

УДК 543.544

**ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ДОЗИРОВАНИЯ
БОЛЬШИХ ПРОБ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ**

Яновский С. М.

Рассмотрены особенности ввода больших проб в хроматографическую колонку с учетом хромадистилляции. Обсуждается теория хромадистилляционных процессов, протекающих на начальном участке колонки, позволяющая рационально выбрать параметры дозирования. Дан обзор методов и устройств для прямого ввода пробы в колонку.

Библиография — 131 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1162
II. Основные понятия и термины	1164
III. Изотермическое элюирование смеси	1166
IV. Ограничительная хромадистилляция	1178
V. Термическая хромадистилляция	1181
VI. Хроматография паров, близких к насыщенным	1184
VII. Устройства для ввода больших проб и результаты их применения	1189

I. ВВЕДЕНИЕ

Применение хроматографии для препаративного выделения чистых веществ, высокотемпературного анализа, концентрирования примесей и проведения различных физико-химических измерений настоятельно потребовало разработки методов введения в колонку больших количеств анализируемых веществ. Реализация этих требований для эффективного решения указанных задач оказалась возможной на основе нового варианта хроматографического разделения — хромадистилляции (ХД), разработанного в СССР за последние годы [1—6]. При протекании ХД в колонке на твердом инертном заполнителе в потоке газа-носителя происходят многократные процессы конденсации и испарения компонентов анализируемой смеси. Полное разделение смеси достигается либо в результате применения температурного поля с отрицательным градиентом температуры (термическая ХД) [1, 7], либо за счет предварительного введения в колонку дозы вещества, обладающего большей летучестью, чем любой из компонентов смеси (ограничительная ХД) [2, 8, 9]. К ХД можно отнести также изотермическое элюирование (ИЭ) смеси без введения ограничителя [10—14]. Промежуточное место между традиционной газовой хроматографией и ХД занимает предложенная нами [15, 16] так называемая «хроматография паров, близких к насыщенным» (ХПБН). Как и в обычной хроматографии процесс ХПБН протекает на адсорбенте или неподвижной фазе (НФ). Однако, из-за большого количества жидкости на сорбенте концентрации анализируемых веществ в газовой фазе приближаются к насыщенным. В рамках ХПБН реализованы также ограничительный [9] и термический [17] варианты.

Развитие теории ХД-методов [18, 19] и объяснение механизма протекающих процессов [20—22] доказали возможность применения их для анализа смесей [23—24], препаративного непрерывного получения чистых веществ [25—27], разгонки смесей нефтепродуктов по температуре кипения [28—37], определения физико-химических характеристик чистых веществ и растворов [6, 20, 21, 29, 38—40]. Особенности ХД-процесса могут быть использованы для упрощения системы детектиро-

вания [20—22, 36, 37, 39], а также для концентрирования и определения «легких» и «тяжелых» примесей в жидкостях [33, 45—50]; описана методика использования ХД-форколонки для ввода больших проб в капиллярную колонку (КК) при определении примесей [51].

Как отдельное, частное применение ХД для определения примесей на КК можно рассматривать большую группу работ Гроба и др. авторов по так называемому «эффекту растворителя» (ЭР) [52], который проявляется при прямом (без деления потока) вводе пробы в колонку [53—55]. С точки зрения классических представлений хроматографии [56, 57], пробы объемом 2 мкл превышает максимально допустимое значение для набивных колонок по крайней мере в 10 раз [54], а по оценкам [56, 58] величина дозы, вводимой в КК, не должна быть больше, чем $2 \cdot 10^{-4}$ мкл. Однако величина пробы в работах по ЭР достигает 10 мкл для КК, а в работах по ХД на заполненных колонках — даже нескольких миллилитров без ухудшения эффективности разделения. Резкое увеличение дозы приводит к новым качественным результатам. Наличие компонентов в жидким виде на колонке (в том числе и растворителя, как основного компонента смеси) создает условия для образования узких фронтов на границе между зонами разделяемых компонентов, и, соответственно, для концентрирования примесных компонентов на этих границах. Растворитель следует рассматривать как важнейший фактор, определяющий эффективность анализа; его наличие необходимо при дозировании и поэтому не нужно, как обычно, предпринимать меры для его удаления из системы, как это принято в традиционных методах дозирования [59, 60, 79].

Прямое введение большой пробы в хроматографическую колонку, а также использование всей исходной пробы (без сброса) в одном цикле анализа открывает новое направление в области дозирования, так как дает возможность улучшить количественные характеристики анализа. При этом повышается количество определяемого компонента, вводимого в колонку с пробой, исключаются ошибки, связанные с делением потока и фракционированием компонентов при испарении, снижается вероятность термического разложения при анализе неустойчивых соединений, так как дозирование проводится при более низких температурах. С увеличением дозы повышается чувствительность определения примесных компонентов. В связи с большими возможностями прямых методов ввода пробы в КК за последние годы резко увеличилось число публикаций в этом направлении (в 1982 г. их было более 100 [61]), были организованы специальные симпозиумы и школы освоения новой техники дозирования [62, 63]. В области разработки методов дозирования выполнены исследования такими видными учеными, как Жухо-вицкий, Гроб, Шомбург и др.

Выбор системы дозирования (с делением или без деления потока) зависит от конкретной аналитической задачи [62]. Методы прямого ввода с использованием ЭР явились существенным шагом вперед в области дозирования. Однако рациональное развитие этих методов значительно сдерживалось тем, что теория ЭР была ошибочной (см. ниже), поскольку процессы, протекающие на начальном участке колонки, рассматривались лишь как чисто хроматографические. Между тем, эти процессы принадлежат в значительной степени к дистилляционным и охватываются новым вариантом хроматографии — хромадистилляцией. С нашей точки зрения, работы по ЭР можно рассматривать как важное применение ХД для определения примесей в растворителях. В этих методиках сочетается высокая эффективность КК и возможность значительного увеличения чувствительности измерений. То, что развитие процессов ХД и ЭР происходило в разных хроматографических школах независимым путем, можно объяснить чрезмерным потоком информации, когда даже в близких областях исследования могут протекать независимо.

В задачу настоящего обзора входит рассмотрение всего круга проблем, возникающих при дозировании больших проб в хроматографиче-

скую колонку. Оказалось возможным объяснить все результаты, полученные методами ЭР, с позиции теории ХД. Такое рассмотрение позволяет глубже понять механизм процессов, происходящих во время прямого дозирования и указать дальнейшие пути совершенствования техники дозирования.

II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Для дальнейшего изложения необходимо установить определенное соответствие между терминами, применяемыми в ХД [5, 6] и в методах ЭР [64]. Классификацию процессов, протекающих при дозировании больших проб, наиболее рационально привести в соответствии с характером изотерм сорбции разделяемых веществ. При дозировании больших количеств на НФ всегда наблюдаются вогнутые изотермы сорбции (рис. 1), описываемые уравнением [65]:

$$a = \frac{mp/p^0}{1 - p/p^0} \quad (1)$$

где a — величина сорбции, m — количество НФ, p — парциальное давление компонента, p^0 — давление насыщенного пара. При малых относительных давлениях (p/p^0) уравнение (1) переходит в линейное уравнение для классической газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). По мере увеличения p/p^0 в большей степени проявляется нелинейность изотерм сорбции и при $p/p^0 \rightarrow 1$ величина a стремится к бесконечности. Аналогичный характер изотерм сорбции наблюдается и в адсорбции при капиллярной конденсации [66]. Область вогнутого участка изотерм сорбции соответствует условиям протекания хроматографии паров, близких к насыщенным [15]. При отсутствии НФ ($m=0$) и при дозировании чистых веществ на инертный носитель изотермы сорбции имеют вид вертикальных прямых, проходящих через точки $p=p_i^0$ (см. рис. 1). Этому случаю соответствует основной вариант ХД [1, 6, 7].

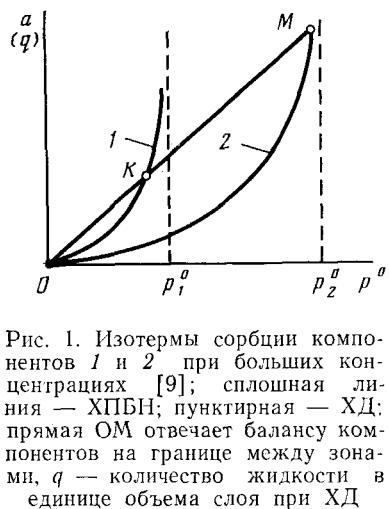


Рис. 1. Изотермы сорбции компонентов 1 и 2 при больших концентрациях [9]; сплошная линия — ХПБН; пунктирная — ХД; прямая ОМ отвечает балансу компонентов на границе между зонами, q — количество жидкости в единице объема слоя при ХД

ХД-Процессы протекают в КК при двух вариантах дозирования проблемы без деления потока (splitless injection [67]): ввод с предварительным испарением пробы (через испаряющий дозатор) и с последующей ее конденсацией на охлажденной колонке [53, 54] или прямой ввод (без предварительного испарения) непосредственно на охлажденную колонку (direct, cold on-column) [67]. Отчасти ХД-процессы наблюдаются также при вводе больших проб с малыми коэффициентами деления потока (split injection) [68]. Процесс, протекающий на поверхности чистой КК, смоченной жидкостью (flooded inlet) [69], соответствует идеальной ХД [6, 7]. Анализ на НФ насыщенной растворителем (phase soaked) [70, 71], согласно нашим представлениям, следует относить к ХПБН [15]. Изотермический процесс при распределении пробы в виде пленки (sample film) [64] соответствует изотермическому ХД-элюированию [10—14, 20, 21]. Предварительное нанесение на слой чистого растворителя (solvent film) [64, 72, 73] отвечает ограничительным вариантам хроматографии и ХД [8, 9].

В зависимости от характера образующихся растворов примесных компонентов с основным компонентом смеси (растворителем) на хромадистограмме (ХДГ) наблюдается различный порядок выхода примесей. Если раствор совершенный, то компоненты выходят в соответствии с увеличением их температуры кипения ($t_{\text{кип}}$): менее летучие примеси

(тяжелые) — на замыкающем фронте растворителя, а более летучие (легкие) — на переднем [49]. В растворах с сильными положительными отклонениями от закона Рауля (существование азеотропии или расслаивания в системе) порядок выделения может не соответствовать $t_{\text{кип}}$ компонентов [74]. Тогда компоненты с $t_{\text{кип}}$ большей, чем у растворителя, выделяющиеся на переднем фронте основного компонента, следует относить к легким примесям. При изотермическом элюировании смеси возможны либо выделение менее летучего примесного компонента вслед за растворителем (solute lagging) [21, 75], либо потеря легких компонентов одновременно с уходом зоны растворителя (solute escape) [6, 76]. Сохраняя термин «эффект растворителя» (solvent effect), как более общий, за всеми процессами, в которых большая проба может влиять на результаты дозирования, авторы [77, 78] вводят понятие «улавливание растворителем» (solvent trapping) по аналогии с низкотемпературным извлечением (cold trapping). В связи с этим предлагается подразделять примеси на полностью удерживаемые растворителем (trapped) и частично или полностью неулавливаемые, что соответствует нашей классификации примесей на тяжелые и легкие [49].

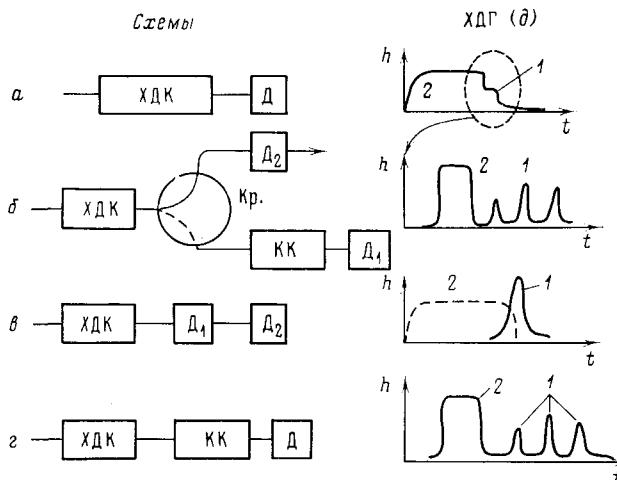


Рис. 2. Схемы экспериментальных установок для изучения ХД-процессов (a—e) и соответствующие выходные кривые (d). h — величина сигнала, в см по диаграммной ленте, t — время, ХДК — хромадистилляционная колонка; КК — капиллярная колонка; Кр — кран; Д — детектор; 1 — примесь; 2 — растворитель

В настоящее время сложилось несколько подходов к изучению процессов формирования зоны примеси при дозировании большой пробы в колонку.

В работах по ХД [6] прежде всего (на основе уравнений баланса) рассматривалась теория процессов, протекающих на колонке с инертным заполнителем, для концентрированных растворов компонентов исходной смеси. В опытах по проверке теории выход колонки подсоединяли непосредственно к детектору (рис. 2, a), что позволяло регистрировать изменение концентраций компонентов в образующихся зонах. Дополнительную информацию о механизме распределения жидкости давали визуальные исследования смоченного участка колонки. Определение примесей можно рассматривать в рамках ХД как предельный случай, когда концентрация определяемых компонентов по сравнению с основным компонентом смеси мала. Для раздельного определения примесных компонентов часть пробы после предварительного обогащения на ХД-колонке направлялась в хроматографическую колонку (рис. 2, б); при этом основную массу растворителя сбрасывали в атмосферу.

В работе [72] теоретически и экспериментально рассмотрен случай выделения примеси из растворителя. Для выяснения местонахождения

примеси на выходной кривой, автор применял дополнительный селективный детектор (см. рис. 2, в).

Подход, проявившийся при разработке ЭР, сугубо экспериментален и связан с определением примесей только на КК. Пробы наносили непосредственно в КК и о процессах, протекающих на ее начальном участке, можно было судить лишь по результатам разделения компонентов на основной части колонки, содержащей НФ [79]. В более поздних работах [52, 70] к участку с распределенной пробой было приковано особое внимание (на рис. 2, г он выделен нами, как ХД-колонка), причем изучение процессов, протекающих на этом участке, проводилось как визуальными, так и хроматографическими (путем отбора проб) методами. Основные данные были получены в результате тонких и трудоемких экспериментов, а трактовка ограничивалась рамками проявительной хроматографии.

В дальнейшем изложении первоначально будет рассматриваться теория процесса, а затем ее экспериментальная проверка и возможные применения.

III. ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ЭЛЮИРОВАНИЕ СМЕСИ

При изотермическом элюировании анализируемую смесь наносят в жидком виде на инертный носитель (без НФ) и элюируют из колонки потоком газа-носителя при постоянной температуре. Изотермическое элюирование (ИЭ) является начальной стадией любого из вариантов ХД-разделения, поэтому необходимо подробно остановиться на механизме его протекания.

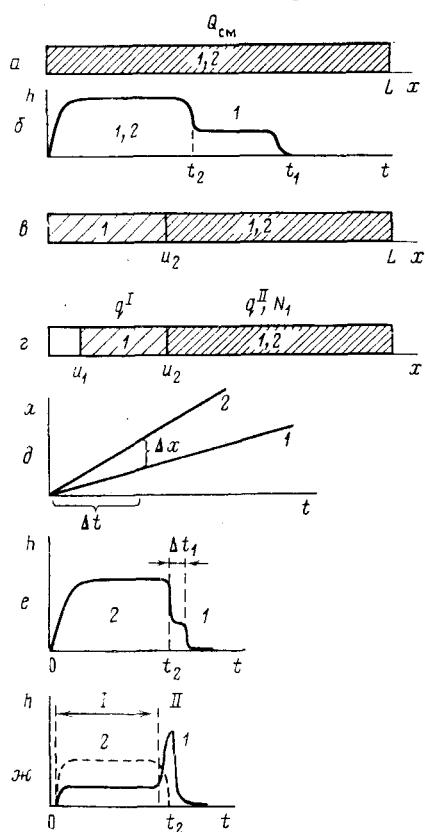


Рис. 3. Схемы изотермического элюирования [6, 21]; x — расстояние вдоль слоя, L — длина смоченного участка слоя

жении полос компонентов вдоль слоя достигается многократность актов конденсации и испарения смеси. Несмотря на то, что в данном случае нет привычного для хроматографистов сорбента, к рассмотрению протекающих процессов можно подойти с позиций фронтально-десорбционной хроматографии [56], где, в данном случае, анализируемая смесь, пере-

1. Теория изотермического элюирования

Нашим работам в области ХД предшествовали исследования Кивы [10—14] по азеотропии растворов, в которых впервые было проведено ИЭ смеси с поверхности инертного носителя (рис. 3, а). Выходная кривая в этом случае имеет ступенчатый вид (рис. 3, б). В режиме ИЭ происходит только частичное разделение смеси. В чистом виде менее летучий компонент выходит только в замыкающей зоне. Однако результат такого разделения отнюдь не тривиален. Согласно теории обычной дистилляции [80], при испарении раствора из колбы состав выделяющей смеси должен непрерывно изменяться, постепенно обогащаясь менее летучим компонентом I , который будет выделяться в чистом виде только с последней каплей раствора. Наблюдаемая картина разделения при ИЭ обусловлена протеканием дистилляционных процессов в хроматографических условиях, когда при дви-

мещаясь по слою, делится как бы «сама на себе». Если предположить, что компоненты 1 и 2 смеси сильно отличаются по упругости и компонент 1 практически нелетуч, то замыкающая граница зоны компонента 2 будет перемещаться вперед по колонке в соответствии с законами хроматографии (см. рис. 3, в). Если же менее летучий компонент 1 обладает заметной упругостью, то его замыкающая граница также будет двигаться вдоль колонки (см. рис. 3, г). Скорости перемещения границ зон (u_i), а также состав образующихся в зонах растворов, в общем виде определяются уравнениями баланса вещества на границах зон [6, 21]. Такой подход эквивалентен рассмотрению теории равновесного процесса в предположении, что высота эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) равна нулю. В случае ИЭ бинарной смеси из уравнения баланса по обоим компонентам на границе, где кончается компонент 2, получаем:

$$u_2 = \frac{\alpha c_2^0}{q^{II}} = \frac{\alpha c_1^0(1 - N_1)}{q^I - q^{II}N_1} \quad (2)$$

где α — линейная скорость потока, c_i^0 — концентрация насыщенного пара компонентов 1 и 2; q^I и q^{II} — количество жидкости в единице объема колонки для зон I и II; N_1 — мольная доля компонента 1 в исходной смеси. Здесь и далее пренебрегаем количеством вещества в газовой фазе по сравнению с его количеством в жидкой фазе. Выразив q^I через q^{II} с помощью уравнения (2), получаем:

$$q^I = q^{II}[\beta_{1,2} + (1 - \beta_{1,2})N_1] \quad (3)$$

Тогда уравнение для скорости движения замыкающей границы зоны компонента 1 будет иметь следующий вид:

$$u_1 = \frac{\alpha c_1^0}{q^I} = \frac{\alpha c_1^0}{q^{II}[\beta_{1,2} + (1 - \beta_{1,2})N_1]} \quad (4)$$

где $\beta_{1,2} = c_1^0/c_2^0$. Из уравнений (2) — (4) вытекают все основные закономерности процесса ИЭ. Наличие единственного решения системы уравнений баланса свидетельствует о том, что вслед за зоной смеси на слое должна возникать зона чистого, менее летучего компонента 1. В пределах этой зоны компонент 1 присутствует на носителе в жидком виде, а концентрация его в газовой фазе соответствует насыщенному пару (c_1^0). В соответствии с (3) количество жидкости в единице объема колонки в зоне компонента 1 меньше, чем в исходной зоне ($q^I < q^{II}$), так как множитель в квадратных скобках уравнения (3) меньше 1. Следует подчеркнуть, что в условиях быстрого установления равновесия между паром и жидкостью, для которых имеет смысл рассмотрение приведенных уравнений, зона компонента 1 образуется сразу же после ввода смеси. Действительно, сравнение уравнений (2) и (4) показывает, что $u_1 < u_2$. Поэтому, как бы ни был мал промежуток времени Δt от начала опыта (при условии отсутствия размывания и в предположении равенства нулю величины ВЭТТ), между границами образуется некоторое расстояние Δx , которое по мере протекания процесса будет увеличиваться. Это поясняет рис. 3, д, где приведены графики движения границ зон компонентов 1 и 2.

Образование зоны чистого компонента 1 с определенным количеством жидкости в пределах зоны q^I (см. уравнение (3)) и концентрацией в газовой фазе, отвечающей насыщенному пару (c_1^0), происходит в результате протекания многократных актов конденсации и испарения смеси. Нельзя считать, что более летучий компонент 2 как обычно в хроматографии элюируется с участка, на котором он первоначально находился. Одновременно испаряется менее летучий компонент 1. Его концентрация в паровой фазе образующейся зоны выше, чем в исходной зоне. Компонент 1 конденсируется (растворяется) на границе между зонами и образует соответственно зону I (см. рис. 3, г) с определенной толщиной пленки жидкости. На границе между зонами происходит дистилляционная разгонка компонентов таким образом, что попадание одного из

компонентов в соседнюю зону (за счет диффузионного размывания) приводит к его удалению из-за различия упругости разделяемых веществ. В результате противоборства этих процессов возникает стационарное распределение вещества между зонами, граница которого перемещается в соответствии с законами равновесий ХД [18]. Благодаря распределению жидкости в виде тонкого слоя по насадке создаются условия, которые обеспечивают эффективное насыщение газового потока парами анализируемых веществ. В результате размывание стационарных фронтов незначительно [19]. В соответствии с уравнением баланса (4) зона чистого компонента 1 должна возникать на замыкающем крае полосы. Для этого достаточно, чтобы два фронта компонентов 1 и 2 (см. рис. 3, *г*) прошли расстояние, равное ширине (μ_2) размытой границы (между зонами компонентов 1 и 2). В условиях отсутствия равновесия, когда величина ВЭТТ не равна нулю, время релаксации, необходимое для возникновения зоны компонента 1, составит:

$$t_{\text{рел}} = \frac{\mu_2}{u_2 - u_1} \quad (5)$$

В неравновесной ректификации [80] для достижения стационарного распределения с образованием зоны чистого компонента 1 необходимо, чтобы массообменные и противоточные гидродинамические процессы прошли до конца во всем объеме пробы. Так же как и в хроматографии, в ХД легче, чем в перегонке, реализуется многократность актов разделения.

Теория ИЭ примесного компонента непосредственно вытекает из общей теории равновесной изотермической ХД [18], как частный случай, когда доля одного из компонентов в растворе стремится к нулю. В этом случае обычная ХДГ (см. рис. 3, *б*) превращается в ХДГ растворителя (рис. 3, *г*), на замыкающем фронте которого наблюдается лишь небольшая ступень примесного компонента. Если основной компонент 2 не регистрируется детектором, то наблюдаемая зона примеси 1 должна иметь вытянутый низкий, ступенчатый участок, заканчивающийся узким пиком (см. рис. 3, *ж*).

Рассмотрим частные случаи применения уравнения (3).

1) При $N_1 \rightarrow 0$, примесь — менее летучий компонент. Тогда количество жидкости в соседних зонах связано равенством: $q^I = \beta_{1,2} q^{II}$. Причем, как уже отмечалось выше, в общем случае $q^I < q^{II}$, так как $\beta_{1,2} < 1$. Этот результат подтверждает вывод о том, что зона компонента 1 возникает сразу же (в равновесных условиях) после начала процесса ИЭ и что количество жидкости в пределах этой зоны должно быть строго определенным и неизменным во времени (при равномерном первоначальном распределении жидкости).

2) При $N_1 \rightarrow 1$, компонент 1 является основным в смеси, а примесь более летучая, чем растворитель. Тогда количество жидкости в зонах практически не меняется $q^I = q^{II}$.

3) При $\beta_{1,2} \approx 1$, упругости компонентов смеси близки и независимо от состава смеси выполняется равенство $q^I = q^{II}$.

4) При $\beta_{1,2} \rightarrow 0$ менее летучий компонент обладает крайне низкой упругостью по сравнению с растворителем. Тогда количество жидкости в образующейся зоне компонента 1 зависит от его мольной доли N_1 в исходной смеси.

Рассмотрим теперь факторы, которые влияют на ширину зоны примеси. Ширина замыкающей зоны на ХДГ (см. рис. 3, *б*) соответствует менее летучему компоненту 1. Длительность ее ($\Delta t_1 = t_1 - t_2$) зависит от общего количества нанесенной смеси ($Q_{\text{см}}$), которая смачивает участок колонки длиной L . Этот участок каждой граница зоны компонента 1 проходит со своей скоростью, определяемой уравнениями (2) и (4). В результате уравнение для ширины зоны компонента 1 на ХДГ имеет вид:

$$\Delta t_1 = \frac{L}{u_1} - \frac{L}{u_2} = t_2 (\beta_{2,1} - 1) N_1 \quad (6)$$

$$\text{где } t_2 = \frac{Q_{\text{см}}}{v_0 c_2^0}; \quad \beta_{2,1} = \frac{c_2^0}{c_1^0}; \quad Q_{\text{см}} = q^{\text{II}} S L; \quad v_0 = \alpha S - \text{объемная скорость потока};$$

S — сечение колонки. Из (6) следует, что при уменьшении доли компонента 1 в растворе ($N_1 \rightarrow 0$) и при сближении упругости примесного компонента с упругостью растворителя ($\beta_{2,1} \approx 1$) ширина зоны примеси (Δt_1) сокращается. Однако следует подчеркнуть, что в равновесных условиях элюирования, как бы ни была мала зона компонента 1 в ее пределах присутствует в жидком виде чистый компонент 1 и концентрация его в газовой фазе отвечает насыщенному пару (c_1^0). Условия образования зоны чистого компонента 1 определяются соотношениями:

$$\beta_{1,2} \neq 1 \text{ или } c_1^0 < c_2^0 \quad (7)$$

Действительно, при $\beta_{1,2} = 1$ из уравнений (2) — (6) следует, что $q^{\text{I}} = q^{\text{II}}$, $u_1 = u_2$ и $\Delta t_1 = 0$. Это означает, что скорости движения границ одинаковы и по количеству жидкости зоны компонентов 1 и 1,2 неразличимы. При $\beta_{1,2} < 1$ и $N_1 \rightarrow 0$ ступень компонента 1 становится узкой, а при размывании она превращается в пик на замыкающем фронте растворителя (см. рис. 3, ж).

Потери менее летучего компонента 1 возможны при ИЭ одновременно с выходом зоны 1,2 растворителя (см. рис. 3, ж, участок I). Зная скорость перемещения по слою замыкающей границы зоны растворителя (уравнение (2) для u_2), можно получить выражение для объема удерживания этой границы:

$$V_2 = t_2 v_0 = \frac{L}{u_2} v_0 = \frac{L q^{\text{II}}}{\alpha c_2^0} v_0 = \frac{Q_{\text{см}}}{c_2^0} \quad (8)$$

Как видно из (8), объем удерживания V_2 не зависит от способа разделения жидкости по слою (q^{II} не входит в окончательное выражение), а определяется общим количеством введенной в колонку смеси $Q_{\text{см}}$ и упругостью насыщенного пара наиболее летучего компонента 2. Кроме того, независимо от состава исходной смеси, величина V_2 остается постоянной и равной объему удерживания пробы чистого растворителя с дозой, равной $Q_{\text{см}}$. Этот факт связан с тем, что при разбавлении раствора количество и упругость растворителя в смеси уменьшаются в одинаковой мере, пропорционально его мольной доле N_2 в растворе.

Для расчета величины потерь примесного компонента 1 необходимо учесть концентрацию, с которой происходит его выделение из колонки за время выхода объема V_2 :

$$Q_{\text{потерь},1} = V_2 c_1^0 N_1 = Q_{\text{см}} N_1 \beta_{1,2} = Q_{\text{исх},1} \beta_{1,2} \quad (9)$$

где $Q_{\text{исх},1}$ — первоначальное содержание компонента 1 в исходной смеси. Как следует из (9), доля потерь компонента 1 ($Q_{\text{потерь},1}/Q_{\text{исх},1}$) не зависит от состава смеси, а определяется отношением концентраций насыщенного пара компонентов и растворителя ($\beta_{1,2} = c_1^0/c_2^0$). Аналогичная формула была получена в [72] и [76].

Рассмотрим пример, иллюстрирующий использование выведенных формул. Пусть при нормальных условиях в колонку вводится 2 мкл гексана, содержащего 20 млн^{-1} додекана ($N_1 = 2 \cdot 10^{-5}$). Оценим ширину зоны примеси и величину потерь. Указанной дозе соответствует $2 \cdot 10^{-5}$ молей растворителя. При упругости гексана $p_6^0 \approx 120 \text{ мм рт. ст.}$ концентрация его насыщенного пара в газовой фазе составит $0,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Если скорость потока $v_0 = 2 \text{ мл/мин}$, то время испарения основного компонента t_2 составит около 10^2 с . При увеличении числа углеродных атомов в ряду алканов на единицу относительная летучесть изменяется примерно в 3 раза, поэтому для гексана и додекана $\beta_{2,1} \approx \approx 3^6 \approx 10^3$. Подставив числовые данные в уравнения (6) и (9), получим, что $\Delta t_1 = 2 \text{ с}$ (т. е. зона примеси имеет заметную протяженность), а величина потерь $\sim 0,1\%$.

Рассмотрим случай, когда основной компонент системы (компонент 1) менее летучий, чем примесь (компонент 2). Форма выходной кривой примесного компонента и место его выделения по отношению к основному компоненту смеси будут зависеть от типа диаграммы равновесия пар — жидкость (рис. 4). Если раствор совершенный (см. рис. 4, а), то, в соответствии с законами дистилляции, как показано в [10—14, 74], первоначально выделяется более летучий компонент 2, а затем в чистом виде — менее летучий растворитель 1 ($p_2^0 > p_1^0$). Наличие азеотропии или расслаивания в системе (см. рис. 4, б — г) может привести к изменению порядка выхода зон на ХДГ. В этом случае азеотропная смесь или расслаивающийся раствор ведут себя (так же, как в обычной дистилляции) как один, наиболее летучий компонент. В зависимости от состава взятой смеси (I или II на рис. 4, б) по отношению к азеотропу (точки А на рис. 4, б) при ИЭ на замыкающем фронте может образоваться зона одного из компонентов смеси [14, 74]. Таким образом,

даже если примесь обладает меньшим давлением насыщенного пара, чем растворитель ($p_2^0 < p_1^0$), для азеотропных и расслаивающихся систем возможно выделение примесного компонента на переднем фронте растворителя.

В соответствии с приведенными выше закономерностями ИЭ в равновесных условиях, полоса легкой примеси должна иметь прямоугольную форму на ХДГ. Остается выяснить какова амплитуда и длительность такого сигнала на выходной кривой. В отличие от тяжелой, концентрация легкой примеси при ИЭ смеси не увеличивается по сравнению с концентрацией исходной смеси. Концентрация компонента 2 в газовой фазе над раствором определяется в соответствии с законом равновесия для реальных растворов:

$$c_2 = c_2^0 \gamma_2 N_2 \quad (10)$$

где γ_2 — коэффициент активности компонента 2.

Следует подчеркнуть, что ХД-методы анализа, основанные на ИЭ, имеют некоторое сходство с широко применяемым парофазным анализом [81, 82], так как в обоих методах не происходит обогащения компонентов в газовой фазе. В отличие от парофазного анализа, в ХД-методах прямого определения примесей [45, 49] дозирование проводят более рационально: все примесное вещество извлекается из пробы, нет необходимости точно знать параметры равновесия и соответственно строго поддерживать параметры опыта.

Рис. 4. Схемы диаграмм равновесия для различных систем [80]: ж — линия жидкости, п — линия пара, А — точка, отвечающая азеотропу; а — совершенный раствор; б — азеотропная смесь; в — расслаивающаяся смесь; г — кривая растворимости

Для совершенного раствора согласно (8) и (10) с уменьшением концентрации N_2 длительность прямоугольного импульса примесного компонента будет сохраняться ($V_2 = \text{const}$), а амплитуда уменьшаться. В случае реального раствора коэффициент активности примеси может существенно повлиять на величину объема удерживания зоны примеси [38, 49]:

$$V_2 = \frac{Q_{\text{cm}}}{c_2^0 \gamma_2} \quad (11)$$

Как правило, для растворов с сильными положительными отклонениями от закона Рауля (см. рис. 4, б, в) по мере разбавления значение γ_2 рез-

ко увеличивается (величина γ_2 может составлять десятки и сотни единиц [83, 84]). Это обстоятельство может привести к значительному сокращению ширины зоны примесного компонента.

Приведем пример определения примеси бутанола в воде. Пусть величина пробы составляет 0,1 мл ($5 \cdot 10^{-3}$ моль). При комнатных условиях (25°C) давление насыщенного пара бутанола равно 7 мм рт. ст., что соответствует концентрации c_2^0 в газовой фазе $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Компонент, образующий совершенный раствор ($\gamma_2=1$), при этих условиях выделился бы в соответствии с уравнением (11) в объеме $V_2=10^3$ мл или за 50 мин при объемной скорости потока $v_0=20$ мл/мин. Поскольку для бутанола $\gamma_2 \approx 45$ [84], то время выделения примесного вещества составит ~ 1 мин.

В свете приведенной выше теории ИЭ рассмотрим работы, посвященные механизму ЭР. В серии статей Преториуса с соавторами [64, 75, 76, 86] делается попытка вывести уравнение скоростей движения границ растворителя и сорбата, а также определить условия возникновения различных режимов ЭР. Общий недостаток подхода авторов [64, 75, 79, 85], приведший к ряду неправильных выводов, заключается в стремлении рассмотреть процессы, в которых происходит движение сорбата по растворителю, как чисто хроматографические. Так, например, нельзя составлять уравнение баланса вещества на замыкающем фронте растворителя сразу по обоим компонентам (см. уравнение (1) в [85]). Согласно изложенной нами выше теории ИЭ возможны два случая. Если примесное вещество легче растворителя, то оно будет уходить вперед по колонке и не должно учитываться в балансе. Для более тяжелых, чем растворитель, примесей необходимо записывать уравнения баланса для обеих образующихся границ (см. рис. 3, г). Поэтому уравнение (6), приведенное в работе [85] для скорости движения замыкающего края пленки растворителя, может быть правильным только если пренебречь концентрацией сорбата в газовой фазе.

В [75] произвольно выделены стадии образования пленки сорбата (начальная и конечная). Как отмечалось выше, пленка примесного, менее летучего компонента образуется сразу же (в равновесных условиях), одновременно с началом элюирования. Полученное в [75] выражение (12) для отношения толщин пленок в зонах растворителя и примеси имеет узкие границы применимости. Авторы [75] предполагали, что растворитель, освобождая смоченный участок, оставляет на поверхности примесное вещество в соответствии с его долей в исходном растворе. Это возможно, как было показано выше, лишь при $\beta_{1,2} \approx 0$ (см. с. 1169, частный случай 4 из формулы (3)). В результате было получено неравенство (14) [75], которое накладывает слишком жесткие требования на условия возникновения зоны примеси:

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} < \frac{n_1}{n_2} \quad (12)$$

где p_1^0 и p_2^0 — давления насыщенного пара примеси и растворителя, n_1 и n_2 — концентрация примеси и растворителя (моль/л) в исходной смеси. Из условия (12) следует, что вероятность возникновения пленки примеси крайне мала и ее образование возможно только для углеводородов с молекулярной массой более 500 [75]. Приведенные выше теория ХД и числовой пример показывают, что образование зоны примеси допустимо при выполнении условия (7) и вполне реально для раствора додекана в гексане при концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Для сжатия пиков в [86] предложено создать участок КК, на котором будет выполняться так называемый «провал в удерживании» (retention gap). Для этого на начальном участке I колонки (рис. 5) частично или полностью смывают НФ. Рассмотрен возможный механизм работы такого участка: полоса сорбата 1 из-за отсутствия НФ, практически не удерживаясь, быстро проходит участок I вслед за растворителем 2, а затем, когда вещество поступает на НФ в КК (участок II, рис. 5,

б) — сжимается. Если применяют программирование температуры, то тяжелые примесные компоненты смеси начинают элюироваться из начального участка I колонки только по достижении соответствующей температуры.

В другой статье [87] приводятся схемы, поясняющие представления авторов о механизме «провала в удерживании». Концентрирование сорбата, по их мнению, происходит за счет того, что на участке I один край полосы сорбата (замыкающий) движется с большей скоростью (u' , рис. 5, в), а на следующем участке II, содержащем НФ, другой край

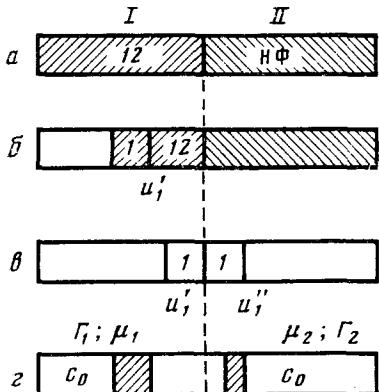


Рис. 5

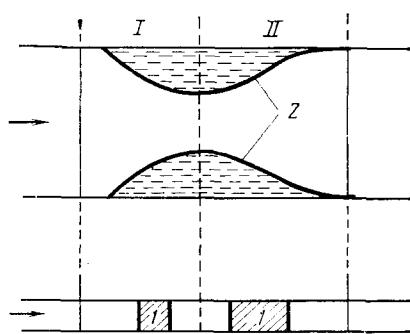


Рис. 6

Рис. 5. Схема, поясняющая механизм «провала в удерживании» [56, 86]; u — скорость движения границы; μ — ширина полосы сорбата; Γ — коэффициент Генри; c_0 — концентрация сорбата в газовой фазе

Рис. 6. Схема, поясняющая механизм ЭР при градиентном распределении растворителя в колонке [52]; 1 — сорбат; 2 — растворитель; I и II — зоны прямого и обратного ЭР

полосы сорбата (передний) перемещается с меньшей скоростью (u''). Однако такое объяснение процесса концентрирования явно неудовлетворительно. Как следует из анализа работы составных колонок [56, 88], степень сужения полосы действительно определяется отношением скоростей движения сорбата в указанных зонах. Следует подчеркнуть, что концентрация вещества в газовой фазе при этом не изменяется. Сжатие полосы сорбата возможно без изменения его концентрации в газовой фазе при переходе через границу, на которой происходит изменение сорбционной емкости (коэффициента Генри, Γ_i , см. рис. 5, г). Пусть первоначальная ширина полосы сорбата равна μ_1 при равномерном распределении вещества с концентрацией c_0 в газовой фазе. Скорость движения полосы по участку I составляет $u' = \alpha/\Gamma_1$. Через границу вся полоса пройдет за время $t = \mu_1/u' = \mu_1\Gamma_1/\alpha$. За это же время передний фронт полосы при той же концентрации в газовой фазе c_0 пройдет по участку II со скоростью $u'' = \alpha/\Gamma_2$ расстояние $\mu_2 = t\alpha/\Gamma_2 = \mu_1\Gamma_1/\Gamma_2$. Если сорбция на втором участке больше ($\Gamma_2 > \Gamma_1$), то полоса сожмется в Γ_2/Γ_1 раз, хотя концентрация вещества в обеих частях колонки останется при этом неизменной (c_0).

С позиций теории ХД результаты, описанные в работах [86, 87], можно легко объяснить следующим образом. Удаление НФ приближает условия опыта к условиям изотермической ХД на инертном носителе [6, 21] (см. рис. 3). При ИЭ смеси на участке I (рис. 3, б), вслед за зоной растворителя (1, 2), в жидком виде выделяется примесный компонент 1. В результате этого его концентрация в газовой фазе становится максимальной и соответствует давлению насыщенного пара при данной температуре. Следовательно, задолго до того, как замыкающий фронт растворителя приблизится к участку II с НФ (см. рис. 5) на участке I уже возникнет повышенная концентрация сорбата. Именно за счет этого увеличения концентрации сужаются полосы на хроматограм-

ме. Кроме того, при рассмотрении результатов этих опытов необходимо также учитывать переход в зону II части примесного компонента в процессе элюирования смеси на участке I. Окончательное формирование узкого пика, соответствующего всему количеству примесного компонента в пробе, происходит за счет последующих процессов ХПБН (см. гл. VI).

Объяснение механизма сжатия примесей по [52, 79] сводится к рассмотрению элюирования сорбата на фазе, содержащей растворитель с переменным количеством жидкости вдоль слоя (рис. 6). При вводе пробы через испаряющий дозатор растворитель при конденсации образует на НФ смесь с постоянно увеличивающейся (в направлении движения) толщиной пленки (зона I, рис. 6). На первом этапе разделения растворитель 2 сдвигается вперед по отношению к сорбату 1. Далее, передний край перемещающейся полосы сорбата на участке I встречает большее количество жидкой фазы, чем замыкающий край. В результате движения с разной скоростью границ полосы сорбата происходит ее сжатие и образование пиков более узких, чем при дозировании с делением потока.

В [60, 89] дана количественная трактовка ранее предложенной картины концентрирования (для участка I на рис. 6) на основе понятий, принятых в ГЖХ. Было показано, что симбатно с изменением профиля распределения жидкой фазы происходит увеличение ее удерживающей способности. На основании этого делается вывод о сжатии полосы (и соответственно о концентрировании) примесного компонента на выходной кривой. Правильное объяснение концентрирования примеси возможно на основе теории ХД.

Вопрос о концентрировании полосы сорбата при продольном градиенте параметров (сорбируемости, емкости, скорости) неоднократно рассматривался в литературе в связи с разработкой таких вариантов хроматографии как хроматермография [56], где применяют движущееся температурное поле с отрицательным градиентом, и хромареография [90], в которой используют градиент скорости потока. В этих работах было показано, что при отсутствии градиента скорости потока в условиях стационарного (неподвижного) градиента коэффициента Генри (за счет изменения температуры или количества фазы), концентрация компонента увеличиться не может. Сжатие полосы сорбата не приводит к концентрированию, поскольку адсорбция компонента увеличивается во столько же раз, во сколько сжимается полоса. Только изменение во времени сорбционной емкости приводит к концентрированию, как это имеет место в хроматографии с программированием температуры [91] и стационарной хроматермографии [56]. В обоих этих вариантах происходит термическое обогащение, величина которого определяется отношением коэффициентов Генри при температурах ввода сорбата на колонку и выходе из нее. Кроме того, в хроматермографии при движении температурного поля проявляется «широтное обогащение», вызванное различием скоростей движения на обеих границах полосы сорбата. В работах [52, 60] не учитывается фактор движения градиента емкости. Только процессы, связанные с движением фронта растворителя, его дистилляционным удалением и последующим программированием температуры колонки, приводят к концентрированию примеси в газовой фазе. Ниже мы рассмотрим экспериментальные данные, которые подтверждают правильность приведенных теоретических представлений о ХД-процессах, протекающих при ИЭ, а также некоторые примеры определения примесей в растворителях.

2. Распределение жидкости в колонке

Для понимания механизма процессов, происходящих при дозировании больших проб, важны визуальные методы. В стеклянной колонке, заполненной инертным носителем, в качестве которого могут быть использованы стеклянные (травленые) или металлические шарики, а также диатомитовые носители для хроматографии, хорошо виден участок,

смоченный жидкостью [21, 22]. Была разработана техника визуального наблюдения за процессом конденсации на начальном участке КК [52]. Предварительно КК заполняли 1 N раствором NaOH и выдерживали в кипящей воде 4 ч. В результате выщелачивания стенки КК заметно мутнели. Эмпирически было установлено, что тонкая пленка НФ на колонке (толщиной $d_f = 0,12$ мкм) незаметна — колонка молочного цвета и непрозрачна. За большими количествами жидкости ($d_f > 0,25$ мкм) легко наблюдать по ширине прозрачного участка колонки. Опыты проводили при комнатной температуре термостата колонок и каждые 12 с измеряли длину и положение концов смоченной зоны [52]. Сразу же после ввода через испаряющий дозатор нескольких микролитров гексана относительно короткая смоченная зона быстро распространялась по КК. Через несколько секунд передний край замедлял свое движение и начинал перемещаться толчками. В пределах смоченной зоны возникали волны, переносимые вперед в виде жидкой пробки, прорывающиеся на переднем крае. Через некоторое время пленка на замыкающем крае становилась тоньше и исчезала. По мере того, как оба края смоченной зоны двигаются по слою и растворитель испаряется, передний край приостанавливается, а замыкающий ускоряется до тех пор, пока не нагонит передний и смоченная зона полностью не исчезнет [69]. Описанная картина распределения жидкости по слою полностью подтверждает наши наблюдения в опытах на колонках, заполненных инертным носителем [21]. По скорости перемещения замыкающей границы смоченного слоя с помощью полученных ранее уравнений (2)–(4) можно было количественно судить о распределении жидкости на поверхности заполнителя. Было рассчитано количество жидкости q , удерживаемое в изотермических условиях на поверхности носителя при наличии потока газа. Эта величина для различных растворителей составила 0,05 мл жидкости в 1 мл колонки и практически не зависела от скорости потока и зернения носителя. Наблюдается значительное увеличение q в месте сгиба U-образной колонки при ее вертикальном расположении. Постоянство величины q позволило нам [21] на основе теоретических уравнений (2) и (4) разработать упрощенный метод анализа бинарной смеси и расчета физико-химических параметров жидкостей (упругость компонентов, коэффициенты активности). Сопоставляя скорость движения смоченного фронта и скорость движения гексана по НФ, можно было ориентировочно оценить толщину пленки растворителя в КК, которая по данным [52] составила 40 мкм. Эта величина близка к вычисленной на основании геометрических соображений и соответствует доле жидкости в колонке равной 0,25.

В [21, 69] изучена зависимость длины смоченного участка (L) и времени его испарения (t_2) от параметров опыта. Оказалось, что L слабо зависит от летучести растворителя, скорости газа-носителя, входного давления, скорости и способа ввода пробы, зернения носителя в колонке. Величина t_2 согласно (8) пропорциональна величине дозы и уменьшается обратно пропорционально летучести растворителя.

3. Распределение сорбата по слою и определение тяжелых примесей

При прямом вводе пробы непосредственно в колонку происходит равномерное распределение жидкости и сорбата. Об этом можно судить по ступенчатой ХДГ, получаемой при подключении детектора на выходе ХД-колонки (см. рис. 2, *a*, *b*). Постоянство сигнала за период выхода зон свидетельствует о соответствующей неизменности концентраций в пределах зоны распределенной жидкости. Применение селективного детектора по отношению к примеси в работе [72] позволило лишний раз в этом убедиться. В этой работе автор с одной стороны фактически повторил основные результаты [14] по определению примесей, а с другой стороны — в известной мере, предвосхитил некоторые положения ХД и ЭР. Опыты проводились на инертном носителе (телефлоне) с использованием двух детекторов — пламенно-ионизационного, обладающего высокой чувствительностью к органическим веществам и практически не реа-

тирующего на воду, а также детектора по теплопроводности для регистрации воды. Примесный компонент (карбитол) обладал по отношению к воде хорошей растворимостью и меньшей летучестью. Колонку поддерживали при температуре ниже температуры кипения воды. Объем водных проб составлял 40 мкл. При дозировании смеси наблюдали следующий замечательный факт, справедливый для разбавленных растворов. Если без воды чистый карбитол практически не удерживается в колонке, то в случае дозирования водного раствора часть карбитола (1) элюируется вместе с водой (зона I на рис. 3, ж), а основное количество карбитола выделяется в виде узкого пика (зона II) на замыкающем фронте воды (2). Величина пика, образовавшегося на «хвосте» основного компонента, пропорциональна концентрации примеси и величине пробы. В [72], а также в более поздней работе [92], рекомендуется сочетать ввод больших проб на одну из колонок со сбросом основного компонента в атмосферу и последующим переводом примеси (с помощью специальных переключателей) на другую разделительную колонку, что облегчает работу последней. Приведен пример определения 0,04 млн^{-1} 1,2-диметилциклогексана в изооктане из пробы в 0,4 мл.

В наших работах по определению тяжелых примесей в органических растворителях ХД-методом [44, 93] пробу при изотермических условиях несколько раз подряд вводили в колонку. На ХДГ, вслед за зоной растворителя (гексана), наблюдали ступень примесного компонента (октана) с высотой, отвечающей давлению его насыщенного пара. Ширина ступени увеличивалась пропорционально дозе, максимальная величина которой составила около 10 мл. Эти опыты свидетельствуют о том, что ХД позволяет достигать высоких значений обогащения — концентрация примеси увеличивается от первоначальной в растворе (N_1) до максимальной величины, отвечающей чистой жидкости ($N_1=1$), а коэффициент обогащения составляет 10^3 — 10^4 . В [93] при разработке косвенного ХД-метода [45] определения примесей в воде (с проведением предварительной экстракции пробы летучим растворителем и последующим его ХД-анализом) потери примесного компонента, возникающие в изотермическом анализе (см. формулу (8)), учитывались при построении линейной калибровки.

Если на заполненных колонках, как правило, растворитель и сорбат распределяются равномерно, то на КК, в частности при вводе пробы через испаряющий дозатор, наблюдаются некоторые особенности. Применение растворителя, обеспечивающего концентрирование сорбата, в ряде случаев вызывает искажение пиков — происходит их чрезмерное расширение и даже расщепление (раздвоение) на хроматограмме. Распределение сорбата в пределах смоченного участка КК изучали с помощью методики, описанной в [69]. В УФ-свете (в отдельной камере) рассматривали распределение перилена на поверхности КК после ввода концентрированных растворов перилена. Последующие опыты с разбавленными растворами перилена были проведены при тех же условиях дозирования с регистрацией хроматограммы и сопоставлены с визуальными наблюдениями. В случае прямого ввода пробы на КК при 25°C примесь не всегда распределяется по колонке в виде равномерной пленки. В зависимости от условий, большая часть примесного компонента сосредотачивается на концах зоны жидкости длиной в несколько десятков сантиметров. В этом случае на хроматограмме наблюдают расщепленные пики, первый из которых обычно выше второго. При вводе через испаряющий дозатор перилен концентрируется главным образом в горячей зоне у входа в КК. При этом пики имеют форму «стула» с площадкой, обращенной в сторону начала опыта. В опытах со смесью *n*-алканов C_{12} — C_{36} , разбавленной ацетоном (1 : 2·10⁵), при программировании температуры от 30 до 300°C хорошо видны искаженные пики всех компонентов.

В [79] были исследованы условия формирования узкой полосы примесей при вводе пробы в КК через испаряющий дозатор. Температуру испарителя и колонки в период ввода поддерживали одинаковой

(25° С). Было изучено 10 растворителей разных классов с $t_{\text{кип}}$ до 69° С. Для улучшения разделения авторы рекомендуют уменьшать температуру колонки, выбирать менее летучий растворитель для анализа более тяжелых алканов, наносить достаточно большое количество жидкости и т. д.

В [86] сформулированы основные причины расширения полос на слое КК и искажения пиков на выходной кривой. На примере анализа α -алканов C_{22} , C_{26} и C_{30} было показано, что многократное уменьшение толщины пленки НФ (при ее смывании) в пределах от 2 до 0,03 мкм приводит к пропорциональному снижению пиков. Фактически автор в этом случае перешел к рассмотрению ХД на инертном носителе.

Опыт применения ЭР показал, что ввод больших доз в КК приводит к смыванию НФ с начального участка КК, ее накоплению на некотором расстоянии от места ввода и, в конечном счете, к ухудшению эффективности и даже закупорке колонки. Для того чтобы исключить эти нежелательные явления, была разработана методика предварительного смывания НФ с первых двух метров КК [94]. Для этого микроширипцием с помощью эластичного соединения вводили около 150 мкл метиленхлорида, содержащего 0,1% карбовакса 1000, а затем через несколько секунд выдували жидкость в обратном направлении. Операцию повторяли трижды. На участке КК длиной 2 м можно наносить пробы объемом 5—8 мкл. В [87] подробно описаны различные способы приготовления КК без НФ на начальном участке, включающие ее экстракцию и выживание. Применяют также пустые форколонки, соединенные с КК либо гибкой тефлоновой трубкой, либо с помощью соединений на резьбе или на kleю. Фирма «MEGA» поставляет готовые КК со свободным концом (длиной 3 м).

В работах [77, 78, 95] систематизируется ряд новых факторов, приводящих к расширению и искажению пиков, а также рассматривается механизм формирования полосы сорбата в зависимости от условий опыта. Единственный способ дозирования, обеспечивающий острые начальные полосы сорбата — ввод с делением потока. Остальные методы требуют концентрирования, по крайней мере, до 0,1 с (или нескольких мм на слое). Расширение полос при дозировании больших проб, может возникнуть по двум причинам. Во-первых, при вводе пробы через испаряющий дозатор без деления потока, процесс перевода пробы из испарителя на слой КК приводит к значительному увеличению времени дозирования (в среднем до 30—60 с), что вызывает размывание пиков на хроматограмме — так называемое «размывание полос во времени» (band broadening in time). Пики компонентов на хроматограмме имеют одинаковую ширину. Расширение пиков устраняется улучшением условий конденсации, применением дополнительного растворителя (ограничителя) (см. гл. IV) и программированием температуры КК (расширение пиков не наблюдается для веществ, которые элюируются при температуре колонки на 60—80° С выше начальной). Вторая причина расширения полос связана с распределением жидкости, а с нею и сорбата, на определенном, достаточно протяженном участке КК — так называемое «размывание полос в пространстве» (band broadening in space). В среднем, смоченный участок может занимать от 10 до 60 см длины на входе в КК. В этом случае величина эффекта зависит от соотношения длин смоченного и покрытого НФ участков колонки. Так для колонки длиной 15 м смачивается примерно 2% ее длины, что уменьшает число теоретических тарелок (ЧТТ) ~ в 5 раз. «Расширение полос в пространстве» проявляется для пиков тяжелых компонентов (с относительной емкостью $k' > 30—50$) и не зависит от программирования температуры. В работах [77, 78] отмечается, что все указанные выше типы размывания зависят от отношения упругостей анализируемого вещества и растворителя. Процессы на растворителе рассматриваются как первая стадия хроматографического разделения. Для изучения процесса выделения примеси из растворителя была разработана методика отбора проб на разных стадиях отгона растворителя [78]. Отрезок капилляра длиной

1 м, дезактивированного карбоваксом, помещали между дозатором и КК. Такую форколонку, содержащую всю пробу, выдерживали определенное время на входе в КК, затем выдували в атмосферу остаток пробы и заканчивали опыт. При использовании неполярного растворителя (гексана) более высококипящие алканы всегда выходили в виде узких пиков, причем элюировались из форколонки на КК вместе с последней порцией растворителя. Если опыт проводили в условиях отсутствия конденсации (при использовании в качестве растворителя пентана, дозируемого через испаритель), то все пики расширялись в одинаковой степени, соответствующей времени перевода сорбата на КК. Образование узких пиков алканов объясняется протеканием двух типов ХД-процессов. Прежде всего, менее летучие примеси, обладающие значительно меньшей упругостью, чем растворитель, даже при резком перепаде температур на коротком участке между испарителем и КК будут концентрироваться вблизи замыкающего фронта растворителя. Кроме того, в результате ограничительных процессов ХПБН (см. ниже), устраняется возможность появления ступеней перед пиками. Влияние этих двух ХД-процессов на формирование узких пиков в [77, 78] не рассматривается.

4. Распределение сорбата по слою и определение легких примесей

При разработке прямого метода анализа органических примесей в воде было установлено, что все слабо растворимые в ней углеводороды выходят из изотермической ХД-колонки практически сразу же одним пиком [45, 46]. Возможность выделять примеси в виде узкой зоны позволила нам разработать ряд ХД-методик определения нефтепродуктов в воде [49]. Показана возможность определения растворимости алканов (C_6 — C_9) в воде при концентрациях 1—10 мг/л, а также определения в воде содержания углеводородов бензиновой фракции.

При определении легких примесей на КК также наблюдалось их выделение с первыми порциями растворителя [78]. Так, в течение 20 с примерно 90% пропанола-2 переходило из гексана в КК. Как правило, такие условия возникали при сильном различии в полярности растворителя и сорбата (например, этанол — примесь, гексан — растворитель).

Наряду с нормальным ЭР в [96] обсуждается «обратный эффект растворителя», который проявляется в расширении и искажении формы пиков веществ, выходящих до основного компонента. В растворе ундеана определяли как легкие примеси — *n*-алканы C_7 — C_{10} и некоторые ароматические соединения, так и тяжелые — дурол и додекан. Опыты проводили с небольшим делением потока (1 : 100) при величине дозы 0,015—8,0 мкл. Эффективность, выраженная числом теоретических тарелок, для легких компонентов падала с увеличением дозы в 2—4 раза. Это объясняют тем, что полоса сорбата попадает в поле с отрицательным градиентом распределения жидкой фазы (участок II, рис. 6). В результате задержки замыкающего края полосы и ускорения переднего проявляется обратный ЭР, приводящий к искажению пиков. Для тяжелого компонента — дурола наблюдалось возрастание ЧТГ в 9 раз [96]. Этот эффект обсуждался так-

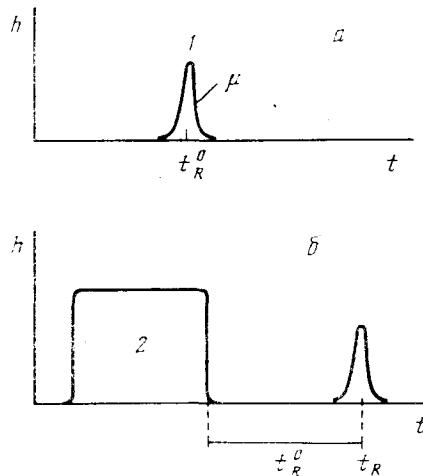


Рис. 7. Схема, поясняющая расчет ЧТГ (а) при вводе пробы без растворителя (а) и с растворителем (б); 1 — примесь; 2 — растворитель; t_R^0 — время удерживания, μ — ширина пика [96]

же в [97, 98], где получили аномально высокие значения эффективности по *n*-алканам C₈ и C₁₀ (соответственно 4390 и 14 400 тарелок/м). Формальное применение известного выражения для ЧТТ (рис. 7):

$$n = \frac{5,54}{L} \left(\frac{t_R}{\mu} \right)^2$$

приводит к завышенным его значениям. При определении истинного времени удерживания компонентов для правильного расчета термодинамических характеристик веществ и их идентификации необходимо также учитывать сдвиг времен удерживания. Использование более тяжелого растворителя приводит к увеличению времени выхода примесных компонентов. Такой же эффект достигается на более легком растворителе (пентан, гексан) при увеличении дозы.

На примере определения примесей хлороформа в растворителях рассмотрены факторы, приводящие к искажению формы пиков [99]. Авторы утверждают, что искажение пика за счет частичного улавливания примеси не может быть устранено с помощью последующего процесса на насыщенной растворителем НФ. Совершенные по форме пики хлороформа были получены только при использовании в качестве растворителя воды, ацетона и диэтилового эфира в сочетании с полярной НФ. В первых двух случаях удачный результат объясняется образованием азеотропов в указанных системах, что приводит (как отмечалось выше) к быстрому выделению примеси из основного компонента.

Работы [100, 101] посвящены изучению дополнительного размывания пиков веществ, выходящих перед растворителем. В опытах с модельными смесями *n*-алканов C₅ — C₁₂ в октане и этаноле показано, что «хорошо» улавливаемые компоненты выделяются узкими пиками, а «плохо» улавливаемые — широкими ступенями. Следует отметить, что граница между «плохо» и «хорошо» улавливаемыми примесями неопределенна и связана по мнению авторов [100] с процессами дистилляции. В соответствии с выше приведенной классификацией примесей на легкие и тяжелые [49], следует различать примеси, способные к образованию растворов с упругостью большей или меньшей, чем растворитель. Так, при использовании в качестве основного компонента этанола, все алканы до *n*-гептана образуют азеотропные смеси [83] и будут выделяться на переднем фронте растворителя. Более высококипящие *n*-алканы, не образующие азеотропы, должны выходить после более летучего растворителя. Рекомендуемое увеличение начальной температуры колонки для сокращения времени ввода растворителя может привести лишь к частичному сужению пиков [100]. Более радикальным средством для сжатия пиков легких примесей является создание отрицательного градиента температуры (см. гл. V).

Рассмотренные в настоящем разделе вопросы показывают, что изотермическое элюирование представляет собой начальную стадию ХД-разделения и в ряде случаев может быть непосредственно использовано для концентрирования и определения примесей.

IV. ОГРАНИЧИТЕЛЬНАЯ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИЯ

В предыдущем разделе было показано, что при ИЭ смеси происходит чрезмерное размывание как легких, так и тяжелых пиков примесных компонентов. Расширение полос сорбатов, а также потери веществ, связанные с выделением примесного компонента вместе с зоной растворителя, можно устранить с помощью ограничительной ХД [2, 8, 9].

Ограничительная ХД заключается в том, что в колонку, заполненную инертным носителем, предварительно, до ввода разделяемой смеси, наносят дозу чистого вещества, упругость которого больше или равна упругости компонентов смеси. В качестве такого соединения, называемого ограничителем, может быть использован основной компонент смеси — растворитель; в том случае, если не требуется определять более легкие компоненты.

Механизм действия ограничителя на колонке без НФ поясняется на рис. 8. В исходный момент ограничитель 3 нанесен на участок II колонки, а смесь (1, 2) на участок I (см. рис. 8, а). На первом этапе элюирования (см. рис. 8, б) протекают следующие процессы. На замыкающем фронте происходит ранее описанное (см. рис. 3) фронтальное ИЭ смеси, приводящее к выделению чистого, менее летучего компонента 1. На переднем фронте зоны 1, 2 насыщенные пары переводятся потоком газа-носителя на участок II и конденсируются на замыкающем фронте ограничителя. В соответствии с законами дистилляции [80], одновременно с образованием зоны смеси исходного состава должен высвобождаться чистый более летучий компонент 2, который образует свою зону, промежуточную между зонами смеси и растворителя. Как следует из теории ограничительной ХД [21], скорость движения замыкающего фронта зоны смеси (u_2') (рис. 8, в) больше скорости переднего фронта (u_2''):

$$u_2' = \frac{\alpha c_2^0}{q_{1,2}} > u_2'' = \frac{\alpha c_1^0}{q_{1,2}} \quad (13)$$

где $q_{1,2} = q^{II}/(N_2 + \beta_{2,1}N_1)$ — количество жидкой смеси 1, 2 в единице объема колонки на участке II. Это приводит к тому, что зона смеси 1, 2 на слое исчезает, и, в конечном счете, компоненты смеси полностью разделяются (см. рис. 8, г). Типичная ХДГ для этого случая представлена на рис. 8, д. Таким образом разделение в ограничительной ХД — это результат многократных фронтальных разделительных процессов на замыкающем и переднем фронте жидкости. В [6, 8] выведено соотношение, связывающее количество ограничителя ($Q_{\text{огр}}$) и величину дозы ($Q_{\text{см}}$, известного состава), при котором обеспечивается полное разделение смеси:

$$\frac{Q_{\text{огр}}}{Q_{\text{см}}} \geq \frac{N_2 + \beta_{2,1}N_1}{\beta_{2,3}(\beta_{2,1} - 1)} \quad (14)$$

где $\beta_{2,1} = c_2^0/c_1^0$; $\beta_{2,3} = c_2^0/c_3^0$. Из этого соотношения следует, что требуется определенная длина слоя, на котором замыкающая граница образующейся зоны 1, 2 (см. рис. 3, в) должна успеть догнать переднюю границу прежде, чем она выйдет из колонки. По существу основной процесс разделения смеси происходит и завершается на участке II ограничителя. Из (14) следуют частные случаи для двух задач определения примесей.

$N_1 \rightarrow 0$ — определение тяжелой примеси. Для этого в качестве ограничителя целесообразно применять чистый растворитель. Тогда $\beta_{2,3} = 1$ и получаем соотношение:

$$Q_{\text{огр}} \geq Q_{\text{см}} / (\beta_{2,1} - 1) \quad (15)$$

В этом случае, в отличие от ХДГ примесного компонента, полученной при ИЭ (см. рис. 3, ж), на выходной кривой наблюдается узкий пик примеси (без пологого ступенчатого участка), который находится на замыкающем фронте растворителя (см. рис. 8, е).

$N_1 \rightarrow 1$ — определение легкой примеси. При таких условиях соотношение (14) принимает вид:

$$Q_{\text{огр}} \geq Q_{\text{см}} \beta_{3,1} / (\beta_{2,1} - 1) \quad (16)$$

Примесь будет концентрироваться на границе между ограничителем и основным компонентом смеси.

Из уравнения (14) и его следствий вытекает, что в большинстве практических случаев ($\beta_{2,1} < 2$) для полного разделения смеси и выде-

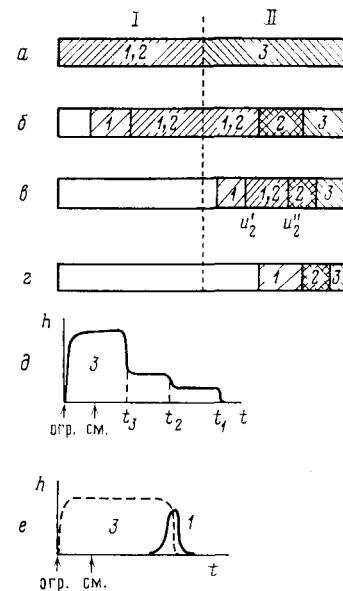


Рис. 8. Схема ограничительной ХД [21]

ления примеси объем ограничителя, как правило, должен превышать величину дозы разделяемой смеси. Большие количества ограничителя требуются как при разделении компонентов смеси с близкой упругостью, так и при выделении более летучего компонента смеси и использование более летучего ограничителя.

В работе [76] также рассматривались вопросы теории процесса выделения примесей, представляющего собой фактически ограничительную ХД. Получено соотношение для величин доз растворителя и пробы, которые обеспечивают полное выделение тяжелого примесного компонента в виде одного пика на хроматограмме, в частности совпадающее с нашим выражением (15). Вывод дан на основе рассмотрения элюирования зоны примесного компонента по более летучему растворителю. Скорость движения переднего фронта (u_2'') авторы определяют в соответствии с коэффициентом распределения, что в общем случае неверно, поскольку, как следует из уравнения (13), при больших концентрациях сорбата величина u_2'' зависит от состава смеси.

Экспериментальную проверку основных соотношений ограничительной ХД мы проводили на набивной колонке [6, 8]. Было показано, что применение ограничителя приводит к концентрированию веществ. Так, если концентрация вещества в газовой фазе ниже давления насыщенного пара и оно поступает с потоком на колонку, заполненную более летучим растворителем, то данный компонент будет накапливаться на замыкающем фронте растворителя и в результате ХД-разделения может образовать зону чистой жидкости при концентрации насыщенного пара в газовой фазе. Этот принцип накопления был реализован в [43, 44] при определении тяжелых примесей в растворителе и было показано, что после однократного ввода дозы ограничителя можно многократно вводить дозы смеси и получать пропорциональное накопление примесей.

Анализ легких примесей в растворителях, даже при плохой растворимости примесных компонентов, часто затрудняется из-за медленного их выделения. Так при прямом анализе спиртов в воде зона примесей выделяется из предварительной ХД-колонки в течение нескольких минут в виде пика с затянутым «хвостом». Ввод ограничителя (этанола) позволяет собрать все вещество в виде узкой ступени, у замыкающего фронта ограничителя. В работах [48, 51] по анализу примесей в объектах продуктов брожения (виноматериалы, коньяки и др.) было замечено, что накопление примесей на границе между двумя зонами растворителей (этанол — вода) приводит к дополнительному сжатию пиков примесей. Была разработана методика определения в виноматериалах примесей, которые выделяются на переднем фронте этанола, на границе между этанолом и водой и на замыкающем фронте воды [48].

В работах зарубежных авторов принцип ограничительной ХД был использован для определения примесей при прямом дозировании [72, 73].

В [72] впервые использован предварительный ввод растворителя для полного выделения примеси. Так, для определения карбитола в водной пробе объемом 20 мкл предварительно на колонку вводили 20 мкл чистой воды. Автор при этом указывает на необходимость выбора соответствующей величины дозы растворителя для достижения полного выделения примесного компонента.

В [73] рассматривается метод ввода больших газовых проб (при парофазном анализе), который является развитием метода прямого ввода с ЭР. Пробы смесей октана в воздухе вводили с помощью обычного дозатора, допускающего деление потока. Эти опыты следует рассматривать как вариант ограничительной ХД, при которой конденсация большой газовой пробы в КК проводится с помощью предварительно введенного в нее растворителя. Наблюдавшиеся в экспериментах заниженные значения высот пиков октана при увеличении интервала между вводом жидкой и газовой проб связаны с тем, что основная часть октана не успевала «догнать» замыкающий фронт ограничителя (см. рис. 8, в). В работе проведено количественное исследование условий,

при которых проявляется ЭР. Одновременный ввод растворителя и газовой пробы естественно привел к отрицательному результату — большая часть октана прошла в КК, не задерживаясь на гексане. После замены растворителя на пентан и увеличения дозы с 2,5 до 3,5 мкл ограничительный эффект не наблюдался при температуре КК 35°C (видимо пентан не конденсировался). При комнатной температуре был замечен умеренный эффект удерживания примеси.

Рассмотренный в настоящем разделе процесс ограничительной ХД служит эффективным средством изотермического концентрирования и выделения примесей из растворителей.

V. ТЕРМИЧЕСКАЯ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИЯ

Как уже отмечалось выше, при ИЭ смеси происходит лишь частичное разделение на индивидуальные компоненты (см. рис. 3). Для полного разделения смеси необходимо обеспечить условия конденсации образующихся насыщенных паров на переднем фронте полосы. Наиболее простой способ создания условий конденсации — использование температурного поля с отрицательным градиентом (температура должна монотонно понижаться от входа к выходу из колонки, рис. 9, а, б). В условиях термической ХД [7] многократность процессов конденсации и испарения достигается в результате движения всей смеси вдоль слоя, что приводит к ее разделению до чистых веществ на выходе из колонки (рис. 9, д). Выходная кривая (ХДГ) имеет ступенчатый вид (см. рис. 9, е), где высота ступени отвечает давлению насыщенного пара, а длительность — количеству каждого компонента. Примеси в ХД будут концентрироваться на переднем или замыкающем крае основного компонента (в зависимости от типа образующегося раствора [49]). Как правило, концентрация примесного вещества в пробе недостаточна для образования отдельной зоны и поэтому примеси будут выделяться в виде узких полос (см. рис. 9, ж).

Градиент температуры — наиболее действенное средство разделения в ХД. В отличие от хроматографии, неподвижное температурное поле в ХД приводит к концентрированию веществ, так как вдоль слоя непрерывно происходят многократные акты конденсации смеси, каждый из которых приводит, в соответствии с законами дистилляции [80], к высвобождению более легкого компонента и разделению смеси в целом. Следует отметить, что в ректификации также возникает продольный градиент температуры, но его характер всецело определяется составом образующихся смесей в каждом сечении колонки. При непрерывном разделении смеси в адиабатических условиях вдоль насадки возникает стационарное распределение концентраций. Тепло, подводимое к нижней части колонки, приводит к кипению жидкости во всех сечениях; при этом температура может меняться только в интервале $t_{\text{кип}}$ разделяемых компонентов. В отличие от ректификации, в ХД градиент температуры задается извне. Процесс основан не на кипении, а на испарении. Дискретность ввода, отсутствие противоточного стекания и наличие движения по слою, также как и в хроматографии, при-

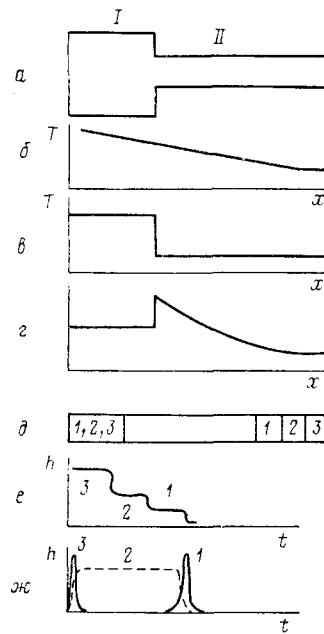


Рис. 9. Схема термической ХД [7]; а — соединение дозатора (I) и колонки (II); б — температурное поле в термической ХД; в — то же с испаряющим дозатором; г — то же вдоль ХД-колонки; д — распределение компонентов 1, 2 и 3 на слое; е — ХДГ смеси; ж — ХДГ примесей 1 и 3 в растворителе 2

водят к более простому способу реализации многократных актов разделения, что позволяет повысить эффективность разделения. По сравнению с хроматографией в режиме разделенных компонентов термической ХД (см. рис. 9, δ) наблюдаются стационарные фронты [19] и отсутствует прогрессирующее размытие полос. В термической ХД разделение протекает не только через фронтальные стадии на замыкающем и переднем фронте жидкости (как в ограничительной ХД), но и вдоль всего слоя смеси, так как конденсация осуществляется во всех сечениях колонки. Визуальные исследования термической ХД показали, что каждый компонент ширококипящей смеси занимает определенный участок колонки, в пределах которого соблюдается равномерность распределения жидкости по слою (величина q составляет 0,2 мл жидкости в 1 см³ колонки). Обе границы сильно смоченного участка (передняя и замыкающая) перемещаются вдоль слоя так, что ширина зоны остается неизменной. Это позволило разработать простой визуальный метод анализа высококипящих веществ [22].

В отличие от ИЭ (см. гл. III) и парофазного анализа [81, 82] термическая ХД приводит к концентрированию легких примесей. Так, в [50] было показано, что при анализе смеси бутанол — вода на изотермической колонке, несмотря на наличие положительных отклонений от закона Рауля ($\gamma_2=45$), бутанол выходит в виде пика с сильно растянутым основанием. Создание продольного градиента температуры приводит к сжатию полосы спирта и его обогащению в 250 раз. При эффективном протекании термической ХД, как отмечалось выше, примеси выделяются на обоих краях основного компонента. Поэтому возможны варианты группового разделения примесей. В [15] на примере выделения бутанола и уксусной кислоты из воды, показано, что, варьируя величину дозы, можно регулировать расстояние между указанными компонентами.

В режиме термической ХД получены все основные результаты по анализу примесей. Описанные методики разрабатывались главным образом применительно к определению примесей в водных объектах [49]. Предложено два варианта анализа: прямой, когда анализируемая водная смесь вводится непосредственно в ХД-колонку и косвенный, когда проводят предварительную экстракцию определяемых веществ растворителем. Степень дополнительного обогащения за счет экстракции составляла (в зависимости от соотношения объемов водной пробы и растворителя) от 40 до 200. На основе первого варианта анализа разработаны следующие методики [45—51]: определение углеводородов растворенных в воде, выделение бензиновой фракции и ее груповая разгонка, определение хорошо растворимых в воде легких спиртов (C_1 — C_5), а также раздельное определение плохо растворимых фракций высококипящих спиртов (C_7 — C_{13}). Для анализа продуктов брожения, содержащих два основных компонента (вода и этанол), разработана методика определения примесей, которые выделяются до этанола, на границе этанол — вода и после воды. Относительное стандартное отклонение при определении концентрации спиртов на уровне 10—100 мг/л составило 0,2—0,5 при доверительной вероятности 0,95. При проведении измерений на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) спиртов в питьевой воде (0,1 мг/л) обнаружено изменение состава растворов на 20—30% за несколько часов. Использование растворителя в косвенных методах (гексан или четыреххлористый углерод), а также дополнительного растворителя в прямых методах (этанол) дает возможность определять компоненты, плохо растворимые в воде и образующие с ней эмульсии. Чувствительность косвенных методов анализа нефтепродуктов с $t_{кип}$, соответствующими n -алканам C_7 — C_{20} составила 0,014 мг/л и лимитировалась чистотой используемых растворителей [45, 93].

В [15, 105, 106] рассмотрены особенности ХД, которые возникают при использовании движущегося температурного поля с отрицательным градиентом — так называемая хроматермодистилляция (аналог

хроматермографии). Этот метод обеспечивает концентрирование примесей, менее летучих, чем растворитель, за счет их выделения при более высоких температурах, а также позволяет сократить время анализа.

Рассмотрим работы, в которых ЭР обеспечивался за счет отрицательного градиента температуры по колонке. В первоначальном варианте метода прямого ввода [53, 55] использовали обычные дозаторы для КК, в которых на период дозирования (30 с) закрывали сброс газа-носителя. В этом случае использовался резкий градиент температуры (рис. 9, в) — пробу испаряли при высокой температуре (210°C) и конденсировали на КК при комнатной. В первых же работах было обнаружено сжатие полосы примеси. Для изучения эффекта сжатия пробу вводили с разной длительностью ($\tau_{\text{вх}}$) и измеряли ширину полосы сорбата на выходной кривой ($\tau_{\text{вых}}$). Отношение этих величин характеризовало степень обогащения, которая постепенно возрастала в ряду циклоалканов от C_4 до C_8 и достигала ~ 10 . Была также разработана методика анализа со сбросом растворителя. К дозатору подключали отрезок капилляра длиной 1,6 м, устанавливали рабочий расход, вводили пробу в испаритель (при 210°C) и в течение 30 с проводили ее конденсацию на капилляре при 25°C . Затем поток газа закрывали, подсоединяли с помощью тефлоновой трубки выходной конец капилляра к основной КК и начинали опыт с программированием температуры. При этом было показано, что потери легких компонентов (C_4 — C_5), выходящих вслед за растворителем, составляют 60—80%, а более тяжелого C_6 — 10%. Опыты с разрезанием входного капилляра на три части (40, 40 и 80 см) и последующим анализом их содержимого на КК подтверждают, что в ХД менее летучие примесные компоненты накапливаются на замыкающем фронте растворителя. Использование слишком короткого (хотя и с большим градиентом) температурного поля (рис. 9, в) при небольшой разности упругостей растворителя и анализируемых веществ приводит к снижению эффективности ХД-разделения. Неполное извлечение из растворителя даже тяжелых примесей свидетельствует о том, что однократного акта конденсации в термическом варианте ХД недостаточно.

В работе [79] отмечается, что различие температур испарителя и КК может быть использовано как при парофазном анализе в отсутствие растворителя, так и при анализе проб с растворителем. При сдвиге колонки в термостате создается больший градиент и в результате улучшается форма пиков [86].

Из предыдущих работ по ЭР не было ясно, в какой мере этот эффект определяет процесс концентрирования примеси, поскольку можно было также предположить, что оно связано с низкотемпературным извлечением. Работа [94], выполненная с использованием дозатора для прямого ввода пробы непосредственно на КК [67], была посвящена изучению условий, позволяющих разграничить эти процессы.

В [102] рассмотрены некоторые теоретические вопросы, связанные с искажением формы полосы сорбата при прямом дозировании на охлажденную колонку. Авторы полагали, что прямой ввод приводит, в основном, к распределению жидкости с уменьшающимся ее количеством по ходу газа-носителя. Поэтому должно наблюдаться искажение, обусловленное процессом обратного ЭР (см. рис. 6, участок II) [96]. При чрезмерном охлаждении начального участка КК будет возникать градиент температуры, повышающейся вдоль КК, что также усилит «обратный ЭР». Из рассмотрения характеристик удерживания, принятых в ГЖХ [89], следует, что при этом будет происходить расширение полосы в температурном поле. Для сжатия пиков авторы работы [102] предлагают создавать отрицательный градиент температуры, т. е. фактически вносить в методику эксперимента элементы термической ХД. Для этого необходимо в устройствах, описанных в [103, 104], подавать охлаждающий воздух в направлении, противоположном ходу газа-носителя со стороны более теплого термостата колонок.

Для оценки возможностей предлагаемого метода, а также сопоставления ожидаемых результатов с фактически получаемыми данными про-

ведем следующий расчет. Будем считать, что концентрацию примесного вещества измеряют пламенно-ионизационным детектором, чувствительность которого во всех сравниваемых методиках одинакова и составляет $c_{\text{пид}} \approx 10^{-4}$ (об. %). Такую концентрацию с помощью рядового детектора можно зарегистрировать на шкалах электрометра $10^{-11} - 10^{-12}$ А. Минимально определяемая концентрация в исходной смеси (вводимой в хроматограф) связана с параметрами опыта следующей формулой:

$$c_{\text{мин}} = \frac{c_{\text{пид}} \cdot v_0 t_\mu M}{2,24 \cdot V_{\text{дз}}} \quad (\text{мг/л})$$

где v_0 — скорость потока газа-носителя, мл/мин, t_μ — ширина пика на хроматограмме, мин; M — молекулярная масса анализируемого вещества принимается равной 100, $V_{\text{дз}}$ — объем вводимой пробы, мл. Рассмотрим числовые данные для двух основных случаев.

1. Анализ на заполненной хроматографической колонке с вводом пробы в ХД-форколонку. Примем, что $v_0 = 20$ мл/мин, $t_\mu = 0,5$ мин, $V_{\text{дз}} = 1$ мл. В этом случае $c_{\text{мин}} = 5 \cdot 10^{-2}$ мг/л, тогда как фактически определявшаяся в [45] концентрация равна $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

2. Анализ на КК с использованием методов прямого ввода пробы. Если $v_0 = 2$ мл/мин, $t_\mu = 2$ с, $V_{\text{дз}} = 10$ мкл, то $c_{\text{мин}} = 3 \cdot 10^{-2}$ мг/л. В работах по ЭР приводятся результаты анализа растворов, содержащих 1—20 млн⁻¹ вещества. В обоих приведенных случаях, несмотря на различие в величине дозы в 100 раз, $c_{\text{мин}}$ одного порядка. Это объясняется большей эффективностью КК, работающей при меньшей скорости потока, что приводит к выделению примеси в небольшом объеме и, соответственно, к большей чувствительности измерений на КК. Из приведенных данных следует, что использование ХД-форколонки в сочетании с КК, при сохранении эффективности последней, может привести к повышению в чувствительности еще на два порядка и позволит перейти к уровню определяемых концентраций около 0,1 млн⁻¹.

Работы по термической ХД свидетельствуют о том, что градиент температуры в наибольшей степени влияет на разделение смеси. Для усиления эффекта концентрирования можно сочетать процессы ограничительной и термической ХД [74].

VI. ХРОМАТОГРАФИЯ ПАРОВ, БЛИЗКИХ К НАСЫЩЕННЫМ

В настоящем разделе рассмотрены работы, в которых во время дозирования происходит большая перегрузка неподвижной фазы растворителем. Выделение примесных компонентов на начальном участке колонки сопровождается процессами взаимодействия сорбатов не только с НФ и растворителем, но в ряде случаев, и друг с другом. Эти явления описываются хроматографией паров, близких к насыщенным [9, 15, 17], в которой рассматривают процессы при больших концентрациях, отвечающих вогнутым участкам изотерм сорбции (рис. 10, а).

Как известно из общей теории хроматографии [56, 88], при вогнутых изотермах сорбции полоса анализируемого вещества должна иметь сильно размытый передний и обрывистый замыкающий фронты (см. рис. 10, б). На выходной кривой регистрируется размытый «язык» и обрывистый «хвост» (см. рис. 10, в). Такого рода хроматограммы наблюдаются в газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии при концентрациях, близких к насыщенным. Ввод больших проб в хроматографическую колонку приводит к вогнутым изотермам сорбции как для растворителя 2, так и для примеси 1. Скорость перемещения по слою точек переднего размытого фронта описывается производной от уравнения (1), а скорость движения по слою замыкающего обрывистого фронта определяется, в соответствии с балансом, наклоном прямой ОМ (см. рис. 10, а), проведенной от начала координат O и через точку M , соответствующую максимальной концентрации на фронте. Прямая ОМ, проведенная для замыкающего фронта более летучего компонента 2, пересекает изотерму компонента 1 в характерной точке (K). Все точки перед-

него фронта компонента 1, для которых производная меньше наклона прямой ОМ, двигаются по слою быстрее замыкающего фронта компонента 2 и, следовательно, могут его догнать. Это приводит к «ограничительному эффекту» — компонент 1, растворяясь на замыкающем фронте ограничителя 2, замедляет свое движение и концентрируется. В соответствии с балансом на границе зон, должно выполняться равенство:

$$a_2/c_{2M} = a_1/c_{1K} \quad (17)$$

где c_{1K} , c_{2M} — концентрации в газовой фазе, соответствующие точкам K и M ; a_1 и a_2 — величины адсорбции при этих концентрациях. Следует подчеркнуть, что конечный результат обогащения определяется изотермами индивидуальных компонентов и не зависит от характера образующихся растворов в промежуточной зоне между компонентами. Хроматограмма менее летучего примесного компонента 1 может иметь либо ступенчатый вид, если начальная концентрация была меньше, чем в точке K , либо — нарастающий передний фронт в противоположном случае (см. рис. 10, ε). Однако в обоих случаях для концентраций на замыкающей границе растворителя должно выполняться соотношение (17).

В [5, 15, 17] показаны преимущества ввода больших доз на колонку с НФ для разделения смесей. Известно [56, 57], что увеличение дозы в традиционной хроматографии приводит к перегрузке колонки и ухудшению разделения из-за перекрывания пиков. Однако дальнейшее увеличение дозы позволяет перейти в режимы работы, где сказываются эффекты ХД. При этом проявляется влияние процессов взаимодействия молекул сорбата не только с НФ, но и друг с другом. В отличие от ХД в ХПБН возникает возможность использовать селективность сорбента для улучшения разделения. Градиент температуры и ограничитель способствуют протеканию дистилляционных процессов. Действие всех этих дополнительных факторов разделения проиллюстрировано на примерах [5, 15]. Так, после ввода 0,1 мл жидкой смеси гептан — циклогексан на изотермическую колонку (при 10° С) с трикрезилфосфатом получают хроматограмму, сходную с изображенной на рис. 10, δ . Фронтальные процессы на переднем и замыкающем краях полосы приводят к частичному выделению компонентов при наличии промежуточной зоны неразделенных компонентов 1 и 2. Применение отрицательного градиента температуры (от 75 до 10° С) позволяет достигнуть полного разделения смеси (рис. 10, e). С точки зрения традиционной хроматографии такой результат парадоксален, так как увеличение температуры колонки должно ухудшать селективность разделения. Полученные результаты связаны с ХД-процессами на НФ. Аналогичный эффект достигается применением ограничителя. В ХПБН, в отличие от ХД, возможно разделение азеотропов или трудно разделяющихся систем. Это продемонстрировано в [5, 15] на примере разделения смесей гептан — изооктан и бензол — циклогексан на НФ α -иоднафталине. Если в изотермических условиях (0° С) при дозе 0,04 мл компоненты не разделяются, то применение градиента (85—0° С) приводит к полному разделению смеси.

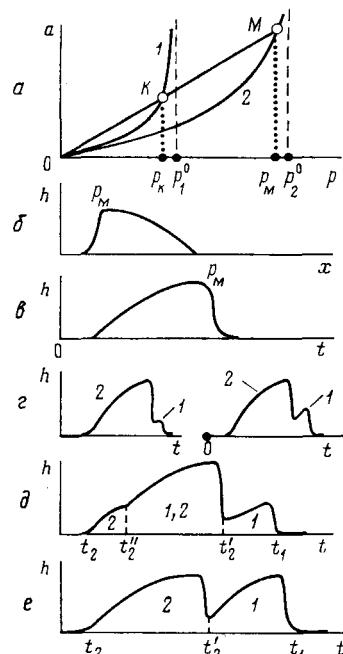


Рис. 10. Схема процесса ХПБН [15]; a — изотермы сорбции разделяемых компонентов 1 и 2; b — распределение компонента на слое; c — ХДГ одного компонента; d — возможные ХДГ при обогащении примеси; δ — ХДГ при частичном разделении смеси; e — ХДГ при полном разделении смеси

Процессы ХПБН проявляются и используются при концентрировании и определении примесей. В [44] короткую (20 см) хроматографическую колонку с термическим импульсом использовали на завершающей стадии после многократного ХД-накопления примесей алканов C_9-C_{11} в гептане. Наименьшая определяемая концентрация с использованием катарометра составила 10^{-3} об. %.

Для перевода примеси из предварительной ХД-колонки на последующую разделительную КК необходимо создать благоприятные условия для протекания ХПБН. При анализе примеси бутанола в воде [51] без ограничителя (этанола) или в условиях, исключающих конденсацию спирта (КК нагрета выше $t_{\text{кпп}}$ этанола), на хроматограмме появляется сильно размытый пик бутанола. В этом случае полоса бутанола переходит из ХД-колонки в КК в большом объеме газа (20 мл). Если между колонками поддерживать разность температур (от 70 до 20°C), обеспечивающую конденсацию этанола на начальном участке КК, то ширина пика бутанола на хроматограмме уменьшится в семь раз. В той же работе показана возможность сочетания ХД-форколонки с КК для увеличения величины вводимой пробы по крайней мере на порядок.

В работе [72] кратко обсуждается роль НФ при концентрировании примесей из пробы большого объема. Автор работы [107] рассматривал влияние больших проб, вводимых в колонку с НФ, на удерживание компонентов в условиях сильных отклонений от закона Рауля. Учитывая зависимость коэффициентов активности от мольной доли компонента в растворе, автор качественно определил характер изменения объема удерживания примеси с изменением величины дозы. Фактически в [107] сформулирована необходимость учета межмолекулярного взаимодействия в такой сложной системе, как компоненты анализируемой смеси и НФ, и влияние этого взаимодействия на результаты разделения. В [77] показано, что наличие или отсутствие НФ на начальном участке КК не влияет на форму пиков при их размывании. Это связано с присутствием большого количества растворителя, который преобладает на этом участке и создает необычно большую пленку. Однако при соизмеримых количествах НФ и растворителя проявляется их взаимное влияние на выделение примесей.

В работе [79] подбирался подходящий растворитель для ввода пробы с использованием ЭР. При этом было установлено, что должно существовать определенное соответствие между полярностями НФ, растворителя и сорбата.

Автор работы [108] специально изучал влияние полярности растворителя на форму пиков при прямом вводе пробы в КК. Была разработана новая методика предварительного ввода дополнительного растворителя [73]: несколько проб растворителей вводили одним шприцом с использованием воздушной пробки, разделяющей разные растворители. Установлено [108], что применение неполярных сорбатов (алканы) при дозировании в полярном растворителе (метаноле) приводит к асимметричным пикам на силиконовых фазах (типа SE 30 и 52). Использование слабополярного вторичного растворителя (циклогексана), который вводится до и после основной пробы и образует с первым растворителем азеотроп, позволяет выделить алканы в виде узких пиков. Происходящие процессы испарения растворителя сходны с азеотропной дистилляцией.

В [102, 108] предложен ряд способов «исправления» формы пиков, соответствующие нашим представлениям о процессе ХПБН. Отмечено, что полярные соединения в полярном растворителе имеют нормальные пики, а некоторые из них обнаруживают искаженную форму. Это связано с тем, что конденсированный растворитель препятствует проникновению неполярных веществ к НФ, находящейся на поверхности КК. Для улучшения процесса рекомендуют применять смесь растворителей, образующих азеотроп, который в равной мере будет проницаем как для полярных, так и для неполярных веществ. В [102] обсуждаются перспективы применения двух растворителей одновременно, для того чтобы

выяснить соответствует ли расщепленный пик одному веществу или нескольким.

В течение нескольких лет, начиная с 1976 г. опубликован ряд работ [109–112], где рассмотрены эффекты, происходящие в газо-жидкостной препаративной хроматографии при дозировании проб с большим содержанием основного компонента. Отмечался ряд особенностей, присущих рассмотренной выше ХПБН и наблюдавшихся при выделении примесей из *m*-ксилола (объем дозы – до 10 мкл) на колонке ($640 \times 1,4$ см), заполненной сферахромом с фазой ПЭГА 25%: при вогнутых изотермах сорбции *m*-ксилола наблюдается растянутый передний фронт основного компонента, а замыкающий – резко обрывается, что способствует четкому выделению примеси; увеличение пробы приводит к смещению времени удерживания примесных компонентов; наблюдается уменьшение ширины пика примеси, следующей за основным компонентом, по сравнению с дозированием равного количества индивидуального примесного компонента.

Последние два обстоятельства приводят к резкому возрастанию формальной величины ВЭТТ (в 10–20 раз), что также отмечалось в [113] и обсуждалось в гл. III настоящего обзора. Трактовка механизма происходящих явлений близка к предлагаемым в [60, 89] и в [52, 79] и основывается на рассмотрении элюирования полосы примеси на фоне бинарного раствора с градиентом концентрации основного компонента в НФ [114]. Как отмечают авторы [109], переход примеси в поле переменной сорбционной емкости аналогичен процессам, происходящим при нестационарной хроматографии. Рассматривая процессы с позиций ГЖХ, авторы [109] ясно формулируют идею о том, что основной компонент может играть роль «сорбата-концентратора» (другими словами – ограничителя). При этом чем раньше элюируется примесь после основного компонента, тем сильнее выражено концентрирование. Отмечается также, что основной компонент можно вводить после дозирования смеси, содержащей концентрируемые компоненты. Удобно использовать основной компонент, нерегистрируемый детектором. Эти особенности ХД-методов концентрирования примесей (при отсутствии НФ на обогатительной колонке) были использованы нами в более поздних работах [43–45].

Механизм образования узкой зоны примесного компонента в условиях ХПБН, обусловленный протеканием фронтально-сорбционных процессов на НФ, получил подтверждение в серии работ, опубликованных в 1983 г. [70, 71, 99–101]. Авторы экспериментально изучили процессы формирования полосы на двух участках начальной части КК. На участке I (см. рис. 5) происходит насыщение НФарами растворителя. Как было отмечено выше и показано в работах [10, 21, 49, 72], после элюирования пробы с участка I не все примесное вещество содержится на замыкающем фронте растворителя. Полное выделение примесного компонента в виде одного пика достигается применением ограничителя. Однако в ряде опытов и без применения ограничителя наблюдается полное выделение примеси в виде острого пика на хроматограмме – это происходит при последующем разделении введенной смеси на НФ в КК. Для изучения механизма процесса был проведен тонкий эксперимент по определению распределения вещества на слое [70]. Колонка длиной 20 м состояла из короткого травленного капилляра (1 м) и 15-ти секций с нанесенной НФ (OV-1), соединенных тефлоновыми трубками. Через некоторое время после ввода колонку разбирали и выдували в атмосферу сорбат, содержащийся в части КК, расположенной между дозатором и местом разъединения. Затем КК собирали и заканчивали хроматографический процесс. Большое число мест разъединения в первой половине КК и проведение опытов со сдвигом в 2–15 с позволяло получить подробную картину изменения распределения сорбата по слою во времени. Полученные результаты можно представить с помощью ряда диаграмм, приведенных на рис. 11. На выходной кривой для примеси, извлеченной из первой секции, наблюдается низкое «основание» (длительностью 110 с), а в конце зоны узкая «башня» (длительностью 5 с), площадь

которой соответствует содержанию 70% от введенного октана. Этот результат полностью согласуется с приведенным выше описанием выходных кривых, полученных на инертном носителе в работах [10, 72]. Теория данного процесса рассмотрена нами при изучении изотермического ХД-элюирования смеси [21] (см. стр. 1167).

Опыты [70], в которых изучали движение сорбата по НФ в КК, показывают, что первые 0,8 м полоса, состоящая из плоского «основания» и узкой «башни», перемещается практически без изменения. Затем на участке КК между 2 и 5 м от начала происходит быстрое сокращение «основания» за счет увеличения площади «башенной» части пика и к 6 м все вещество сосредоточивается в виде единого узкого пика. Этот результат подтверждается данными по сопоставлению скоростей движения переднего фронта «основания» полосы октана и ее замыкающей «башенной» части. «Основание» первые 5 м перемещается со скоростью 2,4 см/с, что связано с пребыванием в пределах зоны с большим количеством растворителя. На расстоянии 5–6 м от начала КК с НФ скорость переднего фронта октана возрастает до 8,5 см/с, соответствующей линейной

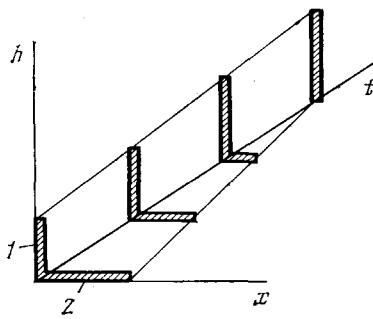


Рис. 11

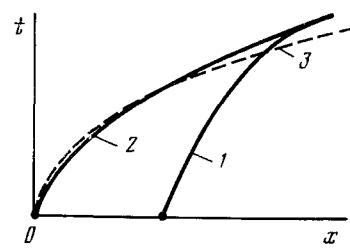


Рис. 12

Рис. 11. Распределение сорбата на участке колонки с НФ в различные моменты времени [70]; h и x — высота и ширина полосы на слое; 1 — «башенная часть», 2 — «основание»

Рис. 12. Графики движения фронтов сорбата и растворителя [70]; 1 и 2 — передний и замыкающий фронты сорбата, 3 — замыкающий фронт растворителя

скорости движения октана по НФ при полном отсутствии растворителя. «Башенная» часть полосы только первые 2 м проходит медленно, а затем на расстоянии 2–3 м от начала КК набирает максимальную скорость 9 см/с, что позволяет обоим фронтам объединиться через 3,3 мин вблизи отметки 6 м. Прохождение полосы сорбата через резкий замыкающий фронт растворителя приводит, по мнению авторов [70], к эффекту концентрирования. Первоначально полоса растворителя перемещается медленнее полосы сорбата, которая своей «башенной» частью длительное время примыкает к замыкающему краю растворителя. Это видно из графиков движения (рис. 12). На участке от 2 до 5 м замыкающий край растворителя начинает опережать на 2–3 с замыкающий край примеси. В этот период происходит ускорение обеих замыкающих границ (растворителя и примеси) и вблизи 5 м они соединяются с передней границей примеси, которая медленно перемещается в пределах насыщенной растворителем НФ. Далее замыкающий фронт растворителя опережает обе границы полосы примеси и продолжает двигаться по колонке. На коротких колонках (5–10 м) непосредственно за зоной растворителя через 3–5 мин получали пик примеси шириной 0,6–1,1 с.

В работе [71] подчеркивается, что эффект концентрирования на НФ, насыщенной растворителем, связан с различием скоростей движения фронтов растворителя и сорбата. Именно замедленная скорость движения замыкающего фронта растворителя при большей скорости сорбата по НФ, свободной от растворителя, приводит к сжатию полосы от 120 с

до 1 с. Авторы рассчитывают коэффициент удерживания $K_{уд}$ – отношение скоростей движения сорбата по НФ с растворителем и без него. В опытах с многократным последовательным вводом пробы и дополнительной «подпиткой» газом-носителем, насыщенным парами растворителя, была изучена зависимость $K_{уд}$ от природы НФ, растворителя и сорбата. При дозировании растворов декана в пентане (1 : 10³) через каждые 3 мин наблюдали отдельные пики декана, следовавшие с интервалами около 60 с ($K_{уд} \approx 3,5$). Аналогичные результаты получены при проведении дифференциальной ХД [16] с растворами летучих компонентов, которые используют в качестве НФ. Следует отметить, что увеличение дозы чистого ограничителя позволяет подобрать такие условия опыта, при которых примесь может собираться в виде одного пика от нескольких последовательных вводов пробы [44].

Вывод о том, что границы зон должны примыкать друг к другу мы сделали ранее [2, 9, 15] на основе рассмотрения вогнутых изотерм сорбции компонентов. Механизм концентрирования можно объяснить протеканием ограничительного процесса в ХПБН. Полоса растворителя по мере движения размывается и концентрация в максимуме кривой падает. Увеличение скорости замыкающего резкого края полосы связано с уменьшением наклона секущей ОМ на графике изотермы сорбции (см. рис. 10, а). Поэтому первоначально растворитель 2 работает как ограничитель до тех пор, пока секущая, проведенная из точки M изотермы сорбции растворителя (отвечающей максимуму концентрации), пересекает изотерму сорбции сорбата 1 (примеси). Этот период и обусловливает эффект резкого концентрирования. Из такого объяснения следует, что концентрация примеси в газовой и жидкой фазах должна возрастиать. По мере движения по слою НФ концентрация растворителя в максимуме уменьшается и он уходит вперед, как более легкий компонент, а сконцентрированные примеси узкими зонами перемещаются далее по колонке в соответствии со своими коэффициентами распределения в НФ.

Рассмотрение механизма концентрирования на основе изотермы сорбции позволяет предсказать конечный результат обогащения примеси на замыкающем фронте растворителя. Это не исключает подхода, связанного с учетом хроматографии на НФ с градиентным ее распределением. Однако в этом случае необходимо рассматривать движение НФ по слою. Некоторые количественные соотношения, описывающие движение фронтов сорбата при больших концентрациях, представлены в [15].

VII. УСТРОИСТВА ДЛЯ ВВОДА БОЛЬШИХ ПРОБ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Рассмотренные выше методы прямого дозирования потребовали создания новых конструкций дозаторов. В настоящем разделе мы рассмотрим только те дозирующие устройства, в которых ввод пробы сопровождается образованием большого количества жидкости на начальном участке колонки, где проявляются ХД-процессы. Система дозирования и методика ввода веществ во многом определяют качество разделения. При использовании высокоэффективной системы дозирования должны выполняться следующие требования [97]: отсутствие перекрывания пика растворителя с пиками разделяемых компонентов; исключение фракционирования компонентов пробы; воспроизводимость времен дозирования с относительным стандартным отклонением менее 0,1%; воспроизведение нормализованных площадей пиков с относительным стандартным отклонением менее 1%; сведение к минимуму процессов термического разложения, адсорбции и реакционных превращений; неизменность эффективности колонки; количественное и представительное извлечение как примесных, так и основного компонентов пробы; независимость процессов дозирования от условий работы колонки.

В работах по ХД-определению примесей [43–51] пробу в колонку вводили через обычные дозаторы, применяемые в серийных хроматографах (Цвет-100, ЛХМ-8МД и др.). Начальный участок колонки (около

10 см) находился в испарителе дозатора и проба шприцом вводилась непосредственно на слой. Применяли стеклянные и металлические U-образные и спиральные ХД-колонки длиной до 3 м, диаметром 2–4 мм, заполненные металлическими или травленными стеклянными шариками (фракция 0,25–0,5 мм) [44, 45, 49, 50]. В опытах по выделению примесей в режиме термической ХД вдоль колонки на участке до 1 м создавали температурное поле с отрицательным градиентом. Градиент задавали путем использования печи с обмоткой, выполненной никромовой спиралью с переменным шагом. Температуру вдоль слоя изменяли от $t_{\text{кип}}$ растворителя до комнатной. В испарителе температуру поддерживали несколько ниже $t_{\text{кип}}$ растворителя (см. рис. 9, ε), чтобы исключить попадание пробы во входные коммуникации, так как ввод больших количеств жидкости в сильно нагретую колонку сопровождается увеличением давления. Использование предварительной ХД-колонки позволяло (с помощью переключающего крана) вводить пробы объемом до нескольких миллилитров.

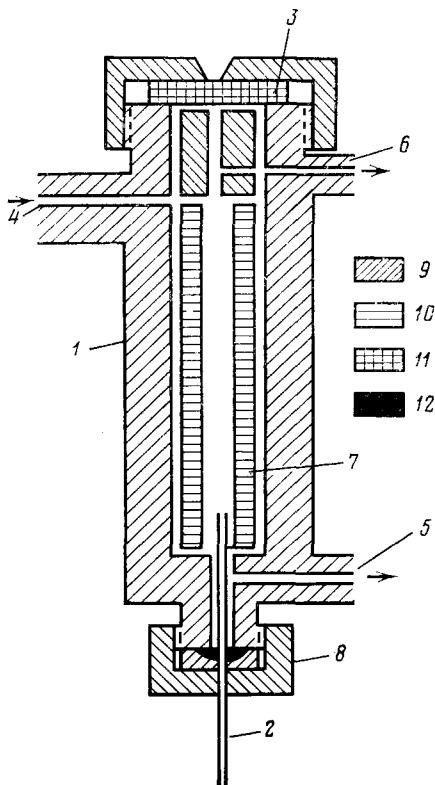


Рис. 13

Рис. 13. Схема испаряющего дозатора для ввода пробы без деления потока [52]; 1 — испаритель; 2 — КК; 3 — мембрана; 4, 5 — вход и выход газа-носителя; 6 — обдув мембраны; 7 — вкладыш; 8 — крепление КК; 9 — металл; 10 — стекло; 11 — резина; 12 — графит

Рис. 14. Схема дозатора для прямого ввода пробы в КК [117]: a — «макро»-вариант: 1, 2 — вход и выход газа-носителя; 3 — КК; 4 — уплотнение; 5 — тигель; 6 — кран; 7 — изоляция термостата; 8 — шток крана; b — «микро»-вариант: 9, 10 — микропипетка; 11 — силиконовая резина

Для прямого ввода без деления потока (ВБДП) проб в КК были разработаны специальные дозаторы. Первоначально [52] пробу вводили обычными дозаторами (рис. 13), в которых закрывали линию сброса (5) газа-носителя на период перевода пробы из испарителя в КК. Для исключения влияния мембранны (3) дозатора в работе [55] применяли специальное устройство с контролируемой утечкой газа. Затем фирмой

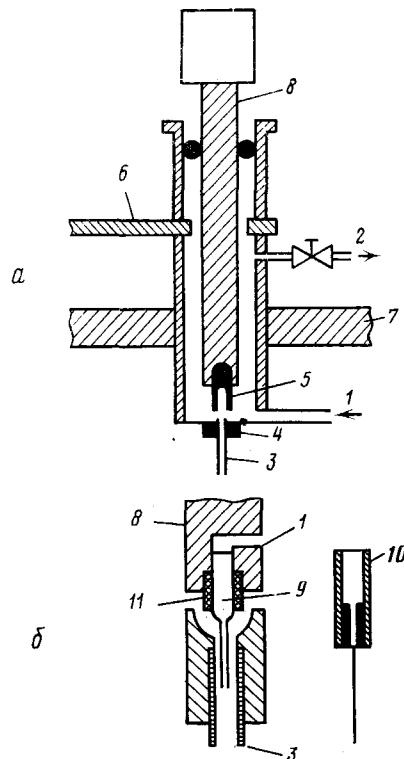


Рис. 14

«Carlo Erba» был сконструирован дозатор [52, 55], где мембрана омывалась отдельным потоком (6). Преимущества ввода без деления потока продемонстрированы при анализах примеси бензола в пентане ($0,01 \text{ млн}^{-1}$), стероидов, компонентов запаха табака и табачного дыма. Успешным было использование ввода без деления потока для анализа природных запахов и образцов окружающей среды [79]. Фирма «Hewlett Packard» выпустила руководства по применению серийных дозаторов для рутинных анализов [89].

Проанализировав существующие к тому времени системы дозирования в КК, авторы работы [97] пришли к выводу, что наилучшей системой ввода является ввод без деления потока.

Данные по воспроизведимости метода ввода без деления потока были получены [97] при использовании автоматического дозатора прибора «Varian-3700» на примере анализа смеси n -алканов C_{13} — C_{32} в режиме программирования температуры от 120 до 280°C . В качестве растворителя был взят n -декан. Относительное стандартное отклонение времени удерживания по результатам 11 измерений составило в среднем 0,05%, а для площади пиков — 1%. Выбор оптимальных значений параметров авторы [97] проводили с использованием симплексной методики планирования эксперимента. Предложено руководствоваться следующими правилами для выбора параметров: величина пробы — от 0,1 до 10 мкл; скорость ввода пробы — около 1 мкл/с; время ввода пробы — более 20 с; время включения продувки после дозирования — более 40 с; эффективная динамическая область разбавления пробы — $10^5 : 1$; температура испарителя — не выше 230°C (для растворителей с $t_{\text{кип}} < 100^\circ\text{C}$); растворитель должен обладать $t_{\text{кип}}$ меньшей на 25°O , чем $t_{\text{кип}}$ самого легкого определяемого компонента; в противном случае будут происходить его потери вместе с элюированием растворителя; начальная температура колонки должна быть на 15 — 30°C ниже, чем $t_{\text{кип}}$ растворителя; компоненты, выделяющиеся перед растворителем, могут быть количественно определены лишь при достаточной разнице относительной емкости, по сравнению с растворителем.

В [115] исследовали условия ВБДП, обеспечивающие поступление 95% пробы в КК. Применили дозатор фирмы «Carlo Erba» для моделей 2900 и 4160.

Описан [98] ввод больших проб (до 50 мкл) растворов n -алканов C_{11} — C_{16} , содержащих пестициды, в КК большого диаметра (0,77 мм) с использованием детектора по захвату электронов. В этой работе на базе прибора «Varian-1400» использовали систему дозирования, описанную в [52], в которой клапаны сброса потока и продувки мембранны были все время закрытыми, для того чтобы исключить возможные потери и обеспечить постоянство скорости потока через колонку. Поскольку ввод больших проб приводит к искажению времен удерживания пиков, результаты анализов характеризовали критерием разделения (K_1) для пары пестицидов ДДТ. Относительное стандартное отклонение в определении K_1 менялось от 1,5 до 5,5% в зависимости от выбранного растворителя. Максимальное значение K_1 получено при введении пробы объемом 2—4 мкл. При дальнейшем увеличении объема пробы не наблюдалось какого-либо существенного снижения величины K_1 вплоть до 100 мкл.

В ряде случаев при использовании ЭР возможен ввод с делением потока [68]. Это позволяет уменьшить коэффициент деления потока и, тем самым, увеличить количество вводимой пробы. Благодаря уменьшению объема пара при конденсации, дополнительное количество вещества как бы «всасывается» на колонку. При таких условиях, коэффициент деления потока более стабилен и не меняется за период дозирования.

Автор работ [116—118] впервые указал, что метод ВБДП с использованием испарителя нерационален. Ведь в конечном счете требуется ввести исходную жидкую пробу непосредственно в КК; поэтому промежуточные операции с испарением и конденсацией в ВБДП излишни.

При этом могут сказываться недостатки, характерные для обычных систем дозирования с делением потока. Шомбург впервые применил непосредственный ввод жидкости в КК нормальных размеров (0,3 мм) и описал две конструкции дозатора [117, 118]: «макро»- и «микро»-варианты. В первом случае (рис. 14, а) пробу объемом 5—10 мкл помещают в небольшой стеклянный тигель (5), закрепленный открытым концом вниз на штоке (8) скользящего крана (6). Шток омывается газом-носителем, поступающим по линии (1) в КК (3). Для ввода пробы приводят в контакт жидкость в тигле (5) с концом КК. Под действием капиллярных сил дозируемая жидкость попадает в КК. В «микро»-варианте прямого метода (см. рис. 14, б), оттянутый конец микропипетки (объемом несколько нанолитров) с помощью того же крана (6) вводится внутрь КК. Газ-носитель выдувает жидкость в КК. Особенно тщательно должна быть выполнена соосность КК и пипетки. Приведено сопоставление характеристик трех методов ввода (с делением и без деления потока, а также описанного прямого). Относительное стандартное отклонение (ошибка воспроизводимости) в определении состава смеси *n*-алканов $C_{18}—C_{34}$ была не хуже 1% по всем методам. Приведены две полностью идентичные хроматограммы анализа продуктов реакции Фишера — Тропша с дозой 1 мкл, причем для прямого дозирования пробу разбавляли в 100 раз октаном, а при дозировании с делителем потока коэффициент деления составлял 1 : 100. Прямой ввод имеет следующие преимущества [118]: исключается отдельный узел испарителя со всеми своими недостатками (лишний объем и поверхности, подбор условий продувания и создания однородной газовой смеси); отсутствует резиновая мембрана и не нужен шприц; отсутствует деление потока.

К недостаткам прямого ввода следует отнести загрязнение входного участка КК нелетучими составляющими пробы, смывание НФ, трудность замены дозируемого объема.

В [67] подвергнуты критике методы ввода пробы с делением потока и сделаны выводы, близкие к [116—118]. Давая общую оценку методам ввода с делением потока в [63] делают заключение: воспроизводимость превосходная, а результаты плохие.

В [63] был реализован другой вариант прямого непосредственного ввода пробы в КК (рис. 15), отличающийся от способа Шомбурга тем, что дозирование производится обычным микрошприцом через специальный кран [119] без мембранны. Первоначально иглу шприца, наружный диаметр которой на 0,05 мм меньше внутреннего диаметра КК (0,3 мм), вводят в канал (5) дозатора вплоть до штока клапана (4), герметично перекрывающего канал. Затем шток отодвигают и в зазорах между стенками устанавливается небольшой, контролируемый сброс в атмо-

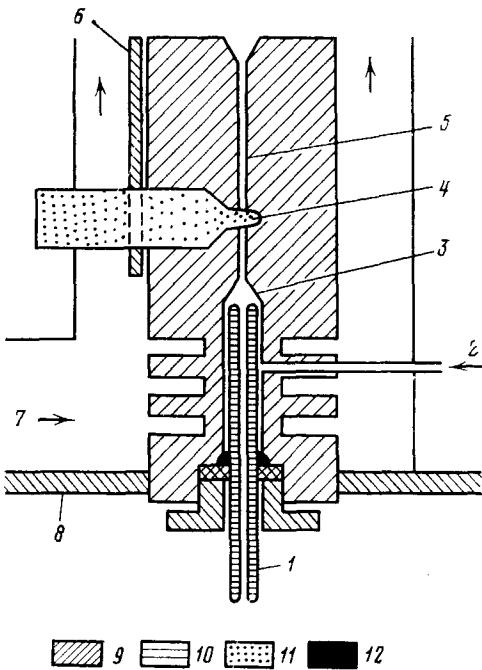


Рис. 15. Схема дозатора для прямого ввода пробы в КК [94]; 1 — КК; 2 — вход газа-носителя; 3 — центрирующий конус; 4 — запорный кран; 5 — канал, заменяющий мембрану; 6 — пружина крана; 7 — вход охлаждающего воздуха; 8 — изоляция термостата; 9 — металл; 10 — стекло; 11 — тefлон; 12 — графит

сферу. Шприц опускают и по направляющим каналам (3) игла вводится внутрь КК. Пробы объемом 0,1–0,2 мкл вводят быстро, а большие объемы — с контролируемой скоростью. Дозатор помещен в изолирующий стакан с воздушным охлаждением. С помощью такого дозатора можно измерить шприцом объем вводимой пробы, контролировать скорость подачи пробы, чистоту поверхностей и т. п. Непрерывная эксплуатация описанного дозатора в течение года подтвердила его преимущества и привела к несущественной модификации [94]: запорный винт заменен двухпозиционным тefлоновым краном (открыто — закрыто); а для охлаждения применяют радиатор, обдуваемый воздухом от вентилятора термостата.

Результаты анализа разбавленных растворов полиядерных ароматических соединений в хлористом метилене показали [67], что относительное стандартное отклонение в определении содержания веществ с помощью разработанного дозатора составляет 3–5%, что в 4–5 раз меньше, чем получаемое с помощью испаряющего дозатора. В этой работе приведены результаты эксплуатации описанной системы для анализа термически неустойчивых соединений — горчичного масла и ширококипящих фракций метиловых эфиров жирных кислот C_8 — C_{22} . Относительное стандартное отклонение составило 1,2–1,7% и было соответственно в 3 и 5 раз меньше, чем при дозировании с делением и без деления потока.

Метод прямого ввода [120] применен в качестве образцового для оценки точности дозирования обычными методами, использующими деление потока после испарения пробы. Варьировали технику ввода пробы шприцом (холодная и горячая игла, пробка воздушная или из растворителя). В большинстве случаев для алканов C_8 — C_{20} получены совпадающие результаты, в то время как для высокомолекулярных углеводородов, близких к C_{14} обычные методы приводят к потерям вещества, достигающим 25–75%. Авторы считают, что на горячей игле шприца происходит фракционирование компонентов ширококипящей смеси. В случае перегрева иглы до температуры, превышающей $t_{кпп}$ растворителя, высококипящие компоненты концентрируются на мениске жидкости у поршня и не достигают КК. Это потребовало изменения методики прямого ввода на колонку [67] (также использующий шприц) в части касающейся улучшения системы охлаждения [103]. В дозаторе прибора «Fractovar» модель 4160 [121] предусмотрены дополнительные каналы для прохода охлаждающего воздуха, а в соединительной гайке устанавливается теплоотводящая втулка, что позволяет охлаждать КК от входа до расстояния на 10 мм ниже уровня термостата колонок.

Сопоставление точности и воспроизводимости дозирования тремя методами (прямой ввод на охлажденную колонку, дозирование без деления и с делением потока) было проведено при анализе проб, содержащих весьма высококипящие соединения — триглицериды [122]. Пробы приготовлены в гексане с добавкой пентадекана в качестве стандарта. Прямой ввод на охлажденную колонку (модифицированный вариант дозатора [103]) обеспечивает наилучшие результаты — относительное стандартное отклонение в определении площади пиков не превышало 1–3%. Однако потери, рассчитанные с учетом чувствительности пламенно-ионизационного детектора составили от 3 до 10%. При использовании методики ввода без деления потока, описанной в [123], с испарением пробы при 400°С потери вещества были еще больше — 14–20%, а воспроизводимость анализов — 9–13%. Обычный метод ввода с делением потока дал неудовлетворительные результаты. Потери вещества увеличились до 25–50%, а ошибка воспроизводимости возросла до 15–30%. Причины ошибок метода прямого ввода на охлажденную колонку рассмотрены в [104, 124]. Особое внимание было обращено на стадию перевода жидкости из иглы шприца на внутреннюю поверхность стенки КК. Подчеркивается, что это должен быть чисто механический процесс без испарения. Частичная потеря компонентов исключается при быстром перемещении плунжера шприца (несколько метров в секунду). До-

зирование проб объемом 1 мкл (шприцом на 10 мкл) показало, что для η -алканов C_{20} и C_{28} (в гексане и пентане) наблюдаются заметные потери при времени ввода, достигающем 1 с. Использование шприцов на 0,5 мкл оказалось неудачным. Прямой ввод на охлажденную колонку допускает широкое варьирование объема проб. Верхний предел определяется опасностью смыть фазу, нижний — неполным переводом пробы из шприца. Повышение температуры колонки уменьшает смывание фазы, однако при приближении к $t_{\text{кип}}$ растворителя вызывает обратный поток вещества из КК. Для того чтобы избежать засорения колонки неподвижной фазой ее предварительно удаляют с большого участка колонки. Разумная величина максимальной дозы для КК составляет 10 мкл. При использовании пентана и начальной температуре 30°С получено относительное стандартное отклонение 0,3—1,5% без заметной потери компонентов. Минимально допустимая доза составила 0,2 мкл, причем удовлетворительные результаты получены с большими шприцами на 5 и 10 мкл. Превышение температуры в колонке (140°С; над $t_{\text{кип}}$ растворителя (гексана) приводит к значительной конденсации пробы на наружной стенке иглы даже при быстром вводе (потери достигают 20%); если время пребывания иглы в дозаторе равно 5 с, то потери удваиваются. Возможны режимы работы с небольшим превышением температуры КК на $t_{\text{кип}}$ — на 7°С для пентана и гексана.

Проверка работы обычных дозаторов с обогреваемыми мембранными показала, что при использовании шприцов (с любой техникой ввода) и систем, испаряющих пробу, невозможно избежать частичной потери компонентов (алканов C_{20} и выше) [125]. Единственная разумная альтернатива — прямой ввод на охлажденную колонку.

В [104] особое внимание уделено выбору условий работы, предотвращающих «выброс» части пробы из КК в направлении, противоположном потоку. В работе [126] рассматривается механизм распределения жидкости на начальном участке КК в условиях градиента температуры. В работах [127, 128] описаны конструкции стеклянных дозаторов для прямого ввода. В [129] проведено сравнительное исследование различных типов дозирования: прямой ввод с тиглем — «макро»-вариант (рис. 14); прямой ввод с использованием шприца и дозатора (рис. 15) с дополнительным охлаждением; ввод с делением потока и ввод без деления потока со стандартным дозатором (рис. 13). Оба метода прямого ввода дают удовлетворительные результаты. Вариант с тиглем технически проще, но приводит к большей ошибке — относительное стандартное отклонение в определении площади соответственно 2,5 и 0,7. При использовании этих методов для определения коэффициента чувствительности метилоктаноата (по отношению к η -додекану) относительное стандартное отклонение составило 0,25 и 0,14% соответственно. В [130] оценивали уровень потерь алканов C_{10} — C_{40} при использовании делителя потока. Применение в качестве растворителя пробы додекана вместо октана и снижение температуры испарителя с 310 до 210°С позволили увеличить отношение площадей пиков C_{40}/C_{13} с 0,13 до 1,02.

Сопоставление методов прямого ввода, с делением и без деления потока показало статистически значимую разницу в воспроизводимости и точности анализа десяти жирных кислот (от C_{16} до C_{22}) сурепного масла [131]. Относительная ошибка составила в среднем для прямого метода 2,3%, а для ввода без деления и с делением потока — 6,4 и 6,0% соответственно.

* * *

Обзор работ по методам дозирования для определения примесей свидетельствует о том, что механизм протекающих процессов фактически основан на созданном нами [1—9, 15—51] новом методе разделения — хромадистилляции (ХД), которая происходит на начальном участке колонки. Находят применение все существующие методические варианты ХД: изотермическое элюирование, ограничительная хроматография и ХД, хроматография паров, близких к насыщенным, термическая ХД.

Анализ довольно большого количества публикаций по «эффекту рас-

творителя» (ЭР) свидетельствует, что их авторы фактически пришли к необходимости использования принципов ХД. Работы по ЭР являются существенным шагом вперед в области дозирования. Стало возможным вводить в капиллярные колонки пробы до 10 мкл, при этом улучшается точность результатов. Дальнейшее существенное (на два порядка) увеличение вводимой пробы (и соответственно чувствительности измерений) возможно на основе использования специальных ХД-форколонок или дозаторов. Теория ХД помогает сформулировать основные требования, обеспечивающие оптимальные условия работы системы дозирования: пробу необходимо вводить непосредственно (без предварительного испарения) в колонку при тех же условиях, при которых находится анализируемая смесь и дозирующий шприц, место ввода должно иметь достаточный объем (0,2–1 мл) для распределения пробы; на участке распределения пробы необходимо создать условия для многократной конденсации компонентов смеси — градиент температуры (понижающейся от максимально близкой к $t_{кпп}$ растворителя) либо вводить дополнительный растворитель. Выше изложенное позволяет усовершенствовать конструкцию дозатора для капиллярных и набивных колонок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П., Ревельский И. А., Милии В. Э.-В., Ионсон В. А., Ахерма Х. Авт. свид. СССР 536429 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 43, с. 117.
2. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П., Синельников А. В., Охотников Б. П., Ревельский И. А. Авт. свид. СССР 600441 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 12, с. 168.
3. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П., Ревельский И. А. Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2954.
4. Zhukhovitskii A. A., Yanovskii S. M., Shwarzman V. P. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 591.
5. Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Заводская лаборатория, 1981, т. 47, № 2, с. 7.
6. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П. В сб.: Хроматография. Сер. Итоги науки и техники, т. 2/Под ред. Жуховицкого А. А. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1978, с. 49.
7. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П., Силаева И. А. Журн. физ. химии, 1978, т. 502, с. 817.
8. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Шварцман В. П. Там же, 1978, т. 52, с. 1442.
9. Жуховицкий А. А., и др. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 76.
10. Кива В. Н., Козлова Л. В., Криводуб В. Г., Паричук Л. А., Серафимов Л. А., Сушко Р. Ш. Авт. свид. СССР 250538 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 26, с. 117.
11. Кива В. Н., Серафимов Л. А., Паричук Л. В., Сушко Р. Ш. Журн. прикл. химии, 1970, т. 43, с. 904.
12. Кива В. Н. и др. Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 1, с. 225.
13. Кива В. Н., Серафимов Л. А. Там же, 1970, т. 44, № 5, с. 1281.
14. Кива В. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1969.
15. Жуховицкий А. А., и др. В сб.: Хроматография. Сер. Итоги науки и техники/Под ред. Жуховицкого А. А. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1980, т. 3, с. 29.
16. Яновский С. М., Кан Т. П. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 3, с. 724.
17. Яновский С. М., Шварцман В. П., Жуховицкий А. А. В сб.: Новые сорбенты для молекулярной хроматографии. Тр. по газовой хроматографии/Под ред. Сакодинского К. И. М.: НИИТЕХИМ, 1978, № 2, с. 49.
18. Яновский С. М. и др. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2051.
19. Яновский С. М., Бирун Г. С., Пасторе Г. Л. Там же, 1978, т. 52, с. 2057.
20. Жуховицкий А. А., Хохлов В. Н., Кан Т. П., Яновский С. М. Авт. свид. СССР 708219 (1976); Бюл. изобр., 1980, № 1, с. 169.
21. Кан Т. П., Яновский С. М., Жуховицкий А. А. Заводская лаборатория, 1978, т. 44, № 11, с. 1310.
22. Алкснис О. Н., и др. Журн. физ. химии, 1982, т. 54, с. 681.
23. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Алкснис О. Н., Соколов А. В. Заводская лаборатория, 1977, т. 43, № 9, с. 1053.
24. Кан Т. П., и др. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1232.
25. Жуховицкий А. А., Шварцман В. П., Яновский С. М., Маликова А. Д. Авт. свид. СССР 775689 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 40, с. 238.
26. Жуховицкий А. А., Маликова А. Д., Яновский С. М., Шварцман В. П. Авт. свид. СССР 868585 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 36, с. 195.
27. Жуховицкий А. А., Маликова А. Д., Яновский С. М., Шварцман В. П. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 433.
28. Бурова М. О., Яновский С. М., Ильинская В. В. Заводская лаборатория, 1976, т. 42, № 9, с. 1050.
29. Бурова М. О. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИГНИ, 1976.
30. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Бурова М. О., Алкснис О. Н., Зульфугарова Р. А., Маликов Я. И. Химия и технология топлив и масел, 1980, № 1, с. 57.

31. Бурова М. О., Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Вигдергауз М. С., Зульфугарова Р. А. В сб.: Автоматизированные системы управления в нефтяной и газовой промышленности. Киев: Киевский ин-т автоматики, 1981, с. 31.
32. Вигдергауз М. С., Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Усачева Г. М., Яновский С. М. В сб.: Успехи газовой хроматографии/Под ред. Вигдергауза М. С. Казань: ИОФХ АН СССР, 1982, № 6, с. 79.
33. Яновский С. М., Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Бирун Г. С., Алкснис О. Н. В сб.: Хроматографические методы и их применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Тр. I международ. конф. стран СЭВ, 1982 г., Братислава, с. 273.
34. Бурова М. О., Вигдергауз М. С., Жуховицкий А. А., Малинов Я. И., Смаль Л. И., Яновский С. М. Заводская лаборатория, 1983, т. 49, № 12, с. 3.
35. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Бурова М. О., Яновский С. М., Зульфугарова Р. А., Малинов Я. И., Ротин В. А., Якутина С. А. Авт. свид. СССР 661330 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 17, с. 158.
36. Жуховицкий А. А., Кан Т. П., Яновский С. М., Корольков А. В., Калмановский В. И. Авт. свид. СССР 787984 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 46, с. 212.
37. Кан Т. П., Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Авт. свид. СССР 1037173А (1982); Бюл. изобр., 1983, № 31, с. 174.
38. Бурова М. О. и др. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1017.
39. Яновский С. М., Кан Т. П., Жуховицкий А. А. Там же, 1980, т. 54, с. 737.
40. Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Яновский С. М., Ревельский И. А., Бирун Г. С. Авт. свид. СССР 699419 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 43, с. 182.
41. Жуховицкий А. А., Силаева И. А., Яновский С. М. Авт. свид. СССР 742790 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 23, с. 217.
42. Берман А. М., Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Авт. свид. СССР 1018010А (1982); Бюл. изобр., 1983, № 18, с. 147.
43. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Новикова Л. Г., Яновский С. М., Похвиснев Ю. В., Григорьев Г. А. Авт. свид. СССР 654895 (1976); Бюл. изобр., 1979, № 12, с. 171.
44. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Яновский С. М., Новикова Л. Г. Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 545.
45. Яновский С. М., и др. Там же, 1980, т. 35, с. 1965.
46. Яновский С. М., Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Алкснис О. Н., Бирун Г. С. В сб.: Новые исследования и разработки в области АСУ в нефтяной и газовой промышленности. Киев: Киевский ин-т автоматики, 1980, с. 9.
47. Яновский С. М., Жуховицкий А. А., Алкснис О. Н., Шварц И. А. Авт. свид. СССР 819715 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 13, с. 192.
48. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Авакянц С. П., Чернягя Б. С., Бирун Г. С., Охотников Б. П., Жуховицкий А. А. Авт. свид. СССР 911328 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 9, с. 199.
49. Яновский С. М. Химия и технология воды, 1981, т. 3, № 4, с. 332.
50. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Жуховицкий А. А., Охотников Б. П. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 128.
51. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Жуховицкий А. А. Там же, 1983, т. 38, с. 1764.
52. Grob K., Grob K. Jr. J. H. R. Chromatogr. and C. C., 1978, v. 1, p. 57.
53. Grob K., Grob G. J. Chromatogr., 1969, v. 7, № 10, p. 584.
54. Grob K., Grob G. Ibid., 1969, v. 7, № 10, p. 587.
55. Grob K., Grob G. Chromatographia, 1972, v. 5, № 1, p. 3.
56. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография, М.: Гостоптехиздат, 1962.
57. Littlewood A. B. Gas Chromatography. N. Y.: Acad. Press, 1970, p. 37.
58. Choubey U. D., Mitra G. D. J. H. R. Chromatography and C. C., 1978, v. 1, № 6, p. 306.
59. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978, 221 с.
60. Джененигс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. М.: Мир, 1980.
61. Jenkins R., Jennings W. J. H. R. Chromatography and C. C., 1983, v. 6, № 5, p. 228.
62. Ettre L. S. Chromatographia, 1982, v. 16, p. 18.
63. Grob K. Jr. Ibid., 1982, v. 16, p. 10.
64. Pretorius V., Phillips C. S. G., Bertsch W. J. H. R. Chromatogr., and C. C., 1983, v. 6, № 5, p. 232.
65. Сазонов М. Л., Жуховицкий А. А., Ким С. Н., Яновский С. М. Журн. анализ химии, 1969, т. 24, № 9, с. 1415.
66. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
67. Grob K., Grob K. Jr. J. Chromatogr., 1978, v. 151, p. 311.
68. Grob K. Jr., Neukom H. P. Ibid., 1982, v. 236, p. 297.
69. Grob K. Jr. Ibid., 1981, v. 213, p. 3.
70. Grob K. Jr., Schilling B. Ibid., 1983, v. 259, p. 37.
71. Grob K. Jr., Schilling B. Ibid., 1983, v. 260, p. 265.
72. Deans D. R. Anal. Chem., 1971, v. 43, p. 2026.
73. Grob K. Chromatographia, 1975, v. 8, № 9, p. 423.
74. Кан Т. П., Силаева И. А., Шварцман В. П., Яновский С. М. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 2, с. 451.
75. Pretorius V., Phillips C. S. G., Bertsch W. J. H. R. Chromatogr. and C. C., 1983, v. 6, № 6, p. 321.

76. Pretorius V., Lawson K., Bertsch W. *Ibid.*, 1983, v. 6, № 8, p. 419.
 77. Grob K. Jr. *J. Chromatogr.*, 1982, v. 251, p. 235.
 78. Grob K. Jr. *Ibid.*, 1982, v. 253, p. 17.
 79. Grob K., Grob K. Jr. *Ibid.*, 1974, v. 94, p. 53.
 80. Роз А., Роз Е. В кн.: Перегонка/Под ред. Гоникберга М. Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 5.
 81. Хаценберг Х., Шмидт А. Газо-хроматографический анализ равновесной паровой фазы. М.: Мир, 1979.
 82. Виттенберг А. Г., Иоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982.
 83. Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б. Азеотропные смеси. Справочник/Под ред. Когана В. Б. Л.: Химия, 1971.
 84. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром, кн. 1, 2. М.: Наука, 1966.
 85. Pretorius V., et al. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1983, v. 6, № 5, p. 273.
 86. Grob K. Jr. *J. Chromatogr.*, 1982, v. 237, p. 15.
 87. Grob K. Jr., Müller R. *Ibid.*, 1982, v. 244, p. 185.
 88. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, 376 с.
 89. Jennings W. G., et al. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1978, v. 1, № 5, p. 275.
 90. Жуховицкий А. А., и др. Заводская лаборатория, 1974, т. 40, № 10, с. 1179.
 91. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. М.: Мир, 1968. 340 с.
 92. Deans D. R. *J. Chromatogr.*, 1981, v. 203, p. 19.
 93. Бирун Г. С. и др. Журн. аналит. химии, 1985, т. 40, с. 731.
 94. Grob K. J. H. R. *Chromatogr. and C. C.*, 1978, v. 1, № 11, p. 263.
 95. Grob K. Jr. *Analytical Proc.*, 1982, v. 19, p. 233.
 96. Miller R. J., Jennings W. G. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1979, v. 2, p. 72.
 97. Yang F. J., Brown A. C. III, Cram S. P. *J. Chromatogr.*, 1978, v. 158, p. 91.
 98. Brötell H., Ahnfelt N.-O., Ehrsson H., Eksborg S. *Ibid.*, 1979, v. 176, p. 19.
 99. Grob K. Jr., Schilling B. *Ibid.*, 1983, v. 264, p. 7.
 100. Grob K. Jr. *Chromatographia*, 1983, v. 17, p. 357.
 101. Grob K. Jr., Schilling B. *Ibid.*, 1983, v. 17, p. 361.
 102. Jennings W., Takeoka G. *Ibid.*, 1982, v. 15, p. 575.
 103. Galli M. et al. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1979, v. 2, № 6, p. 366.
 104. Galli M., Trestianu S. *J. Chromatogr.*, 1981, v. 203, p. 193.
 105. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Яновский С. М., Бирун Г. С., Авгуль Т. В., Шварцман В. П. Авт. свид. СССР 737828 (1978); Бюл. изобр. 1980, № 20, с. 218.
 106. Яновский С. М., и др. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1813.
 107. Harris W. E. *J. Chromatogr. Sci.*, 1973, v. 11, p. 184.
 108. Jenkins R. G. In: *Proc. IV Intern. Symp. on capillary gas chromatography*/Ed. Kaiser R. E. Hindelang: A. Hüthig, 1981, p. 803.
 109. Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. Заводская лаборатория, 1976, т. 42, № 11, с. 1314.
 110. Слюсарева Л. И., Решетникова П. Е., Вигдергауз М. С. В сб.: Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ АН СССР, 1978, № 5, с. 64.
 111. Слюсарева Л. И., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. В сб.: Физико-химические методы анализа. Горький: НИИХимии при ГГУ, 1981, с. 69.
 112. Слюсарева Л. И., Карабанов Н. Т., Вигдергауз М. С. Тез. докл. областной межотраслевой конф.: Новое в теории и практике хроматографии. Куйбышев: 1982, с. 91.
 113. Березкин В. Г., и др. Журн. анализ. химии, 1969, т. 24, № 4, с. 600.
 114. Вигдергауз М. С., Рахманкулов Ш. М., Марьяхин Р. Х. В сб.: Материалы научной конф. Казань: ИОФХ АН СССР, 1971, с. 137.
 115. Grob K. Jr., Romann A. J. *Chromatogr.*, 1981, v. 214, № 1, p. 118.
 116. Schomburg G., Dielmann R., Husmann H., Weeke F. *Ibid.*, 1976, v. 122, p. 55.
 117. Schomburg G., Husmann H., Weeke F. *Chromatographia*, 1977, v. 10, № 10, p. 580.
 118. Schomburg G., et al. *J. Chromatogr.*, 1977, v. 142, p. 87.
 119. Sisti G. M., Trestianu S., Galli M. Пат. Великобритания 2039777 (1980); приоритет Италии, 1979, фирма «Carlo Erba Strumentazione»; РЖХим, 1981, 22Б2134.
 120. Grob K. Jr., Neukom H. P. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1979, v. 2, № 1, p. 15.
 121. Sisti G. M., Trestianu S., Galli M. Пат. США 4269608 1981; приоритет Италии 1978, фирма «Carlo Erba Strumentazione»; С. А., 1980, v. 93, 106444.
 122. Grob K. Jr. *J. Chromatogr.*, 1979, v. 178, p. 387.
 123. Grob K., Grob G. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1979, v. 2, № 3, p. 1P9.
 124. Grob K. Jr., Neukom H. P. *J. Chromatogr.*, 1980, v. 189, p. 109.
 125. Grob K. Jr., Neukom H. P. *Ibid.*, 1980, v. 198, p. 64.
 126. Knauss K., et al. *J. H. R. Chromatogr. and C. C.*, 1981, v. 4, № 12, p. 641.
 127. Badings H. T., Jong de C., Wassink J. G. *Ibid.*, 1981, v. 4, № 12, p. 644.
 128. Chauhan J., Darbre A. *Ibid.*, 1981, v. 4, № 6, p. 260.
 129. Schomburg G., Husmann H., Rüttmann R. J. *Chromatogr.*, 1981, v. 204, p. 85.
 130. Schomburg G., Dielmann R., Borwitsky H., Husmann H. *Ibid.*, 1978, v. 167, p. 337.
 131. Hiltunen R., Laakso I., Hovinen S., Derome J. *Ibid.*, 1982, v. 237, p. 41.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторский институт
хроматографии (ВНИИХром), Москва