

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ 1992

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.544:532.66:541.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

© 1992 г. ВАСИЛЬЕВ А.В., АЛЕКСАНДРОВ Е.Н.

Описано применение капиллярной газовой хроматографии для определения свободной энергии, энтальпии и энтропии сорбции, давления насыщенных паров и коэффициентов активности, а также для оценки липофильности летучих веществ и исследования свойств полимеров и жидких кристаллов. Рассмотрено использование реакционной капиллярной хроматографии в кинетических исследованиях конформационных превращений, термодеструкции и фотохимических реакций. Проанализированы работы по использованию капиллярных колонок для измерения вторых вириальных коэффициентов и вязкости газов, коэффициентов диффузии в газах, жидкостях, сверхкритических флюидах и полимерах.

Библиография – 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	689
II. Определение равновесных параметров сорбции и связанных с ними величин	690
III. Применение капиллярной газовой хроматографии в химической кинетике	699
IV. Исследование транспортных свойств различных сред.....	701

I. ВВЕДЕНИЕ

Высокоэффективная капиллярная хроматография – мощное средство анализа многокомпонентных смесей в химии, биологии, медицине и контроле загрязнения окружающей среды. Вместе с тем, практическое значение хроматографии не ограничивается чисто аналитическими задачами, она является также удобным методом измерения физико-химических величин, при этом традиционно используются насадочные колонки [1–4]. Однако в физико-химическом применении капиллярные колонки имеют целый ряд преимуществ перед насадочными, и в последнее время их все чаще используют для определения термодинамических характеристик сорбции, изучения транспортных свойств газов и жидкостей, исследований полимеров и жидких кристаллов, а также в химической кинетике.

Полые трубчатые (OPEN TUBULAR) или капиллярные колонки (КК) впервые были предложены Голеем [5, 6]. Это относительно узкие и длинные, свернутые в спираль цилиндрические трубки, в которых неподвижная фаза распределена по внутренней поверхности стенок. Голей подчеркивал, что главная отличительная черта КК – не малость внутреннего диаметра (50–800 мкм), а их пустотелость, обеспечивающая им

высокую проницаемость [7]. Низкое пневматическое сопротивление капиллярных колонок позволяет увеличить их длину до 100 и более метров, и тем самым примерно на два порядка повысить их эффективность по сравнению с насадочными колонками. Вследствие этого точность измерения параметров удерживания в капиллярной хроматографии в 5–10 раз выше, чем в хроматографии с насадочными колонками [8]. Высокая эффективность КК позволяет исследовать одновременно несколько веществ в смесях и снижает требования к чистоте пробы. При использовании капиллярных колонок для исследования достаточно иметь микрограммовые количества веществ: микрограммы неподвижных фаз, нано- и даже пикограммы летучих сорбатов. Пониженная сорбционная емкость КК в сравнении с насадочными колонками, а также их меньшая адсорбционная и каталитическая активности позволяют изучать малолетучие, термолабильные и химически нестойкие вещества [9–10]. Исключительно простая геометрия капиллярных колонок и возможность получения легко контролируемого покрытия неподвижных фаз делают их идеальными для измерения коэффициентов диффузии в газах, жидкостях и полимерах. Целью данного обзора является обобщение опыта применения капиллярных колонок в физико-химических исследованиях.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ВЕЛИЧИН

Фундаментальное значение в газовой хроматографии принадлежит коэффициенту распределения вещества в системе подвижная – неподвижная фазы, который может быть рассчитан из хроматографического удерживания и соотношения объемов фаз. Из коэффициента распределения и его зависимостей от температуры и давления могут быть определены термодинамические параметры сорбции: свободная энергия, энтальпия и энтропия сорбции, коэффициент активности сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной фазе, давление насыщенных паров и летучесть сорбата, и, наконец, второй смешанный вириальный коэффициент межмолекулярного взаимодействия сорбат – газ-носитель [3].

Источниками систематических ошибок неприборного происхождения при определении этих параметров могут служить нелинейность изотермы сорбции, растворимость газа-носителя в жидкой фазе, неравновесность процесса растворения вещества и его адсорбция на границах раздела фаз: газ – жидкость, жидкая фаза – стенка капиллярной колонки.

1. Измерение дифференциальных мольных свободных энергий растворения

Головня и Самусенко [11–13] исследовали изменение потенциала Гиббса при растворении различных классов органических соединений в полиэтиленгликоле ПЭГ 40М, нанесенном на стенки стеклянных КК, деактивированные солями KF и Na₃PO₄. Расчет разниц свободных энергий сорбции веществ, содержащих и не содержащих функциональные группы NO₂, OH, NH₂, Br, SH и CH₃, позволил исключить неопределенности, связанные с фазовым отношением в колонках:

$$\begin{aligned} \delta(\Delta G)_{X, H} &= \Delta G_{RX} - \Delta G_{RH} = \\ &= -RT \ln \left(\frac{t_{RX} - t_M}{t_{RH} - t_M} \right) = -RT \ln(t'_{RX} / t'_{RH}), \end{aligned} \quad (1)$$

где t_{RX} и t_{RH} – времена удерживания соединения RX с функциональной группой X и его углеводородного аналога RH (n-октан или бензол), t_M – мертвое время, t'_{RX} и t'_{RH} – исправленные времена удерживания соединений RX и RH. Установлено, что присутствие солей и их химическая природа влияют на удерживание соединений с функциональными группами, способными к специфическому межмолекулярному

взаимодействию. К сожалению, не ясно, происходит ли это взаимодействие с ионами, растворенными в ПЭГ 40М, или же осуществляется на поверхности кристаллов солей по адсорбционному механизму. Тем же способом на стеклянных КК с неподвижными фазами OV-101, OV-17, ПЭГ 40М и добавками KF были определены инкременты метильных групп в потенциалы сорбции метилбензолов [13, 14], метилпиразинов [15], метилпиридинов, метилпиперидинов и разветвленных вторичных алифатических аминов [14, 16]. На основе найденных закономерностей авторы разработали схемы предсказания индексов удерживания метилпиразинов [15] и метилпиридинов [17] для их идентификации на колонках разной полярности.

Григорьева и др. [18, 19], используя стеклянную КК с толстой пленкой иммобилизованного силоксана SE-54, изучили изменения свободной энергии сорбции моно- и бифункциональных карбонилсодержащих соединений в зависимости от числа метиленовых звеньев. Для рядов метил- и бутил-*n*-алкилкетонов, метиловых эфиров жирных кислот обнаружено аномально малое удерживание первых гомологов. Аналогичная картина наблюдается и для ряда диметиловых эфиров α , ω -дикарбоновых кислот. При использовании более полярных неподвижных фаз OV-210, ПЭГ 40М, SP-2300 и силар 10 С аномалии в удерживании первых гомологов упомянутых рядов не наблюдались.

2. Определение энтальпий и энтропий сорбции

Теплоту растворения сорбата можно определить, изучая его удерживание при различных температурах. Уравнение Гиббса-Гельмгольца с учетом соотношения Каргера [20]

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln(k\beta) \quad (2)$$

может быть записано в виде

$$-R \left[\frac{\partial \ln \beta}{\partial (1/T)} \right]_p = \Delta H, \quad (3)$$

где теплота растворения определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости логарифма коэффициента емкости (k) от температуры в координатах $[-R \ln k - 1/T]$. Замечательно, что для определения ΔH нет необходимости знать коэффициент распределения, K , поскольку фазовое отношение (β) практически не зависит от температуры.

Ряд авторов [21, 22] измерили теплоты растворения легких алифатических и алициклических углеводородов (C_5 – C_8) в сквалане, используя медную и стальную капиллярные колонки. При проведении прецизионных измерений абсолютных молярных теплот растворения [22] учитывались линейная зависимость энтальпии растворения от температуры и неидеальность газовой фазы (см. раздел 3). В условиях тщательного поддержания постоянной температуры ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) и давления на входе в колонку ($\pm 0,001$ атм) погрешность определения ΔH составила не более 3%. Хотя исследованные углеводороды мало чувствительны к адсорбции, в принципе, последняя может сказываться на точности определения теплот растворения, поскольку металлические КК имеют высокую адсорбционную активность, к тому же их развитую, грубо шероховатую поверхность [23] трудно полностью закрыть неподвижной фазой.

Монке и Хейбей [24] определили удельные объемы удерживания перманентных газов и метана в стеклянных КК с Цеоцитом 5А при различных температурах, и по ним рассчитали энтальпии адсорбции, $\Delta H_{\text{адс}}$. Кроме того они определили величины разниц для энтальпий и энтропий адсорбции метана и дейтерометана на капиллярной колонке со слоем активированного древесного угля. Суслов и др. [25] измерили индексы удерживания окси- и аминопроизводных адамантана на стеклянных капиллярных колонках с OV-101 и ХЕ-60 при различных температурах. Используя

формулы, предложенные в [26, 27], авторы [25] по найденным величинам индексов и экспериментальным удельным удерживаемым объемам n -алканов рассчитали свободные энергии, энтальпии и энтропии сорбции производных адамантана.

Березкин и Королев [9, 10] оценили погрешность газо-хроматографического определения теплот растворения веществ различной полярности в тонких пленках иммобилизованного силоксана SE-30, вызванную их адсорбцией на стенках кварцевых КК. Используя метод «внутреннего стандарта» [28], авторы [9, 10] определили истинные константы распределения ряда веществ в системе газ-жидкая фаза при четырех температурах, и исходя из этих величин, рассчитали истинные теплоты растворения исследованных веществ в SE-30. Кроме того, по хроматографически измеряемым константам распределения веществ в системе подвижная фаза-неподвижная фаза ими были определены кажущиеся теплоты растворения тех же веществ в пренебрежении адсорбции. Сравнение истинных и кажущихся величин показывает, что неучет адсорбции приводит к завышению измеряемых теплот растворения полярных веществ на 13–20%, в то время как для n -тридекана это различие составляет 4%. Такой относительно большой вклад адсорбции полярных соединений может объясняться отчасти малой толщиной пленки фазы (74 нм), а отчасти действием пероксида бензоила, использованного в качестве инициатора иммобилизации SE-30 [9, 10]. Известно, что применение этого инициатора приводит к заметному росту адсорбционной активности капиллярных колонок с алкилполисилоксанами [29–30].

3. Влияние неидеальности газовой фазы на равновесные параметры сорбции и определение вторых вириальных коэффициентов газов

Как уже отмечалось, для прецизионных физико-химических измерений необходимо учитывать неидеальность газов-носителей. Ее проявление особенно заметно в высокоэффективной капиллярной ГХ. Так замена «вполне идеального» газа-носителя H_2 на N_2 настолько сильно изменяет селективность разделения компонентов пробы бензина на КК с полидиметилсилоксановой фазой, что наблюдается инверсия выхода пиков [31].

При умеренном давлении и отсутствии растворения газа-носителя в неподвижной фазе, коэффициент распределения зависит от второго смешанного вириального коэффициента сорбата и газа-носителя, B_{CT} [32, 33]:

$$\ln K = \ln K^0 + \frac{2B_{CT} - V_C^{\infty}}{RT} p_3 J_3^A, \quad (4)$$

где K^0 – константа распределения при нулевом давлении газа-носителя, V_C^{∞} – молярный

объем сорбата в неподвижной фазе, J_3^A – фактор перепада давления ($J_3^A = \frac{3}{4} [(p_i/p_o)^4 - 1] /$

$[(p_i/p_o)^3 - 1]$), p_i, p_o – давления на входе и выходе колонки, соответственно. Для расчета второго смешанного вириального коэффициента сорбат – газ-носитель необходимо знать второй вириальный коэффициент газа-носителя [31]. Вторые вириальные коэффициенты часто служат опорными данными в расчетах и проектировании во многих областях науки и технологии.

Хуанг с сотр. [34] предложил оригинальный способ экспериментального определения вторых вириальных коэффициентов газов ($B_{ГГ}$) с использованием КК без неподвижной фазы. Одновременно с $B_{ГГ}$ этим способом определяются вязкость газов и коэффициент (α) линейной зависимости вязкости от давления. Интегрируя уравнение Пуазейля, в котором давление и вязкость представлены в виде степенных рядов, и пренебрегая членами высшего порядка малости, авторы [34] пришли к уравнению (5),

связывающему $B_{ГГ}$, α и вязкость газа при нулевом давлении (μ_0) с экспериментальными параметрами:

$$\frac{64p_o\mu_o}{p_i^2 - p_o^2} = \frac{d^2}{L} \frac{(1 + B_{ГГ}p_o/RT)}{\mu_0} [1 - (\alpha + B_{ГГ}/RT)p_oJ_2^3],$$

где p_o и u_o – давление и скорость газа на выходе из колонки, p_i – давление на входе, L и d – длина и внутренний диаметр колонки, J_2^3 – фактор перепада давления ($J_2^3 = \frac{2}{3} [(p_i/p_o)^3 - 1] / [(p_i/p_o)^2 - 1]$). Экспериментальное устройство представляет собой систему из двух одинаковых капиллярных колонок, соединенных через вентиль. Давления на входе и выходе из системы p_i и p_o поддерживаются постоянными, а скорость газа регулируется вентилем, при этом снимаются показания манометров между колонками до и после вентиля. Авторы предлагают простой графический способ определения $B_{ГГ}$, μ_0 и α из экспериментальных величин давлений и расхода газа. Расчетная погрешность определения $B_{ГГ}$ и α для веществ с $T_{кип}$, близкой к комнатной, не выше 1%. Изменяя состав газовой смеси, можно с помощью данной системы легко определить концентрационную зависимость $B_{ГГ}$, μ_0 и α , по которой рассчитать потенциал межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе [34].

4. Определение давления насыщенных паров низколетучих веществ

Газо-хроматографический метод определения давления насыщенных паров, в отличие от других методов, не требует высокой чистоты исследуемого вещества, напротив, он позволяет одновременно измерять давления паров нескольких веществ в смесях, причем присутствующих в очень малых количествах. Практически все работы по газо-хроматографическому определению давления паров на капиллярных колонках посвящены высокотоксичным веществам, вызывающим загрязнение окружающей среды. Метод основан на допущении, что исправленное удерживание сорбатов ($t'_R = t_R - t_M$) обратно пропорционально давлению их насыщенных паров. Это допущение строго выполняется лишь для идеальных растворов, в которых окружение молекулы подобно конденсированному состоянию чистого сорбата. Таким образом, данное приближение тем лучше, чем больше сходство между молекулами летучих веществ и неподвижной фазы.

Из уравнения Клаузиуса-Клапейрона для пары веществ следует, что

$$d(\ln p_i^0) = \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_{st}} \right) d(\ln p_{st}^0), \quad (6)$$

где p_i^0 , p_{st}^0 – давления насыщенных паров исследуемого вещества и вещества-стандарта, ΔH_i , ΔH_{st} – теплоты их испарения. В используемом приближении относительное удерживание пары сорбатов обратно пропорционально их относительной летучести

$$k_i/k_{st} = p_{st}^0 / p_i^0 \quad (7)$$

и

$$\ln p_i^0 = \ln p_{st}^0 - \ln(k_i/k_{st}). \quad (8)$$

Учитывая уравнение (6), можно записать

$$\ln(k_i/k_{st}) = (1 - \Delta H_i/\Delta H_{st}) \ln p_{st}^0 - C, \quad (9)$$

где C – константа.

В качестве стандарта берут соединение, имеющее близкую к исследуемому веществу химическую природу, с известными энтальпией испарения, температурой

кипения или давлением насыщенного пара [35]. При этом допускается, что величина $(\Delta H_i/\Delta H_{st})$ не зависит от температуры в широком интервале. Значение констант $(\Delta H_i/\Delta H_{st})$ и C находят графически, строя зависимость $\ln(k_i/k_{st})$ от $\ln p_{st}^0$ при разных температурах. Искомое давление пара рассчитывают по формуле

$$p_i^0 = p_{st}^0 (\Delta H_i/\Delta H_{st}) \exp C, \quad (10)$$

которая следует из уравнений (8) и (9).

Подобным образом с использованием короткой стеклянной КК (1 м × 0,25 мм) с фазой Аrolane-87 были определены давления насыщенных паров полихлорированных бифенилов [36]. В качестве вещества-стандарта применяли изобутиловый эфир 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты. Значения p_i^0 , экстраполированные к температуре 25°C, оказались равными $2 \cdot 10^{-4}$ – $4,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Погрешность определения p_i^0 – не более 30%. Однако при температуре 25°C сорбаты являются твердыми веществами, и поэтому найденные давления паров, вероятно, будут несколько завышенными, так как все расчеты относились к равновесию газ–жидкость при температуре хроматографического разделения (60–130°C). Спорным также является авторский тезис о необходимости применения наиболее неполярной неподвижной фазы, поскольку сорбаты – вещества среднеполярные. Позднее для измерения давления паров хлорорганических и полиароматических веществ Бидлеман [37] дополнительно к колонке с фазой Аrolane-87 использовал кварцевую КК (1 м × 0,22 мм) с иммобилизованным полидиметилсилоксаном ВР-1. В качестве стандартов он применял *n*-алканы (C_{18} и C_{20}) и дибутилфталат. Однако использование дибутилфталата привело к заниженным значениям величин давления паров неполярных сорбатов, поэтому в качестве стандартов рекомендуется применять *n*-алканы C_{14} – C_{16} при $p_i^0 = 10^{-1}$ – 10^{-2} мм рт. ст. и C_{22} – C_{24} при $p_i^0 < 10^{-6}$ мм рт. ст.

Для оценки точности газо-хроматографического определения p_i^0 полученные данные сопоставлялись с известными величинами давлений насыщенных паров. Хотя температура разделения веществ на капиллярных колонках существенно ниже их температур кипения, можно считать, что измеряемые величины давления паров ($p_{гх}$) все же соответствуют давлениям паров над переохлажденными жидкостями ($p_{ж}$). Равновесное давление пара над твердым веществом ($p_{тв}$) при температуре 25°C может быть рассчитано из энтропии и температуры плавления вещества $\Delta S_{пл}$ и $T_{пл}$ соответственно [38]:

$$\ln(p_{ж}/p_{тв}) = \frac{\Delta S_{пл}(T_{пл}-298)}{298R}. \quad (11)$$

Поскольку величины энтропий сорбции многих веществ составляют в среднем 56,5 Дж/(моль·град), для расчетов часто применяют эмпирическое уравнение Маккея [39]:

$$\ln(p_{ж}/p_{тв}) = 6,8(T_{пл}-298) / 298.$$

Авторы [37] обнаружили, что измеряемые величины давлений паров $p_{гх}$ хорошо коррелируют, но в большинстве случаев не совпадают с величинами давлений насыщенных паров $p_{ж}$, измеренными другими методами. Коэффициенты корреляции линейной зависимости

$$\lg p_{гх} = m \lg p_{ж} + b \quad (12)$$

для колонок с Аrolane-87 и ВР-1 равны 0,97–0,98; причем наименьшее отклонение $p_{гх}$ от $p_{ж}$ наблюдается для колонки с Аrolane-87 [37]. Однако колонка с ВР-1 оказалась более удобной для определения давления паров хлорпроизводных фенола и гидрохинона [40]. Соотношение между $p_{гх}$ и $p_{ж}$, найденное для хлорфенолов, было

использовано для хроматографической оценки давления насыщенных паров хлоргваяколов, хлорвератролов и 4-нонилфенола [40].

Ким с сотр. [41] исследовали влияние различных экспериментальных факторов на точность газо-хроматографического определения давлений насыщенных паров 20 фосфоорганических пестицидов различного строения. В качестве стандартов использовали паратион, метилпаратион, диазинон и дибутилфталат. Длина капиллярных колонок (от 1 до 27 м) и природа неполярных неподвижных фаз (SE-30, SE-54, RSL-100) мало влияли на величины найденных давлений паров. Для достижения относительного стандартного отклонения менее 10% необходимо проводить измерения коэффициентов удерживания при 5 и более температурах с интервалом 5°C или при трех температурах с интервалом 15°C. Сравнение давлений паров, полученных газо-хроматографическим методом с величинами давлений паров, измеренными методом насыщения газа, показало, что наибольшая точность газо-хроматографического определения давления пара обеспечивается при использовании вещества-стандарта, максимально близкого по природе к исследуемым веществам. Наименьшая точность наблюдалась при определении давлений насыщенных паров полярных соединений и веществ, твердых при комнатной температуре [41].

Используя 75-сантиметровую КК с привитым полидиметил-(5%)-дифенилсилоксаном DB-5 (0,25 мкм), Эйтцер и Хайтс [42] измерили давления насыщенных паров ряда полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов. В качестве вещества-стандарта был выбран *n*, *n'*-ДДТ, элюируемый подобно исследуемым веществам. Давление паров ДДТ неоднократно измерялось независимыми методами. Как и исследуемые вещества ДДТ регистрируется высокочувствительным электронно-захватным детектором, что позволяет предельно уменьшить количества пробы и исключить тем самым возможность перегрузки коротких КК [38]. Авторы [42] обнаружили хорошую корреляцию найденных величин давлений паров с индексами удерживания соответствующих диоксинов и дибензофуранов, измеренными на КК того же типа (DB-5) [43, 44]. Полученное корреляционное уравнение позволяет предсказывать величины давлений насыщенных паров многих веществ этих классов по их газо-хроматографическим индексам удерживания. Сравнение значений давлений паров, определенных на колонке с DB-5, с величинами, измеренными другими методами, показало, что газо-хроматографический метод дает заниженные величины давлений для низкохлорированных и завышенные для высокохлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов [42].

Хикли и др. [38] также измерили давления насыщенных паров ряда хлоро- и фосфоорганических соединений и эфиров фталевой кислоты, используя в качестве стандарта *n*, *n'*-ДДТ. Давления паров составили 10^{-2} – 10^{-4} Па (25°C). По заключению авторов [38], основными причинами несовпадения величин давлений паров, измеряемых хроматографическим и другими методами, являются экспериментальные погрешности определения, а также различия в величинах коэффициентов активности исследуемых веществ в неподвижной фазе. Газо-хроматографический метод, вообще говоря, не требует обязательной идеальности растворов в НФ. Необходимо только, чтобы степень неидеальности для исследуемого вещества и стандарта была одинакова. Так, уравнения (7)–(9) в случае неидеальных растворов должны содержать дополнительные члены γ_{ss}/γ_i и $\ln(\gamma_{ss}/\gamma_i)$ соответственно, при этом точность метода зависит от близости коэффициентов активности исследуемого вещества и стандарта в неподвижной фазе. Авторы приходят к выводу об ограниченной пригодности газо-хроматографического метода для определения давления насыщенных паров полярных соединений в связи с трудностью выбора подходящего полярного вещества-стандарта из-за сильных различий коэффициентов активности среди полярных веществ [38].

5. Определение коэффициентов активности

Лунский и Пайзанская [45] недавно предложили способ оценки коэффициентов активности при бесконечном разбавлении по индексам удерживания и давлениям насыщенных паров сорбатов. На стеклянных КК со скваланом и динонилфталатом были измерены индексы удерживания углеводородов бензиновых фракций нефракционированных конденсатов. Для веществ, имеющих близкие коэффициенты активности, зависимость индексов удерживания от логарифма парциальных давлений насыщенных паров представляет собой семейство параллельных прямых с одинаковым наклоном, определяемым относительным удерживанием *n*-алканов, используемых для определения индексов удерживания. На каждую прямую этого семейства ложатся точки, соответствующие веществам со сходной структурой молекул. Коэффициенты активности определяются по величинам отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат; для расчета необходимо также знать давления насыщенных паров используемых *n*-алканов и их коэффициенты активности в неподвижных фазах. На основе полученных данных установлено, что изоалкановые и наftenовые углеводороды образуют атермические растворы в сквалане, в то время как в динонилфталате их коэффициенты активности уменьшаются с ростом температуры. Обратная картина при смене фаз наблюдается для ароматических углеводородов. Растворы всех изученных углеводородов в сквалане характеризуются отрицательными отклонениями от закона Рауля, в динонилфталате наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения [45].

6. Определение липофильности летучих соединений

Липофильность – важное свойство биологически активных соединений, часто количественно оценивают как логарифм константы распределения этих соединений в системе октанол/вода ($\lg K$). Прямое определение коэффициентов распределения огромного числа химических соединений, регулярно исследуемых на биологическую активность, с помощью статического метода или метода жидкостной хроматографии с обращенной фазой затруднено.

С целью использования обширных газо-хроматографических данных Кучар с сотр. [46, 47] разработал метод косвенной оценки липофильности гомологических рядов структурно подобных соединений по их индексам удерживания на неполярных и полярных капиллярных колонках. Константу распределения в системе октанол/вода можно представить как произведение констант распределения в системах октанол/газ и газ/вода: $K_{\text{окт./вода}} = K_{\text{газ/вода}} K_{\text{окт./газ}}$. К сожалению, газохроматографическое измерение констант распределения в этих системах невозможно из-за высокой летучести воды и октанола, поэтому вместо них используют обычные неподвижные фазы (НФ), предполагая аналогии вода–полярная НФ (ПНФ), октанол–неполярная НФ (ННФ):

$$K_{\text{окт./вода}} \cong K_{\text{газ/ПНФ}} K_{\text{ННФ/газ}},$$

$$\lg K_{\text{окт./вода}} \cong \lg(K_{\text{ННФ}}/K_{\text{ПНФ}}) + A,$$

или

$$\lg K_{\text{окт./вода}} = \lg(V'_{R,\text{ННФ}}/V'_{R,\text{ПНФ}}) + B,$$

где *A* и *B* – константы.

Предполагая далее линейную связь исправленных объемов удерживания (V'_R) веществ с их индексами удерживания ($I = \alpha \lg V'_R + \beta$), можно прийти к соотношению

$$\lg K_{\text{окт./вода}} = CI_{\text{ННФ}} - DI_{\text{ПНФ}} + E, \quad (13)$$

где *C*, *D*, *E* – константы. Используя, с одной стороны, базу данных индексов Ковача, измеренных на кварцевых КК с фазами SE-30 (полидиметилсилоксан) и OV-351

(сополимер полиэтиленгликоля и нитротерефталевой кислоты) [48–50], а с другой, величины липофильности, рассчитываемые по аддитивным схемам, авторы определили значения коэффициентов в уравнении (13) для множества гомологических рядов алифатических, олефиновых и ароматических сложных эфиров и их хлор- и нитропроизводных [46, 47]. Оказалось, что для групп гомологических рядов структурно подобных соединений коэффициенты уравнения (13) близки, и их липофильность может быть приблизительно рассчитана по единым корреляционным уравнениям. Высокая статистическая значимость этих уравнений ($r = 0,921\text{--}0,999$) свидетельствует о пригодности выбранной системы колонок для косвенной оценки липофильности. Вместе с тем, аналогия систем SE-30/OV-351 и октанол/вода весьма условна, а объем удерживания на деле связан с индексами Ковача нелинейно, особенно для первых членов гомологических рядов [51]. Кроме того, как установлено, величины индексов Ковача на полярных НФ не могут служить параметрами относительной растворимости веществ, поскольку используемые при их определении *n*-алканы удерживаются в значительной степени за счет адсорбции на поверхности полярной фазы [52–54]. Все эти обстоятельства ограничивают применимость данного метода приблизительной оценкой липофильности.

Наиболее точным методом оценки липофильности служит прямое определение константы распределения в статическом эксперименте. Хейки с сотр. [55] для измерения коэффициентов распределения высоколипофильных веществ проанализировал состав равновесных водной и октанольной фаз на кварцевой КК с иммобилизованным полифенил-(5%)-метилсилоксаном DB-5. В качестве внутренних стандартов использовали антрацен и флуорен, коэффициенты распределения которых хорошо известны. Измеренные величины липофильности в пределах экспериментальной воспроизводимости ($\pm 0,2$ ед. $\lg K_{\text{окт./вода}}$) совпали с литературными данными. Так, сочетание метода распределения с количественным анализом фаз на высокоэффективной капиллярной колонке позволило воспроизводимо и точно измерить липофильность веществ вплоть до величин $\lg K_{\text{окт./вода}} = 5,7$ [55].

7. Исследование свойств полимеров

Растворимость веществ в промышленных полимерах представляет интерес в технологическом, санитарно-гигиеническом и токсикологическом аспектах. Капиллярные колонки применяли для изучения растворимости органических веществ в полиизобутилене, поливинилацетате, полидиметилсилоксане [56, 57], полистироле [58] и полиэтилене [59]. В работах [56, 57, 59] установлено, что удельные объемы удерживания органических веществ в высокомолекулярных полимерах, нанесенных в капиллярные колонки, выше, чем в насадочных колонках. В работе [59] в широком диапазоне температур (50–175°C) измерены удельные объемы удерживания 13 органических соединений, включая ТГФ, алканы, алкены и арены, в относительно толстой пленке (~1,4 мкм) полиэтилена низкого давления (ПНД), динамически нанесенной в КК из нержавеющей стали. Ввиду значительной неравновесности сорбции объемы удерживания экстраполировали к нулевому потоку газа-носителя. На основе экспериментальных и многочисленных литературных данных получены корреляционные уравнения, связывающие удельные объемы удерживания в ПНД (V_g) при различных температурах с критическими параметрами сорбатов:

$$\ln(V_g p_c / 100) = a + b(T_c / T)^2, \quad (14)$$

где p_c , T_c – критические давление и температура сорбатов; a , b – постоянные. Коэффициенты корреляции для уравнений вида (14) составляют 0,991 и 0,987 для плавленого и резиноподобного ПНД. Пользуясь этими уравнениями, можно при заданных температурах оценить растворимость любых неполярных и среднеполярных веществ в полиэтилене, зная их критические давление и температуру.

По данным Полиша с сотр. [58], графики зависимости времени выхода максимума

хроматографического пика от скорости газа-носителя часто имеют большую кривизну, и экстраполяция к нулевому потоку может привести к ошибкам при определении истинных объемов удерживания. Используя цифровую обработку сигнала на ЭВМ, те же авторы по величинам первых моментов пиков определили объемы удерживания бензола, толуола и этилбензола на стеклянной КК с толстыми пленками (7–12 мкм) полистирола. Далее, по удельным объемам удерживания были рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия $\chi_{1,2}$ Флори-Хаггинса для этих веществ.

Барралес-Риенда и др. [60] недавно определили удельные объемы удерживания *n*-алканов C_9 – C_{13} и алифатических (C_6 – C_{10}) спиртов в поли-*N*-(*n*-октадецил)малеинимиде при различных температурах. Полимер был нанесен статическим методом в стальную КК (результатирующая толщина пленки – 1,67 мкм). На основе полученных данных авторы рассчитали коэффициенты активности при предельном разбавлении, параметры Флори-Хаггинса $\chi_{1,2}$ и параметры растворимости δ_1 и δ_2 . Кроме того, по температурным зависимостям коэффициентов активности и удельных удерживаемых объемов были определены парциальные мольные теплоты смешения и растворения, сумма которых совпала с теплотами испарения чистых сорбатов, рассчитываемыми по уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Аналогичным образом Рот и др. [61], используя стеклянные КК, определили мольные избыточные энтальпии растворения *n*-алканов C_8 – C_{12} в полисилоксанах. Найдено, что величины избыточных энтальпий растворения в полидиметилсилоксане SE-30 положительны, а в полиметил-*n*-алкил(C_8 – C_{18})силоксанах – отрицательны, что свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии *n*-алканов с полисилоксанами, имеющими длинные боковые алифатические цепи.

8. Исследование свойств жидких кристаллов

Жидкокристаллические вещества применяются в ГХ в качестве неподвижных фаз, обладающих уникальной селективностью к стереоизомерам. В известном смысле жидкокристаллические фазы сочетают в себе высокую емкость неподвижных фаз со структурной селективностью адсорбентов.

Кириш и др. [62] изучили температурные зависимости структурной селективности, емкости и эффективности медных КК (40 м × 0,35 мм) с *n*, *n*'-метокси-этоксиязоксibenзолом (МЭАБ), *n*, *n*'-азоксифенетолом (АОФ) и их эвтектической смесью. Температуры максимальной структурной селективности, оцениваемой по отношению исправленных времен удерживания *n*- и *m*-ксилолов, не совпадают с температурами максимальной емкости. Эффективность колонок растет с температурой. Наиболее благоприятное сочетание этих параметров, от которых зависит разделение *n*- и *m*-ксилолов, характерно для МЭАБ. Структурная селективность жидкокристаллических фаз в капиллярных колонках, как и в насадочных, уменьшается с толщиной их пленок [62].

Андроникашвили с сотр. [63] исследовал возможность измерения температур фазовых переходов жидких кристаллов в стальных и медных КК (50 м × 0,25 мм). В качестве жидкокристаллических фаз использовались упомянутый МЭАБ и *n*-этоксибензилдентолуидин (ЭБТ). Установлено, что температуры застывания нематических мезофаз практически не зависят от количества фаз в колонках и материала стенок. Температура мезоморфно-изотропного перехода (T_{N-I}) МЭАБ изменяется с изменением количества этой фазы на 15°C. Материал стенок колонок по-разному влияет на величины T_{N-I} исследованных фаз. Так, при переходе от стальных колонок к медным температура мезоморфно-изотропного перехода для МЭАБ уменьшается на 8°C, а для ЭБТ – увеличивается на 27°C.

Те же авторы оценили вклад адсорбции в удерживание органических соединений на жидкокристаллической фазе. Использовался метод «внутреннего стандарта» [28],

предполагающий, в частности, полное покрытие поверхности стенок жидкокристаллической фазой и неизменность границы раздела газ-НФ при изменении количества последней. В качестве неадсорбируемого стандарта использовали бензол. Обнаружено, что адсорбция толуола, этилбензола, *m*-, *n*- и *o*-ксилолов составляет до 3% от их величин удерживания на МЭАБ при 95°C. Вклад адсорбции *n*-алканов (C_6-C_8) на порядок меньше [63].

В качестве неподвижной фазы для разделения изомерных трех- и четырехъядерных полиароматических углеводородов на КК из нержавеющей стали был испытан *N,N'*-бис-(*n*-бутоксипбензилиден)- α , α' -бис-*n*-толуидин (БББТ) [64]. Была изучена температурная зависимость емкости колонки в области существования нематической мезофазы БББТ.

Руссо с сотр. [65] недавно исследовал стеклянные КК с жидкокристаллическими фазами на слоях графитированной сажи и каолина, осажденных на внутренних стенках. В качестве фаз применяли *n,n'*-азоксидифенетол (АДФ) и упомянутый БББТ. Изучалась стереоселективность и эффективность колонок в зависимости от природы подложки, количества фаз и температуры. Найдено, что при понижении температуры с переходом БББТ из нематического состояния в смектическое коэффициент селективности разделения фенантрена и антрацена немного уменьшается, но из-за сопутствующего повышения вязкости БББТ эффективность колонок сильно падает. Использование каолина заметно стабилизирует эффективность колонок с БББТ и на 40°C понижает нижний температурный предел использования колонок с АДФ. Таким образом, применение в качестве подложек адсорбентов перспективно с точки зрения расширения интервала рабочих температур и увеличения срока службы капиллярных колонок с жидкокристаллическими неподвижными фазами.

III. ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

1. Реакционная капиллярная хроматография

Реакционная ГХ нашла широкое применение в химической кинетике [1-4]. Параллельно с химической реакцией в колонках происходит хроматографическое разделение ее продуктов, облегчающее их регистрацию и идентификацию с помощью чувствительных и селективных детекторов [66]. Капиллярные колонки ближе к идеальной модели хроматографического реактора, чем насадочные, они позволяют полнее разделять хроматографические зоны продуктов реакции и исходных реагентов, что облегчает исследование промежуточного участка хроматограммы между ними, характеризующего протекание реакции в колонке [67].

Меллер с сотр. [68] рассмотрел возможность использования капиллярной реакционной ГХ для определения термодинамических и кинетических параметров реакций. При температурах 189-207°C была исследована реакция распада дициклопентадиена в 60-метровой медной КК с фазой Флугизон [69]. О глубине протекания реакции судили по уменьшению площади пика дициклопентадиена, элюируемого из колонки:

$$m_0/m = \exp(k_{изм}t'_R), \quad (15)$$

где m_0 и m — количества дициклопентадиена до входа и после выхода из колонки, $k_{изм}$ — измеряемая константа скорости реакции, t'_R — исправленное время удерживания дициклопентадиена. К сожалению, реакция распада одновременно протекает как в неподвижной жидкой фазе, так и в газе-носителе, что осложняет определение констант скорости реакции в каждой из этих фаз. Измеряемая при этом величина $k_{изм}$ представляет собой некую суммарную константу скорости в каждой из фаз:

$$k_{изм} = k_{НФ} + (t_{ГН}/t_{НФ})k_{ГН}, \quad (16)$$

где $k_{ГН}$, $k_{НФ}$ – константы скорости реакции в газе-носителе и неподвижной жидкой фазе, $t_{ГН}$ и $t_{НФ}$ – времена пребывания реагента в газе-носителе и НФ, соответствующие мертвому времени и исправленному времени удерживания t_M и t'_R . Для определения $k_{ГН}$ и $k_{НФ}$ необходимо варьировать фазовое отношение в колонке, что достигалось отдувкой Флугизона при высокой температуре. Флугизон представляет собой смесь алкилнафталинов, поэтому после отдувки, скорее всего, изменятся не только фазовое отношение, но и сам состав неподвижной фазы. Авторы рассчитали константы скорости распада дициклопентадиена в Флугизоне, ($k_{НФ}$) при разных температурах, но для расчета энергии активации использовали мнимые величины констант скорости (\bar{k}), найденные в предположении равенства констант скорости реакции в газе-носителе и НФ:

$$m / m_0 = \exp(\bar{k} t_R), \quad (17)$$

где t_R – неисправленное время удерживания дициклопентадиена. Константы скорости реакции в газе-носителе и НФ различаются, и такой подход приводит к ошибкам. Кроме того, полученные кинетические данные могут быть искажены из-за высокой каталитической активности медной поверхности капиллярной колонки.

2. Исследование конформационных превращений

Лай и сотр. [67] использовали кварцевые КК (60 м × 0,2 мм) и (25 м × 0,3 мм) с полидиметилсилоксанами OV-1 и CP-Sil5 для изучения кинетики конформационных превращений 9,10-бис-(2,3-диметилфенил)фенантрена. При температуре 225°C син- и анти-изомеры 9,10-бис-(2,3-диметилфенил)фенантрена разделяются полностью, и между ними на хроматограмме имеется относительно протяженный пустой участок нулевой линии, соответствующий отсутствию конформационного перехода между изомерами. При повышении температуры участок между пиками приподнимается. Площади пиков соответствуют количеству молекул, не принявших участие в конформационных превращениях, а площадь приподнятого участка между пиками – количеству молекул, претерпевших конформационный переход в колонке. С уменьшением скорости газа-носителя время пребывания пробы в горячей колонке возрастает, и количество молекул, участвующих в конформационных превращениях, увеличивается. Константы скоростей прямого и обратного син→анти-перехода рассчитывали по убыванию площади пика соответствующего конформера с увеличением времени его пребывания в колонке. По величинам констант скоростей, определенным при различных температурах, рассчитывали энергии активации прямого и обратного переходов, составившие 145 и 115 кДж/моль соответственно. Поскольку, по мнению авторов [67], конформационные превращения, вероятно, происходят только в неподвижных фазах, в расчетах вместо общего времени пребывания изомеров в колонках целесообразнее было бы использовать исправленные времена удерживания, соответствующие пребыванию конформеров в НФ, т.е. в зоне реакции.

Те же авторы недавно исследовали кинетику изомеризации ацеталь-, бутаналь- и изобутанальоксимонов, а также стерически затрудненных метилфенилантраценов и фенантренов на КК с диметилсилоксановой фазой и FFAP [70]. Для простоты расчетов было сделано допущение о равенстве констант скоростей изомеризации в газе-носителе и НФ. Методом Аррениуса определены энергии активации, которые составили 100–140 кДж/моль для ротационной изомеризации метилфенилантраценов и фенантренов и ~70 кДж/моль – для син↔анти-переходов оксимонов. По заключению авторов [70], оценить барьер превращения можно лишь в тех случаях, когда исходная концентрация конформера в бинарной смеси составляет не менее 5%.

3. Изучение фотохимических реакций

Стеклообразная капиллярная колонка – идеальное устройство для исследований фотохимических превращений на поверхности и в тонких пленках. Отсутствие насадки и прозрачность стенок обеспечивают свободный доступ лучистой энергии к фоточувствительным соединениям [66]. В КК можно наносить различные нелетучие подложки и пленки, легко дозировать малые количества летучих веществ и таким образом исследовать разнообразные фотохимические реакции между ними.

Лапестер с сотр. [66] испытал пригодность стеклованных КК (10 м × 0,3–0,5 мм) для изучения фотохимических процессов на границе раздела газ–твёрдая подложка в газ-адсорбционном варианте хроматографии. В качестве модельной изучали фотохимическую реакцию деметилирования диметиланилина, адсорбированного на поверхности ализарина. Последний наносили на «ворсистую» внутреннюю поверхность капиллярной колонки, полученную травлением стенок 2-хлор-1,1,2-трифторэтилметиловым эфиром.

Ализарин, как и другие производные антрахинона, обладает в возбуждённом триплетном состоянии сильными электроноакцепторными свойствами. Пробы паров диметиланилина вводили либо импульсно, либо непрерывно с помощью Т-образного диффузионного сатуратора. При облучении КК в термостате хроматографа видимым светом галогеновой лампы пик диметиланилина исчезал, а вместо него позднее появлялся пик продукта фотохимической реакции, идентифицированного хроматомасс-спектрометрически как метиланилин. Установлено, что фронтальный метод с непрерывным вводом паров пробы обеспечивает большую чувствительность и воспроизводимость, чем проявительный метод с импульсным вводом пробы. При фронтальном методе реализуется вариант вакантной хроматографии: после воздействия света на выходе из колонки появляются два пика – отрицательный вакантный пик разложившегося диметиланилина и положительный пик продукта реакции. Логарифмическая зависимость глубины протекания реакции от интенсивности и длительности освещения колонки и линейная зависимость от концентрации исходного реагента свидетельствовали о первом порядке реакции по диметиланилину [66].

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД

Для измерения коэффициентов диффузии в газах, жидкостях и сверхкритических флюидах используют капиллярные колонки без неподвижных фаз, а для измерения коэффициентов диффузии в полимерах последние равномерным слоем наносят на внутренние стенки капиллярных колонок. Преимуществами методов измерения коэффициентов диффузии с применением хроматографической аппаратуры являются инструментальная простота, большая производительность, относительно высокая точность и возможность исследования диффузивности в условиях предельного разбавления.

Теория размывания зон несорбируемого вещества в полых цилиндрических трубках разработана Тейлором [71] и Арисом [72]. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), характеризующая размывание зоны, определяется как сумма двух слагаемых, первое из которых обусловлено продольной диффузией вещества в подвижной фазе (ПФ), а второе – сопротивлением массопередаче, связанным с параболическостью профиля потока ПФ в цилиндрической трубке:

$$H = \frac{2D_{m,o}}{u_o} + \frac{d^2 u_o}{96D_{m,o}}, \quad (18)$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, $D_{m,o}$ – коэффициент диффузии в ПФ на выходе из колонки, u_o – скорость ПФ на выходе, d – внутренний диаметр

колонки. В случае гауссовой кривой элюирования ВЭТТ определяется как

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{5,45} \frac{(W_{0,5})^2}{t_R} \quad (19)$$

где L – длина колонки, N – число теоретических тарелок, t_R и $W_{0,5}$ – время выхода максимума пика и его ширина на полувысоте. Определив величину ВЭТТ, по уравнению (18) рассчитывают $D_{m,o}$:

$$D_{m,o} = \frac{u_o}{4} (H \pm \sqrt{H^2 - d^2/12}). \quad (20)$$

Знак перед корнем в уравнении (20), как правило, отрицательный, за исключением случая, когда в качестве ПФ используется газ с малыми скоростями потока.

1. Измерение коэффициентов диффузии в газах

Для измерения коэффициентов диффузии в газах (D_g) в основном используют трубки диаметром 4–5 мм [73–75]. При работе с капиллярными колонками применяли как метод непрерывного элюирования [76], так и метод остановки потока [77].

При оптимальной скорости газа (u_{opt}) значения ВЭТТ минимальны, а сама величина u_{opt} однозначно связана с коэффициентом диффузии вещества в газе и внутренним диаметром колонки:

$$u_{opt} = (8\sqrt{3D_g}) / d \quad (21)$$

Используя уравнение (21), Нокс и МакЛарен [78] по величине оптимальной скорости в капиллярной трубке из нейлона (16,64 м × 0,88 мм) определили D_g этилена в азоте. Метод непрерывного элюирования характеризуется высокой производительностью, но при этом часто необходимо точно знать внутренний диаметр колонки и учитывать внеколоночное размывание зоны, которое в случае использования КК может быть относительно велико [78, 79]. В последующей работе [77] те же авторы предложили альтернативный хроматографический метод определения D_g , который обходит упомянутые затруднения. В этом методе при подходе зоны диффузанта к центру колонки поток газа-носителя останавливают, и расширение зоны происходит только за счет продольной диффузии, пропорциональной длительности остановки потока (θ) и коэффициенту диффузии вещества в газе:

$$\sigma_i^2 = 2D_g\theta, \quad (22)$$

где σ_i^2 – дисперсия зоны в единицах длины. Через промежуток времени θ поток газа восстанавливают. Дисперсия зоны в единицах времени (σ_i^2), регистрируемой детектором на выходе из колонки, складывается из внеколоночного размывания ($\sigma_{вк}^2$), размывания зоны в колонке при движении газа ($\sigma_{к}^2$) и размывания зоны за время остановки потока (σ_{θ}^2):

$$\sigma_i^2 = \sigma_{вк}^2 + \sigma_{к}^2 + \sigma_{\theta}^2. \quad (23)$$

Измерение дисперсии пика проводят при разных длительностях остановки потока (θ изменяется от 1 до 20 мин). Дисперсии $\sigma_{вк}^2$ и $\sigma_{к}^2$ не зависят от величины θ . Таким образом, график зависимости дисперсии пика от длительности остановки потока представляет собой прямую линию, по наклону которой находят коэффициент диффузии ($\operatorname{tg} \alpha = 2D_g / u_o^2$). Этим способом с использованием нейлоновых трубок (8,34 м × 0,88 мм и 16,40 м × 0,88 мм) измерен D_g этилена в азоте с погрешностью 2% [77].

Ограничением данного метода является необходимость малого перепада давления в трубке. Так, при перепаде давления более 20 мм рт. ст. скорость газа не успевает нормализоваться до момента выхода пика, что приводит к завышению величины измеряемого коэффициента диффузии [77].

При малой скорости газа-носителя в трубке малого диаметра вклад продольной диффузии в размывание пика превосходит вклад сопротивления массопередаче в газе, и вторым членом в уравнении (18) можно пренебречь:

$$H = 2D_{g,o}/u_o. \quad (24)$$

Учитывая соотношения дисперсий зоны на выходе в единицах длины (σ_i^2) и времени (σ_i^2), а также средней линейной скорости и скорости газа-носителя на выходе (u_o), получаем:

$$D_{g,o} = L^2 \sigma_i^2 / t^2 J^2, \quad (25)$$

где t – время выхода максимума пика, J – фактор перепада давления Мартина [80]. Таким образом, для измерения коэффициентов диффузии методом непрерывного элюирования в капиллярных колонках при малых скоростях потока отпадает необходимость точного знания внутреннего диаметра колонки. Лочмюллер с сотр. [79] вывел уравнение, аналогичное уравнению (25), но в котором отсутствует фактор J .

В соответствии с законом аддитивности дисперсии хроматографического пика наблюдаемое размывание является суммой размывания в колонке и вне ее:

$$\sigma_i^2 = \sigma_{вк}^2 + \sigma_{к.}^2. \quad (26)$$

В свою очередь, внеколоночный вклад является суммой дисперсий, обусловленных размыванием зоны при вводе и в детекторе, а также уширением сигнала детектора во времени при его усилении и записи.

При использовании двух трубок разной длины внеколоночный вклад может быть исключен вычитанием из дисперсии пика, полученного на основной колонке, дисперсии пика, полученного на более короткой колонке сравнения [76]. Лочмюллер с сотр. [79] определил D_g аргона в гелии по графику линейной зависимости наблюдаемой дисперсии пика от длины используемых трубок (от 27 до 62 м):

$$\sigma_i^2 = \sigma_{вк}^2 + \frac{2D_{g,o}}{u_o} L. \quad (27)$$

При использовании в качестве детектора микрокатарометра величина $\sigma_{вк}^2$ составляла 35 с^2 . Такой прием (вычитание систематического размывания зоны в колонках разной длины) удобен еще и тем, что в результате учитывается только размывание разбавленных «крыльев» зоны, и тем самым устраняется потенциальное влияние высокой концентрации диффузанта в центре зоны [79].

В работе [81] сделана попытка сравнить 3 способа хроматографического определения коэффициентов диффузии в газе: 1) по уравнению (20) без учета перепада давления, 2) по уравнению (20) с учетом поправок на перепад давления в колонке (поправки J Мартина [80] и f_g Гиддингса [82])

$$D_{g,o} = \frac{L}{4tJ} \left[\frac{H}{f_g} + \sqrt{\left(\frac{H}{f_g} \right)^2 - \frac{d^2}{12}} \right]$$

и 3) по методу компьютерной реконструкции кривой Ван Димтера для несорбируемого вещества. В последнем методе использовалось уравнение ВЭТТ, содержащее кроме обычных членов продольной диффузии и сопротивления массопередаче в газе дополнительный член, линейно зависящий от скорости газа, который, по мнению авторов [81], может быть обусловлен межфазным сопротивлением за счет трения газа

о стенку КК и неидельной ламинарностью его потока. По расчетам авторов [81], вклад этих явлений, однако, не превышает 1% измеряемой величины $D_{g,0}$.

Исследовалось размывание *n*-алканов C_4, C_6, C_{12} и толуола в кварцевой капиллярной колонке (100 м × 0,32 мм) без НФ в зависимости от скорости потока газа (H_2 , 2–60 см/с). Установлено, что величины коэффициентов диффузии, определяемые первыми двумя способами, зависят от скорости газа, причем коэффициенты, рассчитываемые с учетом перепада давления, возрастают со скоростью потока, а без учета – падают. Экстраполяция обеих зависимостей к нулевому потоку приводит к одному и тому же значению коэффициента диффузии, совпадающему со значением, определенным третьим способом, что свидетельствует о его истинности.

Сравнение измеренных таким образом коэффициентов диффузии с величинами, предсказываемыми теорией на основании наиболее точного уравнения Фуллера-Шеттлера-Гиддингса [83], показало, что теория дает завышенные величины D_g , которые тем больше, чем длиннее молекула *n*-алкана. Авторы [81] не обнаружили корреляцию между разностью предсказываемых и экспериментальных величин D_g и температурой кипения исследованных веществ. Очевидно, в данном случае на величину D_g более существенное влияние оказывает геометрия молекул, поскольку упомянутое уравнение основано на модели твердых сфер, и разница должна быть тем больше, чем ярче выражены анизотропные свойства молекул диффузанта.

Газохроматографическое измерение коэффициентов диффузии низколетучих веществ представляет определенную трудность, главным образом в связи с их адсорбцией на внутренней поверхности трубок. С целью подавления адсорбционных центров на поверхности стенок при измерении D_g полярных веществ к газу-носителю добавляли следовые количества этих веществ [84].

Авторы работ [85, 86] для измерения коэффициентов диффузии тяжелых *n*-алканов применяли еще более радикальное средство дезактивации поверхности – силанизацию стеклянной КК гексаметилдисилазаном. Некоторую сложность также представляет ввод паров низколетучих веществ в колонку в виде узкой зоны. Недавно созданы импульсные системы ввода, обеспечивающие исходную ширину зоны в капиллярных колонках на уровне 10 или даже 1 мс [87, 88]. Однако при использовании малых скоростей газа-носителя ширина хроматографической зоны в единицах времени настолько значительна, что хорошие результаты дает использование обычного сплиттерного ввода, широко применяемого в капиллярной хроматографии.

По данным [85], внеколоночное размывание при использовании ввода с делением потока и обычной хроматографической аппаратуры составляет ~0,5 с². При сплиттерном вводе пробы и использовании пламенно-ионизационного детектора вклад внеколоночного размывания был уменьшен до 0,1% дисперсии пика, и это устранило необходимость его компенсации на колонках сравнения [85, 86]. При скорости потока газа 6–18 мм/с перепад давления был ничтожен, а вклад сопротивления массопередаче составлял 0,1–0,4%, поэтому ими пренебрегали. Пробы индивидуальных алканов вводили в сплиттер в минимальном количестве, обеспечивающем точное измерение ширины пика при максимальной чувствительности. Для учета незначительного замедления движения зоны из-за остаточной адсорбции тяжелых алканов в уравнение (25) был введен множитель $(1 + k)^{-2}$, где k – коэффициент емкости ($0 \leq k \leq 0,13$). Описанным способом в силанизированных стеклянных трубках (1,10 м × 0,25 мм и 2,05 м × 0,28 мм) измерены D_g *n*-алканов C_5 – C_{24} в гелии и *n*- $C_{18}H_{38}$, *n*- $C_{24}H_{50}$ в водороде, азоте и аргоне [85, 86]. Найдено, что зависимость приведенных к нормальному атмосферному давлению коэффициентов диффузии *n*-алканов в гелии при 200°C от числа атомов углерода в молекуле ($5 \leq n \leq 24$) в пределах точности определения подчиняется уравнению:

$$D_g^* = 0,081 + 3,553/(n + 1,083). \quad (28)$$

Аналогичная зависимость для более узкого ряда *n*-алканов ($6 \leq n \leq 11$) была

аппроксимирована линейным уравнением [89]. Хотя аппроксимация проводилась по величинам D_g , рассчитанным по уравнению Фуллера [83], отклонения точек от прямой имеют гиперболический характер, подобно уравнению (28). Величины D_g , рассчитываемые по уравнению (28) для $n = 5$ и 6, близки к экспериментальным величинам для n -пентана и гексана, измеренным ранее [84]. Косвенным свидетельством точности значений D_g , определенных для низколетучих алканов, может служить хорошее совпадение рассчитываемой по ним теоретической эффективности с экспериментальной эффективностью лучших капиллярных колонок [86].

2. Измерение коэффициентов диффузии в жидкостях

Для измерения коэффициентов диффузии в жидкостях (D_l) методом размывания Тэйлора используют, как правило, капиллярные трубки из нержавеющей стали [90–92]. Сочетание конвективного размывания с молекулярной диффузией в аксиальном направлении позволяет за короткое время получать значительную дисперсию зоны. Используемая в этом методе хроматографическая аппаратура характеризуется простотой и допускает большие вариации в природе диффузанта, диффузионной среды и температуры [93]. Воспроизводимость полученных методом Тэйлора значений D_l составляет, как правило, 1–3%.

Ализде с сотр. [94] детально разработали теоретическое обоснование использования метода Тейлора для измерения коэффициентов диффузии в жидкостях. Выведены аналитические выражения для расчета поправок на конечные объемы вводимой пробы, регистрационных ячеек детектора и соединительных трубок, а также поправки, учитывающие концентрационную зависимость D_l . Показано, что небольшие изменения диаметра колонки по длине и эксцентричность ее сечения практически не сказываются на величинах измеряемых коэффициентов диффузии. В дальнейшем Вейкхем [95] с учетом разработанных в [94] требований сконструировал капиллярный жидкостный хроматограф, в котором систематическая ошибка определения D_l не превышала 0,5%.

Эванс с сотр. [90], используя стальную КК (91,4 м × 0,775 мм), изучили температурную зависимость коэффициентов диффузии сферически симметричных молекул в спиртах. По наклону прямых на графике $\ln D_l - 1/T$ определены энергии активации диффузии, составившие 12,6 (в метаноле) и 23,4 кДж/моль (в октаноле). В более поздней работе [91], в которой использовалась КК (61 м × 0,762 мм), установлена степенная зависимость между D_l сферически симметричных молекул, вязкостью спиртов и температурой. Томинага с сотр. [92, 96], используя колонку (50,0 м × 0,8 мм), исследовали температурную зависимость D_l ароматических соединений в воде и установили, что в широком интервале температур (8–160°C) зависимость $\ln D_l$ от обратной величины абсолютной температуры ($1/T$) криволинейна. Рассчитанные энергии активации диффузии слабо зависят от размера молекул диффузانتов и почти гиперболически убывают с ростом температуры [96]. По полученным данным, коэффициенты диффузии бензола в воде и самодиффузии чистой воды близки и одинаково сильно убывают с температурой.

3. Измерение коэффициентов диффузии в сверхкритических флюидах

Коэффициенты диффузии веществ в сверхкритических флюидах равны примерно средним величинам их коэффициентов диффузии в газах и жидкостях [97]. Знание коэффициентов диффузии в около- и сверхкритических условиях необходимо для сверхкритической флюидной хроматографии [98] и при конструировании флюидных экстракторов, применяющихся в пищевой и фармацевтической промышленности [99].

Для измерения коэффициентов диффузии во флюидах, D_f , в основном используют гибкие кварцевые КК без неподвижных фаз. По оценке Спрингстона и Новотного [97] точность определения D_f методом размывания Тэйлора составляет 5%. Эти же авторы

проанализировали возможные источники систематических ошибок [97]. Так, найдено, что вторичные потоки флюидной ПФ в скрученных в спираль колонках несущественны [98], а скорость ПФ достаточно высока, чтобы первым слагаемым в уравнении (18) можно было пренебречь [97]. Таким образом, D_f можно оценить по наклону массообменной ветви кривой ван Димтера для капиллярных колонок без НФ. В большинстве случаев перепады давления и плотности флюидной фазы в колонках малы, и ими пренебрегают [98, 100–104]. Внеколоночные вклады в размывание также обычно не сказываются на измеряемых величинах D_f . Для учета начального размывания зоны при вводе иногда применяют вариант метода колонки сравнения [76]. Зону регистрируют УФ-детектором дважды, до и после прохождения ею основной колонки. Первый детектор располагают между короткой предколонкой сравнения (1,3–1,8 м) и основной диффузионной колонкой длиной 46–100 м [102, 104]. Вещества вводят в колонки часто в виде растворов в органических растворителях, однако зависимость измеряемых величин D_f от природы растворителя либо незначительна [100], либо вообще не обнаруживается [97, 101, 104]. Так, при использовании в качестве растворителей самих флюидных фаз (пропан, CO_2) измеряемые коэффициенты диффузии фенантрена близки к величинам, полученным при использовании в качестве проб растворов фенантрена в ксилоле [105], метаноле и изооктане [101]. Адсорбция веществ на стенках колонок может приводить к ошибкам, поэтому асимметричные пики для расчета D_f не используются. Отмечено, однако, что адсорбция проявляется лишь при малых плотностях флюидных фаз [97, 101].

Спрингстон с сотр. [97] и Олешик с сотр. [105] изучили влияние величин внутреннего диаметра колонок (94–200 мкм) и концентрации пробы (15 мкг/мл – 2,0 мг/мл) на D_f с целью проверки воспроизводимости результатов. Лучшую воспроизводимость обеспечивают колонки диаметром 0,2 мм и пробы с концентрацией, близкой к верхнему исследованному пределу 2,0 мг/мл. Используя специально разработанный хроматограф для физико-химических измерений в надкритических условиях, точность поддержания температуры и давления в котором составляют $\pm 0,01^\circ \pm 0,2$ ати, авторы [98, 105] снизили относительное стандартное отклонение измеряемых величин D_f до 1–2%. Прецизионная точность позволила обнаружить разницу между коэффициентами диффузии полиароматических углеводородов и их передейтерированных аналогов.

С использованием КК (46,23 м × 0,41 мм) были измерены коэффициенты диффузии симметричных нормальных и разветвленных кетонов C_3 – C_{10} , жирных кислот C_{18} с различной степенью ненасыщенности, жидких кристаллов и сквалена во флюидизированном CO_2 [104]. Величины $\ln D_f$ линейно уменьшались с ростом плотности ПФ. Авторы установили, что для изомеров или веществ с близкими молекулярными весами уменьшение степеней разветвленности молекул и увеличение их жесткости приводит к уменьшению коэффициентов диффузии во флюидном CO_2 [104].

С использованием КК изучены температурные зависимости коэффициентов диффузии во флюидах для систем: бензол– CO_2 и метиловый эфир линоленовой кислоты– CO_2 [100, 103]; антрацен–пропан и фенантрен–пропан [98]. Во всех случаях при постоянных плотностях флюидных фаз (ρ) величины $\ln D_f$ обратно пропорциональны абсолютной температуре. По наклону прямых в координатах $\ln D_f$ – $1/T$ рассчитаны энергии активации диффузии, которые оказались равными 2,4 и 5,0 кДж/моль для антрацена и фенантрена во флюидизированном пропане ($\rho = 0,3771$ г/мл) [98]; 4,52 кДж/моль для метилового эфира линоленовой кислоты в CO_2 ($\rho = 0,8$ г/мл) [103] и 4,7 кДж/моль для нафталина в CO_2 ($\rho = 0,6$ г/мл) [106].

4. Измерение коэффициентов диффузии в полимерах

Для определения коэффициентов диффузии в полимерах (D_p) метод размывания Тэйлора неприемлем, поскольку полимеры из-за высокой вязкости нельзя использовать в качестве подвижных фаз. Однако, нанося полимеры равномерным слоем на внут-

ренные стенки капиллярных колонок в качестве неподвижных фаз, можно оценить их диффузионные свойства по сопротивлению массопередаче в их пленках. Сопротивление массопередаче (C_l) в однородном слое жидкой фазы толщиной d_f однозначно связано с коэффициентом диффузии:

$$C_l = 2d_f^2 / 3D_p. \quad (29)$$

Крамерс с сотр. [107] применили такой подход для определения D_p n -алканов (C_9 – C_{20}) в сравнительно толстых пленках (1,06–2,35 мкм) полисилоксанов CP-Sil 5 и OV-1, иммобилизованных на стенках кварцевых КК. Были испробованы три способа оценки сопротивления массопередаче в НФ. Первый способ основан на определении разницы экспериментальной ВЭТТ и расчетной суммы вкладов продольной и динамической диффузий в газе-носителе, предсказываемых уравнением Голея-Гиддингса [85, 108]. Однако двукратное увеличение толщины пленок полимеров приводило практически к двукратному росту величин D_p , рассчитываемых по уравнению (29).

Лучшие результаты дал второй способ определения C_l , основанный на методе «соответственных» скоростей [109], скорректированном на сжимаемость газа-носителя [110]. Была измерена эффективность колонок при использовании разных газов-носителей (гелий и азот) со скоростями, пропорциональными коэффициентам диффузии в каждом из них:

$$\bar{u}_1 / \bar{u}_2 = D_{g,1} J_1 / D_{g,2} J_2. \quad (30)$$

где \bar{u}_1, \bar{u}_2 – средние линейные скорости газов, $D_{g,1}, D_{g,2}$ – коэффициенты диффузии и J_1, J_2 – факторы перепада давления Мартина [80] для первого и второго газов-носителей. Сопротивление массопередаче в неподвижной фазе определялось как отношение разниц ВЭТТ с каждым из газов к разнице скоростей последних:

$$C_l = [(H_1/f_1) - (H_2/f_2)] / (\bar{u}_1 - \bar{u}_2), \quad (31)$$

где H_1, H_2 – ВЭТТ, f_1, f_2 – факторы перепада давления Гиддингса [82] для первого и второго газов. Очевидно, что этот способ не требует знания абсолютных значений $D_{g,1}$ и $D_{g,2}$, важно лишь их отношение, которое для многих диффузантов одинаково [73, 111]. Значения $D_{g,1}$ и $D_{g,2}$ авторы [107] рассчитывали по уравнению Фуллера [83], которое признано наиболее точным [112]. Тем не менее, величины C_l зависели от абсолютных скоростей газов. Для устранения этой зависимости потребовалась коррекция отношения коэффициентов диффузии в гелии и азоте. Найденная оптимальная величина этого отношения (3,16) [107] совпадает с отношением экспериментальных величин D_g для октадекана в этих газах (3,15) [86].

Третий способ – метод компьютерной реконструкции кривых ван Димтера. По мнению авторов [107], этот метод не обеспечивает удовлетворительное разделение вкладов сопротивлений массопередаче в газе-носителе и неподвижной фазе. Это также подтверждают данные Сандры с сотр. [113, 114], которые оценивали D_p n -алканов и ароматических соединений в толстых пленках полисилоксанов PS-255 (5 мкм) и RSL-300 (3 мкм), иммобилизованных на стенках кварцевых КК. Так, найденные величины D_p в полифенилсилоксане RSL-300 для более тяжелых гомологов выше, чем для более легких, молекулы которых, к тому же, менее громоздки.

Полиш с сотр. [58] отмечают, что при доминировании в общем размывании зоны сопротивления массопередаче в пленках полимеров форма пика очень чувствительна к диффузивности сорбатов в них. Двукратное уменьшение величин D_p приводит к сильной асимметрии пика в виде хвостования.

Те же авторы измерили коэффициенты диффузии ароматических соединений в полистироле (MB 266000), нанесенном равномерным толстым слоем (7–12 мкм) в силанизированные стеклянные КК, при этом вкладом продольной диффузии и сопротивлением массопередаче в газе-носителе пренебрегали. Методом цифровой обработки сигнала на ЭВМ были определены первый и второй моменты элюационных

кривых, и по ним рассчитаны коэффициенты диффузии в полимере. Установлено, что увеличение температуры от 110 до 140°C приводит к росту величин D_p на два порядка. Графики зависимости $\ln D_p$ от $1/T$ линейны. Определенные по ним энергии активации диффузии для бензола, толуола и этилбензола составили 8,4; 10,0 и 10,6 кДж/моль соответственно. Таким образом, в связи с возможностью получения легко контролируемых высокооднородных полимерных покрытий применение стеклянных капиллярных колонок для изучения диффузионных свойств полимеров может иметь хорошие перспективы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии М.: Химия, 1973. 256 с.
2. Conder J.R., Young C.L. Physicochemical measurements by gas chromatography. Chichester: Wiley Intersci., 1979. 632 p.
3. Laub R.J., Pecsok R.L. Physicochemical applications of gas chromatography. N.Y.: Wiley, 1978. 300 p.
4. Kobayashi R., Kragas T. // J. Chromatogr. Sci. 1985. V. 23. N 1. P. 11.
5. Golay M.J.E. // Gas Chromatography (1957 Lansing Symp.) / Eds V.J. Coates, H.J. Noebels, I.S. Fagerson. N.Y.: Acad. Press, 1958. P. 1.
6. Голей М. // II Международ. симпозиум "Газовая хроматография": Тез докл. Амстердам. 1958 г. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 39.
7. Голей М. // "Газовая хроматография": Тр. III Международ. симпозиума (Эдинбург. 1960.) М.: Мир, 1964. С. 187.
8. Березкин В.Г., Соляк Л. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. N 6. С. 1467.
9. Berezkin V.G., Korolev A.A. // Chromatographia. 1986. V. 21, N 1. P. 16.
10. Березкин В.Г., Королев А.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. N 5. С. 1402.
11. Головня Р.В., Самусенко А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. N 9. С. 2060.
12. Головня Р.В., Самусенко А.Л. // Хроматографические методы и их применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности: Матер. I Международ. конф. стран СЭВ (Братислава 1982 г.). Братислава. 1982. С. 71.
13. Головня Р.В., Самусенко А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. N 9. С. 1993.
14. Samusenko A.L., Golovnya R.V. // Chromatographia. 1988. V. 25. N 6. P. 531.
15. Головня Р.В., Самусенко А.Л., Дмитриев Л.Б. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 43. N 4. С. 699.
16. Головня Р.В., Самусенко А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. N 3. С. 517.
17. Головня Р.В., Самусенко А.Л. // Там же. 1987. N 10. С. 2234.
18. Григорьева Д.Н., Головня Р.В., Васильев А.В. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. N 7. С. 1274.
19. Григорьева Д.Н., Васильев А.В., Головня Р.В. // Там же. 1991. Т. 46. N 2. С. 283.
20. Karger B.L. // Anal. Chem. 1967. V. 39. N 8. P. 24A.
21. Куликов У.И., Егузаров Ю.Р., Король А.М. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. 1976. N 4. С. 49.
22. Pašáková V., Švejola J., Smolkova E. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1977. V. 42. N 10. P. 2850.
23. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. 221 с.
24. Mohrke M., Heybey J. // J. Chromatogr. 1989. V. 471. P. 37.
25. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. N 2. С. 328.
26. Golovnya R.V., Arsenyev Yu.N. // Chromatographia. 1971. V. 4. N 6. P. 250.
27. Lishchiner A.S., Voitkevich S.A., Rudenko B.A., Yufit S.S. // Ibid. 1973. V. 6. N 7. P. 314.
28. Berezkin V.G. // J. Chromatogr. 1974. V. 91. P. 559.
29. Lipsky S.R., McMurray W.J. // Ibid. 1982. V. 239. P. 61.
30. Schomburg G., Husmann H., Ruthe S., Herraiz M. // Chromatographia. 1982. V. 15. N 9. P. 559.
31. Laub R.J. // Anal. Chem. 1984. V. 56. N 12. P. 2115.
32. Everett D.H. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. N 512. P. 1637.
33. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L. // Proc. Roy Soc. (London). A. 1966. V. 295. N 1442. P. 259.
34. Huang J.-Ch., Madey R. // J. Chromatogr. Sci. 1982. V. 20. N 5. P. 218.
35. Hamilton D.J. // J. Chromatogr. 1980. V. 195. N 1. P. 75.
36. Westcott J.W., Bidleman T.F. // Ibid. 1981. V. 210. N 2. P. 331.
37. Bidleman T.F. // Anal. Chem. 1984. V. 56. N 13. P. 2490.
38. Hinckley D.A., Bidleman T.F., Foreman W.T., Tuschall J.R. // J. Chem. Eng. Data. 1990. V. 35. N 3. P. 232.
39. MacKay D., Bobra A., Chan D.W., Shiu W.Y. // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. N 10. P. 645.
40. Bidleman T.F., Renberg L. // Chemosphere. 1985. V. 14. N 10. P. 1475.
41. Kim Y.H., Woodrow J.E., Seiber J.N. // J. Chromatogr. 1984. V. 314. P. 37.
42. Eitzer B.D., Hites R.A. // Environ. Sci. Technol. 1988. V. 22. N 11. P. 1362.
43. Donnelly J.R., Munslow W.D., Mitchum R.K., Sovocool G.W. // J. Chromatogr. 1987. V. 392. P. 51.
44. Hale M.D., Hileman F.D., Mazer T. et al. // Anal. Chem. 1985. V. 57. N 3. P. 640.
45. Лунский М.Х., Пайзанская И.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. N 12. С. 3238.
46. Kuchař M., Tomková H., Rejholet V., Korhonen I.O.O. // J. Chromatogr. 1986. V. 356. N 1. P. 95.

47. Kuchař M., Tomková H., Rejholec V., Korhonen I.O.O. // Ibid. 1987. V. 398. P. 43.
48. Korhonen I.O.O., Lind M.A. // Ibid. 1985. V. 322. P. 83; V. 322. P. 97; V. 323. P. 331; V. 324. P. 113; V. 325. P. 433.
49. Haken J.K., Korhonen I.O.O. // Ibid. 1985. V. 319. P. 131.
50. Korhonen I.O.O. // Ibid. 1986. V. 356. P. 285; V. 357. P. 107; V. 360. P. 63; V. 363. P. 277.
51. Головня Р.В., Григорьева Д.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. N 6. С. 1246.
52. Гусев Г., Пауш С., Березкин В.Г., Опаев А. // Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. 1986. T. 35. N. 3. С. 205.
53. Kersten B.R., Poole C.F. // J. Chromatogr. 1987. V. 399. P. 1.
54. Berezkin V.G., Korolev A.A. // J. High Resolut. Chromatogr. 1989. V. 12. N 9. P. 617.
55. Haky J.E., Leja B. // Anal. Lett. 1986. V. 19. N 1/2. P. 123.
56. Lichtenthaler R.N., Liu D.D., Prausnitz J.M. // Macromolecules. 1974. V. 7. N 5. P. 565.
57. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. // Ibid. 1975. V. 8. N 6. P. 889.
58. Pawlisch C.A., Macris A., Laurence R.L. // Ibid. 1987. V. 20. N 7. P. 1564.
59. Tseng H.-S., Lloyd D.R., Ward T.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. N 5. P. 1815.
60. Barrales-Rienda J.M., Vidal Gancedo J. // Macromolecules. 1988. V. 21. N 1. P. 220.
61. Roth M., Novak J., David P., Novotny M. // Anal. Chem. 1987. V. 59. N 11. P. 1490.
62. Кириш С.И., Федянин А.А., Карабанов Н.Т. // Завод. лаб. 1983. Т. 49. N 12. С. 5.
63. Андроникашвили Л.Г., Арустамова Н.Т., Султанов Н.Т., Маркарян К.Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1982. 98 с.
64. Zielinski Jr. W.L., Scaubar R.A., Miller M.M. // J. Chromatogr. 1981. V. 209. N 1. P. 87.
65. Russo M.V., Goretti G., Liberti A., Ubaldi A. // 8th Intern. Symp. on capillary chromatography. Riva del Garda, 1987 Ed. P. Sandra. Heidelberg: Huethig, 1987. V. 1. P. 223.
66. Laster W.G., Pawliszyn J.B., Phillips J.B. // J. Chromatogr. Sci. 1982. V. 20. N 6. P. 278.
67. Lai J.-H., Marriott P.J., Tan B.-C. // Austral. J. Chem. 1985. V. 38. N 2. P. 307.
68. Moller E., Haberland D. // Wiss. Z.E.M. Amdt-Univ. Greifswald, Math. - naturwiss. R. 1984. B. 33. H. 3. S. 22.
69. Möller E., Pscheidt H., Haberland D. // Z. Chem. 1985. B. 25. H. 5. S. 195.
70. Marriott P.J., Lay Y.-H. // J. Chromatogr. 1988. V. 447. N 1. P. 29.
71. Tailor G. // Proc. Roy. Soc. (London). A. 1953. V. 219. P. 186; 1954. V. 223. P. 446; V. 225. P. 473.
72. Aris R. // Ibid. 1956. V. 235. P. 67; 1959. V. 252. P. 538.
73. Maynard V.R., Grushka E. // Adv. Chromatogr. 1975. V. 12. P. 99.
74. Cloete C.E., Smuts T.W., De Clerk K. // J. Chromatogr. 1976. V. 120. N 2. P. 175.
75. Amouroux J., Sanchez B., Saint-Yrieix A. // Bull. Soc. chim. France. Pt. I. 1978. N 11-12. P. 462.
76. Giddings J.C., Seager S.L. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 5. P. 1579.
77. Knox J.H., McLaren L. // Anal. Chem. 1964. V. 36. N 8. P. 1477.
78. Knox J.H., McLaren L. // Ibid. 1963. V. 35. N 4. P. 449.
79. Lochmüller C.H., Gordon B.M. // J. Chromatogr. Sci. 1978. V. 16. N 2. P. 74.
80. James A.T., Martin A.J.P. // Biochem. J. 1952. V. 50. P. 679.
81. Bemgard A.K., Colmsjö A.L. // J. Chromatogr. 1990. V. 522. P. 277.
82. Stewart G.H., Seager S.L., Giddings J.C. // Anal. Chem. 1959. V. 31. N 10. P. 1738.
83. Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C. // Ind. Eng. Chem. 1966. V. 58. N 5. P. 18.
84. Hargrove G.L., Sawyer D.T. // Anal. Chem. 1967. V. 39. N 2. P. 244.
85. Гарбузов В.Г., Васильев А.В., Головня Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. N 3. С. 611.
86. Васильев А.В., Головня Р.В. // Там же. 1987. N 12. С. 2760.
87. Gaspar G., Annino R., Vidal-Madjar C., Guiochon G. // Anal. Chem. 1978. V. 50. N 11. P. 1512.
88. Tijssen R., van den Hoed N., Van Kreveld M.E. // Ibid. 1987. V. 59. N 7. P. 1007.
89. Ettre L.S. // Chromatographia. 1983. V. 17. N 10. P. 553.
90. Evans D.F., Tominaga T., Chan C. // J. Sol. Chem. 1979. V. 8. N 6. P. 461.
91. Chen S.-H., Evans D.F., Davis H.T. // A.I.Ch.E.J. 1983. V. 29. N 4. P. 640.
92. Tominaga T., Yamamoto S., Takanaka J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1984. V. 80. N 4. P. 941.
93. Chen S.H., Davis H.T., Evans D.F. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 3. P. 1422.
94. Alizadeh A., Nieto de Castro C.A., Wakeham W.A. // Intern. J. Thermophys. 1980. V. 1. N 3. P. 243.
95. Wakeham W.A. // Faraday Symp. of the Chem. Soc. "Chromatography, equilibria and kinetics". N 15. London: Faraday Roy Soc. Chem. 1980. P. 145.
96. Tominaga T., Matsumoto S., Ishii T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 1. P. 139.
97. Springston S.R., Novotny M. // Anal. Chem. 1984. V. 56. N 11. P. 1762.
98. Roth M., Steger J.L., Novotny M.V. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 6. P. 1645.
99. Randall L.G. // Sep. Sci. Technol. 1982. V. 17. N 1. P. 1.
100. Lauer H.H., McMangill D., Board R.D. // Anal. Chem. 1983. V. 55. N 8. P. 1370.
101. Sassiat P.R., Mourier P., Caude M.H., Rosset R.H. // Ibid. 1987. V. 59. N 8. P. 1164.
102. Kopner A., Hamm A., Ellert J. et al. // Chem. Eng. Sci. 1987. V. 42. N 9. P. 2213.
103. Funazukuri F., Hachisu S., Wakao N. // Anal. Chem. 1989. V. 61. N 2. P. 118.
104. Dahmen N., Kordikowski A., Schneider G.M. // J. Chromatogr. 1990. V. 505. N 1. P. 169.
105. Olesik S.V., Steger J.L., Kiba N. et al. // Ibid. 1987. V. 392. P. 165.
106. Feist R., Schneider G.M. // Sep. Sci. Technol. 1982. V. 17. N 1. P. 261.
107. Cramers C.A., van Tilburg C.E., Schutjes C.P.M. et al. // J. Chromatogr. 1983. V. 279. P. 83.

108. *Cramers C.A., Wijnheymer F.A., Rijks J.A.* // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1979. V. 2. N 6. P. 329.
109. *Perrett R.H., Purnell J.H.* // *Anal. Chem.* 1962. V. 34. N 10. P. 1336.
110. *Giddings J.C., Schettler P.D.* // *Ibid.* 1964. V. 36. N 8. P. 1483.
111. *Perrett R.H.* // *Ibid.* 1965. V 37. N 11. P. 1346.
112. *Nagata I., Hasegawa T.* // *J. Chem. Eng. Jap.* 1970. V. 3. N 2. P. 143.
113. *Sandra P., Temmerman I., Verstappe M.* // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.* 1983. V. 6. N 9. P. 501.
114. *David F., Proot M., Sandra P.* // *Ibid.* 1985. V. 8. N 9. P. 551.

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

PHYSICO-CHEMICAL APPLICATION OF OPEN TUBULAR COLUMN CHROMATOGRAPHY

Vasil'ev A.V., Aleksandrov E.N.

The application of capillary gas chromatography in the determination of free energy, enthalpy and entropy of sorption and vapour pressure together with the evaluation of activity coefficients, lipophilicity of volatile substances and the investigation of polymer and liquid crystal properties has been reviewed. The use of open tubular columns in the research on conformer transformations, thermal degradation and the photochemical reactions has been also considered. The determination of transport properties of gases, liquids, polymers and supercritical fluids by means of the mentioned chromatography has been discussed.

The bibliography contains 114 references.