

## Эволюция понятия исправленного объема удерживания в газовой хроматографии

А. А. Курганов

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ КУРГАНОВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН. Область научных интересов: науки о разделении, теория и практика газовой и жидкостной хроматографии, адсорбция, исследование структуры материалов, полимерная химия.*

*119991 Москва, Ленинский просп. 29, Институт нефтехимического синтеза РАН,  
тел. (095) 955-42-20, E-mail kurganov@ips.ac.ru*

Возникновение любого нового направления в науке неизбежно вызывает появление специфических терминов и понятий, описывающих круг рассматриваемых явлений и закономерностей. На первых порах эти новые величины используются исключительно в пределах новой области исследований и их связь с фундаментальными термодинамическими и кинетическими параметрами некоторое время остается неизвестной. Выявление этой связи всегда являлось важной задачей, позволяющей установить органическую связь нового направления науки с существующими фундаментальными представлениями.

Классическая жидкостная хроматография, открытая М. Цветом в 1903 г. [1], использовала для описания процесса разделения всего лишь один параметр — объем удерживания. Как показала практика, этот параметр инвариантен к условиям разделения в жидкостной хроматографии и позволяет сравнивать результаты разделений, полученные в разных условиях. Физический смысл объема удерживания и его инвариантности был выяснен только в 1940—1942 гг., когда Вильсон [2] и ДеВо [3], впервые решив уравнение массового баланса для хроматографической колонки, вывели фундаментальное уравнение хроматографии, показывающее связь объема удерживания с термодинамическим коэффициентом распределения в системе подвижная/неподвижная фаза:

$$V_R = V_M + V_S K \quad (1)$$

где  $V_R$  — объем удерживания;  $V_M$  — объем подвижной фазы в колонке;  $V_S$  — объем неподвижной фазы в колонке;  $K$  — константа распределения анализируемого вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Как во всех теоретических моделях, вывод соотношения (1) базируется на целом ряде до-

пушений и ограничений [3], наиболее важные из которых перечислены ниже:

— колонка предполагается однородной по длине и в любом сечении;

— все параметры разделения (скорость потока, давление и т.д.) в любом сечении колонки не изменяются во времени (стационарный режим);

— подвижная фаза несжимаема, так что скорость движения ее одинакова в любом сечении колонки;

— все кинетические процессы (сорбция, десорбция и т.д.) протекают быстро на хроматографической шкале времени и в любой момент времени система находится в термодинамическом равновесии;

— вкладом диффузионных процессов можно пренебречь;

— концентрация разделяемого компонента в подвижной фазе линейно связана с концентрацией в стационарной фазе (изотерма Генри);

— мольный парциальный объем подвижной фазы равен мольному парциальному объему чистого элюента.

Идеальная хроматографическая система, отвечающая всем этим требованиям, не реализуется на практике, и любая реальная система в той или иной мере отклоняется от этих условий. Характер отклонений может быть самым различным и обусловлен особенностями изучаемых хроматографических методов. Например, в препаративной жидкостной хроматографии при больших объемах вводимой пробы изотерма адсорбции становится нелинейной [4], в газовой хроматографии используется сжимаемая подвижная фаза, что приводит к непостоянству скорости потока подвижной фазы по длине колонки [5], в тонкослойной хроматографии имеет место нестационарный характер движения элюента по сухой

пластинке [6] и т. д. Естественно, что уравнение (1) перестает быть справедливым для систем, где не выполнены условия, для которых это уравнение было получено.

Практика показывает, что объем элюирования в газовой хроматографии не сохраняется постоянным, как этого требует уравнение (1), а зависит от скорости потока газа-носителя, которая в свою очередь при прочих равных условиях определяется разностью давлений на входе  $p_1$  и выходе из колонки  $p_0$ . Чтобы получить правильное выражение фундаментального закона для газовой хроматографии, логично было бы решить соответствующие уравнения массового баланса, сняв ограничения на сжимаемость подвижной фазы. Однако, как отмечали в 1972 г. Гийошон и Жаккоб, «... эти уравнения неразрешимы, когда мы вводим давление, используя закон Дарси» [7]. Чтобы избежать возникающих математических сложностей, исследователи, работающие в области газовой хроматографии, пытались решить проблему другими методами. Еще в 1952 г. Джеймс и Мартин [8], исходя из чисто пневматического рассмотрения транспорта газа-носителя через газохроматографическую колонку, пришли к выводу, что время элюирования неударяемого компонента  $t_m$  может быть рассчитано из экспериментально измеряемой скорости газа-носителя на выходе из колонки  $u_0$  с помощью известного в пневматике фактора сжимаемости газа  $j$ :

$$t_m = L/u_0 j_3^2 = L/u_0 \frac{3[(p_1/p_0)^2 - 1]}{2[(p_1/p_0) - 1]} \quad (2)$$

где  $L$  — длина колонки;  $j_3^2$  — фактор сжимаемости.

Используя соотношение (2), авторы рассчитали объем газа-носителя  $V_m$ , прошедший через колонку за время элюирования  $t_m$  неударяемого компонента и измеренный на выходе из колонки, т.е. при давлении  $p_0$  и температуре колонки  $T_c$ :

$$V_m = u_0 S t_m = LS/j_3^2 = V_m^0/j_3^2 \quad (3)$$

где  $S$  — площадь свободного сечения колонки.

Из уравнения (3) видно, что  $V_m^0$  является постоянной величиной, не зависящей от перепада давления на колонке и равной свободному геометрическому объему колонки  $L \cdot S$ . Этот факт позволил Джеймсу и Мартину величину  $V_m^0$ , названную исправленным объемом удерживания, предложить в качестве инвариантного хроматографического параметра. Для того чтобы распространить новую концепцию и на удерживаемые соединения, авторы постулировали постоянство отношения скорости перемещения удерживаемого компонента  $v$  к скорости пере-

мещения неударяемого компонента  $u$  (в оригинальной работе  $R_f = v/u$ ). С учетом этого постулата соотношение (3) становится справедливым и для удерживаемых соединений, т.е.  $V_r^0 = V_r j$ . Исправленный объем удерживания  $V_r^0$  удерживаемого компонента также является инвариантным по отношению к давлению в колонке [8, 9].

Соотношение (3) было получено на основе чисто пневматического подхода без привлечения каких-либо термодинамических функций. Это, по-видимому, и послужило причиной того, что общепринятым стало рассмотрение исправленного объема удерживания как объема газа-носителя, скорректированного на сжатие газа в колонке. Но для того чтобы можно было сравнивать между собой различные объемы газов, их, как известно, нужно привести к условиям одинакового давления и одинаковой температуры. Поэтому следующим шагом в «стандартизации» условий стало введение температурной коррекции, которая, по замыслу авторов, должна была обеспечить полную инвариантность исправленного объема удерживания к условиям разделения и позволяла сравнивать результаты, полученные в разных условиях [9]. В качестве стандартной температуры было выбрано значение  $0^\circ\text{C}$  [9], пересчет проводится по известному для идеальных газов соотношению:

$$V_r^0 = V_r^{0g}(273/T_c) \quad (5)$$

где  $V_r^{0g}$  — исправленный объем удерживания при температуре колонки  $T_c$ .

Эти представления были закреплены в номенклатуре IUPAC [10], где исправленный объем удерживания интерпретируется как предельная величина объема элюирования при перепаде давления на колонке, стремящегося к нулю [11]. Хотя Джеймс и Мартин [8] не ставили вопрос о связи исправленного объема удерживания с фундаментальными термодинамическими параметрами, общепринятым стало также мнение [9, 12], что именно исправленный объем удерживания или чаще производный из него удельный объем удерживания

$$V_g = (V_r^0 - V_m^0)/W_s$$

( $W_s$  — масса неподвижной фазы в колонке) должен использоваться в уравнении (1), что открывает путь к определению термодинамических величин из данных газохроматографических измерений.

Противоречивый и постулативный характер многих положений, представленных выше, постоянно вызывает критические замечания со стороны хроматографистов-исследователей (см. например [5, 13] и ссылки там). Особенно острая дискуссия развернулась в последние годы по

вопросу о физическом смысле исправленного объема элюирования. Дискуссия была инициирована Даванковым [14, 15], поставившим под сомнение, рекомендованное IUPAC определение исправленного объема как предельного значения объема удерживания при  $p_i \rightarrow p_0$ . Даванков справедливо заметил [15], что если перепад давлений в колонке равен нулю, то в колонке отсутствует поток газа-носителя, а следовательно, нет и процесса хроматографии. С этой точки зрения математический результат, полученный экстраполяцией  $p_i \rightarrow p_0$ , не имеет физического смысла, так как, если через колонку нет потока подвижной фазы, объем элюирования любого компонента всегда равен нулю и компонент никогда не выйдет из колонки.

Согласно Даванкову, исправленный объем удерживания — это объем удерживания, приведенный к усредненному давлению в колонке, и он не требует какой-либо температурной коррекции [15]. В обоснование этого положения Даванков и др. [16] еще раз провели пневматический анализ транспортных процессов в хроматографической колонке и пришли к выводу, что для расчета давления и скорости потока газа-носителя, усредненных по длине колонки, должны использоваться разные факторы сжимаемости:  $j_3^2$  и  $j_2^1$ . Два усредненных параметра принадлежат разным точкам по длине колонки и каждый характеризуется своим давлением или скоростью потока, соответственно, которые уже не являются усредненными значениями (т.е.  $\bar{p}$ ,  $u_{\bar{p}}$  и  $\bar{u}$ ,  $p_{\bar{u}}$ ). Исправленный же объем удерживания, по мнению авторов, вычисляется не из усредненной по длине колонки скорости потока газа-носителя, а из скорости, усредненной по времени пребывания анализируемого вещества в колонке. Последнее положение является довольно спорным, если учесть, что все теоретические модели газовой хроматографии (в том числе и в [16]) рассматривают обычно стационарный режим разделения, при котором все параметры разделения в любом сечении колонки сохраняются постоянными во времени, т.е.  $dp/dt = dF/dt = du/dt = 0$  (где  $F$  — объемная скорость газа-носителя). Отсюда следует, что усреднение по времени не имеет математического смысла. Противоречивость посылки авторов очевидна уже в том, что приступая к выводу соответствующих уравнений, они полагают  $dp/dt = 0$  (стационарный поток), но далее (формула 12 в оригинальной статье) приходят к выражению  $dp/dt = 1/(C'p^2)$ , которое они используют для вычисления усредненных по времени давления  $p$  и объемной скорости потока  $F$ . Однако  $dp/dt = 1/(C'p^2)$  равно 0 только при  $p \rightarrow \infty$ , что явно противоречит исходному положению о стационарности потока газа-носителя.

Следует отметить, что впервые об усреднении по времени говорил еще Гиддингс [17] в 1964 г., но он рассматривал это скорее как техническую интерпретацию [18], нежели как реальное математическое усреднение по времени. Дело в том, что в хроматографии «среднюю» скорость потока элюента обычно определяют из выражения  $\bar{u} = L/t_m$ . Поскольку  $t_m$  не является средневзвешенной величиной, то нет оснований считать, что скорость  $\bar{u}$  будет соответствовать какой-либо известной усредненной математической функции. Действительно, скорость элюента, усредненная по длине колонки, дается, как известно, выражением

$$\bar{u} = (1/L) \int_0^L u dx,$$

тогда как «среднехроматографическая» скорость равна

$$\bar{u} = L/t_m = L / \int_0^{t_m} dt = L / \int_0^L u^{-1} dx$$

Эту последнюю величину Гиддингс и интерпретировал как «взвешенную скорее по времени, чем по длине колонки» [18, с. 239], не вкладывая, впрочем, в нее обычного математического смысла усреднения по времени. «Среднехроматографическая» скорость относится к движению зоны неудерживаемого компонента, а не к скорости потока газа-носителя. Хотя обычно эти две величины считают идентичными, между ними существует отчетливое различие: движение хроматографической зоны не является стационарным и скорость перемещения зоны зависит и от времени, и от координаты по длине колонки. «Среднехроматографическая» скорость учитывает «усреднение» по длине колонки за время, за которое это расстояние было пройдено.

Несмотря на критические замечания, высказанные в ходе дискуссии по поводу новой модели [19], авторы закрепили свою концепцию в рекомендациях IUPAC по номенклатуре для хроматографии [20], заменив ошибочное определение исправленного объема удерживания как предельной величины объема элюирования при  $p_i \rightarrow p_0$  на не менее спорное определение как объема элюирования, приведенного к среднему давлению в колонке. Новая модель, как и предыдущая, сохраняет за исправленным объемом удерживания физический смысл определенного объема идеального газа-носителя. Также, как и первая модель, она не в силах объяснить, почему, если это объем идеального газа, то он не подчиняется закону состояния идеального газа и не зависит от давления, тогда как экспериментально измеряемый объем элюирования  $V_r$ , из которого и рассчитывается  $V_r^0$ , следует этому закону.

Стремясь разрешить это противоречие, Парчер [21] выдвинул концепцию исправленного объема удерживания как геометрического объема. Согласно Парчеру, исправленный объем удерживания это тот геометрический объем, до которого надо увеличить свободный объем колонки, чтобы сохранить равновесную концентрацию разделяемого компонента в подвижной фазе в гипотетической ситуации, когда сорбат полностью десорбируется из неподвижной фазы в подвижную. Нетрудно видеть, что эта модель просто интерпретирует известное соотношение

$$V_r^o = V_M(1 + k), \quad (6)$$

которое легко выводится из уравнения (1) с учетом, что  $V_m^o = V_M$  и  $k' = V_S K / V_M$ . Сильной стороной модели Парчера, несомненно, является тот факт, что она впервые интерпретирует исправленный объем удерживания не как объем идеального газа, а как геометрический объем, который может быть рассчитан из объема элюирования с помощью фактора сжимаемости  $j_3^2$ . В этом случае вопрос о приведении исправленного объема удерживания к каким-либо стандартным условиям с помощью уравнения состояния идеального газа не имеет смысла, так как геометрический объем не зависит не только от давления, но и от температуры (если пренебречь изменением геометрических размеров колонки с температурой). Но, чтобы прийти к такому выводу, Парчер должен был постулировать, что и в газовой хроматографии с сжимаемой подвижной фазой  $k' \equiv n^s/n^m$  ( $n^s$  и  $n^m$  количество хроматографируемого вещества (в молях) в стационарной и подвижной фазах, соответственно). Это допущение эквивалентно тому, которое делали предыдущие авторы, считая уравнение (1) справедливым и для газовой хроматографии при замене измеряемого объема элюирования на исправленный объем элюирования.

Как уже отмечалось выше, связь между хроматографическими величинами и термодинамическими параметрами может быть установлена без каких-либо допущений, если удастся решить уравнения массового баланса для хроматографической колонки для рассматриваемых условий разделения. Как было показано в [22], уравнение массового баланса в случае сжимаемой подвижной фазы может быть решено в аналитической форме, если массовый баланс хроматографической колонки составляется не для объемного, а для массового потока газа-носителя. В отличие от объемной скорости потока  $F$ , массовая скорость  $m$  не зависит от давления и сохраняется постоянной по длине колонки. Соответствующее уравнение массового баланса для элементарного объема колонки  $v = v_m + v_s$  ( $v_m$  — объем подвижной фазы в элементарном объеме,  $v_s$  — объем

стационарной фазы в элементарном объеме) практически совпадает с уравнением баланса масс для идеальной системы\*, отличаюсь от него только тем, что наряду с молярной концентрацией сорбата  $C_m$  содержит еще и молярную концентрацию  $C_m^*$ :

$$m \frac{\partial C_m^*}{\partial x} + (v_m + K v_s) \frac{\partial C_m}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

Решение этого уравнения может быть найдено с помощью преобразования Лапласа и дает для времени элюирования анализируемого вещества следующее выражение:

$$t_r = (V_M + V_S K) \frac{M}{RT_c m} \frac{p_o}{j_3^2} \quad (8)$$

где  $M$  — молекулярная масса газа-носителя,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Произведение  $t_r \cdot m$ , показывающее, какая масса газа-носителя прошла через колонку за время элюирования  $t_r$ , по аналогии с объемом элюирования, может быть обозначено как масса элюирования  $\Xi_r$ . В случае стационарного потока газа-носителя эта величина постоянна для любого сечения колонки. Из уравнения (8) также следует, что  $\Xi_r$  прямо коррелирует с термодинамическими параметрами хроматографической системы.

Массовым потоком редко оперируют в газовой хроматографии, где традиционным является использование объемного потока газа-носителя. Однако период, когда единственным средством измерения расхода газа был пузырьковый расходомер, ушел в прошлое. Сегодня все современные газохроматографические системы снабжены электронными расходомерами, которые измеряют именно массовый, а не объемный расход газа-носителя, и измеряют его не на выходе, а на входе в хроматографическую колонку. Однако следуя традиции, массовый расход пересчитывают с помощью уравнения состояния идеального газа в объемный, приведенный к стандартным условиям (1 атм и 0 °С). Такая коррекция объемной скорости потока, как нетрудно видеть, приводит к получению объемов удерживания, не соответствующих реальным условиям хроматографического разделения. Традиционный объем элюирования сорбата  $V_r$ , т.е. объем газа-носителя, измеренный на выходе из колонки, при

\* Даванков [16, 20] определяет газохроматографическую систему с идеальным газом-носителем как идеальную систему. Это определение отличается от используемого в данном обзоре. Идеальной в термодинамическом смысле считается хроматографическая система, отвечающая требованиям, выраженным в уравнении (1). Любая газохроматографическая система не является идеальной, поскольку она использует сжимаемую подвижную фазу.

давлении  $p_0$  и температуре колонки  $T_c$ , связан с массой элюирования  $\Xi_r$  уравнением состояния идеального газа

$$V_r = \Xi_r RT_c / M p_0$$

Подставляя это выражение в (8), мы приходим к основному уравнению хроматографии, модифицированному для случая сжимаемой подвижной фазы [18], в его классическом виде

$$V_r = (V_M + V_S K) / J = V_r^0 / J_3^2 \quad (9)$$

Уравнение (9) получено прямым решением массового балансового уравнения для газохроматографической системы с идеальным газом-носителем при условии выполнения всех требований к идеальной хроматографической системе, за исключением условия несжимаемости подвижной фазы. Сравнение уравнения (9) с уравнением (1) показывает, что исправленный объем удерживания  $V_r^0$  в газовой хроматографии идентичен объему элюирования сорбата в идеальной хроматографической системе. Поскольку в идеальной хроматографической системе подвижная фаза несжимаема, то и исправленный объем удерживания также не будет зависеть от давления в системе, как это и предсказали Джеймс и Мартин [8]. Фактор сжимаемости  $J_3^2$ , введенный в хроматографию Джеймсом и Мартином, связывает и все остальные параметры реальной газохроматографической системы с соответствующими параметрами идеальной хроматографической системы, такими как, времена удерживания, линейные и объемные скорости потока и т.д. В этом случае «исправленные величины» приобретают четкий физический смысл и их изъятие из хроматографической номенклатуры, как это предлагают новые рекомендации IUPAC [20], вряд ли можно считать обоснованным. Более того, именно для идеальной хроматографической системы должны быть определены основные хроматографические параметры, которые будут общими для всех видов хроматографии. Это позволило бы IUPAC, наконец, предложить единую номенклатуру для всех видов хроматографии, что ей так и не удалось сделать в прошлом.

### Заключение

Эволюция понятия исправленного объема элюирования в газовой хроматографии, продолжающаяся в течение не одного десятка лет, еще раз показала, сколь важное значение имеет правильное понимание физического смысла характеристик удерживания для получения достоверной информации из результатов хроматографического анализа. Неправомерные «коррекции» к «стандартным» условиям или экстраполяции к

нереальным, не имеющим физического смысла условиям приводят к появлению громадного количества величин, также не имеющих какого-либо физического смысла, но, тем не менее, заполняющих многочисленные справочники и пособия. Для выяснения вопроса об исправленном объеме удерживания потребовалась длительная и порой очень эмоциональная дискуссия [15], прежде чем ошибки, вызванные некорректной «коррекцией» исправленного объема удерживания, были наконец осознаны. В то же время их окончательное устранение, вероятно, еще дело будущего, когда эмоциональность первых этапов дискуссии уступит место трезвой и научно обоснованной аргументации при обсуждении проблемы.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Цвет М С Труды Варшавского общества естествоиспытателей, отд Биологии, 1903, т 14, с 20
- 2 Wilson J N J Am Chem Soc, 1940, v 62, p 1583
- 3 DeVault D Ibid, 1943, v 65, p 532
- 4 Golshan-Shirazi S, Guiochon G J Chromatogr, A, 1994, № 658, p 149
- 5 Schay G Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, Berlin VEB Deutsche Verlag der Wissenschaften, 1960
- 6 Бельский Б Г В кн Успехи хроматографии Под ред К В Чмутова, К И Сакодынского М «Наука», 1972, с 134
- 7 Гуйюшон Г, Жакоб Л Там же, с 170
- 8 James A T, Martin A J P Biochem J, 1952, v 50, p 679
- 9 Karger B, Snyder L R, Horvat Cs An Introduction to Separation Science, N Y Wiley & Sons, 1973
- 10 Ettre L S Pure Appl Chem, 1993, v 65, p 819
- 11 Ettre L S, Hinshaw J V Chromatographia, 1996, v 43, № 3/4, p 159
- 12 Ettre L S, Hinshaw J V, Rohsneider L Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie Heidelberg Huetig Verlag, 1996
- 13 Miller J M Chromatography Concepts and Contrasts N -Y Willey, 1988
- 14 Davankov V Chromatographia, 1996, v 42, № 1/2, p 111
- 15 Davankov V Ibid, 1997, v 44, № 5/6, p 279
- 16 Davankov V, Onuchak L, Kudryashov S, Arutunov V Ibid, 1999, v 49, № 1/2, p 449
- 17 Giddings J C Anal Chem, 1964, v 36, p 741
- 18 Giddings J C Unified Separation Science N -Y Willey, 1991
- 19 Kurganov A Chromatographia, 2000, v 49, № 1/2, p 278
- 20 Davankov V Pure Appl Chem, 2001, v 73, № 6, p 982
- 21 Parcher J F Chromatographia, 1998, v 47, № 9/10, p 570
- 22 Курганов А Всерос симп «Современные проблемы хроматографии», 18—22 марта 2002 г, Москва