

УДК 541.183

Роль газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии

В. Г. Берёзкин

ВИКТОР ГРИГОРЬЕВИЧ БЕРЕЗКИН — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им А В Топчиева РАН, лауреат Государственной премии РФ, заслуженный деятель науки РФ Область научных интересов физическая и аналитическая химия, методы аналитического разделения, хроматография

119991 Москва, Ленинский просп., д 29, Институт нефтехимического синтеза РАН, тел (095)955-42-74, (095)955-41-13, факс (095)230-22-24, E-mail berezkin@ips.ac.ru

Введение

Метод газо-жидкостной хроматографии реализуется при активном взаимодействии трех основных участников хроматографического процесса 1) газа-носителя, 2) неподвижной жидкой фазы, 3) летучих хроматографируемых соединений. Анализ роли неподвижной жидкой фазы и влиянию природы хроматографируемого соединения на удерживание посвящены тысячи статей и десятки монографий. Что же касается роли газа-носителя в аналитическом хроматографическом процессе, то этот вопрос отражен в литературе неоправданно скудно, причем систематическое изучение его было проведено в основном в России только в последние 5—8 лет [1—23]. Такое положение дел можно объяснить следующими причинами. По сравнению с тем влиянием, которое оказывает неподвижная жидкая фаза, влияние газа-носителя на величины относительного удерживания невелико, поэтому для изучения этого явления необходимо использование высокоэффективных капиллярных колонок и высокоточной системы детектирования. Технически это стало возможным лишь в последние 15—20 лет в связи с широким внедрением в практику газовой хроматографии гибких капиллярных колонок из плавленного высокочистого кремнезема и газовых хроматографов нового поколения, обеспечивающих высокую точность и высокую чувствительность измерений. Другая причина связана с тем, что предположение о влиянии газа-носителя на величины удерживания (в первую очередь на относительные величины удерживания) нарушало сложившиеся и широко распространенные представления о его роли в хроматографическом процессе, которая, как считалось, сводилась только к механическому продвижению зон хроматографируемых соединений вдоль колонки.

Большинство исследователей еще недавно полагало, что относительные величины удерживания не зависят от природы и давления газа-

носителя. Вот несколько типичных высказываний хроматографистов о роли газа-носителя «Роль подвижной фазы в газовой хроматографии ограничена перемещением хроматографируемого вещества вдоль колонки» [24] «Подвижная фаза в газовой хроматографии в общем рассматривается как инертная фаза в том смысле, что она не реагирует химически с анализируемым образцом или неподвижной фазой, а также не влияет на сорбционно-десорбционные или распределительные процессы, которые происходят в колонке. Выбор газа-носителя не влияет на селективность» [25] «Относительные характеристики удерживания имеют большое значение (главным образом) в газовой хроматографии, где фазовое равновесие по существу зависит только от свойств неподвижной фазы» [26]. Приведенные выше высказывания относятся к условиям обычной (традиционной) аналитической газовой хроматографии, которая реализуется при невысоком давлении, когда среднее давление газа-носителя в колонке не превышает 5,0 атм.

В последнее десятилетие в результате систематических исследований, проведенных в лаборатории хроматографии Института нефтехимического синтеза РАН, было установлено, что природа газа-носителя и его давление заметно влияют на относительные величины удерживания хроматографируемых органических соединений даже при использовании таких квазиидеальных газов, как гелий, водород, азот. Полученные результаты убедительно показали ограниченность распространенного ранее мнения об отсутствии заметной роли газа-носителя в газо-жидкостной хроматографии.

В данном обзоре представлены основные результаты работ по изучению влияния природы и давления газа-носителя на относительные величины удерживания в условиях рутинной практики капиллярной газо-жидкостной хроматографии и дана оценка аналитического значения этого эффекта. Особого внимания заслуживает следующий важный результат проведенных исследо-

ваний. В свете нового подхода, изложенного в статье, селективность хроматографической колонки как характеристики, определяемой относительными величинами удерживания, не ограничивается только селективностью жидкой фазы. Для характеристики селективности колонки следует рассматривать полностью всю систему неподвижная жидкая фаза—газ-носитель.

Влияние газа-носителя на относительные величины удерживания сорбата (экспериментальные исследования)

Первые эксперименты в рамках влияния газа-носителя на относительное удерживание были поставлены с целью изучения стабильности величин относительного удерживания, которые рассматривались (и нередко продолжают рассматриваться и в настоящее время) как хроматографические константы вещества, не зависящие от многих условий, в том числе и от природы газа-носителя и от его давления. Началом этих исследований были работы известных хроматографистов Сояка и Рийкса [22], которые изучали влияние природы газа-носителя и его давления на величины удерживания некоторых углеводородов. В табл. 1 приведены результаты этих исследований, демонстрирующие влияние природы газа-носителя на индекс удерживания. Эта хроматографическая величина удерживания,

как известно, наименее зависит от условий эксперимента, и поэтому она наиболее широко и успешно используется для расшифровки хроматограмм на протяжении многих десятилетий в аналитической газовой хроматографии. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для исследованных ароматических углеводородов при замене газа-носителя — водорода на азот индексы удерживания заметно изменяются, причем это изменение селективно, т.е. зависит также от природы хроматографируемых соединений.

К сожалению, в свое время хроматографисты не обратили внимание на работу Сояка и Рийкса [27] и не сделали из ее результатов никаких выводов, хотя уже из этой работы следует, что газ-носитель оказывает заметное влияние на относительные величины удерживания, и это означает, что величины относительного удерживания, строго говоря, не являются хроматографическими константами вещества.

Интересные и необычные данные экспериментов Сояка и Рийкса стали для нас стимулом к выяснению общности выявленной ими закономерности. На основании проведенного нами исследования было установлено [28], что обсуждаемая закономерность справедлива не только для ароматических углеводородов, но и для органических соединений самых различных классов (табл. 2). Результаты рассмотренных выше

Таблица 1

Индексы удерживания ароматических углеводородов в зависимости от природы газа-носителя [27].

Условия эксперимента: капиллярная колонка 100 м × 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза — сквалан, давление на входе в колонку 4,0 атм, 70 °С

Соединение	Индекс удерживания I		$\Delta I = I(N_2) - I(H_2)$
	H_2	N_2	
Бензол	642,07	643,34	1,27
Толуол	749,30	750,49	1,19
Этилбензол	838,94	840,12	1,18
<i>n</i> -Ксилол	853,26	854,27	1,01
<i>o</i> -Ксилол	874,41	875,56	1,15

Таблица 2

Индексы удерживания органических соединений различных классов в зависимости от природы газа-носителя [28].

Условия эксперимента: капиллярная колонка 25 м × 0,2 мм, неподвижная жидкая фаза — SE-30, толщина пленки 0,13 мкм, 90 °С

Соединение	Индекс удерживания I		$\Delta I = I(N_2) - I(He)$
	N_2	He	
Октанол-1	1052,90 ± 0,09	1052,59 ± 0,09	0,31
2,6-Диметилфенол	1079,86 ± 0,13	1079,33 ± 0,11	0,53
2,6-Диметиланилин	1133,06 ± 0,06	1132,54 ± 0,08	0,52
Нафталин	1155,43 ± 0,06	1154,74 ± 0,06	0,69
Метилпеларгонат	1206,55 ± 0,10	1206,56 ± 0,04	-0,01

экспериментальных исследований явились предпосылкой для углубленного изучения новых явлений и для их теоретической интерпретации.

Зависимость величин удерживания от давления и природы газа-носителя (теоретические представления)

Абсолютные величины удерживания. В 1960-е годы английские физикохимики провели активные работы по изучению зависимости абсолютного объема удерживания от давления газа-носителя в колонке (см., например, [29—35]). Результаты этих теоретических исследований наиболее полно и систематически обобщены в превосходной монографии Кондера и Янга [36].

Согласно [29—35], для объема удерживания справедливы следующие зависимости:

$$\ln[V_{gi}(p_{av})/V_{gi}(0)] = \beta'_i p_{av} + \chi_i p_{av}^2 \quad (1)$$

$$\beta'_i = (2B_{12} - V_i^\infty)/RT + \lambda\{1 - (\partial \ln \gamma_i^\infty / \partial X_2)_{X_2=0}\} = \beta'_{gi} + \beta'_{li} \quad (2)$$

$$\beta'_{gi} = (2B_{12} - V_i^\infty)/RT \quad (3)$$

$$\beta'_{li} = \lambda\{1 - (\partial \ln \gamma_i^\infty / \partial X_2)_{X_2=0}\} \quad (4)$$

$$p_{av} = p_0 j_3^4 \quad (5)$$

$$j_3^4 = 3[(p_i/p_0)^4 - 1]/4[(p_i/p_0)^3 - 1] \quad (6)$$

где $V_{gi}(p_{av}) = V_{ni}(p_{av})/g$ — удельный объем удерживания i -го соединения; g — масса сорбента (неподвижной жидкой фазы); $V_{gi}(p_{av})$ и $V_{gi}(0)$ — удельные объемы удерживания сорбата в системе неподвижная жидкая фаза—газ при среднем давлении газа-носителя p_{av} и при «нулевом» давлении, соответственно; p_i и p_0 — давление газа-носителя на входе и выходе из колонки, соответственно; β'_i — коэффициент, характеризующий влияние газа-носителя на удерживание сорбата; $(1/j_3^3) = j_3^4$; j_3^4 — поправка, учитывающая перепад давления в колонке; B_{12} — второй смешанный вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие газа-носителя и сорбата в газовой фазе; V_i^∞ — парциальный молярный объем растворенного вещества i при бесконечном разбавлении (обычно в расчетах вместо V_i^∞ используют величину молярного объема жидкого сорбата при абсолютной температуре колонки T [36]); X_2 — мольная доля газа-носителя, растворенного в неподвижной жидкой фазе (обычно при небольших давлениях, т.е. при $p \leq 5$ атм, $X_2 \approx \lambda p$, где λ — мольная растворимость газа-носителя в неподвижной жидкой фазе (при давлении 1 атм); γ_i^∞ — коэффициент активности сорбата в неподвижной жидкой фазе при беско-

нечном разбавлении; χ_i — постоянный коэффициент, зависящий от характеристик хроматографической системы и условий эксперимента; R — универсальная газовая постоянная.

Относительные величины удерживания. Принимая во внимание, что рассматриваемая область хроматографии ограничена средним давлением в колонке менее 15 атм, зависимость абсолютного объема удерживания от давления газа-носителя можно выразить следующими уравнениями:

$$\ln[V_{gi}(p_{av})/V_{gi}(0)] = \beta'_i p_{av} \quad (7)$$

или

$$\lg[V_{gi}(p_{av})/V_{gi}(0)] = 0,4343\beta'_i p_{av} \quad (8)$$

Рассмотрим более подробно физический смысл коэффициента β' . Как известно (см., например, [37]), удельный объем удерживания прямо пропорционален фактору удерживания и, следовательно, с учетом уравнения (7) можно записать следующие соотношения:

$$V_{gi}(p_{av})/V_{gi}(0) = k_i(p_{av})/k_i(0) \quad (9)$$

$$d\{\ln[k_i(p_{av})/k_i(0)]\}/d(p_{av}) = \beta' \quad (10)$$

где $k_i(p_{av})$ — фактор удерживания i -го вещества при среднем давлении газа-носителя в колонке p_{av} ; $k_i(0)$ — фактор удерживания i -го вещества при «нулевом» давлении: $k_i(0) = \lim_{p_{av} \rightarrow 0} k_i(p_{av})$

Уравнение (10) показывает, что коэффициент β' представляет собой скорость изменения фактора удерживания $\{k_i(p_{av})/k_i(0)\}$ в зависимости от давления газа-носителя. Величина β' (см уравнение 2) является суммой двух слагаемых, первое из которых отражает влияние газа-носителя в подвижной газовой фазе, а второе — в неподвижной жидкой фазе. Используя разложение вышеприведенной функции в ряд Маклорена и ограничивая это разложение двумя первыми членами, можно получить следующие линейные зависимости относительных величин удерживания $\alpha_{ij}(p_{av})$ от среднего давления газа-носителя в колонке:

$$\alpha_{ij}(p_{av}) = \alpha_{ij}(0)[1 + (\beta'_i - \beta'_j) p_{av}] = \alpha_{ij}(0) + \alpha_{ij}(0)[\beta'_i - \beta'_j]p_{av} = a_{ij}(0) + b_{aij}p_{av} \quad (11)$$

$$\text{где } b_{aij} = \alpha_{ij}(0)[\beta'_i - \beta'_j] \quad (12)$$

$$I_i(p_{av}) = I_i(0) - b_{li}p_{av} \quad (13)$$

$$b_{li} = 100[0,4343/\lg\alpha_{i(z+1)z}(0)] \times x[\Delta\beta'_{(z+1)z} \lg\alpha_{iz}(0)/\lg\alpha_{(z+1)z}(0)] - \Delta\beta'_{iz} \quad (14)$$

$$k_i(p_{av}) = k_i(0)(1 + \beta'_i p_{av}) = k_i(0) + b_{ki}p_{av} \quad (15)$$

$$b_{ki} = k_i(0)\beta'_i \quad (16)$$

Таким образом, относительные величины α_{ij} , I_i , k_i линейно зависят от среднего давления газа-

носителя в хроматографической колонке и от природы используемого газа-носителя, поскольку коэффициент β' зависит от таких характеристик газа-носителя, как второй смешанный вириальный коэффициент и растворимость газа-носителя в неподвижной жидкой фазе. Кроме того, относительные величины удерживания не являются хроматографическими константами соединений, так как они изменяются с изменением природы газа-носителя и его среднего давления в колонке. Для исключения влияния газа-носителя на относительные величины удерживания предложено использовать новую инвариантную величину относительного удерживания

$$\text{Rel}_{i0} = \lim_{p_{av} \rightarrow 0} \text{Rel}_i(p_{av}) \text{ при } p_{av} \rightarrow 0$$

Инвариантные величины удерживания, не зависящие от ряда важных условий эксперимента (в данном случае инвариантные величины удерживания не зависят от среднего давления газа-носителя в колонке p_{av} и его природы) представляют интерес как для аналитических, так и физико-химических исследований.

Систематические экспериментальные исследования зависимости относительных величин удерживания от давления и природы газа-носителя

Экспериментальные данные, полученные Соляком и Рийксом [27], а также в работе [28], практически не изменили общего мнения, согласно которому газ-носитель в условиях традиционной аналитической хроматографии выполняет только транспортные функции по отношению к хрома-

тографируемым соединениям и не влияет на межфазное равновесие. Такое мнение многих хроматографистов объясняется, возможно, тем, что рассмотренный выше эффект влияния природы газа-носителя на величины удерживания был отмечен не во всех работах. Так, например, на капиллярной колонке (120 м × 0,25 мм) с октадецемом-1 (неподвижная жидкая фаза) были получены следующие значения фактора удерживания при давлении газа-носителя 2,1–2,5 атм (в скобках указан газ-носитель): для пентана — 0,68 (He), 0,66 (Ar), 0,68 (CO₂), для *n*-гексана — 2,16 (He), 2,14 (Ar), 2,18 (CO₂), для метилциклопентана — 2,68 (He), 2,68 (Ar), 2,73 (CO₂), для бензола — 3,32 (He), 3,35 (Ar), 3,35 (CO₂) [38]. Как следует из этих данных, в области небольших давлений газа-носителя четкая зависимость удерживания от природы газа-носителя не обнаруживается.

Ниже представлены результаты экспериментального исследования влияния газа-носителя на величины относительного удерживания и сопоставление полученных результатов с изложенной выше теорией.

По характеру влияния газа-носителя на величины удерживания газы, используемые в газожидкостной хроматографии, целесообразно разделить на две группы: первую группу составляют газы, условно названные нами легкими (He, H₂, N₂, CO₂ и другие подобные), во вторую группу входят тяжелые газы (например SF₆). Такое деление газов-носителей на две группы обусловлено также существенным различием основных физико-химических характеристик газов этих групп (табл. 3).

Таблица 3

Основные физико-химические характеристики некоторых газов, используемых в качестве газа-носителя в газожидкостной хроматографии [39, 40]

Газ-носитель	<i>M</i>	<i>V</i> ₀	ρ	<i>T</i> _{пл}	<i>T</i> _{кип}	<i>t</i> _{кр}	<i>p</i> _{кр}	<i>V</i> _{кр}	<i>a</i> · 10 ⁻⁶	<i>b</i>
He	4,003	22,42	0,178	-272,2 (26 бар)	-268,9	-267,9	2,3	60,6	0,033	23,2
H ₂	2,016	22,43	0,090	-259,2	-252,7	-239,9	13,0	64,3	0,248	26,6
N ₂	28,013	22,40	1,251	-210	-195,8	-147,1	33,9	56,2	1,366	38,6
CO ₂	44,013	22,25	1,980	-90,7	-88,5	36,5	72,7	95,7	3,82	44,2
N ₂ O	44,010	22,26	1,977	-56,6 (5,2 бар)	-78,5 (возгонка)	31,1	73,9	96,1	3,65	42,8
SF ₆	146,05	—	6,50	-50,8	-63,9 (возгонка)	45,55	3,65 (МПа)	—	—	—

Обозначения: *M* — молекулярная масса газа; *V*₀ — молярный объем, дм³; ρ — плотность при нормальных условиях, мг/см³; *T*_{пл} — температура плавления, °С; *T*_{кип} — температура кипения, °С при давлении 101325 Па; *t*_{кр} — критическая температура, °С; *p*_{кр} — критическое давление, бар; *V*_{кр} — критический объем, см³; *a* и *b* — поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса $(p + a/V^2)(V - b) = RT$, *a/V*² — поправка, учитывающая взаимное притяжение молекул газа (внутреннее давление); *b* — поправка, учитывающая наличие у молекул собственного объема.

Легкие газы-носители

Проведенные нами исследования хроматографического процесса при использовании легких газов-носителей He, H₂, N₂, CO₂ (газы с разной степенью отклонения от идеальности) при относительно невысоких давлениях ($p_{av} < 5$ атм) показали, что, во-первых, относительные величины удерживания линейно зависят от давления газа-носителя и, во-вторых, предельные (инвариантные) величины относительного удерживания, т.е. величины удерживания при «нулевом» давлении, практически не зависят от природы используемого газа-носителя.

В табл. 4. приведены характеристики зависимости индекса удерживания от давления для гелия. Из этих данных следует, что уравнение (13) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами даже для гелия как наиболее близкого к идеальному газу. Поэтому для минимизации эффекта влияния газа-носителя на относительные величины удерживания желательнее использовать в качестве газа-носителя гелий.

Для других газов-носителей (водород и особенно азот) зависимость индекса удерживания от давления ($\partial I_i / \partial p_{av}$) = b_{li} количественно более заметная (табл. 5). При сопоставлении и анализе этих зависимостей следует обратить внимание на то, что коэффициенты $b_{oi} = \alpha_{ij}(0)(\beta'_i - \beta'_j)$ (см. уравнение 12) и b_{li} (см. уравнение 14) могут быть как положительными, так и отрицательными. Это обусловлено тем, что разность $(\beta'_i - \beta'_j)$, входящая в выражение этих коэффициентов, может иметь как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от того, будет ли $\beta'_i > \beta'_j$ или $\beta'_i < \beta'_j$.

Линейные зависимости относительных величин удерживания справедливы и для диоксида углерода. Для этого газа в соответствии с теоретическими представлениями об отклонении газов от идеальности [36] зависимость фактора удерживания k_i от давления в колонке p_{av} существенно больше, чем для азота (табл. 6). При замене азота в качестве газа-носителя на CO₂ чувстви-

Таблица 4

Характеристики индекса удерживания (уравнение 13) для газа-носителя гелия.

Условия эксперимента. капиллярная колонка 75 м × 0,14 мм, неподвижная жидкая фаза — SE-30, толщина пленки 0,3 мкм, 120 °С [3]

Сорбат	$I_i(0)$	b_{li}	R	SD
Октанол-1	1054,61 ± 0,03	0,0056 ± 0,0022	0,87	0,022
2,6- Диметилфенол	1090,07 ± 0,11	-0,0825 ± 0,0104	0,98	0,093
2,6-Диметилнафталин	1148,81 ± 0,10	-0,0939 ± 0,0103	0,98	0,093
Нафталин	1176,40 ± 0,07	-0,1032 ± 0,0069	0,99	0,061

Примечание. В этой и последующих таблицах R — коэффициент корреляции, SD — сводная дисперсия.

Таблица 5

Коэффициенты $b_{li} = \partial I_i / \partial p_{av}$ (уравнение 13) в зависимости от природы газа-носителя [5, 13].

Условия эксперимента — см. табл. 4

Сорбат	He	H ₂	N ₂
Октанол-1	0,0056	0,091	0,203
2,6-Диметилфенол	-0,0825	0,137	0,326
2,6-Диметилнафталин	-0,0939	0,155	0,364
Нафталин	-0,1032	0,153	0,411

Таблица 6

Характеристики линейной зависимости фактора удерживания k от давления для газов-носителей — азота и диоксида углерода (уравнение 15).

Условия эксперимента: капиллярная колонка 25 м × 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза PEG-20M, толщина пленки 0,5 мкм, 125 °С [14]

Сорбат	N ₂			CO ₂		
	$k_i(0)$	$-b_{ki}$	R	$k_i(0)$	$-b_{ki}$	R
2,6-Диметилфенол	8,364	0,132	0,99	8,392	0,218	0,99
2,6-Диметиланилин	6,782	0,113	0,99	6,794	0,179	0,99
Нафталин	4,767	0,074	0,99	4,772	0,112	0,99
Метилпеларгонат	1,479	0,022	0,99	1,476	0,032	0,99

Значения предельного индекса удерживания $I_i(0)$ для двух газов-носителей (N_2 и CO_2) и двух неподвижных жидких фаз (SE-30 и PEG-20M) [14]

Сорбат	N_2	CO_2
SE-30, 130 °С, стандарты — <i>n</i> -алканы		
Октанол-1	1052,66 ± 0,19	1052,51 ± 0,15
2,6-Диметилфенол	1091,03 ± 0,02	1090,88 ± 0,05
2,6-Диметиланилин	1151,61 ± 0,18	1151,40 ± 0,01
Нафталин	1182,09 ± 0,07	1181,96 ± 0,05
PEG-20M, 100 °С, стандарты — <i>n</i> -спирты		
Метилпеларгонат	758,99	758,50
Деканол	858,66	857,74
Нафталин	986,66	986,53
2,6-Диметилфенол	1142,12	1142,46

тельность фактора удерживания к изменению давления значительно возрастает и, следовательно, влияние газа-носителя на величины относительного удерживания и на характеристики разделения увеличивается.

Экспериментально определенные предельные значения индекса удерживания $I_i(0)$ для этих двух газов-носителей (табл. 7) показывают, что эта величина практически не зависит от природы газа-носителя (для легких газов).

Приведенные экспериментальные зависимости дают основания сделать следующие выводы относительно величин удерживания в газо-жидкостной хроматографии с легкими газами-носителями. Во-первых, линейные уравнения (11), (13) и (15), выражающие зависимость относительных величин удерживания от среднего давления газа-носителя в колонке, хорошо согласуются с экспериментальными данными для легких газов-носителей (He, H_2 , N_2 , CO_2 , N_2O). Во-вторых, традиционно используемые для расшифровки хроматограмм индексы удерживания не являются хроматографическими константами, так как они зависят от давления газа-носителя и его природы. В-третьих, влияние среднего давления газа-носителя на относительные индексы удерживания, например, на фактор удерживания, возрастает (т.е. увеличивается коэффициент $b_{ki} = \partial k_i / \partial p_{av}$, уравнение 15) в следующем ряду изученных газов-носителей: He < H_2 < N_2 < CO_2 (в этом же ряду увеличивается отклонение газов от идеальности). В-четвертых, хроматографической константой вещества является предельная величина $\lim_{p_{av} \rightarrow 0} Rel_i(p_{av}) = Rel_i(0)$ при $p_{av} \rightarrow 0$. В-пятых, для всех изученных хроматографируемых

соединений и газов-носителей приближенно выполняется соотношение:

$$Rel_{iHe}(0) \approx Rel_{iH_2}(0) \approx Rel_{iN_2}(0) \approx Rel_{iCO_2}(0)$$

т.е. предельная величина (хроматографическая константа) $Rel_i(0)$ является инвариантной величиной, поскольку она не зависит от природы используемого газа-носителя.

Тяжелые газы-носители

Для получения полной картины о влиянии газа-носителя на хроматографический процесс необходимы также экспериментальные данные о поведении нестандартных, тяжелых газов-носителей. Исследование особенностей газовой хроматографии с тяжелыми газами-носителями (относительная молекулярная масса более 100) представляет интерес по следующим причинам. Эти газы, по-видимому, оказывают более сильное влияние на величины удерживания вследствие их большей неидеальности [41]. Можно также ожидать, что в случае тяжелых газов-носителей возможны некоторые отклонения от установленных линейных зависимостей. Следует также отметить, что тяжелые газы в качестве газов-носителей ранее практически не были изучены.

Опубликована только одна работа [6], посвященная изучению зависимости относительных величин удерживания от давления p_{av} тяжелого газа-носителя SF_6 . На примере этого газа выявлены следующие особенности капиллярной газовой хроматографии с тяжелым газом-носителем. Индекс удерживания линейно зависит от давления SF_6 (коэффициент корреляции R во всех случаях более 0,99), однако предельные велици-

ны индексов удерживания $I_{\lambda}(0)$ при использовании тяжелого газа SF_6 и легкого газа, в частности гелия, различны. Обнаружено качественное различие в форме пиков на полярной неподвижной фазе (PEG-20M) и неполярной фазе (SE-30): на колонке с неполярной неподвижной фазой пики хроматографируемых соединений получаются асимметричными.

Влияние газа-носителя на разделение в капиллярной газо-жидкостной хроматографии

Одной из основных задач в практике хроматографии является улучшение разрешения критических пар хроматографических пиков. Эффект влияния давления и природы газа-носителя на относительные величины удерживания указывает и на возможность влияния газа-носителя на величину разрешения пиков R_S . Теоретическое рассмотрение этого вопроса позволило получить следующее уравнение, отражающее зависимость R_S от давления и природы газа-носителя [11]:

$$R_S(p_{av}) = R_S(0) + b_{RS} \cdot p_{av} \quad (17)$$

где b_{RS} — константа; $R_S(0)$ — предельная величина разрешения при $p_{av} \rightarrow 0$.

На рис. 1 приведены хроматограммы опреде-

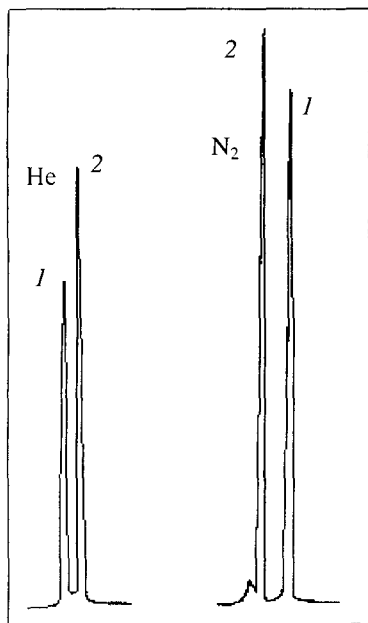


Рис. 1. Хроматограмма смеси пестицидов дикофола (1) и метоксихлора (2), полученная при использовании в качестве газа-носителя гелия и диоксида углерода.

Условия эксперимента: хроматограф HP5890 (серия II) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка $12 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$, неподвижная жидкая фаза — Карбовакс 20M, толщина пленки $0,25 \text{ мкм}$, $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Время удерживания (мин) в процессе с гелием: дикофола — 8,11; метоксихлора — 8,26; с диоксидом углерода метоксихлора — 16; дикофола — 16,32

ления смеси пестицидов дикофола и метоксихлора, полученные с использованием двух газов-носителей: гелия и диоксида углерода. Как видно из хроматограмм, замена гелия на диоксид углерода приводит к изменению порядка выхода анализируемых соединений и к улучшению разделения этой пары соединений.

Приведенный пример свидетельствует о действии газа-носителя как фактора, улучшающего разделение.

Кислотно-основная газовая хроматография

Выше были рассмотрены хроматографические процессы, в которых удерживание сорбатов осуществляется за счет физических взаимодействий газа-носителя в газовой и неподвижной жидкой фазах. Однако возможна реализация и другого подхода, а именно, использование более сильного и селективного химического фактора взаимодействия газа-носителя и анализируемых соединений. Такой подход открывает новые возможности для целенаправленных изменений в величинах удерживания хроматографируемых соединений.

Один из вариантов реализации нового подхода, названный нами кислотно-основной газовой хроматографией [9, 13], основан на использовании в колонке основных или кислых газов-носителей (или соответствующих активных компонентов подвижной фазы), которые при контакте с неподвижной жидкой фазой изменяют ее кислотность. В результате изменяются общие константы распределения для ионогенных хроматографируемых соединений в системе неподвижная жидкая фаза/подвижная газообразная фаза и, следовательно, изменяются их времена удерживания, а также селективность разделения.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие кислого влажного газа-носителя, например диоксида углерода, и основного сорбата, например амина, в условиях газо-жидкостной хроматографии. Схема физических и химических взаимодействий компонентов в этой хроматографической системе показана на рис. 2. При использовании влажного газа-носителя в неподвижной жидкой фазе происходит процесс диссоциации основного сорбата В с образованием ионов BH^+ и OH^- . При взаимодействии кислого газа-носителя с влагой образуется ион водорода (гидроксония), который, взаимодействуя с гидроксид-ионом, смещает реакцию основного сорбата и H_2O вправо. В результате увеличивается общая константа распределения $K_{B,eff}$ сорбата В между неподвижной жидкой фазой и газовой фазой:

$$K_{B,eff} = \frac{[BH^+] + [B_g]}{[B_g]} \quad (18)$$

где B_l и B_g — сорбат в жидкой и газовой фазе, соответственно.

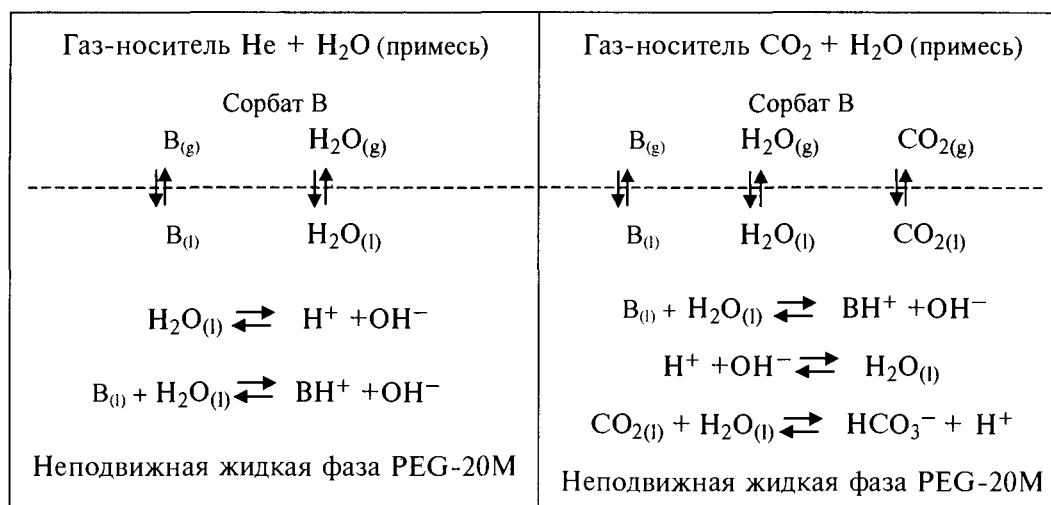


Рис. 2. Схемы равновесных хроматографических процессов, протекающих в хроматографических системах газ—неподвижная жидкая фаза с кислым (CO₂) и нейтральным (He) влажными (H₂O) газами-носителями и сорбатом-основанием (В)

Увеличение общей константы распределения приводит к росту абсолютных величин удерживания и к изменению относительного удерживания, поскольку, например, на удерживание нейтральных сорбатов кислые газы-носители оказывают практически небольшое влияние.

В табл. 8 приведены данные, показывающие влияние природы газа-носителя на фактор удерживания органических соединений на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем. Замена нейтрального влажного газа-носителя гелия на кислый влажный диоксид углерода приводит к бесконечно большому удерживанию первичных аминов, к заметному увеличению удерживания вторичного амина (7,8%) и к небольшому (2,0—3,4%) уменьшению удерживания прочих хроматографируемых соединений. Отметим, что при

повышении температуры до 90 °С из колонки в изотермических условиях элюируется октиламин ($k = 5,01$), а при температуре 110 °С — диаминопропан ($k = 3,20$).

Аналогичные результаты по селективному удерживанию органических кислот были получены при использовании основного газа-носителя — аммиака.

Новый принцип селективного взаимодействия может быть реализован в других вариантах хроматографии и методах разделения.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана новая концепция, раскрывающая роль газа-носителя в традиционной газовой хроматографии. Аналогично действию подвижной фазы

Таблица 8

Значения фактора удерживания органических соединений в зависимости от природы влажных газов-носителей.

Условия эксперимента: капиллярная колонка, неподвижная жидкая фаза — PEG-20M, 70 °С

Сорбат	$k_1(He + H_2O)$	$k_2(CO_2 + H_2O)$	$(k_2 - k_1)/k_1 \cdot 100, \%$
Пропанол	0,817	0,801	-2,0
Дибутиламин	1,299	1,400	7,8
<i>n</i> -Бутанол	1,697	1,660	-2,2
Трибутиламин	2,694	2,604	-3,4
<i>n</i> -Пентанол	3,520	3,436	-2,4
Октиламин	5,373	*	∞
Диаминопропан	6,440	*	∞
Гексанол	7,112	6,923	-2,7

* Бесконечно большое удерживание (амин не элюируется из колонки).

в жидкостной хроматографии газ-носитель в газовой хроматографии влияет на величины относительного удерживания. Установлено, что относительные величины удерживания линейно зависят от природы среднего давления газ-носителя в колонке. Следовательно, газ-носитель является важным экспериментальным фактором воздействия на удерживание сорбатов.

Согласно разработанной теории хроматографической константой сорбата является предельная величина относительного удерживания, экстраполированная к нулевому давлению газ-носителя, а не традиционно используемая величина относительного удерживания.

По степени влияния газов-носителей на относительные величины удерживания они образуют следующий ряд: гелий < водород < азот < диоксид углерода, который коррелирует с их физико-химическими свойствами, отражающими степень отклонения газов от идеальности.

Раскрытие активной роли газа-носителя в хроматографическом процессе имеет важное практическое значение. Так, выявленный эффект влияния природы газа-носителя открывает новые возможности для улучшения разделения в газовой хроматографии. Предложен новый вариант газовой хроматографии (кислотно-основная хроматография), основанный на использовании химических взаимодействий между сорбатов и газом-носителем в неподвижной жидкой фазе. Показана возможность целенаправленным подбором газа-носителя улучшить разделение в газожидкостной капиллярной хроматографии. Используя одну капиллярную колонку и различные газы-носители, фактически можно получить различные по селективности хроматографические системы, эквивалентные нескольким капиллярным колонкам различной селективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В.Г., Королев А.А. Зав. лаб., 1993, т. 59, № 6, с. 15.
2. Березкин В.Г., Королев А.А. Докл. АН, 1995, т. 340, № 4, с. 490.
3. Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В. Нефтехимия, 1995, т. 35, с. 463.
4. Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В., Марданов Р.Г. Известия АН, сер. хим., 1997, № 12, с. 2177.
5. Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В. Там же, 1998, № 2, с. 314.
6. Малюкова И.В., Березкин В.Г., Крамерс К., Йансен Х.Г. Нефтехимия, 1997, т. 37, с. 266.
7. Березкин В.Г., Королев А.А. Ж. аналит. химии, 1995, т. 50, с. 1057.
8. Березкин В.Г., Королев А.А., Алишоев В.Р., Малюкова И.В., Сорокина Е.Ю., Кузнецов В.В., Митрошков А.В., Добрецов С.Л. Нефтехимия, 1997, т. 37, с. 557.
9. Березкин В.Г., Королев А.А. Докл. АН, 1998, т. 361, № 3, с. 348.
10. Березкин В.Г., Попова Т.П. Ж. физ. химии, 1999, т. 73, № 8, с. 1484.
11. Березкин В.Г. Нефтехимия, 1997, т. 37, с. 366.
12. Березкин В.Г. Зав. лаб., 2002, т. 68, № 11, с. 44.
13. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. J. Microcolumn Sep., 1996, v. 8, p. 389.
14. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. Analysis, 1997, v. 25, p. 299.
15. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. J. High Resol. Chromatogr., 1997, v. 20, p. 333.
16. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Kuznetsov V.V. J. Microcolumn Sep., 1999, v. 11, p. 331.
17. Berezkin V.G., Alishoen V.R., Korolev A.A., Malyukova I.V. J. Chromatogr., 2000, v. 903, p. 173.
18. Korolev A.A., Sorokina E.Yu., Malyukova I.V., Orlov E.N., Antipov E.M. J. High Resol. Chromatogr., 1998, v. 21, p. 407.
19. Березкин В.Г., Егоров В.В., Кузнецов В.В., Королев А.А. Известия АН, сер. хим., 1999, № 5, с. 923.
20. Березкин В.Г., Королев А.А. Там же, 1998, № 11, с. 2558.
21. Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В. Ж. аналит. химии, 1999, т. 54, № 2, с. 123.
22. Berezkin V.G. Chemical & Environmental Research., 2002, v. 9, p. 321.
23. Berezkin V.G., Alishoen V.R., Korolev A.A., Malyukova I.V. J. Chromatogr., 2001, v. 918, p. 423.
24. Ravindranath B. Principles and Practice of Chromatography. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1989.
25. Poole C.F., Schuette S.A. Contemporary Practice of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984.
26. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. Под ред. М. Крейчи, Я. Паурек, Р. Комерс. М.: Мир, 1993.
27. Sojak L., Rijks J.A. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 505.
28. Березкин В.Г., Королев А.А. Зав. лаб., 1993, т. 6, с. 15.
29. Cruickshank A.J.B., Ganey B.W., Hicks C.P., Letcher T.M., Moody R.W., Young C.L. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1014.
30. Everett D.H., Stoddart C.T.H. Ibid., 1961, v. 57, p. 746.
31. Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L. Proc. Roy. Soc., 1966, v. 295A, p. 271.
32. Cruickshank A.J.B., Ganey M.W., Hicks C.P., Letcher T.M., Moody R.W., Young C.L. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1014.
33. Everett D.H. Ibid., 1965, v. 61, p. 1637.
34. Young C.L. Chrom. Rev., 1968, v. 14, p. 1.
35. Sie S.T., Van Beersum W., Rijnders G.W.A. Separation Sci., 1966, v. 1, p. 459.
36. Conder J.R., Young C.L. Physicochemical Measurements by Gas Chromatography. Chichester: J. Wiley, 1978 (Chapter 8).
37. Гийшон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991.
38. Вигдергауз М.С., Семкин В.И. Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 470.
39. Писаренко В.В. Справочник химика-лаборанта. М.: Высшая школа. 1974, с. 240.
40. Химическая энциклопедия. Т. 4. Под ред. Н.С. Зефинова. М.: изд-во Большая рос. энциклопедия. 1995.
41. Dymond S.H., Smith E.B. The virial coefficients of pure gases and mixtures. Oxford. Clarendon Press. 1980.