

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

КУБЫШЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

М.С.ВИГДЕРГАУЗ,
А.В.БУЛАНОВА

БИНАРНЫЕ СОРБЕНТЫ
В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебное пособие к спецкурсу

Кубышев 1990

В учебном пособии рассматривается применение бинарных сорбентов в газовой хроматографии.

Пособие освещает вопросы одной из тем спецкурса "Газовая хроматография" и предназначено для студентов химических факультетов, аспирантов, научных работников.

Отв. редактор
Рецензент

д.х.н., проф. М.С.Вигдергауз
д.х.н., проф. А.К.Рожнов

ISBN 5-230-05642 ©

М.С.Вигдергауз,
А.В.Буланова, 1990

В В Е Д Е Н И Е

Газовая хроматография является одним из наиболее эффективных методов, позволяющих решать большой круг производственных и исследовательских задач. Широкое применение газовой хроматографии обусловлено многообразием объектов исследования. Часто объекты исследования включают компоненты, слабо отличающиеся по физико-химическим свойствам. В связи с этим важнейшим условием успешного проведения хроматографического процесса является правильный выбор сорбента, который, обеспечивая высокую эффективность колонки, обладал бы достаточной селективностью, т.е. позволял бы получить необходимый порядок элюирования компонентов анализируемой смеси и равномерное распределение пиков на хроматограмме. Важно также обладать минимальным ассортиментом неподвижных фаз, который позволил бы решать довольно широкий круг практических задач. Одним из направлений минимизации неподвижных фаз является использование полинарных (в частности, бинарных) сорбентов.

Для того, чтобы определить состав бинарного сорбента, который бы обеспечил наилучшее разделение компонентов конкретной смеси, необходимо иметь четкое представление о характере межмолекулярных взаимодействий в колонке, о физико-химических особенностях процесса и, таким образом, о характере связи состав-свойство.

Изучение физико-химических основ процесса сорбции бинарными сорбентами (при любых способах их приготовления) дает сведения о свойствах растворов, о связи физико-химических характеристик растворов с термодинамикой растворения органических веществ различного строения, способных вступать во всевозможные межмолекулярные взаимодействия, а также позволяет определить параметры, характеризующие фазовое равновесие газ-бинарный растворитель.

Знание физико-химических свойств бинарных сорбентов позволяет

также установить оптимальный состав, обеспечивающий необходимую селективность хроматографического разделения и таким образом обеспечить наилучшее разделение компонентов исследуемой смеси.

Характер связи между различными формами выражения удерживания и составом зависит от типа бинарного сорбента.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ СОРБЕНТОВ

Бинарные сорбенты можно классифицировать по нескольким признакам: по способу приготовления, по степени влияния подвижной фазы и по характеру взаимодействия составляющих бинарной неподвижной фазы.

1.1. Типы бинарных сорбентов

Расчет удерживания бинарными сорбентами

По способу приготовления бинарные сорбенты можно разделить на три типа.

К первому типу бинарных сорбентов относятся составные колонки, представляющие собой последовательно соединенные секции с индивидуальными неподвижными жидкостями, нанесенными на твердый носитель.

При работе с составными колонками большое влияние на удерживание сорбата оказывает подвижная фаза, и с этой точки зрения можно выделить три подтипа:

- 1) составные колонки с малым градиентом давления;
- 2) составные колонки с нормальным градиентом давления;
- 3) составные колонки с высоким перепадом давления.

Для выражения хроматографического удерживания всеми подтипами составных колонок могут использоваться как первичные $[I]$ (время удерживания t_R), удерживаемый объем V_R , отрезок на хроматограмме между моментом ввода пробы и максимумом пика l , исправленные $[I]$ (с учетом поправки на перепад давления в колонке и газового объема между частицами сорбента), так и абсолютные $[I]$ величины (отнесенные к единице массы, объема или молю неподвижной фазы). Причем для всех подтипов составных колонок наблюдается аддитивность времен удерживания, т.е. $t_R = t_{R_1} + t_{R_2}$ или $t_0 = t_{0_1} + t_{0_2}$ или $t_R = t_{R_1} + t_{R_2}$, где t_0 , t_{0_1} , t_{0_2} - времена удерживания несорбирующегося вещества составной колонкой, первой и второй секциями (в случае двухсекционной

составной колонки), а t'_R , t'_R , и t'_R - приведенные времена удерживания, равные разностям времен удерживания сорбата и несорбирующегося вещества ($t_R - t_0$) соответственно на составной колонке и секциях I и 2. Поэтому из интерполяционных величин [I] (позволяющих оценивать удерживание сорбата относительно удерживания двух стандартов), целесообразно использовать линейный индекс удерживания, а относительные характеристики, оценивающие удерживание сорбата относительно удерживания стандартного вещества, использовать нежелательно.

При работе с составными колонками с малым градиентом давления удерживание является суммой вкладов, вносимых индивидуальными составляющими. Так, эффективное значение коэффициента распределения Γ , равного удерживаемому объему сорбата на составной колонке в расчете на 1 см^3 бинарной неподвижной фазы (V_V^T), равно:

$$\Gamma = \varphi_1 \Gamma_1 + \varphi_2 \Gamma_2 \quad (1),$$

где Γ_1 и Γ_2 - коэффициенты распределения (истинные коэффициенты Генри), равные отношению концентрации сорбата в неподвижной жидкости (г/см^3) к концентрации сорбата в газовой фазе (г/см^3) бинарного сорбата и индивидуальных неподвижных жидкостей I и 2 соответственно; φ_1 и φ_2 - объемные доли индивидуальных неподвижных жидкостей в бинарном сорбенте.

При работе со вторым подтипом составных колонок, как показано в работах [I-3] эффективный удерживаемый объем сорбата (V_N), равный приведенному удерживаемому объему V_R' , исправленному с учетом перепада давлений в колонке, определяется соотношением:

$$V_N = V_{N_1} \frac{P_0}{P_1} \cdot \frac{j_1}{j_1} + V_{N_2} \frac{j_2}{j_2} \quad (2),$$

где V_{N_1} и V_{N_2} - эффективные удерживаемые объемы сорбата в первой и второй секциях соответственно; j_1 и j_2 - соответствующие факторы градиента давления

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P/P_0)^2 - 1}{(P/P_0)^3 - 1}$$

P_0 - давление на выходе из колонки; P_1 - давление на границе между секциями; P_2 - давление на входе в колонку.

Абсолютный удельный удерживаемый объем (V_g), равный эффективному удерживаемому объему, приходящемуся на 1 г неподвижной фазы и приведенному к 0°C , определяется из соотношения [4]:

$$V_g = \frac{g_1}{g} \cdot V_{g_1} \cdot \frac{j}{j_1} \cdot \frac{P_0}{P_0} + \frac{g_2}{g} \cdot V_{g_2} \cdot \frac{j}{j_2} \quad (3)$$

V_{g_1} , V_{g_2} , g_1 и g_2 - абсолютные удельные удерживаемые объемы сорбатов и массы неподвижных жидкостей в первой и второй секциях соответственно.

Аналогично могут быть получены зависимости для коэффициентов распределения и других характеристик удерживания (мольный удерживаемый объем связан с мольным составом бинарного сорбента, коэффициента Генри - с объемом).

При работе с составными колонками с высоким градиентом давления расчет характеристик удерживания усложняется и, как показано в [4] вклад каждой секции составной колонки в удерживание сорбатов различен, т.к. различно среднее давление в секциях.

Из уравнений (2) и (3) следует, что поскольку

$$\bar{P} = \frac{P_0}{j}; \quad \bar{P}_1 = \frac{P_0}{j_1}; \quad \bar{P}_2 = \frac{P_0}{j_2}$$

то, например, исправленный удерживаемый объем V_R^0 (так же, как и V_N) на составной колонке рассчитывается из соотношения [5]:

$$V_R^0 = V_{R_1} \cdot \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}} + V_{R_2} \cdot \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}} \quad (4)$$

где V_{R_1} и V_{R_2} - исправленный удерживаемый объем сорбата, равный удерживаемому объему с поправкой на градиент давления, в секциях I и 2; \bar{P} , \bar{P}_1 и \bar{P}_2 - среднее давление газа-носителя в составной колонке, в первой и второй секциях соответственно.

На рисунке I представлена схема двухсекционной составной колонки, позволяющая наглядно представить изменение давления по длине колонки.



Рис. I

При расчете удерживания составными колонками с высоким градиентом давления можно использовать уравнение (4), но расчет будет точнее, если учитывать сжимаемость газа-носителя при данных температуре и давлении. Тогда выражение, например, для эффективной величины абсолютного удельного удерживаемого объема V_g сорбата на двухсекционной составной колонке, работающей при повышенном давлении газа-носителя будет иметь вид [6]:

$$V_g = \frac{g_1}{g} \cdot \frac{P_{01}}{P_{02}} \cdot \frac{f}{f_1} \cdot \frac{z(\bar{P}, T)}{z(\bar{P}_1, T)} \cdot V_{g1} + \frac{g_2}{g} \cdot \frac{f}{f_2} \cdot \frac{z(\bar{P}, T)}{z(\bar{P}_2, T)} \cdot V_{g2} \quad (5)$$

где $z(\bar{P}, T)$ - сжимаемость газа-носителя при P и T .

Оптимальное соотношение количеств индивидуальных неподвижных жидкостей, длин секций составной колонки для разделения конкретных смесей можно определить графически [7].

Если удерживание оценивать в расчете на единицу длины колонки, то для соответствующего эффективного удерживаемого объема V_{N2} для составной колонки по аналогии с уравнением (3) можно записать:

$$V_{N2} = \frac{L_1}{L} \cdot V_{N21} \cdot \frac{f}{f_1} \cdot \frac{P_{01}}{P_0} + \frac{L_2}{L} \cdot V_{N22} \cdot \frac{f}{f_2} \quad (6)$$

Учитывая, что $\bar{P} = \frac{P}{f}$:

$$V_{N2} = \frac{L_1}{L} \cdot V_{N21} \cdot \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}} + \frac{L_2}{L} \cdot V_{N22} \cdot \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}} \quad (7)$$

Обозначив $L \cdot \bar{P} = \bar{L}$ и назвав его эффективной длиной колонки, можно записать:

$$V_{N2} = \frac{\bar{L}_1}{\bar{L}} \cdot V_{N21} + \frac{\bar{L}_2}{\bar{L}} \cdot V_{N22} \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует линейная связь между V_N и $\frac{\bar{L}_i}{\bar{L}}$.

На рисунке 2 приведен график зависимости эффективных удерживаемых объемов легких углеводородов на колонке, состоящей из секций с диизодецилфталатом и гептадеканом, от эффективных длин секций [7].

Каждому компоненту анализируемой смеси соответствует полоса, ширина которой отвечает полуширине пика (в мл) $W_{0,5}$ на колонке единичной длины.

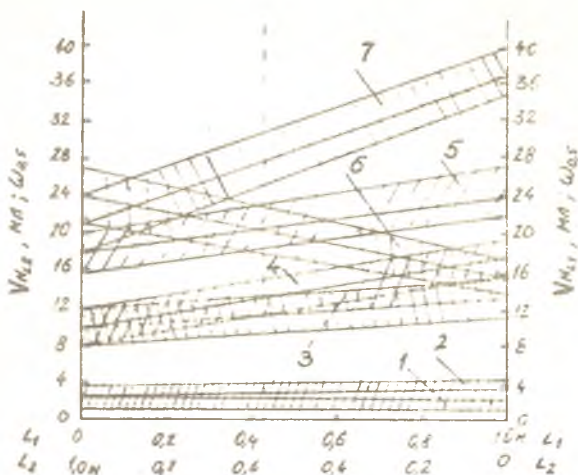


Рис.2

Зависимость эффективного удерживаемого объема (V_{NL}) и ширины пиков ($W_{0.5}$) (в расчете на единицу длины сорбционного слоя) от соотношения приведенной длины секций с *n*-гептадеканом (L_1) и диизодецилфталатом (L_2) [7]

Сорбаты: 1-этилен; 2-этан; 3-пропилен; 4-пропан;
5-пропадиен; 6-метилацетилен; 7-изобутан

Ко второму типу бинарного сорбента относятся смешанные сорбенты. Этот тип можно разделить на три подтипа:

1) бинарные сорбенты, полученные нанесением индивидуальных неподвижных жидкостей на отдельные порции твердого носителя с последующим перемешиванием приготовленных сорбентов;

2) смеси адсорбентов;

3) смеси порции твердого носителя с нанесенной на него неподвижной жидкостью и адсорбента.

Характер связи между удерживанием и составом для всех подтипов смешанного сорбента остается тем же, что и для составных колонок с малым градиентом давления.

При расчете удерживания этим типом бинарного сорбента наиболее применимы абсолютные величины удерживания и линейный индекс удерживания (т.к. удерживание линейно связано с составом).

Следует, однако, учесть, что при расчете удерживания первым подтипом смешанного сорбента желательно пользоваться коэффициентом распределения и мольным удерживанием, а со вторым и третьим - абсолютным удельным удерживаемым объемом.

К третьему типу относятся бинарные сорбенты, полученные путем нанесения смеси неподвижных жидкостей на твердый носитель. Такие сорбенты называют сорбентами со смешанной неподвижной фазой. В этом случае связь между удерживанием и составом зависит от характера взаимодействия, между составляющими бинарного сорбента.

В случае, когда смешивающиеся неподвижные жидкости образуют гетерогенные смеси, состоящие из взаимно нерастворимых ингредиентов, связь между удерживанием и составом носит линейный характер и описывается уравнением (1). Если же при смешивании неподвижных жидкостей образующиеся гетерогенные смеси представляют собой коллоиды, то характер связи между удерживанием и составом становится более сложным. То же можно сказать и об удерживании модифицированными адсорбентами. В литературе не описаны методы расчета, позволяющие предсказывать удерживание веществ такими бинарными сорбентами.

Если же смешивающиеся жидкости взаиморастворимы, то удерживание будет зависеть от того, какой при этом образуется тип растворов.

В случае, когда растворы индивидуальных неподвижных жидкостей друг в друге близки по свойствам к идеальным, удерживание, выраженное в логарифмической форме, линейно связано с составом бинарного сорбента, выраженным в объемных, мольных или массовых долях, в соответствии с принципом аддитивности свободных энергий сорбции:

$$\ln \Gamma = \varphi_1 \ln \Gamma_1 + \varphi_2 \ln \Gamma_2 \quad (9)$$

$$\ln V_{MM} = x'_1 \ln V_{MM_1} + x'_2 \ln V_{MM_2} \quad (10)$$

где V_{MM} , V_{MM_1} и V_{MM_2} - мольное удерживание сорбата бинарным сорбентом и индивидуальными неподвижными жидкостями I и 2 соответственно, имеющее размерность моль газа-носителя/моль неподвижной жидкости.

Мольное удерживание связано с коэффициентом распределения Генри соотношением [8] :

$$\Gamma = \frac{V_{MM} \cdot T \cdot \rho \cdot 22,42}{M \cdot 273,2} ,$$

где ρ - плотность неподвижной жидкости (для бинарного сорбента $\frac{1}{\rho_{св}} = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2}$; x_1 и x_2 - массовые доли неподвижных жидкостей I и 2 в бинарном сорбенте); M - молекулярная масса неподвижной жидкости (для бинарного сорбента $M_{св} = M_1 \cdot x'_1 + M_2 \cdot x'_2$); x'_1 и x'_2 - мольные доли неподвижных жидкостей I и 2 в бинарном сорбенте.

Вследствие логарифмического характера зависимости удерживания от состава можно использовать относительное удерживание:

$$\ln z = x'_1 \ln z_1 + x'_2 \ln z_2 \quad (II)$$

Если смешивающиеся неподвижные жидкости образуют растворы, отклоняющиеся по свойствам от идеальных (регулярные, реальные), а также при наличии специфических взаимодействий между ними в выражении расчета удерживания появляется член, учитывающий эти отклонения. В литературе имеется ряд подходов к расчету удерживания такими бинарными сорбентами, что будет рассмотрено ниже.

При расчете удерживания третьим типом бинарного сорбента - смешанными неподвижными фазами - в случае образования гомогенных смесей применимы абсолютные, относительные характеристики и логарифмический индекс удерживания, т.к. удерживание здесь линейно связано с удерживанием индивидуальными неподвижными жидкостями, выраженным в логарифмической форме. В случае же образования гетерогенных смесей наиболее

применимы для расчета удерживания абсолютные величины и линейный индекс удерживания. Таким образом, когда в расчетах используются интерполяционные характеристики удерживания, то для смешанных взаиморастворимых неподвижных фаз в соответствующих соотношениях фигурируют логарифмические индексы удерживания (индексы Ковача) [9], а для составных колонок, смешанных сорбентов и смешанных неподвижных фаз, включающих взаимно нерастворимые ингредиенты [10, 11] — линейные индексы удерживания [12].

В таблице I представлена детализированная классификация бинарных сорбентов, в которой дается информация о возможности использования различных форм представления величин удерживания, коррелируемых с составом. Эта возможность устанавливается на основании того, что удерживание на составных колонках является непосредственной суммой времен пребывания сорбата в соответствующих секциях, а что касается бинарных сорбентов II-го и III-го типов, поскольку в этом случае отсутствуют отдельные части колонки с индивидуальными неподвижными фазами, то при расчете удерживания неприменимы первичные и исправленные величины удерживания.

Абсолютные величины могут использоваться при расчете удерживания всеми типами бинарных сорбентов, но необходимо учесть, что в одних случаях состав связан линейно с удерживанием, выраженным в линейной форме, в других — логарифмической. В первом случае для расчетов применимы также относительное удерживание и линейный индекс удерживания, а во втором — индекс Ковача. Если относительные величины используются и в случае, когда не наблюдается линейной корреляции между удерживанием и составом, необходимы сведения об абсолютном удерживании каких-то стандартных соединений.

В таблице I дается основа классификации бинарных сорбентов. Как видно, в большинстве случаев наблюдаются отклонения от линейности, в случае Ш.4 значительные, с наличием экстремумов.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СОСТАВА БИНАРНЫХ СОРБЕНТОВ

Для расчета удерживания бинарными сорбентами первого и второго типов, т.е. составными колонками и смешанными сорбентами, можно использовать уравнение (I).

Для бинарных сорбентов третьего типа зависимость между удерживанием и составом усложняется, и расчет по уравнению (I) дает значительные погрешности.

Классификация диаметров сорбитов

Тип диаметра сорбитов по способу изготовления	Подтип диаметра сорбитов по степени линейной боковой дилатации по отношению к исходной форме	Условность, применяемая для различия типов диаметров по отношению к диаметру между перпендикулами в области сорбитов	Степень дилатации	Размер для измерения
		Перпендикуляр в боковой области	Средняя дилатация	0,001 мм

1. Сферические диаметры

- 1 с малой дилатацией диаметры;
- 2 с нормальной дилатацией диаметры;
- 3 с большой дилатацией диаметры.

2. Сферические диаметры

- 1 диаметр отклоняется от сферической формы в малой или средней области диаметра;
- 2 диаметр отклоняется от сферической формы в большой области диаметра;
- 3 диаметр отклоняется от сферической формы в области диаметра отклоняется от сферической формы.

3. Сферические диаметры (фазы)

- образуются в процессе изготовления
- 1 диаметр отклоняется от сферической формы;
 - 2 диаметр отклоняется от сферической формы;
 - 3 диаметр отклоняется от сферической формы (без изменения на границе состав-свойство);
 - 4 диаметр отклоняется от сферической формы (в т.ч. в результате отклонения диаметра, диаметры отклоняются).
- образуются в процессе изготовления
- 5 диаметр отклоняется от сферической формы;
 - 6 диаметр отклоняется от сферической формы;
 - 7 диаметр отклоняется от сферической формы.

В работе [13] предлагаются зависимости для расчета удерживания бинарными неподвижными фазами третьего типа, образующими растворы, отклоняющиеся по свойствам от идеальных:

$$\lg \Gamma' = \varphi_1 \lg \Gamma'_1 + \varphi_2 \lg \Gamma'_2 + \frac{V_p}{V_c} \cdot \frac{\Delta G_p}{4,575T} \quad (12)$$

$$\lg K' = x_1' \lg K'_1 + x_2' \lg K'_2 + \frac{\Delta G}{4,575T} \quad (13)$$

где $\Gamma' = \Gamma \frac{x_1}{x}$ - частный коэффициент Генри; x_1 и x_2 - доля объема колонки, занимаемая неподвижной жидкостью и газовой фазой, соответственно; V_p - мольный объем смешанной неподвижной фазы;

V_c - мольный объем сорбата; ΔG_p - избыточная свободная энергия смешения для регулярных растворов; ΔG - избыточная свободная энергия смешения; K'_1 , K'_2 и K'_2 - коэффициенты распределения сорбата в смешанной и индивидуальных неподвижных жидкостях 1 и 2 соответственно; $K'_1 = K \frac{x_1}{x}$; $K'_2 = \frac{y_c}{x_2'}$, y_c и x_2' - мольные доли сорбатов в газовой и жидкой фазах.

Исследуя такие системы как диэтиленгликоль-бензиловый спирт, бензиловый спирт-декалин, трибутилфосфат-триацетин [14], триацетин-пеларгоновая кислота, диэтиленгликоль-декалин, хинолин-диэтилмалеат [13-16], с сорбатами, принадлежащими к различным классам соединений, авторы получили корреляции, позволяющие выбрать оптимальный состав бинарного сорбента.

В работе [13] вычислены значение избыточной свободной энергии смешения бинарных неподвижных фаз. Часто на графике состав бинарного сорбента-свойства наблюдаются значительные отклонения от линейности (экстремумы).

В работе [17] показано, что экстремумы на кривых зависимости логарифма коэффициента распределения от состава растворителя указывают на образование молекулярного соединения между смешиваемыми жидкостями.

В работах [18,19] показано, что значительные отклонения от линейной связи между логарифмом абсолютных характеристик удерживания и составом бинарного сорбента могут быть обусловлены образованием клатратных соединений, коллоидных систем, эвтектических смесей. Из условия аддитивности свободных энергий можно записать [20]

$$\ln V_{NM} = \sum_{i=1}^{i=n} x_i' \ln V_{NM_i} + \frac{\Delta G'}{RT} + \frac{\Delta G''}{RT} \quad (14)$$

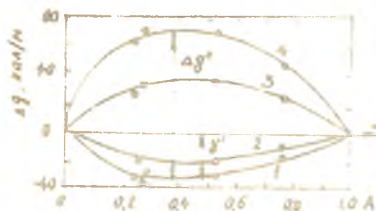


Рис.3

Зависимость между величиной избыточной свободной энергии (Δg) и мольной долей 2, 4, 6-тринитротолуола в смеси с 1, 2, 3-трис-(β -цианэтокси)пропаном (А) [20].

Сорбаты: 1 - н-парафины и циклогексан; 2 - стирол; 3 - этанол; 4 - нитрометан

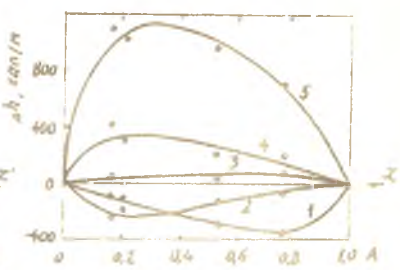


Рис.4

Зависимость между величиной избыточной энтальпии растворения (Δh) и мольной долей 2, 4, 6-тринитротолуола в смеси с 1, 2, 3-трис-(β -цианэтокси)пропаном (А) [20].

Сорбаты: 1 - стирол; 2 - циклогексан; 3 - н-парафины; 4 - нитроэтан; 5 - нитрометан

где V_{MM} - мольное удерживание сорбата полиарной неподвижной фазой, включающей n составляющих, x_i' - мольная доля i -го растворителя в смеси, V_{MM_i} - мольное удерживание сорбата i -м индивидуальным растворителем, $\Delta g'$ - избыточная свободная энергия смешения составляющих неподвижной фазы; $\Delta g''$ - величина, характеризующая дополнительную свободную энергию специфического взаимодействия сорбата с полиарной неподвижной фазой. Дифференциальная парциальная свободная энергия перехода сорбата из раствора в газообразное состояние равна $\Delta G^0 = RT \ln V_{MM}$ [1].

На основании абсолютных характеристик удерживания неполярных соединений, например, n -парафинов, может быть определена величина $\Delta g'$ (так как для них $\Delta g'' = 0$), а на основании относительного удерживания (α) полярных сорбатов при использовании n -парафинов в качестве стандартов рассчитываются значения $\Delta g'$:

$$\ln \alpha = \sum_{i=1}^{i=n} x_i' \ln \alpha_i + \frac{\Delta g''}{RT} \quad (15)$$

На рис.3 приводятся графические зависимости между величиной $\Delta g = \Delta g' + \Delta g''$ и составом бинарного сорбента при 30°C для системы 1,2,3-трис-(β -цианэтокси) пропан-2,4,6-тринитротолуол [20]

В зависимости от природы сорбата значения $\Delta g''$ могут быть положительными и отрицательными. Аналогичные графики приводятся и для избыточной энтальпии растворения Δh (рис.4).

Пернел с соавт. [21] предложили использовать уравнение (1) для предсказания удерживания бинарными сорбентами всех типов, т.е. использовать его как универсальное. Авторы [22], используя в качестве ингредиентов бинарной неподвижной фазы высокомолекулярные предельные углеводороды, а в качестве сорбатов n -алканы, показали, что с помощью уравнения (1) можно предсказать хроматографическое удерживание с погрешностью 1%.

В работе [23] это уравнение применялось при расчете коэффициента распределения Γ сорбатов на бинарном сорбенте динирилфталат-сквалан. Авторы [24] установили, что средняя относительная погрешность расчета Γ в этом случае не превышает 4,9%. Такая сравнительно умеренная погрешность объясняется тем, что коэффициенты распределения исследуемых сорбатов (n -пентана, n -гексана, циклогексана, бензола) на индивидуальных неподвижных фазах мало различаются между собой. В работе [21] предлагается также уравнение для расчета коэффициента

активности сорбата в смешанной неподвижной фазе при бесконечном разбавлении:

$$\frac{1}{\gamma_{\infty}} = \frac{x_1'}{\gamma_{(1)}^{\infty}} + \frac{x_2'}{\gamma_{(2)}^{\infty}} \quad (16)$$

где γ_{∞} , $\gamma_{(1)}^{\infty}$ и $\gamma_{(2)}^{\infty}$ — коэффициент активности сорбата в смешанной фазе и индивидуальных неподвижных жидкостях 1 и 2.

Эшворт и Хукер [25] по данным работы [26] для системы динонилфталат-сквалан, рассчитали для исследованных сорбатов коэффициент активности статическим методом [25] и показали, что не наблюдается линейного характера связи между коэффициентами активности сорбата в бинарной неподвижной фазе и в индивидуальных неподвижных жидкостях. Погрешность расчета Γ исследованных сорбатов по уравнению (1) для вышеуказанной системы достигала для некоторых сорбатов 10%.

Отклонение от линейности между величинами удерживания и составом могут быть вызваны рядом причин. Так, авторы [27], исследуя хроматографическое поведение некоторых алканов, циклогексана, бензола и хлорсодержащих углеводородов на бинарной неподвижной фазе состоящей из *n*-тетрадекана и три-*n*-бутилфосфата при 25 и 50°C, объясняют отклонение от линейности димеризацией три-*n*-бутилфосфата.

В работе [28] на основании экспериментальных данных показано, что при отклонении от линейности зависимости удерживания от состава на 20–30% расчет по уравнению (1) приводит к ошибочным заключениям.

На основании допущения линейной зависимости между удерживанием и объемным составом предложен графический метод оптимизации состава бинарных сорбентов — метод "оконной" диаграммы [23]. Он основан на установлении зависимости между удерживанием и составом для всех компонентов смеси и дальнейшем нахождении на каждом узком участке графика наилучшим образом разделяемой пары. Затем устанавливается зависимость между отношением величин удерживания этой последовательности наилучшим образом разделяемых компонентов и составом бинарного сорбента. В качестве примера на рис. 5 [23] приведен график зависимости коэффициента распределения Генри от объемного состава бинарной неподвижной фазы динонилфталат-сквалан для 30 сорбатов.

Во всем диапазоне φ (0–1) для последовательности наилучшим образом разделяемых пар находится отношение:

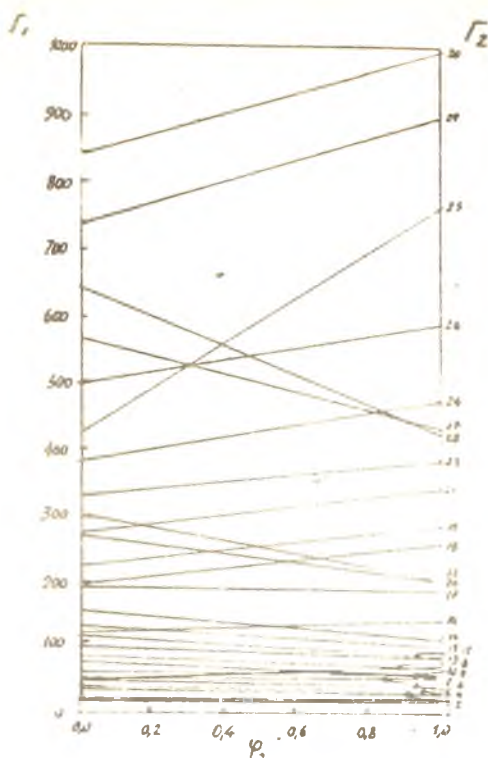


Рис. 5

График зависимости коэффициента распределения от состава бинарного сорбента [23] (система динонилфталат-сквалян)

φ_2 - объемная доля динонилфталата

Сорбаты: I - 3-метил-1-бутен; 2 - 1-пентен; 3 - 1,3-пентадиен (цис- и транс-); 4 - 4-метил-1-пентен; 5 - 1-гексен; 6 - 3-метил-2-пентен (транс-); 7 - 2-метил-1,3-пентадиен; 8 - бензол; 9 - циклогексан; 10 - н-гептан; 11 - 2,4,4-триметил-2-пентен; 12 - метилциклогексан; 13 - 2,3,4-триметилпентан; 14 - толуол; 15 - 1-октен; 16 - 2,6-диметил-3-гептен (цис- и транс-); 17 - 4-винил-1-циклогексен; 18 - этилбензол; 19 - п-ксилол; 20 - 1-нонен; 21 - о-ксилол; 22 - н-нонан; 23 - изопропилбензол; 24 - н-пропилбензол; 25 - стоксibenзол; 26 - 1,3,5-триметилбензол; 27 - 1-декен; 28 - н-декан; 29 - 1,2,3-триметилбензол; 30 - н-бутилбензол.

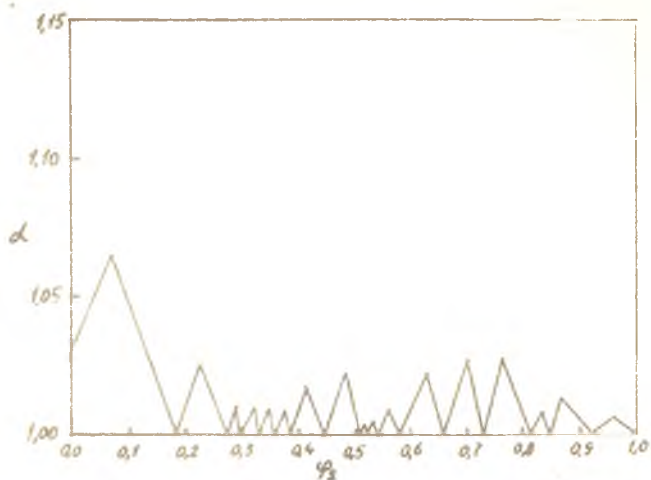


Рис.6

"Оконная" диаграмма для последовательности наилучшим образом разделяемых пар (рис.5). Оптимальный состав бинарного сорбента соответствует объемной доле диэтилфталата в смеси (Ψ_2), равной 0,0807 [23].

$$\alpha = \frac{\Gamma_I}{\Gamma_{II}}, \quad (17)$$

где Γ_I и Γ_{II} - коэффициенты распределения Генри сорбатов I и II в бинарном сорбенте.

Основываясь на том, что $\alpha \geq 1$, далее строилась зависимость α от φ во всем диапазоне φ для последовательности наилучшим образом разделяемых пар (рис.6).

Точка пересечения перпендикуляра, опущенного из вершины самого высокого треугольника, с осью абсцисс указывает оптимальный состав бинарного сорбента. Нетрудно видеть, что этот способ является некоторой модификацией ранее предложенных методов [7]. На основании [7] можно заключить, что построение "оконной" диаграммы, несмотря на её кажущуюся наглядность, является излишним этапом. Кроме того, этот метод предполагает линейную корреляцию между удерживанием и составом, что, как видно из приведенного материала, не соответствует действительности.

Метод "оконной" диаграммы использовался для расчета оптимального состава бинарных сорбентов на основе парапаков различных типов при разделении многокомпонентной смеси, состоящей из этанола, ацетонитрила, дихлорметана, акрилонитрила, трихлорметана, *n*-гексана и тетра-хлорметана [29]. Относительное удерживание (ζ) перечисленных веществ на чистых парапаках очень близко. Например, для тетра-хлорметана на парапаках Q-S и N оно соответственно равно 22,3 и 24,7. Погрешность расчета ζ с помощью метода "оконной" диаграммы равна для тетра-хлорметана 5%, для других компонентов исследуемой смеси она составила 2-3% при очень близких значениях ζ на индивидуальных неподвижных фазах.

Метод "оконной" диаграммы использовался также для предсказания индекса Ковача, основываясь на линейной зависимости [30]:

$$I = \varphi_1 I_1 + \varphi_2 I_2, \quad (18)$$

где I , I_1 и I_2 - индексы Ковача на бинарном сорбенте и индивидуальных неподвижных жидкостях I и 2.

Соотношение (18) справедливо в том случае, когда бинарный сорбент принадлежит к первому или ко второму типу, а разница индексов Ковача на индивидуальных неподвижных фазах невелика. Ранее, в работе

[31] исследовалась возможность использования уравнения (18) для предсказания индекса Ковача на бинарных сорбентах, и показано, что при разнице индексов на индивидуальных неподвижных фазах в 300 единиц индекса погрешность расчета составляет 50 единиц индекса.

В случае нелинейной зависимости между удерживанием и составом и в случае наличия экстремумов [32] уравнения (1) и (18) не могут быть применимы для предсказания величин удерживания и выбора оптимального состава бинарного сорбента.

Перри и Тилей [33], основываясь на теории регулярных растворов Флори-Хаггинса [34], предложили использовать для расчета удерживания бинарными сорбентами третьего типа, подтипов 2 и 3 уравнения вида:

$$\ln \Gamma = \varphi_1 \ln \Gamma_1 + \varphi_2 \ln \Gamma_2 + \varphi_1 \varphi_2 \chi, \quad (19)$$

где χ - параметр взаимодействия двух неподвижных жидкостей.

Уравнение (19) дает небольшую погрешность расчета, но расчет параметра χ трудоемок.

3. ОЦЕНКА МЕТОДОВ РАСЧЕТА УДЕРЖИВАНИЯ БИНАРНЫМИ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Разнообразие межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбент и сорбент-сорбент, а также влияние различных экспериментальных факторов в значительной степени усложняют рассмотрение закономерностей хроматографического удерживания веществ бинарными сорбентами. В общем случае достаточно точно предсказать удерживание сорбатов бинарными сорбентами (без знания лишь данных по удерживанию индивидуальными ингредиентами (без знания модели зависимости (удерживание-состав), по-видимому, невозможно; это бывает затруднительно даже для бинарных сорбентов I-го и II-го типов.

Уравнение (1) применимо для расчета удерживания бинарными сорбентами III-го типа, если коэффициенты распределения исследуемых сорбатов на индивидуальных неподвижных фазах мало различаются между собой. В том случае, когда эта разница значительна, погрешность в расчете истинного коэффициента распределения Γ по уравнению (1) становится достаточно большой.

Можно показать, как связаны между собой коэффициенты

распределения Γ , рассчитанные по логарифмической (уравнение (9) и линейной (уравнение (1) зависимостям при соотношении составляющих бинарного сорбента 1:1, т.е., как соотносятся между собой среднее логарифмическое и среднее арифметическое значения коэффициентов распределения Γ на индивидуальных неподвижных жидкостях. Если обозначить через Γ_c и Γ_l коэффициенты распределения, рассчитанные по уравнениям (1) и (9) соответственно, то из этих уравнений следует

$$\frac{\Gamma_l}{\Gamma_c} = \frac{\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\right)^\varphi}{\varphi\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} - 1\right) + 1} \quad (20)$$

На рис. 7 представлен график зависимости $\frac{\Gamma_l}{\Gamma_c}$ от $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$,

из которого видно, что при $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = 3$, расхождения в значениях Γ_l

и Γ_c достигает 15%.

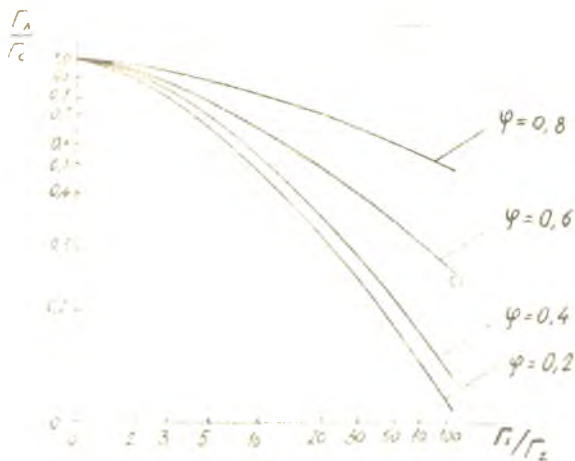


Рис. 7

Зависимость отношения коэффициентов распределения, рассчитанных по логарифмической (Γ_l) и линейной (Γ_c) формам от их значений на индивидуальных неподвижных фазах

Уравнение (I) также применимо для систем, включающих неполярные и слабополярные неподвижные фазы, например, сквалан, динонолфталат и др. при использовании неполярных сорбатов, но для полярных сорбатов уравнение (I) непригодно, т.к. ошибка в расчете коэффициента распределения Γ достигает 20-30%.

4. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА УДЕРЖИВАНИЯ БИНАРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Решение проблемы предсказания хроматографического удерживания бинарными сорбентами Ш-го типа, подтипов 2-4 (табл. I) заключается в подборе математической модели нелинейных зависимостей удерживания от состава с последующим коррелированием коэффициентов полученных уравнений с физико-химическими характеристиками или условиями проведения эксперимента.

В работе [35] предложены соотношения для расчета хроматографического удерживания бинарными сорбентами, состоящими из взаиморастворимых неподвижных жидкостей, образующих растворы, отклоняющиеся от идеальных.

В случае, когда не наблюдаются сильные специфические взаимодействия между составляющими бинарного сорбента, используется соотношение вида:

$$y = y_1 + \frac{y_2}{1 - \beta(1 - y_2)} (y_2 - y_1) \quad (21)$$

где y , y_1 и y_2 — величины удерживания (абсолютные, относительные, интерполяционные) сорбата бинарным сорбентом и индивидуальными неподвижными фазами 1 и 2. Величины удерживания могут быть представлены как в линейной, так и в логарифмической форме; y_2 — объемная доля индивидуальной неподвижной фазы 2.

Можно использовать также мольные x' и массовые x доли (в зависимости от формы представления удерживания); β — величина, характеризующая данную систему.

На рис. 8 представлен график зависимости удерживания от состава бинарного сорбента. Величину β можно рассчитать на основе минимального числа экспериментальных данных. Для этого необходимо знать величины удерживания индивидуальными неподвижными фазами и каким-либо одним составом бинарного сорбента.

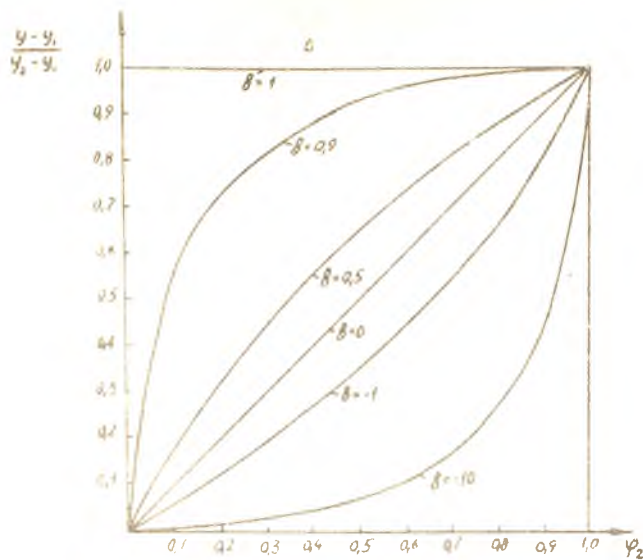


Рис.8

Зависимость хроматографического удерживания от состава бинарного сорбента

В таблице 2 представлены значения средней относительной погрешности расчета ($\Delta_{\text{ср}}$) коэффициентов распределения Γ по формулам (1) и (2I) для некоторых бинарных систем.

Для отдельных сорбатов относительная погрешность расчета по уравнению (1) значительно выше средней. Для пиррола, например, она равна 0,155. Отношение коэффициентов распределения на индивидуальных неподвижных фазах Γ_1/Γ_2 для этого сорбата равно 7,7. Для метилпиррола ($\Gamma_1/\Gamma_2=3,6$) относительная погрешность расчета по уравнению (1) составила 0,024, а при расчете по уравнению (2I) для пиррола и метилпиррола она соответственно равна 0,01 и 0,000.

В таблице 3 приведен расчет коэффициента распределения Γ по формулам (1) и (2I) для системы с взаимно нерастворимыми ингредиентами Д-сорбит-апиезон \mathcal{L} . Как видно, погрешность расчета по уравнению (2I) невелика для различных классов сорбатов. В ряде случаев она не превышает погрешности эксперимента. Расчет по уравнению (1) дал значительные погрешности. Для бензола, например, ($\Gamma_1/\Gamma_2 = 49$) средняя относительная погрешность равна 0,204 (погрешность расчета по уравнению (2I) 0,025; для гептанола ($\Gamma_1/\Gamma_2 = 14$) погрешность расчета по уравнению (1) равна 0,119, по уравнению (2I) - 0,012.

Следует отметить, что система Д-сорбит-апиезон \mathcal{L} обладает интересными особенностями. Используя её, можно осуществлять в широких пределах регулирование селективности сорбента. Это связано с аномальным удерживанием полярных гомологов на колонке с Д-сорбитом. Так, минимальным значением абсолютного удельного удерживаемого объема (V_g) на колонке с Д-сорбитом в гомологическом ряду n -спиртов обладает бутанол-1. Особенности удерживания полярных гомологов Д-сорбитом отражаются и на хроматографическом поведении бинарных сорбентов, содержащих Д-сорбит. Так, сорбционная емкость апиезона- \mathcal{L} по отношению к n -спиртам увеличивается монотонно с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта.

Таким образом, изменяя состав бинарного сорбента апиезон \mathcal{L} -Д-сорбит, можно регулировать порядок элюирования n -спиртов.

На рис.9 представлена зависимость V_g от числа углеродных атомов в молекуле n -спирта для трех составов бинарного сорбента.

Расчет относительных и интерполяционных характеристик удерживания также дает небольшие погрешности.

Уравнение (2I) можно использовать и для расчета факторов полярности $\alpha, \beta, \xi, \mu, S$, служащих для оценки селективности неподвижной

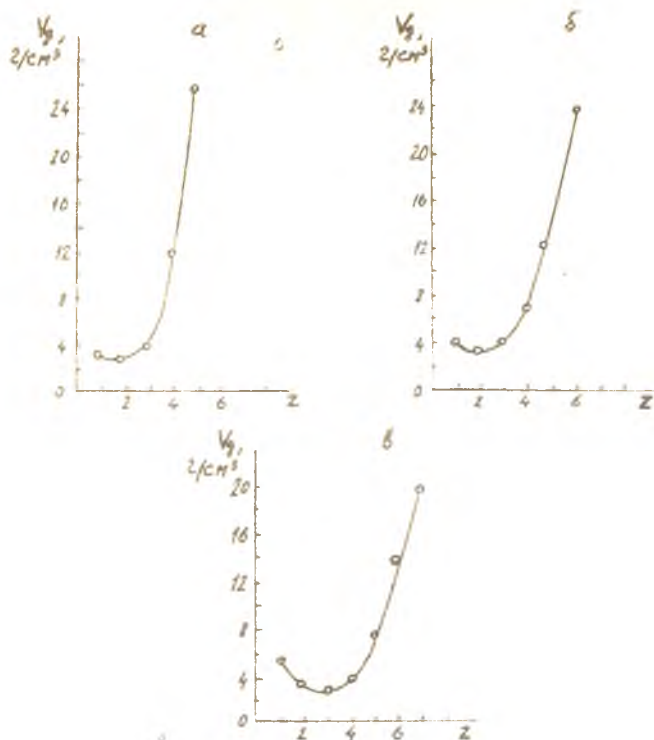


Рис.9

Зависимость удельного удерживаемого объема (V_g) от числа углеродных атомов (Z) в молекуле n -спирта для бинарного сорбента на базе алиезона d и D -сорбита [39]

a - состав, содержащий 0,0115 мас.долей D -сорбита

$б$ - состав, содержащий 0,585 мас.долей D -сорбита

$в$ - состав, содержащий 0,790 мас.долей D -сорбита

Таблиця 2

Средняя относительная порозистность (Δ) расчёта коэффициентов распределения сорбатов по уравнениям (1) и (2) по данным [24, 3С-3В]

Система	Сорбат	(1)	(2)
Диницилфталат-сквалян	Бензол, циклогексан, пентан, гексан, гептан, диэтиловый эфир хлороформ, дихлорметан, этилацетат	0,050	0,005
1,3,5-Трицианолентан-сквалян	Октан-1, этилпропионат, пропанол	0,053	0,020
Додецилаурат-сквалян	Л-кейтол, толуол, бензол, метоксibenзол, <i>N</i> -дибутиловый эфир, циклогексан, этилциклогексан, гептан	0,007	0,004
Дибутилтетрафторфталат-сквалян	2,5-дигидрофуран, фуран, 3,4-дибром-ниофен, 2-нодниофен, пиррол, 2-метилпиррол, бензол	0,028	0,002

Таблица 3

Значения коэффициента распределения Γ сорбатов и средняя относительная погрешность Δ ср расчет по уравнениям (I) и (2I) (бинарная система D -сорбит-алиезол \times , 393 К) [39]

Сорбат	Γ_1/Γ_2	φ_2 (сорбита) 0,0073				0,4715				0,7042				
		экср.	расч. ур.(I)	расч. ур.(2I)	экср.	расч. ур.(I)	расч. ур.(2I)	экср.	расч. ур.(I)	расч. ур.(2I)	экср.	расч. ур.(I)	расч. ур.(2I)	экср.
Бензол	49,2	21,96	21,98	21,90	8,82	11,91	9,51	5,04	6,86	5,04	0,204	0,025		
Нитрометан	1,16	6,09	6,06	6,09	6,91	6,53	6,91	7,01	6,77	7,01	0,031	0,000		
Нитропропан-1	11,2	23,45	23,32	23,34	13,83	13,39	13,94	8,89	8,42	8,89	0,030	0,004		
Бутанол-2	35,9	9,32	9,27	9,28	5,27	4,53	5,33	3,18	2,95	3,18	0,072	0,005		
Пиридин	1,8	37,15	37,53	37,26	25,62	29,73	25,10	22,60	25,51	22,72	0,095	0,011		
Бутанол-1	3,6	14,36	14,29	14,31	10,31	9,46	9,90	7,41	7,04	7,41	0,045	0,014		
Пентанол-1	7,4	30,16	30,12	30,12	18,22	17,90	18,03	12,50	11,93	12,50	0,025	0,008		
Гексанол-1	12,7	56,90	56,53	56,62	34,90	32,19	35,67	23,10	20,00	23,10	0,073	0,006		
Гептанол-1	13,9	110,6	110,5	110,3	53,34	62,60	55,19	32,64	38,57	32,64	0,119	0,012		

фазы при анализе веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений. Селективность бинарных сорбентов также можно характеризовать с помощью факторов полярности, представляющих собой разность индексов удерживания бензола (фактор \mathcal{X}), этанола (фактор \mathcal{Y}), метилэтилкетона (фактор \mathcal{Z}), нитрометана (фактор \mathcal{U}) и пиридина (фактор \mathcal{Z}) на исследуемой неподвижной фазе и сквалане ($I - I_{\text{СКВ}}$). Линейные аналоги факторов полярности рассчитываются по разности линейных индексов удерживания ($\bar{I} - \bar{I}_{\text{СКВ}}$). Например, фактор \mathcal{U} и его линейный аналог определяются из соотношений:

$$\mathcal{X} = I_{\text{бензола}} - I_{\text{бензола (скв)}} \quad (22)$$

$$\bar{x} = \bar{I}_{\text{бензола}} - \bar{I}_{\text{бензола (скв)}} \quad (23)$$

В таблице 4 приведены значения средней относительной погрешности расчета факторов полярности и их линейных аналогов. Для системы полиметилсилоксан-100-нитрилотрипропионитрил относительная погрешность расчета фактора полярности \mathcal{X} равна 0,8%, фактора полярности \mathcal{S} - 0,5%. С большей погрешностью определены факторы полярности \mathcal{Y} и \mathcal{U} (0,047 и 0,400 соответственно). Средняя относительная погрешность расчета не превышает 0,020, и, таким образом, можно заключить, что уравнение (21) вполне пригодно для расчета факторов полярности.

Расчет хроматографического удерживания бинарными системами при наличии специфических взаимодействий

Уравнение (21) может использоваться при расчете удерживания всеми типами бинарных сорбентов, в том числе и бинарными сорбентами Ш-го типа, подтипа 4 (табл. I). Такие системы можно рассматривать как совокупность двух систем Ш-го типа, подтипов 1-3, т.е. без специфических взаимодействий. Зная состав, при котором образуются эвтектики или клатраты и хроматографическое удерживание этим составом бинарного сорбента, а также исходные данные (т.е. удерживание индивидуальными неподвижными фазами), можно по уравнению (21), считая при этом эвтектику или клатратное соединение одним из ингредиентов бинарной системы, рассчитать удерживание каким-либо другим составом смеси.

Для упрощения расчета удерживания подобными бинарными системами можно использовать соотношения:

Для $\varphi_2 < 0,5$

$$y = y_1 + \frac{2\varphi_2 - b(1-\varphi_2)\varphi_2}{1-b(1-\varphi_2)}(y_2 - y_1)$$

для $\varphi_2 > 0,5$

$$y = y_1 + \frac{1-b(1-\varphi_2)^2}{1-b(1-\varphi_2)}(y_2 - y_1)$$

(24)

К системам подобного типа относится смесь жидких кристаллов - n, n' -азоксибензола и n, n' -метоксиэтоксизоксибензола при мольном соотношении ингредиентов 35:65 соответственно. Бинарная неподвижная фаза на основе такой смеси жидких кристаллов характеризуется резким увеличением сорбционной емкости и большей способностью к разделению пространственных изомеров, чем индивидуальные жидкокристаллические неподвижные фазы.

Расчет физико-химических характеристик сорбции бинарными сорбентами

Применение уравнений (21) и (24) не ограничивается расчетом характеристик хроматографического удерживания. Они могут использоваться и при расчете физико-химических характеристик сорбции бинарным сорбентом - парциальной мольной свободной энергии (ΔG^*), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), коэффициента активности (γ), сорбата в бинарном растворителе, а также параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ , характеризующего взаимодействие сорбат-бинарная неподвижная фаза.

В таблице 5 представлен расчет парциальной мольной свободной энергии сорбции бинарной системой пентафениловый эфир -1,2,3-трис- β -(цианэтокси) пропан.

В таблице 6 приведена средняя относительная погрешность расчета коэффициента активности (γ^∞) для системы диноилфталат-сквалан.

Таблица 5

Расчет парциальной мольной свободной энергии сорбции ($-\Delta G^{\circ}$, кДж/моль) бинарной системой пентафениловый эфир (ПФЭ)-1,2,3-трис- β -циантокси пропан (ТЦЭП) [40], 393 К

Мольн. доля ПФЭ,	0	0,366		0,500		0,750		I	ср
		эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.		
Сорбат									
Этанол	6191	6922	6996	7123	7105	7339	7342	7515	0,002
Бутанон-2	5093	4705	4686	4506	4543	4297	4286	4040	0,005
Нитрометан	1027	2084	2199	2819	2581	3184	3234	3822	0,052
Пентанон-2	4154	3410	3310	2914	3034	2557	2561	2134	0,024
Нитропропан	608	459	454	386	399	304	299	202	0,200
Бутанол -I	3718	3278	3304	3178	3172	2963	2950	2754	0,005
Пропанол-I	2328	4033	3694	3884	4091	4708	4725	5252	0,047

6

Таблица 6

Средняя относительная погрешность расчета ($\Delta_{\text{ср.}}$)
коэффициента активности (γ^{∞}) (система динонилфталат-
скалан, 303 К)

Сорбат	$\Delta_{\text{ср}}$	Сорбат	$\Delta_{\text{ср}}$
Диэтиловый эфир	0,081	Дихлорметан	0,049
Хлороформ	0,090	Этилацетат	0,011

5. СОСТАВНЫЕ КОЛОНКИ, РАБОТАЮЩИЕ В РЕЖИМЕ БАРОХРОМАТОГРАФИИ

По классификации бинарных сорбентов (табл. I) составные колонки, работающие в режиме барохроматографии, относятся к первому типу, под-типу 3.

Барохроматографический метод основан на использовании резкого перепада давления между секциями составной колонки, что обеспечивает широкие возможности регулирования селективности составной колонки.

Действительно, эффективная длина колонки равна [I]:

$$\bar{L} = L \cdot \bar{P}, \quad (25)$$

где L - длина колонки; \bar{P} - среднее давление в колонке.

Таким образом, изменяя давление, можно изменять эффективную длину колонки.

Поскольку среднее давление в колонке равно $\bar{P} = \frac{P_0}{f}$,

уравнение (3) целесообразно представить следующим образом

$$V_g = \left[x_1 \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}} \right] \cdot V_{g1} + \left[x_2 \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}} \right] V_{g2}, \quad (26)$$

где $x_1 \cdot P_1/P$ и $x_2 \cdot P_2/P$ - эффективные массовые доли ($x_{\text{эфф}1}$ и $x_{\text{эфф}2}$) неподвижных фаз I и 2.

Таким образом, предполагается, что изменение распределения

давлений в секциях колонки эквивалентно изменению соотношений между количествами содержащихся в них индивидуальных неподвижных фаз.

Искривление зависимости $V_g - X_{\text{эфф}}$, обусловленное влиянием таких дополнительных факторов, как неоднородность насыпной плотности сорбента по длине колонки, адсорбция на поверхности твердого носителя, неидеальность газовой фазы и т.п., позволяет перейти, по аналогии с уравнением (26), к уравнению типа:

$$y = y_1 + \frac{X_{\text{эфф}2}}{1 - B(1 - X_{\text{эфф}1})} (y_2 - y_1) \quad (27)$$

В данном случае $y = V_g$. Если рассчитываются другие величины удерживания, то можно использовать молярные ($X'_{\text{эфф}}$) или объемные ($\varphi_{\text{эфф}}$) эффективные доли.

Правильность определения среднего давления в барохроматографической системе зависит от точности определения эффективного значения фактора градиента давления $f_{\text{эфф}}$. Среднее давление в хроматографической колонке рассчитывается из уравнения [1]

$$\bar{p} = \frac{\int_0^L p dl}{\int_0^L dl} = \frac{P_0}{f} \quad (28)$$

где dl - элемент длины.

Для составной колонки, включающей секции длиной L_1 и L_2

$$\bar{p}_{1+2} = \frac{\int_0^L p dl}{\int_0^L dl} = \frac{L_1}{L} \cdot \frac{\int_0^{L_1} p dl}{L_1} + \frac{L_2}{L} \cdot \frac{\int_0^{L_2} p dl}{L_2} \quad (29)$$

где $L = L_1 + L_2$.

Примем $L_1/L = x_{L_1}$ и $L_2/L = x_{L_2}$. Тогда среднее давление в составной колонке

$$\bar{p}_{1+2} = x_{L_1} \frac{P_{01}}{f_1} + x_{L_2} \frac{P_0}{f_2} \quad (30)$$

Так как для составной колонки $\bar{p}_{1+2} = P_0 / f_{\text{эфф}}$, то

$$\frac{P_0}{f_{\text{эфф}}} = x_{L_1} \frac{P_{01}}{f_1} + x_{L_2} \frac{P_0}{f_2} \quad (31)$$

Отсюда эффективное значение фактора градиента давления равно:

$$j_{\text{эфф}} = \frac{j_1 j_2 P_0}{x_1 j_2 P_1 + x_2 j_1 P_0} \quad (32)$$

Расчет хроматографического удерживания составными колонками, работающими в режиме барохроматографии, по уравнению (27) дал вполне удовлетворительные результаты.

Так, относительная погрешность расчета абсолютного удельного удерживаемого объема для системы апиезон α -1,2,3-трис-(β -цианэтоксид)-пропан не превышает 0,02, а погрешность расчета индексов удерживания Ковача не превышает 7 единиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, 336 с.
2. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Д.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.:Наука, 1978, 243 с.
3. Вигдергауз М.С., Гольберт К.А. Нефтехимия. 1962. Т.2. №6. С.852-860.
4. Вигдергауз М.С., Афанасьев М.И. Химия и технол.топлив и масел, 1963. №12. С.28-35.
5. Вигдергауз М.С. Ж.аналит.химии. 1972. Т.27. Вып.5. С.980-992.
6. Езрец В.А., Вигдергауз М.С.//Ж.аналит.химии. 1976. Т.31. Вып.10. С.2013-2017.
7. Вигдергауз М.С., Афанасьев М.И.//Ж.аналит.химии. 1964. Т.19. №9. С.1122-1127.
8. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.:Химия, 1978, 247 с.
9. Kovats E.// Helv.Chim.Acta. 1958.V.41.№7.P.1915.
10. Marty_nyuk R.N.,Vigdergauz M.S. // Chromatographia.1976.V.9.№9. P.454.
11. Vigdergauz M.S.,Zakharova N.V.,Bankovskaja T.R.,Safaeva F.Z.// Chromatographia. 1978.V.II.№6.P.316.
12. Wigdergaus M.S. Gas-Chromatographie. 1968. Vortrage des VI Sympo-siums uber Gas-Chromatographie in Berlin, Mai.Hrsg.H.G.Struppe. 1968.p.625.

13. Waksmandzki A., Suprynowicz Z. // J.Chromatogr. 1965. V. 18. P. 232.
14. Waksmandzki A., Suprynowicz Z., Pietrusinska T. // Chemia analityczna. 1962. V. 7. P. 1043.
15. Waksmandzki A., Soczewinski E., Suprynowicz Z. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1962. V. 27. P. 2001.
16. Waksmandzki A., Suprynowicz Z. // Chemia analityczna. 1965. V. 10. P. 377.
17. Шевчук И.М., Гранжан В.А., Сахаров В.М., Коваленко Я.В. // Ж. общей химии. 1969. Т. 39. №12. С. 2638-2641.
18. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. // Материалы научной конференции (Институт органической и физической химии АН СССР им. А.Е. Арбузова). Казань, 1970, С. 164-166.
19. Мартынюк Р.Н., Вигдергауз М.С. // Изв. АН СССР, сер. химич. 1972. №5. С. 1173-1175.
20. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. химич. 1971. Вып. 12. С. 2835-2837.
21. Furnell J.H., Vargas de Andrade // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3985
22. Laub R.J., Martire D.E., Furnell J.H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1977. V. 73. №11. P. 1686.
23. Laub R.J., Furnell J.H. // Anal. Chem. 1976. V. 48. №6. P. 799.
24. Ashworth A.J., Hooker D.M. // J. Chromatogr. 1979. V. 174. P. 307.
25. Ashworth A.J., Hooker D.M. // J. Chromatogr. 1977. V. 131. P. 399.
26. Laub R.J., Martire D.E., Furnell J.H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1978. V. 74. №1. P. 213.
27. Koresni M.M., Kilojic S.K., Djordjevic N.L. // J. Chromatogr. 1977. V. 139. №1. P. 1.
28. Littlewood A.B., Willmott F.W. // Anal. Chem. 1966. V. 38. №3. P. 1031.
29. Ali S.G.A.H., Furnell J.H., Williams P.S. // J. Chromatogr. 1984. V. 302. P. 119.
30. Laub R.J. // Amer. Lab. 1981. V. 13. №3. P. 47.
31. Pecoski R.L., Apfel J. // J. Anal. Chem. 1979. V. 51. №6. P. 594.
32. Bogoslovsky Yu.K., Sakharov V.M., Shevchuk I.M. // J. Chromatogr. 1972. V. 69. P. 17.
33. Ferry P.W.M., Tilley P.P. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1978. V. 74. P. 1655.
34. Hildebrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L. Regular and related solutions. van Nostrand-Reinold. New York. 1970, P. 107.

35. Вигдергауз М.С., Буланова А.В. Методы расчета хром-го удерживания веществ бинарными неподвижными фазами.//ЖАХ. 1988. Т.43. №1. С.102-108.
36. Eon C., Pommier C., Guiochon G.// J.Phys.Chem. 1971.V.75.№17. P.2632.
37. Vidergautz M.S., Zakharova N.V., Bankovskaya T.R., Safaeva P.I.// Chromatographia. 1978.V.11.№6.P.316.
38. Mathiasson L., Jonsson R.//J.Chromatogr. 1974.V.101.№2.P.339.
39. Буланова А.В., Вигдергауз М.С.//Ж.аналит.химии. 1988. Т.43. Вып.8. С.1477-1482.
40. Буланова А.В.//Дис.канд.хим.наук. Куйбышев, 1987, 160 с.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение.....	3
1. Классификация бинарных сорбентов.....	4
2. Методы расчета состава бинарных сорбентов.....	II
3. Оценка методов расчета удерживания бинарными сорбентами различных типов.....	20
4. Универсальный метод расчета удерживания бинарными сорбентами.....	22
5. Составные колонки, работающие в режиме барохроматографии..	31
Литература.....	33

Вигдергауз Марк Соломонович,
Буланова Анжела Владимировна

БИНАРНЫЕ СОРБЕНТЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебное пособие к спецкурсу

Редактор - Л.В.Крылова
Техн.редактор - О.Д.Старцева
Корректор - Н.А.Волынкина

Подписано в печать 5.07.90 . Формат бумаги 60x84 1/16.
Бумага оберточная белая. Печать оперативная. Объем 2,25 печ.л.,
2,0 уч.-изд.л. Тираж 250 экз. Цена 20 коп. Заказ 124
Темплан 1990 г., поз. 1721.
Куйбышевский государственный университет, 443011, г.Куйбышев,
ул.акад.Павлова, 1.

Отпечатано на РПШ Куйбышевского ПОВТИ