

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра общей химии и хроматографии

М.С. Вигдергауз

ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ХИМИИ РАСТВОРОВ

Учебное *пособие*

ИЗДАТЕЛЬСТВО "САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

1994

БЕК 24.5

В413

УДК 543.544

Вигдергауз М.С. Хроматография как метод химии растворов: Учеб.пособие. Самара;Изд-во "Самарский университет", 1993. 60 с.

Рассмотрено применение различных модификаций газовой и жидкостной хроматографии для изучения растворов летучих и нелетучих соединений и определения термодинамических характеристик растворов.

Пособие предназначено для студентов химических факультетов и химико-технологических институтов и может быть использовано при изучении физической химии и ее разделов, связанных с физикохимией растворов и физико-химическим применением хроматографии.

Табл.1. Библиогр.:99

Рецензент каф-ра ТСО и НХС Самарского политехнического института,
д-р хим.наук, проф. С.В.Леванова

Возможности хроматографии выходят далеко за рамки ее использования как метода изучения химии растворов. Предложенная М.С.Цветом в 1903 г. [1] как метод адсорбционного разделения смесей, хроматография в результате интенсивного и экстенсивного развития ее теоретических и прикладных аспектов превратилась в самостоятельную область науки. Междисциплинарный характер хроматографии как науки обусловлен, с одной стороны, тем, что объектом ее изучения является целый комплекс физических и химических явлений (в том числе происходящих в живой и неживой природе) и закономерности хроматографического поведения веществ вытекают из общих физических и химических законов, а с другой стороны, тем, что возможности хроматографии как метода анализа и физико-химических исследований широко простираются в разнообразные области науки и техники.

С учетом современного уровня развития хроматографии предлагается [12] хроматографическими называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызываемом действием движущих и тормозящих (кроме возврата флегмы) сил, из которых по крайней мере одна имеет величину, зависящую от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества.

Таким образом, целью хроматографического исследования может быть как использование хроматографического процесса для разделения смеси частиц (молекул, макромолекул, ионов, коллоидных частиц, надмолекулярных органических или неорганических структур) с целью качественного или количественного анализа либо получения индивидуальных соединений, так и изучение статистики, кинетики и динамики (или отдельных их стадий) соответствующего варианта хроматографии на основе величин удерживания, размытия зон или других характеристик хроматографируемых (разделяемых) веществ.

Хотя сорбция в настоящее время уже не считается единственным физико-химическим явлением, определяющим поведение веществ в хроматографической системе¹, сорбционный вариант хроматографии является наиболее широко распространенным как при анализе смеси, так и при физико-химических измерениях.

Сорбционная хроматография может быть определена как область науки, изучаются процессы, основанные на перемещении зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Процессы осуществляются при сорбционном распределении вещества (сорбата) между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой.

Таким образом (в соответствии с приведенным выше определением хроматографического процесса) при сорбционной хроматографии движущим фактором является поток подвижной фазы, а тормозящим - физическая сорбция (3).

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз различают варианты газовой и жидкостной хроматографии. Газовой хроматографией называется вариант, при котором подвижной фазой является газ (или пар), жидкостной хроматографией - вариант, при котором подвижная фаза - жидкость. Если при этом неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, соответствующие варианты называются газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографией. Общим для двух последних вариантов является термин "распределительная хроматография". Элементарный акт в этом процессе - растворение, а разделение компонентов смеси сорбатов обусловлено различием в их растворимости в подвижной и неподвижной фазах (или стабильности образующихся комплексов) [4].

1. ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ КАК МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Основой физико-химических измерений, проводимых с помощью хроматографических методов, может служить либо связь между величиной зафиксированного сигнала и содержанием соответствующего компонента в анализируемой пробе (когда осуществляется количественное определение состава исследуемых фаз), либо непосредственная связь между значениями определяемых физико-химических величин и параметрами хроматографических зон.

Первый вариант представляет собой хроматографический анализ с последующей физико-химической интерпретацией его результатов, второй - непосредственные физико-химические измерения (поскольку в хроматографической колонке в определенной степени производится моделирование исследуемой системы). Так, время хроматографического удерживания

максимума концентрационной зоны сорбата (в режиме распределительной хроматографии) представляет собой функцию коэффициента распределения, что обеспечивает возможность определения коэффициентов активности, термодинамических функций растворения, а также ряда других характеристик жидких и газообразных веществ, используемых в качестве подвижных и неподвижных фаз и хроматографируемых сорбатов. Введение необходимых поправок позволяет определять значения характеристик, отвечающих условиям предельного разбавления.

Следует особо отметить, что в случае непосредственных хроматографических измерений физико-химических величин такое важнейшее свойство хроматографии, как разделительная способность, играет хотя и существенную, но все же дополнительную роль: устраняет необходимость предварительной очистки сорбатов (поскольку примеси отделяются от исследуемого сорбата в процессе его движения вдоль сорбционного слоя и практически не влияют на время его удерживания) и, более того, позволяет в течение одного цикла определять характеристики каждого из индивидуальных сорбатов, смесь которых вводится в хроматографическую колонку. В этом случае в плане физико-химических измерений (как и при хроматографическом анализе) реализуется особенность хроматографии как источника многоканальной информации (5), поскольку каждый участок хроматограммы является носителем независимой (при достаточной степени разделения) информации о физико-химических характеристиках систем: индивидуальный сорбат - подвижная фаза - неподвижная фаза. Эта особенность обеспечивает также рассматриваемую ниже возможность повышения точности измерений путем использования относительных и интерполяционных величин удерживания, когда исследуемые сорбаты вводятся в хроматографическую систему в смеси с одним или несколькими компонентами, применяемыми в качестве стандартов.

Неаналитическую хроматографию следует определить как вариант хроматографии, связанный с изучением физико-химических свойств веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основе параметров хроматографических зон [6].

Применительно к проблемам химии растворов возможности хроматографии представляют¹ собой арсенал средств, обеспечивающих исследование (7):

- предельно разбавленных растворов летучих и нелетучих соединений в летучих и нелетучих изотропных и анизотропных растворителях;
- бинарных растворов при конечных концентрациях ингредиентов;
- предельно разбавленных растворов сорбатов в бинарных и многокомпонентных (полиарных) растворителях;
- сложных систем, содержащих ингредиенты в широком диапазоне концентраций.

С помощью хроматографических данных могут быть определены следующие термодинамические характеристики растворов:

- коэффициенты распределения в системах газ-жидкость и жидкость-жидкость;
- характеристики взаимной растворимости жидкостей и газов при разных давлениях;
- коэффициенты активности в бинарных и многокомпонентных растворах;
- термодинамические функции растворения (изобарно-изотермический потенциал, изохорно-изотермический потенциал, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия).

Определение основных термодинамических характеристик растворов осуществляется:

- на основании абсолютных величин хроматографического удерживания (в расчете на единицу массы, объема или на один моль неподвижной фазы), непосредственно связанных со значениями коэффициентов распределения в системах газ-жидкость (газо-жидкостная хроматография) и жидкость-жидкость (жидкостно-жидкостная хроматография) [14,6,81];
- на основании относительных или интерполяционных величин удерживания (относительного удерживания, логарифмического и линейного индексов удерживания и других аналогичных величин) при условии знания искомым термодинамических характеристик для растворов веществ, применяемых в качестве стандартных;
- на основе корреляций, связывающих величины удерживания (или полученные с их помощью термодинамические величины) с различными физико-химическими характеристиками растворенных веществ или растворителей в пределах групп веществ, имеющих близкую молекулярную структуру (гомологи, изомеры и т.д.) [9];
- на основе результатов вакантохроматографического эксперимента, предусматривающего использование в качестве подвижной фазы раствора сорбата (газообразного или жидкого) определенной концентрации и ввод в колонку пробы несорбирующегося вещества (время регистрации пика связано с коэффициентом распределения сорбата при его конечной концентрации [10,11]);
- на основе результатов количественного хроматографического анализа равновесных фаз (в частности широко распространен анализ равновесной паровой фазы - head space analysis) [12].

Следует отметить также возможность использования температурных и концентрационных зависимостей хроматографического удерживания для изучения фазовых переходов в растворах немезоген - мезоген, а также в полимерных системах [13,14].

2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Распределительная хроматография как аналитический метод была предложена А.Мartiном и его сотрудниками. В 1914 г. вышла работа Мартина и Синга (15), посвященная жидкостно-жидкостной хроматографии, в 1944 г. Мартин совместно с Кондсеном и Гордоном (16) предложили распределительный вариант бумажной хроматографии, в 1952 г. Джеймсом и Мартином (17) опубликована первая работа по газо-жидкостной хроматографии. За разработку методов распределительной хроматографии Мартинг и Синг в 1953 г. были удостоены Нобелевской премии.

Неаналитическое применение хроматографии было предсказано Мартином в 1955 г. [18] и за короткое время стало мощным средством развития термодинамики, теории сорбционных процессов, а также теории катализа и других областей физической химии вследствие универсальности метода, сравнительной простоты используемой аппаратуры и достаточной точности получаемых результатов при малой продолжительности процесса разделения.

Литтлвудом с сотрудниками (19) введено понятие удельного удерживаемого объема, значение которого связано с константами фазового равновесия газ-жидкость. Детальное рассмотрение вопросов термодинамической интерпретации хроматографического удерживания дано в работе [20].

Первые работы по хроматографическому определению коэффициентов распределения в системе газ-жидкость были выполнены Портером, Дилом и Штроссом (21), а также Андерсоном и Нагаром [22] для растворов углеводов и спиртов в обычно используемых неподвижных фазах. Ренджел [23,24] определял константы фазового равновесия метана и пропана, растворенных в декане, и показал возможность хроматографического исследования растворенных веществ в летучих жидкостях, в том числе при повышенных давлениях. Растворимость ацетиленовых углеводородов в летучих полярных растворителях изучали Кокчи и Иогансон (25). Непосредственное определение коэффициентов активности сорбатов в растворах неподвижных фаз (n-парафинов) впервые было проведено Квантесом и Рийндерсом [26]. Кейлемансом (27) разработан метод определения коэффициентов активности в случае несимметричных пиков (путем экстраполяции к нулевому размеру пробы сорбата).

Прецизионные определения коэффициентов активности и других физико-химических характеристик растворов с введением поправок на искажающие факторы проведены в исследованиях Эверетта, Круикшенка, Юнга и др. (28). Детальное изучение влияния адсорбционных факторов на удерживание в газо-жидкостной хроматографии проведено Березкиным [29]. Келкер [13], впервые предложивший жидкие кристаллы в качестве неподвижных фаз, детально изучил термодинамику растворения в них различных немезогенных

сорбатов. Связь между удерживанием и относительным коэффициентом активности была установлена Херингтоном (30). Торрес (31), Бонастр и Гренье (32) связали относительный коэффициент активности с индексом удерживания. Ковач и Вайс (33) показали, что логарифмический индекс удерживания выражает удерживание в единицах свободной энергии растворения метиленовой группы n-парафинов. В работах (34,35) описаны методы определения коэффициентов активности и термодинамических функций растворения на основе интерполяционных величин удерживания.

Метод вакантохроматографии (36) для исследования растворов о конечными концентрациями сорбатов был использован в работах (11,36,37) .

Жуховицким о сотрудниками предложен целый ряд новых вариантов хроматографии, которые были использованы не только для аналитических целей, но и для изучения физико-химических характеристик растворов (38,39).

Фазовые равновесия при повышенных давлениях изучались авторами (40-42).

К числу первых работ по хроматографическому определению констант стабильности комплексов относятся исследования (43,44).

Связь между величинами удерживания и характеристиками фазового равновесия в условиях жидкостно-жидкостной хроматографии детально рассмотрена в монографии (8). Однако этот вариант используется для физико-химических измерений значительно реже, чем газо-жидкостная хроматография. Это связано с опасностью быстрого удаления неподвижной жидкости потоком подвижной, если первая наносится на инертный носитель. В тех же случаях, когда носителем служит активное твердое вещество с большой поверхностью, результаты измерений сильно искажаются вследствие влияния адсорбционных факторов.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Хроматографическое удерживание и его связь с константами фазового равновесия

3 случае элхционной (проявительной) хроматографии скорость передвижения дискретной зоны исследуемого сорбата (той части ее, которая отвечает максимальному значению концентрации) вдоль слоя сорбата (зерен твердого носителя, покрытых пленкой неподвижной жидкости) в потоке подвижной фазы и соответствующее время пребывания зоны в хроматографической колонке (время удерживания) являются величинами, используемыми для определения коэффициентов распределения сорбата между подвижной и неподвижной фазами (в случае газо-жидкостной хроматографии - в системе газ-жидкость).

Линейная скорость максимума зоны сорбата в определенной точке колонки (на расстоянии x от ее начала) [4]

$$U = \frac{\alpha}{\left[\frac{\partial C_0}{\partial C_2} \right] \left[\frac{\partial C_0}{\partial C_1} \right]} \quad (1)$$

где α - линейная скорость подвижной фазы (в газовой хроматографии - газа-носителя) в расчете на сечение колонки; C_0 - количество сорбата в единице объема слоя сорбента; C_1 - количество сорбата в единице объема газовой фазы.

В общем виде следует учитывать влияние искажающих сорбционных факторов: адсорбции на поверхностях газ-жидкость, газ-твердое тело (при неполном покрытии поверхности зерна неподвижной жидкостью) и жидкость-твердое тело. Тогда

$$C_0 = C_{ж} \alpha_1 + C_1 \alpha_2 + C_2 v_1 + C_2 v_2 + C_3 v_3 \quad (2)$$

где $C_{ж}$ - концентрация сорбата в единице объема неподвижной жидкости; C_1, C_2, C_3 - количество сорбата, адсорбированного единицей поверхности, соответственно, газ-твердое тело, газ-жидкость и жидкость-твердое тело; v_1, v_2, v_3 - соответствующие значения удельной поверхности (в расчете на единицу объема сорбционного слоя), α_1 - доля объема колонки, занятая неподвижной жидкостью, α_2 - доля объема колонки, занятая подвижной фазой. Отсюда можно показать³, что

$$\Gamma_0 = \frac{C_0}{C_1} = \Gamma_1 \alpha_1 + \alpha_2 + \Gamma_2 v_1 + \Gamma_2 v_2 + \Gamma_3 v_3 \quad (3)$$

Здесь Γ_0 - константа, называемая общим коэффициентом Генри (отношение масс сорбата в единице объема колонки к его концентрации в газовой фазе) [4]; $\Gamma = C_{ж}/C_1$ - коэффициент распределения; $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ - коэффициенты адсорбции, причем Γ_2 связан с коэффициентом адсорбции Гиббса.

В случае нелинейности изотермы сорбции величина Γ_0 , естественно, не остается постоянной с изменением C_1 , откуда вытекает влияние величины пробы сорбата на время удерживания. Поэтому при обнаружении такой зависимости необходима экстраполяция к нулевой величине пробы (для определения характеристик, отвечающих предельному разбавлению). Кроме того, следует учитывать особенности газовой хроматографии, связанные с изменением скорости элюента (газа-носителя) а вдоль колонки вследствие влияния градиента давления, а также роль неидеальности газовой фазы, вызывающей сдвиг фазового равновесия при повышенных давлениях.

Время удерживания сорбата

$$t_R = \int_0^L \frac{dx}{U} \quad (4)$$

где L - длина колонки. При малом влиянии адсорбционных факторов $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ и линейной изотерме растворения

$$t_R = \frac{L}{\bar{v}} (\Gamma \alpha_1 + \epsilon) \quad (5)$$

где \bar{v} - средняя линейная скорость газа-носителя, приведенная к среднему давлению в колонке с помощью фактора градиента давления j , [17]:

$$\bar{v} = \alpha_0 \cdot j \quad (6)$$

где α_0 - линейная скорость на выходе из колонки.

Поскольку, согласно закону Гагена-Пуазейля, скорость при ламинарном течении пропорциональна градиенту давления и обратно пропорциональна динамической вязкости ζ [27]

$$\alpha = - \frac{\kappa_{пр}}{\zeta} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (7)$$

($\kappa_{пр}$ - коэффициент проницаемости), учитывая, что

$$\alpha P = \alpha_0 P_0 \quad (8)$$

(α и P - скорости и давление газа в точке на расстоянии x от начала колонки, α_0 и P_0 - скорость и давление на выходе из колонки), можно установить закономерность падения давления вдоль колонки:

$$\frac{x}{L} = \frac{P^2 - P_0^2}{P_1^2 - P_0^2} \quad (9)$$

(P_1 - давление на входе в колонку). Отсюда среднее давление по длине колонки

$$\bar{P} = \frac{\int_0^L P dx}{\int_0^L dx} = \frac{P_0}{\frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}} \quad (10)$$

Если усреднение давления проводить не по длине колонки, а по продолжительности пребывания в ней сорбата, то

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{t_R} P dx}{\int_0^{t_R} dt} \quad (11)$$

и

$$j = \frac{4}{3} \cdot \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^4 - 1} \quad (12)$$

В первом случае для определенности может быть использовано обозначение J_3^2 , во втором - J_4^3 .

Из соотношения (5) очевидно, что для расчета коэффициентов распределения в величину удерживания следует ввести также поправки на объем колонки, занятый газовой фазой, и количество неподвижной фазы. В цитированной работе Литтлвауда [19] удельный удерживаемый объем рассчитывался как

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_0)V_\alpha J}{g} = \frac{V_N}{g} \quad (13)$$

где t_0 - время удерживания несорбирующегося газа (представляющее собой поправку на газовый объем⁴), V_α - объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки, g - масса неподвижной жидкости, $V_N = (t_R - t_0)V_\alpha J$ - эффективный удерживаемый объем (приведенный к 0°C)

$$V_g^T = V_g^T \cdot \frac{273,15}{T} \quad (14)$$

Различные формы представления величин удерживания отвечают различным формам коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. Можно показать, что величины удерживания, отнесенные к единице массы (V_g^T, V_g^T), единице объема (V_V^T, V_V^T) или одному молю (V_M^T, V_M, V_{MM}) неподвижной жидкости, связаны с коэффициентами распределения следующим образом (если не рассматривать поправки на неидеальность газовой фазы)⁵ (6,45):

$$V_V^T = \Gamma \quad (15)$$

$$V_V = \Gamma \frac{273,15}{T} = K_B \quad (16)$$

$$V_g^T = \frac{\Gamma}{\rho} \quad (17)$$

$$V_g = \frac{\Gamma}{\rho} \cdot \frac{273,15}{T} \quad (18)$$

$$V_M^T = V_g^T \cdot M = RT/K_1 \quad (19)$$

$$V_M = V_g \cdot M = \frac{22420}{K_1} = \frac{22420}{K_2 P} \quad (20)$$

$$V_{MM} = \frac{V_M^T M}{RT} = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{\gamma P^{(1)}} \quad (21)$$

В приведенных соотношениях коэффициенты распределения: $\Gamma = C_x/C_r$ (концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах выражены в г/мл или

моль/мл), $K_2 = \Gamma(273,15/T)$, $K_1 = p/x$ (парциальное давление пара сорбата над жидкостью p выражено в атм^2 в жидкой фазе), $K_2 = y/x$ (y - мольная доля сорбата в газовой фазе). Размерности величин удерживания следующие: объемный (V_V^T) и абсолютный объемный (V_V) удерживаемые объемы - безразмерные величины (мл газа-носителя на мл неподвижной жидкости), удельный (V_S^T) и абсолютный удельный (V_S) - удерживаемые объемы выражены в $\text{мл}^2/\text{г}$ (ρ - плотность неподвижной жидкости), мольный (V_M^T) и абсолютный мольный (V_M) удерживаемые объемы - в мл/моль (R - универсальная газовая постоянная), мольное удерживание (V_{MM}) - в молях газа-носителя (в расчете на атмосферное давление) на моль неподвижной жидкости, P° - давление насыщенного пара сорбата, γ - коэффициент активности сорбата в растворе⁷.

Связь удерживания с термодинамическими функциями растворения

Изменения свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала, свободной энтальпии) при переходе моля сорбата из раствора в газообразное состояние

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (22)$$

где K - коэффициент распределения (в общем виде); ΔH° и ΔS° - соответствующие изменения дифференциальной парциальной мольной энтальпии и энтропии.

В работе [20] показано, что при рассмотрении равновесия газ-жидкость для определения термодинамических функций следует использовать коэффициент распределения K_1 , при этом в качестве стандартного и сравнительного состояний целесообразно выбрать состояния идеального газа при 1 атм и чистого жидкого сорбата⁸, т.е. $x=1$.

Если в качестве положительного избрать направление перехода сорбата из растворенного состояния в газообразное, то

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_1 = RT \ln V_{MM} \quad (23)$$

Выбор такого направления обеспечивает получение положительных значений ΔH° :

$$\Delta H^\circ = d \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) / d \left(\frac{1}{T} \right) = R d (\ln V_{MM}) / d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (24)$$

и, таким образом, в случае идеального раствора величина ΔH° равна энтальпии испарения чистого сорбата (скрытой теплоте испарения λ)⁹. По-

положительное значение ΔG^0 указывает на то, что десорбция является в данном случае эндотермическим процессом, а растворение - экзотермическим и наоборот.

В цитированной работе [22], являющейся первым хроматографическим исследованием термодинамики сорбции, величина ΔG^0 определялась на основе значения коэффициента K_B . В работах [48,49] и др. расчет проводился на основе коэффициента Γ . Естественно, что полученные величины следует считать лишь аналогами величины ΔG^0 , поскольку вряд ли термодинамически обоснован выбор в качестве стандартных состояний газовых и жидких растворов с концентрациями сорбата 1 моль/мл (или 1г/см³), в противном же случае возникает трудности с размерностью ΔG^0 . Подобные расчеты правомерны лишь при определении относительных величин, а также могут быть допущены в случае использования полимерных неподвижных фаз, когда неизвестно точное значение молекулярной массы.

Можно показать также, что

$$\frac{d(\ln\Gamma)}{d(1/T)} = \frac{\Delta H'}{R}, \quad (25)$$

где эффективная величина $\Delta H'$ не равна ΔH^0 , а связана с ней соотношением:

$$\Delta H^0 = \Delta H' + RT - \frac{RT^2}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}. \quad (26)$$

Из уравнения (23) следует также:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\gamma P^0) = \Delta G_U^0 + \Delta g, \quad (27)$$

где $\Delta G_U^0 = -RT \ln P^0$ - свободная энергия испарения чистого сорбата, $-\Delta g = RT \ln \gamma$ - избыточная свободная энергия смешения. Аналогично

$$\Delta H^0 = \Delta H_U + \Delta h, \quad (28)$$

где $\Delta H_U = \lambda$ - энтальпия испарения чистого сорбата, $-\Delta h$ - избыточная энтальпия смешения.

Что касается энтропийного члена, то

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \Delta S_U + \Delta s, \quad (29)$$

где ΔS_U - энтропия испарения чистого сорбата, $-\Delta s$ - избыточная энтропия смешения.

Изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)

$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = RT(\ln V_{MM} - 1). \quad (30)$$

Относительные и интерполяционные величины удерживания и их связь с термодинамическими функциями растворения и константами фазового равновесия

Специфической особенностью хроматографии является существенная взаимная корреляция погрешностей определения величин удерживания компонентов смеси, разделяемых в процессе одного цикла анализа (50). Отсюда вытекает повышение воспроизводимости величины относительного удерживания

$$r = \frac{t_{Rx} - t_0}{t_{Rct} - t_0} \quad (31)$$

по сравнению с воспроизводимостью времен удерживания исследуемого сорбата t_{Rx} и вещества, принятого в качестве стандарта (образца сравнения) t_{Rct} . Нетрудно видеть, что величина r равна отношению значений любых абсолютных величин удерживания (см. уравнения (13)-(21)) двух компонентов хроматографируемой смеси, откуда

$$r = \frac{\Gamma_x}{\Gamma_{ct}} = \frac{K_1(ct)}{K_1(x)} = \frac{\gamma_{ct} P_{ct}^0}{\gamma_x P_x^0} \quad (32)$$

и

$$RT \ln r = \delta(\Delta G^0) = \delta(\Delta H^0) - T\delta(\Delta S^0) \quad (33)$$

где $\delta(\Delta G^0)$ и т.д. суть разности термодинамических потенциалов десорбции вещества x и стандарта.

Отсюда вытекает возможность определения коэффициентов распределения, активности и термодинамических потенциалов на основе значения относительного удерживания и значения соответствующей характеристики стандарта, если последняя имеется в литературе или определена независимым методом. Естественно, что здесь нет необходимости измерения скорости газа-носителя, фактора градиента давления и количества неподвижной фазы, как делается при расчетах на базе абсолютных величин удерживания при определении интерполяционных величин, когда удерживание исследуемого сорбата измеряется относительно удерживания двух стандартов, элюируемых, соответственно, до и после него.

Индекс удерживания Ковача (51) (логарифмический индекс удерживания)

$$I = 100 \cdot \frac{\lg t'_{Rx} - \lg t'_{Rz}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{Rz}} + 100z \quad (34)$$

($t'_R = t_R - t_0$ - приведенное время удерживания) характеризует положение пика исследуемого сорбата x относительно пиков n -парафинов с числом

углеродных атомов в молекуле z и z+1 (см.рис.1) и численно равен умноженному на 100 числу углеродных атомов в молекуле реального или гипотетического n-парафина, который элюировался бы одновременно с сорбатом x при соблюдении линейной зависимости

$$\lg t'_{Rz} = a + bz \quad (35)$$

(a и b - константы). В общем случае интерполяционная величина удерживания может определяться с использованием в качестве стандартов любых сорбатов (50).

С целью реализации достоинств интерполяционных величин их следует рассчитывать на основе времен удерживания, измеряемых на протяжении одного цикла разделения, а не усредненных величин, полученных при нескольких параллельных измерениях [50]. В противном случае погрешность определения индекса удерживания станет результатом не компенсации, а суммирования вкладов, обусловленных погрешностью измеряемых времен удерживания.

Данные, имеющиеся в литературе, показывают, что погрешность воспроизводимости определения индексов удерживания в случае работы на стандартных аналитических хроматографах составляет около 1 ед. для неполярных сорбатов и неполярных неподвижных фаз и увеличивается для полярных соединений до нескольких единиц. Для прецизионных измерений (стабилизация расхода газа-носителя до сотых долей процента, температуры - до сотых долей К) погрешность уменьшается до десятых и даже сотых долей единицы индекса. Весьма существенно, что с помощью интерполяционных (и относительных) величин удерживания может быть успешно осуществлена термодинамическая интерпретация хроматографического процесса, проводимого на капиллярных колонках, поскольку здесь затруднительно точное определение массы неподвижной фазы и скорости газа-носителя (что необходимо для расчета абсолютных величин удерживания).

Нетрудно показать, что индекс удерживания непосредственно связан с величинами термодинамических функций сорбата x и n-парафинов z и z+1 (33):

$$I = 100 \frac{\Delta G_x^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\Delta G_{z+1}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}} + 100z = 100 \frac{\Delta H_x^{\circ} - T\Delta S_x^{\circ} - \Delta H_z^{\circ} + T\Delta S_z^{\circ}}{\Delta H_{z+1}^{\circ} - T\Delta S_{z+1}^{\circ} - \Delta H_z^{\circ} + T\Delta S_z^{\circ}} + 100z \quad (36)$$

Таким образом, если известны достаточно точные значения величин ΔG° стандартных n-парафинов, то величина ΔG_x может быть определена практически с той же точностью на основании результатов хроматографического эксперимента. Что касается определения ΔH_x и ΔS_x , то здесь необходимо проведение экспериментов при нескольких температурах. Строго говоря,

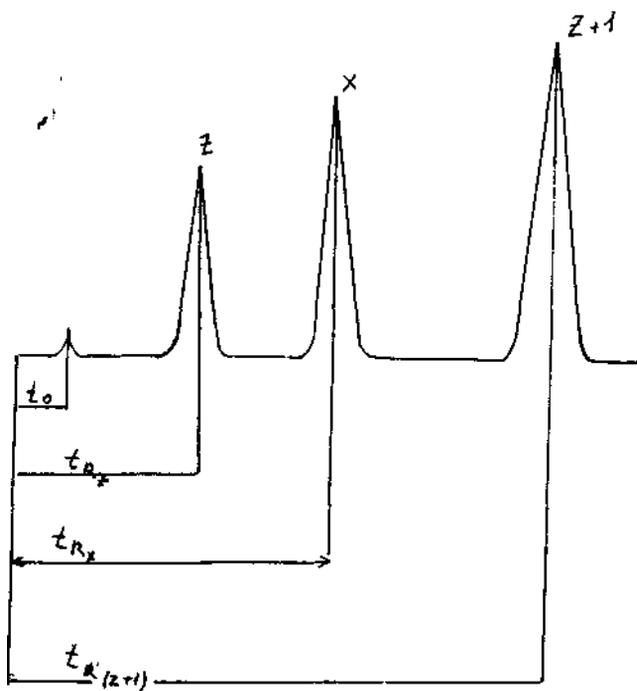


Рис.1.Хроматограмма смеси оорбата x и n-парафинов Z и Z+1

температурная зависимость индекса удерживания достаточно сложна, однако в интервалах до 20-30° она может быть аппроксимирована либо линейным соотношением

$$I = A + BT \quad , \quad (37)$$

либо уравнением типа уравнения Антуэна

$$I = A' + \frac{B'}{C+T} \quad . \quad (38)$$

Из уравнения (36) следует, что при понижении температуры индекс удерживания стремится к величине

$$I_H = 100 \frac{\Delta H_x^0 - \Delta H_z^0}{\Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0} \quad , \quad (39)$$

а при повышении - к

$$I_E = 100 \frac{\Delta S_x^0 - \Delta S_z^0}{\Delta S_{z+1}^0 - \Delta S_z^0} \quad . \quad (40)$$

Эти величины могут быть соответственно названы индексом энтальпии и индексом энтропии (35).

В случае линейной температурной зависимости индекса (ур. (37)) расчетная формула для определения, например, энтальпии десорбции имеет вид:

$$\Delta H_x^0 = \frac{\delta I_H}{100} \{ \Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0 \} + \Delta H_z^0 \quad , \quad (41)$$

где $\delta I_H = I_H - 100\%$; $I_H = I_1 - \frac{I_2 - I_1}{T_2 - T_1}$; I_1 и I_2 - индексы удерживания, изме-

ренные, соответственно при температурах T_1 и T_2 (в случае более точных измерений на основе I при большем числе температур следует использовать метод наименьших квадратов). Если же основываться на зависимости (38), то можно показать, что

$$I = I_E + \frac{I_H - I_E}{\frac{T}{C} + 1} \quad , \quad (42)$$

причем $I_E = A'$; $I_H = A' + \frac{B'}{C}$; $-C = \frac{\Delta H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0}{\Delta S_{z+1}^0 - \Delta S_z^0}$.

Таким образом, средние значения термодинамических функций сорбции рассматриваемого интервала температур могут быть вычислены на основании значений индекса удерживания, измеренных при нескольких температу-

рах в указанном интервале, и значений соответствующих функций для веществ, выбранных в качестве стандартов. При этом, как уже указывалось, отсутствует необходимость в измерении скорости газа-носителя, количества неподвижной жидкости и ряда других параметров. Кроме того, на основе однократного определения могут быть рассчитаны термодинамические функции растворения большого числа веществ, являющихся компонентами сложной смеси/

Предложенная в работе (54) линейная форма интерполяционной функции - линейный индекс удерживания

$$I = \frac{t_{Rx} - t_{Rz}}{t_{R(z+1)} - t_{Rz}} + z \quad (43)$$

отличается простотой измерения и может быть использована для определения коэффициентов распределения и активности сорбатов (55,56), поскольку

$$I = \frac{\Gamma_x - \Gamma_z}{\Gamma_{z+1} - \Gamma_z} + z = \frac{\frac{1}{K_1(x)} - \frac{1}{K_1(z)}}{\frac{1}{K_1(z+1)} - \frac{1}{K_1(z)}} + z = \frac{\frac{\gamma_z P_z^0}{\gamma_x P_x^0} - 1}{\frac{\gamma_z P_z^0}{\gamma_{z+1} P_{z+1}^0} - 1} \quad (44)$$

Следует отметить, что в случае использования интерполяционных функций (как логарифмических, так и линейных) применение n-парафинов в качестве стандартов не является обязательным. В общем случае соответствующие функции имеют вид [50,56]:

$$G = \frac{\lg t'_{Rx} - \lg t'_{Rct1}}{\lg t'_{Rct2} - \lg t'_{Rct1}} = \frac{\Delta G_x^0 - \Delta G_{ct1}^0}{\Delta G_{ct2}^0 - \Delta G_{ct1}^0} \quad (45)$$

и

$$Q = \frac{t_{Rx} - t_{Rct1}}{t_{Rct2} - t_{Rct1}} = \frac{\Gamma_x - \Gamma_{ct1}}{\Gamma_{ct2} - \Gamma_{ct1}} \quad (46)$$

Основное условие здесь - элюирование исследуемого сорбата x в промежутке между временами удерживания стандартов ст.1 и ст.2.

Новый вариант представления удерживания в виде универсального индекса I_{ij} (97,57) предусматривает использование в качестве стандартов ряда гипотетических соединений с фиксированными значениями удерживаемых объемов (или коэффициентов распределения), не изменяющихся при переходе от одной неподвижной фазы к другой. Таким образом, в отличие от "плавающей" шкалы (в случае n-парафинов при определении логарифмических и линейных индексов удерживания) здесь используется универсаль-

ная шкала с фиксированными точками. Удерживание членов гипотетического ряда стандартов определяется как

$$V_{g(N)} \approx 2^{N-1} \quad (47)$$

Здесь $V_{g(N)}$ - абсолютный удельный удерживаемый объем N -го члена ряда, причем первому члену ряда приписывается значение $V_g = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, а отношение $\sigma_T = \frac{V_{g(N+1)}}{V_{g(N)}}$ принимается равным 2.

$$I_U = 100 \cdot \frac{\lg V_{g(x)} - \lg V_{g(N)} + 100N}{\lg V_{g(N+1)} - \lg V_{g(N)}} \quad (48)$$

Различные экспериментальные способы определения I_U и соотношения, связывающие его с интерполяционными и другими величинами удерживания, описаны в работе [58]. После несложных преобразований можно получить:

$$I_U = 100 \frac{\lg V_{g(x)}}{0,303} + 100 = 100 \lg(2V_{g(x)}) \quad (49)$$

где \lg - логарифм по основанию 2. Таким образом, формально одна единица универсального индекса равна одной двоичной единице (бит). Нетрудно рассчитать значения термодинамических функций сорбции, отвечающих единице универсального индекса удерживания. Переход от N к $N+1$ отвечает 100 единицам I_U и, следовательно, изменению дифференциальной мольной свободной энергии на $RT \ln 2 = 5,763 \text{ кДж/моль}$. Так, при 100°C 100 единиц I_U соответствуют 2,15 кДж/моль вне зависимости от природы неподвижной фазы.

Температурная зависимость универсального удерживаемого объема имеет вид:

$$I_U = A_U + \frac{B_U}{T} \quad (50)$$

Отсюда [59]

$$\Delta H^\circ = R \frac{B_U}{100} \ln 2 \quad (51)$$

и

$$\Delta S^\circ = R \left[\ln \frac{M}{22420} + \frac{A_U}{100} \ln 2 \right] \quad (52)$$

(M - молекулярная масса неподвижной фазы).

Хроматографическое удерживание и равновесие
газ-бинарный растворитель

На основе величин удерживания, полученных на колонне с неподвижной фазой, включающей комплексообразователь, может быть рассчитана константа стабильности комплекса сорбата с соответствующим компонентом неподвижной фазы (43, 44, 60-62). Если коэффициент распределения сорбата между растворенным комплексообразователем и газом обозначить Γ_P , а концентрацию комплексообразователя - C_B , то коэффициент распределения сорбата между неподвижной жидкостью (раствором) и газом

$$\Gamma = \Gamma_P (1 + K_K \cdot C_B) \quad (53)$$

где коэффициент стабильности комплекса

$$K_K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B} \quad (54)$$

C_{AB} - концентрация комплекса, C_A - концентрация сорбата в жидкой фазе. Для расчета константы стабильности определяются величины удерживания сорбатов на колонках с растворами комплексообразователя при различных его концентрациях, и строится график зависимости Γ от C_B . Достаточно строгое соотношение имеет вид:

$$V_M^T = V_{M,C}^T \cdot (1 + K_K \cdot X_A) \quad (55)$$

где мольные удерживаемые объемы V_M^T и $V_{M,C}^T$ отвечают, соответственно, раствору комплексообразователя с мольной долей X_A и чистому растворителю. Для учета дополнительных эффектов, в частности высаливания, специфического взаимодействия растворителя с сорбатами и т.д. вводятся соответствующие поправки.

Газовая хроматография со смешанными (обычно бинарными) неподвижными фазами может служить методом изучения как растворов нелетучих соединений, так и растворов летучих сорбатов в смешанных растворителях.

Было показано [63, 64], что если неподвижная жидкость представляет собой идеальный раствор, то коэффициент распределения сорбата (не вступающего с компонентами неподвижной фазы в специфические взаимодействия) является линейной функцией состава жидкости. Отклонения от этой зависимости могут быть связаны с избыточной свободной энергией смешения составляющих неподвижной жидкости в соответствии с принципом аддитивности свободных энергий [65, 66].

В общем случае, как показано в работе [67], мольное удерживание сорбата на колонке с бинарной неподвижной фазой связано с ее составом соотношением:

$$\ln V_{MM} = X_1 \ln V_{MM1} + X_2 \ln V_{MM2} + \frac{\Delta g'}{RT} + \frac{\Delta g''}{RT} \quad (56)$$

Здесь X_1 и X_2 - мольные доли составляющих неподвижной фазы, V_{MM1} и V_{MM2} - значения мольного удерживания сорбата на колонках с индивидуальными неподвижными жидкостями 1 и 2, соответственно, $-\Delta g'$ - свободная энергия смешения составляющих неподвижной фазы, $-\Delta g''$ - величина, характеризующая дополнительную свободную энергию специфического взаимодействия сорбата с бинарным растворителем. В качестве примера на рис. 2 приведен график, связывающий величины $\Delta g'$ и $\Delta g''$ с составом бинарного растворителя. Кривые, отвечающие неполярным сорбатам (н-парафинам и циклогексану), для которых $\Delta g'' = 0$, совпадают; ординаты соответствующих точек равны $\Delta g'$. Для других сорбатов расстояния (по оси ординат) между точками кривых 2 и 4 и кривой 1 равны значениям $\Delta g''$. Последние могут определяться и на основе относительного удерживания, если стандартами служат неполярные сорбаты:

$$\ln r = X_1 \ln r_1 + X_2 \ln r_2 + \frac{\Delta g''}{RT} \quad (57)$$

Величины r_1 и r_2 соответственно относятся к чистым составляющим смешанной неподвижной фазы.

Аналогично для логарифмического индекса удерживания справедливо соотношение:

$$I = I_1 \frac{x_1 b_1}{x_1 b_1 + x_2 b_2} + I_2 \frac{x_2 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} + \frac{\Delta g'' / RT}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \quad (58)$$

где b_1 и b_2 - значения логарифма отношения приведенных времен удерживания соседних н-парафинов (см. ур. (35)) на колонках с индивидуальными неподвижными фазами 1 и 2.

Уравнения типа (56)-(58) могут быть применены и к смешанным растворителям, содержащим большее число составляющих.

Для расчета свободной энергии растворения сорбата бинарной неподвижной жидкостью в работе [68] предложен метод, основанный на использовании универсального уравнения [69], которое связывает любые виды величин удерживания с составом неподвижной фазы. В тех случаях, когда график удерживание-состав неподвижной фазы не имеет экстремумов,

$$u = u_1 + \frac{c_2}{c_1 + b_2(1 - c_2)} - (u_2 - u_1) \quad (59)$$

где u, u_1, u_2 - величины удерживания (абсолютные, относительные, интерполяционные); c_2 - концентрация взятого компонента в бинарной фазе

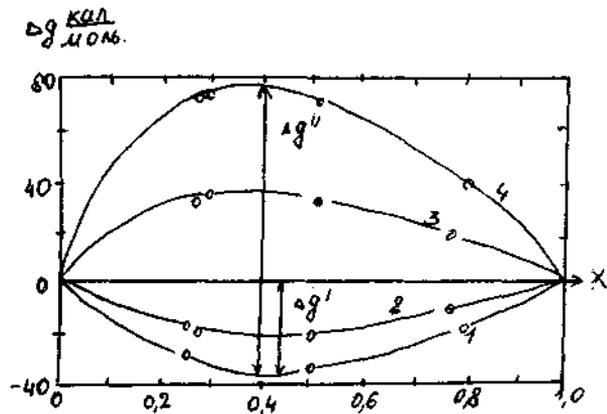


Рис.2.График зависимости между величинами $\Delta g'$ и $\Delta g''$ и мольной долей и 2,4,6-тринитротолуола в смеси с 1,2,3-трис-(β -дианэтоксипропаном. Сорбаты: 1 - н-парафины и циклогексан; 2 - стирол; 3 - этанол; 4 - нитрометан

(мольная, массовая, объемная); b_y – корреляционный коэффициент. Отсюда

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \frac{x_2}{1 + b_y(1 - x_2)} \cdot (\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0) \quad (60)$$

Если функция удерживание-состав неподвижной фазы имеет экстремум, предложены более сложные соотношения.

4. АППАРАТУРА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИИ

Современный хроматограф представляет собой комплекс элементов (блоков), обеспечивающих подачу подвижной фазы, ввод пробы, ее хроматографирование (разделение), фиксацию (детектирование) и регистрацию концентрационных зон сорбатов, а также системы автоматического управления режимом процесса и обработки получаемой информации.

Принципиальные различия между фазовым и жидкостным хроматографами связаны, в основном, с особенностями подачи подвижной фазы и детектирования.

Ниже рассматривается конструкция газового хроматографа (рис.3) (4). Поток газа-носителя (подвижной фазы, элюента) из баллона¹² после очистки и снижения давления до необходимого уровня поступает в хроматографическую колонку (насадочную или капиллярную), где происходит разделение (если хроматографируется смесь сорбатов). Колонка располагается в термостате (у серийных приборов – обычно воздушном), где поддерживается необходимая температура процесса. Проба сорбата (газообразная, жидкая или твердая) вводится вручную или автоматически в поток газа-носителя перед входом в колонку (или непосредственно в колонку). Поток, выходящий из колонки (элюат), поступает в детектор, который фиксирует концентрационную зону сорбата, и передает сигнал через усилитель и самописец. Результаты хроматографического процесса представляются либо в виде хроматограммы с пиками, отвечающими разделяемым сорбатам (и присутствующим в них примесям), либо в виде цифровой информации об удерживании (время удерживания, относительное удерживание, индекс удерживания) и о составе разделяемой смеси (в случае определения состава жидкого раствора или равновесной паровой фазы). Основные марки серийных газовых хроматографов, выпускаемых в нашей стране: Цвет-500, Цвет-600 (Дзержинское ОКБА НПО "Химавтоматика"), ЛХМ-80, Биохром, Газохром (Московский завод "Хроматограф"). Марки жидкостных хроматографов: Милихром (Орловское НПО "Научприбор"), Цвет-300 (Дзержинское ОКБА). Все указанные приборы выпускаются в различных модификациях.

Физико-химические измерения проводятся либо на серийных аналитических, либо на стандартных "физико-химических" хроматографах, либо,

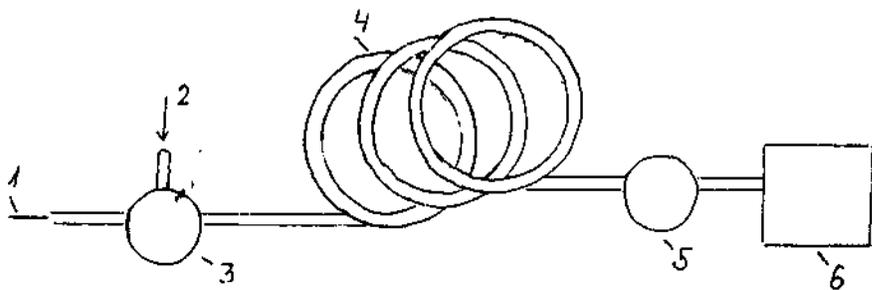


Рис.3.Схема газового хроматографа:

1 - газ-носитель; 2 - ввод пробы; 3 - дозатор; 4 - колонка; 5 - детектор; 6 - самописец

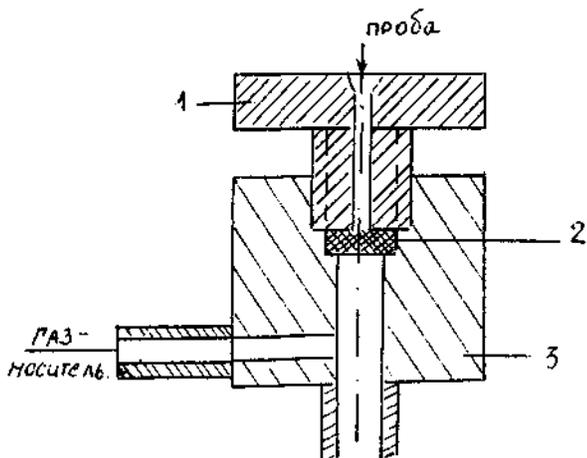


Рис.4.Ручной дозатор (испаритель) для ввода газообразных и жидких проб с помощью шприца:

1 - крышка; 2 - мембрана; 3 - корпус

наконец, на приборах, специально собираемых исследователями из соответствующих блоков и узлов.

Дозатором называется узел, с помощью которого проба вводится в хроматографическую колонку. К числу требований, предъявляемых к дозатору, относится: обеспечение ввода достаточно малых проб (порядка мкл и менее жидкости и, соответственно, мл и менее газа) при минимальном разбавлении их подвижной фазой, а также адсорбционная и каталитическая инертность материала внутренней поверхности по отношению к компонентам пробы. Необходимость ввода малых проб обусловлена требованием получения данных по удерживанию (и, следовательно, значений коэффициентов распределения), отвечающих предельному разбавлению¹³. Что касается строгой воспроизводимости величины пробы при физико-химических исследованиях, то она необходима лишь в тех случаях, когда методом абсолютной градуировки определяется содержание компонента в исследуемой фазе.

Чаще всего для ввода газообразных и жидких проб используются шприцы (для жидких проб - микрошприцы емкостью 1-Ю мкл). Проба вводится путем прокалывания каучуковой мембраны в небольшую емкость (испаритель), соединенную с началом колонки (см.рис.4). В случае ввода жидких проб испаритель поддерживают при температуре, необходимой для полного испарения пробы (обычно на несколько десятков градусов выше температуры колонки). В случае высоких температур во избежание разрушения мембраны используется специальная система охлаждения.

При работе с капиллярной колонкой во избежание ее перегрузки к испарителю присоединяют делитель потока, который позволяет сбрасывать значительную часть пробы (и газа-носителя) в атмосферу. Соотношение между потоками, поступающими в колонку и сбрасываемыми в атмосферу, регулируется с помощью вентиля тонкой регулировки.

Газообразная проба часто вводится при помощи вращающейся шайбы и калиброванного объема. К дозаторам такого типа относятся обычные четырех- и шестиходовые краны (рис.5). Вначале поток газообразной пробы проходит через калиброванный объем, заполняет его, а избыток сбрасывается в атмосферу. В это время газ-носитель через другой канал шайбы поступает непосредственно в колонку. После поворота крана газ-носитель начинает проходить через калиброванный объем и выталкивает находящуюся в ней пробу в колонку. Такая система может быть присоединена к равновесной ячейке при анализе пара. В стандартных хроматографах вместо вращающейся шайбы используется пневматическая система переключения потоков.

Весьма малые количества газа или жидкости можно вводить в колонку, применяя дозатор сдвигающимся штоком (рис.6). Шток 3 с высверленным в нем отверстием может перемещаться так, что отверстие попадает в одну

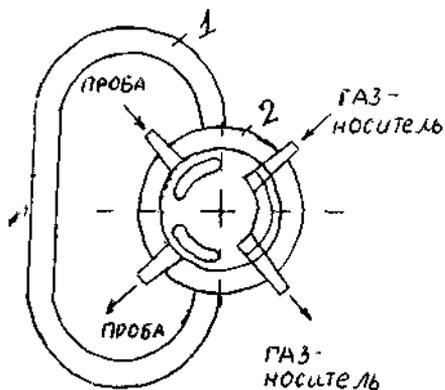


Рис.5. Шестиходовой кран-дозатор:
 1 - калиброванный объем; 2 - корпус; 3 - вращающаяся шайба

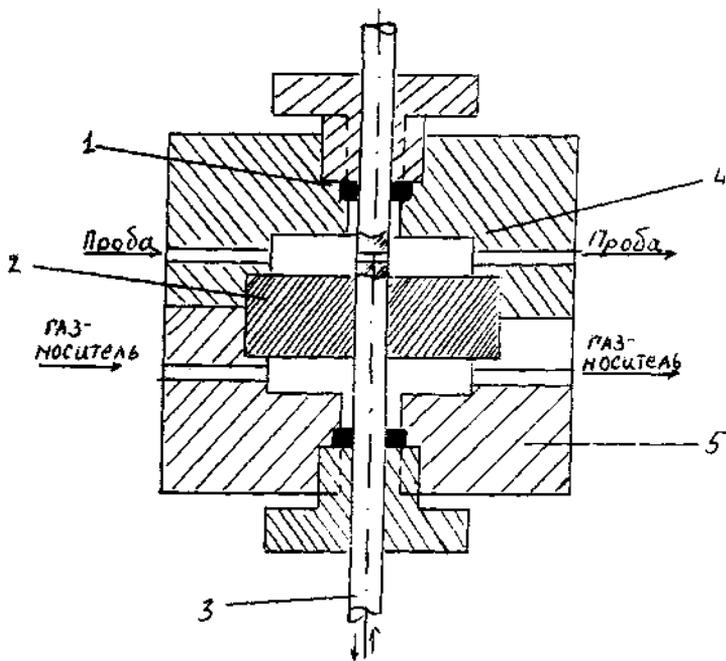


Рис.6. Дозатор с движущимся штоком*.
 1 - тефлоновое уплотнение; 2 - уплотнительная перегородка; 3 - шток;
 4 - дозирующее отверстие; 5 - корпус

из камер дозатора, причем сначала - в камеру для анализируемой пробы, а затем - в камеру для газа-носителя. В результате проба, объем которой определяется высверленным объемом 4, попадает в камеру для газа-носителя и выталкивается им в колонку, в качестве колонок обычно используют спиральные трубки из нержавеющей стали, медного сплава или стекла. Иногда применяются V- или W-образные колонки¹⁴ (рисЛ). Насадочные колонки обычно имеют длину 2-3 м и внутренний диаметр 2-4 мм. Капиллярные колонки (длиной порядка десятков или сотен м, внутренним диаметром 0,1-0,3 мм) обычно сворачивают в спираль вокруг алюминиевого цилиндра (рис.8). В последние годы все большее применение имеют колонки из кварца. Их адсорбционная и каталитическая инертность позволяет при работе с высокополярными и реакционноспособными сорбатами избегать нежелательных явлений, ведущих к искажению величин удерживания и других параметров получаемых хроматографических пиков.

Колонки помещают в термостаты, температура в которых поддерживается с точностью до $\pm(0,05-0,5) ^\circ\text{C}$. В серийных хроматографах осуществляется воздушное термостатирование с принудительной циркуляцией воздуха. Дозаторы монтируют непосредственно на крышке термостата.

Детектор хроматографа представляет собой прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси (сорбата и газа-носителя), определяемое ее составом. Универсальные детекторы чувствительны к соединениям практически любой молекулярной структуры, селективные детекторы обладают повышенной чувствительностью к веществам определенного класса. Основные требования, предъявляемые к детекторам (как при проведении анализов, так и при физико-химических измерениях), - высокая чувствительность и малая инерционность. Последнее требование связано с необходимостью предотвратить искажение формы регистрируемого пика по сравнению с формой выходящей из колонки концентрации сорбата.

В современных хроматографах обычно используются дифференциальные детекторы, которые подразделяются на концентрационные (фиксирующие мгновенную концентрацию компонентов в смеси с газом-носителем) и потоковые (сигнал которых определяется числом молекул, достигших в данный момент чувствительного элемента).

Наиболее распространенным дифференциальным детектором концентрационного типа является катарометр (детектор по теплопроводности), принцип действия которого основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды (потока злута;. На рис.9 изображена электрическая схема катарометра. Сопротивления (два или четыре), расположенные в соответствующих камерах (ячейках), являются активными плечами (элементами) измерительного

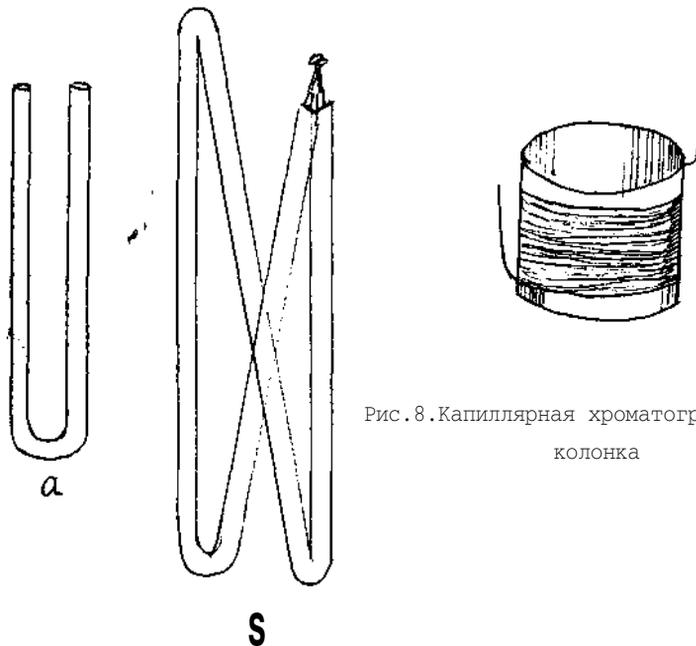


Рис.8. Капиллярная хроматографическая колонка

Рис.7. Насадочные хроматографические колонки:
 а - U-образная; б - W-образная; в - спиральная

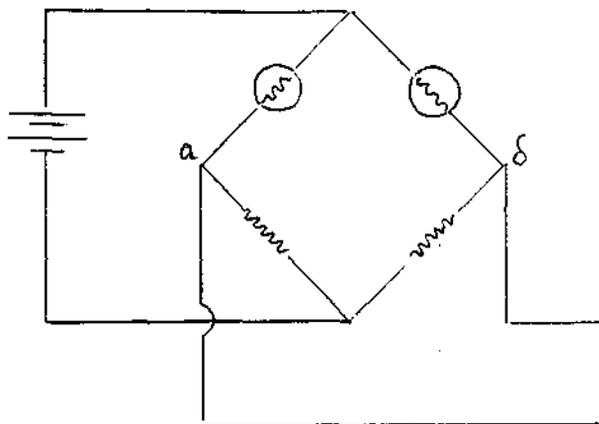


Рис.9. Схема измерительного моста катарометра

моста, на который подается постоянное напряжение (6-12 В). Элементами могут служить платиновые, вольфрамовые или никелевые нити диаметром порядка 5 мкм, обычно в виде спиралей. Через одну ячейку катарометра проходит элюат, через другую (сравнительную) - чистый газ-носитель. Поскольку плечи находятся под напряжением и от них происходит интенсивная теплоотдача к газу, температура плеч (а следовательно, и сопротивление их) зависит от теплопроводности газа. Если через обе ячейки проходит газ одинакового состава, то выходной сигнал моста равен нулю. При изменении состава одного из потоков (т.е. во время выхода из колонки смеси газа-носителя с сорбатом) характер теплоотдачи к нему меняется и, следовательно, изменяется температура соответствующего плеча моста, а, значит, и его сопротивление. В результате электрическое равновесие нарушается и между точками а и б (рис.9) возникает разность потенциалов, которая после усиления регистрируется самописцем. Схема ячейки катарометра изображена на рис.10. При использовании газов-носителей с высокой теплопроводностью, например, гелия или водорода, чувствительность детектора выше, чем при использовании азота, т.к. теплопроводность сорбатов обычно существенно ниже теплопроводности гелия и водорода.

Пламенно-ионизационный детектор относится к числу дифференциальных детекторов потокового типа. Он проявляет чувствительность к присутствию в элюате горючих веществ. Принцип его действия связан с тем, что образующиеся в процессе сгорания ионы обуславливают электропроводность пламени. Схема детектора изображена на рис.11. Элюат смешивается с водородом и подается к соплу горелки (к горелке поступает также очищенный воздух). Горение происходит между двумя электродами (иногда одним из них служит сопло горелки). На электроды подается напряжение 90-300 В, под действием которого движение ионов упорядочивается, возникает ионный ток, который через усилитель попадает к регистратору. Сигнал пламенно-ионизационного детектора пропорционален потоку, т.е числу молекул сорбата, поступающих к горелке в единицу времени.

Из селективных детекторов в газовых хроматографах чаще всего используются термоионный характеризующийся повышенной чувствительностью к соединениям фосфора и азота (модификация пламенно-ионизационного детектора с наконечником из соли щелочного или щелочно-земельного металла), электронозахватный, чувствительный к галоидам (модификация ионизационного детектора, в котором ионизация молекул происходит под действием радиоактивного излучения) и пламенно-фотометрический, чувствительный к сере и ароматическим углеводородам. В некоторых слу-

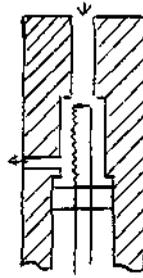


Рис.10. Ячейка катарометра

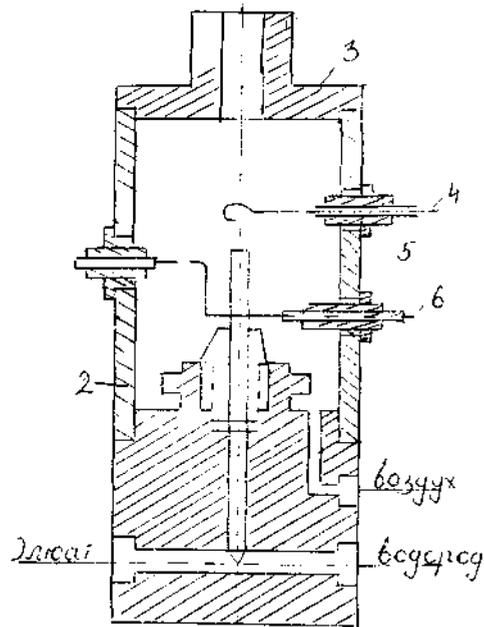


Рис. 11. Пламенно-ионизационный детектор;
 1 - корпус; 2 - стакан; 3 - крышка; 4 - коллекторный электрод;
 5 - горелка; 6 - поляризующий электрод

чаях используются приставки к стандартным хроматографам, либо установки модифицированной конструкции.

Так, для случаев, когда растворителями являются летучие соединения, один из ранних вариантов исследования [70] предусматривал использование циркуляционной установки. Схема его включала хроматографическую колонку, катарометр, систему клапанов, вторую колонку и диафрагменный насос. Пары нанесенного на твердый носитель летучего растворителя циркулировали в системе, заменяя газ-носитель. На этой установке, в частности, исследовались экстракционные свойства растворителей (анилина, фурфурола) по отношению к углеводородам или кислородсодержащим соединениям. Проба, включавшая бинарную смесь сорбатов (циклогексан-бензол и т.д.), вводилась в систему и циркулировала в ней до получения необходимого разделения. По получаемой хроматограмме рассчитывалось относительное удерживание.

В настоящее время для исследования систем с летучими растворителями используются обычные хроматографы с приставками, представляющими собой устройства для предварительного насыщения газа-носителя парами неподвижной фазы (барботеры). Эти приставки устанавливаются до входе газа-носителя в колонку и работают при температуре, необходимой для компенсации потерь летучего растворителя из колонки. Такие же приставки применяют в случае исследования фазовых равновесий при конечных концентрациях сорбатов, однако здесь газ-носитель насыщается парами сорбата. Так, в случае использования для этих целей вакантохроматографии (70) газ-носитель, насыщенный парами сорбата определенной концентрации, пропускаться через колонку, а небольшие порции газа-носителя вводились в дозатор [11,36].

Для исследования систем, включающих в качестве растворителя воду (а в некоторых случаях - и летучие органические жидкости), перед хроматографом устанавливается генератор водяного пара [71-73]. Одна из конструкций генератора изображена на рис.12. Здесь следует отметить особую важность поддержания стабильности потока и температуры (во избежание конденсации и гидравлических ударов).

В случае работы при повышенных давлениях либо используются стандартные хроматографы с дополнительной герметизацией соединений (если давление не превышает десятков атмосфер), либо конструируются специальные установки, которые обеспечивают возможность работы до 2000 атм (40).

Особенность аппаратуры для жидкостной хроматографии заключается в использовании насоса (в качестве побудителя расхода подвижной фазы). Обычно применяются плунжерные насосы, снабженные специальными системами для устранения пульсации расхода. В качестве дозаторов E жидкостных

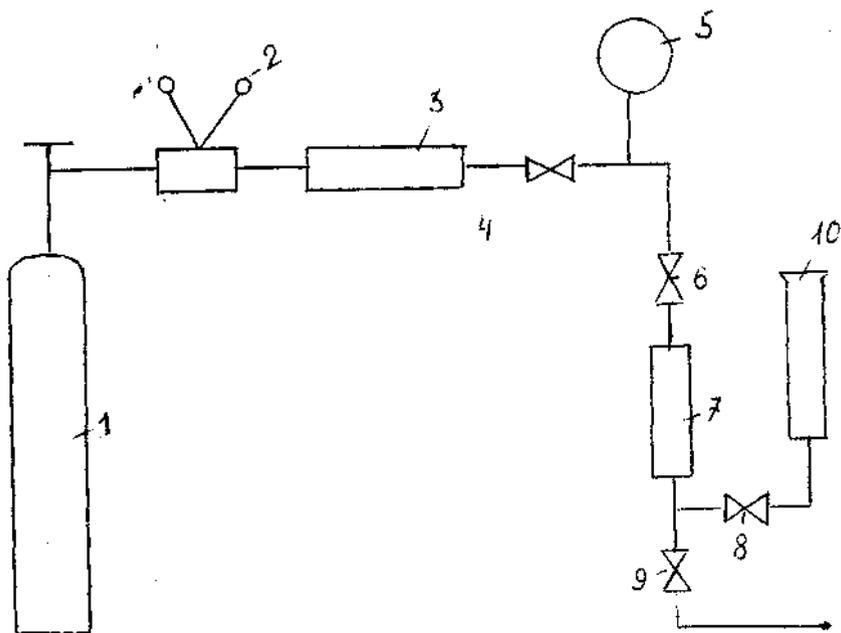


Рис.12. Система генерирования водяного пара:

- 1 ~ баллон с азотом; 2 - редуктор высокого давления; 3 - фильтр;
 4,6,8,9 - игольчатые вентили; 5 - образцовый манометр; 7 - емкости;
 10 - воронка для заполнения емкости

хроматографах используются проточные рефрактометры, ультрафиолетовые ячейки, диэлькометры и др.

5.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Подготовка хроматографической колонки

Важнейшим этапом подготовки любого хроматографического эксперимента является нанесение пленки неподвижной жидкости на зерна твердого носителя или внутреннюю стенку капиллярной колонки. Необходимо стремиться к возможно более равномерному нанесению пленки и к минимизации влияния адсорбционных и других искажающих факторов на величину удерживания. В этой связи особую роль приобретают вопросы подбора твердого носителя, который должен, как правило, обладать развитой поверхностью и широкопористой структурой. Наиболее распространены носители на базе природных диатомитовых кремнеземов [4,74]. Товарные носители – целиты и хромосорбы-и их модификации представляют собой измельченные частицы глины или огнеупорного кирпича, обработанные кислотой (для удаления ионов трехвалентных металлов), промытые дистиллированной водой и прокаленные при 1000° с добавкой карбоната натрия. Размер зерен твердых носителей, используемых в газовой хроматографии, в пределах 0,1-0,3 мм (желательно использовать возможно более узкие фракции), удельная поверхность порядка 1 и'-/г, насыпная плотность в колонке – 0,3-0,6 г/мл. Чешские носители типа хроматон (аналогично хромосорбам), используемые в нашей стране, выпускаются в различных модификациях. Так, обозначение АW указывает на то, что носитель с целью уменьшения адсорбционной активности обработан небольшим количеством фосфорной кислоты, обозначения DMCS и HMDS свидетельствуют о том, что устранение остаточной активности достигнуто путем обработки диметилдихлорсиланом и гексаметилдисилазаном, которые химически взаимодействуют с активными гидроксильными группами на поверхности носителя.

В необходимых случаях, например, если исследуются малолетучие при данной температуре сорбаты и необходимо уменьшить время удерживания, применяются непористые носители, на которые наносятся тонкие слои неподвижной фазы. К таким носителям относятся стеклянные микросферы, полированные стальные шарики, поваренная соль и т.д.

Перед нанесением неподвижной жидкости фракция твердого носителя до-полнительно отсеивается от пыли, взвешивается, а затем помещается в круглодонную колбу. Раствор тоже взвешенного количества неподвижной жидкости¹⁵ в подходящем растворителе заливается в колбу так, чтобы весь носитель был погружен в жидкость. Колбу помещают на водяную баню или

(и) присоединяют к вакуумному насосу и удаляют растворитель при непрерывном осторожном (во избежании истирания частиц) вращении колбы. После полного удаления растворителя сорбент считается готовым для заполнения им колонки. В тех случаях, когда неподвижная жидкость имеет повышенную температуру плавления (например, жидкокристаллические соединения), следует обращать особое внимание на выбор растворителя. Температура кипения растворителя должна быть несколько выше температуры плавления неподвижной жидкости [75]. В противном случае при удалении растворителя часть неподвижной жидкости может осажаться на стенках колбы. Другие методы нанесения жидкой фазы на твердый носитель описаны в литературе (4,74).

Заполнение колонки сорбентом производится обычно из воронки или специального баллончика, иногда создается давление воздуха на входе или вакуум на выходе колонки (конец колонки закрывают медной сеткой), с целью уплотнения насадки можно пользоваться электрическим вибратором или просто постукивать по колонке.

После заполнения колонка устанавливается в прибор и подвергается кондиционированию в потоке газа-носителя в течение 12-16 часов при рабочей температуре (или выше нее на 10-20 °С, если это не приведет к заметному улечуванию неподвижной жидкости)¹⁶.

Для нанесения жидкой фазы на стенки капиллярной колонки используют прилагаемую к хроматографу систему, включающую емкость для жидкости и устройство для присоединения к газовому баллону и колонке. Раствор неподвижной жидкости заливается в емкость и затем под давлением пропускается через колонку (перед этим колонка промывается серией растворителей). Далее следует продувка газом вначале при комнатной температуре, а затем при нагревании до температуры последующего эксперимента. Обычно растворителями неподвижной фазы служат эфир, пентан, хлороформ, бензол, метилхлорид, причем содержание неподвижной фазы в растворе колеблется от 0,1 до 20% в зависимости от требуемой толщины пленки.

Другой метод (76) предусматривает использование испарителя хроматографа, куда непосредственно заливается раствор неподвижной жидкости¹⁷. Испаритель герметизируется со всех сторон, кроме входа в присоединенную колонку. Затем он нагревается до температуры, отвечающей такому давлению пара растворителя, которое необходимо для продавливания раствора через колонку. Температура термостата, в котором находится колонка, также подбирается в зависимости от летучести растворителя и неподвижной фазы (обычно она повышается в процессе нанесения пленки неподвижной фазы). Далее следует, как и в случае насадочной колонки, продувка газом и кондиционирование.

Оценка эффективности и разделительной способности

Вопросы эффективности хроматографической колонки и степени разделения пиков играют существенную роль в следующих случаях:

- если исследуемый сорбат является компонентом сложной смеси, которая вводится в колонку без предварительного разделения;
- если в течение одного хроматографического цикла определяется сорбционная характеристика нескольких веществ;
- если исследование проводится на основе непосредственного анализа количественного состава фаз.

Эффективность колонки характеризует степень расширения (размытия) зоны сорбата и определяется на основе параметров зарегистрированного пика как число теоретических тарелок n (см. рис.13)

$$n = 5,55 \left(\frac{t_R}{\tau_{0,5}} \right)^2 = 5,55 \left(\frac{1}{\mu_{0,5}} \right)^2, \quad (61)$$

где t_R и 1 - время удерживания сорбата и соответствующее ему расстояние удерживания на хроматограмме; $\mu_{0,5}$ - ширина пика, измеренная на половине его высоты; $\tau_{0,5}$ - соответствующий отрезок времени. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, определяется как

$$H = \frac{L}{n}, \quad (62)$$

где L - длина колонки.

Обычная эффективность насадочной колонки такова, что величина N составляет около 1 мл и, таким образом, колонка длиной 2 м имеет эффективность порядка 2000 теоретических тарелок. Эффективность капиллярных колонок длиной в несколько десятков или сотен метров составляет, естественно, десятки или сотни тысяч теоретических тарелок. Для высокоэффективных колонок достигается $N \approx 0,3$ мм.

Вследствии зависимости эффективности от скорости газа-носителя (обусловленной влиянием диффузно-кинетических факторов на размытие зон) (4), оптимальная скорость может быть определена на основе результатов несложных экспериментов как отвечающая минимуму N на графике типа приведенного на рис.14. Степень разделения двух пиков оценивается величиной R , равной

$$(63)$$

где $l_2 - l_1$ - расстояние между ординатами максимумов пиков (разность расстояний удерживания $\mu_{0,5}(1)$ и $\mu_{0,5}(2)$ · ширины пиков, измеренные на половине их высот.

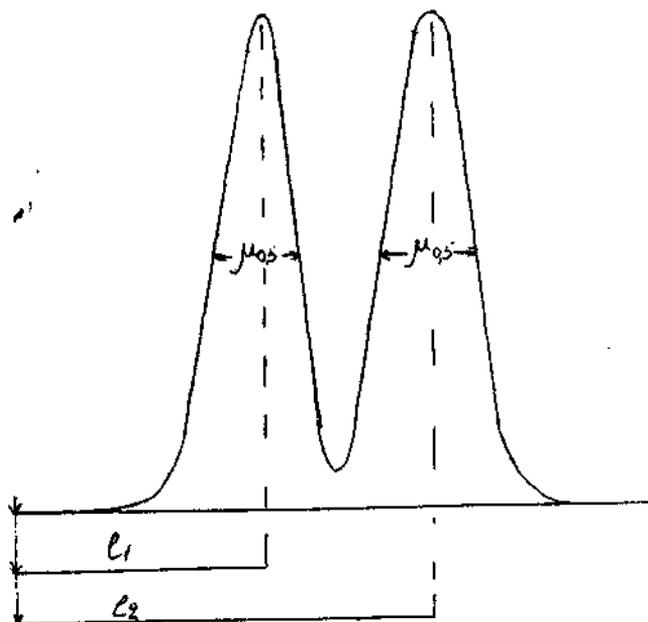


Рис.3.Хроматограмма двухкомпонентной смеси

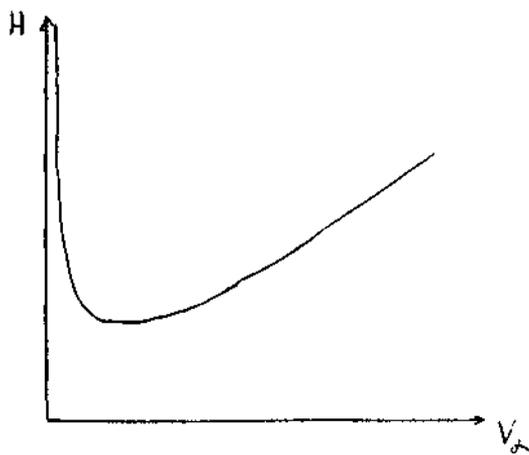


Рис.14.Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя

Влияние полноты разделения зон на величину определяемой по хроматограмм характеристике удерживания связано как с возможным измерением константы фазового равновесия одного из сорбатов вследствие присутствия на данной участки колонки сорбированных молекул другого сорбата, так и с ролью геометрического фактора, поскольку регистрируемая хроматограмма является результирующей кривой, построенной путем суммирования пиков индивидуальных соединений с соответствующим сдвигом максимумов зон как по оси концентраций, так и по оси времени. Детально соответствующие вопросы рассмотрены в литературе (50). Указанные факторы не будут оказывать значительного влияния на результаты измерений, если значение R приближается к 1 ($R > 0,7-0,8$). Для расчета необходимой эффективности (или длины колонки) может быть использовано уравнение

$$R = 0,212K_C \sqrt{n} \approx 0,212K_C \sqrt{\frac{L}{H}}, \quad (64)$$

где коэффициент селективности колонки

$$K_C = 2 \frac{l_2 - l_1}{l_2 + l_1} \quad (65)$$

Если измерения производятся на основе результатов разделения многокомпонентной смеси а интерпретация с помощью индексов удерживания, то для оценки разделительной способности колонки вводится [77] величина "число разделений" TZ , равная уменьшенной на единицу степени разделения R соседних n -парафинов. TZ показывает число возможных пиков, которые могли бы быть зафиксированы на хроматограмме между пиками двух соседних n -парафинов при степени разделения каждой из пар, равной единице.

Определение коэффициентов активности

Поскольку в абсолютном большинстве случаев требуемые измерения основаны на определении времени удерживания сорбатов, этому этапу уделяется особое внимание. Время удерживания измеряется либо вручную, с помощью секундомера, либо автоматически (последнее, естественно, предпочтительнее). Прежде всего, необходимо установить степень влияния величины вводимой пробы на время регистрации максимума пика. Изменение времени удерживания может быть обусловлено либо работой в нелинейной области изотермы растворения, либо влиянием адсорбции на поверхности неподвижной жидкости или твердого носителя. В связи с этим следует провести серию последовательных вводов проб различной величины¹⁸ и установить зависимость между размером пробы (проще - высотой пика) и временем удерживания. В результате определяется тот максимальный раз-

мер пробы (величина пика), ниже которого время удерживания становится постоянной величиной (т.е. рассчитанные на его основе коэффициенты распределения соответствуют предельному разбавлению).

Если адсорбционные факторы играют существенную роль, то зарегистрированные пики отличаются наличием продолжительного шлейфа (см.рис.15). В подобных случаях следует констатировать, что твердый носитель выбран неудачно или неудовлетворительно произведено нанесение неподвижной жидкости.

Как видно из уравнения (3), даже при получении симметричных пиков влияние адсорбционных факторов не допускается. Здесь, в зависимости от необходимой точности получаемых результатов и химической природы сорбатов и неподвижной фазы можно либо использовать сорбент со значительным (15-25) процентом пропитки (в частности при работе с неполярными сорбатами и неподвижной фазой), либо проводить исследования с несколькими колонками при разных значениях процента пропитки [6,29]. Так, на рис.16 приведен график (78), связывающий абсолютный удерживаемый объем сорбатов с величиной, обратной проценту пропитки. Очевидно, что отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой, соответствует величине $V_{\text{не}}^0$, отвечающей только процессу растворения. Аналогичным образом могут быть построены графики зависимости относительного удерживания и индексов удерживания (29,50).

При определении коэффициента активности необходимо вводить поправку на неидеальность газовой фазы, при этом следует учитывать фугитивность как газа-носителя, так и сорбата и, кроме того, неидеальность, обусловливаемую взаимодействием обоих веществ.

Если уравнение газового состояния записать в вириальной форме в виде разложения в ряд, то коэффициент сжимаемости

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + \frac{B}{RT} P + \frac{C}{(RT)^2} P^2 \quad , \quad (66)$$

где P - давление, V - мольный объем, B - второй и C - третий вириальные коэффициенты. Для бинарной газовой смеси

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (67)$$

где y_1 и y_2 - соответственно мольные доли сорбата и газа-носителя, B_{11} и B_{22} - их вторые вириальные коэффициенты, B_{12} - второй смешанный вириальный коэффициент взаимодействия сорбата и газа-носителя.

Если в уравнениях типа (21) давление насыщенного пара заменить фугитивностью, то коэффициент активности должен быть заменен коэффици-

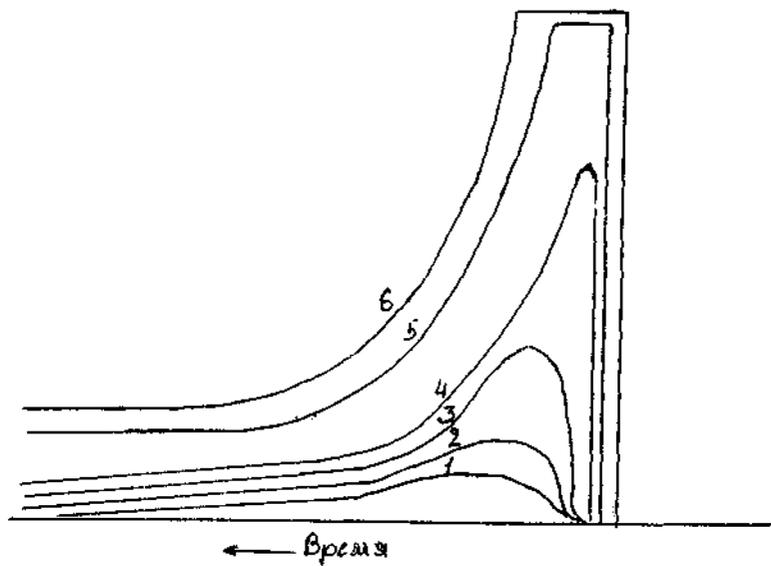


Рис.15.Изменение формы пика в зависимости от размера пробы при существенной влиянии адсорбции

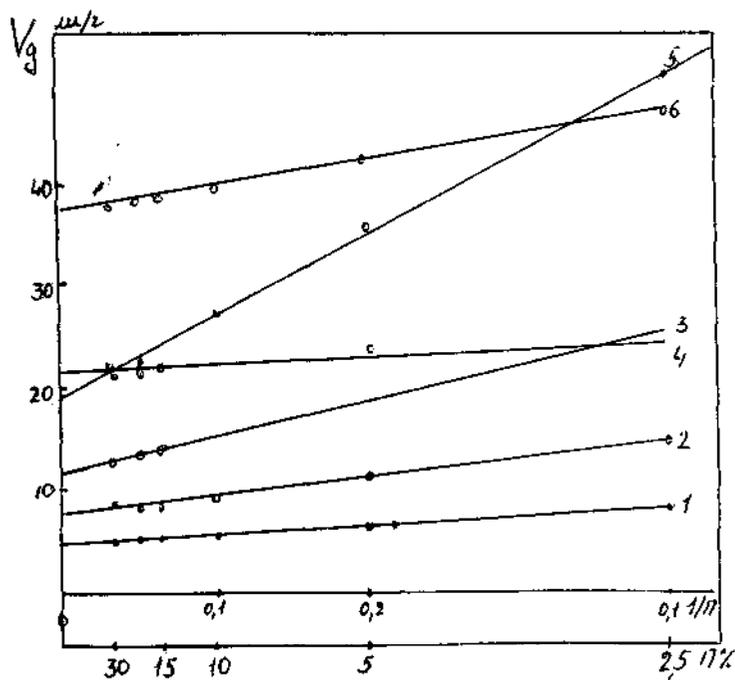


Рис.16.График зависимости абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов от степени пропитки (P_i ,%) хромсорба полиэтиленгликолем с молекулярной массой 20000 (Карбовакс 20М)

ЕНТОМ $\gamma_{i,2}$ как следует из известных термодинамических соотношений (если ограничиться двумя членами разложения (61)) [79],

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - v^0) + \frac{P}{RT} (2B_{12} - B_{22} - v^{\infty}) \quad (68)$$

где v^0 - мольный объем жидкого сорбата, P - среднее давление в колонке, v^{∞} - парциальный мольный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной жидкости (обычно v^{∞} заменяется на v^0)

Значения вириальных коэффициентов могут быть взяты из литературы (71,80), либо рассчитаны по известным соотношениям [81]. Разработаны хроматографические методы определения второго смешанного вириального коэффициента на основе зависимости абсолютных удерживаемых объемов и индексов удерживания от давления. (71).

Прецизионные измерения [28,82,83] предусматривают определение удерживания при нескольких давлениях (а еще точнее - с несколькими газами-носителями) и экстраполяцию к нулевому значению P (см.рис.17)¹⁹ "(83). Получаемая величина $V_{g(P \rightarrow 0)}$ используется для расчета коэффициента активности и далее вводится поправка, соответствующая второму слагаемому правой части уравнения (63)²⁰.

Использование относительного удерживания γ для определения отношения коэффициентов активности двух сорбатов может быть рассмотрено на примере работы (86), посвященной исследованию хроматографического поведения диастереоизомеров 2,3-бутандиола и его диацетата (2,3-диацетоксибутана).

Из уравнений (13), (21)-(31) вытекает, что для сорбатов 1 и 2 относительное удерживание

$$\gamma = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{P_1^0}{P_2^0} \quad (69)$$

откуда

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \gamma \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (70)$$

и. таким образом, на основе относительного удерживания и отношения давлений насыщенных паров рацемической и мезоформы сорбатов может быть выявлено различие в межмолекулярном взаимодействии этих диастереоизомеров с растворителями различной химической природы. Разработанная в (65) методика предусматривала препаративное выделение диастереоизомеров из их смесей на газовом хроматографе с колонкой длиной 4,8 м, внутренним диаметром 20 мм (неподвижная жидкость - полиэтиленгликоль-адипат, 25% к массе твердого носителя, температура 130°, величина

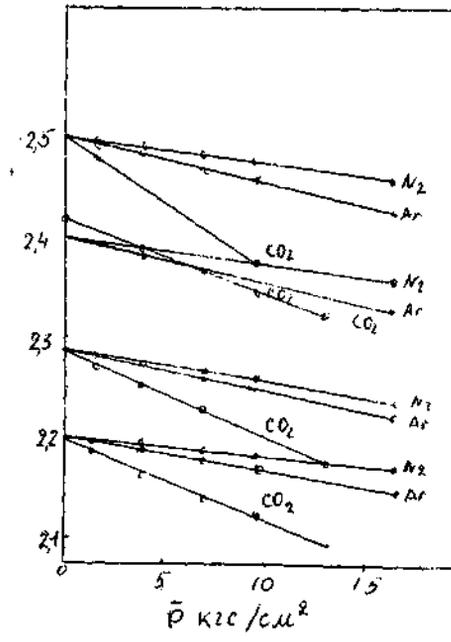


Рис.17.График зависимости логарифма абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов от среднего давления в колонке при 80 °С в среде азота, аргона и двуокиси углерода.

Сорбаты! 1 - диоксан; 2 - н-октан; 3 - толуол; 4 - бутилацетат

пробы 1 мл). При этом чистота выделенных изомеров по данным хроматографического анализа составила 99,4-99,9%. Полученные изомеры использовались для определения отношения давлений насыщенных паров на хроматографе с катарометром при использовании колонки длиной 1 м, внутренним диаметром 4 мм с хромосорбом W (0,2-0,25 мм) без неподвижной жидкости. В колонку вводили 0,05-0,2 мл исследуемого вещества (жидкости). Расход газа-носителя (азота - порядка 8-10 мл/мин. На хроматограмме регистрировалась широкая ступень, горизонтальный участок которой отвечал достижению фазового равновесия между жидкой и паровой фазами исследуемого вещества, причем высота ступени пропорциональна давлению насыщенного пара при температуре колонки. Отсюда

$$\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{h_1}{h_2} \quad (71)$$

Таблица 1

Относительные значения удерживания, давления насыщенного пара и коэффициентов активности диастереоизомеров 2,3-бутандиола (БД) и 2,3-диацетоксибутана (ДАБ)

Неподвижная фаза	Разделяемая смесь	Температура колонки, °C	$t'_R(\text{мезо})$	$P^0(\text{рац})$	$\gamma(\text{рац})$
			$t'_R(\text{рац})$	$P^0(\text{мезо})$	$\gamma(\text{мезо})$
Сквалан	БД	90	1,20	1,34	0,90
			0,81	0,80	1,01
	ДАБ	100	1,18	1,25	0,94
			0,86	0,82	1,06
Полиэтилен-гликоль-адишнэт	БД	130	1,18	1,16	1,02
			0,78	0,85	0,92
	ДАБ	90	1,28	1,34	0,95
			0,76	0,80	0,95
Полиэтилен-гликоль-400	БД	100	1,26	1,25	1,01
			0,78	0,82	0,95
	ДАБ	110	1,22	1,21	1,01
			0,72	0,82	0,88
Тетрацианоэтиловый эфир пентаэритрита	БД	120	1,21	1,19	1,02
	ДАБ		0,73	0,83	0,88
	БД	130	1,20	1,16	1,03
	ДАБ		0,74	0,85	0,87

где h_1/h_2 - отношение высот ступеней, полученных при последовательном вводе в колонку проб изомеров. При этом погрешность воспроизводимости не превышала 2% отн.

В таблице 1 приведены значения относительного удерживания, относительного давления пара и рассчитанного по уравнению (70) отношения коэффициентов активности диастереоизомеров в различных растворителях.

Анализ экспериментальных данных показал, в частности, что инверсия порядка элюирования диастереоизомеров при переходе от бутандиола к его диацетату обусловлена, главным образом, аналогичной инверсией значений давлений насыщенного пара. Отношение же коэффициентов активности в случае полярных растворителей увеличивает этот эффект, а в случае неполярного (сквалана) - уменьшает.

Аналогичным образом на основе относительного удерживания и табличных значений давления насыщенных паров сорбатов дана сравнительная оценка селективности различных экстрагентов (производных сульфолана и их смесей) и ее зависимости от температуры для пар: н-гексан-бензол, циклогексан-бензол, н-гексан-циклогексан [86-883. В цитированных работах измерялись также абсолютные значения коэффициентов активности сорбатов.

Подобный методический прием, предусматривающий определение последовательности значений γ для членов гомологического ряда

$$p \quad \gamma (r = t'_R(z+1) / t'_{Rz})$$

дал возможность обнаружить весьма тонкий эффект влияния

четности числе углеродных атомов в молекуле сорбата на его распределение, явление обусловлено соответствующей аналогией в закономерностях изменения значений коэффициентов активности²¹ (89-91).

Яркой иллюстрацией использования газовой хроматографии как экспериментального метода химии растворов может служить исследование растворов сорбатов различной химической природы в растворителях мезогенного типа (92). Как видно из рис.18 (93), резкие изломы на графике температурной зависимости удерживания четко разграничивают температурные диапазоны существования жидкокристаллической (а если их несколько - то каждой из них) и изотропной фаз. Могут быть определены термодинамические функции растворения сорбатов²² при различных фазовых состояниях растворителя, а также особенности предпереходных явлений.

На рис.19 (94) график температурной зависимости логарифма коэффициента активности сорбатов, на основе которого были рассчитаны избыточные термодинамические функции смешения углеводородов и спиртов с **п,в'**-этоксипропоксизаоксibenзолом в нематической и изотропножидкой фазах и выявлены закономерности, связывающие значения этих функций с числом углеродных атомов в молекулах сорбатов. На основании уравнения

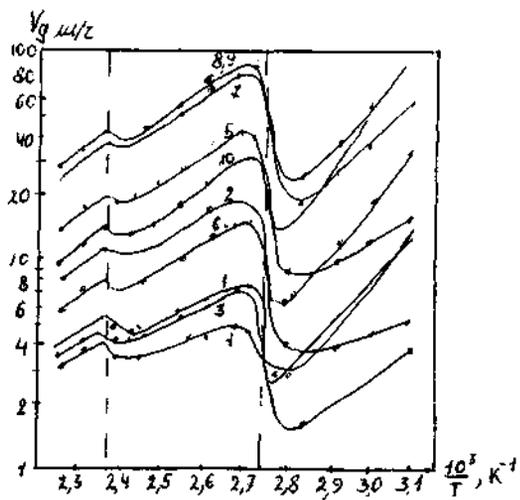


Рис.18.График зависимости абсолютного удельного удерживаемого объема (в логарифмическом масштабе) от обратной абсолютной температуры колонки с **п,п'**-метоксиэтоксизоксисбензолом
 ТК - твердокристаллическое состояние; ЖК - жидкокристаллическое состояние; ИЖ - изотропножидкое состояние

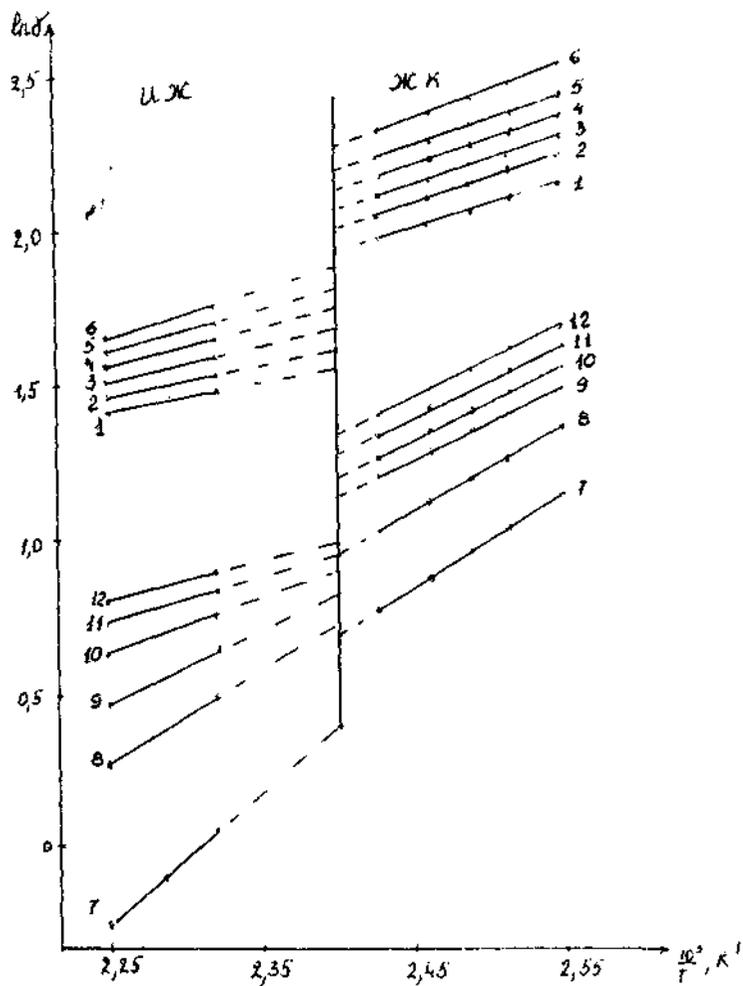


Рис. 19. График зависимости логарифмов активности *n*-парафинов и *n*-спиртов от обратной абсолютной температуры. Неподвижная фаза - п,п'-этоксипропоксиязоксибензол.
 Сорбаты: 1 - октан; 2 - нонан; 3 - декка; 4 - ундеквн; 5 - додеквн; 6 - тридекан; 7 - пропенол, в - Зутанол; 9 - пентанол; 10 - гексанол; 11 - гептанол; 12 - октанол

(56) изучена [95] термодинамика смещения жидких кристаллов, в частности, образования эвтектических смесей.

Изучение фазовых равновесий при конечных концентрациях сорбата

В случае конечных концентраций сорбата в неподвижной фазе весьма эффективен, как указывалось выше, метод вакантохроматографии [10]. Как показано в работе [11], коэффициент распределения Γ_C , отвечающий концентрации c сорбата, был определен как

$$\Gamma_C = \frac{1}{\frac{1}{\Gamma_\Phi} + \frac{c_\Gamma}{c_C}} \quad (72)$$

где Γ_Φ — коэффициент распределения, рассчитанный как V_N/W , V_N — эффективный удерживаемый объем, W — объем неподвижной фазы в колонке, c_Γ — концентрация сорбата в газовой фазе, ρ_C — плотность жидкого сорбата. Эксперимент, проведенный в работе [11], предусматривал насыщение газа-носителя (азота) парами сорбата при соответствующей температуре (величина c_Γ рассчитывалась по величинам давления насыщенного пара как P^0/RT) и периодический ввод пробы чистого азота. Расчет коэффициентов распределения и активности осуществлялся на основе времени удерживания регистрируемого пика вакансии. На рис. 20 приведены графики зависимости коэффициентов активности сорбатов в динонилфталате.

Другой вариант использования вакантохроматографии применен для определения коэффициента активности ароматических углеводородов в уксусной кислоте [96]. Схема установки изображена на рис. 21. Насыщение газа-носителя (гелия) производилось путем барботирования через слой жидкости (раствора или чистого сорбата, находящегося в трубке, которая термостатировалась с точностью до $\pm 0,02^\circ$). Далее насыщенный газ проходил через нагреваемую трубку (во избежание конденсации) в дозаторы хроматографа. Параллельно работающие колонки длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм были заполнены хроматоном N-AW DMCS (0,20–0,25 мм) с 15% силикона DC-550. Проба чистого газа-носителя (2 мл) вводилась в один из дозаторов для получения на хроматограмме пика вакансии. Поскольку площади получаемых пиков пропорциональны давлениям паров, находящихся в равновесии с жидкостями в приборе 6, коэффициент активности рассчитывался из соотношения

$$\frac{Q}{Q_0} = \gamma x \quad (73)$$

где Q — площадь пика, полученная при пропуске газа-носителя через прибор 6, заполненный раствором с мольной долей сорбата x , Q_0 — пло-

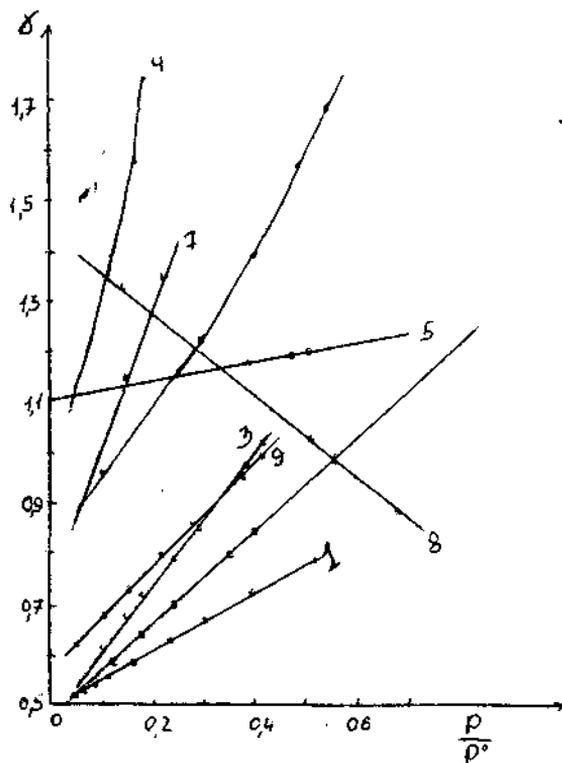


Рис.20.График зависимости коэффициентов активности сорбатов от отношения парциального давления над раствором к давлению насыщенного пара при рабочей температуре (p/p°). Неподвижная жидкость - динонилфталат
 1 - бензол, $69,8^\circ$; 2 - бензол, $79,5^\circ$; 3 - бензол, 90° ; 4 - н-гексан, 80° ; 5 - н-гептан, $79,7^\circ$; 6 - ацетон, 60° ; 7 - ацетон, $80,1^\circ$; 8 - изопропилбензол, 60° ; 9 - четыреххлористый углерод, $79,6^\circ$

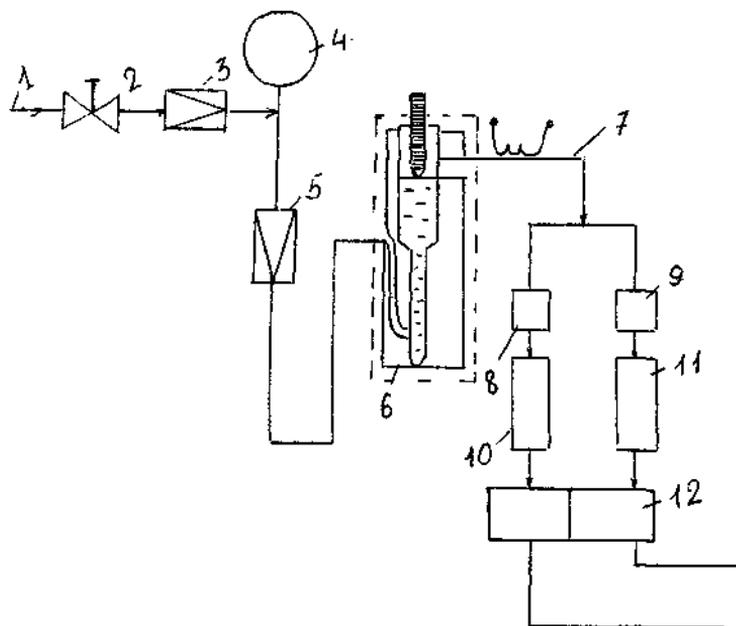


Рис.21.Схеме установки для определения коэффициентов активности при конечных концентрациях сорбата:

1 - газ-носитель; 2 - регулятор давления; 3,5 - вентили тонкой регулировки; 4 - образцовый манометр; 6 - прибор для насыщения газаносителя парами сорбата; 7 - нагреваемая трубка; 8,9 - дозаторы; 10,11 - хроматографические колонки; 12 - катарометр; 13 - самописец

шадь пика, соответствующая пропусканию газа-носителя через слой чистого сорбата. Полученные данные были использованы для изучения кинетики реакции окисления ароматических углеводов.

Следует отметить, что описанная методика является модификацией предложенной в [97], где предусматривается пропускание через хроматографическую колонку чистого газв-носителя и попеременный ввод одинаковых объемов проб газа, насыщенного парами при барботировании через слой чистого сорбата и раствора.

В последние годы значительное развитие получил метод определения состава жидкости, основанный на хроматографическом анализе равновесной (или, в общем случае, контактируемой) с ней газовой фазы [12]. В зарубежной литературе этот метод получил название "head space analysis", что различными авторами переводится как "парофазный анализ", "анализ равновесной паровой фазы", "анализ паровой головки" и т.д. Разработаны различные варианты применения этого метода для определения коэффициентов распределения растворенных веществ между жидкой и газовой фазой, основанные, в частности, на добавлении к жидкости фиксированного количества стандартного соединения и использования градуировки по чистым соединениям.

В работе [98] для этих целей был применен предложенный ранее [99] интерполяционный метод количественной интерпретации хроматограмм, связанный с применением "двойного стандарта". Метод двойного стандарта предусматривает ввод в анализируемую пробу двух стандартных соединений, регистрируемых на хроматограмме соответственно до и после определяемого компонента. При этом происходит взаимная компенсация погрешностей как случайных, так и систематических, причем если стандарты и определяемое соединение имеют близкую молекулярную структуру, происходит компенсация погрешностей, связанных с различной чувствительностью детектора к этим веществам и, таким образом, отпадает необходимость в получении и использовании градуировочных коэффициентов. Концентрация компонента анализируемой смеси в этом случае определяется по формуле

$$c_x = \frac{Q_x}{\sqrt{Q_{ст1} \cdot Q_{ст2}}} \cdot \sqrt{r_{ст1} \cdot r_{ст2}} \cdot 100\% \quad (74)$$

где $Q_x, Q_{ст1}$ и $Q_{ст2}$ - площади пиков определяемого компонента и стандартов, $r_{ст1}$ и $r_{ст2}$ - отношения массы соответственно стандарта 1 и стандарта 2 к массе пробы (без стандартв).

Применительно к анализу равновесного пара уравнение (74) сохраняет силу, если вещества x, ст1 и ст2 принадлежат к одному гомологическому ряду. Здесь площади пиков Q относятся к пробе пара, а величины $r_{ст1}$ ха-

растерируют добавку стандарта к жидкости,

В работе (98) использовался равновесный сосуд емкостью 10 мл с резиновой мембраной, через которую шприцем вводили взвешенные количества исследуемых веществ и стандартов. Сосуд термостатировался при 25°C. После наступления термодинамического равновесия "паровая головка" анализировалась на хроматографе. Коэффициент распределения определялся как отношение рассчитанной по уравнению (74) концентрации вещества в жидкой фазе к концентрации в газовой фазе. Таким образом были определены коэффициенты распределения n-парафинов, n-спиртов и ароматических углеводородов при использовании в качестве растворителей пентафенилового эфира и трикрезилфосфата.

Примечания

1. Наряду с сорбционной молекулярной, ионообменной и аффинной (биоспецифической) хроматографией развиваются гель-хроматография, различные варианты электрохроматографии, осадочная хроматография, ковалентная хроматография, а также однофазный вариант - хроматография в поле сил.

2. Сводка методов, для которых проводилось хроматографическое определение коэффициентов активности (публикации до 1970 г.), дается в монографии [6].

3. Аналогичную зависимость можно получить и для жидкостно-жидкостной хроматографии

4. Обзор различных методов определения величины t_0 приводится в работе [46].

5. Более детально соотношения, связывающие удерживание и коэффициенты распределения, рассмотрены в [47].

6. Такая размерность связана с тем, что в качестве стандартного для газовой фазы выбрано состояние идеального газа при давлении 1 атм ($1,01325 \cdot 10^5$ Па).

7. Для жидкостно-жидкостной хроматографии, если считать $\Gamma = c_{II}/c_{I}$ (отношение концентраций сорбата в неподвижной и подвижной фазах соответственно) и $K_2 = x_{II}/x_{I}$ (отношение мольных долей сорбата в подвижной и неподвижной фазах), сохраняются соотношения (15)-(18), первые и вторые части равенств (19)-(20), $V_{MM} = 1/K_2$.

8. В некоторых случаях выбирают состояние бесконечного разбавления, т.е. $x \rightarrow 0$.

9. В уравнении (24) могут быть использованы также величины V_G и V_M . Если же дифференцируются $\ln V_G^T$ или $\ln V_M^T$, то вместо ΔH^0 определяется изменение внутренней энергии при десорбции $\Delta U^0 = \Delta H^0 - RT$.

10. Здесь устраняется или уменьшается влияние систематической составляющей погрешности и части случайной составляющей.

11. В случае затруднений, вызванных взаимным перекрытием пиков исследуемых веществ и стандартов, а также в некоторых случаях могут быть использованы альтернативные методы расчета, описанные в работах [52, 53].

12. Обычно газами-носителями в хроматографии служат гелий, азот, реже водород, воздух. В соответствующих случаях используются и другие газы, а также пары летучих жидкостей.

13. Необходимо работать со столь малыми пробами, когда изменение их размера уже не влияет на значения времени удерживания сорбата.

14. Длина колонок для жидкостной хроматографии обычно составляет 10–20 см.

15. Обычно содержание неподвижной жидкости (процент пропитки) в аналитической газовой хроматографии составляет 5–25% к массе твердого носителя. В случае непористых носителей степень пропитки может уменьшаться до десятых и сотых долей процента.

16. Если необходимо знание массы неподвижной жидкости (для определения абсолютного удерживания), то следует взвесить оставшееся после заполнения колонки количество сорбента и произвести соответствующие расчеты.

17. Над жидкостью в испарителе оставляется газовое пространство.

18. Если проба вводится шприцем, то в любом случае размеры последовательно регистрирующихся пиков будут различаться между собой, что и даст возможность уточнить требуемую зависимость.

19. Здесь для расчета фактора градиента давления рекомендуется использовать уравнение (13).

20. В случае заметной растворимости газа-носителя в неподвижной жидкости дополнительная поправка (слагаемое к уравнению (63)) имеет вид $-\frac{V_g}{V_s} \left[1 - \frac{1}{\lambda} \frac{d(\ln \gamma)}{dx_r} \right]$, где λ - мольная растворимость газа-носителя, $\frac{d(\ln \gamma)}{dx_r}$ - изменение γ с изменением мольной доли x_r газа-носителя в неподвижной жидкости. Однако, если используется экстраполяция V_g к нулевому давлению, то в полученном значении $V_g(p \rightarrow 0)$ эта поправка уже не учитывается. Детально влияние растворимости газа-носителя на удерживание рассмотрено в работах [41, 84].

21. Для этого необходимо, чтобы структура молекул сорбатов либо неподвижной жидкости была достаточно жесткой.

22. Погрешность определения энтальпии растворения равна [6]

$$\Delta(\Delta H^{\circ}) = \frac{2R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \delta V,$$

где δV - относительная погрешность величины удерживания (в долях единицы), T_1 и T_2 - температуры, в интервале между которыми определяется величина ΔH° .

Библиографический список

1. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. М.:Изд-во АН СССР, 1946.273 с.
2. Вигдергауз М.С. //Журн.аналит.химии.1984.Т.39. N4.С.755-757.
3. Вигдергауз М.С. //Журн.физ.химии.1987.Т.61. N12.С.3396-3398.
4. Гольбегг К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.:Химия.1974.376 с.
5. Вигдергауз М.С., Веляев Н.Ф.//Журн.аналит.химии. 1987.Т.42.N3. С.564-565.
6. Вигдергауз М.С., Измайлов Р.М. Применения газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.'Наука, 1970.160 с.
7. Вигдергауз М'.С// IV Всесоюзная конф. по термодинамике органических соединений: Тезисы докладов. Куйбышев, 1985. С171-172.
8. Жикостная колоночная хроматография / Под ред. З.Дейла, К.Мацека, Я.Янака. Т.1.М.:Мир,1978.554 с.
9. Вигдергауз М.С.Помазанов В.В..Богданчиков А.И..Гунченко Э.И. //Изв. АН СССР, сер.хим.1972.N2.С646-648.
- Ю. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.//Докл. АН СССР.1962.Т.143. Из.С.646-648.
11. Вигдергауз М.С,Марьяхин Р.Х, //Газовая хроматография. М.:НИИТЭХим,1971.N15.С.14-18.
12. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л. "Химия", 1982. 280 с.
13. Kelker H.//Ber,Bunsenges.Pfiys.Chem.1963.V.63.N7.P.698-703.
- ¹,4.Алишоев В.Р., Березкин В.Г., Мельникова Ю.В. //Журн.физ.химии,1965.Т.39.N1 .С.300-209.
- 15.Martin A.J.P.«Synge L.M.//Biochem.J. 1941 .V.35.P.1359-1369.
- 16.Congden R,, Cordon A.H., Martin A.J.P. // Biochem.J. 1944. V.88.P.224.
- 17.James A.T., Martin A.J.P.//Biochem.J.1952.V.50.P.679-690.
- 18.Martin A.J.P. //Symposium on Gas Chromatography.Soc.Anal. Cftem. Stevenson. Scotland. May.1955s Analyst.1956.V.81.N1.P.52.
- 19.Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T. //J.Chem.Soc. 1955.N5.P.1Л80-1Д84.
- 20.James M.R., Giddings J.C., Keller R.A. //J.Gas.Chromatogr. 1965.V.3.N1.P.57.
- 21.Porter P.B., Deal G.H., Stress F.H. //J.Am.Chem.Soc.1956, V.76.P.2999.
- 22.Anderson J.R..Napier K.H. //Austral.J.Chem.1957.V.10.F.250.

23. Rangel E.T. M.S. Thesis. Rice Univ. Houston. 1956.
24. Kolayashi R., Chappellear P.S., Deans H.A. // Ind. Eng. Chem. 1967. V. 59. N10. P. 63-82.
- 2Б. Куркчи Г.А., Иоганеен А.В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. С. 1085.
26. Квантес А., Рейндерс Г. // Газовая хроматография: Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по янчлизу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1961. С. 120.
27. Кейлеманс А. Хроматография газов / Пер. с англ. М.: ИЛ, 1959. 320 с.
28. Young C, L. // Chromatographic Reviews. 1968. V. 10. N2. P. 129-158.
29. Ерезкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1985. 112 с.
30. Herington E.F.G. // Vapour Phase Chromatography. Ed. By. D.N. Desty: London Butterworths. 1957. P. 5-13.
31. Tourress D.A. // J. Chromatogr. 1967, V. 30. P. 357.
32. Bonastre J., Grenier P. // Bull. Soc. Chim. France. 1967. P. 1395.
33. Kovats E., Weiss P.B. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965. B. 69. M9-10. S. 812-820.
- 3Д. Вигдергауз М.С. Проблемы органической и физической химии. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова АН СССР, 1971. С. 217-227.
35. Вигдергвуз М.С. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. N7. С. 1660-1663.
36. Saffert W., Theuring D., Schubert H. // Gas-Chromatographie. 1965. Berlin Akademie-Verlag, 1965. S. 463.
- 3Т. Лунский М.Х., Сазонов М.Л. // Заводская лаб. 1972. Т. 38. N12. С. 1484-1486.
- 3в. Хуховицкий А.А., Дуркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат. 1962. 442 с.
39. Яновский СМ. // Итоги науки и техники. Хроматография. М.: ВИНТИ. 1974. Т. 1. С. 39-61.
40. Myers M.Б., Giddings J.C. // Analyt. Chem. 1965. V. 37. P. 1453.
41. Cruickshank A.Y.B., Windsor M.L., Young C.Б., // Trans Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 337-345.
42. Sie S.T., Hinders G.W.A. // J. Chromatogr. 1967. V. 2. P. 699.
43. GiI-Av E., Herling J., Shabtai J. // J. Chromatogr. 1958. V. 1. *) Е, * ? , 508-512.
44. Гешшн А.Н., Богуславская Б.И. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. N6. 0, 897-901.
45. Еягдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. N3. С. 645-650.
46. Вигдергауз М.С., Петрова Е.И. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42.

№8.С.1476-1481.

47.Вигдергауз М.С. //Новое в теории и практике хроматографии: Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции. Куйбышев, 1982.С.29-31.

48.Desty ,D.H., Swanton W.T. //J.Pbis.Chem.1961,V.65.N5.P.766.

49.Golovnya R,V., Arsenyev Yu.N. //Chromatographia.1971.V.4. N2. P.250/

50.Вигдергауз М.С, Сененченко Л.В., Езрец В.А. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука,224 с.

51.Kovats E. //Helv.Chim.Acta. 1958.V.41.N7.P.1915-1932.

52.Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. //Журн.физ.химии.1986.Т.4, С.116-120.

53.Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С, Матусов М.И. //Заводок.ла<5. Т.53.N2.С.1-3.

54,Wigdergaus M.S. //Gas-Chromatographie 1968.Vortrage des VI. Symposiums uber Gas-Chromatographic in Berlin.Hrsg, H.G.Struppe. Berlin.1968.S.625-642.

55,Vigdergaiiz M.S., Martynov A.A. //(C)iromatographia.1971 .V.4. N10. P. 463-467.

56.Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии, 1976. Т.31. N11. С.2222-2235.

57.Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. //Журн.аналит.химии.1986.Т.42. N12.С.2267-2269.

58.Беляев Н.Ф..Вигдергауз М.С. //Журн.аналит.химии. 1988.Т.43. N5.С.867-872.

59.Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С, Егорова К.В.// Современные достижения и перспективы применения хроматографических методов для измерения физико-химических величин: Тезисы докладов межотраслевого научно-технического семинара. Дзержинск, 1987.С.21-22.

60.Bradford 3.W., Harvey D., Chalkley D.E.//J.Inst.Petrol. 1955.V.41.N375.P.80-91.

61.Eon C, Pommier C., Guiochon G. //J.Phys.Chem. 1971 .V.75. N17.P.2632-2640.

62.Насыров Ф.К., Ганиятуллин р.е., Вигдергауз М.С. //Успехи газовой хроматографии. Казань, 1975. Вып.4.С.145-156.

63.Kemula W,, BuchowsM H, //Roszn.OnemiJ .1955.V.29.P,718.

6/1.Waksmundzki A. .Socsewitiski E, .SupryaowloK Z, //Coll.Czechosiov. Chem. Conm.1S62.B.27.f{e.S.20nl-2fi06,

65.Waksmund2.kl A.«Suprynowics Z. //,7.Chromatogr.1965.v. I8.N2. ?- 232.

66. Ваксмундски А., Супринович З. // Газовая хроматография. Тр. III Всесоюзной конференции. Дзержинск, 1966. С. 260-266.
67. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1971. N12. С. 2835-2837.
68. Буланова А.В., Вигдергауз М.С. // Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии: Тезисы докладов научной конференции. Куйбышев, 1987. С. 73-74.
69. Вигдергауз М.С., Буланова А.В. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. N1, С. 102-108,
70. Porter R.S., Johnson J.P. // Nature. 1959. V. 183. P. 391.
71. Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980. 145 с.
72. Гарусов А.В., Семкин В.И., Вигдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. N8. С. 2009-2011.
73. Гарусов А.В., Семкин В.И., Вигдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1980, Т. 54. N10. С. 2489-2492.
74. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодинский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 200 с.
75. Вигдергауз М.С. «Пахомова В.И. // А.с. СССР N1054778. 23.07.82. В.И. 1983. N42.
76. Федянин А.А., Соколов В.П., Кириш С.И., Вигдергауз М.С. // А.с. СССР N1081532. 17.09.82. В.И. 1984. N11.
77. Hurrell R.A., Perry S.G. // Nature. 1962. V. 196. P. 571.
- TS. Bonastre J., Grenier P., Cazenave P. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. N3. P. 1266-1273.
79. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гостехиздат, 1956. 507 с.
- ЙО. Маркузин Н.П. // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд. ЛГУ, 1968. Вып. 2. С. 212-238.
81. Рид ?. Прауониц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1982. 591 с.
82. Everett, D.H. Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. N8. P. 1637-1645.
83. Vigdergaus M.S., Seomkin V.I. // J. Chromatogr. 1971. V. 58. N1. P. 95-101.
84. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 45. N3. С. 691-695.
85. Нясыбуллина Р.К., Марьяхин Р.Х., Вигдергауз М.С. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1973. N4. С. 800-803.
36. Нечаева М.А., Вигдергауз М.С., Мухамедова Л.А. // Нефтехимия, 1970. Т. 10. С. 289,

87. Мухамедова Л.А., Габитова Р.К., Свирельщиков С.А., Вигдергауз М.С. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 2. С. 325-330.
88. Мухамедова Л.А., Габитова Р.К., Куршева Л.И., Вигдергауз М.С. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 630-634.
89. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 45. № 4. С. 948-950. <*
90. Vigdergauz M.S., Seomkin V.I. // J. Chromatogr. V. 158. N1. P. 57-63.
91. Лиепинь Я.Р., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1978. Вып. 5. С. 83-93.
92. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 943-972.
93. Вигалок Р.В., Майдаченко Г.Г., Сейчасова Г.А. и др. // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1973. Вып. 4. С. 115.
94. Вигдергауз М.С., Егорова К.В., Беляев Н.Ф. и др. // Колл. ж. 1988. Т. 50. № 2. С. 343-347.
95. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1973. С. 25-30.
96. Щеглова В.А., Вигдергауз М.С., Манзуров В.Д. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1454-1456.
97. Arnikaar H.J., Rao T.S., Bodhe A.A. // J. Chem. Ed. 1970. V. 47. P. 826.
98. Вигдергауз М.С., Краузе И.М. // Современные достижения и перспективы развития и применения хроматографических методов для измерения физико-химических величин; Тезисы докладов научно-технического семинара. Дзержинск, 1987. С. 42-43.
99. Вигдергауз М.С., Краузе И.М. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 11. С. 2064-2074.

СОДЕРЖАНИЕ

1.ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ КАК МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ РАСТВОРОВ	4
2.ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	7
3.ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	8
Хроматографическое удерживание и его связь с константами фазового равновесия	8
Связь удерживания с термодинамическими функциями растворения	12
Относительные и интерполяционные величины удерживания и их связь с термодинамическими функциями растворения и константами фазового равновесия	14
Хроматографическое удерживание и равновесие газ - бинарный растворитель	20
4.АППАРАТУРА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИИ	23
5.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ	33
Подготовка хроматографической колонки	33
Оценка эффективности и разделительной способности	35
Определение коэффициентов активности	37
Изучение фазовых равновесий при конечных концентрациях сорбата	46
Примечание	52
Библиографический список	54

Вигдергауз Марк Соломонович

Хроматография как метод химии растворов
Учебное пособие

Редактор: Н.А.Волынкин
Техн.редактор". О.Ю.Старцева
Корректор! Н.В.Голубева

Пописано в печать 08.10.93 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага белая оберточная. Печать оперативная. Объем 3,75 печ.л.
3,49 уч.-изд.л. Тираж 400 экз. С. 19. Заказ N 4704.
Издательство "Самврский университет", 443011,г.Самара, ул.акад,
Павлова,1.
по "СамВен", 443099, г.Самара, ул.Венцека,60