

Градиентная барохроматография

М.С.Вигдергауз

Самарский государственный университет
443011 Самара, ул. акад. Павлова, 1

Описан метод градиентной барохроматографии, в котором элюент выполняет не только транспортные, но и активные функции, способствующие расширению разделительных возможностей. Рассмотрены влияние неидеальности подвижной газовой фазы (связанное с ее природой и давлением) на удерживание и размытие хроматографических зон, а также возможности управления селективностью колонки и степенью разделения сорбатов. Особое внимание уделено роли градиентов давления и скорости газа, включая их скачкообразное изменение при работе с составными колонками. Обсуждены перспективы использования градиентной барохроматографии для идентификации компонентов сложных смесей и контроля химического состава различных объектов.

Библиография – 81 ссылка.

Оглавление

I. Введение	735
II. Классификация газохроматографических методов	736
III. Влияние природы подвижной фазы на удерживание сорбатов в условиях барохроматографии	737
IV. Вклад градиентов давления в удерживание и размытие зон	738
V. Хроматография с программированием давления и расхода газа-носителя	739
VI. Удерживание сорбатов и эффективность составных колонок. Роль градиентов давления	739
VII. Хроматография со скачкообразным перепадом давления и/или скорости газа-носителя между секциями составной колонки	741
VIII. Модификации метода градиентной барохроматографии	743

I. Введение

Среди многочисленных переменных, обеспечивающих управление селективностью, эффективностью и сорбционной емкостью в газовой хроматографии, природа и условия работы подвижной фазы занимают далеко не ведущее место. Это объясняется тем, что значительная часть исследователей рассматривает газ-носитель лишь как транспортирующий агент, влияние которого на полную разделение сорбатов определяется только наличием связи между скоростью потока и размытием зон. Придание же газообразному элюенту помимо транспортных еще и других активных функций позволяет реализовать целый ряд совершенно неожиданных возможностей. Более того, это является средством наведения некоего «моста» между газовой и жидкостной хроматографией. Одним из важнейших примеров промежуточного варианта служит сверхкритическая флюидная хроматография.^{1–3}

Активные функции элюента определяются следующими свойствами: растворяющей способностью элюента по отношению к сорбатам, которая зависит от его природы и давления; растворимостью неподвижной жидкости в элюенте, определяющей неидеальность последнего; раство-

римостью элюента в неподвижной жидкости (или конденсацией при низкой взаимной растворимости) и образованием бинарной неподвижной фазы; адсорбцией элюента на межфазных поверхностях газ–жидкость и жидкость–твердый носитель с соответствующим изменением суммарных сорбционных характеристик по отношению к анализируемым сорбатам (в режиме распределительной хроматографии); адсорбцией элюента на поверхности газ–жидкость (в режиме адсорбционной хроматографии) и газ–твердый носитель (в режиме распределительной хроматографии при неполном покрытии поверхности носителя слоем неподвижной жидкости); неравновесностью сорбционного процесса, которая увеличивается при больших скоростях элюента (особенно при повышенной вязкости неподвижной жидкости) с соответствующим изменением удерживания анализируемых сорбатов.

При работе с неидеальными элюентами на высокоэффективных колонках могут быть использованы факторы, которые при обычных насадочных колонках существенно не влияют на степень разделения веществ (и в целом на характер получаемой хроматограммы).

В настоящее время диапазон давлений, используемых в газовой хроматографии, простирается от десятков миллиметров ртутного столба до тысяч атмосфер, причем реализуются режимы как близкие к изобарному (при малых перепадах), так и градиентные, в которых программирование давления осуществляется и по длине колонки, и во времени. В этой связи активная (или псевдоактивная) функция газообразного элюента может проявляться также в изменении селективности составной колонки, которая регулируется соотношением давлений в секциях, заполненных различными сорбентами.

М.С.Вигдергауз, Академик Академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и хроматографии Самарского государственного университета. Исследования в области нефтехимии и хроматографии.
Телефон (8462)34–5447

Дата поступления 17 мая 1993 г.

Теоретические и прикладные аспекты хроматографии с использованием неидеальных элюентов обобщены в ряде монографий и статей.^{2–5} Настоящий обзор посвящен в основном последним работам, касающимся особенностей барохроматографии.

II. Классификация газохроматографических методов

Учитывая влияние природы газа-носителя и давления на характер хроматографического процесса, можно предложить следующую классификацию газохроматографических методов.²

1. Вакуумная хроматография с использованием обычных газов-носителей либо паров легких жидкостей при пониженных давлениях.^{6–9}

2. Традиционная газовая хроматография, для которой характерно использование газов-носителей при обычных давлениях (на выходе из колонки – близкое к атмосферному, на входе – избыточное, необходимое для обеспечения обычных скоростей потока).

3. Барохроматография, в которой применяются перманентные газы-носители при повышенных давлениях и реализуются некоторые из перечисленных выше активных функций (разумеется, градиент давления по длине хроматографической колонки, в отличие от температурного градиента, неизбежен, за исключением диффузионной хроматографии).¹⁰

3.1. Градиентная барохроматография.

3.1.1. Градиентная барохроматография с программированием давления и скорости газа-носителя во времени.

3.1.2. Градиентная барохроматография с сильными градиентами давления (программирование давления по длине колонки).

3.1.3. Градиентная барохроматография с программированием давления во времени при сильных градиентах последнего.

3.2. Барохроматография с малыми градиентами давления.

4. Паровая хроматография, осуществляемая в потоке паров летучих жидкостей (или их смесей с газами) при обычных или повышенных (до критических) давлениях,^{11,12} в том числе с добавлением лиганда в газ-носитель при анализе хелатов.¹³ К этому варианту можно отнести также вакантохроматографию, дифференциальную хроматографию и другие разновидности хроматографии без газа-носителя.^{23,25,26}

5. Сверхкритическая флюидная хроматография, при которой процесс проводят в потоке веществ с температурой и давлением несколько превосходящими критические.^{3,4}

6. Плотностная хроматография, осуществляемая в потоке газов при давлениях, значительно превышающих

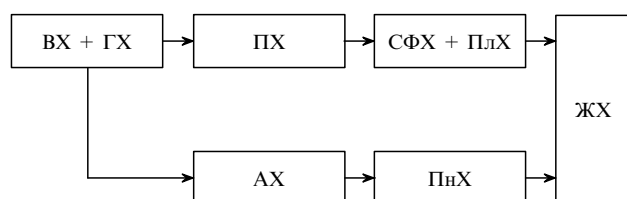


Рис. 1. Варианты колоночной молекулярной хроматографии, в которых используются различные фазовые состояния подвижной фазы. ВХ – вакуумная хроматография; ГХ – традиционная газовая хроматография; ПХ – паровая хроматография; СФХ – сверхкритическая флюидная хроматография; ПлХ – плотностная хроматография; АХ – аэрозольная хроматография; ПнХ – пенная хроматография; ЖХ – жидкостная хроматография

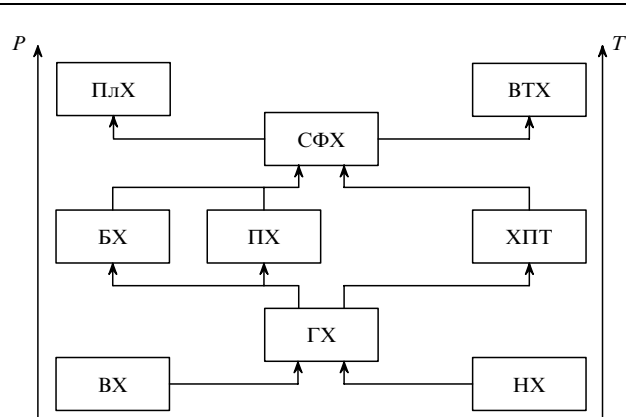


Рис. 2. Хроматографические методы и их промежуточные варианты, в которых используются различные давления и температуры (обозначения см. рис. 1); НХ – низкотемпературная хроматография; ХПТ – хроматография при повышенных температурах; ВТХ – хроматография при «сверхвысоких» температурах; БХ – барохроматография

критические и достигающих тысяч атмосфер (при этом плотность и растворяющая способность могут иметь значения, характерные для жидких растворителей).¹⁴

Разумеется, данную классификацию не следует считать полной, поскольку здесь не рассматривается ряд как реализованных, так и нереализованных возможностей. К первым относятся, в частности, программирование параметров^{15,16} и создание условий, обеспечивающих турбулентность потока,^{17,18} ко вторым – применение гетерогенных элюентов типа аэрозолей и пен,[†] а также использование глубокого вакуума.

На рис. 1 приведена схема, в которой промежуточные хроматографические методы расположены последовательно в порядке изменения фазового состояния элюента от газа к жидкости. Верхняя ветвь относится к гомогенным подвижным фазам, нижняя – к гетерогенным.

Чтобы получить более ясное представление о влиянии природы и условий работы подвижной фазы на хроматографический процесс, полезно сопоставить приведенную выше классификацию с классификацией методов, характеризующихся некоторым распределением температуры. Сопоставляемые варианты (кроме варианта 4) приведены под одинаковыми номерами.

1. Низкотемпературная хроматография, в том числе криогенная.^{20–22}

2. Газовая хроматография при обычных температурах (до 200–250°C).

3. Изотермическая и градиентная хроматография при повышенных температурах (до 500–600°C).

3.1. Хроматография с программированием температуры.

3.1.1. Хроматография с программированием температуры во времени.

3.1.2. Хроматография с программированием температуры с постоянным ее градиентом по длине колонки.

3.1.3. Хроматермография²³ и другие варианты программирования температуры во времени и пространстве. Сюда же можно отнести, например, вариант,²⁴ в котором предусматривается программируемый перевод колонки из одной части термостата в другую (обе части работают при разных температурах).

3.2. Изотермическая хроматография.

[†] Этот метод не следует смешивать с известным вариантом пенной хроматографии, в котором образование пен сорбента и неподвижной фазы определяет удерживание.¹⁹

5. Сверхкритическая флюидная хроматография.

6. Хроматография при «сверхвысоких» температурах (до 1200–1350°C).²⁷ Сюда же можно условно отнести и пиролизную газовую хроматографию, поскольку в этом случае также резко увеличивается (формально) подвижность сорбата.²⁸

На рис. 2 схематически показан переход от одного методического варианта к другому в зависимости от давления и температуры. В обоих случаях при росте указанных параметров основной тенденцией является понижение сорбционной емкости неподвижной фазы и соответственно увеличение подвижности сорбатов.[†]

III. Влияние природы подвижной фазы на удерживание сорбатов в условиях барохроматографии

Барохроматография охватывает диапазон от обычных давлений до нескольких десятков атмосфер при использовании традиционных газов-носителей. Поэтому для расчета величин удерживания можно применять вириальные уравнения состояния со вторым и третьим вириальными коэффициентами.² Очевидно, что в большинстве случаев растворяющая способность элюента по отношению к сорбату и растворение его в неподвижной жидкости сравнительно невелики. Однако эти свойства могут быть использованы как в аналитических целях, так и для физико-химических измерений.

Первым четким примером влияния природы газа-носителя на удерживание явились хроматограммы углеводородов, полученные на капиллярной колонке длиной 270 м со скваланом при использовании в качестве газов-носителей азота и водорода.²⁹ Как видно из рис. 3, замена одного газа на другой приводит к изменению удерживания и селективности разделения сорбатов. Это связано с известной зависимостью между коэффициентом распределения сорбата Γ и вторым вириальным коэффициентом B_{12} в уравнении газового состояния смеси сорбата с газом-носителем³⁰

$$\Gamma = \Gamma_{(P \rightarrow 0)} \exp(\beta P), \quad (1)$$

где $\Gamma_{(P \rightarrow 0)}$ соответствует нулевому давлению, $\beta = (2B_{12} - V_1^\infty)/RT$ (V_1^∞ – парциальный мольный объем сорбата при бесконечном разбавлении его в неподвижной жидкости), P – давление в колонке.

При сравнительно невысоких давлениях, когда выполняется условие $\beta P \ll 1$, может быть использовано соотношение³¹

$$\Gamma = \Gamma_{(P \rightarrow 0)}(1 + \beta P). \quad (2)$$

В более широком диапазоне давлений учитывается третий смешанный вириальный коэффициент C_{122} (см.³²)

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{(P \rightarrow 0)} + \beta P + \xi P^2, \quad (3)$$

где

$$\xi = \frac{3C_{122} - 4B_{12}B_{22}}{2(RT)^2} \quad (4)$$

(B_{22} – второй вириальный коэффициент в уравнении состояния газа-носителя). Более сложное уравнение получено при учете растворимости газа-носителя в неподвижной жидкости.³³

[†] Отклонения от указанной тенденции в правой ветви схемы связаны с фазовыми переходами в неподвижной фазе (в частности, на этапе НХ – ГХ с плавлением). Особенности работы при глубоком вакууме требуют специального изучения.

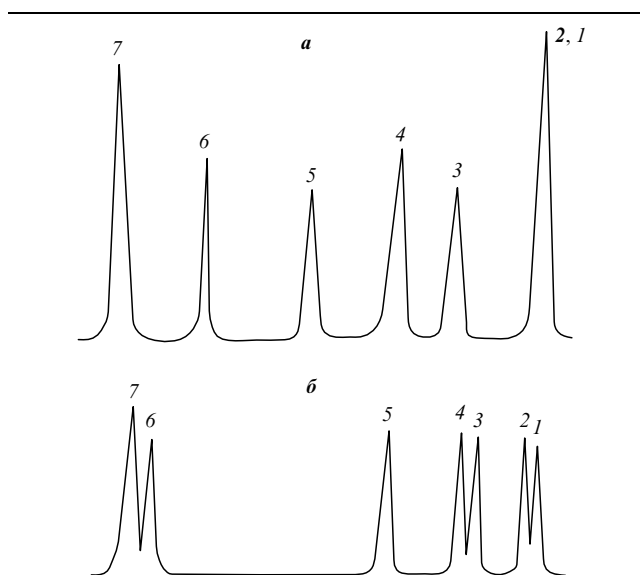


Рис. 3. Хроматограммы смеси углеводородов, полученные на капиллярной колонке (270 м × 0.15 мм) со скваланом при использовании в качестве газов-носителей азота (а) и водорода (б).²⁹ 1 – метилциклопентан; 2 – 2,2-диметилпентан; 3 – 2,4-диметилпентан; 4 – бензол; 5 – 2,2,3-триметилбутан; 6 – 3,3-диметилпентан; 7 – циклогексан

О влиянии природы газа-носителя и давления в колонке на величины удерживания сорбатов свидетельствуют, в частности, графики, приведенные на рис. 4. По-видимому, целесообразно разделить обычно используемые газы-носители на три группы. В первую входят водород и гелий, для которых характерны весьма малые значения вторых вириальных коэффициентов в уравнении газового состояния, вследствие чего с ростом давления величины удерживания сорбатов практически не изменяются. В случае азота и аргона (вторая группа) эти изменения могут быть ощутимыми. И,

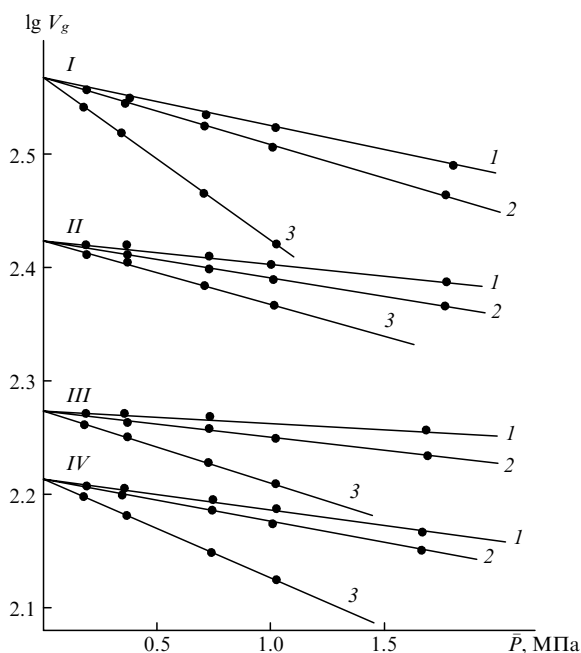


Рис. 4. Зависимость логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема от среднего давления в колонке при 80°C в среде азота (I), аргона (2) и диоксида углерода (3) для бутилацетата (I), толуола (II), n-октана (III) и диоксана (IV)³⁴

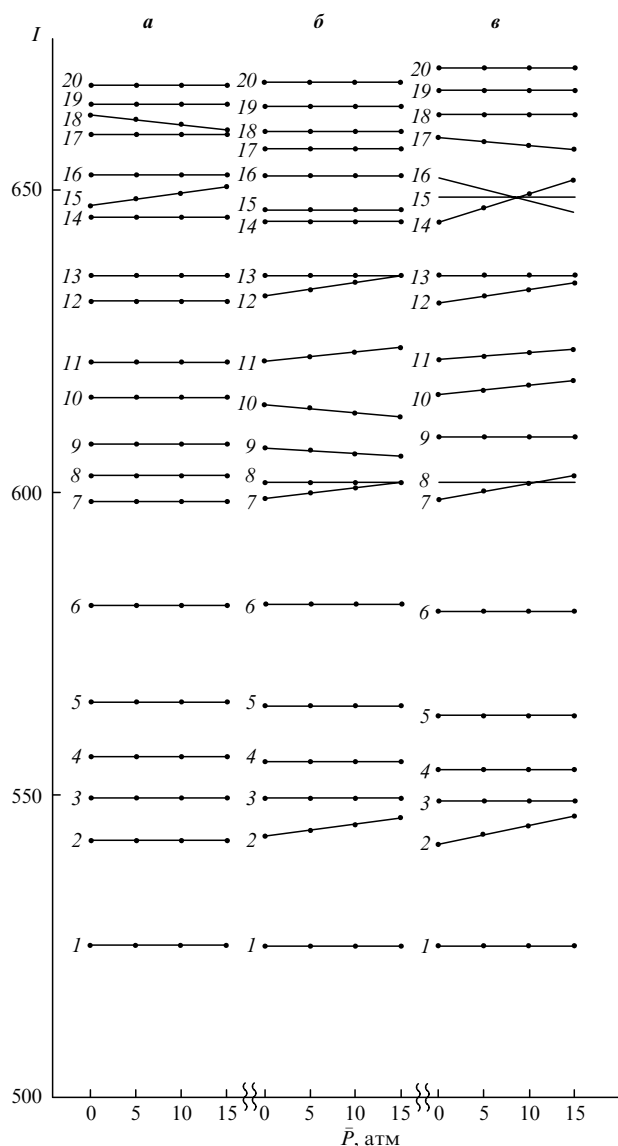


Рис. 5. Зависимости индекса удерживания углеводородов при 25°C от среднего давления в колонке с октадеценем-1 при использовании в качестве газов-носителей гелия (а), аргона (б) и диоксида углерода (в).³⁵

1 – 2,2-диметилбутан; 2 – циклопентан; 3 – 2,3-диметилбутан; 4 – 2-метилпентан; 5 – 3-метилпентан; 6 – *n*-гексан; 7 – метилциклопентан; 8 – 2,2-диметилпентан; 9 – 2,4-диметилпентан; 10 – 2,2,3-триметилбутан; 11 – бензол; 12 – циклогексан; 13 – 3,3-диметилпентан; 14 – 1,1-диметилциклопентан; 15 – 2-метилгексан; 16 – 2,3-диметилпентан; 17 – 3-метилгексан; 18 – *цис*-1,3-диметилциклопентан; 19 – *транс*-1,3-диметилциклопентан; 20 – *транс*-1,2-диметилциклопентан

наконец, к третьей группе следует отнести диоксид углерода и некоторые фреоны, при использовании которых сдвиг фазовых равновесий сорбатов становится еще более значительным. Кроме того, критическое состояние этих элюентов достигается уже при давлениях около 30 атм.

В работе³⁵ была изучена зависимость индексов удерживания углеводородов бензина от среднего давления гелия, аргона и диоксида углерода в интервале от обычных давлений до 18 атм (капиллярная колонка длиной 120 м с октадеценем-1). Полученные данные подтверждают высказанные выше соображения (рис. 5). Было установлено также, что время анализа уменьшается при переходе от аргона к диоксиду углерода и повышении давления. Изменение индексов

удерживания ароматических углеводородов с ростом давления азота и диоксида углерода рассмотрено в работах^{36,37} по аналогии с соответствующими изменениями индекса удерживания с повышением температуры.

В статье³⁵ отмечено, что диоксид углерода сорбируется стенкой медного капилляра и блокирует активные центры на поверхности жидкость – твердое тело. Это позволяет получать на хроматограммах более узкие и симметричные пики ароматических углеводородов (высота пика бензола в потоке CO₂ почти в 2 раза больше, чем в потоке аргона).

Разумеется, в газодсорбционной хроматографии природа элюента сказывается еще сильнее, о чем свидетельствуют возможности адсорбционного разделения газов.^{38,39}

Данные о роли растворимости элюента в неподвижной фазе и растворимости неподвижной фазы в элюенте обобщены в монографии.² Наиболее значительные эффекты наблюдаются в паровой хроматографии. Однако они могут быть существенными и при использовании традиционных газов-носителей. Так, повышение давления диоксида углерода в колонке с жидкокристаллической неподвижной фазой вызывает уменьшение характерной для мезофаз мета-параселективности вследствие разупорядочения структуры в результате растворения диоксида углерода.⁴⁰

IV. Вклад градиентов давления в удерживание и размытие зон

При рассмотрении роли неидеальности газа-носителя и его растворимости (или адсорбции) в неподвижной жидкости в режиме барохроматографии следует учитывать, что вклад этих факторов в удерживание сорбатов при наличии существенных градиентов давления может изменяться по длине колонки.

Поскольку удельный удерживаемый объем V_g^T при температуре колонки T связан с коэффициентом распределения Γ (в случае газожидкостной хроматографии) простым соотношением

$$V_g = \frac{\Gamma}{\rho_{ж}} \quad (5)$$

($\rho_{ж}$ – плотность неподвижной жидкости при температуре T), для расчетов величин удерживания могут быть использованы приведенные выше соотношения (1)–(4).

Согласно,⁴¹

$$\ln V_g^T = \ln V_{g(P \rightarrow 0)}^T + \frac{\beta P_0}{J_3^2} \quad (6)$$

Здесь величина $V_{g(P \rightarrow 0)}^T$ связана с коэффициентом $\Gamma_{(P \rightarrow 0)}$, а J_3^2 – фактор градиента давления,⁴² равный

$$J_3^2 = \frac{3(P_1/P_0)^2 - 1}{2(P_1/P_0)^3 - 1},$$

где P_1 и P_0 – соответственно давления на входе в колонку и выходе из нее. Среднее давление по длине колонки $\bar{P} = P_0/J_3^2$.

Согласно,³⁰

$$V_g^T = V_{g(P \rightarrow 0)}^T \left(1 + \frac{\beta P_0}{J_3^2} \right), \quad (7)$$

причем давление $\bar{P} = P_0/J_3^2$ усреднено по времени пребывания сорбата в колонке.

В общем виде фактор градиента давления выглядит следующим образом:

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

Наиболее общими из рассмотренных в литературе являются уравнения типа^{43,44}

$$\ln V_g^T = \ln V_{g(P \rightarrow 0)}^T + \beta P_0 J_3^4 \left[1 - a P_0 (J_4^5 - J_3^4) \right], \quad (8)$$

где $a = c B_{22} / RT$ (c – константа).

При учете растворения газа-носителя в неподвижной жидкости уравнение (6) принимает вид^{37,45}

$$\ln V_g^T = \ln V_{g(P \rightarrow 0)}^T + \left[\beta + \lambda \left(1 - \frac{\delta \ln \gamma^\infty}{\delta X} \right) \right] \frac{P_0}{J_3^2},$$

где λ – мольная растворимость газа-носителя в неподвижной жидкости, $(\delta \ln \gamma^\infty) / \delta X$ – изменение коэффициента активности сорбата в зависимости от его мольной доли в неподвижной фазе.

Отсюда вытекает, что наклон прямых на рис. 4 обусловлен не самим вириальным коэффициентом B_{12} (определяющим фактор β), а его эффективным значением³⁷

$$B_{\text{эф}} = B_{12} + 0.5 \lambda \left(1 - \frac{\delta \ln \gamma^\infty}{\delta X} \right) RT. \quad (10)$$

Влияние давления и его градиентов на размытие зон достаточно детально рассмотрено в литературе.⁴⁶ Установлено, в частности, что эффективность колонки повышается с ростом давления при оптимальной скорости газа-носителя (такая скорость соответствует минимуму кривой, которая описывает зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа). Последняя, в свою очередь, уменьшается с повышением давления. Непосредственно градиент давления может вызвать уменьшение числа теоретических тарелок n не более чем на 1/9, поскольку

$$n^0 \geq n \geq \left(\frac{\kappa}{J_3^2} \right)^2 n^0, \quad (11)$$

где n^0 – число теоретических тарелок при минимальном градиенте,

$$\kappa = \sqrt{\frac{2}{(P_1/P_0)^2 + 1}}.$$

Указанные закономерности справедливы для ламинарного потока элюента, когда выполняется закон Дарси. Переход к турбулентному режиму при соответствующих значениях числа Рейнольдса способствует выравниванию скоростей по сечению и уменьшению массопередачи между фазами, что приводит к росту эффективности и быстродействия колонки.^{17,18,47} Турбулентность обусловлена не только повышением скорости (при повышении давления на входе в колонку), но и плотностью подвижной фазы, поскольку число Рейнольдса равно $d \alpha \rho / \eta$, где d – диаметр трубки, α , ρ и η – соответственно линейная скорость, плотность и динамическая вязкость элюента.

Следует, однако, отметить, что увеличение скорости потока наряду с его турбулентностью, повышающей эффективность, может приводить и к значительному нарушению термодинамического равновесия сорбата в системе сорбент – газ-носитель. Это нарушение обычно направлено в сторону уменьшения коэффициента распределения, а кроме того, служит причиной дополнительного размытия зон.

Так, было показано,⁴⁸ что в колонке с апиезоном L (30% на хезасорбе) при увеличении линейной скорости газа-носителя до 19.4 см/с относительное изменение величин удерживания достигает 5%. Изменения, вызванные тем, что при высоких скоростях потока молекула сорбата не успевает продиффундировать через весь слой жидкой фазы, еще более усиливаются при росте вязкости последней. В работе⁴⁹ исследовали полимеры с высокой молекулярной

массой. Неравновесность наблюдалась даже при обычных скоростях газа-носителя, в связи с чем была предложена методика определения величин удерживания путем экстраполяции экспериментальных данных к нулевой скорости.

На основании выводов работы⁵⁰ предложено использовать эффект сдвига равновесия для управления селективностью хроматографических колонок с помощью многослойных неподвижных фаз. Эксперимент, проведенный на колонках длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм с последовательно нанесенными на хроматон (из различных растворителей) слоями апиезона L и 1,2,3,4,5,6-гексакис-(β -цианозтокси)гексана, показал, что при увеличении объемных скоростей от 5–8 до 500–550 см³/мин (60°C) уменьшение удельных удерживаемых объемов сорбатов может достигать десятков процентов, причем величина уменьшения зависит от последовательности нанесения слоев. Индекс удерживания Ковача может уменьшиться на 4–13 единиц.

V. Хроматография с программированием давления и расхода газа-носителя

С 1959 г. в хроматографии используется программирование расхода газа-носителя, которое обычно обеспечивается соответствующим регулированием давления на входе в колонку.⁵¹ В обзоре¹⁶ показано, что применение этого варианта создает определенную альтернативу программированию температуры, так как возможно разделение смесей, выкипающих в широком интервале температур, и сжатие хроматографических зон с соответствующим увеличением чувствительности.[†] В то же время, поскольку анализ проводится при сравнительно низкой температуре, расширяются возможности анализа термически неустойчивых соединений, а также возможности использования менее термически стабильных и более летучих неподвижных фаз. Применяют как линейное,^{52,53} так и экспоненциальное^{54,55} программирование давления (иногда в сочетании с программированием температуры). Вопросы эффективности насадочных и капиллярных колонок при программировании давления рассмотрены в статьях.^{56,57}

Связи величин удерживания с изменением неидеальности элюента в процессе программированного изменения давления в литературе не уделялось внимания, хотя из приведенных выше данных следует, что такая связь может иметь существенное значение.

VI. Удерживание сорбатов и эффективность составных колонок. Роль градиентов давления

Применение составных колонок является одним из общепринятых способов реализации промежуточного разделения многокомпонентных смесей. Для регулирования селективности изменяют соотношения между длинами секций (точнее, между количествами индивидуальных сорбентов). Классификация бинарных сорбентов и основные соотношения, связывающие удерживание и состав колонок в каждом из вариантов, рассмотрены, в частности, в монографии.⁴⁶

При малых градиентах давления удерживаемый объем на составной колонке определяется суммой удерживаемых объемов в индивидуальных секциях. Например, удельный удерживаемый объем в двухсекционной колонке составляет

[†] Существенно, что при увеличении скорости потока растет высота пика, фиксируемая детектором потокового типа (в частности, пламенно-ионизационным), благодаря чему нижние пределы определения легких и тяжелых сорбатов сближаются.

$$V_g^T = \frac{g_1}{g} V_{g_1}^T + \frac{g_2}{g} V_{g_2}^T, \quad (12)$$

где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй секциям соответственно; g – суммарная масса обеих неподвижных фаз, $g = g_1 + g_2$.

Однако при существенных градиентах давления наблюдаются отклонения от приведенного соотношения, что можно объяснить несовпадением среднего давления в секциях, а следовательно, изменением скорости газа-носителя. Возможность регулирования удерживания и других хроматографических характеристик определяется в основном тем, что падение давления вдоль колонки сопровождается увеличением скорости потока, так что объем вещества, поступающего во вторую секцию, превышает тот, который отвечает среднему давлению в первой секции. Для учета этого фактора следует использовать соотношение

$$\begin{aligned} V_g^T &= \frac{g_1}{g} V_{g_1}^T \frac{P_{01}}{P_0} \frac{J_3^2}{J_{3(1)}^2} + \frac{g_2}{g} V_{g_2}^T \frac{J_3^2}{J_{3(2)}^2} = \\ &= \frac{g_1}{g} V_{g_1}^T \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}} + \frac{g_2}{g} V_{g_2}^T \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $P_{0(1)}$ – давление на выходе из первой секции; факторы градиента давления J_3^2 , $J_{3(1)}^2$ и $J_{3(2)}^2$, а также средние давления $\bar{P}$, $\bar{P}_1$ и $\bar{P}_2$ относятся к составной колонке в целом и к отдельным секциям соответственно.

Аналогично могут быть получены выражения для эффективных значений коэффициентов распределения и других величин, характеризующих удерживание (коэффициент Γ связан с объемным составом, молярным удерживаемым объемом, с молярным составом и т.д.). Если определяется удерживаемый объем на единицу длины колонки V_L , то уравнение имеет вид

$$V_L = \frac{\bar{L}_1}{L} V_{L_1} + \frac{\bar{L}_2}{L} V_{L_2}, \quad (14)$$

где эффективная длина $\bar{L}$ равна произведению длины колонки на среднее давление (аналогично для каждой из секций).

Линейный индекс удерживания оценивается по уравнению⁴⁶

$$J = \frac{t_{R_i} - t_{R_z}}{t_{R_{(z+1)}} - t_{R_z}} + z,$$

(t_{R_i} , t_{R_z} , $t_{R_{(z+1)}}$ – соответственно времена удерживания исследуемого сорбата и n -парафинов с числом атомов углерода в молекулах z и $z+1$). В случае составной колонки

$$J = \frac{J_1 + mJ_2}{1 + m}, \quad (15)$$

где $m = (\bar{L}_2/\bar{L}_1)(\Delta V_{L_2}/\Delta V_{L_1})$; ΔV_{L_1} и ΔV_{L_2} – разности удерживаемых объемов стандартных n -парафинов (с числом атомов углерода в молекуле z и $z+1$) в первой и второй секциях.

Из соотношения (14) следует, в частности, что изменение последовательности секций одной и той же составной колонки приводит к изменению соотношения между средними давлениями в секциях и, таким образом, к изменению суммарной величины удерживания. Впервые этот эффект был экспериментально обнаружен при разделении смеси углеводородов C_2 – C_5 с использованием составной колонки с вазелиновым маслом и β, β' -дициандиэтиловым эфиром.^{23, 58}

В работе⁵⁹ описана методика определения примесей пропандиена и метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции на составной колонке общей длиной 7.1 м с двумя секциями, одна из которых содержит 20% n -гептадекана, а

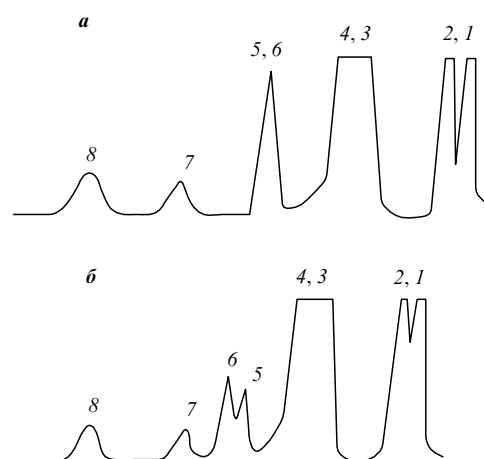


Рис. 6. Хроматограммы пропан-пропиленовой фракции на составной двухсекционной колонке при различной последовательности соединения секции (см. текст).⁵⁹

1 – этилен; 2 – этан; 3 – пропилен; 4 – пропан; 5 – пропандиен; 6 – метилацетилен; 7 – изобутан; 8 – n -бутан

другая 20% диизодецилфталата на диатомитовом носителе (соответственно 2.4 и 4.7 м). Как видно из рис. 6, а, при указанной выше последовательности секций примеси регистрируются в виде суммарного пика, это удобно для оперативного контроля производства. При обратной последовательности секций (рис. 6, б) пропандиен и метилацетилен характеризуются отдельными пиками, что дает возможность детально анализировать хроматограмму.

Для разделения 13-компонентной смеси нафталина и его метил- и диметилпроизводных была использована составная колонка с жидкокристаллическим n, n' -азоксифенетолом и полиэтиленгликолем-2000 (на хромосорбе).⁶⁰ Оптимальная величина $\bar{L}_2/\bar{L}$, обеспечивающая (при заданной эффективно-

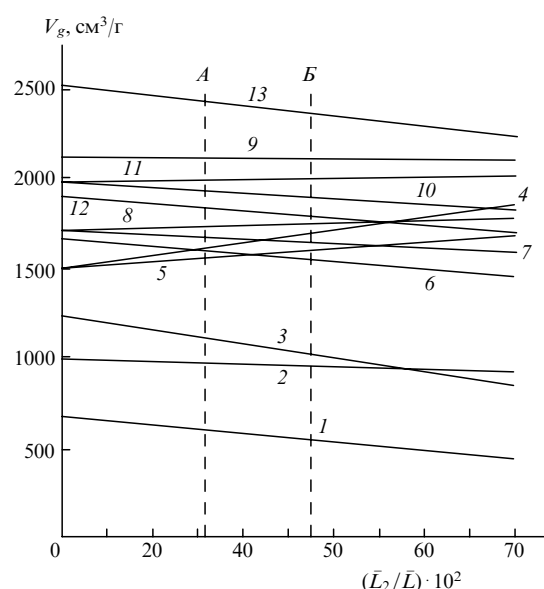


Рис. 7. Зависимости удерживаемых объемов алкилнафталинов от соотношения эффективных длин секций с n, n' -азоксифенетолом и полиэтиленгликолем-2000.⁶⁰

1 – нафталин; 2 – β -метилнафталин; 3 – α -метилнафталин; 4 – 2,6-диметилнафталин; 5 – 2,7-диметилнафталин; 6 – 1,7-диметилнафталин; 7 – 1,3-диметилнафталин; 8 – 1,6-диметилнафталин; 9 – 1,2-диметилнафталин; 10 – 1,5-диметилнафталин; 11 – 2,3-диметилнафталин; 12 – 1,4-диметилнафталин; 13 – 1,8-диметилнафталин

сти) разделение 12 пиков (пунктирная линия *A*), отвечает реальной колонке, состоящей из секции длиной 4 м с полиэтиленгликолем-2000 и секции длиной 3 м с азоксифенетолом (рис. 7). В этом случае неразделенной остается лишь пара 2,6- и 2,7-диметилнафталинов. Перемена последовательности секций увеличивает $\bar{L}_2/\bar{L}$ (пунктирная линия *B*), что позволяет разделить указанные изомеры.

Изучение проблемы размытия зон сорбатов на составных колонках⁶¹ показало, что если при малых градиентах давления ширина пика ω (в единицах объема газа-носителя) выражается формулой

$$\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2, \quad (16)$$

то при существенных градиентах для исправленной ширины пика $\omega^0 = \omega J_3^2$ следует использовать соотношение

$$(\omega^0)^2 = (\omega_1^0)^2 \left(\frac{P_{0(1)}}{P_0} \right)^2 \left(\frac{J_3^2}{J_{3(1)}^2} \right)^2 + (\omega_2^0)^2 \left(\frac{J_3^2}{J_{3(2)}^2} \right)^2. \quad (17)$$

Аналогичные соотношения получены для числа теоретических тарелок и степени разделения.⁶¹

VII. Хроматография со скачкообразным перепадом давления и/или скорости газа-носителя между секциями составной колонки

Как было показано выше, изменяя соотношения между средними давлениями в секциях составной колонки, можно управлять удерживанием сорбатов и, следовательно, селективностью колонки, поскольку при этом изменяются соотношения между объемными скоростями потока в секциях и между эффективными длинами последних.

На основе системы, использованной для осуществления многоступенчатых схем анализа,⁶³ была предложена методика, предусматривающая ввод дополнительного потока между секциями (или удаление части потока, выходящего из первой секции). Регулирование давления этого дополнительного потока позволяет изменять перепад давления между секциями и тем самым при постоянстве входного (P_1) и выходного (P_0) давлений управлять соотношением средних давлений (и скоростей) в секциях. Схема установки приведена на рис. 8.

Авторы работы⁶² показали, что относительное удерживание сорбатов *A* и *B* на составной колонке, равное отношению приведенных времен удерживания

$$r = \frac{t'_{R(A)}}{t'_{R(B)}} \quad (18)$$

(где $t'_R = t_R - t_0 = t_0 \Gamma / \beta'$, t_R – время удерживания сорбата, t – время удерживания несорбирующего газа, $\beta' = \kappa/\kappa_1$ – отношение долей объема колонки, занимаемых газовой и жидкой фазами), может быть выражено с помощью отношения величин t_0 для обеих секций

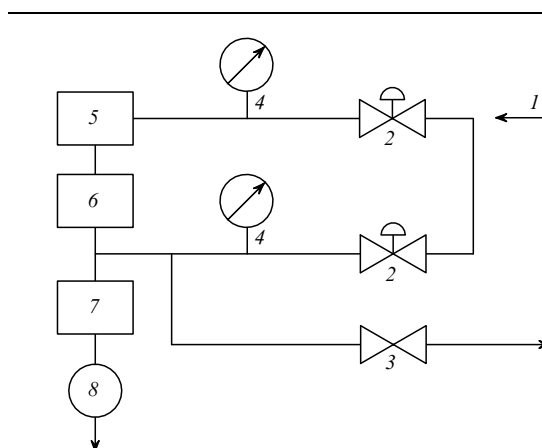


Рис. 8. Схема двухсекционной колонки с регулированием потока и перепада давления между секциями.⁶⁸

I – поток газа; 2 – регулятор давления; 3 – игольчатый вентиль; 4 – манометр; 5 – система ввода пробы; 6, 7 – секции составной колонки; 8 – детектор

$$r = \left[\frac{\Gamma_{A(1)}}{\beta'_1} + \frac{t_{0(2)}}{t_{0(1)}} \frac{\Gamma_{A(2)}}{\beta'_2} \right] / \left[\frac{\Gamma_{B(1)}}{\beta'_1} + \frac{t_{0(2)}}{t_{0(1)}} \frac{\Gamma_{B(2)}}{\beta'_2} \right]. \quad (19)$$

Изменение перепада давления между секциями при вводе дополнительного потока изменяет скорости в секциях, а следовательно, величину $t_{0(1)}/t_{0(2)}$.

Серийная аппаратура для реализации описанной схемы выпускается немецкими фирмами «Gerstel» и «Siemens».

В 1985 г. была опубликована серия работ,^{64,65} в которых использовалась схема, приведенная на рис. 8. Авторы провели систематические исследования возможностей такого метода анализа, названного мультихроматографическим. В последних работах этой серии исследования проводили в сочетании с жидкостной колоночной и тонкослойной хроматографиями. Рассматриваемая методика была использована для «настройки» селективности капиллярных колонок.^{66,67}

Ранее был предложен вариант метода барохроматографии на составных колонках с использованием промежуточного регулируемого сопротивления (рис. 9). Это позволяет направленно и в широких пределах изменять вклад каждой секции в суммарное удерживание. Очевидно, что при достаточно большом отношении давлений в секциях можно добиться практически полного «выключения» второй секции (а при изменении последовательности – первой). Таким образом, если секции заполнены соответствующей смесью полярных и неполярных сорбентов, интервал регулирования может приближаться к диапазону хроматографической полярности по Роршайдеру.⁷⁰

На рис. 10 представлена серия хроматограмм смеси углеводов и кислородсодержащих соединений, полученных на барохроматографической установке при различных давлениях в секциях с полиэтиленгликолядипинатом и

Таблица 2. Абсолютные удельные удерживаемые объемы сорбатов при разных средних давлениях (в атм) в секциях⁶⁹

Сорбат	$\bar{P}_1 = 1.74$ $\bar{P}_2 = 1.36$	$\bar{P}_1 = 3.86$ $\bar{P}_2 = 1.66$	$\bar{P}_1 = 6.99$ $\bar{P}_2 = 1.65$	$\bar{P}_1 = 10.16$ $\bar{P}_2 = 1.68$	$\bar{P}_1 = 12.96$ $\bar{P}_2 = 1.68$	$\bar{P}_1 = 19.89$ $\bar{P}_2 = 2.18$
<i>n</i> -Гексан	13.3	11.6	6.9	5.6	5.0	4.5
Циклогексан	24.1	19.9	12.2	10.3	9.3	8.6
Этанол	24.7	29.8	29.0	29.7	29.2	29.6
Изооктан	28.0	22.8	13.2	10.8	9.7	8.8
Метилэтилкетон	33.0	33.2	31.9	32.2	31.0	30.3
<i>n</i> -Гептан	29.7	23.8	14.0	11.5	10.3	9.6
Бензол	33.3	30.6	25.4	24.4	23.7	23.5
<i>n</i> -Октан	63.2	48.7	28.0	24.2	22.5	19.6
<i>n</i> -Нонан	—	—	—	51.0	47.2	42.9

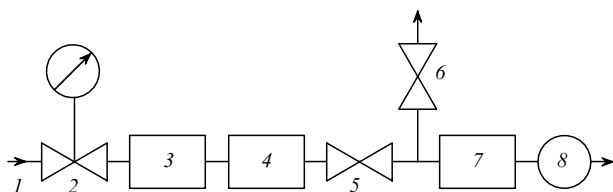


Рис. 9. Схема барохроматографической установки.^{68, 69}
1 – поток газа; 2 – регулятор давления; 3 – система ввода пробы; 4, 7 – секции колонки; 5 – регулируемое промежуточное сопротивление; 6 – сброс в атмосферу; 8 – детектор. При исследованиях режима измеряли также давление до и после сопротивления 5 и после секции 7

1,2,3,4,5,6-гексакис-(β-цианозтокси)гексаном на цеолите при 85°C в потоке диоксида углерода.⁶⁸ Очевидно, что существует возможность регулировать селективность системы и изменять последовательность пиков на хроматограмме.

Суммарную эффективную сорбционную емкость можно регулировать. В табл. 2 приведены величины абсолютного удельного удерживаемого объема $V_g = V_g^T(273.15/T)$ на составной колонке, включающей секции с 1,2,3,4,5,6-гексакис-(β-цианозтокси)гексаном и практически неполярной силиконовой смазкой на хромосорбе W при 353.15 K.⁶⁹ Естественно, что в данном случае, в связи с использованием в качестве элюента диоксида углерода, на сорбционную емкость и селективность при повышенных давлениях влияет и неидеальность подвижной фазы.

В работе⁷¹ рассмотрена возможность использования универсального уравнения для априорного расчета удерживания сорбатов бинарными сорбентами⁷² применительно к барохроматографической системе. Уравнение имеет вид

$$y = y_1 + \frac{X_{ef2}}{1 - b(1 - X_{ef2})}(y_2 - y_1), \quad (20)$$

где y_1 и y_2 – величины удерживания сорбата бинарным и индивидуальным сорбентами соответственно, X_{ef2} – доля сорбента 2 в суммарном количестве бинарного сорбента (либо отношение длины секции 2 или ее внутреннего объема к суммарной длине или объему составной колонки), b – коэффициент, характеризующий данную систему. Было, в частности, показано, что независимо от наличия или отсутствия промежуточного сопротивления среднее давление в составной колонке равно

$$\bar{P} = \frac{L_1}{L} \frac{P_{0(1)}}{J_{3(1)}^2} + \frac{L_2}{L} \frac{P_{0(2)}}{J_{3(2)}^2}. \quad (21)$$

Так как $\bar{P} = P_0/(J_3^2)_{ef}$, где $(J_3^2)_{ef}$ – эффективный фактор градиента давления вдоль колонки, то

$$\frac{1}{(J_3^2)_{ef}} = \frac{L_1}{L} \frac{P_{0(1)}}{P_0} \frac{1}{J_{3(1)}^2} + \frac{L_2}{L} \frac{1}{J_{3(2)}^2}. \quad (22)$$

В общем случае, при совместном использовании промежуточного сопротивления и дополнительного потока газа (или сброса части потока из системы), уравнение для расчета относительного удерживания должно иметь вид

$$r = \frac{(\Gamma_{A(1)}/\beta'_{1(1)})\kappa_{(1)} + K_V K_\alpha (\Gamma_{A(2)}/\beta'_{2(2)})\kappa_{(2)}}{(\Gamma_{B(1)}/\beta'_{1(1)})\kappa_{(1)} + K_V K_\alpha (\Gamma_{B(2)}/\beta'_{2(2)})\kappa_{(2)}} = \frac{\Gamma_{A(1)}\kappa_{1(1)} + K_V K_\alpha \Gamma_{A(2)}\kappa_{1(2)}}{\Gamma_{B(1)}\kappa_{1(1)} + K_V K_\alpha \Gamma_{B(2)}\kappa_{1(2)}}. \quad (23)$$

Здесь $K_V = (V_{\alpha 0} \pm (PV_{\alpha})_{изб})/V_{\alpha 0}$ – коэффициент, учитывающий дополнительный поток (знак минус соответствует вводу

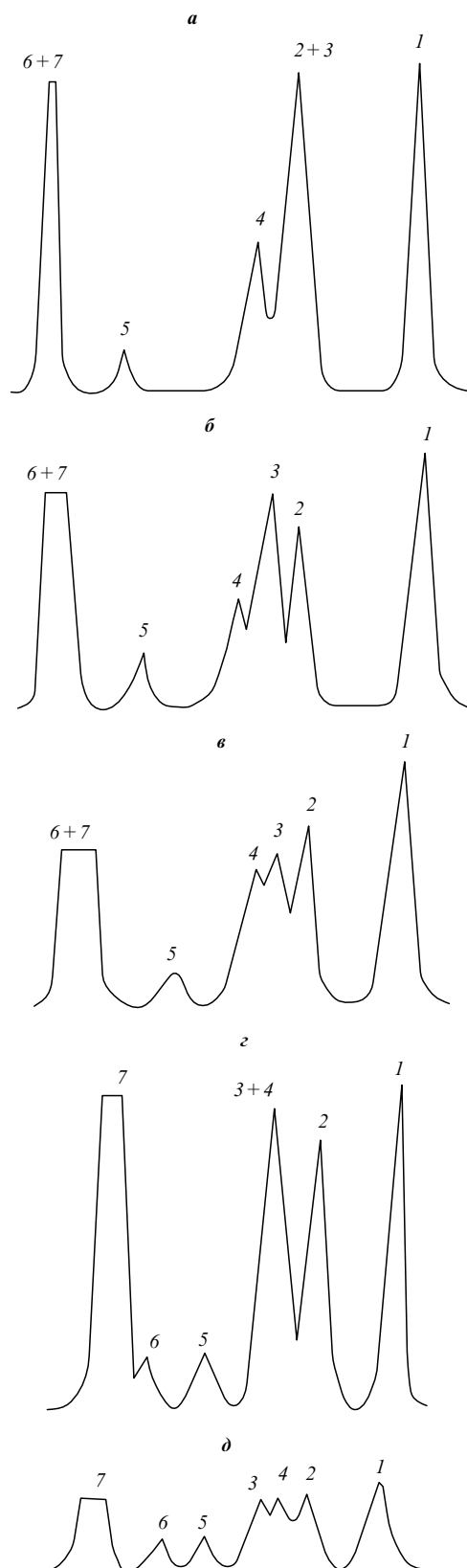


Рис. 10. Хроматограммы смеси органических соединений, полученные при различных давлениях в барохроматографической колонке.⁶⁸
1 – *n*-октан; 2 – пропионовый альдегид; 3 – *n*-нонан; 4 – ацетон; 5 – масляный альдегид; 6 – метилэтилкетон; 7 – бензол. Средние давления в первой и второй секциях, атм:

	а	б	в	г	д
$\bar{P}_1$	2.24	3.79	6.67	9.69	19.72
$\bar{P}_2$	1.37	1.47	1.44	1.38	1.73

дополнительного потока, знак плюс – сбросу части потока из системы). Если поток вводить (или выводить) на участке после промежуточного сопротивления, то давление и расход соответствуют P_2 и $V_{\alpha 2}$; $V_{\alpha 0}$ – расход газа после прохождения второй колонки (приведенный к давлению 1 атм). Если в обеих секциях доля объема, занимаемого неподвижной фазой κ_1 одинакова, то

$$r = \frac{\Gamma_{A(1)} + K_V K_\alpha \Gamma_{A(2)}}{\Gamma_{B(1)} + K_V K_\alpha \Gamma_{B(2)}}. \quad (24)$$

При равных размерах секций $K_V = \bar{P}_2 / \bar{P}_1$. При отсутствии дополнительного потока (или сброса) $K_\alpha = 1$.

В приведенных соотношениях не учитывали неидеальность газа и влияние давления на его растворяющую способность по отношению к сорбату. Поправку на первый из названных эффектов можно ввести в величины K_α и K_V (с использованием соотношения $PV = ZRT$), поправку на второй эффект – в величины Γ (см. уравнение (1)).

VIII. Модификации метода градиентной барохроматографии

Рассмотренные выше приемы управления хроматографическим процессом могут быть эффективно использованы при подборе оптимальных условий анализа многокомпонентных смесей на основе минимального ассортимента неподвижных фаз.⁷³ Поскольку применение составных колонок с регулируемым соотношением эффективных длин секций позволяет оценить хроматографические возможности сорбентов промежуточной селективности, наличие нескольких секций с 6–10 сорбентами, каждый из которых обеспечивает свой вид межмолекулярного взаимодействия с сорбатами, дает возможность рассмотреть самые разнообразные аналитические задачи, решаемые с помощью газовой хроматографии.

Кроме того, при хроматографической идентификации веществ по многоэлементным спектрам удерживания⁷⁴ взаимнооднозначное соответствие между пиками, полученными на колонках с сорбентами различной природы, устанавливаются, проводя анализ на колонках с последовательно изменяющейся селективностью.^{74–76} Барохроматографический метод позволяет получить соответствующие серии хроматограмм для этой цели (см. рис. 10).

Предложен вариант конструкции колонки, состоящей из трех секций, концы которых соединены в виде треугольника. Секции содержат сорбенты различной природы, между секциями создаются промежуточные регулируемые сопротивления. Положение точек подачи газа и вывода его из системы, а также направление потока из секций к детектору могут изменяться в зависимости от выбранной последовательности секций.

Многоэлементные спектры могут быть получены на крестообразной барохроматографической колонке,⁷⁷ которая является модификацией колонки, описанной в работе,⁷⁸ и включает секции с различными сорбентами, промежуточные сопротивления и детекторы.

Диапазон возможностей применения составных колонок может быть расширен с помощью следующих приемов: работа обеих секций в условиях вакуума, что позволяет⁶⁸ при умеренном разрежении получать значительные величины $\bar{P}_1 / \bar{P}_2$; работа первой секции при давлении, близком к атмосферному, а второй – в условиях вакуума,^{79, 80} что как и в предыдущем случае обеспечивает расширение диапазона регулирования селективности и экономию элюента без усложнения аппаратуры и исключает проявление неидеальности газа-носителя; реализация комбинированных вариантов хроматографии,⁸¹ в частности, работа первой секции в режиме сверхкритической флюидной хроматографии, а второй – в режиме барохроматографии или традиционной

газовой хроматографии; программирование давления (в течение анализа) в одной или обеих секциях путем изменения давления на входе в первую секцию, изменения промежуточного сопротивления, изменения давления газового потока, подаваемого между секциями, либо изменения потока газа, сбрасываемого в атмосферу; сочетание барохроматографии с паровой хроматографией; сочетание распределительного и адсорбционного режимов; программирование температуры (в одной или обеих секциях); применение секций различного диаметра (включая насадочные колонки малого диаметра и капиллярные колонки); применение промежуточного (между секциями) ввода проб и стандартов; применение нескольких параллельных секций; удаление из системы некоторых компонентов или фракций, разделенных в первой секции; сочетание барохроматографии с различными многоступенчатыми схемами (обратная, полуобратная, параллельная продувка и т.д.).

Литература

1. E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner. *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962)
2. М.С. Вигдергауз, А.В. Гарусов, В.А. Езрец, В.И. Семкин. *Газовая хроматография с неидеальными элюентами*. Наука, Москва, 1980
3. *Сверхкритическая флюидная хроматография*. (Под ред. Р. Смита). Мир, Москва, 1991
4. М.С. Вигдергауз, А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, И.А. Платонов. *Успехи химии*, **61**, 497, (1992)
5. C. L. Young. *Chromatogr. Rev.*, **10**, 129 (1968)
6. П.Ф. Комиссаров, Д.А. Вяхирев. В кн. *Тр. по химии и хим. технологии*. Т. 4. Горький, 1961. С. 485
7. Харуки Тацуро. *Бурсэки кагаку*, **9**, 865 (1960)
8. А.Ф. Шляхов. В кн. *Сб. науч. тр. по газовой хроматографии*. № 19. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1973. С. 4
9. N. W. Davies. *Anal. Chem.*, **56**, 2618 (1984)
10. М.С. Вигдергауз, В.И. Семкин. *Успехи химии*, **40**, 1073 (1971)
11. М.С. Вигдергауз, Ш.М. Рахманкулов. *Успехи химии*, **44**, 377 (1975)
12. А.В. Гарусов, М.С. Вигдергауз. *Успехи химии*, **46**, 928 (1977)
13. Fujinaga Taitiro, Kuwamoto Toory, Sugiura Kenji. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **58**, 201 (1980); *Anal. Chim. Acta*, **136**, 175 (1982)
14. J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller. *Science*, **162**, 67 (1968)
15. В. Харрис, Г. Хэбгуд. *Газовая хроматография с программированием температуры*. Мир, Москва, 1968
16. В.А. Ферапонтов, Д.Э. Бодрина. В кн. *Хроматография*. Т. 2. (*Итоги науки и техники*). ВИНТИ, Москва, 1978. С. 107
17. M. Martin, G. Guiochon. *Compt. rend. Acad. Sci., Ser. 2*, **294**, 899 (1982); *Anal. Chem.*, **54**, 1533 (1982)
18. A. van Es, J. Rijks, C. Cramers. *J. Chromatogr.*, **477**, 19 (1989)
19. Ф.М. Шемякин, Э.С. Мицеловский, Д.В. Романов. *Хроматографический анализ*. Госхимиздат, Москва, 1955
20. E. J. Ledet. *Ind. Res. Develop.*, **20**, 161 (1978)
21. T. A. Brettell, R. L. Grob. *Intern. Lab.*, **18**, 14 (1985)
22. C. J. Barinaga, S. O. Farwell. *High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, **9**, 388 (1986)
23. А.А. Жуховицкий, Н.М. Туркельтауб. *Газовая хроматография*. Гостоптехиздат, Москва, 1962
24. Ю.И. Арутюнов, М.С. Вигдергауз. *А.с. 1343349 СССР. Бюл. изобрет.*, **37**, 192 (1987)
25. М.Л. Сазонов. В кн. *Хроматография*. Т. 1. (*Итоги науки и техники*). ВИНТИ, Москва, 1974. С. 80
26. А.А. Жуховицкий, С.М. Яновский, В.П. Шварцман. В кн. *Хроматография*. Т. 2. (*Итоги науки и техники*). ВИНТИ, Москва, 1978. С. 49
27. Д.Н. Соколов, Г.Н. Нестеренко. *Журн. аналит. химии*, **30**, 2377 (1975)
28. В.Г. Березкин, В.Р. Алишоев, И.Б. Немировская. *Газовая хроматография в химии полимеров*. Наука, Москва, 1972
29. A. Goldup, G. R. Luckhurst, W. T. Swanton. *Nature*, **193**, 333 (1962)
30. D. H. Everett. *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1637 (1965)

31. S.T.Sie, W. van Beersum, G.W.A.Rijnders. *Separ. Sci.*, **1**, 459 (1966)
32. A.J.B.Cruickshank, M.L.Windsor, C.L.Young. *Proc. Roy. Soc., A*, **295**, 259 (1966)
33. A.J.B.Cruickshank, B.W.Gainey, C.P.Hick, T.M.Letcher, R.W.Moody, C.L.Young. *Trans. Faraday. Soc.*, **65**, 1014 (1969)
34. M.S.Vigdergauz, V.I.Semkin. *J. Chromatogr.*, **58**, 95 (1971)
35. М.С.Вигдергауз, В.И.Семкин. *Нефтехимия*, **9**, 470 (1969)
36. L.Sojak, M.S.Vigdergauz. *Plunova Chromatografie uhlovodiku*. Universita, Pardubice, 1993
37. М.С.Вигдергауз, В.И.Семкин. *Журн. физ. химии*, **46**, 691 (1972)
38. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. *Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография*. Химия, Москва, 1979
39. К.И.Сакодинский, Л.И.Панина. *Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии*. Наука, Москва, 1977
40. Р.Х.Марьяхин, В.А.Езрец, Р.В.Вигалок, М.С.Вигдергауз. В кн. *Успехи газовой хроматографии*. Вып. 3. ИОФХ им. А.Е.Арбузова КФ АН СССР, Казань, 1973. С. 43
41. D.H.Desty, A.Goldup, G.R.Luckhurst, W.T.Swanton. In *Gas Chromatography*. (Ed. M.van Swaay). Butterworths, London, 1962. P. 67
42. A.T.James, A.J.P.Martin. *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952)
43. S.Trestianu. *Rev. Roum. Chim.*, **13**, 1307 (1968)
44. S.Trestianu. *St. Cerc. Chim.*, **17**, 463 (1969)
45. C.L.Young. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1537 (1968)
46. К.А.Гольберт, М.С.Вигдергауз. *Введение в газовую хроматографию*. Химия, Москва, 1990
47. J.C.Giddings, W.A.Manwaring, M.N.Myers. *Science*, **154**, 146 (1966)
48. S.Wicar, J.Novak, N.Ruseva-Ranshieva. *Anal. Chem.*, **43**, 1945 (1971)
49. S.Dincer, D.C.Bonner. *Macromolecules*, **11**, 102 (1978)
50. С.И.Кириш, Н.Т.Карабанов, М.С.Вигдергауз. В кн. *Успехи газовой хроматографии*. Вып. 5. ИОФХ им. А.Е.Арбузова КФ АН СССР, Казань, 1978. С. 58
51. S.R.Lipsky, R.A.Landown, J.E.Lovelock. *Anal. Chem.*, **31**, 852 (1959)
52. В.В.Угрозлов. *Журн. физ. химии*, **68**, 2511 (1987)
53. R.Collomb, B.Devallez, J.-M.Vergnaud. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **C277**, 1 (1973)
54. Н.В.Стерхов, С.С.Павлов, В.А.Ферапонтов, В.П.Чижков. *Журн. аналит. химии*, **37**, 1521 (1982)
55. S.Nygren. *J. Chromatogr.*, **366**, 1 (1986)
56. Ю.А.Султанович, К.И.Сакодинский, А.П.Нечаев. *Докл. АН СССР*, **271**, 661 (1983)
57. B.Devallez, J.Guion, G.Cognet. *J. Chromatogr.*, **463**, 153 (1989)
58. А.А.Жуховицкий, М.С.Селенкина, Н.М.Туркельтауб. *Журн. физ. химии*, **36**, 993 (1962)
59. М.С.Вигдергауз, М.И.Афанасьев. *Журн. аналит. химии*, **19**, 1122 (1964)
60. М.С.Вигдергауз, Р.В.Вигалок. *Нефтехимия*, **11**, 141 (1971)
61. К.А.Гольберт, М.С.Вигдергауз. *Курс газовой хроматографии*. Химия, Москва, 1967
62. D.R.Deans, I.Scott. *Anal. Chem.*, **45**, 1137 (1973)
63. D.R.Deans. *Chromatographia*, **1**, 18 (1968)
64. R.E.Kaiser, R.I.Reider. *Labor. Praxis*, **10**, 1130 (1985); **10**, 1133 (1986)
65. R.E.Kaiser, R.I.Reider, L.Leming, L.Blomberg, P.Kusz. *J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, **8**, 580 (1985)
66. L.S.Ettre, J.V.Hinshaw. In *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* Pa, Pittsburgh, 1986. P. 1100
67. J.V.Hinshaw, L.S.Ettre, W.Seferovic. In *Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* Pa, Pittsburgh, 1987. P. 461
68. В.А.Езрец, М.С.Вигдергауз. *Журн. аналит. химии*, **31**, 2013 (1976)
69. В.А.Езрец, М.С.Вигдергауз. *Завод лаб.*, **43**, 277 (1977)
70. L.Rohrschneider. *Z. Anal. Chem.*, **170**, 256 (1959)
71. А.В.Буланова, М.С.Вигдергауз, Т.А.Гаранина. *Журн. аналит. химии*, **45**, 696 (1990)
72. М.С.Вигдергауз, А.В.Буланова. *Журн. аналит. химии*, **43**, **1**, 102 (1988)
73. М.С.Вигдергауз. *Журн. аналит. химии*, **39**, 151 (1984)
74. М.С.Вигдергауз, Л.В.Семенченко, В.А.Езрец, Ю.Н.Богословский. *Качественный газохроматографический анализ*. Наука, Москва, 1978
75. М.С.Вигдергауз, М.И.Афанасьев. *Химия и технология топлив и масел*, **12**, 28 (1963)
76. М.С.Вигдергауз. *Газовая хроматография как метод исследования нефти*. Наука, Москва, 1973
77. М.С.Вигдергауз, П.К.Ланге, А.В.Буланова, С.В.Курбатова, Е.А.Колосова. А.с. 1744646 РФ. *Бюл. Изобрет.*, **24** (1992)
78. Ю.Т.Звонарева, В.М.Образцов, М.С.Вигдергауз. В кн. *Газовая хроматография*. Т. 7. НИИТЭХИМ, Москва, 1967. С. 54
79. М.С.Вигдергауз, А.В.Буланова. А.с. 1777074 РФ. *Бюл. Изобрет.*, **43** (1992)
80. А.В.Буланова, М.С.Вигдергауз, Т.Б.Башкинова. *Журн. физ. химии*, **67**, 854 (1993)
81. M.S.Vigdergauz. In *8th Danube Symposium on Chromatography (Abstracts)*. Warsaw, 1991. Tu-0-4

GRADIENT BAROCHROMATOGRAPHY

M.S.Vigdergauz

Samara State University
1, Acad. Pavlov St., 443011 Samara, Russian Federation

The influence of imperfection of mobile gas phase (connected with its nature and pressure) on retention and widening of chromatographic bands and also corresponding possibilities of govern the column selectivity as well as the resolution of solutes have been considered. The especial attention is paid to the role of pressure and gas velocity gradients including its spasmodic change in the case of coupled columns. The possibilities of gradient barochromatography are pointed out for identification of components of mixtures and also for working out the methods of control of composition of various objects.

Bibliography – 81 references.

Received May 17, 1993