

Влияние газа-носителя на величины удерживания и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, в газодсорбционной хроматографии

В.Г.Березкин, И.В.Малюкова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский просп., 29, факс (095) 230 – 2224

Проанализировано влияние природы газа-носителя и его давления на величины удерживания и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, в газодсорбционной хроматографии. Рассмотрены физико-химические процессы, обуславливающие это влияние. Показано, что газ-носитель является активным участником хроматографического процесса.

Библиография — 145 ссылок.

Оглавление

I. Введение	839
II. Роль газа-носителя в газодсорбционной хроматографии	840
III. Газодсорбционная хроматография на насадочных колонках	844
IV. Капиллярная газодсорбционная хроматография	849
V. Теоретические аспекты влияния природы газа-носителя и его давления на величины удерживания в газодсорбционной хроматографии	851
VI. Влияние газа-носителя на размывание хроматографических зон в газодсорбционной хроматографии	855
VII. Заключение	858

I. Введение

Газодсорбционная хроматография является одним из основных вариантов газовой хроматографии и ее значение в решении важных аналитических и препаративных проблем непрерывно возрастает.^{1,2}

В процессе разделения веществ в газодсорбционной хроматографии, как правило, принимают участие хроматографируемые соединения, адсорбент (твердое тело) и газ-носитель. Твердое тело может выступать также и в роли объемного адсорбента (например, палладий может обратимо хемосорбировать водород³), но таких адсорбционных систем известно немного и мы не рассматриваем их в настоящем обзоре. Следует отметить, что газу-носителю как участнику хроматографического процесса и как фактору, способному существенно улучшить разделение, в настоящее время уделяется недостаточное внимание.

Удерживание хроматографируемых соединений является результатом адсорбции исследуемых веществ (адсорбатов) на твердом теле с относительно большой удельной поверхностью (адсорбенте).¹ В газодсорбционной хроматографии

удерживание определяется природой адсорбата, природой поверхности адсорбента и его структурой, а также природой и давлением используемого газа-носителя.

Первые экспериментальные данные о влиянии природы газа-носителя на величины удерживания анализируемых соединений были получены еще на начальном этапе развития газодсорбционной хроматографии. Так, Жуховицкий и Туркельтауб еще в 1962 г. отмечали, что в газодсорбционной хроматографии следует прежде всего учитывать влияние газа-носителя на сорбируемость компонентов разделяемой смеси, поскольку изменение природы газа-носителя может существенно изменить критерий разделения.⁴ Однако в практике хроматографических исследований данный факт не всегда принимался во внимание.⁵ Это, по-видимому, объясняется тем, что, во-первых, чаще всего в качестве газ-носителей использовали перманентные газы, влияние которых на величины удерживания незначительно, и, во-вторых, точность измерения величин удерживания на насадочных колонках особенно в начальный период развития газодсорбционной хроматографии была недостаточно высокой.

Влияние природы газа-носителя на величины удерживания может быть предсказано на основе анализа общих зависимостей, описывающих адсорбционные равновесия и связь этих равновесий с объемом удерживания (см., например, работы^{1,2,6–9}). Равновесие характеризуют следующие функциональные зависимости.

1. Уравнение изотермы адсорбции соединений, участвующих в хроматографическом процессе

$$a_i = f(c_i, c_m, a_m), \quad (1a)$$

$$a_m = \psi(c_m, a_i, c_i), \quad (16)$$

В.Г.Березкин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии ИНХС РАН. E-mail: berezkin@ips.ac.ru

И.В.Малюкова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. E-mail: malyuk@ips.ac.ru
Область научных интересов авторов: физическая и аналитическая химия, процессы разделения.

Дата поступления 23 декабря 1997 г.

где a_i — концентрация адсорбированного вещества i на поверхности твердого тела, c_i — концентрация вещества i в газовой фазе, c_m — концентрация газа-носителя в подвижной фазе (пропорциональная его парциальному давлению), a_m — концентрация вещества m (газ-носитель) на поверхности твердого тела.

2. Уравнения для эффективного коэффициента распределения $K_{im\text{ef}}$ (см., например, работу²⁾)

$$K_{im\text{ef}} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{c_m} = \left[\frac{\partial f(c_i, c_m, a_m)}{\partial c_i} \right]_{c_m},$$

$$K_{im\text{ef}} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{c_m} = \frac{V_{Ni}(c_i, c_m)}{S} = V_s(c_i, c_m), \quad (2)$$

где V_{Ni} — объем удерживания для вещества i , S — общая поверхность используемого адсорбента, $V_s(c_i, c_m)$ — удельный объем удерживания, рассчитанный на единицу поверхности используемого адсорбента.

Отметим, что неидеальность газовой фазы и ее адсорбция на поверхности адсорбента влияют на удерживание сорбатов. Однако, как отмечено в монографии², роль второго фактора часто является более важной.

3. Уравнение для удерживаемого объема

$$V_{Ni} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{c_m} S = K_{im\text{ef}} S. \quad (3)$$

Отметим, что функции a_i и a_m (уравнения (1а) и (1б)) являются функциями нескольких переменных, поэтому их производные представлены в форме частных производных.

Из уравнения (3) с учетом общих представлений об адсорбции смеси газов на поверхности твердого адсорбента (см., например, монографию¹) следует, что в общем случае V_{Ni} также зависит от природы газа-носителя, его парциального давления и адсорбции в хроматографической системе.

Если допустить, что адсорбцией газа-носителя можно пренебречь, то из уравнения (3) как частный случай вытекает уравнение Киселева^{1,6}

$$V_{Ni} = K_i S, \quad (4)$$

в котором константу Генри K_i можно выразить следующими уравнениями:

$$K_{im\text{ef}} = K_i,$$

$$K_i = \frac{\partial a_i}{\partial c_i} = \frac{a_i}{c_i}. \quad (5)$$

Из приведенных выше соотношений следует, что коэффициент распределения в общем случае зависит от парциального давления (концентрации) газа-носителя и его природы. Анализ этой зависимости представляет теоретический и практический интерес.

Исследования влияния природы газа-носителя на величины удерживания мы считаем важными, поскольку они дают возможность, во-первых, уточнить реальную картину хроматографического процесса, во-вторых, установить соответствующие общие закономерности и, в-третьих, оценить газ-носитель как фактор, активно влияющий на основные параметры хроматографического разделения. Некоторые примеры практического использования газoadсорбционной хроматографии, отражающие роль газа-носителя, приведены в табл. 1. Видно, что в газoadсорбционной хроматографии нашли применение многие газы-носители — от инертного гелия до паров воды и органических веществ, однако в хроматографической практике в основном используют гелий, азот и водород.²⁰

В данном обзоре авторы предприняли попытку обобщить и проанализировать экспериментальные данные о зависимости величин удерживания хроматографируемых соединений от природы и давления используемого газа-носителя и оценить возможности использования газа-носителя для повышения селективности разделения анализируемых соединений. С этой целью рассмотрены физико-химические основы влияния природы газа-носителя на главные характеристики хроматографического процесса.

II. Роль газа-носителя в газoadсорбционной хроматографии

В начальном периоде развития газoadсорбционной хроматографии в качестве подвижной фазы использовали азот и воздух.^{21–23, 53–56} Затем стали применять также водород²⁵ и гелий,^{57–58} что позволило улучшить характеристики хроматографического процесса за счет повышения чувствительности детектора по теплопроводности. В этот период основным хроматографическим детектором являлся катарометр. Позже появились отдельные сообщения о применении в качестве газов-носителей неона,^{32, 59} ксенона и криптона,⁶⁰ однако в основном это было связано не столько с изучением влияния природы газа-носителя на хроматографический процесс, сколько с необходимостью использования высокочувствительных ионизационных детекторов.

Первые публикации по систематическому изучению паров органических соединений и паров воды в качестве газов-носителей появились в конце 1950-х годов.^{61–62} Однако насыщение инертного газа-носителя парами воды применялось и ранее. Так, Туркельтауб с соавт.³⁹ описал хроматографический анализ смеси углеводов C_1 – C_4 и других газов на силикагеле с добавлением паров воды (1–8 об.%) к обычному газу-носителю. По мере увеличения содержания паров воды в подвижной фазе наблюдалось уменьшение удерживаемых объемов компонентов анализируемой смеси и изменение формы пиков. Аналогичные результаты были получены Букером⁶³ при исследовании хроматографического разделения газообразных углеводов на оксиде алюминия: он подтвердил, что симметричность хроматографических зон существенно улучшалась при добавлении паров воды к газу-носителю.

Виземан⁵⁸ обратил внимание на то, что ширина выходных кривых этилацетата и изобутилового спирта была больше, если в качестве газа-носителя использовали азот. Однако теоретического обоснования данное явление не получило.

Грин и Рой¹⁰ — авторы первой работы, в которой было отмечено существенное изменение времени удерживания хроматографируемого соединения при замене одного газа-носителя на другой. Исследователи привели сравнительные данные по разделению низкокипящей газовой смеси (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 и C_2H_6) на активированном угле при 25°C для пяти газов-носителей — He, Ar, N_2 , воздуха и ацетилена. Например, время удерживания метана при прочих одинаковых условиях составляло, мин: в гелии — 34, в аргоне — 22, в азоте — 16, в воздухе — 15, в ацетиле — 5. Таким образом, при замене ацетилена на гелий удерживание возрастало в ~7 раз. Удовлетворительные результаты по разделению сложной смеси были получены авторами работы¹⁰ при программировании температуры (рис. 1).

Изменение удерживаемых объемов при использовании различных газов-носителей (H_2 , He, Ne и Ar) было отмечено и при изучении разделения смеси постоянных газов на колонках с активированным углем и молекулярными ситами.⁵⁹

Как известно, в газoadсорбционной хроматографии на твердых адсорбентах сорбция легких газов (в том числе и газов-носителей) может быть существенной. Так, диоксид

Таблица 1. Примеры хроматографических систем, используемых в газодсорбционной хроматографии.

Газ-носитель	Сорбент	Сорбат	Температура, °C	Детектор	Ссылки
Гелий	Активированный уголь	Метан	20–170	Катарометр	10
	Графитированная сажа	Аргон, циклогексан, бензол	100–400	—	11
	То же	Бензол, <i>n</i> -пентан	20	ПИД	12
	Порапак S	Метан	0	»	13
	Хромосорб 101, хромосорб 104	Алканы, ароматические углеводороды, <i>n</i> -спирты, кислоты	100	»	14
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	10–250	»	15
	Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Бутан	100	—	16
	Молекулярные сита 13X	H ₂ , HD и D ₂	–195, –183	Катарометр	17
	Молекулярные сита NaY	Углеводороды C ₁ –C ₄	20–200	»	18
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	1,3-Бутадиен	130	ПИД	19
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	Пропан, изобутан, <i>n</i> -бутан	100	»	20
Азот	Активированный уголь	Бензол, циклогексан, летучие органические соединения	20, 30, 77, 100	Катарометр	21–23
	То же	Метан	20–170	»	10
	Активированный уголь	H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂	20–40	Катарометр	15
	Графитированная сажа	Аргон, циклогексан, бензол	100–400	»	11
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	16
	Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Бутан	100	—	19
	Молекулярные сита NaY	Углеводороды C ₁ –C ₄	20–200	Катарометр	18
	Силикагель, активированный уголь, Al ₂ O ₃	Смесь углеводородных газов	60–180	»	25
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	1,3-Бутадиен	130	ПИД	19
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	Пропан, изобутан, <i>n</i> -бутан	100	»	20
Водород	Графитированная сажа	Аргон, бензол, циклогексан	100–400	—	11
	Порапак Q	Kr, CO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	70	Катарометр	25
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	15
	Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Бутан	100	—	16
	Молекулярные сита 13X	H ₂ , HD, D ₂	–195, –183	Катарометр	17
	Молекулярные сита NaA	Изотопы водорода	(–221)–(–161)	»	27
	Силикагель, активированный уголь, Al ₂ O ₃	Смесь углеводородных газов	60–180	»	25
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	1,3-Бутадиен	130	ПИД	19
	Молекулярные сита 5A ^a	CO, N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , He, Ne, Ar, Kr, Xe	60, 100, 120	Катарометр	28
	То же	He, O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	25	»	29
	Молекулярные сита 13X ^a	Нафтеновые и парафиновые фракции нефти	150	ПИД	30
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	15
D ₂	Молекулярные сита 5A	Изотопы водорода	(–221)–(–161)	Катарометр	27
HD	То же	То же	(–221)–(–161)	»	27
Аргон	Активированный уголь	Метан	20–170	»	10
	Графитированная сажа	Циклогексан, бензол	(–263)–127	—	11
	Порапак S	Метан	0	ПИД	13
	Порапак Q	Kr, CO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	70	Катарометр	26
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	15
	Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Бутан	100	—	16
	Молекулярные сита	Воздух	—	Катарометр	31
	Активированный уголь	Смесь He + N ₂ + Ar + H ₂ + CO	45–63	»	32
Неон	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	15
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	»	15
Криптон	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	»	15
	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	»	15
Диоксид углерода	Порапак S	Метан	0	»	13
	Порапак Q	Cr, CO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	70	Катарометр	26
	Хромосорб 101, Хромосорб 104	Алканы, ароматические углеводороды, <i>n</i> -спирты, органические кислоты	—	ПИД	14
	Хромосорб 101, Хромосорб 104	Алканы, ароматические углеводороды, <i>n</i> -спирты, органические кислоты	—	ПИД	14

Таблица 1 (окончание).

Газ-носитель	Сорбент	Сорбат	Температура, °С	Детектор	Ссылки
Диоксид углерода	Al ₂ O ₃	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	100–250	ПИД	15
	Молекулярные сита NaY	Углеводороды C ₁ –C ₁₀	20–200	Катарометр	18
	Молекулярные сита	Воздух	—	»	31
	Активированный уголь, силикагель, Al ₂ O ₃	Смесь углеводородных газов	60–180	»	25
	Al ₂ O ₃ /KCl ^a	Пропан, изобутан, бутан	100	ПИД	20
	Al ₂ O ₃ ^a	Легкие органические соединения	50–150	»	33
Пары воды	Хромосорб	Бутандиол-2,3, пропандиол-1,2, этандиол-1,2	85	ПИД	34
	Al ₂ O ₃	Спирты, эфиры, кетоны	—	—	35
	Полисорб	Спирты и кислоты C ₅ –C ₁₀	230	ПИД	36
	Калий-бариевый цеолит типа Y	m- и n-Ксилолы	—	»	37
	Хромосорб P, AW, Al ₂ O ₃	Углеводороды	125–260	»	38
Азот + пары воды	Силикагель	Углеводороды C ₁ –C ₄	—	Катарометр	39
	Графитированная сажа	Метан, пропан, изобутан, n-бутан	60	ПИД	40
Гелий + пары воды	Тефлон	Этилен, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль	110–150	»	41
	Цеолит KY	Органические кислород- и азот-содержащие газы	40–300	Катарометр	42
Водяной пар + аммиак	Al ₂ O ₃	n-Парафины C ₈ –C ₁₂ , ароматические углеводороды	170	ПИД	43
Водяной пар + муравьиная кислота, гидразингидрат	Пористые стеклянные шарики, диатомитовый кирпич	Органические кислоты и амины	125–200	»	44
Ацетилен	Активированный уголь	Метан	20–170	Катарометр	10
Ацетилен, пропилен	Порапак Q	K ₂ , CO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	70	»	27
Метан	Силикагель	Азот, этилен, пропан	75	»	45
Пропилен, транс-β-бутилен	Полисорб I	Четыреххлористый кремний	130, 150, 170	»	46
Фреон 116	Силикагель	Азот, аргон, диоксид углерода, сернистый ангидрид	—	ПИД	47
CCl ₄ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , C ₂ H ₅ OH	Порапак Q, порапак S	Этан, n-бутан	90–130	Катарометр	48
Дихлорметан	Полисорб I	Четыреххлористый кремний	130, 150, 170	Катарометр	46
n-Гексан, n-бутилхлорид, этилацетат, этанол	Силикагель	α- и β-Нафтолы, фенолы и эфиры	190	УФД	49
Этанол, метанол, пропанол	Al ₂ O ₃	Антрацен, фенантрен, o-, m- и n-динитробензол	140, 160, 210	—	50
Этанол с добавкой этилендиамина, циклогексана	Силикагель, Al ₂ O ₃ , сферосил	o-, m- и n-фенилендиамин, N-алкиланилины, изомерные N-фенилнафтиламины	150, 180, 190	УФД	49
n-Гексан, этанол	Хроматон	Алканы, ароматические углеводороды, n-спирты, кетоны	75–250	Катарометр	51
Азот + пары изопентана	Молекулярные сита 5A	Кислород, аргон, неон, гелий	—	ПИД	52

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПИД — пламенно-ионизационный детектор, УФД — ультрафиолетовый детектор.

^a На капиллярных колонках.

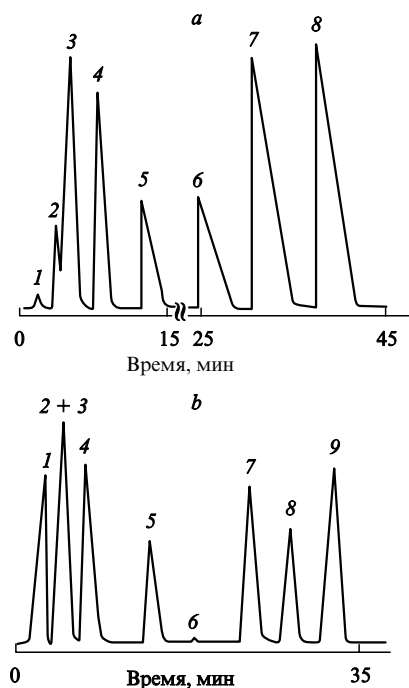


Рис. 1. Хроматограмма газовой смеси органических и неорганических соединений при использовании в качестве газа-носителя гелия (а) и аргона (б).¹⁰

1 — водород, 2 — кислород, 3 — азот, 4 — монооксид углерода, 5 — метан, 6 — диоксид углерода, 7 — ацетилен, 8 — этилен, 9 — этан. Условия эксперимента: длина колонки 3 м, сорбент — активированный уголь (40–60 меш), программирование температуры со скоростью 3 град·мин⁻¹ от 25 до 170°C (а) и до 160°C (б).

углерода сильно адсорбируется молекулярными ситами. Кармен и соавт.³¹ указали на возможность его применения в качестве газа-носителя, что позволило разделить азот и кислород на молекулярных ситах. При замене диоксида углерода на инертный гелий разделения практически не происходило.

Дальнейшие исследования показали, что природа газа-носителя влияет на величины удерживания хроматографируемых соединений, и это характерно для адсорбентов различного типа. Так, в работе²⁶ показано, что времена удерживания (удерживаемые объемы) различных газов на пористых органических полимерных адсорбентах типа Порапак Q значительно уменьшаются, если в качестве газа-носителя использовать тяжелый диоксид углерода или газообразные углеводороды (этилен и пропилен) (табл. 2).

Вяхирев и Брук⁶⁴ изучали влияние природы газа-носителя на хроматографическое разделение смесей газообразных углеводородов на колонке с силикагелем, используя водород, азот и диоксид углерода в качестве газов-носителей. Изотермы адсорбции и вычисленные по ним адсорбционные коэффициенты Генри в различных газах-носителях свидетельствуют, что адсорбция *n*-бутана в потоке CO₂ меньше (рис. 2), чем в N₂ и H₂, что объясняется более сильной адсорбцией CO₂ на силикагеле. В соответствии с этим удерживание компонентов при разделении смеси углеводородов меньше в потоке диоксида углерода, чем в потоке азота и водорода. Природа газа-носителя влияет также и на форму изотермы адсорбции (см. рис. 2). Более выпуклую форму (по отношению к оси абсцисс) имеют изотермы *n*-бутана в среде N₂ и H₂, менее выпуклую форму — в среде CO₂. Некоторое спрямление изотермы *n*-бутана в потоке CO₂ объясняется несомненно более сильной адсорбцией диоксида углерода на силикагеле по сравнению с адсорбцией азота и водорода, т.е. динамическим модифицированием поверхно-

Таблица 2. Удерживаемые объемы (V_R , мл) некоторых газов на насадочной колонке с Порапаком Q в качестве адсорбента с различными газами-носителями.²⁶

Сорбат	Газ-носитель					
	H ₂	N ₂	Ar	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
Температура 20°C						
Kr	24	20	18	17	13	8
CO ₂	70	61	53	—	41	23
N ₂ O	67	88	78	69	57	32
C ₂ H ₆	265	—	—	154	—	—
Температура 52°C						
Kr	12	12	11	10	10	7
CO ₂	28	27	25	—	23	16
N ₂ O	38	38	35	32	32	21
C ₂ H ₆	88	84	86	65	61	—
C ₃ H ₈	435	430	425	305	260	—
Температура 70°C						
Kr	8	8	8	8	7	5
CO ₂	20	19	17	—	16	13
N ₂ O	24	23	23	22	18	—
C ₂ H ₆	50	50	50	46	42	—
C ₃ H ₈	220	220	220	180	155	—

сти силикагеля адсорбированными молекулами диоксида углерода.

Туркельтауб и Жуховицкий⁶⁵ одними из первых отметили, что природа газа-носителя играет существенную роль в газоадсорбционной хроматографии. Это проявляется в изменении формы регистрируемых пиков и величин удерживания при замене одного газа-носителя другим. Коэффициент адсорбции компонента резко уменьшается, если его адсорбционные характеристики близки к характеристикам газа-носителя, в то же время существенно меньшее влияние газ-носитель оказывает на хорошо адсорбирующийся компонент. Модификация поверхности адсорбента молекулами тяжелого газа-носителя улучшает симметрию зон хроматографируемых соединений.

Особенности влияния газа-носителя качественно (а в ряде случаев и количественно) можно объяснить конкурентной адсорбцией и использованием для интерпретации наблюдаемых явлений уравнения Ленгмюра для бинарных смесей (см., например, монографию⁶⁶).

Таким образом, уже первые исследования показали, что в газоадсорбционной хроматографии подвижная фаза играет более важную роль, чем в газожидкостной.

Последующие работы были посвящены в основном установлению общих количественных и полуколичественных

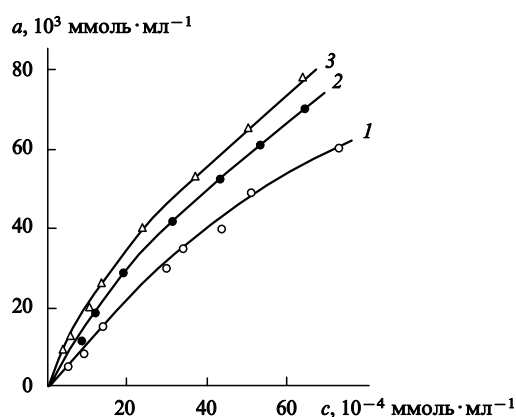


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-бутана на силикагеле при 40°C.⁶⁴ Газ-носитель: 1 — диоксид углерода, 2 — азот, 3 — водород.

закономерностей влияния природы газа-носителя и его давления на величины удерживания хроматографируемых соединений, а также теоретическому обоснованию этого влияния.

III. Газоадсорбционная хроматография на насадочных колонках

1. Подвижная фаза — газы

Хоффман и Эванс¹⁵ установили линейную зависимость времени удерживания нормальных углеводородов от величины, обратной квадрату радиуса атома инертного одноатомного газа-носителя. Однако эта зависимость вызывает сомнения по следующим причинам: во-первых, характеристической величиной (хроматографической константой) для хроматографируемого вещества является не время удерживания, а объем удерживания,^{67–69} во-вторых, согласно полученным в работе¹⁵ результатам, гелий оказывает более сильный модифицирующий эффект, чем аргон, что противоречит известным данным других исследований.

В работе¹⁶ изучалось влияние природы газа-носителя на межфазное равновесное распределение летучего сорбата. В качестве параметра, чувствительного к изменению характера распределения для данной пары сорбат – сорбент при данной температуре, был выбран удельный удерживаемый объем (V_g^T). Полученные результаты, представленные в табл. 3, позволили авторам сделать вывод, что при переходе от одного газа-носителя к другому константы распределения почти не меняются. Это должно означать, что природа газа-носителя практически не влияет на процесс распределения, а изменение времени удерживания *n*-бутана объясняется только различными входными давлениями газов-носителей (на самом деле изменяются два параметра — вязкость и давление газа-носителя). Следует отметить, что это единственная работа, в которой сделан вывод о том, что природа газа-носителя не влияет на удерживание анализируемых соединений.

Таблица 3. Удельный удерживаемый объем *n*-бутана на колонке с активированным оксидом алюминия при температуре 100°C в среде различных газов-носителей.¹⁶

Газ-носитель	<i>t</i> , мин	P_0 , Тор	Поправка Джеймса – Мартина	V_g^T , мл·г ⁻¹
H ₂	4.29	1025	0.830	16.8 ± 0.1
N ₂	4.96	1290	0.710	16.6 ± 0.1
He	5.14	1320	0.695	16.9 ± 0.1
Ar	5.24	1420	0.660	16.3 ± 0.1

Однако, по нашему мнению, авторы статьи¹⁶ неверно трактовали полученные ими результаты. Газы-носители, расположенные в порядке уменьшения объемов удерживания (мл·г⁻¹) хроматографируемых соединений (т.е. в порядке повышения влияния на объем удерживания), образуют следующий ряд: He (16.9) > H₂ (16.8) > N₂ (16.6) > Ar (16.3). Отметим, что точность измерения величин удерживания в обсуждаемой работе не ниже 0.1 мл·г⁻¹, поэтому приведенную выше последовательность («ряд влияния») можно считать экспериментально строго установленной; она подтверждает зависимость равновесной величины удерживания (объема удерживания) от природы используемого газа-носителя. Эта последовательность соответствует принятым представлениям об увеличении адсорбируемости газа-носителя в данном ряду. Таким образом, вывод авторов работы¹⁶ о независимости величин удерживания от природы газа-носителя противоречит их же экспериментальным данным.

Таблица 4. Объемы удерживания (V_R , мл) соединений различных классов на полимерных адсорбентах при 150°C при использовании аргона и паров воды в качестве газов-носителей.¹⁴

Адсорбат	Адсорбент — Хромосорб 110			Адсорбент — Хромосорб 104		
	$V_R(\text{Ar})$	$V_R(\text{H}_2\text{O})$	$\frac{V_R(\text{Ar})}{V_R(\text{H}_2\text{O})}$	$V_R(\text{Ar})$	$V_R(\text{H}_2\text{O})$	$\frac{V_R(\text{Ar})}{V_R(\text{H}_2\text{O})}$
<i>n</i> -Алканы						
пентан	10.05	6.75	1.55	6.9	2.95	2.34
гексан	22.0	15.10	1.46	14.1	6.75	2.09
гептан	50.4	31.50	1.60	28.7	13.60	2.11
октан	108.0	64.5	1.67	55.9	24.5	2.28
<i>n</i> -Спирты						
метанол	4.81	3.55	1.35	14.7	8.70	1.69
этанол	10.5	6.60	1.59	27.4	12.85	2.13
пропанол	21.5	15.1	1.42	52.2	24.5	2.13
бутанол	48.1	28.2	1.71	109.0	51.0	2.14
<i>n</i> -Кислоты						
уксусная	33.3	37.0	0.90	122.0	114.5	1.07
пропионовая	72.8	51.0	1.43	223.0	165.0	1.35
новая						
масляная	159.0	95.0	1.67	338.0	287.0	1.18
валериановая	318.0	174.0	1.83	868.0	500.0	1.74
новая						

Гвоздович, Киселев и Яшин¹⁴ подтвердили влияние природы газа-носителя на величины удерживания хроматографируемых соединений на пористых органических полимерах (адсорбентах). Были измерены и сопоставлены удерживаемые объемы ряда летучих соединений на Хромосорбах 101, 104 и 106 при использовании сильно адсорбирующихся газов-носителей — гелия, аргона, диоксида углерода, шестифтористой серы и воды. Как известно,⁶⁷ неполярный Хромосорб 101 представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола, полярный Хромосорб 104 — сополимер акрилонитрила и дивинилбензола, а неполярный Хромосорб 106 — полистирол с сетчатой структурой. В табл. 4 приведены величины удерживаемых объемов сорбатов при использовании в качестве газов-носителей аргона и паров воды. Анализ данных таблицы показывает, что замена аргона на пары воды существенно влияет на величины удерживания хроматографируемых соединений, особенно полярных.

Экспериментально установлено,¹⁴ что применение тяжелых газов-носителей вызывает уменьшение удерживаемых объемов при использовании как слабоспецифичного адсорбента Хромосорба 101, так и сильноспецифичного адсорбента Хромосорба 104. Влияние природы газа-носителя усиливается по мере увеличения его адсорбируемости на поверхности пористого полимера: энергия взаимодействия исследованных газов-носителей уменьшается в ряду H₂O > CO₂ > SF₆ > He. По мнению авторов работы¹⁴, зависимость объема удерживания от природы газа-носителя является результатом влияния в основном двух процессов: адсорбции газа-носителя на наиболее активных центрах поверхности пористых полимеров (и частичного вытеснения адсорбата газом-носителем) и взаимодействия молекул сорбата и газа-носителя.

Активная роль газа-носителя в газоадсорбционной хроматографии и его влияние на величины удерживания были отмечены и в монографии Гиошона и Гийемина⁷¹. Так, при элюировании *n*-алканов на силикагеле типа Порасил С (удельная поверхность 50–100 м²·г⁻¹) с использованием диоксида углерода в качестве газа-носителя при температуре колонки 80°C отмечено значительное (30–40%) уменьшение фактора удерживания (коэффициента емкости) колонки при повышении давления от 1.3 до 5.1 атм.⁷¹ В

этих условиях ~15% поверхности силикагеля покрыто адсорбированными молекулами диоксида углерода.⁷¹

«Тяжелые» газы-носители могут существенно уменьшать адсорбируемость хроматографируемых соединений и, следовательно, влиять на разделение газов и летучих соединений, особенно при использовании молекулярных сит. В газовой хроматографии на цеолитах активно адсорбирующиеся газы-носители (такие, как пары воды и диоксид углерода) практически не используют, поскольку они селективно и сильно адсорбируются цеолитами. Например, Киселев и Яшин⁷² отмечали, что присутствие воды и диоксида углерода сильно влияет на удерживаемые объемы на цеолитах. Поэтому для стабильной работы колонки с цеолитами необходимо тщательно удалять влагу и диоксид углерода из анализируемого газа-носителя.

Однако для разделения сильно адсорбирующихся сорбатов в ряде случаев оправдано применение сильно адсорбирующихся газов-носителей. Так, в работе⁷³ показано, что применение в качестве газа-носителя диоксида углерода значительно улучшает разделение углеводородных газов на цеолитах при низкой температуре колонки и сокращает время анализа по сравнению с традиционно используемыми инертными газами-носителями (например, гелием или азотом). Природа газа-носителя сильно влияет на разделение углеводородных смесей. Например, шестикомпонентная смесь углеводородных газов может быть полностью разделена на цеолите NaY при 20°C с использованием в качестве газа-носителя диоксида углерода (рис. 3), в то время как традиционные газы-носители (водород или гелий) не обеспечивают разделение этой смеси даже при повышенных температурах вследствие сильного удерживания ее компонентов. Необходимо отметить, что использование He или N₂ в качестве газов-носителей на данной форме молекулярных сит не приводит к температурной инверсии порядка выхода компонентов для следующих пар углеводородных газов: пропан–этилен, бутан–пропилен. Однако, если газ-носитель CO₂, то при некоторых температурах происходит инверсия порядка элюирования указанных выше пар органических соединений. В работе⁷³ отмечено значительное уменьшение удельных удерживаемых объемов углеводородных газов при использовании диоксида углерода как газа-носителя на насадочных колонках с цеолитами NaY и CdY. Наиболее четко данный эффект проявляется при низких температурах колонки, когда имеет место заметная адсорб-

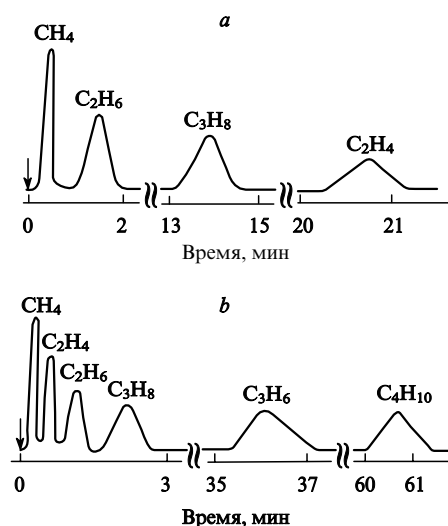


Рис. 3. Хроматограмма углеводородных газов C₁–C₄ (см.⁷³). Условия эксперимента: колонка 0.5 м × 4 мм, адсорбент — NaY, температура 20°C. Газы-носители: а — гелий, б — диоксид углерода.

ция CO₂ на цеолитах. Следствием этого является дезактивация поверхности адсорбента.

Абсолютная величина удерживания хроматографируемых соединений на данной насадочной колонке определяется не только природой адсорбента, но и его формой — объемной или поверхностно-слоистой. Количество адсорбента на единицу объема существенно больше для традиционного (объемного) адсорбента, чем для поверхностно-слоистого, следовательно, использование поверхностно-слоистых адсорбентов позволяет существенно уменьшить величины удерживания хроматографируемых соединений, т.е. ускорить анализ.

Андроникашвили, Березкин и соавт. исследовали совместное влияние природы газа-носителя, типа адсорбента (объемный или поверхностно-слоистый)^{18,74} и природы катиона в цеолите⁷⁴ на хроматографический процесс разделения. Времена удерживания отдельных углеводородов на цеолитах NaY в традиционной и поверхностно-слоистой формах приведены в табл. 5. Для всех изученных углево-

Таблица 5. Времена удерживания углеводородных газов C₁–C₄ (*t_R*, с) на насадочной колонке с цеолитом NaY при использовании гелия, азота и диоксида углерода в качестве газов-носителей.¹⁸

Сорбат	Гелий			Азот			Диоксид углерода		
	<i>t_R</i> (ТАД)	<i>t_R</i> (ПСАД)	$\frac{t_R(ТАД)}{t_R(ПСАД)}$	<i>t_R</i> (ТАД)	<i>t_R</i> (ПСАД)	$\frac{t_R(ТАД)}{t_R(ПСАД)}$	<i>t_R</i> (ТАД)	<i>t_R</i> (ПСАД)	$\frac{t_R(ТАД)}{t_R(ПСАД)}$
Температура 20°C									
CH ₄	17.0	5.0	3.4	36.0	5.0	7.2	9.0	5.0	1.8
C ₂ H ₆	115.0	10.0	11.5	108.0	10.0	10.8	50.0	8.0	6.3
C ₃ H ₈	848.0	48.0	17.7	—	47.0	—	353.0	20.0	17.7
C ₄ H ₁₀	—	329.0	—	—	—	—	4228.0	93.0	45.5
C ₂ H ₄	1308.0	70.0	18.7	—	80.0	—	208.0	14.0	14.9
C ₃ H ₆	—	—	—	—	—	—	2248.0	85.0	26.5
Температура 100°C									
CH ₄	12.0	5.0	2.4	10.0	4.0	2.5	7.0	4.0	1.8
C ₂ H ₆	46.0	7.0	6.6	41.0	7.0	5.9	25.0	5.0	5.0
C ₃ H ₈	241.0	15.0	16.1	210.0	14.0	15.0	102.0	11.0	9.3
C ₄ H ₁₀	1350.0	65.0	20.8	1005.0	62.0	16.2	555.0	40.0	13.9
C ₂ H ₄	225.0	14.0	16.1	181.0	10.0	18.1	71.0	9.0	7.9
C ₃ H ₆	2008.0	73.0	27.5	1315.0	68.0	19.3	450.0	36.0	12.0

Примечание. Приняты следующие обозначения: ТАД — традиционный (объемный) адсорбент, ПСАД — поверхностно-слоистый адсорбент.

дородов и для всех газов-носителей при переходе от объемного к поверхностно-слойному сорбенту наблюдается существенное уменьшение времени удерживания. Природа газа-носителя также в значительной степени влияет на времена удерживания сорбатов: наибольшее время удерживания в гелии, меньшее — в азоте и еще меньшее — в диоксиде углерода. Если газом-носителем является CO_2 , то в ряде случаев можно использовать и его вытесняющий эффект, т.е. диоксид углерода одновременно может служить и газом-носителем и газом-вытеснителем.^{18, 74}

Используя смесь, содержащую *n*-алканы, авторы работы⁷⁴ показали, что применение диоксида углерода в качестве газа-носителя и поверхностно-слойных адсорбентов в качестве цеолитов существенно улучшает эффективность хроматографической колонки, снижает продолжительность анализа, позволяет получать более симметричные пики, а также значительно расширяет круг соединений, которые можно анализировать на цеолитах. Хроматограммы разделения смеси углеводородов представлены на рис. 4.

Таким образом, с учетом сказанного выше целесообразно рекомендовать более широкое применение CO_2 в качестве газа-носителя в газодсорбционной хроматографии на цеолитах в форме поверхностно-слойных адсорбентов.

Парбузин и Гулиантс²⁷ предложили вариант газодсорбционной хроматографии с использованием адсорбирующихся газов-носителей (дейтерида водорода и дейтерия), а также против для разделения пятикомпонентной смеси (дейтерида водорода, *o*- и *n*-изомеры водорода и дейтерия) на колонке с молекулярными ситами NaA при температуре $(-321)-(-161)^\circ\text{C}$. Применение традиционного варианта газодсорбционной хроматографии с использованием инертных газов-носителей для физико-химического исследования адсорбции изотопов и изомеров водорода ограничивается «нулевой» степенью заполнения поверхности адсорбента и температурой -173°C . Появление «отрицательных» пиков объясняется большей теплопроводностью некоторых сорбатов по сравнению с теплопроводностью газа-носителя. Применение адсорбирующихся при низких температурах дейтерийсодержащих газов-носителей позволило получить обширную информацию об адсорбции таких соединений на твердых адсорбентах в широком диапазоне температур и

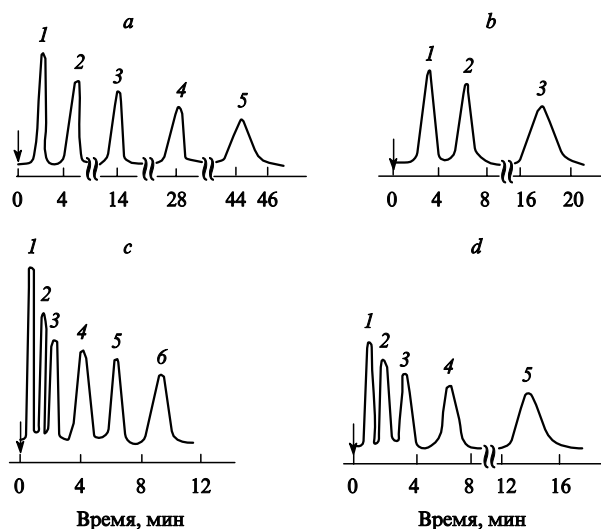


Рис. 4. Хроматограмма смеси углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ на насадочной колонке ($0.5 \text{ м} \times 4 \text{ мм}$) с цеолитом НУ.⁷⁴

a, b — объемный адсорбент, температура 300°C ; *c, d* — поверхностно-слойный адсорбент, температура 225°C . Газы-носители: *a, c* — диоксид углерода, *b, d* — гелий. Сорбаты: 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — гептан, 4 — октан, 5 — нонан, 6 — декан.

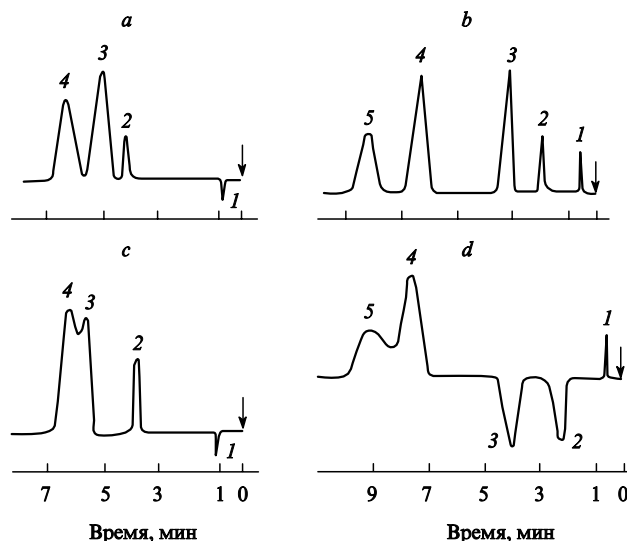


Рис. 5. Хроматограммы пятикомпонентной смеси изотопных и спиновых модификаций молекулярного водорода, полученные на насадочных колонках с цеолитом NaA при использовании различных газов-носителей.²⁷

a — газ-носитель — гелий, колонка $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, температура -140°C ; 1 — ^3He , 2 — H_2 , 3 — HD, 4 — D_2 ; *b* — газ-носитель — протий, колонка $0.8 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$, температура -209.5°C ; 1 — He, 2 — H_2 , 3 — HD, 4 — *o*- D_2 , *n*- D_2 ; *c* — газ-носитель — дейтерий, колонка $0.6 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$, температура -195.7°C ; 1 — He, 2 — *n*- H_2 , 3 — *o*- H_2 , 4 — HD; *d* — газ-носитель — дейтерид водорода, колонка $0.45 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, температура -209.8°C ; 1 — He, 2 — *n*- H_2 , 3 — *o*- H_2 , 4 — *o*- D_2 , 5 — *n*- D_2 .

различной степени заполнения поверхности адсорбента, а также разделить спиновые изомеры и изотопы водорода и улучшить симметрию пиков разделяемых компонентов (рис. 5).²⁷

2. Использование в качестве подвижной фазы чистых паров полярных соединений или их примесей в инертном газе-носителе для динамического модифицирования адсорбентов

Наиболее сильное и часто нетрадиционное влияние на удерживание и форму регистрируемых пиков анализируемых соединений оказывают пары сильнополярных органических и неорганических соединений, которые применяют в качестве подвижной фазы в чистом виде или в виде примеси к достаточно инертному газу-носителю. В этом варианте газодсорбционной хроматографии подвижная фаза является, во-первых, транспортирующим агентом, перемещающим зоны разделяемых веществ вдоль колонки и, во-вторых, агентом, модифицирующим поверхность адсорбента. В результате модифицирования изменяется адсорбируемость сорбата в системе подвижная фаза — сорбирующая среда и, следовательно, величины удерживания (обычно в сторону уменьшения); нарушается фазовое равновесие сорбата в системе подвижная фаза — адсорбент вследствие неидеальности подвижной фазы, что обычно заметно проявляется при повышенном давлении; меняется «чувствительность детектора» к анализируемым веществам (в некоторых случаях наблюдается ее увеличение).

В первых работах с использованием органических элюентов,⁶¹ водяного пара^{34, 35, 64} и их добавок к обычным газам-носителям^{39, 52} было показано, что переход к органическим и смешанным элюентам в ряде случаев существенно изменяет картину газохроматографического разделения веществ. Природа подвижной фазы в значительной степени влияет как на удерживание хроматографируемых соединений, так и на форму регистрируемых пиков. В качестве элюента (или его

составной части) могут применяться, например, пары следующих веществ: воды,^{38, 39, 42–45, 62} этанола,^{41, 48–50} четыреххлористого углерода,⁴⁸ *n*-гексана, *n*-бутилхлорида, этилацетата⁴⁹ и т.д. Чаще всего используют водяной пар,^{38–39, 42–45, 62, 75} причем в этом случае говорят об особом парофазном варианте хроматографии.

Пары органических соединений как подвижная фаза в газоадсорбционной хроматографии. Особенности применения газов и паров органических соединений в качестве газ-носителей, а также добавок к обычным газ-носителям подробно рассмотрены в работах^{76, 77}. Авторы отмечают, что в традиционном проявительном варианте газовой хроматографии при невысоких давлениях подвижная фаза выполняет, как правило, лишь функцию агента, транспортирующего разделяемые вещества вдоль колонки, что неоправданно сужает роль газа-носителя.

В литературе можно найти многочисленные примеры, иллюстрирующие влияние парообразных подвижных фаз (ППФ) на результаты хроматографического процесса. Например, в работе Тсуды и соавт.⁴⁹ приведены данные, ярко показывающие существенное влияние природы газа-носителя на удерживаемые объемы и хроматографическое разделение анализируемых соединений. Так, при использовании паров этанола в качестве газа-носителя и оксида алюминия в качестве адсорбента удерживаемый объем бензола составляет лишь одну сотую часть от удерживаемого объема бензола, если газ-носитель — азот, а адсорбент тот же. Удерживание бензола на колонке с Порапаком Q при замене газа-носителя N₂ на парообразный CCl₄ уменьшается на 60%. Аналогичные результаты были получены и для других хроматографических систем.

В газоадсорбционной хроматографии с использованием ППФ (как в жидкостной и тонкослойной хроматографии) наблюдается зависимость удерживаемых объемов сорбатов от элюирующей силы подвижной фазы, которая составляет для *n*-гексана — 0.00, *n*-бутилхлорида — 0.30, этилацетата — 0.58, для этанола — 0.88.⁴⁹ С уменьшением элюирующей силы удерживаемые объемы заметно увеличиваются (рис. 6), однако общие закономерности удерживания, известные для традиционно используемых газ-носителей, сохраняются. Так, линейная зависимость логарифма удерживаемого объема сорбатов от их температур кипения наблюдается для всех изученных парообразных систем. Тсуда и Ишии⁴⁸ также отметили изменение порядка элюирования смеси *n*-гексана, циклогексана и бензола (см., рис. 6). При исполь-

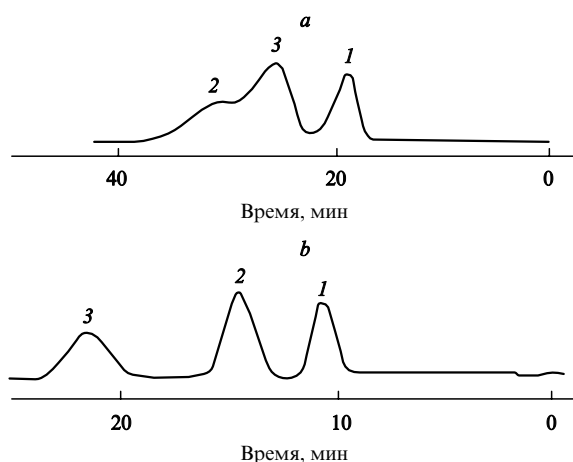


Рис. 6. Изменение удерживания углеводородов C₆ при замене гелия (а) на пары четыреххлористого углерода (b).⁴⁸
Условия эксперимента: колонка 1 м × 3 мм, адсорбент — Порапак S (80–100 меш). Сорбаты: 1 — *n*-гексан, 2 — циклогексан, 3 — бензол.

зовании в качестве газа-носителя гелия вещества элюируются в порядке увеличения температур кипения (*n*-гексан (69°C), бензол (80°C), циклогексан (81°C)), в то время как при использовании органических элюентов порядок элюирования определяется поляризуемостью хроматографируемых соединений и время удерживания увеличивается в ряду *n*-гексан < циклогексан < бензол.

Кязимовым и Агаевой⁵¹ исследовано удерживание соединений различных классов (нормальных парафиновых и ароматических углеводородов, *n*-спиртов и кетонов) на насадочных колонках, заполненных хроматоном при различных температурах (75–250°C) в потоке паров гексана и этилового спирта.

В газоадсорбционной хроматографии используются и многокомпонентные парообразные элюенты, причем компонентами подобных смесей могут быть не только пары органических веществ, но и перманентные газы, а также водяной пар, аммиак и т.п. Подобный подход позволяет регулировать селективность хроматографической системы в очень широких пределах путем изменения состава элюента и концентрации полярного компонента. Например, при анализе α- и β-нафтолов на колонке с силикагелем время удерживания нафтолов увеличивалось на 5–8 мин, если элюентом служила смесь паров этанола и воды,⁴⁹ а не чистый этанол.⁴⁹ Подобные эффекты наблюдались также при использовании паров смесей этанола с метанолом, изооктаном, бензолом⁴⁹ и гексаном.⁷⁸

Влияние природы и состава элюента на удерживание сорбатов иллюстрирует рис. 7. Тсуда с соавт.⁴⁹ высказал предположение, что при адсорбции пара-носителя на поверхности адсорбента, вероятно, происходит образование тонкой жидкой модифицирующей пленки, что приводит к ослаблению взаимодействия анализируемых компонентов и адсорбента, а следовательно, к ускорению их выхода из колонки. По данным работы⁴⁹, толщина пленки составляет 2–10 молекул при использовании в качестве газа-носителя пара этанола и в качестве адсорбента — оксида алюминия при температурах 100–150°C.



Рис. 7. Хроматографические спектры, свидетельствующие о влиянии природы подвижной фазы на время удерживания сорбатов.⁴⁹
Пар-носитель: 1 — бензол, 2 — этанол, содержащий 10% бензола, 3, 6 — этанол, содержащий 1% изооктана, 4, 7 — этанол и 5, 8 — этанол, содержащий 1% метанола; расход — 200 мкл·мин⁻¹. Сорбаты: А — фенол, В — *o*-крезол, С — *m*-крезол, D — *n*-дизопропилбензол, E — примесь в компоненте D, G — кумол, F — примесь в компоненте G. Адсорбент: 1, 2 — силикагель K-923, колонка 50 см × 3 мм, температура 140°C; 3–8 — оксид алюминия, колонка 1 м × 2 мм, температура 150°C.

Вода как подвижная фаза в газодсорбционной хроматографии. Многие исследователи уделяют особое внимание воде как подвижной фазе в газодсорбционной хроматографии. Водяной пар способен модифицировать поверхность твердых адсорбентов. Вода в качестве подвижной фазы в газодсорбционной хроматографии имеет следующие преимущества по сравнению с другими веществами: 1) она является полярным соединением, активно (обычно с образованием водородных связей) взаимодействующим с полярными, например силанольными, группами поверхности твердых тел; 2) адсорбированная вода может взаимодействовать с полярными компонентами анализируемых смесей, активно изменяя их удерживание; 3) вода является относительно стабильным соединением, поэтому ее можно применять для модификации при высоких температурах; 4) чистая вода является сравнительно дешевым продуктом; 5) вода практически не дает сигнала при использовании пламенно-ионизационного детектора.

В первых сообщениях по использованию водяного пара в качестве подвижной фазы,⁶² а также в последующих работах^{35, 44, 54, 79} указывалось на такое достоинство парового элюента, как блокировка активных центров твердых носителей и адсорбентов, способствующая получению симметричных пиков при разделении полярных веществ и ускорению анализа.

Султанович с соавт.⁸⁰ показал, что при разделении высококипящих и полярных соединений на Силохроме 80 замена газа-носителя азота на водяной пар приводит к снижению времени удерживания всех исследованных компонентов и образованию симметричных пиков. Влияние водяного пара на хроматографическое разделение авторы объясняют, во-первых, блокировкой отдельных активных центров на поверхности адсорбента молекулами воды, во-вторых, тем, что вся поверхность Силохрома покрывается тонкой водной пленкой, образующейся вследствие многослойной адсорбции воды и играющей роль квазинеподвижной фазы. Поскольку обычно давление насыщенного пара воды в условиях хроматографического эксперимента намного больше парциального давления воды в подвижной фазе, то толщина водной пленки крайне мала и ее свойства отличаются от свойств обычной воды при температуре анализа. По-видимому, небольшое влияние на удерживание может оказывать также неидеальность газовой фазы.

Таким образом, водяной пар улучшает хроматографические свойства адсорбентов (в частности, Силохрома), так же как и специальные (обычно необратимые) методы модифицирования силикагелей.

При исследовании любого явления важно найти определенные функциональные закономерности. В работе⁸¹ установлено, что увеличение содержания паров воды в газе-носителе ведет к более полной дезактивации активных центров (рис. 8). Логарифмы фактора удерживания при этом линейно уменьшаются, что, естественно, наиболее заметно при разделении полярных соединений (например, ацетона и метилэтилкетона). Отмеченная закономерность представляет определенный интерес для разработок аналитических методик и их оптимизации.

Рахманкулов и Вигдергауз⁴³ изучали возможности модифицирования адсорбентов, используя паровой элюент в области давлений от 1.6 до 7.2 атм в хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия (табл. 6). В случае неполярных сорбатов наблюдалось резкое уменьшение удельного удерживаемого объема при повышении давления (для высококипящих парафинов — в десятки раз). Авторы объясняют этот эффект образованием на поверхности Al_2O_3 адсорбированного слоя воды, хотя не исключают и влияния неидеальности подвижной фазы. К сожалению, прямых экспериментов, позволяющих охарактеризовать состояние воды на поверхности оксида алюминия, не было проведено.

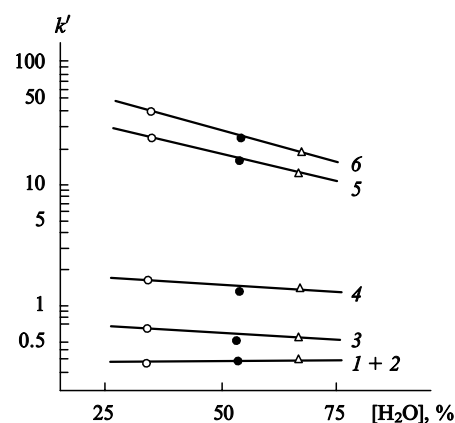


Рис. 8. Зависимость фактора удерживания сорбатов от содержания паров воды в газе-носителе.⁸¹

Условия эксперимента: колонка 2 м × 4 мм, адсорбент — Сферосил, размер частиц 150–200 мкм, температура колонки 115°C, газ-носитель — азот + водяной пар, скорость 50 см³·мин⁻¹. Сорбат: 1 — 3-метилпентан, 2 — циклогексан, 3 — *n*-гептан, 4 — 1,2-дихлорэтан, 5 — ацетон, 6 — метилэтилкетон.

Интересно, что с ростом давления паров воды удерживание полярных сорбатов, растворимых в воде, уменьшалось в меньшей степени, чем неполярных. Резкое уменьшение удерживания *n*-алканов приводит к существенному увеличению индексов Ковача (стандарт — *n*-алканы) для полярных веществ. Например, индекс удерживания пиридина при 7.2 атм на 454 единицы выше, чем при 1.6 атм.⁴³ Такие результаты свидетельствуют о принципиальной возможности группового разделения неполярных и полярных соединений при повышенном давлении пара.

При разделении полярных аминов и органических кислот хроматографисты сталкиваются с определенными трудностями, обусловленными обратимой, полубратимой и необратимой адсорбцией этих соединений на поверхности твердого носителя (см., например,^{82, 83}). Модифицирование поверхности твердого носителя кислотными соединениями (для элюирования кислот) или основными соединениями (для элюирования аминов) обычно позволяет удовлетворительно решить эту проблему.

Таблица 6. Удельные объемы удерживания (V_g^T , мл·г⁻¹) сорбатов при различных давлениях элюента — водяного пара.⁴³

Сорбат	Давление элюента, атм			
	1.6	4.1	5.6	7.2
<i>n</i> -Октан	3.52	1.22	1.02	—
<i>n</i> -Нонан	6.3	2.28	1.54	—
<i>n</i> -Декан	11.48	3.82	2.31	1.54
<i>n</i> -Ундекан	20.94	6.34	3.41	2.17
<i>n</i> -Додекан	38.0	10.45	5.11	2.98
<i>n</i> -Тридекан	109.7	17.7	11.48	5.96
<i>n</i> -Пентадекан	187.7	45.06	16.86	8.43
<i>n</i> -Гексадекан	320.2	—	—	12.6
<i>n</i> -Гептадекан	545.0	—	—	17.6
<i>n</i> -Октадекан	926.8	—	—	24.4
<i>n</i> -Нонадекан	1575.0	—	—	32.8
<i>n</i> -Эйкозан	2676.0	—	—	45.8
Изопропил-бензол	7.78	3.78	2.91	2.09
Ацетон	3.72	3.78	3.76	3.02
Бутилацетат	35.76	20.56	11.86	7.78
Этанол	10.6	6.91	6.3	—
Пиридин	14.26	10.82	10.19	8.00

Отметим нестандартное, на наш взгляд, решение некоторых аналитических проблем парофазной хроматографии. Нонака⁴⁴ предложил создавать кислую или основную модифицированную поверхность, добавляя в водяной пар соответственно кислый (муравьиная кислота) или основной (гидразингидрат) реагент, что позволяет разделять органические кислоты (модификатор — муравьиная кислота) или амины (модификатор — гидразингидрат).

Необычные результаты были получены на цеолитах КУ с использованием увлажненного газа-носителя.⁴² Как отмечалось выше, в газовой хроматографии не рекомендуется применять увлажненный газ-носитель. Однако при использовании последнего получены интересные результаты. Вода, поглощенная цеолитом, оказывает существенное влияние на его хроматографические свойства (рис. 9). При низких температурах, когда в полостях цеолита адсорбировано еще много воды, удерживаемые удельные объемы (V_g^T), например для этана, резко и почти линейно уменьшаются с ростом парциального давления паров воды в системе адсорбент–адсорбат. С повышением температуры на фоне общего снижения удерживаемых объемов сорбатов заметно проявляется тенденция к замедлению спада величин V_g^T . При минимальном давлении паров воды (0.35 атм) и $T > 100^\circ\text{C}$ обнаруживается противоположная тенденция к некоторому увеличению объемов удерживания хроматографируемых соединений. Рост парциального давления паров воды в системе цеолит–адсорбат приводит к некоторому сближению по времени хроматографических зон элюируемых компонентов из-за усиливающегося экранирования молекулами воды адсорбционных центров (в первую очередь катионов), причем продолжительность хроматографического разделения также уменьшается. Необходимо отметить, что при использовании увлажненного газа-носителя заметно повышается эффективность разделения летучих соединений на цеолитах. Таким образом, применение паров воды как модифицирующего агента для молекулярных сит представляет, по нашему мнению, интерес, и этот вариант хроматографии не сложно реализовать на практике.

Модифицирование поверхности адсорбентов водорастворимыми гидрофильными неорганическими солями — новое возможное решение проблемы создания селективных полярных сорбентов для парофазной газовой хроматографии. В настоящее время реализован только парофазный вариант в условиях газожидкостной хроматографии.^{84–86} Предложенный нами новый класс неподвижных жидких фаз

(водно-солевые растворы) в условиях парофазной хроматографии является автоустойчивым. При контакте с парами воды в широком интервале температур многие соли образуют водные растворы, которые характеризуются очень высокой селективностью.^{84–86} Этот принцип, несомненно, может быть положен в основу модификации поверхности адсорбента: если на его поверхность нанести соли в очень малых концентрациях ($\sim 0.1–0.01\%$), то в условиях парофазной хроматографии образуются водно-солевые фазы.

В заключение отметим, что использование водяного пара существенно расширяет возможности традиционной газовой хроматографии и во многих случаях позволяет значительно улучшить процесс разделения. Следует отметить, что характеристики парофазной хроматографии (с парами воды или других органических соединений) и жидкостной хроматографии близки. Введение в практику газовой хроматографии ее парофазного варианта, несомненно, позволит упростить решение многих практических задач.

IV. Капиллярная газoadсорбционная хроматография

В настоящее время наиболее активно используется капиллярная газовая хроматография. Так, по данным работ^{87,88}, более 83% публикаций, посвященных проблемам хроматографии, относятся к капиллярной газовой хроматографии; по данным Мак-Нейра,⁸⁹ 80% проданных газохроматографических колонок составляют капиллярные колонки. В последние годы в аналитическую практику успешно внедряется новый тип капиллярных колонок — открытые (полые) капиллярные газoadсорбционные колонки. Особое значение в капиллярной хроматографии приобретают характеристики, влияющие на изменение величин удерживания, например, такие как природа и давление газа-носителя на величины удерживания хроматографируемых соединений. (Влияние данных характеристик на разрешающую способность ранее установлено для насадочных колонок.)

Теоретическому и экспериментальному исследованию роли газа-носителя в капиллярной газожидкостной хроматографии посвящен ряд публикаций.^{90–94} В работах^{90–92} экспериментально показано влияние среднего давления газа-носителя в колонке на объемы и индексы удерживания при давлении > 5 атм на входе в капиллярную колонку. Это существенно больше давления газа-носителя в традиционном аналитическом эксперименте. Поэтому неясными оставались значение и ценность полученных результатов для обычного рутинного хроматографического анализа.

В работах^{93,94} впервые показано, что относительные величины удерживания (фактор удерживания, относительное время удерживания и индекс удерживания) в капиллярной газожидкостной хроматографии зависят от природы газа-носителя и его среднего давления в условиях традиционного аналитического эксперимента, т.е. при давлениях на входе в колонку менее 3–5 атм.

Принимая во внимание общность процессов газожидкостной и газoadсорбционной хроматографии, следует ожидать для обоих видов хроматографии наличие зависимости величин удерживания от давления и природы газа-носителя.

Березкин и Волков²⁰ подтвердили установленную ранее особенность хроматографии в системе газ–твердое тело, а именно связь величин удерживания и природы газа-носителя. Показано, что переход от легких газов-носителей к тяжелым приводит к динамическому модифицированию поверхности адсорбента молекулами газа-носителя и, как результат, к уменьшению коэффициентов распределения хроматографируемых соединений в системе твердый адсорбент–газ-носитель, а следовательно, и к уменьшению времени удерживания. Примером, иллюстрирующим зависимость фактора удерживания углеводородных газов от природы газа-носи-

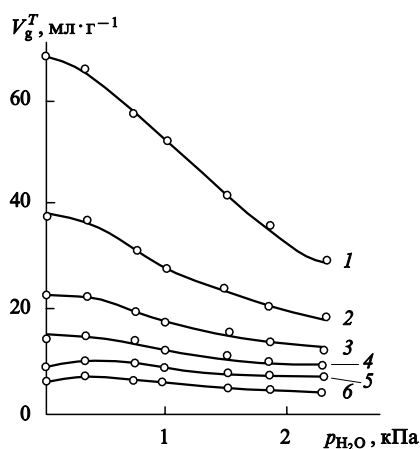


Рис. 9. Зависимость удельного объема удерживания этана от парциального давления паров воды.⁴²

Условия эксперимента: колонка 1 м × 3 мм, адсорбент — цеолит КУ. Температура, °C: 1 — 60, 2 — 80, 3 — 100, 4 — 120, 5 — 140, 6 — 160.

теля, могут служить экспериментальные данные, полученные на капиллярной газоадсорбционной колонке фирмы «Хром-пак» (50 м × 0.32 мм) со слоем оксида алюминия при 100°C.²⁰ величины удерживания углеводородных газов C₃–C₄ являются практически одинаковыми при использовании в качестве газов-носителей гелия и азота, но существенно уменьшаются при их замене на диоксид углерода. Например, при замене азота на диоксид углерода факторы удерживания уменьшаются на ~30%.¹⁷ Таким образом, подбором газа-носителя можно существенно сократить продолжительность хроматографического эксперимента.

Работы^{95,96} посвящены систематическому изучению влияния среднего давления газа-носителя в колонке на относительное удерживание хроматографируемых соединений в капиллярной высокоэффективной хроматографии в системе газ – твердое тело. Использовались различные газы-носители и области давлений, традиционно применяемые в аналитической капиллярной газовой хроматографии (1–5 атм на входе в капиллярную колонку). Результаты изучения зависимости фактора удерживания углеводородных газов на капиллярной колонке со слоем оксида алюминия, модифицированного хлоридом калия, от среднего давления газа-носителя в колонке приведены в табл. 7.⁹⁶ Видно, что удерживание зависит как от природы газа-носителя, так и от его давления в колонке.

Влияние паров воды как модификатора поверхности адсорбента Al₂O₃ на изменение удерживания в капиллярной газоадсорбционной хроматографии было отмечено де Нийсом.⁹⁷ Вода сильно адсорбируется на гидрофильной поверхности полярного оксида алюминия, что снижает его сорбционную активность. Поэтому по мере увеличения концентрации воды в газе-носителе (и, следовательно, на поверхности адсорбента) снижается фактор удерживания сорбатов.

Существенное влияние на удерживание сорбата оказывает не только природа газа-носителя, но и характеристики всей хроматографической системы в целом. В этой связи следует отметить работу Армстронга с соавт.⁹⁸, изучавших влияние паров воды и диоксида углерода на характеристики двух капиллярных адсорбционных колонок, в одной из которых в качестве адсорбента использовали слой оксида алюминия, а во второй — GasProTM. Известно, что и вода и диоксид углерода сильно влияют на удерживание и селективность разделения сорбатов, а также на эффективность работы хроматографической колонки, например, с оксидом алюминия.^{30,99–101} В отличие от колонок на основе оксида алюминия, ни вода, ни диоксид углерода, ни серосодержащие газы заметно не адсорбируются на поверхности капиллярных колонок с GasProTM и, следовательно, не влияют на разделение анализируемых соединений и характеристики колонки.⁹⁸ На рис. 10 представлены результаты изучения

Таблица 7. Факторы удерживания углеводородных газов при различных давлениях газа-носителя в капиллярной колонке с Al₂O₃/KCl (температура 90°C).⁹⁶

P, атм	Пропилен	Бутан	Бутен-1
<i>Газ-носитель — гелий</i>			
1.0	0.88	1.68	3.66
4.1	0.88	1.69	3.63
<i>Газ-носитель — водород</i>			
1.0	0.80	1.51	3.27
3.4	0.81	1.53	3.22
<i>Газ-носитель — азот</i>			
1.0	0.87	1.65	3.61
4.1	0.85	1.59	3.45
<i>Газ-носитель — диоксид углерода</i>			
1.0	0.64	1.17	2.46
4.1	0.44	0.80	1.58

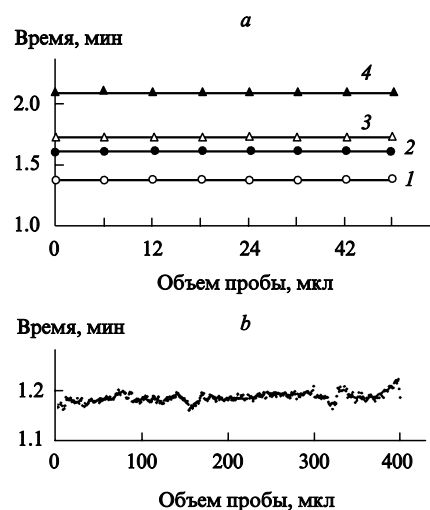


Рис. 10. Влияние многократного ввода проб воды (а) и водной пробы ацетона (b) на время удерживания анализируемых соединений на капиллярной колонке GasProTM.⁹⁸

Условия эксперимента: а — колонка 30 м × 0.32 мм, газ-носитель — азот (40 см·с⁻¹), температура 85°C; б — колонка 5 м × 0.32 мм, газ-носитель — гелий. Сорбаты: 1 — метан, 2 — этан, 3 — этилен, 4 — ацетилен.

влияния многократного ввода проб воды и водных проб ацетона на удерживание анализируемых соединений. Как видно, даже многократный ввод проб воды, не влияет на характеристики колонки, удерживание и разделение анализируемых соединений. Удерживание хроматографируемых соединений практически не зависит от давления паров воды на неполярном адсорбенте GasProTM и это позволяет авторам данного обзора высказать мнение, что основные процессы взаимодействия газ-носитель – хроматографируемые соединения протекают на поверхности твердого адсорбента, и влияние этих взаимодействий в газовой фазе для изученных систем незначительно.

Многие газы и летучие соединения довольно сильно удерживаются на колонках GasProTM, однако по отношению к органическим соединениям различных классов эти колонки более инертны, чем колонки с оксидом алюминия. Следовательно, анализируемые соединения, подвергающиеся при повышенных температурах каталитической деструкции на Al₂O₃, могут быть легко разделены и количественно определены на колонках GasProTM.

Таким образом, природа газа-носителя и его давление — важные характеристики хроматографического эксперимента. В связи с этим практический интерес представляет изучение закономерностей изменения фактора удерживания (коэффициента емкости) хроматографируемых соединений при переходе от одного газа-носителя (G₁) к другому (G₂) на одной и той же хроматографической колонке. Недавно¹⁰¹ была установлена следующая корреляционная зависимость (рис. 11):

$$k(G_2) = Ak(G_1) + B, \quad (6)$$

где $k(G_1)$ и $k(G_2)$ — факторы удерживания (коэффициенты емкости) соединения при использовании газов-носителей G₁ и G₂ соответственно, A и B — постоянные коэффициенты.

Экспериментальные исследования, проведенные в разнообразных хроматографических системах, выявили следующие особенности влияния различных газов-носителей на величины удерживания.

1. Перманентные газы-носители (гелий, водород, аргон, азот и др.), а также диоксид углерода оказывают заметное влияние на величины удерживания хроматографируемых соединений. Влияние таких газов-носителей на удерживание обычно усиливается в ряду гелий < водород < азот < ди-

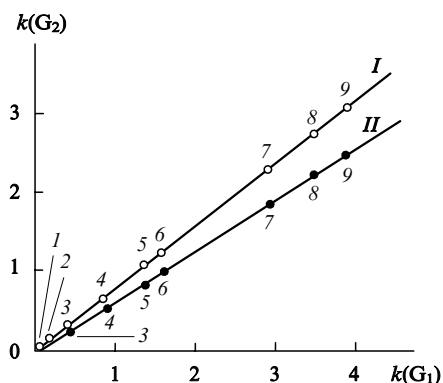


Рис. 11. Корреляционная зависимость между факторами удерживания при использовании газов-носителей $G_1 = \text{H}_2$, $G_2 = \text{N}_2$ (I) или CO_2 (II).¹⁰¹

Условия эксперимента: колонка 50×0.32 мм, адсорбент $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $T = 90^\circ\text{C}$. Хроматографируемые соединения: 1 — этан, 2 — этилен, 3 — пропан, 4 — пропилен, 5 — изобутан, 6 — *n*-бутан, 7 — транс-бутен-2, 8 — изобутилен, 9 — цис-бутен-2.

оксид углерода. Установленные закономерности могут быть использованы для уменьшения (на 20–30%) величин удерживания, т.е. сокращения продолжительности хроматографического процесса, и для целенаправленного изменения селективности разделения.

2. Пары воды, а также органических соединений (четырёххлористого углерода, этанола и др.) в большей степени влияют на процесс удерживания, чем газообразные элюенты. Особенно заметно изменение удерживания при использовании «сильных» адсорбентов (например, типа молекулярных сит, органических полимерных адсорбентов и т.д.). Для ряда изученных хроматографических систем отмечено изменение порядка выхода анализируемых соединений при замене подвижной фазы.

3. При переходе от одного газа-носителя к другому возможно определение величин удерживания хроматографируемых соединений для «другого» газа-носителя с использованием линейного корреляционного уравнения.

Исследования влияния газа-носителя на величины удерживания нельзя считать завершёнными. В литературе обсуждены и рассмотрены далеко не все новые аналитические возможности газодсорбционной хроматографии, обусловленные рациональным выбором активной подвижной фазы. Так, систематически не изучено влияние сверхтяжелых газов-носителей (например, SF_6) при использовании таких специфических адсорбентов, как молекулярные сита и т.п.

Распространение парофазной хроматографии сдерживает, по нашему мнению, отсутствие простой и эффективной аппаратурной базы, позволяющей реализовать парофазный хроматографический процесс на любом газовом хроматографе.

V. Теоретические аспекты влияния природы газа-носителя и его давления на величины удерживания в газодсорбционной хроматографии

1. Удерживание сильно адсорбирующегося сорбата в среде плохо адсорбирующегося газа-носителя

Механизм удерживания подробно обсуждается в монографиях^{1, 2, 6, 71, 102, 103}. Киселев с соавт.^{6, 103} предложил понятие чистого удерживаемого объема для газодсорбционной хроматографии и показал, что чистый удерживаемый объем V_N прямо пропорционален, во-первых, поверхности адсорбента (S), находящегося в колонке (предполагается, что доступ-

ность поверхности адсорбента при небольших степенях ее заполнения не меняется) и, во-вторых, коэффициенту распределения (см. уравнение (3)).

Определить чистый удерживаемый объем можно по уравнению

$$V_{Ni} = V_{Ri} - V_M, \quad (7)$$

где

$$V_{Ri} = t_R F j,$$

$$V_M = t_M F j, \quad (8)$$

t_R — время удерживания сорбата, F — объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки, j — поправка Джеймса–Мартина, учитывающая перепад давления по колонке, V_M — мертвый удерживаемый объем, t_M — мертвое время.

Разумеется, уравнение (7) должно быть модифицировано применительно к конкретным случаям (например, при необходимости учета неидеальности газа-носителя, нелинейности изотермы адсорбции хроматографируемого вещества и т.д.).

В монографии⁴ обращается внимание на то, что в газодсорбционной хроматографии следует прежде всего учитывать влияние газа-носителя на сорбируемость компонентов разделяемой смеси (табл. 8). Обсуждая результаты исследования удерживания компонентов четырех смесей (пропан–бутан, гелий–метан, оксид углерода–метан, гелий–оксид углерода) на угле АГ-2 с тремя газами-носителями (водород, воздух, диоксид углерода) при 25°C , авторы отмечают, что удерживаемый объем плохо сорбируемого вещества резко уменьшается при замене водорода диоксидом углерода.

Таблица 8. Влияние природы газа-носителя на разделение смесей при использовании в качестве адсорбента угля АГ-2 (температура 25°C).⁴

Газ-носитель	Смесь	V_N , мл
Диоксид углерода	Пропан + бутан	25 + 247
Воздух	То же	99 + 305
Водород	»	255 + 630
Диоксид углерода	Гелий + метан	10 + 1739
Воздух	То же	151 + 3744
Водород	»	237 + 464
Диоксид углерода	Гелий + оксид углерода	10 + 682
Воздух	То же	151 + 1235
Водород	»	237 + 1540

Ко времени опубликования монографии⁴ в литературе не было однозначного ответа на вопрос о зависимости удерживаемого объема от давления газа-носителя. Это связано, в частности, с невысокой точностью хроматографических измерений в начальный период развития газодсорбционной хроматографии и ограниченным выбором газов-носителей. Внедрение в хроматографическую практику капиллярных колонок, характеризующихся повышенной по сравнению с насадочными колонками разрешающей способностью, позволило установить четкую зависимость величин относительного удерживания от давления газа-носителя даже в области небольших давлений.

В заключение отметим, что положительное влияние на развитие газодсорбционной хроматографии оказала разработка теории удерживания в газожидкостной хроматографии. В рамках этой теории было показано влияние взаимодействий сорбата с газом-носителем в газовой фазе на величины удерживания (см., монографии^{77, 104, 105}). Логическим продолжением развития теории удерживания в газовой хроматографии стало изучение взаимодействий хроматографируемого соединения как в газовой, так и в неподвижной (адсорбент) фазах.

2. Удерживание сорбата с учетом взаимодействий в газовой и в адсорбционной фазах

Теоретические аспекты влияния природы и давления газа-носителя на чистый удерживаемый объем или коэффициент распределения в газожидкостной хроматографии рассмотрены в ряде исследований (см., например, ^{106–112}). Показано, что влияние газа-носителя на величины удерживания обусловлено взаимодействием молекул как сорбата и газа-носителя в газовой фазе, так и растворенных в неподвижной жидкой фазе газа-носителя и сорбата, а также изменением свойств неподвижной жидкой фазы при растворении в ней газа-носителя.

По-видимому, в газоадсорбционной хроматографии на процесс разделения наибольшее влияние оказывают воздействия газа-носителя на адсорбцию хроматографируемого вещества, а не его взаимодействия с сорбатом в газовой фазе. В этой связи следует отметить работу Сато с соавт.¹⁷, в которой влияние газа-носителя на абсолютные величины удерживания рассматривается (в рамках адсорбционной теории Ленгмюра) как результат его адсорбции. Несмотря на то, что результаты такого подхода дают возможность установить причины экспериментально наблюдаемого уменьшения объема удерживания от природы газа-носителя, полного адекватного объяснения всех основных закономерностей не дано.

Впервые достаточно подробно эту проблему для газоадсорбционной хроматографии рассмотрел Локке.¹¹³ Для некоторых хроматографических систем, отличающихся типом изотермы адсорбции и природой газа-носителя, он предложил ряд уравнений, связывающих коэффициент распределения с давлением и учитывающих неидеальность газа-носителя. Как и в газожидкостной хроматографии (см., например,¹⁰⁷) коэффициент распределения в этих уравнениях зависит от среднего давления в колонке и уменьшается по мере роста давления неидеального газа-носителя.

Несмотря на правильную и приоритетную постановку важной проблемы, в выражениях, полученных Локке, содержится ряд неточностей. Одна из них была отмечена Янгом,¹¹⁴ остальные обсуждаются в работе ¹³.

Межфазный коэффициент распределения согласно Локке ¹¹³ определяется выражением

$$K = \frac{N_a V_m}{N_m S}, \quad (9)$$

где N_a и N_m — число молей сорбата, адсорбированного на поверхности адсорбента и в газовой (подвижной) фазе соответственно; V_m — объем подвижной фазы в колонке; S — площадь поверхности адсорбента.

В соответствии с работой ¹¹³ для N_a можно записать выражение:

$$N_a = kSf, \quad (10)$$

где k — адсорбционная константа, f — фугитивность (летучесть) сорбата.

Для фугитивности справедливо соотношение

$$\ln f = \ln P_s + \frac{P_m}{RT} [B_{22} - (1-y)^2(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})], \quad (11)$$

где P_s — парциальное давление сорбата, P_m — среднее давление газа-носителя, y — мольная доля сорбата в газе-носителе, B_{11} и B_{22} — вторые вириальные коэффициенты чистого сорбата и газа-носителя соответственно, B_{12} — второй вириальный коэффициент, отражающий взаимодействие между молекулами сорбата и газа-носителя.

Используя тот же подход и те же допущения, что и Локке ¹¹³ (а именно, что размер пробы мал и, следовательно, изотермы адсорбции сорбатов линейны) Гзубрут с

соавт.¹³ установил следующее выражение для коэффициента распределения, учитывающее как влияние неидеальности газа-носителя в газовой фазе, так и его адсорбцию на поверхности адсорбента

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{(2B_{12} - V_0)}{RT} P_m, \quad (12)$$

где

$$K_0 = K(P \rightarrow 0), \quad (13)$$

V_0 — молярный объем чистого сорбата,

$$P_m = P_0 J_3^4, \quad (14)$$

$$J_3^4 = \frac{3}{4} \frac{(P_i/P_0)^4 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}, \quad (15)$$

P_i и P_0 — давление газа-носителя на входе в колонку и выходе из нее соответственно.

С помощью приведенных выше уравнений авторы работы ¹³ объяснили экспериментальные данные по удерживанию метана, полученные на насадочной колонке с Пирапаком S при 0°C и использовании He, Ar и CO₂ в качестве газов-носителей. Было найдено, что во всех случаях влияние неидеальности газа-носителя на чистый удерживаемый объем гораздо меньше, чем влияние адсорбции газа-носителя. Относительная степень адсорбции газа-носителя возрастает в ряду He < Ar < CO₂.

Уравнения для удерживаемого объема или времени удерживания при учете нелинейности изотермы адсорбции получены многими исследователями. Наиболее общие уравнения, учитывающие отклонение изотермы адсорбции адсорбата от линейной из-за межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбат и адсорбат – газ-носитель в газовой фазе предложены Валентином и Гиошоном.¹¹⁵

$$n_1^g = f \frac{y V_m}{RT}, \quad (16)$$

$$f = P \left(1 - \frac{BP_s}{RT} \right), \quad (17)$$

$$B = B_{11}y^2 + 2B_{12}y(1-y) + B_{22}(1-y)^2, \quad (18)$$

где n_1^g — число молей адсорбата в газовой фазе, y — мольная доля адсорбата в газовой фазе, V_m — объем газовой фазы в колонке, B — второй вириальный коэффициент газовой смеси (газ-носитель – сорбат), B_{11} и B_{22} — вторые вириальные коэффициенты чистого сорбата (1) и газа-носителя (2) соответственно, B_{12} — второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействия адсорбата и газа-носителя.

Влияние неидеальности подвижной фазы и ее адсорбции на адсорбенте в газоадсорбционной хроматографии были учтены Мартайром ¹¹⁶ в уравнении, связывающим истинный удельный удерживаемый объем $V_{g,0}^T$, который наблюдался бы с идеальным несорбирующимся газом или при «нулевом» давлении газа, с измеряемым удельным удерживаемым объемом

$$\lg V_g^T = \lg V_{g,0}^T + \frac{2B_{12}P_m}{RT} \left(1 - \frac{\phi}{y} \right), \quad (19)$$

где B_{12} — второй смешанный вириальный коэффициент адсорбата и газа-носителя, ϕ и y — доли адсорбата соответственно в адсорбированном монослое и газовой фазе при равновесии; уравнение получено в предположении, что используется однородный адсорбент.

Отношение ϕ/y называется фактором удерживания для данного газа-носителя. При выводе уравнения (19) считалось, что этот коэффициент мал, поэтому закон Генри еще

выполняется для газа-носителя в диапазоне используемых давлений, P_m относительно невелико, следовательно, степень адсорбции газа-носителя остается пренебрежимо малой.

Пошкус¹¹ получил вириальное уравнение для удерживаемого объема, учитывающее влияние парных взаимодействий молекул адсорбата и газа-носителя как в газовой фазе ($A_g \dots B_g$), так и в адсорбированном состоянии ($A_{ads} \dots B_{ads}$), а также взаимодействий адсорбат–адсорбат ($A_{ads} \dots A_{ads}$)

$$V_N(c_1) = K_{1,1} + 2(K_{2,11} + 2K_{1,1}B_{11})c_1 + K_{2,12} + 2K_{1,1}B_{12}[(c_2 - c_1) - 2(B_{12} - B_{22})c_1c_2], \quad (20)$$

где $K_{1,1}$ — константа Генри для адсорбата, $K_{2,11}$ и $K_{2,12}$ — вторые вириальные адсорбционные коэффициенты, учитывающие парные взаимодействия соответственно между адсорбированными молекулами адсорбата ($A_{ads} \dots A_{ads}$) и между адсорбированными молекулами адсорбата и газа-носителя ($A_{ads} \dots B_{ads}$), B_{11} , B_{22} — вторые вириальные коэффициенты для чистого адсорбата и чистого газа-носителя соответственно, c_1 и c_2 — концентрации соответственно адсорбата (1) и газа-носителя (2), B_{12} — второй вириальный коэффициент, характеризующий межмолекулярные взаимодействия адсорбат–газ-носитель.

По данным Пошкуса,¹¹ относительная разность величин V_N и $K_{1,1}$, обусловленная влиянием на V_N взаимодействий молекул адсорбата и газа-носителя, выражается уравнением

$$\frac{V_N - K_{1,1}}{K_{1,1}} = \left(\frac{K_{2,12}}{K_{1,1}} + 2B_{12} \right) \frac{P_m}{RT}. \quad (21)$$

Для ряда систем адсорбат (аргон, бензол, циклогексан)–газ-носитель (He , H_2 , N_2 , Ar)–адсорбент (графитированная термическая сажа) теоретически оценены вклады парных взаимодействий в удерживаемый объем сорбата. В области температур, в которой проводились определения $K_{1,1}$, при использовании He в качестве газа-носителя взаимодействия адсорбат–газ-носитель увеличивают V_N на десятки доли процента в основном за счет межмолекулярных взаимодействий в газовой фазе. При использовании других газов-носителей (H_2 , N_2 , Ar) межмолекулярные взаимодействия $A_g \dots B_g$, как и $A_{ads} \dots B_{ads}$, уменьшают величину истинного удерживаемого объема, причем вклады обоих взаимодействий близки по порядку величины. При $P = 101$ кПа суммарное влияние указанных взаимодействий на V_N может достигать нескольких процентов.

Рудзинский¹¹⁷ подробно и строго описал зависимости объема удерживания от неидеальных взаимодействий сорбата в газовой и поверхностной фазах.

Во всех рассмотренных выше работах в качестве величины удерживания использовался удельный объем. Однако для расчета этой величины необходимо знать количество адсорбента в колонке, точное определение которого имеет определенные трудности, особенно в капиллярных колонках. Кроме того, удельный объем удерживания — это абсолютная величина, а в газовой хроматографии определение абсолютных величин связано с существенно большими ошибками, чем определение относительных величин удерживания. Поэтому представлялось целесообразным получить соответствующие уравнения для относительных величин удерживания (фактор удерживания, относительное время удерживания, индекс удерживания), отражающие их зависимость от давления (и природы) газа-носителя.

Нами использованы разновидности нового варианта уравнения Ленгмюра,⁹⁵ основанном на учете замещения адсорбированных молекул газа-носителя молекулами сорбата

$$a_i = \frac{l_i a_{mi} K_i P_i}{1 + K_i l_i P_i + K_{imi} l_m P_m}, \quad (22a)$$

$$a_i = \frac{a_{mi} K_i c_i}{1 + K_i c_i + K_{imi} l_m P_m}, \quad (22b)$$

$$a_i = \frac{a_{mi} b_i P_i}{1 + b_i P_i + b_{mi} P_m}, \quad (22b)$$

где a_i — поверхностная концентрация адсорбированного соединения i ; l_i и l_m — постоянные переводные коэффициенты для соединений m и i соответственно; P_i и c_i — соответственно парциальное давление и концентрация соединения i в смеси с газом-носителем; $K_{imi} = K_i/K_{im}$; K_{im} — константа равновесия обратимого процесса замещения адсорбированного вещества m веществом i ; P_m — среднее парциальное давление газа-носителя в колонке; $c_i = l_i P_i$, $c_m = l_m P_m$, a_{mi} — емкость монослоя для соединения i ; K_i — константа равновесия обратимого процесса адсорбции вещества i в системе газ–адсорбент; $b_i = l_i K_i$; $b_{mi} = l_m K_{imi}$.

Основное отличие трактовки данных уравнений от классического уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра для смеси веществ¹¹⁸ заключается в том, что адсорбционный коэффициент при P_m определяется свойствами как газа-носителя, так и хроматографируемого вещества, что является следствием учета реакции замещения.

Скорость движения хроматографической зоны w_i для соединения i в хроматографической колонке, заполненной адсорбентом, может быть описана уравнением^{119–121}

$$w_i = u \left[1 + \frac{V_s}{V_m} \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{P_m} \right]^{-1}, \quad (23)$$

где u — линейная скорость газа-носителя в колонке, V_s и V_m — объемы твердой (адсорбент) и газовой фаз в колонке соответственно, a_i — концентрация летучего хроматографируемого соединения i в адсорбенте, c_i — концентрация сорбата i в газовой фазе.

Из уравнения (23) вытекает выражение для времени удерживания t_i хроматографируемого соединения:

$$t_i = \frac{L}{w_i} = \frac{L}{u} \left[1 + \frac{V_s}{V_m} \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{P_m} \right] = t_M \left[1 + \frac{V_s}{V_m} \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{P_m} \right], \quad (24)$$

где L — длина колонки (перепад давления газа-носителя вдоль колонки не учитывается), $t_M = L/u$ — мертвое время колонки (время удерживания несорбирующегося компонента).

Преобразовав уравнение (24), можно получить следующее простое выражение для фактора удерживания k_i соединения i :

$$k_i(C_i, P_m) = \frac{t_i - t_M}{t_M} = \frac{V_s}{V_m} \left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right)_{P_m}. \quad (25)$$

Для частного случая, когда изотерма адсорбции линейна ($a_i = K_i c_i$) из уравнения (25) получается известное выражение для фактора удерживания⁶⁵

$$k_i = K_i \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (26)$$

где K_i — константа распределения хроматографируемого соединения i между неподвижной и подвижной фазами, $\beta = V_m/V_s$ — фазовое отношение в колонке.

В общем случае фактор удерживания можно представить также уравнением:⁶⁵

$$k_i = \frac{V_{Ri}(c_i, P_m) - V_M}{V_M}, \quad (27)$$

где V_{Ri} — удерживаемый объем вещества i .

Комбинируя уравнения (25) и (27), получаем

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i}\right)_{P_m} = \frac{V_{Ri}(c_i, P_m) - V_M}{V_s} = V_V(c_i, P_m), \quad (28a)$$

где V_V — объем сорбента.

Если выразить a_i в единицах поверхностной концентрации, то

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial c_i}\right)_{P_m} = \frac{V_{Ri}(c_i, P_m) - V_M}{S} = V_s(c_i, P_m), \quad (28b)$$

Таким образом, производная изотермы адсорбции представляет собой удельный объем удерживания, рассчитанный на единицу объема сорбента V_V или единицу поверхности адсорбента V_s . Отметим, что ранее в наших работах (см., например,⁸³⁾ величина $\partial a_i / \partial c_i$ обозначалась как эффективная константа распределения, поскольку для линейной изотермы $\partial a_i / \partial c_i = K_{i,ef}$.

Для получения аналитической зависимости фактора удерживания от давления газа-носителя P_m воспользуемся выражением (25), а в качестве выражений для изотермы адсорбции возьмем уравнения (22б) и (22в). После несложных преобразований получаем

$$k_i = g_i \frac{(1 + b_{mi}P_m)}{(1 + b_iP_i + b_{mi}P_m)^2}, \quad (29)$$

где $g_i = a_{mi}b_i/\beta l_i$.

Поскольку адсорбция традиционно используемых газов-носителей адсорбентом обычно весьма мала (т.е. $b_{mi}P_m \ll 1$), то выражение (29) целесообразно разложить в ряд Маклорена по $b_{mi}P_m$. Ограничим разложение двумя первыми членами этого ряда

$$k_i \approx k_{i0} - k_{i0} \frac{b_{mi}(1 - b_iP_i)}{(1 + b_iP_i)} P_m = k_{i0} \left[1 - \frac{b_{mi}(1 - b_iP_i)}{1 + b_iP_i} P_m \right], \quad (30)$$

$$k_{i0} = k_i(\text{при } P_m = 0) = \frac{g_i}{(1 + b_iP_i)^2}. \quad (31)$$

Отметим, что данный ряд Маклорена в соответствии с признаком Даламбера¹²² является сходящимся, если $b_iP_i < 1$. По нашей оценке, это условие выполняется для сорбции углеводородных газов на Al_2O_3 в области давлений газа-носителя до 10 атм (т.е. в диапазоне традиционно используемых в газовой хроматографии давлений).

В результате разложения в ряд Маклорена дроби $(1 - b_iP_i)/(1 + b_iP_i)$ приближенно можно записать

$$\frac{1 - b_iP_i}{1 + b_iP_i} \approx 1 - 2b_iP_i, \quad (32)$$

следовательно

$$k_i \approx k_{i0} - k_{i0}b_{mi}(1 - 2b_iP_i)P_m. \quad (33)$$

Если $b_iP_i \ll 1$, то уравнение (33) может быть представлено и в более простой форме

$$k_i \approx k_{i0} - k_{i0}b_{mi}P_m, \quad (34)$$

Таким образом, фактор удерживания в газоадсорбционной хроматографии является линейной функцией от среднего давления газа-носителя P_m . Отметим также, что с увеличением давления газа-носителя, во-первых, уменьшается фактор удерживания k_i и, во-вторых, первый член выражения (34) представляет собой фактор удерживания хроматографируемого соединения при «нулевом» давлении газа-носителя, т.е. именно эту величину следует рассматривать как хроматографическую константу сорбата.

Таблица 9. Параметры уравнения (34) для следующих условий эксперимента: кварцевая капиллярная колонка 50 м × 0.32 мм, адсорбент Al_2O_3/KCl , температура 90°С, газы-носители N_2 и CO_2 , давление на входе в капиллярную колонку 1–5 атм.⁹⁵

Сорбат	k_{i0}		$k_{i0}b_m$		Коэффициент корреляции		Сводная дисперсия	
	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
Пропан	0.887	0.699	0.008	0.062	0.937	0.993	0.005	0.011
Бутан	1.703	1.278	0.025	0.117	0.937	0.998	0.014	0.008
Бутен-1	3.708	2.719	0.057	0.286	0.961	0.996	0.024	0.035

Для проверки полученного уравнения нами были использованы экспериментальные данные по зависимости фактора удерживания углеводородных газов от среднего давления различных газов-носителей в капиллярных колонках с оксидом алюминия (табл. 9). Как следует из данных, представленных в таблице, зависимости $k_i = f_i(P_m)$ линейны и характеризуются отрицательным наклоном, т.е. линейное уравнение (34) хорошо согласуется с экспериментальными данными (коэффициент корреляции во всех рассмотренных случаях > 0.9).

Аналогичный подход был использован для получения зависимости относительного времени удерживания и индекса удерживания от давления газа-носителя.

Рассмотрим зависимость относительного времени удерживания двух соединений i и j от среднего давления газа-носителя P_m

$$a_{ij} = \frac{k_i}{k_j} = \frac{k_{i0}}{k_{j0}} \left(1 - \frac{b_{mi}(1 - b_iP_i)}{1 + b_iP_i} P_m \right) / \left(1 - \frac{b_{mj}(1 - b_jP_j)}{1 + b_jP_j} P_m \right). \quad (35)$$

Разложив выражение (35) в ряд Маклорена по P_m и ограничившись первыми двумя членами ряда, получим

$$\alpha_{ij} \approx \alpha_{ij0} + \alpha_{ij0}(b_{mj}\lambda_j - b_{mi}\lambda_i)P_m, \quad (36)$$

где $\alpha_{ij0} = k_{i0}/k_{j0}$ — предельная величина относительного удерживания при $P_m \rightarrow 0$; $\lambda_i = (1 - b_iP_i)/(1 + b_iP_i)$; $\lambda_j = (1 - b_jP_j)/(1 + b_jP_j)$.

Поскольку обычно $b_iP_i \ll 1$ и $b_jP_j \ll 1$, то λ_i и λ_j близки к единице, следовательно,

$$\alpha_{ij} \approx \alpha_{ij0} + \alpha_{ij0}(b_{mj} - b_{mi})P_m. \quad (37)$$

Таким образом, величина относительного удерживания в области небольших давлений газа-носителя также линейно зависит от давления газа-носителя. Например, для открытой капиллярной колонки с твердым адсорбентом Al_2O_3 (модификатор KCl) экспериментальная зависимость относительного удерживания для бутена-1 (стандарт — пропилен) от среднего давления газа-носителя P_m описывается линейным уравнением типа (37). Коэффициент корреляции при описании экспериментальных данных уравнением (37) составляет 0.93, а сводная дисперсия — 0.092.

Поскольку в газоадсорбционной хроматографии также используется индекс удерживания,² приведем выражение для линейной зависимости этой величины от среднего давления газа-носителя в хроматографической колонке

$$I_i = I_{i0} + b_{Ii}P_m, \quad (38)$$

где I_{i0} — предельная величина индекса удерживания i хроматографируемого соединения при P_m , стремящемся к нулю;

$$I_{i0} = 100n + 100 \frac{\lg \alpha_{in0}}{\lg \alpha_{(n+1)n0}}, \quad (39)$$

b_{li} — коэффициент,

$$b_{li} = \frac{43.43}{[\lg \alpha_{(n+1)n0}]^2} [(b_{mn} - b_{mi}) \lg \alpha_{(n+1)n0} - (b_{mn} - b_{m(n+1)}) \lg \alpha_{in0}], \quad (40)$$

α_{in0} — предельная величина относительного удерживания соединения i по отношению к стандарту, молекула которого содержит n атомов углерода; $\alpha_{(n+1)n0}$ — предельная величина относительного удерживания стандартов (например, n -алканов, молекула которых содержит $(n+1)$ и n атомов углерода).

Подход, развитый в работе⁹⁵, позволил разработать новые представления о влиянии газа-носителя на относительные величины удерживания в газоадсорбционной хроматографии. Полученные линейные зависимости относительных величин удерживания от среднего давления газа-носителя в колонке удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Установленные в работе⁹⁵ общие закономерности целесообразно принимать во внимание при проведении прецизионных аналитических и физико-химических исследований.

VI. Влияние газа-носителя на размывание хроматографических зон в газоадсорбционной хроматографии

На размывание хроматографических зон в процессе их перемещения вдоль колонки оказывают влияние характер движения газа-носителя в колонке, диффузия разделяемых веществ в подвижной и неподвижной фазах, скорости межфазного массообмена и характеристики используемого адсорбционного слоя.^{6, 71, 107, 123–130} Теория размывания хроматографических зон подробно рассмотрена в монографиях^{2, 65, 71} и в работах^{20, 125–127, 131–134}. Поэтому этот раздел авторы обзора излагают в сжатой форме.

Основной вклад в разработку теории размывания в хроматографических колонках внесли Ван-Деемтер,¹³⁵ Голей^{125–127, 132} и Гиддингс,^{133, 134} результаты теоретических разработок которых успешно применяются в хроматографии.

1. Насадочные колонки

Наиболее широко в хроматографии на насадочных колонках используется уравнение Ван-Деемтера,¹³⁵ которое для газоадсорбционной хроматографии может быть представлено в форме зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H) от линейной скорости газа-носителя (u).

$$H = A + \frac{B}{u} + C_s u, \quad (41)$$

$$A = 2\lambda d_p, \quad (42)$$

$$B = 2\gamma D_g, \quad (43)$$

$$C_s = C \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_p}{D_s}, \quad (44)$$

где λ — безразмерный коэффициент, характеризующий неоднородность набивки колонки, d_p — диаметр частиц насадки, γ — коэффициент извилистости, D_g — коэффициент диффузии сорбата в газовой фазе, k — фактор удерживания, D_s — коэффициент диффузии сорбата в неподвижной (стационарной) фазе, C — постоянный коэффициент.

Рассмотрим физический смысл отдельных членов уравнения Ван-Деемтера.

Член A учитывает вихревую диффузию. Вихревая диффузия как фактор размывания в колонках с насадкой обусловлена многоканальностью путей газа-носителя в насадке и их неидентичностью (поэтому времена переноса отдельных молекул вещества потоком газа-носителя вдоль колонки различны). В результате указанных выше процессов и происходит размывание хроматографических зон, связанное с вихревой диффузией.

Член B/u учитывает молекулярную продольную диффузию. Продольная диффузия обусловлена известными законами диффузии Фика, которые действуют не только в неподвижной газовой фазе, но и в движущемся потоке. Диффузия сорбата в сторону меньших концентраций приводит к симметричному размыванию зоны.

Член $C_s u$ учитывает сопротивление массопередаче в системе газ-адсорбент. Величина C_s обусловлена медленностью массопередачи (массообмена) между газовой фазой и адсорбентом.

Процесс размывания полос — достаточно сложное физическое явление. Поэтому уравнение Ван-Деемтера (как, впрочем, и другие уравнения), по нашему мнению, приближенно описывает основные физические процессы размывания. В пользу такой позиции свидетельствует и тот факт, что для описания процессов размывания предложен целый ряд уравнений.⁷¹

Наиболее общим, учитывающим основные факторы, влияющие на размывание хроматографических зон в насадочной колонке в широком интервале скоростей газа-носителя, является уравнение Гиддингса¹²⁴

$$H = \left[\frac{1}{A} + \frac{1}{C_m u} \right]^{-1} + \frac{B}{u} + C_u. \quad (45)$$

Физический смысл величин A и B/u раскрыт выше, причем $B = 2D_g$ (D_g — коэффициент диффузии хроматографируемого соединения в газовой фазе); C_m — коэффициент сопротивления массопередаче в газовой фазе при сопряженном коэффициенте вихревой диффузии, $C_m = \beta^2 d_p^2 / 2D_g$; β — коэффициент, характеризующий многоканальность насадки и диффузию в газовой полости; величина C_u обусловлена внутри- и внешедиффузионной массопередачей.

Все члены этого уравнения (исключая $C_m u$) были использованы в классическом уравнении Ван-Деемтера¹³⁵ для описания размывания полос хроматографируемых соединений. Сопряженная теория вихревой диффузии, развитая Гиддингсом, позволила устранить ряд противоречий, наблюдаемых при интерпретации экспериментальных данных с использованием уравнения Ван-Деемтера (например, зависимость члена A от скорости потока газа-носителя, отрицательные значения A и др.). Однако определить коэффициенты уравнения Гиддингса достаточно сложно. В некоторых случаях удовлетворительные результаты дает использование графических методов.¹³⁶

Келлер и Гиддингс¹³⁷ предложили вариант этого уравнения в следующей форме:

$$H = \left[\frac{1}{2\lambda d_p} + \frac{1}{\omega (d_p^2 / D_g) u} \right]^{-1} + \frac{2\gamma D_g}{u} + \mu \frac{d_p^2}{D_g} u + \nu \frac{d_p^2}{D_g} u, \quad (46)$$

где ω , μ , ν — постоянные, зависящие от коэффициента емкости хроматографируемого соединения. Предпоследний член уравнения обусловлен внешедиффузионной, а последний — внутريدиффузионной массопередачей.

При учете градиента давления (см., например, монографию⁷¹) из предыдущего уравнения можно выделить часть, на величину которой оказывают влияние свойства газа-носителя (коэффициент диффузии в газовой фазе, а также перепад давления и линейная скорость газа-носителя на выходе из колонки, которые зависят также от вязкости газа-носителя).

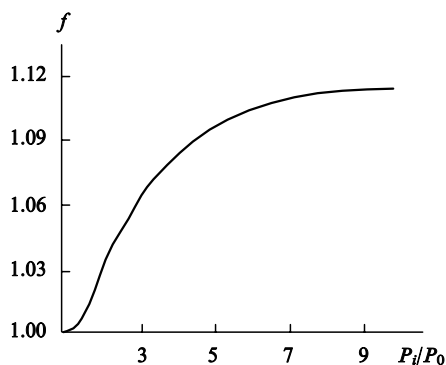


Рис. 12. Зависимость поправочного коэффициента f от отношения давлений газа-носителя на входе в колонку и на выходе из нее.¹³⁰

$$H_g = \left\{ \frac{2\gamma D_g}{u_0} + \left[\frac{1}{2\lambda d_p} + \frac{1}{\omega(d_p^2/D_g)u} \right]^{-1} + \mu \frac{d_p^2}{D_g} u \right\} f, \quad (47)$$

$$f = \frac{9}{8} \frac{[(P_i/P_0)^4 - 1][(P_i/P_0)^2 - 1]}{[(P_i/P_0)^3 - 1]^2}. \quad (48)$$

Величина f является функцией отношения давлений на входе в колонку и выходе из нее (P_i/P_0). Зависимость f от P_i/P_0 представлена на рис. 12. При P_i/P_0 в интервале от 1.0 до 7.0 значение f увеличивается на $\sim 10\%$. Поэтому в приближенных вычислениях величину f можно не принимать во внимание.

Из приведенных выше уравнений следует, что свойства используемого газа-носителя оказывают значительное влияние на высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ).

Лимитирующим фактором в размывании обычно является медленность массопередачи. В области высоких скоростей газа-носителя использование водорода (вместо, например, диоксида углерода) позволяет повысить эффективность хроматографической колонки и, следовательно, сократить продолжительность анализа. Данная особенность хроматографического процесса в области высоких скоростей обусловлена большими значениями коэффициентов диффузии хроматографируемых соединений в водороде.

Немногочисленные проверки уравнений, отражающих зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя, в основном их подтвердили (см., например,^{15, 18, 65, 138, 139}). Отметим, что для оценки отдельных членов приведенных выше уравнений можно использовать расчетные значения коэффициентов диффузии в газе-носителе. Эти методы подробно описаны в работах^{136, 140}. В качестве примера на

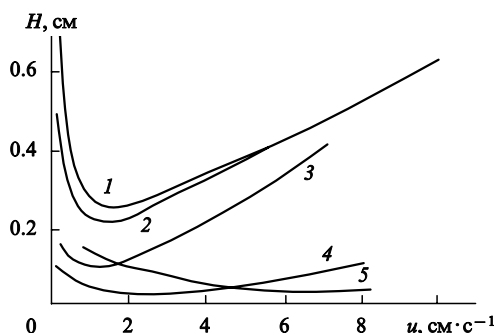


Рис. 13. Зависимость эффективности колонки от линейной скорости потока и от природы газа-носителя.⁴⁹
Газ-носитель: 1 — метан, 2 — азот, этан, этилен, 3 — четыреххлористый углерод, 4 — азот, 5 — гелий.

рис. 13 приведены зависимости $H = f(u)$ для различных газов-носителей, полученные на насадочной колонке с Пирапаком S.

При использовании газов-носителей с меньшим коэффициентом диффузии (большей молекулярной массой), чем у водорода, будет наблюдаться увеличение эффективности хроматографической колонки при низких скоростях газового потока, однако для экспресс-анализа целесообразно использовать газы с большой скоростью массообмена, т.е. высоким коэффициентом диффузии.

2. Капиллярные газодсорбционные колонки

В капиллярных колонках отсутствует член вихревой диффузии, связанный с многоканальностью движения газа в насадочных колонках. Наиболее подробно зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя в капиллярной газодсорбционной хроматографии обсуждается в книге².

Для описания размывания хроматографических зон в открытых капиллярных колонках с пористым слоем, содержащим неподвижную жидкую фазу, Голей получил следующее уравнение:¹²⁷

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{(1 + k)^2} + \frac{(8 + 32k)a_2}{(1 + k)^2} + \frac{8k^2}{(1 + k)^2} \frac{a_1^2}{a_2} \right] \frac{r^2 u}{24D_g} + \left[\frac{k^3}{6(1 + k)^2} \frac{1 + 2a_2}{r_s} \right] \frac{r^2 u}{K^2 D_1}, \quad (49)$$

где k — фактор удерживания хроматографируемого вещества, $a_1 = d/r$ (d — средняя длина извилистых каналов в пористом слое на внутренних стенках колонки), r_s — отношение площадей поверхности сорбента (жидкой фазы) и поверхности стенки капилляра, $a_2 = d_g/r$ (d_g — эффективная толщина газового слоя в пористом слое сорбента, расположенном на внутренних стенках колонки, r — внутренний радиус капиллярной колонки), K — коэффициент распределения (равновесия) хроматографируемого вещества между неподвижной и подвижной фазами, D_1 — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в сорбирующей фазе.

Величина последнего члена, отражающего сопротивление массопередаче в пленке жидкой фазы, расположенной на твердом носителе, обратно пропорциональна r_s . Таким образом, уравнение (49) отражает тот факт, что с увеличением пористости пристеночного слоя эффективность капиллярной колонки должна увеличиваться (ВЭТТ уменьшается с увеличением r_s). Следовательно, идея создания (реализации) капиллярной колонки с пористым слоем твердого носителя на внутренних стенках капилляра была заложена уже при выводе этого уравнения.

Однако необходимо отметить, что данное уравнение, как, впрочем, и другие уравнения Голя, непосредственно относится прежде всего к области газожидкотвердофазной (или газожидкостной) хроматографии. Но, как отмечается в монографии², уравнение (49) вполне можно применить и к области газодсорбционной хроматографии, если принять, что r_s — это отношение величины поверхности адсорбента к поверхности стенки капилляра, а D_1 заменить на D_s , т.е. на коэффициент диффузии хроматографируемого соединения в твердом слое адсорбента.

Уравнение для зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для газодсорбционной хроматографии было предложено также Гиддингсом.^{133, 134} Функционально уравнение Гиддингса не отличается от уравнения Голя и первые члены уравнения Гиддингса практически совпадают с первыми членами уравнения Голя. Отличие заключается, во-первых, в члене, отражающем сопротивление массопередаче в адсорбционном слое, расположенном на внутренних стен-

ках капиллярной колонки, и, во-вторых, в учете влияния перепада давления газа-носителя в колонке на размывание. Уравнение Гиддингса можно представить в следующей форме:

$$H = \frac{2D_g}{u_0} + \left[\frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \right] \frac{r^2 u}{D_g} f_1 + \quad (50)$$

$$+ \frac{8}{a_k u_m} \left(\frac{k}{k+1} \right)^2 \frac{V_m}{S} f_h u_0 f_2,$$

$$u_0 = \frac{L}{t_M f_2}, \quad (51)$$

$$f_2 = \frac{3}{2} \frac{[(P_i/P_0)^2 - 1]}{[(P_i/P_0)^3 - 1]}, \quad (52)$$

где a_k — коэффициент аккомодации, u_m — средняя скорость молекул хроматографируемого вещества в газовой фазе, V_m — объем газовой фазы в колонке, S — общая поверхность слоя адсорбента в колонке, f_h — фактор гетерогенности адсорбента.

Если пренебречь влиянием перепада давления на размывание хроматографической зоны (т.е. принять $f_2 \approx 1$, $f_1/f_2 \approx 1$),²⁰ то уравнение (50) можно представить в виде

$$H = \frac{2D_g}{u} + \left(\frac{C'_m}{D_g} + C_A \right) u, \quad (53)$$

или

$$H = \frac{2D_g}{u} + Cu, \quad (54)$$

$$Hu = 2D_g + Cu^2, \quad (55)$$

(напомним, что $2D_g = B$), где

$$C = \frac{C'_m}{D_g} + C_A = C_m + C_A, \quad (56)$$

$$C'_m = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} r^2, \quad (57)$$

$$C_A = \frac{8}{a_k u_m} \frac{V_m}{S} f_h \frac{k}{(1+k)^2}, \quad (58)$$

$$C_m = \frac{C'_m}{D_g}. \quad (59)$$

Впервые оценку коэффициентов сопротивления массопередаче на основе уравнения (55) для 1,3-бутадиена на открытой адсорбционной (адсорбент — оксид алюминия) капиллярной колонке провели голландские исследователи Де Нийс и Де Зеув.¹⁴¹ Они определили для 1,3-бутадиена коэффициенты сопротивления массопередаче: в газовой фазе $G_m(\text{He}) = 1.3 \cdot 10^{-4}$ с, $G_m(\text{N}_2) = 4.6 \cdot 10^{-4}$ с и в неподвижной фазе $C_A = 1.8 \cdot 10^{-4}$ с. Приведенные данные показывают, что природа газа-носителя влияет на величину G_m : чем меньше коэффициент диффузии (больше молекулярная масса газа-носителя), тем большее размывание хроматографической зоны происходит за счет увеличения вклада сопротивления массопередаче в газовой фазе и тем значительнее уменьшается эффективность колонки в области больших скоростей.

Авторы работы²⁰ провели аналогичное исследование для капиллярной газoadсорбционной колонки фирмы «Хром-пак» (Голландия), на внутренние стенки которой был нанесен слой адсорбента $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$. Результаты представлены в табл. 10. Как следует из представленных в таблице данных, основной вклад в размывание зон хроматографируемых

Таблица 10. Коэффициенты уравнения (55) для углеводородных газов, разделяемых на капиллярной колонке с оксидом алюминия.²⁰

Газ-носитель	Расчет		Эксперимент	
	$D_g, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$B, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$B, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$C, \text{с}$
<i>Хроматографируемое соединение — этан</i>				
He	0.68	1.36	1.2	2.4
N ₂	0.22	0.44	0.45	6.8
CO ₂	0.175	0.35	0.36	8.0
<i>Хроматографируемое соединение — пропан</i>				
He	0.56	1.12	0.96	3.0
N ₂	0.17	0.34	0.36	8.6
CO ₂	0.14	0.28	0.29	11.0
<i>Хроматографируемое соединение — н-бутан</i>				
He	0.43	0.86	0.80	7.2
CO ₂	0.11	0.22	0.22	24.0

соединений вносит член C , отражающий сопротивление массопередаче.

Влияние газа-носителя на коэффициенты сопротивления внешней и внутренней массопередаче для капиллярной адсорбционной колонки с оксидом алюминия оценено в работе¹⁴². Полученные данные приведены в табл. 11. Видно, что общий коэффициент сопротивления массопередаче для *n*-бутана (C) в 2.4 раза меньше в газе-носителе водороде, чем в азоте, причем это различие обусловлено соответствующей разницей коэффициентов сопротивления массопередаче в слое оксида алюминия. Поэтому при использовании колонки в условиях экспресс-анализа необходимо применять в качестве газа-носителя водород.

Таблица 11. Коэффициенты диффузии и сопротивления массопередаче для *n*-бутана в водороде и азоте.¹⁴²

Параметр	Газ-носитель	
	водород	азот
$D_g, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	0.625	0.162
Коэффициент сопротивления массопередаче, 10^{-3} с		
C_m	1.8	6.9
C_s	1.8	1.8
C	3.6	8.7

Относительно «тяжелые» газы-носители должны существенно увеличивать эффективность хроматографической колонки в области малых скоростей газа-носителя за счет уменьшения размывания хроматографических зон, обусловленного продольной молекулярной диффузией. Это экспериментально подтверждено в работе¹⁰¹. Анализ представленных в табл. 12 и на рис. 14 экспериментальных данных позволил выявить¹⁰¹ следующую особенность процесса размывания хроматографической зоны в капиллярной газoadсорбционной хроматографии: наибольшая эффективность хроматографической колонки может быть получена при использовании «тяжелого» диоксида углерода, причем наибольший «выигрыш» в эффективности наблюдается у «легких» хроматографируемых соединений. Максимальная эффективность колонки для всех изученных сорбатов увеличивается ($H_{\min}$ уменьшается в следующем ряду газов-носителей: водород < гелий < азот < диоксид углерода).

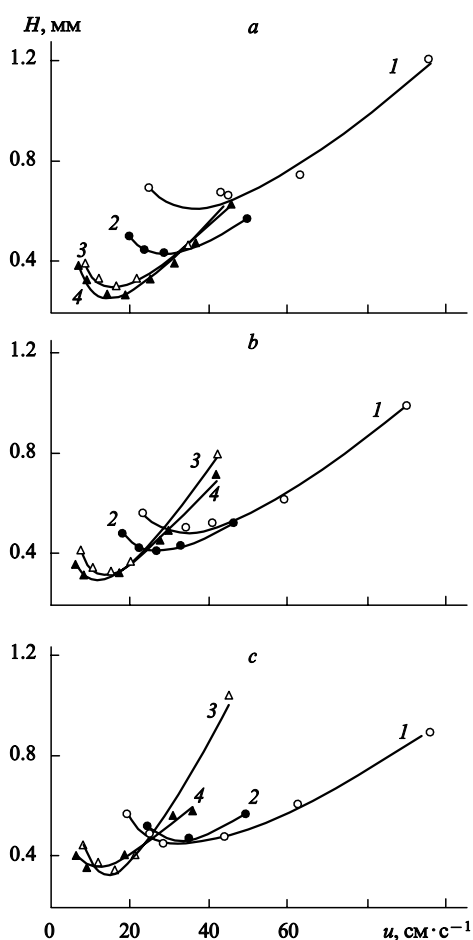
Значения экспериментальных и расчетных коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой фазе для некоторых газов-носителей приведены в табл. 13. Значения D_g авторы работы¹⁰¹ рассчитывали по уравнению Фул-

Таблица 12. Параметры адсорбционной капиллярной колонки при использовании различных газов-носителей.¹⁰¹

Параметр	Хроматографируемое соединение		
	пропилен	бутан	изобутилен
<i>Газ-носитель — водород</i>			
k	0.81	1.54	3.45
$H_{\min}$, мм	0.60	0.48	0.46
<i>Газ-носитель — гелий</i>			
k	0.79	1.51	3.35
$H_{\min}$, мм	0.43	0.41	0.45
<i>Газ-носитель — азот</i>			
k	0.68	1.26	2.77
$H_{\min}$, мм	0.29	0.31	0.33
<i>Газ-носитель — диоксид углерода</i>			
k	0.58	1.06	2.24

Таблица 13. Коэффициенты сопротивления массопередаче для следующих условий эксперимента: колонка 50 м × 0.32 мм, адсорбент Al₂O₃/KCl, температура 90°C.¹⁰¹

Параметр	Хроматографируемое соединение	
	пропилен	изобутилен
<i>Газ-носитель — водород</i>		
k	0.81	3.45
D_g (расчет), см ² ·с ⁻¹	0.365	0.228
C_m (расчет), 10 ⁻³ с	0.47	1.40
C_m (эксперимент), 10 ⁻³ с	1.4	0.8
<i>Газ-носитель — диоксид углерода</i>		
k	0.58	2.24
D_g (расчет), см ² ·с ⁻¹	0.081	0.067
C_m (расчет), 10 ⁻³ с	1.7	4.2
C_m (эксперимент), 10 ⁻³ с	1.8	2.8

**Рис. 14.** Зависимость ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для некоторых углеводородных газов, характеризующихся различными факторами удерживания.¹⁰¹

a — пропилен, b — бутан, c — изобутилен. Газы-носители: 1 — водород, 2 — гелий, 3 — азот, 4 — диоксид углерода. Условия эксперимента: колонка 50 м × 0.32 мм, неподвижная фаза Al₂O₃/KCl, $T = 90^\circ\text{C}$.

лера — Шеттлера — Гиддингса.¹⁴⁰ Из данных табл. 13 следует, что основное размывание хроматографических зон имеет место в газовой фазе.

Однако в литературе появились публикации, в которых отмечается, что наблюдаемые зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя для адсорбционных капилляр-

ных колонок не согласуются с уравнением Голя — Гиддингса (см., например,^{28, 143, 144}).

Так, в работе¹⁴⁴ проанализировано соответствие уравнений Ван-Деемтера (41), Голя — Гиддингса (54) и расширенного уравнения Голя — Гиддингса экспериментальным данным авторов и некоторым литературным данным с целью определения наиболее подходящего уравнения для описания зависимости ВЭТТ от линейной скорости газа-носителя в капиллярных газодсорбционных колонках с различными адсорбентами.

Расширенное уравнение Голя — Гиддингса хорошо описывает зависимость $H = f(u)$ в области высоких скоростей газа-носителя.¹⁴⁵

$$H = \frac{B}{u} + Cu + Du^2, \quad (60)$$

где

$$B = 2D_g \quad (61)$$

$$C = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1 + k)^2} \frac{r^2}{D_g} + \frac{2k}{3(1 + k)^2} \frac{d_f^2}{D_l}, \quad (62)$$

$$D = \frac{\sigma^2(tEC)}{(1 + k)^2 L}, \quad (63)$$

r — внутренний радиус капиллярной колонки, d_f — толщина слоя неподвижной жидкой фазы в колонке, D_l — коэффициент диффузии в неподвижной жидкой фазе, $\sigma^2(tEC)$ — характеристика общего внеколоночного размывания, L — длина колонки.

Анализ полученных результатов¹⁴⁴ показал, что из 32 рассмотренных примеров уравнение (54) наиболее подходит для описания экспериментальных данных только в двух (6%), уравнение Ван-Деемтера (41) — в девяти (28%), расширенное уравнение Голя — Гиддингса (60) — в 21 случае (66%).

Таким образом, для описания зависимости $H = f(u)$ в адсорбционных капиллярных колонках следует более широко использовать расширенное уравнение Голя — Гиддингса. Однако необходимо предложить обоснованную теоретическую интерпретацию данной зависимости, поскольку практически все рассмотренные примеры относятся к обычным условиям эксперимента, а не к экспресс-анализу.

VII. Заключение

Как было показано многими исследователями в газодсорбционной хроматографии природа используемого газа-носителя (и его давление в хроматографической колонке) оказывают заметное влияние на основные хроматографические характеристики сорбатов, а именно на величины удержи-

вания и размывание. К сожалению, в научной литературе, и особенно в хроматографической практике, не всегда уделяется должное внимание роли используемого газа-носителя.

Проведенный в данном обзоре анализ результатов опубликованных работ свидетельствует о реальной возможности существенного улучшения аналитического разделения с помощью такого простого и нетрадиционного метода как изменение природы газа-носителя и его давления в хроматографической колонке. Необходимо отметить, что особое значение этот фактор приобретает для высокоэффективной капиллярной хроматографии.

При оптимизации процесса аналитического разделения большое значение имеет зависимость эффективности колонки от скорости газа-носителя. Результаты последних исследований показывают, что классическое уравнение Голя – Гиддинга для капиллярной газодсорбционной хроматографии, отражающее данную зависимость, не является оптимальным при описании экспериментальных данных, и это необходимо учитывать в хроматографической практике.

Литература

1. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. *Адсорбционная газовая хроматография*. Химия, Москва, 1979
2. V.G.Berezkin, J.de Zeeuw. *Capillary Gas Adsorption Chromatography*. Huthig, Heidelberg, 1996
3. С.Лингвистон. *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины*. Химия, Москва, 1978
4. А.А.Жуховицкий, Н.М.Туркельтауб. *Газовая хроматография*. Гостоптехиздат, Москва, 1962
5. Г.Шведт. *Хроматографические методы в неорганическом анализе*. Мир, Москва, 1984
6. А.В.Киселев. *Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии*. Высшая школа, Москва, 1986
7. *Межфазовая граница газ – твердое тело*. (Под ред. Э.Флада). Мир, Москва, 1970
8. А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1979
9. А.А.Лопаткин. *Теоретические основы физической адсорбции*. Изд-во МГУ, Москва, 1983
10. S.A.Green, H.E.Roy. *Anal. Chem.*, **29**, 569 (1957)
11. Д.П.Пошкус. *Журн. физ. химии*, **61**, 3303 (1987)
12. C.Vidal-Madjar, H.-F.Connord, M.Goedert, G.Guiochon. *J. Phys. Chem.*, **79**, 732 (1975)
13. J.J.Gzubrut, H.D.Gesser, E.Bock. *J. Chromatogr.*, **53**, 439 (1970)
14. T.N.Gvozдович, A.V.Kiselev, Ya.A.Yashin. *Chromatographia*, **11**, 137 (1978)
15. R.L.Hoffman, C.D.Evans. *Anal. Chem.*, **38**, 1309 (1966)
16. D.J.Brokman, C.L.Hargrove, D.T.Sawyer. *Anal. Chem.*, **39**, 1196 (1967)
17. T.Sato, S.Ohkoshi, T.Takahasi. *J. Chromatogr.*, **65**, 413 (1972)
18. T.G.Andronikashvili, V.G.Berezkin. *J. Chromatogr.*, **331**, 402 (1985)
19. J.de Zeeuw, R.C.M.de Nijs. *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 71 (1987)
20. V.G.Berezkin, S.M.Volkov. *Chem. Rev.*, **89**, 287 (1989)
21. C.S.G.Phillips. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 241 (1949)
22. D.H.James, C.S.G.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 1600 (1953)
23. D.H.James, C.S.G.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 1066 (1954)
24. N.H.Ray. *J. Appl. Chem.*, **4**, 82 (1954)
25. H.W.Patton, I.S.Lewis, W.I.Kaye. *Anal. Chem.*, **27**, 170 (1955)
26. G.S.M.Rabbani, M.Rusek, J.Janak. *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 399 (1968)
27. V.S.Parbuzin, V.V.Gulians. *Chromatographia*, **30**, 283 (1990)
28. E.de Vanssay, P.Capilla, D.Coscia, L.Do, R.Sternbern, F.Raulin. *J. Chromatogr.*, **639**, 255 (1993)
29. R.G.Mathews, J.Torres, R.D.Schwartz. *J. Chromatogr.*, **186**, 183 (1979)
30. L.H.Henrich. *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 198 (1988)
31. A.Karmen, I.McCaffrey, R.L.Bowman. *Nature (London)*, **193**, 575 (1962)
32. P.Barder, F.Bryselbout. *Chim. Anal.*, **52**, 1259 (1970)
33. T.Maeda, A.Tatematsu, F.Morishita. In *Proceedings of the International Congress on Analytical Science*. Chiba, 1991. P.219
34. P.H.Phifer, H.K.Plummer. *Anal. Chem.*, **38**, 1652 (1966)
35. A.Nonaka. *Bunseki Kagaku*, **16**, 260 (1967)
36. Т.Н.Гвоздович. Дисс. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1975
37. Р.В.Вигалок, Р.Х.Марьяхин. В кн. *Успехи газовой хроматографии*. Вып. 4. Ч. 2. Казань, 1975. С.364
38. A.Nonaka. *Anal. Chem.*, **44**, 271 (1972)
39. Н.М.Туркельтауб, А.И.Колдобякина, М.С.Селенкина. *Журн. анал. химии*, **12**, 302 (1957)
40. G.Goretti, A.Liberti, G.Nota. In *Gas Chromatography 1968*. (Eds C.L.A.Harbour, R.Stock). The Institute of Petroleum, London, 1969. P.22
41. A.Davis, A.Roaldi, L.E.Tufts. *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 306 (1964)
42. О.С.Банах, В.Г.Березкин, И.А.Голос. *Журн. анал. химии*, **41**, 313 (1986)
43. Ш.М.Рахманкулов, М.С.Вигдергауз. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 587 (1975)
44. A.Nonaka. *Anal. Chem.*, **45**, 483 (1973)
45. H.S.Knight. *Anal. Chem.*, **30**, 2030 (1958)
46. М.В.Зуева, Ю.М.Салгинский, К.А.Радченко. *Журн. анал. химии*, **32**, 971 (1977)
47. W.S.Askew. *Anal. Chem.*, **44**, 633 (1972)
48. T.Tsuda, D.Ishii. *J. Chromatogr.*, **87**, 554 (1973)
49. T.Tsuda, H.Yanagihara, D.Ishii. *J. Chromatogr.*, **101**, 95 (1974)
50. T.Tsuda, K.Ito, D.Ishii. *Bunseki Kagaku*, **23**, 7 (1974)
51. Э.Я.Кязимов, М.Н.Агаева. *Докл. АН Аз.ССР*, **30** (8), 38 (1974)
52. М.Г.Гайер, М.Н.Лагашкина, Б.П.Охотников, Е.П.Фесенко. В кн. *Газовая хроматография*. (Тр. 1-й Всесоюз. конф.). Наука, Москва, 1964. С.421
53. С.Классон. *Адсорбционный анализ смесей*. ГИЗ, Москва; Ленинград, 1950
54. А.А.Жуховицкий, О.В.Золотарева, В.А.Соколов, Н.М.Туркельтауб. *Докл. АН СССР*, **77**, 435 (1951)
55. Н.М.Туркельтауб, В.П.Шварцман, Т.В.Георгиевская, О.В.Золотарева, А.И.Карымова. *Журн. физ. химии*, **27**, 1827 (1953)
56. Н.М.Туркельтауб, В.П.Шварцман, В.В.Наумов, А.А.Жуховицкий. *Журн. физ. химии*, **39**, 417 (1956)
57. E.M.Fredericks, F.R.Brooks. *Anal. Chem.*, **28**, 297 (1956)
58. W.A.Wiseman. *Chem. Ind.*, 7, 127 (1956)
59. G.Gnauk. *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berl., Kl. Chem. Geol. Biol.*, **1**, 125 (1962)
60. S.R.Lipsky, M.M.Shanin. *Nature (London)*, **200**, 566 (1963)
61. C.M.Taramasso. *Termotecnica*, **10**, 203 (1956)
62. C.Dumazert, C.Ghiglione. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 615 (1959)
63. J.Booker. Quoted by Н.М.Мс-Nair, E.J.Bonelli. In *Basic Gas Chromatography*. Consolidated Hunters, Oakland, CA, 1967. P.49
64. Д.А.Вяхирев, А.И.Брук. В кн. *Хроматография, ее теория и применение*. (Тр. Всесоюз. совещ. по хроматографии). Изд-во АН СССР, Москва, 1960. С.260
65. Н.М.Туркельтауб, А.А.Жуховицкий. В кн. *Хроматография, ее теория и применение*. (Тр. Всесоюз. совещ. по хроматографии). Изд-во АН СССР, Москва, 1960. С.291
66. Н.В.Кельцев. *Основы адсорбционной техники*. Химия, Москва, 1976
67. *Химическая энциклопедия*. Большая Российская энциклопедия, Москва, 1992
68. М.Крейчи, Я.Паюрек, Р.Комерс. *Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии*. Мир, Москва, 1993
69. A.Davankov. *Chromatographia*, **44**, 279 (1997)
70. *Руководство по газовой хроматографии*. (Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе). Мир, Москва, 1962
71. Ж.Гишон, К.Гийемин. *Количественная газовая хроматография*. Мир, Москва, 1991
72. А.В.Киселев, Я.И.Яшин. *Газоадсорбционная хроматография*. Наука, Москва, 1967
73. T.G.Andronikashvili, V.G.Berezkin, L.Ya.Laperashvili, N.A.Nadiradze. *J. Chromatogr.*, **289**, 95 (1984)
74. T.G.Andronikashvili, V.G.Berezkin, N.A.Nadiradze, L.Ya.Laperashvili. *J. Chromatogr.*, **365**, 269 (1986)
75. В.Г.Березкин, Э.А.Кязимов, М.Н.Агаева. *Азерб. хим. журн.*, 69 (1973)
76. А.В.Гарусов, М.С.Вигдергауз. *Успехи химии*, **46**, 928 (1977)

77. М.С.Вигдергауз, А.В.Гарусов, В.А.Езрец, В.И.Семкин. *Газовая хроматография с неидеальными элюентами*. Наука, Москва, 1980
78. T.Tsuda, K.Ito, D.Ishii. *Jpn. Anal.*, **22**, 1554 (1973)
79. Б.А.Руденко, М.А.Байдаровцева, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1773 (1973)
80. Ю.А.Султанович, С.А.Волков, К.И.Сакодинский. В кн. *Аналитические применения хроматографических процессов*. НИИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1976. С.68
81. G.L.Guillemin, J.H.Millet, E.Hamon. *J. Chromatogr.*, **301**, 11 (1984)
82. В.Г.Березкин. *Газо-жидко-твердофазная хроматография*. Химия, Москва, 1986
83. V.G.Berezkin. *Gas-Liquid-Solid Chromatography*. Marcel Dekker, New York, 1991
84. V.G.Berezkin, V.R.Alishoev, E.N.Viktorova, V.S.Gavrichiev, V.M.Fateeva. *Chromatographia*, **16**, 126 (1982)
85. V.G.Berezkin, E.N.Viktorova, V.S.Gavrichiev, S.A.Rang, K.R.Kuningas, A.E.Meister. *J. Chromatogr.*, **552**, 313 (1991)
86. В.Г.Березкин, Е.Н.Викторова. *Докл. АН СССР*, **271**, 1412 (1983)
87. V.G.Berezkin. *Am. Lab.*, **11**, 28С (1996)
88. В.Г.Березкин, М.А.Кошевич. *Журн. анал. химии*, **47**, 80 (1992)
89. Н.М.Мс.Nair. *LC-GC Int.*, **6**, 740 (1993)
90. A.Goldup, G.R.Luckhurst, W.T.Swanton. *Nature (London)*, **193**, 333 (1962)
91. М.С.Вигдергауз, В.И.Семкин. *Нефтехимия*, **9**, 470 (1969)
92. L.Sojak, J.A.Rijks. *J. Chromatogr.*, **119**, 505 (1976)
93. В.Г.Березкин, А.А.Королев. *Зав. лаб.*, **59**, (6), 15 (1993)
94. В.Г.Березкин, А.А.Королев. *Докл. АН*, **340**, 490 (1995)
95. V.G.Berezkin, I.V.Malyukova. *J. Microcol. Sep.*, 1998 (in the press)
96. В.Г.Березкин, И.В.Малокова, В.Р.Алишоев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1981 (1995)
97. R.C.M.de Nijs. *J. High Resol. Chromatogr.*, **4**, 612 (1981)
98. D.W.Armstrong, G.L.Reid III, J.Luong. *Curr. Separations*, **15**, 5 (1996)
99. G.L.Reid III, D.W.Armstrong. *J. Microcol. Sep.*, **6**, 151 (1994)
100. C.F.Poole, S.F.Schuette. In *Contemporary Practice of Chromatography*. Elsevier, New York, 1984. P.72
101. В.Г.Березкин, И.В.Малокова, В.Р.Алишоев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 627 (1996)
102. Н.Н.Авгуль, А.А.Киселев, Д.П.Пошкус. *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях*. Химия, Москва, 1975
103. А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, Я.И.Яшин. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии*. Химия, Москва, 1986
104. J.C.Conder, C.L.Young. *Physico-Chemical Measurements by Gas Chromatography*. Wiley, New York, 1978
105. M.A.Kaiser, C.Dybovski. In *Modern Practice of Gas Chromatography*. Wiley, New York, 1995
106. D.H.Everett, C.T.H.Stoddart. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 746 (1961)
107. D.H.Desty, A.Goldup, G.R.Luchurst, T.W.Swanton. In *Gas Chromatography 1962*. (Ed. M. van Sway). Butterworth, London, 1962. P.67
108. D.H.Everett. *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1637 (1965)
109. A.J.B.Cruickshank, M.L.Windsor, C.L.Young. *Proc. R. Soc. London, A, Math. Phys. Sci.*, **295**, 259 (1966)
110. S.T.Sie, W.van Beersum, G.W.A.Rijnders. *Sep. Sci.*, **1**, 459 (1966)
111. B.W.Gainey, C.L.Young. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 349 (1968)
112. R.L.Pescocock, M.L.Windsor. *Anal. Chem.*, **40**, 1238 (1968)
113. D.C.Locke. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3768 (1965)
114. C.L.Young. *Chromatogr. Rev.*, **10**, 129 (1968)
115. P.Valentin, G.Guiochon. *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 132 (1976)
116. D.E.Martire. Quoted by G.Guiochon, C.L.Guillemin. *Quantitative Gas Chromatography*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.103
117. W.Rudzinski. In *Chromatographic Theory and Basic Principles*. (Ed. J.A.Jonsson). Marcel Dekker, New York, 1987. P.113
118. E.S.Makhram, A.F.Benton. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497 (1931)
119. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии*. (Под ред. Ю.С.Никитина, Р.С.Петровой). Изд-во МГУ, Москва, 1990
120. J.F.K.Huber, R.G.Gerritse. *J. Chromatogr.*, **58**, 137 (1978)
121. В.В.Рачинский. *Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии*. Наука, Москва, 1964
122. Н.Н.Бронштейн, К.А.Семендяев. *Справочник по математике*. Наука, Москва, 1986
123. L.S.Ettre, J.E.Purcell. In *Advances in Chromatography. Vol. 10*. (Eds J.C.Giddings, R.A.Keller). Plenum, New York, 1974. P.1
124. J.C.Giddings. *Dynamics of Chromatography*. Marcel Dekker, New York, 1965
125. M.J.E.Golay. In *Gas Chromatography 1957. (Lansing Symposium)*. (Eds V.J.Coates, H.J.Noebels, I.S.Fagerson). Academic Press, New York, 1958. P.1
126. M.J.E.Golay. In *Gas Chromatography 1958. (Amsterdam Symposium)*. (Ed. M.H.Desty). Butterworths, London, 1958. P.36
127. M.J.E.Golay. *Anal. Chem.*, **40**, 382 (1968)
128. В.Березкин, Г.Стойков, О.Георгиев. *Приложна капиларна газова хроматография*. Наука и изкуство, София, 1986
129. M.Lee, F.Yang, K.Bartle. *Open Tubular Gas Chromatography*. Wiley, New York, 1984
130. К.Тесаржик, К.Комарек. *Капиллярные колонки в газовой хроматографии*. Мир, Москва, 1987
131. В.Г.Березкин. *Успехи химии*, **65**, 991 (1996)
132. M.Golay. *Nature (London)*, **199**, 370 (1963)
133. J.C.Giddings. *Anal. Chem.*, **35**, 439 (1963)
134. J.C.Giddings. *Anal. Chem.*, **36**, 1170 (1964)
135. J.J.Van Deemter, F.I.Zuiderweg, A.Klinkenberg. *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956)
136. R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.U.Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 1977
137. R.A.Keller, J.C.Giddings. In *Chromatography*. (Ed. E.Heftmann). Van Nostrand Reinhold, New York, 1975. P.110
138. Г.В.Цицишвили, В.Г.Березкин, Т.Г.Андроникашвили, З.А.Гвелесиани. *Изв. АН ГССР*, **8**, 275 (1982)
139. В.Г.Березкин, Г.В.Цицишвили, Т.Г.Андроникашвили, З.А.Гвелесиани. *Изв. АН ГССР*, **8**, 121 (1982)
140. E.N.Fuller, P.P.Schettler, J.C.Giddings. *Ind. Eng. Chem.*, **58** (5), 19 (1966)
141. R.C.M.de Nijs, J.de Zeeuw. *J. Chromatogr.*, **279**, 41 (1983)
142. В.Р.Алишоев, В.Г.Березкин, И.В.Малокова. *Журн. анал. химии*, **52**, 164 (1997)
143. V.G.Berezkin, I.V.Malyukova, V.R.Alishoev, J.de Zeeuw. In *Proceedings of the 16th International Symposium on Capillary Chromatography. Vol. 1*. Riva del Garda, 1994. P.62
144. В.Г.Березкин, И.В.Малокова. *Журн. физ. химии*, **72** (1998) (в печати)
145. J.C.Giddings. In: *Gas Chromatography*. (Ed. E.Heftmann). Van Nostrand Reinhold, New York, 1975. P.27

INFLUENCE OF CARRIER GAS NATURE ON THE RETENTION AND HETP IN GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

V.G.Berezkin, I.V.Malyukova

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninskii prosp., 117912 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)230-2224

In gas-solid chromatography, the influence of carrier gas nature and its pressure on the retention and height equivalent to one theoretical plate was analysed. Physicochemical fundamentals of the influence were considered. It was shown that the carrier gas is an active participant of the chromatographic process. Bibliography — 145 references.

Received 23th December 1997