из нержавеющей стали.

Разработка методов количественной оценки адсорбционных явлений в ГЖХ открывает принципиально новые возможности изучения и количественного измерения адсорбции летучих веществ, во-первых, на поверхности газ — жидкость и, во-вторых, на поверхности НЖФ — твердый носитель (твердое тело).

После определения зависимости парциальных объемов удерживания от концентрации, обусловленной адсорбцией на поверхностях раздела НЖФ с газом и с твердым телом, можно рассчитать изотерму адсорбции на границе газ — НЖФ и на границе НЖФ — твердое тело, используя следующее уравнение [90]:

$$a_{sj} = \frac{1}{S_{sj}} \int_0^c V_{sj}(c) dc \quad (17)$$

где a_{sj} — концентрация вещества в неподвижной поверхностной фазе j -типа, S_{sj} — площадь поверхности поверхностной фазы j -типа, $V_{sj}(c)$ — парциальный объем удерживания вещества при его концентрации в подвижной фазе, равной c .

Методы «выделения» чистых парциальных объемов удерживания из общего объема удерживания и методы определения изотерм подробно описаны в работах [24, 36, 43, 90–92]. В качестве примера на рис. 5 [43] приведена изотерма адсорбции *n*-кисилола на диметилдиоктадециламмонием производном вермикулита, импрегнированном дизоок-

тилсебацинатом, которая получена газохроматографическим методом при 65°C, а также экспериментальные точки для той же системы, полученные из статических экспериментов. Результаты газохроматографических и статических экспериментов удовлетворительно согласуются между собой. Другие примеры аналогичного эксперимента для твердых носителей приведены в работах [44, 45].

Для случая линейных изотерм растворения и адсорбции удерживаемый объем зависит от характеристик адсорбции в соответствии с уравнением (8). Экспериментально определив зависимость удерживающего объема от содержания НЖФ на твердом носителе V_{ns} от H_{ls} и зависимость площади поверхности раздела газ – НЖФ S_{ls} от H_{sl} , а также площадь поверхности твердого носителя S_s , можно определить коэффициенты адсорбции K_{gl} и K_{ls} ; методы расчета описаны в работах [24, 32, 91].

Предложенные в работе [42] методы измерения коэффициентов растворения летучих соединений в НЖФ и адсорбции на поверхности НЖФ – твердый носитель позволили на основании температурной зависимости этих коэффициентов определить теплоты растворения и

ТАБЛИЦА 5

Теплоты растворения (ΔH_p) в апиезоне К и адсорбции (ΔH_a) на межфазной границе апиезон К – ИНЗ-600 (твердый носитель), измеренные газохроматографическим методом [42]

Соединение	ΔH_p , ккал/моль	ΔH_a , ккал/моль
н-Гексан	5,8	4,6
Гексин-1	5,2	10,9
н-Гептан	6,6	7,6
Гептин-1	8,6	17,8

адсорбции. В табл. 5 [42] приведены результаты определения теплот растворения и адсорбции для системы сорбат – огнеупорный кирпич (ИНЗ-600) – апиезон К. Как следует из приведенных данных, для алкинов теплоты адсорбции намного больше теплот растворения, что может быть объяснено специфическими взаимодействиями с силанольными поверхностными группами [34].

Для проверки развитых представлений в работе [32] методом газожидкостной и жидкостной хроматографии были измерены коэффициенты адсорбции на границе НЖФ – твердое тело (K_s) для систем гексадекан – хромосорб Р и гексадекан – хромосорб W при 26°C. Значения коэффициентов адсорбции, измеренные этими двумя независимыми методами, близки. Так, например, для бензальдегида в системе гексадекан – хромосорб Р значения K_s , полученные методами ГЖХ и жидкостной хроматографии, составили соответственно 0,091 и 0,090 см³/г, для метилэтилкетона 0,109 и 0,90 см³/г и для пиридина в системе гексадекан – хромосорб W соответственно 0,165 и 0,164 см³/г. Следовательно, независимая проверка предложенных методов подтвердила их корректность [45].

Таким образом, используя развитые методы, можно рассчитать не только изотермы распределения (абсорбции), но и изотермы адсорбции на межфазных границах НЖФ, что является принципиально новым физико-химическим приложением хроматографии.

Оказалось, что влияние адсорбции на разделение имеет не только физико-химическое, но и аналитическое приложение. Влияние адсорбции на разделение в капиллярной газожидкостной хроматографии было изучено в работе [93]. Поскольку разрешение в капиллярных колонках выше по сравнению с насадочными в 5–10 раз, то даже относительно небольшие изменения вклада адсорбции могут вызвать заметное изменение разделения, вплоть до изменения порядка выхода компонентов. Поэтому учет и использование адсорбционного фактора,

по нашему мнению, особенно оправдано для улучшения разделения в газожидкостной капиллярной хроматографии. В связи с тем, что адсорбционные взаимодействия сорбат – адсорбент характеризуются принципиально другим типом взаимодействия, чем взаимодействия сорбат – НЖФ, адсорбционные взаимодействия особенно чувствительны к структуре разделяемых соединений (см., например, [34]). Изменение разделения может быть результатом старения колонок, изменения содержания НЖФ в капиллярной колонке, увеличения адсорбционной активности внутренней поверхности колонки или изменения адсорбента, присутствующего в слое НЖФ.

Поскольку разделение существенно зависит от селективности используемого сорбента, мерой которой является величина относительного удерживания, то целесообразно рассмотреть зависимость селективности α от адсорбции в капиллярной колонке:

$$\alpha = \frac{V_{N_1}}{V_{N_2}} = \frac{K_{l_1}}{K_{l_2}} \cdot \frac{1 + a_1/H_l}{1 + a_2/H_l} \quad (18)$$

где

$$a_1 = \frac{K_{gl_1}S_l + K_{l_1}K_{ls_1}S_s}{K_{l_1}};$$

$$a_2 = \frac{K_{gl_2}S_l + K_{l_2}K_{ls_2}S_s}{K_{l_2}}$$

Индексы 1 и 2 в уравнении (18) относятся к разделяемым соединениям (первому и второму соответственно). Разложив это выражение в ряд Маклорена по переменной $1/H_l$, получим:

$$\alpha = \frac{K_{l_1}}{K_{l_2}} + \frac{K_{l_1}}{K_{l_2}}(a_1 - a_2) \cdot \frac{1}{H_l} \quad (19)$$

В зависимости от соотношения величин ($a_1 > a_2$ или $a_1 < a_2$) значение α может увеличиваться или уменьшаться с ростом H_l . Для компонентов с близкими свойствами, разделение которых представляет интерес, можно принять $(K_{l_1}/K_{l_2}) \approx 1$; тогда получим:

$$\alpha - 1 \approx \frac{K_{l_1}}{K_{l_2}}(a_1 - a_2) \cdot \frac{1}{H_l} \approx (a_1 - a_2) \cdot \frac{1}{H_l} \quad (20)$$

Подставляя это выражение в уравнение (9), получим:

$$R \approx \frac{1}{4} N^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{k}{1+k} \cdot \frac{a_1 - a_2}{H_l} \quad (21)$$

Таким образом, для рассматриваемого нами случая коэффициент разделения существенно зависит от отношения разности адсорбционных членов удерживания к количеству НЖФ в капиллярной колонке.

На рис. 6 [93] приведены хроматограммы, показывающие влияние адсорбционного фактора на разделение. Изменение толщины слоя НЖФ изменяет соотношение адсорбционного и абсорбционного факторов, что изменяет разделение. Смесь изомеров пентадецена была разделена на двух стеклянных колонках *A* и *B*. Сравнение хроматограмм показывает, что порядок выхода разделенных соединений в двух исследованных колонках для *транс*-6- и *цикло*-5-пентадецена различный [93]. Значение коэффициента емкости, отражающего толщину пленки НЖФ, для *цикло*-5-пентадецена составляет 2,1 для колонки *A* и 1,3 для колонки *B*, т. е. разница не слишком велика. Разница в индексах удерживания для этих же изомеров равна 1,2 для колонки *A* и 0,9 для колонки *B*.

На рис. 7 показано разделение *цикло*-2- и *транс*-2-гептадеценов и *н*-гептадекана на двух стеклянных капиллярных колонках *A* и *B* [93]. Адсорбционная активность внутренней поверхности колонки *B* заметно выше, чем колонки *A*; это объясняет успешное разделение *транс*-2-гептадецена и *н*-гептадекана на колонке *B*.

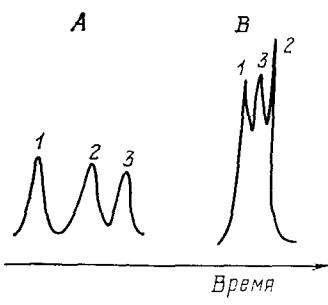


Рис. 6

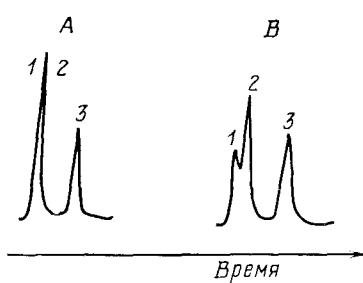


Рис. 7

Рис. 6. Влияние толщины слоя НЖФ на разделение в капиллярной газожидкостной хроматографии [93]. Условия разделения: стеклянные колонки *A* и *B* 300 м \times 0,25 мм. НЖФ — карбовакс 20М, температура 95°С; толщина слоя НЖФ больше в колонке *A*; соединения: 1 — транс-7-пентадециен, 2 — транс-6-пентадециен, 3 — цис-5-пентадециен

Рис. 7. Влияние адсорбционной активности колонки на разделение [93]. Условия разделения: стеклянные капиллярные колонки 100 м \times 0,2 мм, НЖФ — апиезон L, температура 164°С; соединения: 1 — *n*-гептадекан, 2 — транс-2-гептадециен, 3 — цис-2-гептадециен

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что адсорбция может оказывать существенное (как положительное, так и отрицательное) влияние на разделение анализируемых соединений, в том числе и соединений с близкими свойствами, например, изомеров в капиллярной хроматографии.

V. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОНОВ, УЧИТЫВАЮЩИЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГЖХ

Качественная расшифровка хроматограмм сложных органических смесей является важным этапом газохроматографического анализа. Методы идентификации, основанные на сравнении экспериментально найденных величин удерживания хроматографируемых неизвестных соединений с имеющимися в литературе данными, широко используются в практике газохроматографического анализа. Однако применение такого простого и эффективного метода ограничивается недостаточной межлабораторной воспроизводимостью величин удерживания.

Развитая выше теория удерживания позволяет объяснить ряд причин невоспроизводимости величин удерживания и предложить новые эффективные хроматографические методы идентификации соединений.

В общем случае относительное удерживание может быть выражено уравнением

$$\frac{V_N}{V_{N,st}} = \frac{K_l}{K_{l,st}} \cdot \frac{1 + \left(\sum_{i=2}^m K_{li} H_{li} + \sum_{j=1}^n K_{sj} S_{sj} \right) (1/K_l H_l)}{1 + \left(\sum_{i=2}^m K_{li,st} H_{li} + \sum_{j=1}^n K_{sj,st} S_{sj} \right) (1/K_{l,st} H_l)} \quad (22)$$

где $V_{N,st}$ — истинный объем удерживания вещества, принятого за стандарт, $K_{l,st}$ — константа равновесия стандартного вещества между НЖФ и газовой фазой, $K_{sj,st}$ — константа равновесия вещества между НЖФ и межфазной поверхностью раздела *j*-типа, $K_{li,st}$ — константа равновесия стандартного вещества между НЖФ *i*-типа и подвижной фазой.

Уравнение (22) кроме процессов растворения учитывает адсорбционные взаимодействия, связанные со свойствами твердого носителя и фазовой характеристикой сорбента. Из (22) следует, что величина относительного удерживания не является константой для данного хроматографируемого соединения и не может быть использована для прове-

дения качественного анализа на основании литературных данных. Модификация твердых диатомитовых носителей или использование полимерных твердых носителей приводит во многих случаях только к уменьшению роли адсорбционных явлений, но вклад адсорбции в величину удерживания часто остается заметным.

Если объем удерживания определяется только растворением хроматографируемого вещества в НЖФ и адсорбцией на межфазных границах НЖФ с подвижной фазой и твердым носителем (см. уравнение (8)), то относительный объем удерживания может быть выражен уравнением

$$\frac{V_N}{V_{N,st}} = \frac{K_l}{K_{l,st}} + \lambda_1 \frac{1}{H_l} \quad (23)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{(K_{gl}K_{l,st} - K_{gl,st}K_l) S_{ls} + (K_s - K_{s,st}) K_l K_{l,st} S_s}{K_{l,st}^2} \quad (24)$$

В качестве стандарта желательно выбирать вещество, для которого удерживание определяется только растворением, т. е. $V_{N,st} = K_{l,st} V_l$; в этом случае получаем:

$$\lambda_{10} = \frac{K_{gl}S_{ls} + K_l K_s S_s}{K_{l,st}} \quad (25)$$

Уравнение (23) является линейным относительно $1/H_l$ и дает возможность определить относительные константы распределения. В ряде случаев, когда определение H_l представляет определенные трудности, удобно в качестве характеристики использовать процентное содержание НЖФ в колонке (P):

$$\frac{V_N}{V_{N,st}} = \frac{K_l}{K_{l,st}} + \lambda_2 \frac{1}{P} \quad (26)$$

где λ_2 — постоянная.

Предложенные методы могут быть использованы для определения отношения константы распределения — термодинамической характеристики вещества, на основе которой может быть проведена его идентификация. Величина относительной константы распределения не зависит от содержания НЖФ и от типа твердого носителя.

В газовой хроматографии для идентификации соединений наряду с величинами относительного удерживания используется система индексов Ковача [94]:

$$I = 100z + 100 \cdot \frac{\lg(V_N/V_{Nz})}{\lg(V_{N(z+1)}/V_{Nz})} \quad (27)$$

где V_{Nz} и $V_{N(z+1)}$ — исправленные объемы удерживания n -алканов, молекулы которых содержат z или $(z+1)$ атомов углерода. Это уравнение можно привести к уравнениям типа

$$I = I_0 + \lambda_3 \cdot \frac{1}{H_l} \quad (28)$$

$$I = I_0 + \lambda_4 \cdot \frac{1}{P} \quad (29)$$

где λ_3 и λ_4 — постоянные, величины которых определяются адсорбционными взаимодействиями сорбата в хроматографической системе и размерностью используемого аргумента; I_0 является инвариантной величиной, для определения которой вместо относительных объемов удерживания используются соответствующие относительные константы распределения, т. е. эта величина является универсальной константой:

$$I_0 = 100z + 100 \cdot \frac{\lg(K_l/K_{lz})}{\lg(K_{l(z+1)}/K_{lz})} \quad (30)$$

В качестве стандарта желательно выбирать вещество, для которого удерживание определяется только растворением. Для неполярных фаз и фаз средней полярности требованию к стандартным соединениям удовлетворяют *н*-алканы, а в случае полярных НЖФ в качестве стандартов удобно выбирать полярные соединения (например, спирты). Следовательно, для проведения идентификации анализируемых соединений в общем случае необходимо выделить из всего объема удерживания вклад, обусловленный только растворением хроматографируемого вещества в НЖФ.

Рис. 8. Зависимость относительного объема удерживания (стандарт — метилэтилкетон) от обратной величины содержания НЖФ на твердом носителе (по данным работы [14]). Условия эксперимента: НЖФ — $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил, температура 25°С, твердый носитель — хромосорб W ($1', 2', 3'$) и огнеупорный кирпич ($1, 2, 3$); соединения: 1 и $1'$ — *н*-гептан, 2 и $2'$ — бутилэтиловый эфир, 3 и $3'$ — этилакетат

Рис. 9. Зависимость индекса удерживания бензола (стандарты — *н*-алканы) от коэффициента емкости (1) и от его обратной величины (2) [95]. Условия эксперимента: колонки — нержавеющая сталь 50 м × 0,25 мм, НЖФ — три(цианэтокси)пропан, температура 50°С

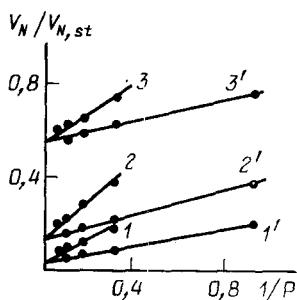


Рис. 8

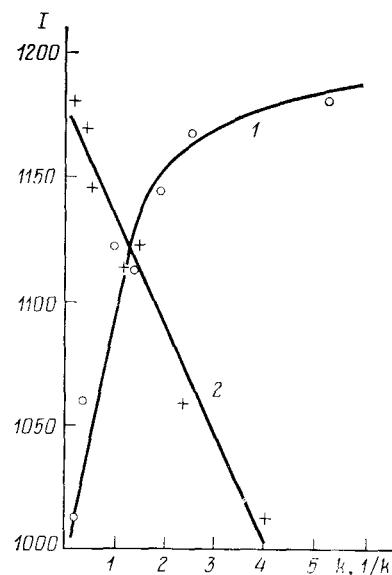


Рис. 9

Таким образом, предложены общие методы идентификации хроматографируемых соединений в газожидкостной хроматографии [90], основанные на использовании инвариантных характеристик удерживания, не зависящих от адсорбции.

Развитые методы [46, 90], основанные на использовании зависимости величин относительного удерживания от обратной величины содержания НЖФ на твердом носителе, были применены для обработки как литературных данных, так и полученных нами экспериментальных данных. Во всех случаях получено вполне удовлетворительное согласие эксперимента с теорией.

В качестве примера на рис. 8 приведены зависимости относительного объема удерживания от обратной величины содержания НЖФ на твердом носителе; для получения этих зависимостей были использованы экспериментальные данные, полученные в работе [14]. Из рис. 8 видно, что в соответствии с теорией графики для всех хроматографируемых веществ линейны и для разных твердых носителей отсекают на оси ординат один и тот же отрезок, который соответствует отношению констант распределения данного вещества и стандарта. Поэтому предложенные методы могут быть успешно использованы для определения отношения констант распределения — термодинамической характеристики вещества, на основе которой может быть проведена и его идентификация. Полученные величины отношения $K_l/K_{l,st}$ не зависят от содержания НЖФ и от типа твердого носителя.

ТАБЛИЦА 6

Значения инвариантной величины индекса удерживания I_{0i} , адсорбционного параметра a_{II} и соответствующих стандартных отклонений s для изомеров n -пентадецина (расчет по уравнению (31)) [95]

Изомеры n -пентадецина	Стандарты — n -алканы				Стандарты — 1-алкены			
	I_{0i}	s	a_{II}	s	I_{0i}	s	a_{II}	s
цис-7-	1525,4	3,0	-11,7	1,3	1476,8	1,7	1,9	0,74
цис-6-	1528,5	2,9	-12,1	1,3	1480,4	1,6	1,2	0,72
цис-5-	1533,7	4,8	-13,5	2,2	1485,9	0,2	-0,2	0,15
цис-4-	1539,9	4,4	-14,5	2,1	1491,9	0,3	-0,4	0,12
цис-3-	1548,4	5,0	-16,0	2,4	1500,5	0,1	-1,4	0,02
цис-2-	1576,4	7,2	-23,6	4,0	1529,0	2,2	-7,4	1,21
транс-7-	1526,2	3,6	-9,6	1,6	1477,9	1,1	3,8	0,50
транс-6-	1528,2	3,5	-9,7	1,6	1479,6	1,5	3,9	0,69
транс-5-	1531,1	3,5	-10,4	1,6	1482,8	1,4	3,5	0,65
транс-4-	1533,0	3,8	-11,1	1,7	1484,5	0,6	3,0	0,26
транс-3-	1542,6	4,9	-13,6	2,4	1493,7	0,1	1,6	0,04
транс-2-	1562,2	6,4	-18,4	3,4	1514,4	1,7	-2,7	0,89
Пентадециен-1	1547,9	5,0	-14,7	2,5	—	—	—	—

Как уже отмечалось выше, применение аддитивной теории удерживания в капиллярной хроматографии имеет ряд особенностей, связанных с необходимостью использования в качестве характеристики содержания НЖФ в капиллярной колонке коэффициента емкости k_{st} . Поскольку в настоящее время наиболее распространенной системой единиц удерживания, используемой в газовой хроматографии, являются индексы удерживания Ковача, то представлялось необходимым проверить справедливость следующего выражения для индексов удерживания в капиллярной хроматографии [51]:

$$I_i = I_{0i} + a_{II} \cdot \frac{1}{k_{st}} \quad (31)$$

Используя это уравнение, можно определить предельную величину индекса удерживания I_{0i} , определяемую только растворимостью хроматографируемого вещества в НЖФ, и величину a_{II} , определяемую адсорбией хроматографируемого вещества на поверхностях раздела НЖФ с газом-носителем и с твердым носителем. Эксперименты на капиллярной колонке были проведены с различными хроматографическими системами: газ — полярная фаза (1,2,3-три-цианэтоксипропан) — нержавеющая сталь, газ — полярная фаза (карбовакс 20М) — щелочное стекло и газ — неполярная фаза (апиезон L) — щелочное стекло. Для всех указанных систем и изученных соединений (бензол, *o*-ксилол, цис- и транс-изомеры пентадецина) было показано [95], что уравнение (31) удовлетворительно описывает экспериментальные данные (см. рис. 9).

Существенным условием успешного использования уравнения типа (31) является выбор системы стандартов для индексов удерживания. В качестве гомологического ряда соединений, используемых как стандарты, так и соединение, значение коэффициента емкости которого использовалось в уравнении (31), целесообразно выбирать такие вещества, свойства которых приближались бы к идеальным, т. е. чтобы их удерживание было бы обусловлено в основном растворением, а вклад адсорбции в удерживание был бы минимальным. Важное значение этого фактора было показано ранее для насадочных колонок, его систематическое исследование для капиллярных колонок проведено в работе [95]. В случае колонки из нержавеющей стали (50 м × 0,25 мм) с 1,2,3-три-цианэтокси пропаном в качестве НЖФ при 50°С для *o*-кси-

лола получено $I_{oi}=1405\pm38$ и $a_{ii}=245\pm54$ (стандарты — n -алканы) или $I_{oi}=908,3\pm2,0$ и $a_{ii}=-10,4\pm4,0$ (стандарты — n -алкены). В табл. 6 [95] приведены значения I_{oi} и a_{ii} , полученные для изомеров n -пентадиенов на карбоваксе 20М при 110°C на колонке из нержавеющей стали $50 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$. Видно, что использование гомологического ряда 1-алкенов позволило улучшить воспроизводимость величин I_{oi} в 2—50 раз, а воспроизводимость величин a_{ii} — в 3—70 раз. В работе [95] в качестве стандартов использовали также 1-этил-2-алкилбензолы. Однако лучшая воспроизводимость величин I_{oi} и a_{ii} была получена при использовании в качестве стандартов 1-алкенов, т. е. соединений, наиболее близких по своим химическим свойствам к изучаемым соединениям [33].

При анализе n -алкенов (например, 1-пентадиена) на неполярной фазе (апиезон L) при 164°C и использовании в качестве стандартов соединений гомологического ряда n -алканов получено $I_{oi}=1489,6\pm1,0$ и $a_{ii}=-0,38$.

Рациональный выбор гомологического ряда соединений для использования в качестве стандартов системы индексов Ковача существенно улучшает воспроизводимость индексов удерживания хроматографируемых соединений и воспроизводимость предельной величины I_{oi} . Таким образом, величину I_{oi} вместо обычно используемого индекса удерживания I целесообразно применять при идентификации соединений на основании хроматографических данных; именно эту величину следует использовать как табличную, принимая во внимание ее лучшую межлабораторную воспроизводимость.

Различие в характеристиках удерживания углеводородов в зависимости от их типа (например, цис- или транс-изомеры алкенов) на колонках с различным содержанием НЖФ может быть использовано в газо-жидко-твердофазной хроматографии в целях идентификации анализируемых соединений. Впервые такое предложение было сделано в работе [51], в которой показано, что относительное удерживание n -парафинов и ароматических углеводородов изменяется при старении колонки неодинаково, что может быть использовано в целях идентификации этих классов соединений.

Действительно, если удерживание анализируемых соединений обусловлено двумя группами явлений — растворением в НЖФ и адсорбцией на межфазных границах НЖФ, то фактически при изменении содержания НЖФ получается новая колонка с новыми хроматографическими свойствами, что эквивалентно использованию новой фазы. Анализируя это явление, следует отметить, что в соответствии с известными данными (см., например, [92]) вклад адсорбции в удерживание является уникальным по достигаемому эффекту хроматографического разделения, его особенно целесообразно использовать при разделении изомерных соединений. Поэтому, используя совместно растворение и адсорбцию, можно в ряде случаев улучшить разделение, а используя две и большее число колонок, можно проводить групповую идентификацию соединений.

На рис. 10 приведены данные, полученные на стеклянных колонках [51], отличающихся только содержанием НЖФ (толщина пленки НЖФ на второй колонке приблизительно вдвое больше, чем на первой колонке). Использование данных, полученных на этих двух колонках, позволяет четко выявить две линейные зависимости для цис- и транс-изомеров пентадиена, которые можно использовать для идентификации. Отметим, что ранее зависимости этого типа использовались только для колонок с различными НЖФ [96]. Для усиления роли адсорбционного фактора в дальнейшем, возможно, будет целесообразным использовать один из следующих способов: 1) увеличить поверхность стенок капиллярных колонок, подвергая их глубокой специальной обработке (например, травлению, нанесению пористого слоя и т. д.), 2) специально вносить в НЖФ небольшое количество мелкодисперсного твердого адсорбента. Новые возможности идентификации особенно

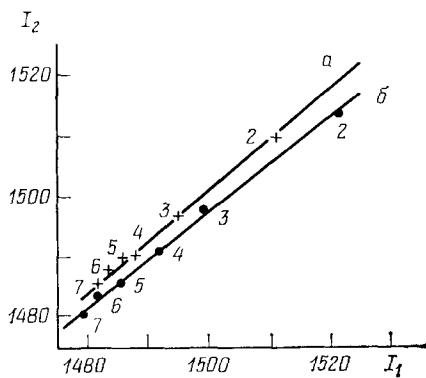


Рис. 10. Зависимость индексов удерживания для цис- и транс-изомеров пентадециена на карбоваксе 20М при 110°С на двух стеклянных колонках, различающихся эффективной толщиной пленки НЖФ [51]; I_1 и I_2 — индексы удерживания соединения на колонке 1 и колонке 2, соответственно. Толщина слоя НЖФ на колонке 2 вдвое больше, чем на колонке 1; a — зависимость для транс-изомеров пентадециена, b — зависимость для цис-изомеров пентадециена; цифры у точек означают положение двойной связи в изомере пентадециена

целесообразно использовать в капиллярной хроматографии, принимая во внимание селективность и точность измерений характеристик удерживания.

VI. РОЛЬ АДСОРБИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ СТАРЕНИИ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНК

Важной проблемой в капиллярной хроматографии является изменение свойств капиллярных колонок во времени (старение), которое отрицательно влияет практически на все хроматографические свойства колонок (эффективность, разделение, симметрию хроматографических зон, воспроизводимость величин удерживания и т. д.). Старение насадочных колонок изучалось давно (см., например, [18]); различные исследователи выдвигали в качестве основных причин изменения свойств насадочных колонок во время их эксплуатации следующие: 1) улетучивание неподвижной жидкой фазы (НЖФ) из колонок [18, 97], 2) перераспределение НЖФ на сорбенте [98, 99], 3) изменение свойств НЖФ в результате ее разложения или окисления примесями кислорода в газе-носителе [100].

В капиллярной хроматографии старение колонок подробно не изучалось, хотя был высказан ряд гипотез о природе старения [87]. Так, по мнению авторов работы [101], одной из основных причин старения является переход НЖФ от сплошной однородной пленки к капельно-островному покрытию внутренних стенок колонок. В работе, специально посвященной проблеме старения капиллярных колонок [51], была высказана гипотеза о том, что процесс старения связан в основном с улетучиванием части НЖФ из колонки. На большое значение проблемы старения капиллярных колонок в связи с увеличением их продолжительности жизни указывает автор монографии [87].

Старение изучали на колонках из нержавеющей стали (50 м \times 0,25 мм) с 1,2,3-трикс(цианэтокси)пропаном (ТЦЭП) в качестве НЖФ. Изменения свойств колонок изучали при 130°С в потоке азота (давление на входе колонки 2,0 ати). Старение колонок оценивали по изменению индекса удерживания I и коэффициента емкости k для бензола; I и k измеряли при 50°С и давлении азота на входе колонки

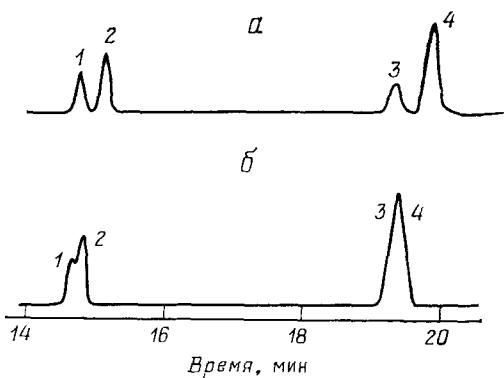


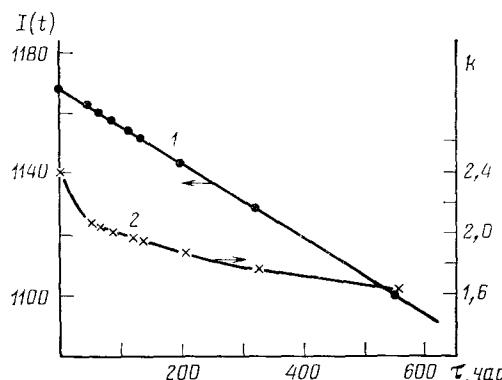
Рис. 11. Изменение разделения в процессе старения капиллярной колонки [102]. a — разделение на свежеприготовленной колонке, b — разделение на той же колонке спустя 2 недели старения. Условия эксперимента: длина колонки 50 м; НЖФ — трикс(цианэтокси)пропан, температура старения 130°С; температура измерения хроматографических характеристик 94°С; соединения: 1 — н-тетрадекан C_{14} , 2 — 1-метил-4- этилбензол, 3 — н-пентадекан C_{15} , 4 — 1-метил-2-пропилбензол

0,6 ати. Допустимая максимальная рабочая температура для ТЦЭП составляет 150–160°С [87, 103]).

Прежде всего необходимо отметить, что старение оказывает влияние не только на величины удерживания, но и на разделительную способность капиллярной колонки. На рис. 11 [102] приведены две хроматограммы, полученные на подвергаемой старению колонке с интервалом 2 недели. В результате двухнедельного старения две пары углеводородов, которые хорошо разделялись на свежеприготовленной колонке, практически перестали разделяться. Приведенный пример показывает существенное влияние старения и важность исследования его причин.

Результаты изменения величин I и k для бензола в зависимости от продолжительности старения капиллярных колонок при 130°С приведены на рис. 12 [102]. Измерение величин индекса удерживания и коэффициента емкости проводили при 50°С.

Рис. 12. Изменение индекса удерживания I (1) и коэффициента емкости k (2) для бензола в зависимости от продолжительности старения (t) капиллярной колонки с тристрицианэтокси-пропаном при 130°С [102]



Независимыми экспериментами показано, что изменение хроматографических свойств открытых капиллярных колонок при небольших перепадах давления газа-носителя на колонке связано в основном с улетучиванием НЖФ на начальных участках колонки. Таким образом, небольшая начальная часть представляет собой колонку с очень тонким слоем НЖФ. Разделение в этой начальной (первой) колонке обусловлено в основном адсорбционными процессами. Поэтому в процессе старения капиллярную колонку можно рассматривать в первом приближении как составную. С использованием теории удерживания на составных колонках [104] получено уравнение [102]

$$I(t) = I(0) - dt \quad (32)$$

где $I(t)$ — индекс удерживания вещества в момент времени t , t — время старения, d — постоянная, $I(0)$ — индекс удерживания в начальный момент времени. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные (см. рис. 12).

Для повышения стабильности целесообразно использовать НЖФ в капиллярных колонках при температуре на 50°С ниже, чем это рекомендовано в насадочных колонках. Для увеличения времени жизни капиллярных колонок при повышенных температурах рекомендуется применять газ-носитель, полностью или частично насыщенныйарами используемой НЖФ. Для реализации этой рекомендации целесообразно использовать недавно предложенное устройство [105].

VII. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ПРОЦЕСС РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Первые работы по теории эффективности капиллярных хроматографических колонок — это известные работы Голея [107, 108], которые не утратили своего значения и в настоящее время. В этих работах рас-

сматривалась прямая капиллярная колонка круглого либо щелевидного сечения с гладкими стенками, покрытыми тонким слоем НЖФ. Голей получил выражение для ВЭТТ в указанных случаях. Влияние конечной скорости внутренней диффузии в пленке НЖФ было учтено приближенно с помощью эквивалентной электрической схемы удерживающего слоя [109, 110]. В дальнейших работах Голея [111–114] указанная теория была развита в нескольких направлениях. С появлением капиллярных колонок с пористым слоем Голей модифицировал свое уравнение и распространил его на указанные колонки [111]. Подробное исследование этого уравнения описано позднее в работе [115]. Голей [112] рассмотрел течение пуазейлевского типа в изогнутой колонке и показал, что при пуазейлевском потоке в такой колонке в результате действия центробежных сил создается «вторичный поток», который приводит к уменьшению ВЭТТ. В работе [113] получено выражение для коэффициента динамической диффузии, которая играет существенную роль в размывании хроматографической зоны в капиллярной хроматографии, в колонках (трубках) эллиптического поперечного сечения. В работе [114] Голей рассмотрел вопрос о величине этого коэффициента для трубок вытянутого прямоугольного сечения.

Общее рассмотрение процессов, происходящих в капиллярных хроматографических колонках, было сделано в цикле статей Гиддингса [116–120], который, используя приближенный принцип аддитивности, оценивал вклады различных механизмов, приводящих к размытию хроматографической зоны.

Приближенно влияние различных видов массопереноса, имеющих место в газожидкостной капиллярной хроматографии, было оценено в книге Жуховицкого и Туркельтауба [20].

В математическом плане более строгое по сравнению с работами Голея и Гиддингса исследование задачи о размывании хроматографической полосы в капиллярной колонке с использованием метода моментов провел Кан [121]; он же учел эффект конечной скорости массопереноса через границу раздела газовая фаза – жидккая фаза (см. также [122]).

Полученное Голеем выражение для высоты, эквивалентной одной теоретической тарелке, H , в случае капиллярной колонки круглого сечения с радиусом r_0 имеет такой вид:

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left[\frac{(1+6k+11k^2)}{24(1+k)^2} \frac{r_0^2}{D_g} + \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{\delta^2}{D_l} \right] u \quad (33)$$

Для колонки щелевидной формы с шириной щели $2h$ это выражение несколько изменяется:

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left[\frac{4}{105} \cdot \frac{(1+9k+25,5k^2)}{(1+k)^2} \frac{h^2}{D_g} + \frac{2}{3} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \frac{\delta^2}{D_l} \right] u \quad (34)$$

Здесь D_g и D_l – коэффициенты диффузии хроматографического вещества в газовой и жидкой фазах, δ – толщина пленки НЖФ.

Первые (одинаковые) члены в выражениях (33) и (34) описывают эффект продольной диффузии в газовой фазе, вторые обусловлены явлением динамической диффузии, обязанным тому, что в капиллярной колонке имеется распределение скорости течения по радиусу. Последний член, также одинаковый для колонок рассматриваемых форм, связан с эффектом внутренней диффузии в пленке НЖФ.

Более общее выражение для ВЭТТ, полученное в статьях [121, 122], включает дополнительный член

$$H_M = \frac{2k}{(1+k)^2} \cdot \frac{\delta}{k_d} \quad (35)$$

где k_d – константа скорости десорбции вещества с поверхности газовая фаза – жидккая фаза. Этот член отражает эффект дополнительного сопротивления массопереноса на границе газ – жидкость, связанного

с конечной скоростью установления равновесия на ней. Однако, как показано в работе [123], этот член не вносит обычно заметного вклада в размывание хроматографического пика в газожидкостной капиллярной хроматографии.

Значительно более существенным здесь представляется, как и в газожидкостной хроматографии на насадочных колонках [32, 124, 125], учет влияния адсорбционных явлений на процесс такого размывания. В связи с этим следует отметить работу [126], в которой была предпринята проверка предложенной Голеем теории размывания пиков в капиллярной колонке и показано наличие неучитываемого теорией Голея размывания пика. Это размывание связано с массопереносом в неподвижной фазе, но не зависит от толщины пленки жидкости. Авторы работы [126] считают, что оно вызвано процессом адсорбции анализируемых веществ из стационарной жидкой фазы на поверхность стенок нейлонового капилляра.

Поэтому представляется целесообразным кратко обсудить теоретическую модель хроматографического процесса в капиллярной колонке с учетом адсорбции на межфазных границах газ – НЖФ, НЖФ – твердая стенка. Для получения основных характеристик выходной хроматографической кривой мы будем использовать метод статических моментов, который в настоящее время широко используется в теории хроматографии (например, обзор [127]). Излагаемый ниже подход предложен в работе [128].

Рассмотрим сначала прямую цилиндрическую колонку круглого сечения. Пусть $c_g^*(x, r, t)$ – локальная концентрация хроматографического вещества в газовой фазе. Тогда, если распределение локальных скоростей $v(r)$ в газе по сечению трубы носит параболический характер, то локальное дифференциальное уравнение массопереноса в капиллярной колонке может быть записано в виде:

$$D_g \left(\frac{\partial^2 c_g^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_g^*}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_g^*}{\partial x^2} \right) - v(r) \frac{\partial c_g^*}{\partial x} - \frac{\partial c_g^*}{\partial t} = 0 \quad (36)$$

$$v(r) = 2u \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)$$

где x – координата вдоль оси колонки, r – радиальная координата, отсчитываемая от центра колонки, t – время, u – средняя по сечению скорость газа-носителя, r_0 – радиальная координата границы свободной части колонки (см. рис. 1). Уравнение (36) представляет собой уравнение баланса массы хроматографической примеси в малом элементе объема на расстоянии r ($r < r_0$) от оси колонки.

На границе раздела газ – НЖФ ($r = r_0$) должно выполняться условие баланса массы: диффузионный поток примеси через эту границу должен равняться сумме скоростей изменения масс примеси в жидкой фазе и в адсорбированных состояниях на межфазных границах:

$$\chi_l \frac{\partial a_l}{\partial t} + \chi_{gl} \frac{\partial a_{gl}}{\partial t} + \chi_{ls} \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} = - \frac{2\chi_g D_g}{r_0} \cdot \frac{\partial c_g^*}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad (37)$$

Усредним уравнение (36) по свободному объему колонки. Для этого применим к каждому члену (36) оператор усреднения по сечению и учтем соотношение (37). Тогда получим:

$$\begin{aligned} \chi_l \frac{\partial a_l}{\partial t} + \chi_g \frac{\partial c_g}{\partial t} + \chi_{gl} \frac{\partial a_{gl}}{\partial t} + \chi_{ls} \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} = \\ = \chi_g D_g \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} - 4 \chi_g \frac{u}{r_0^2} \int_0^{r_0} \frac{\partial c_g^*}{\partial x} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) r dr \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь $c_g(x, t)$ и $a_l(x, t)$ – средние концентрации хроматографируемой примеси в подвижной фазе и в НЖФ. Локальную концентрацию примеси в НЖФ будем обозначать через $a_l^*(x, y, t)$.

Пленку НЖФ будем, как обычно, считать тонкой ($\delta \ll r_0$). Для случая такой тонкой пленки имеем:

$$\chi_l + \chi_g = 1; \chi_g = \frac{r_0^2}{(r_0 + \delta)^2} \approx 1 - \frac{2\delta}{r_0}; \chi_l \approx \frac{2\delta}{r_0^2}; \chi_{gl} \approx \chi_{ls} \approx \frac{\chi_l}{\delta} \quad (39)$$

Предположим, что равновесие на межфазных границах устанавливается бесконечно быстро. Тогда на межфазной границе газ – НЖФ будет выполняться следующее равновесное соотношение, связывающее локальные концентрации примеси в газовой и жидкой фазах:

$$(a_l^*)_i = K_l (c_g^*)_i \quad (40)$$

где K_l – коэффициент распределения между газовой и жидкой фазами, индекс i относится к этой границе. Кроме того, на указанной границе, считая изотерму адсорбции газа линейной с коэффициентом Генри K_{gl} , имеем:

$$a_{gl} = K_{gl} (c_g^*)_i \quad (41)$$

Диффузия примеси в тонкой пленке НЖФ ($\delta \ll r_0$) может быть описана одномерным уравнением диффузии вдоль координаты y , перпендикулярной к границам пленки (см. рис. 1)

$$\frac{\partial a_l^*}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 a_l^*}{\partial y^2}; a_l(x, t) = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta a_l^*(x, y, t) dy; 0 \leq y \leq \delta \quad (42)$$

На границе $y=0$ (твердая стенка) и $y=\delta$ в рассматриваемом случае получим также соотношения:

$$a_{ls} = K_{ls} a_l^*|_{y=0}; \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} = D_l \frac{\partial a_l^*}{\partial y} \Big|_{y=0}; a_l^*|_{y=\delta} = (a_l^*)_i \quad (43)$$

Первое из этих соотношений учитывает адсорбцию на межфазной границе НЖФ – твердое тело в приближении линейной изотермы, второе – представляет собой локальное уравнение баланса массы на этой границе с учетом адсорбции.

Решая уравнение (42) с помощью преобразования Лапласа по времени [129], получаем для изображения $\tilde{a}_l^* = \int_0^\infty e^{-st} a_l^* dt$ выражение:

$$\tilde{a}_l^* = \frac{(\tilde{a}_l^*)_i [\sinh(\kappa y) + (D_l \kappa / K_{ls}) \cosh(\kappa y)]}{\sinh(\kappa \delta) + (D_l \kappa / K_{ls}) \cosh(\kappa \delta)}; \kappa = \left(\frac{s}{D_l}\right)^{1/2} \quad (44)$$

Применив к формуле (43) преобразование Лапласа и подставив вместо \tilde{a}_l^* его выражение из (44), путем несложных преобразований получим:

$$\begin{aligned} (\tilde{a}_l^*)_i &= P_1(s) \tilde{a}_l \\ P_1(s) &= \frac{(\kappa \delta) \{\sinh(\kappa \delta) + [1/(\kappa K_{ls})] \cosh(\kappa \delta)\}}{\{\cosh(\kappa \delta) + [1/(\kappa K_{ls})] \sinh(\kappa \delta) - 1\}} \end{aligned} \quad (45)$$

Используя соотношения (43) – (45), для величины a_{ls} находим следующую формулу:

$$\tilde{a}_{ls} = P_2(s) \cdot \tilde{a}_l$$

$$P_2(s) = \frac{\delta}{\cosh(\kappa \delta) + [1/(\kappa K_{ls})] \sinh(\kappa \delta) - 1} \quad (46)$$

Принимая во внимание граничные условия (40), (41), а также соотношение (45), получаем:

$$\tilde{a}_{gl} = (K_{gl}/K_l) P_1(s) \tilde{a}_l \quad (47)$$

Для дальнейшего рассмотрения представим [107, 108, 121] локальную концентрацию вещества в газовой фазе c_g^* в виде следующего выражения:

$$c_g^* = c_g + \Delta c_g; \int_0^{r_0} \Delta c r dr = 0 \quad (48)$$

Кроме того, предположим, что выполняется соотношение:

$$\Delta c \ll c_g \quad (49)$$

Тогда, подставляя уравнение (48) в (36), (38) и учитывая (49), после некоторых выкладок, которые мы опускаем, получаем следующее уравнение для определения Δc :

$$\frac{\partial^2 \Delta c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta c}{\partial r} = \frac{u}{D_g} \left(1 - 2 \frac{r^2}{r_0^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\chi_l}{D_g \chi_g} \frac{\partial a_l}{\partial t} - \frac{\chi_{gl}}{\chi_g D_g} \cdot \frac{\partial a_{gl}}{\partial t} - \frac{\chi_{ls}}{\chi_g D_g} \cdot \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} \quad (50)$$

Решая это уравнение с учетом условия (45) и требования конечности Δc при $r \rightarrow 0$, находим:

$$c_g^* = c_g + \frac{u}{D_g} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r^4}{8r_0^2} - \frac{r_0^2}{12} \right) \frac{\partial c_g}{\partial x} - \frac{\chi_l}{D_g \chi_g} \left(\frac{r^2}{4} - \frac{r_0^2}{8} \right) \left(\frac{\partial a_l}{\partial t} + \frac{\chi_{gl}}{\chi_l} \frac{\partial a_{gl}}{\partial t} + \frac{\chi_{ls}}{\chi_l} \frac{\partial a_{ls}}{\partial t} \right) \quad (51)$$

Применяя к уравнению (51) преобразование Лапласа, на межфазной границе газ – НЖФ с учетом уравнений (40), (41) имеем:

$$\begin{aligned} (\tilde{c}_g^*)_t &= \frac{(\tilde{a}_l^*)_t}{K_l} = \frac{P_1(s)}{K_l} \tilde{a}_l = \tilde{c}_g + \frac{ur_0^2}{24D_g} \frac{d \tilde{c}_g}{dx} - \frac{r_0^2 s}{8D_g} \frac{\chi_l}{\chi_g} \times \\ &\quad \times \left(\tilde{a}_l + \frac{\chi_{gl}}{\chi_l} a_{gl} + \frac{\chi_{ls}}{\chi_l} a_{ls} \right) \end{aligned} \quad (52)$$

Подставив в уравнение (52) выражения (44) – (46) и решая получившееся уравнение относительно \tilde{a}_l , находим:

$$\begin{aligned} \tilde{a}_l &= K_l \left[P_1(s) + \frac{r_0^2 s}{8D_g} k \left(1 + \frac{\chi_{gl} K_{gl}}{\chi_l K_l} P_1(s) + \frac{\chi_{ls} P_2(s)}{\chi_l} \right)^{-1} \right. \\ &\quad \times \left. \left(\tilde{c}_g + \frac{ur_0^2}{24D_g} \cdot \frac{d c_g}{dx} \right) \right] \\ k &= \chi_l K_l / \chi_g. \end{aligned} \quad (53)$$

Продифференцируем уравнение (53) по x и полученное выражение представим в (47). После интегрирования и последующего применения преобразования Лапласа с учетом (44) – (46) и (53) получаем для определения \tilde{c}_g следующее уравнение:

$$\begin{aligned} B \frac{d^2 \tilde{c}_g}{dx^2} - \frac{d \tilde{c}_g}{dx} - E \tilde{c}_g &= 0 \\ B &= \frac{1}{u \theta} \left\{ \left(D_g + \frac{ur_0^2}{48D_g} \right) \left[P_1(s) + \frac{r_0^2 s}{8D_g} k Q(s) - k s Q(s) \left(\frac{ur_0^2}{24D_g} \right)^2 \right] \right\} \\ E &= \frac{1}{u \theta} \left\{ s \left[P_1(s) + \frac{r_0^2}{8D_g} k s Q(s) + k s Q(s) \right] \right\} \\ \theta &= P_1(s) + \frac{s r_0^2}{24D_g} k s Q(s) \end{aligned} \quad (54)$$

$$Q(s) = 1 + \frac{\chi_{gl} K_{gl} P_1(s)}{K_l \chi_l} + \frac{\chi_{ls} P_2(s)}{\chi_l}$$

Будем считать, что примесь вводится в колонку в виде прямоугольного импульса длительности ε :

$$x=0 \quad \begin{cases} c_g = c_0, & 0 < t \leq \varepsilon \\ c_g = 0, & t > \varepsilon \end{cases} \quad (55)$$

Соответственно для уравнения (54) имеем такие граничные условия:

$$\tilde{c}_g = \frac{c_0}{s} (1 - e^{-\varepsilon s}), \quad x = 0 \quad (56)$$

где \tilde{c}_g имеет конечное значение при $x \rightarrow \infty$.

Решение уравнения (52) с условиями (54) имеет вид

$$\frac{\tilde{c}_g(L, s)}{\varepsilon c_0} = \left(1 - \frac{\varepsilon s}{2!} + \frac{\varepsilon^2 s^2}{3!} - \dots \right) \exp \left\{ \frac{L}{2B} [1 - (1 + 4BE)^{\frac{1}{2}}] \right\} \quad (57)$$

где $x = L$ — расстояние от начала колонки, на котором проводится измерение выходной хроматографической кривой.

Применим известный способ вычисления моментов выходной кривой по ее изображению [129, 130], затем, используя (57) и (54), получаем:

$$m_1(L) = \int_0^\infty \frac{c_g(L, t)}{\varepsilon c_0} t dt = - \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d}{ds} \left[\frac{\tilde{c}_g(L, s)}{\varepsilon c_0} \right] = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{L}{u} (1 + k_*) \quad (58)$$

$$m_2(L) = \int_0^\infty \frac{c_g(L, t)}{\varepsilon c_0} t^2 dt = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^2}{ds^2} \left[\frac{\tilde{c}_g(L, s)}{\varepsilon c_0} \right] = \frac{\varepsilon^2}{12} + \left[\frac{\varepsilon}{2} + \frac{L}{u} (1 + k_*) \right]^2 + \\ + \frac{L}{u^2} (1 + k_*)^2 \left[\frac{2D_g}{u} + \frac{ur_0^2}{D_g} \frac{(1 + 6k_* + 11k_*^2)}{24(1 + k_*)^2} + \frac{2}{3} \frac{uk_*}{(1 + k_*)^2} \frac{\delta^2}{D_l} f_1(K_{gl}, K_{ls}) \right] \quad (59)$$

$$f_1 = \frac{\delta^2 + 3K_{ls}\delta + 2K_{ls}^2}{\delta^2 + K_{gl}\delta/K_l + K_{ls}\delta}; \quad k_* = \frac{\chi_l}{\chi_g} K_l \left(1 + \frac{K_{gl}/K_l + K_{ls}}{\delta} \right) \quad (60)$$

Здесь

$$m_k(x) = \int_0^\infty t^k c_g(x, t) dt / \int_0^\infty c_g(x, t) dt$$

— начальный момент выходной хроматографической кривой k -го порядка.

Для получения, в частности, величины ВЭТТ используем соотношения

$$H = L \mu_2^{(0)} / (m_1^{(0)})^2, \quad \mu_2^{(0)} = m_2^{(0)} - [m_1^{(0)}]^2 \quad (61)$$

где $m_1^{(0)}(x)$, $m_2^{(0)}(x)$, $\mu_2^{(0)}(x)$ — первый и второй начальный моменты и второй центральный момент хроматографической кривой при объеме пробы, стремящемся к нулю ($\varepsilon \rightarrow 0$).

Учитывая выражения (54)–(57), получаем для ВЭТТ следующую формулу

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{1 + 6k_* + 11k_*^2}{24(1 + k_*)^2} \frac{ur_0^2}{D_g} + \frac{2}{3} \frac{uk_*}{(1 + k_*)^2} \frac{\delta^2}{D_l} f_1(\delta, K_{gl}, K_{ls}) \quad (62)$$

С помощью метода, использованного выше при вычислении моментов и ВЭТТ для цилиндрической колонки, нетрудно получить выражение для ВЭТТ щелевидной колонки. При этом член, описывающий внутреннюю диффузию для рассматриваемых тонких пленок НЖФ ($\delta \ll r_0$,

$\delta \ll h$), будет таким же, как и в случае цилиндрической колонки. Для щелевидной колонки выражение для ВЭТТ будет следующим:

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{4}{105} \cdot \frac{(1+9k_*+25,5k_*^2)}{(1+k_*)^2} \cdot \frac{uh^2}{D_g} + \frac{2}{3} \frac{uk_*}{(1+k_*)^2} \cdot \frac{\delta}{D_l} f_1(\delta, K_{gl}, K_{ls}) \quad (63)$$

Из найденных выражений видно, что влияние адсорбции на межфазных границах газ – НЖФ и НЖФ – твердое тело сказывается на величине H двояким образом. Во-первых, изменяется (увеличивается) коэффициент емкости k_* :

$$k_* = k \left(1 + \frac{K_{gl}/K_l + K_{ls}}{\delta} \right) \quad (64)$$

о чём уже говорилось в предыдущих разделах. Во-вторых, в составляющей H , учитывающей вклад внутридиффузионного сопротивления массопередаче, появляется дополнительный множитель:

$$f_1(\delta, K_{gl}, K_{ls}) = \frac{\delta^2 + 3K_{ls}\delta + 3K_{ls}^2}{\delta^2 + (K_{gl}/K_l)\delta + K_{ls}\delta} \quad (65)$$

величина которого больше единицы и который учитывает адсорбционные явления.

Вклад явлений адсорбции на границах раздела фаз в размывание, т. е. в величину ВЭТТ, может быть учтён и в рамках приближенного подхода, развитого в работе [118] (см. также [131]). Однако указанный приближённый подход не позволяет оценить вклад адсорбционных явлений в моменты выходной хроматографической кривой более высокого порядка, чем второй; моменты высших порядков характеризуют степень асимметричности этой кривой, ее крутизну и т. д. Приведенное рассмотрение позволяет это сделать. В качестве примера напишем формулу для коэффициента асимметрии

$$\gamma = \mu_3^{(0)} / [\mu_2^{(0)}]^{3/2}$$

($\mu_3^{(0)}$ – третий центральный момент выходной кривой) для выходной хроматографической кривой:

$$\begin{aligned} \gamma = & \left[\frac{2D_g L (1+k_*)^2}{u^3} + \frac{r_0 L}{D_g u} (1+6k_*+11k_*^2) + \frac{2}{3} \frac{k_*}{u} \frac{\delta^2}{D_l} f_1 \right]^{-1/2} \times \\ & \times \left[\frac{12D_g^2 L (1+k_*)^2}{u^5} + 4k_* (1+k_*) \frac{D_g L}{D_l u^3} \cdot \delta^2 f_1 + \frac{r_0^2 L}{2u^3} (1+6k_*+12k_*^2+7k_*^3) + \right. \\ & + 2k_* \frac{\delta^2 L}{D_l^2 u} f_2 + \frac{r_0^2 L}{12D_g u} \frac{\delta^2}{D_l} k_* (3+11k_*) f_1 + \frac{3}{(24)^2} \frac{r_0^4 L}{uD_g^2} (1+11k_*+45k_*^2+65k_*^3) \left. \right] \end{aligned} \quad (66)$$

где

$$f_2(\delta, K_{gl}, K_{ls}) = f_1(\delta, K_{gl}, K_{ls}) \left(\delta K_{ls} + \frac{\delta^3}{3} \right) + \frac{\delta^4}{15 \left(\delta^2 + \frac{K_{gl}\delta}{K_l} + K_{ls}\delta \right)} \quad (67)$$

Уравнения Голея (33), (34) и их обобщение с учетом адсорбционных явлений (62) и (63) справедливы лишь для коротких отрезков колонки, поскольку при их выводе предполагалось отсутствие перепада давления и постоянство скорости газа-носителя по длине колонки. Кроме того, в этих уравнениях не учитывается дополнительный вклад внеколоночного размывания H , который является [132] квадратичной функцией скорости газа:

$$H_0 = [\sigma_0^2/L (1+k)^2] u^2 \quad (68)$$

где σ_0 – дисперсия пика, связанная с внеколоночным размыванием. Для реальных длинных газохроматографических капиллярных колонок

необходим учет эффекта сжимаемости газа, приводящего к появлению поправок на перепад давления [108, 133] (см. также [131]).

Члены уравнений (33), (34) и (62), (63), относящиеся к газовой фазе и неизменные по величине вдоль длины колонки, необходимо умножить на поправочный множитель ψ_g , равный

$$\psi_g = \frac{9}{8} \frac{[(p_i/p_0)^4 - 1][(p_i/p_0)^2 - 1]}{[(p_i/p_0)^3 - 1]^2} \quad (69)$$

где p_i и p_0 — давление газа-носителя на входе и выходе из колонки.

Для члена, учитывающего сопротивление массопередаче в НЖФ, поправочный коэффициент совпадает по форме с фактором Джеймса и Мартина:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \quad (70)$$

Для члена, описывающего внеколоночное размывание, поправка на сжимаемость газа-носителя, как можно показать, равна j^2 . Процедура введения этих поправок предполагает соответствие коэффициента диффузии в газе-носителе и его линейной скорости условиям на выходе из колонки, т. е. $D_g = D_0$, $u = u_0$. Вводя средние значения величин $\bar{D}_g = D_0 p_0 / \bar{p}$, $\bar{u} = u_0 p_0 / \bar{p}$ и учитывая, что $D_0 = D_g^* / p_0$, $\bar{u} = j u_0$, $\bar{p} = p_0 / j$ (D_g^* — коэффициент диффузии анализируемого вещества в газе-носителе при давлении 1,00 атм), можно получить следующее обобщенное уравнение для ВЭТТ, в случае длинных цилиндрических колонок кругового сечения с учетом внеколоночного размывания:

$$H = \frac{2D_g^*\Psi_g}{\bar{p}\bar{u}} + \frac{1 + 6k_* + 11k_*^2}{24(1+k_*)^2} r_0^2 \Psi_g \frac{\bar{p}\bar{u}}{D_g^*} + \frac{2}{3} \frac{k_* f_1(K_{gl}, K_{ls})}{(1+k_*)^2} \cdot \frac{\delta^2 \bar{u}}{D_l} + \frac{\sigma_0^2 \bar{u}^2}{L(1+k_*)^2} \quad (71)$$

Аналогичное (71) выражение может быть получено и для длинных колонок щелевидного поперечного сечения (см. [81]). Уравнение для ВЭТТ в случае длинных колонок без учета вклада адсорбционных явлений во внутридиффузионное сопротивление получается из (71), если положить $f_1 = 1$ (модифицированное уравнение Голея):

$$H = \frac{2D_g^*\Psi_g}{\bar{p}\bar{u}} + \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} r_0^2 \Psi_g \frac{\bar{p}\bar{u}}{D_g^*} + \frac{2}{3} \frac{k\delta^2 \bar{u}}{(1+k)^2 D_l} + \frac{\sigma_0^2 \bar{u}^2}{L(1+k)^2} \quad (72)$$

Из выражений (71), (72) видно, что зависимость $\bar{H}(\bar{u})$ в общем случае не является гиперболической (последний член выражения (71) — квадратичная функция скорости). Кроме того, на практике часто среднее давление в колонке изменяется одновременно со средней скоростью, так как регулирование скорости осуществляется изменением либо входного, либо выходного давления (это обстоятельство отмечалось в [131, 134]). В связи со сказанным выше, проверка теории Голея, предпринятая авторами работ [126, 135, 136], представляется нам недостаточно строгой. Эта проверка основывалась на статистическом анализе зависимости ВЭТТ от средней скорости газа-носителя. Значения коэффициентов уравнения Голея, найденные при допущении его гиперболического характера, сравнивались в статьях [126, 135, 136] (см. также [137]) с расчетными величинами.

Другой способ проверки теории был предложен в работах [131, 134]. Он основан на анализе зависимости расширения хроматографических зон (характеризуемого квадратом ширины пика в единицах времени на полувысоте — b_t^2) для n -алканов $C_{13}—C_{24}$ от их коэффициентов массораспределения (емкости) k . Капиллярные трубы были изготовлены из боросиликатного стекла. В качестве НЖФ применялся метилсиликон ОУ-101.

Величина ВЭТТ, например [31, 138], связана с величиной b_t^2 соотношением:

$$\bar{H} = b_t^2 \bar{u}^2 / [(1+k)^2 L \cdot 8 \ln 2] \quad (73)$$

На рис. 13 [131] приведены зависимости экспериментальной (1) и расчетной (2) величин b_t^2 от коэффициента k для *n*-алканов C_{13} – C_{20} (колонка с ОУ-101, средняя линейная скорость газа-носителя Не составляла $\bar{v}=37,14$ см/с). Расчет проводился по формуле (72) без учета последнего члена (внеколоночного размывания) и с учетом (73). Нетрудно видеть, что на графике зависимости эффект внеколоночного размывания отражен отрезком FE , этот отрезок находится путем экстраполяции величин размывания на графиках в координатах b_t^2 ; k , полученных из эксперимента и расчета, к значению $k=0$. В среднем для трех скоростей \bar{v} эффект внеколоночного размывания составил $b_t^2(0) \approx 0,5$ см².

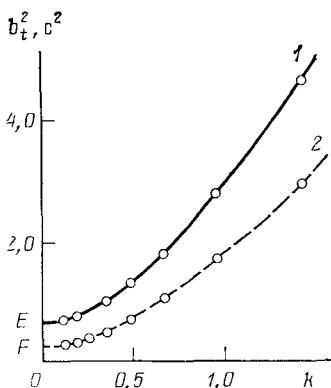


Рис. 13. Зависимость экспериментальной (1) и расчетной (2) величин b_t^2 от коэффициента массораспределения (k) *n*-алканов C_{13} – C_{20}

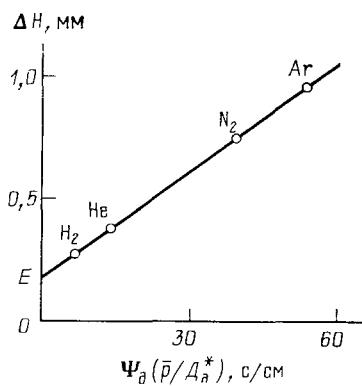


Рис. 14. Зависимость неучитываемого вклада в ВЭТТ от обратной величины коэффициента диффузии *n*-терракозана в различных газах-носителях при соответствующих средних давлениях в колонке с SE-30

С помощью этого способа в работах [131, 134] обнаружен не учтываемый теорией вклад в размывание пика. Для выяснения причин неучитываемого расширения зон в работе [131] исследовано влияние природы газа-носителя на поведение хроматографической зоны *n*-терракозана в стеклянной колонке с НЖФ SE-30 (газы-носители – водород, гелий, азот, аргон). Поддержание одинаковой средней линейной скорости потребовало бы создания разных перепадов давления в колонке, поэтому среднее давление в колонке для каждого газа было разным. Несоответствие между экспериментальным (определяемым с помощью уравнения (73)) и расчетным (уравнение (72) без последнего члена) значениями ВЭТТ растет с увеличением молекулярной массы газа-носителя. Разность $\Delta H = H_{\text{эксп}} - H_{\text{расч}}$ (рис. 14) оказывается линейной функцией обратной величины коэффициента диффузии *n*-терракозана в используемых газах при соответствующих средних давлениях в колонке. По наклону прямой можно оценить несоответствие вклада динамической диффузии наблюдаемой задержке массопередачи в газовой фазе; оно составляет $\sim 24\%$ от расчетной величины (второе слагаемое уравнения (72)). По мнению авторов работы [131], причиной расхождения является неидеальность геометрии колонки, которая оказывает довольно сильное влияние на величину вклада динамической диффузии [109, 110, 112–114]. При вытягивании и одновременном скручивании в спираль стеклянного капилляра возможно образование эллиптического сечения колонки. Кроме того, неодинаковая кривизна внутренней поверхности трубки должна нарушать однородность толщины пленки жидкости по периметру сечения колонки [139]. Массовая скорость движения вещества в газе вблизи стенки с большей сорбционной емкостью меньше, чем скорость у стенки с меньшей емкостью, что

должно приводить к дополнительному размыванию зон за счет увеличения вклада динамической диффузии.

Отрезок оси ординат, который отсекается прямой на рис. 14, характеризует размывание зоны, не зависящее от природы газа-носителя. Оно складывается из внеколоночного вклада ВЭТТ: $\bar{H}_0 \approx 4,3 \cdot 10^{-3}$ мм (этот вклад оценивается из ранее найденной величины $b_i^2(0) \approx 0,5$ см² по формуле (73)) и вклада сопротивления массопередаче в НЖФ.

Оценка внутридиффузионного сопротивления массопередаче в пленке НЖФ по третьему члену уравнения Голея (72) с использованием экспериментальной величины D_t ($n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, SE-30, 200°) = $2,49 \cdot 10^{-6}$ см²/с [139] дает значение, которое в 6,5 раза меньше величины, определенной из графика на рис. 14. Из этого авторы работы [131] делают вполне оправданный вывод, что наиболее вероятной причиной указанного несоответствия является вклад в размывание явлений адсорбции на межфазных границах. В работе сделана попытка оценить этот вклад с использованием выражения для H_{ads} , аналогичного третьему члену формул (62), (71); адсорбцией n -тетракозана на поверхности раздела газ – SE-30 при этом пренебрегают. Предполагается также, что адсорбция n -тетракозана из жидкой фазы SE-30 на твердую стенку в 200 раз менее интенсивна, чем адсорбция этого же вещества из газа на эту же стенку (константа распределения газ – твердое тело известна, $K_{gs} \approx \approx 1,242 \cdot 10^{-4}$ м). В этих условиях величина $f_1(b, K_{gl}, K_{ls})$ составляет $\sim 6,6$. Иначе говоря, показано, что даже незначительная адсорбция анализируемого вещества из жидкой фазы на поверхность стенок капиллярной колонки может приводить к сильному росту сопротивления массопередаче в НЖФ, что следует и из качественного модельного рассмотрения процесса.

Отметим, что нам неизвестны работы в области капиллярной хроматографии, в которых были бы строго и прямым экспериментальным методом измерены вклады адсорбции на межфазных поверхностях НЖФ в величину эффективности колонки. По нашему мнению, такую оценку можно было бы осуществить, проводя на одной и той же колонке две серии экспериментов: 1) измерение эффективности колонки с адсорбционно-активными стенками, на которые нанесен слой НЖФ, 2) измерение эффективности колонок с подавленной адсорбционной активностью стенок. Подавление адсорбции на границе НЖФ – твердое тело путем модификации сорбента небольшими добавками полярных веществ положительно влияет на эффективность получения сорбента. Так, например, на немодифицированном стерхамоле, импрегнированном скваланом, при 50° метилэтилкетон элюируется размытой зоной, и ВЭТТ составляет 11 мм; после модификации 1% триэтиленгликолем ВЭТТ уменьшается до 1,6 мм [140]. Для проведения второй серии экспериментов в качестве подавляющих адсорбцию веществ можно использовать, например, силанизирующие агенты, которые модифицируют поверхность, или вещества, которые не регистрируются с помощью пламенно-ионизационного детектора и подавляют адсорбцию активных центров поверхности, (например, аммиак, формамид, муравьиную кислоту и т. д.).

* * *

Развитие представлений о роли адсорбции привело к необходимости уточнения классификации видов хроматографии, основанной на агрегатном состоянии участвующих в хроматографическом процессе фаз. Традиционная классификация рассматривает четыре основных вида хроматографии: газ – твердое тело, жидкость – твердое тело, газ – жидкость и жидкость – жидкость [18]. Однако два последних вида хроматографии в чистом виде, строго говоря, неизвестны, так как они не могут быть реализованы без участия третьей фазы – твердого тела (твердого носителя). Поэтому правильно называть эти варианты следующим образом: хроматография газ – [жидкость – твердое тело] и хроматография жидкость – [жидкость – твердое тело] [32, 106].

ТАБЛИЦА 7

Классификация некоторых распространенных видов хроматографии по агрегатному состоянию подвижных и неподвижных фаз

Подвижная фаза	Неподвижная фаза: твердое тело	Неподвижная фаза: жидкость — твердое тело	
		предложенная терминология	традиционная терминология
Газ	Газо[твердо]фазная хроматография	Газо[жидко-твердо]фазная хроматография	Газожидкостная хроматография
Жидкость	Жидко[твердо]фазная хроматография	Жидко[жидко-твердо]фазная хроматография	Жидко-жидкостная хроматография

Предлагаемая нами рациональная классификация видов хроматографии приведена в табл. 7. В связи с этой классификацией следует подчеркнуть, что рассматриваемая нами газожидкостная хроматография в строгом смысле данного определения пока не реализована, а описана только хроматография газ — [жидкость — твердое тело]. Систематизированные в данном обзоре теоретические представления о роли адсорбции согласуются и с экспериментальными фактами, полученными при изучении адсорбции в капиллярных колонках.

В заключение отметим, что новые представления о роли адсорбции в ГЖХ привели к существенному развитию известных и к появлению новых направлений в хроматографии. Достигнуто значительное расширение области применения и повышение точности хроматографических методов для изучения взаимодействий растворенных соединений с НЖФ в результате учета адсорбции хроматографируемых веществ на межфазных границах. Стало развиваться газохроматографическое изучение адсорбции летучих соединений на межфазных границах НЖФ с твердым носителем и с газом-носителем (новое физико-химическое применение газовой хроматографии). Разработаны новые представления и новые универсальные методы идентификации хроматографических зон, учитывающих адсорбционные явления в ГЖХ. Предложена новая классификация видов хроматографии, учитывающая роль твердого носителя (твердого тела).

Отметим, что развитие капиллярной газо[жидко-твердофазной] хроматографии активно продолжается и в настоящее время. Несомненно, что в ближайшем будущем усилия многих исследователей приведут к более полному пониманию роли адсорбционных процессов в капиллярной хроматографии и к разработке новых эффективных методов хроматографического разделения и физико-химических изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin A. J. P., Syngle R. L. Biochem. J., 1941, v. 35, p. 1358.
2. James A. T., Martin A. J. P. Ibid., 1952, v. 50, p. 679.
3. Kwanten A., Rijnders G. W. In: Gas Chromatography. Proc. II. Symposium in Amsterdam, 1958/Ed. by D. H. Desty. London: Butterworths, 1958, p. 159.
4. Bohemen J., Langer S. H., Perrett R. H., Purnell J. H. J. Chem. Soc., 1960, p. 2444.
5. Fukuda T. Japan. Analyst, 1959, v. 8, p. 627.
6. Sholz R. I., Brand W. In: Gas Chromatography/Ed. by N. Brenner. New York: Acad. Press, 1962, p. 7.
7. Staszewski R., Janak J. Coll. Czech. Chem. Communs., 1962, v. 27, p. 539.
8. Johns T. In: Gas Chromatography/Ed. by V. S. Coates. New York: Acad. Press, 1958, p. 31.
9. Supina W. R., Henley R. S., Kruppa R. F. J. Amer. Oil Chem. Soc., 1966, v. 43, p. 220A, 228A.
10. Horning E. C., Moscatelli E. A., Sweley C. C. Chem. Ind., 1959, p. 751.
11. Тарасов А. И., Кудрявцев А. Н., Иогансен А. В., Лурова Н. И. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзн. конф. М.: Изд-во АН ССР, 1960, с. 280.
12. Ottenstein D. M. J. Gas Chromatogr., 1963, v. 1, p. 11.
13. Кубинова М. В кн.: Газовая хроматография. Труды I Всесоюзн. конф. М.: Изд-во АН ССР, 1960, с. 231.
14. Pecsok R. L., Yllana A., Abdul-Karim A. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 452.
15. Urone P., Parcher J. P. Ibid., 1966, v. 38, p. 270.

16. Baker W. J., Lee E. N., Wall R. F. In: *Gas Chromatography*/Ed. by H. J. Noebels, New York: Acad. Press., 1961, p. 21.
17. Freeguard C. F., Stock R. In: *Gas Chromatography*, 1962/Ed. by N. Van Swady. London: Butterworths, 1962, p. 102.
18. Погаре С. Д., Джувет Р. С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
19. Moshier R. W., Sievers R. E. *Gas Chromatography of Metal Chelates*. Oxford: Pergamon Press, 1965.
20. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962.
21. Berezkin V. G. *J. Chromatogr.*, 1978, v. 159, p. 359.
22. Berezkin V. G., Pakhomov V. P., Sakodynsky K. I. *Solid Supports in Gas Chromatography*. Bellefonte: Supelco, 1981.
23. Berezkin V. G., Kourilova D., Krejci M., Fateeva V. M. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 78, p. 261.
24. Berezkin V. G., Fateeva V. M. *Chromatographia*, 1971, v. 4, p. 19.
25. Berezkin V. G., Sorokina E. Yu., Shaligin G. F., Litvinov I. A., Budantseva M. N. *J. Chromatogr.*, 1980, v. 193, p. 132.
26. Martin R. L. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, p. 347.
27. Martin R. L. *Ibid.*, 1963, v. 35, p. 116.
28. Keller R. A., Stewart G. H. *Ibid.*, 1962, v. 34, p. 1834.
29. Keller R. A., Stewart G. H. *J. Chromatogr.*, 1962, v. 9, p. 1.
30. Рачинский В. В. Введение в общую динамику сорбции. М.: Наука, 1964.
31. Giddings J. C. *Dynamics of Chromatography*, pt 1. New York: M. Dekker, 1965.
32. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Татаринский В. С., Фатеева В. М. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 1135.
33. Berezkin V. G. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 65, p. 297.
34. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
35. Karger B. L., Hartkopf A., Posmanter H. *J. Chromatogr. Sci.*, 1969, v. 7, p. 315.
36. Berezkin V. G., Gavrilchev V. S. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 116, p. 9.
37. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972.
38. Conder J. R., Locke D. C., Purnell J. H. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 700.
39. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 1844.
40. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Старобинец Л. Л., Березкина Л. Г. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 438.
41. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Прокурнева Е. Г. Химия твердого топлива, 1967, № 6, с. 79.
42. Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фатеева В. М., Старостина Н. Г., Старобинец Л. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 19.
43. Березкин В. Г., Гавричев В. С., Зорина Г. П. Там же, 1972, с. 1975.
44. Zhukhovitskii A. A., Berezkin V. G., Lunskii M. Kh., Burova M. O., Khobotova T. P. *J. Chromatogr.*, 1975, v. 104, p. 241.
45. Березкин В. Г., Фатеева В. М., Пахомов В. П. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 262.
46. Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фатеева В. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 1131.
47. Русанов А. И., Беленький Б. Г. В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 103.
48. Belenky B. G., Rusanov A. I., Turkova L. D. *J. Chromatogr.*, 1973, v. 80, p. 147.
49. Березкин В. Г., Фатеева В. М., Шикарова И. В. В сб.: Теория и применение неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии. Киев: Об-во Знание, 1971, с. 59.
50. Райкс И., Лейтен И., Крамерс К., Березкин В. Г. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 858.
51. Березкин В. Г., Сояк Л. Coll. Czech. Chem. Communis., 1978, v. 43, p. 1588.
52. Nikolov R. N. *Chromatographia*, 1971, v. 4, p. 565.
53. Nikolov R. N. (ed.). Proc. Symp. on Column Chromatography/Ed. by E. Kovats. Lausanne, 1969, p. 156.
54. Suprinowicz Z., Waksmundki A., Rudzinski W., Rauss J. J. *Chromatogr.*, 1974, v. 91, p. 67.
55. Suprinowicz Z., Waksmundski A., Rudzinski W. *Ibid.*, 1972, v. 67, p. 21.
56. Waksmundski A., Rudzinski W., Suprinowicz Z., Rayss J. *Ibid.*, 1972, v. 74, p. 3.
57. Huber J. F. K., Gerritse R. G. *Ibid.*, 1973, v. 80, p. 25.
58. Berezkin V. G., Eon C., Guiochon G. *Bull. Soc. chim. France*, 1975, v. 1—2, p. 94.
59. Eon C., Guiochon G. *J. Colloid Interface Science*, 1974, v. 45, p. 521.
60. Fritz D. F., Sahil A., Kovats E. J. *Chromatogr.*, 1979, v. 186, p. 63.
61. Evans M. B., Smith J. F. *Ibid.*, 1967, v. 30, p. 325.
62. Palframan J. F., Walker E. A. *Analyst (London)*, 1967, v. 92, p. 71.
63. Serpinet J. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 68, p. 9.
64. Martire D. E., Pecsok R. L., Purnell J. H. *Nature*, 1964, v. 203, p. 1279.
65. Martire D. E., Pecsok R. L., Purnell J. H. *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 61, p. 2496.
66. Urone P., Kennedy G. H., Tahahashi Y. *Anal. Chem.*, 1968, v. 40, p. 1130.
67. Ottenstein D. M. In: *Advances in Chromatography*, v. 3/Ed. by J. C. Giddings, R. A. Keller. New York: M. Dekker, 1965, p. 137.
68. Mlejnek O., Kliman N. *Chem. Zvesti*, 1967, v. 30, p. 325.
69. Blandet G., Robin J. P. *J. Gas Chromatogr.*, 1967, v. 2, p. 325.
70. Krupcik J., Tesarik K., Liska O., Nemec J., Duchesne Y. P. *Chromatographia*, 1972, v. 5, p. 252.

71. Veening H., Huber J. F. K. J. *Gas Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 326.
 72. Bonastre J., Grenier P., Casenave P. *Bull. soc. chim. France*, 1968, v. 3, p. 1266.
 73. Bonastre J., Grenier P., Casenave P. *Ibid.*, 1968, v. 9, p. 3885.
 74. Cadogan D. F., Conder J. R., Locke D. C., Purnell J. H. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 708.
 75. Urone P., Takahashi Y., Kennedy G. H. *Ibid.*, 1970, v. 74, p. 2326.
 76. Eon C., Chatterjee A. K., Karger B. L. *Chromatographia*, 1972, v. 5, p. 28.
 77. Krige G. J., Pretorius V. *Anal. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1186, 1191.
 78. Haarhoff P. C., van der Linde H. J. *Ibid.*, 1968, v. 38, p. 573.
 79. Brunner F. A., Cartoni G. P. *Ibid.*, 1964, v. 36, p. 1522.
 80. Dandeneau R. D., Zerenner E. H. In: *Recent Advances in Capillary Gas Chromatography*/Ed. by W. Bertsch, W. G. Jennings, R. E. Kaiser. Heidelberg: Hüthig, 1981, p. 305.
 81. Drissen O., Lugtenburg J. *Ibid.*, p. 321.
 82. Grob K., Grob G. *Ibid.*, p. 335.
 83. Larson P., Stark T., Dandeneau R. In: *Proc. IV Int. Symp. on Capillary Chromatography*. Heidelberg: Hüthig, 1981, p. 727.
 84. Pretorius V., Desty P. H. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications*, 1981, v. 4, p. 38.
 85. Verzele M., Redant G., van Roelenbosch M., Godefroot M., Verstappe M., Sandra P. *Proc. IV Int. Symp. on Capillary Chromatography*. 1981/Ed. by R. E. Kaiser. Heidelberg: Hüthig, Institute for Chromatography (Dürkheim), 1981, p. 239.
 86. Widmer H. M., Grolimund K. *Ibid.*, p. 751.
 87. Jennings W. *Gas Chromatography with Glass Capillary Columns*. New York: Acad. Press, 1978.
 88. Martin A. J. P. In: *Prix Nobel En 1952*. Stockholm, Imprimerie Royal, 1953, p. 110.
 89. Conder T. R., Young C. L. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*. Chichester: Wiley Intersc., 1979.
 90. Berezhkin V. G. *J. Chromatogr.*, 1974, v. 91, p. 559.
 91. Berezhkin V. G., Fateeva V. M. *Ibid.*, 1971, v. 58, p. 73.
 92. Березкин В. Г., Фатеева В. М., Казакова З. А., Шикарова И. В. *Ж. аналит. химии*, 1976, т. 31, с. 1753.
 93. Sojak L., Berezhkin V. G. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications*, 1981, v. 4, p. 127.
 94. Kovats E. In: *Advances in Chromatography*, v. 1/Ed. by J. C. Giddings, R. A. Keller. New York: M. Dekker, 1965, p. 26.
 95. Sojak L., Berezhkin V. G., Janak J. *J. Chromatogr.*, 1981, v. 209, p. 15.
 96. Leathard D. A., Shurlock B. C. *Identification Techniques in Gas Chromatography*. London: Wiley Intersc., 1970.
 97. Keller R. A., Bate R., Costa B., Forman P. *J. Chromatogr.*, 1962, v. 8, p. 157.
 98. Буроев М. О., Лунский М. Х., Жуховицкий А. А. *Заводск. лабор.* 1974, т. 39, с. 1194.
 99. Hildebrand G. P., Reilley C. N. *Anal. Chem.*, 1964, v. 36, p. 47.
 100. Туинова И. М., Дискина Д. Е., Вицдергауз М. С. Успехи газовой хроматографии, вып. 3/Под ред. М. С. Виглергауза. Казань: изд. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, с. 61.
 101. Schomburg G., Husman H., Wecke F. J. *Chromatogr.*, 1974, v. 99, p. 63.
 102. Березкин В. Г., Сояк Л. *Ж. физ. химии*, 1982, т. 56, с. 1467.
 103. Коцев Н. *Справочник по газовой хроматографии*. М.: Мир, 1976.
 104. Березкин В. Г., Сидорова Н. В. *Нефтехимия*, 1963, т. 3, с. 144.
 105. Березкин В. Г., Буданцева М. Н., Гавричев В. С., Давыденков К. А., Липавский В. Н. Авт. свид. СССР № 721762. Бюл. изобр. 1980, № 10.
 106. Березкин В. Г. В кн.: *Успехи хроматографии*/Под ред. К. В. Чмутова, К. И. Сакодынского. М.: Наука, 1972, с. 215.
 107. Golay M. J. E. In: *Gas Chromatography*/Ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels. New York: Acad. Press, 1958, p. 1.
 108. Golay M. J. E. In: *Gas Chromatography*/Ed. by D. H. Desty. London: Butterworths, 1958, p. 20.
 109. Golay M. J. E. *Nature*, 1957, v. 180, p. 435.
 110. Golay M. J. E. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, p. 928.
 111. Golay M. J. E. *Ibid.*, 1968, v. 40, p. 382.
 112. Golay M. J. E. *J. Chromatogr.*, 1979, v. 186, p. 341.
 113. Golay M. J. E. *Ibid.*, 1980, v. 196, p. 349.
 114. Golay M. J. E. *Ibid.*, 1981, v. 216, p. 1.
 115. Ette L. S. In: *Advances in Chromatography*, v. 10/Ed. by J. C. Giddings, R. A. Keller, N. Y.: M. Dekker, 1974, p. 1.
 116. Giddings J. C. *J. Chromatogr.*, 1959, v. 2, p. 44.
 117. Giddings J. C. *Ibid.*, 1960, v. 3, p. 443.
 118. Giddings J. C. *Anal. Chem.*, 1961, v. 33, p. 962.
 119. Giddings J. C. *J. Chromatogr.*, 1961, v. 5, p. 45.
 120. Giddings J. C. *Anal. Chem.*, 1963, v. 35, p. 439.
 121. Khan M. A. In: *Gas Chromatography*, Proc. IV Symp. in Hamburg. Ed. by M. van Swaay. London: Butterworths, 1962, p. 3.
 122. Khan M. A. *Nature*, 1960, v. 186, p. 800.
 123. James M. R., Giddings J. C., Eyring H. J. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 1725.
 124. Березкин В. Г., Лунский М. Х., Жуховицкий А. А. *Итоги науки и техники, серия хроматография*. т. 1 М.: Изд. ВИНТИ, 1974, с. 7.

125. Яновский С. М., Хоботова Т. П. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2124.
126. Hazeldean G. S. F., Scott R. P. W. J. Inst. Petrol., 1962, v. 48, p. 380.
127. Золотарев П. П. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 23, с. 7.
128. Золотарев П. П., Максимычева М. А., Угрозов В. В. Ж. физ. химии (в печати).
129. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Мир, 1977.
130. Крамер Г. Математические методы статистики. М.: ИЛ, 1948.
131. Гарбузов В. Г., Васильев А. В., Головня Р. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 611.
132. Gaspar G., Arpino R., Vidal-Madjar C., Guiochon G. Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1512.
133. Stewart G. H., Seager S. L., Giddings J. S. Ibid., 1959, v. 31, p. 1738.
134. Гарбузов В. Г., Васильев А. В., Головня Р. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1491.
135. Деста Д., Голдан А. В. кн.: Газовая хроматография. Тр. III Международного симпозиума (Эдинбург, 1960). М.: Мир, 1964, с. 220.
136. Скотт Р., Хейзлдин Дж. Там же, с. 195.
137. Giddings J. C. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 458.
138. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978.
139. Millen W., Hawkes S. J. Chromatogr. Sci., 1977, v. 15, p. 148.
140. Березкин В. Г., Пахомов В. П. Химия и технология твердого топлива, 1967, № 6, с. 84.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР, Москва