

Экспериментальные методы химической кинетики

под редакцией
Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина

Глава

Газожидкостная хроматография

(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kinetics-exp/>)

**Электронная версия подготовлена
на основе издания:**

**Экспериментальные методы химической кинетики:
Учебн. пособие/ Под. ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина.
Москва: Изд-во Московского университета, 1985 г.**

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Как метод анализа хроматография была предложена русским ботаником М. С. Цветом для решения частной задачи — определения компонентов хлорофилла. Метод оказался универсальным. Годом возрождения его является 1931 год, когда Куи, Винтерштейн и Ледерер стали проводить широкие исследования различных растительных и животных пигментов, используя проявительный вариант хроматографии, при котором анализируемые вещества разделяются, перемещаясь по слою сорбента в потоке растворителя. В 1940 г. шведский ученый А. Тизелиус разработал фронтальный и вытеснительный методы хроматографического анализа. Фронтальный метод заключается в том, что исследуемая смесь непрерывно подается под некоторым давлением на колонку с сорбентом. Компоненты смеси по-разному сорбируются и потому передвигаются по колонке с различными скоростями. Вытеснительный метод основан на том, что более сильно адсорбирующееся вещество вытесняет с поверхности адсорбента слабо адсорбирующееся и занимает его место. Поэтому после введения в колонку определенного количества исследуемой смеси начинают подаваться вытеснитель — жидкость, адсорбирующаяся сильнее, чем все компоненты смеси. Тогда зоны веществ распределяются на слое по степени адсорбируемости и каждое последующее вещество, вытесняя предыдущее, подтолкнет его вперед. Этот метод позволяет сконцентрировать компоненты на слое адсорбента и удобен, в частности, для определения смесей. Дальнейшее развитие метода привело к появлению бумажной, тонкослойной и ионообменной хроматографии. Наиболее крупным скачком в развитии метода является создание английскими химиками А. Мартином и Р. Сингом распределительной хроматографии, за что они были удостоены в 1952 г. Нобелевской премии.

В этом методе основным процессом является не адсорбция, а растворение веществ, т. е. распределение анализируемого вещества между двумя жидкостями: неподвижной, нанесенной на слой сорбента, и подвижной, используемой в качестве носителя. Одним из наиболее значительных достижений аналитической химии за последние 30 лет явилось развитие и практическое применение газовой хроматографии (ГХ), где вместо подвижной жидкости — носителя — используется газ. С помощью ГХ можно разделить практически любые вещества, в том числе и изомеры, отличающиеся по температурам кипения на доли градуса.

Основным достоинством хроматографии является простота в сочетании с высокой чувствительностью. Простейшие конструкции детекторов по теплопроводности позволяют определить около $10^{-2}\%$ компонента в смеси, ионизационные детекторы — $10^{-4}\%$, а селективные детекторы (по электронному захвату, термоионный и др.) — $10^{-7}\%$ компонента в смеси.

Хроматография может быть использована для идентификации любого вещества, имеющего достаточное давление пара (от 1 до 1000 мм) при температуре эксперимента от -100° до $+400^\circ\text{C}$. Твердые вещества анализируют по характерным продуктам пиролиза. Возможности хроматографии расширяются при использовании капиллярных колонок, а также при проведении анализа в режиме программирования температуры колонки или потока газа-носителя.

Многообразие вариантов хроматографического метода вызывает необходимость их классификации. Классификацию проводят по самым различным характерным признакам. Например, по агрегатному состоянию подвижной фазы (ПФ) хроматография может быть газовой и жидкостной. В свою очередь в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы (НФ) газовая хроматография может быть газоадсорбционной (ГАХ) и газожидкостной (ГЖХ), а жидкостная хроматография — жидкостно-адсорбционной (ЖАХ) или распределительной, кроме того тонкослойной и бумажной.

§ 1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

При проведении хроматографического процесса используют хроматограф, принципиальная схема которого представлена на рис. 7.1. Установка и стабилизация

потока и очистка газа-носителя выполняются системой подготовки газов (1). Дозирующее устройство (2) позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенное количество анализируе-

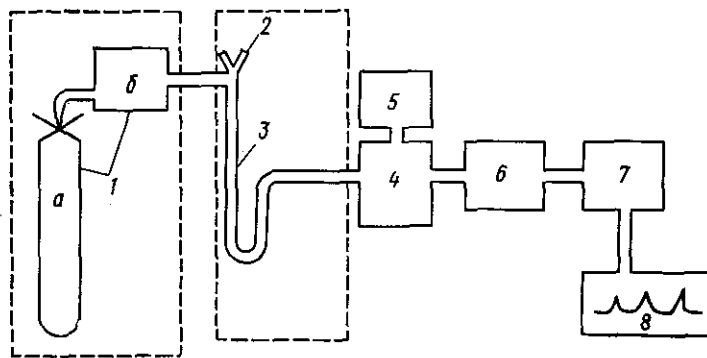


Рис. 7.1. Схема хроматографа: 1 — система подготовки газов (а — баллон, б — регулятор потока); 2 — дозирующее устройство; 3 — колонка; 4 — детектор; 5 — терморегулятор; 6 — блок питания детектора; 7 — усилитель; 8 — самописец

мой смеси. В колонке (3) осуществляется разделение смеси на компоненты.

В хроматографии используются колонки трех типов; насадочные (набивные), микронасадочные и капиллярные.

Насадочные колонки, стеклянные или металлические, имеют внутренний диаметр от 2 до 10 мм. Они наполняются твердым адсорбентом, покрытым тонкой пленкой нелетучей жидкости. Длина таких колонок, как правило, не превышает 4 м.

Капиллярные колонки изготавливают из тонких капилляров (диаметром 0,25—0,5 мм и длиной от 10 до 200 м). НФ в виде тонкой пленки наносится на стенки капилляров.

Детектор (4) преобразует изменения каких-либо физических или физико-химических свойств смеси компонента с газом-носителем в сравнении с чистым газом-носителем в электрический сигнал. Детектор с блоком питания (6) составляет систему детектирования. Сигнал детектора, преобразованный усилителем (7), запи-

сывается регистрирующей системой (8) в виде хроматограмм. Необходимые температурные режимы колонки, детектора, дозирующего устройства достигаются помещением их в соответствующие термостаты, управляемые терморегулятором (5). Количественная обработка хроматограмм может производиться вручную или с помощью интегратора, автоматически фиксирующего площадь пика и время его выхода.

Для расширения области аналитического применения хроматографов можно использовать дополнительное оборудование: обогатительное устройство — для накопления тяжелых примесей, концентрация которых в анализируемой смеси ниже порога чувствительности детектора и не поддается прямому определению; пиролизические устройства — для анализа высокомолекулярных соединений, полимеров, биологических объектов, которые невозможно обычным путем перевести в газовую фазу из-за низкого давления пара или термической неустойчивости и т. д.

При прохождении вещества через чувствительный элемент детектора самописец фиксирует кривую, называемую хроматографическим пиком, или элюиционной кривой. Типичная элюиционная кривая изображена на рис. 7.2. Ее параметры, называемые элюиционными характеристиками, отражают результаты хроматографического разделения смеси веществ и связаны с физико-химическими свойствами системы.

§ 2. ЭЛЮИЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В процессе выхода чистого газа-носителя детектор регистрирует нулевую линию (00). Возрастание концентрации компонента до максимальной соответствует фронту, а ее снижение — тылу пика. Время от момента ввода пробы до появления максимума пика называется

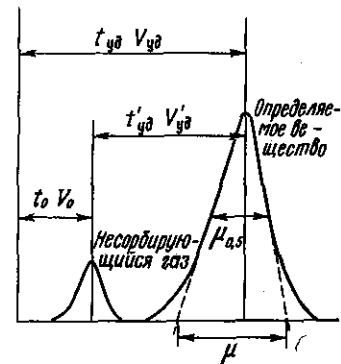


Рис. 7.2. Типичная хроматограмма индивидуального вещества и несорбирующегося газа

временем удерживания $t_{уд}$. Обычно $t_{уд}$ измеряют соответствующим расстоянием на хроматограмме. Объем удерживания $V_{уд}$ — объем газа-носителя, прошедший через хроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода максимальной концентрации исследуемого вещества:

$$V_{уд} = t_{уд} \cdot \omega, \quad (7.1)$$

где ω — объемная скорость газа-носителя.

Названные параметры удерживания могут быть использованы для качественной характеристики соединения лишь при проведении анализа в строго заданных условиях на одном и том же приборе. Для сопоставления полученных значений с литературными данными или со значениями, получаемыми на других приборах, необходимо ввести ряд поправок: на объем газа-носителя, не принимающего участия в вымывании компонентов пробы, на градиент давления газа-носителя по слою НФ, на количество НФ. Различают исправленное время удерживания $t'_{уд}$ и исправленный объем удерживания $V'_{уд}$:

$$t'_{уд} = t_{уд} - t_0; \quad (7.2)$$

$$V'_{уд} = V_{уд} - V_0. \quad (7.3)$$

Исправленные объем и время удерживания пересчитаны с учетом поправки на величины удерживания несорбирующегося газа — «мертвый объем» V_0 и «мертвое время» t_0 .

Приведенный объем удерживания V_N — это исправленный удерживаемый объем, учитывающий градиент давления по колонке:

$$V_N = V'_{уд} \cdot j, \quad (7.4)$$

где $j = \frac{3/2(p_1/p_2)^2 - 1}{(p_1/p_2)^2 - 1}$; p_1, p_2 — давление на входе и выходе из колонки соответственно.

Наконец, приведенный объем газа-носителя к нормальной температуре (0°C) и отнесение его к 1 г НФ дает возможность определить удельный удерживаемый объем:

$$V_{уд} = \frac{V_{N273}}{MT_K}, \quad (7.5)$$

где M — масса НФ; T_K — абсолютная температура колонки.

Измерение удельных удерживаемых объемов лежит в основе исследования физико-химических свойств веществ методом ГХ, так как они являются такими же характерными константами вещества, как температура кипения (плавления), показатель преломления, плотность.

Большое распространение получили относительные параметры удерживания — относительный объем удерживания и относительное время удерживания:

$$\alpha = \frac{V'_{уд(2)}}{V'_{уд(1)}} = \frac{t'_{уд(2)}}{t'_{уд(1)}}, \quad \alpha' = \frac{V'_{уд(2)}}{V'_{уд(1)}} = \frac{t'_{уд(2)}}{t'_{уд(1)}}. \quad (7.6)$$

$$r = \frac{V'_{удx}}{V'_{удст}} = \frac{V'_{Nx}}{V'_{Nст}}, \quad r' = \frac{t'_{удx}}{t'_{удст}}. \quad (7.7)$$

Величиной α пользуются для характеристики относительного удерживания двух соединений 1 и 2. Величиной r характеризуют удерживание соединения «х» относительно какого-либо стандартного вещества.

§ 3. ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

В ходе разделения в хроматографической колонке анализируемые соединения некоторое время находятся в НФ, а затем — в подвижной газовой фазе. Равновесное распределение анализируемого вещества между фазами характеризуется константой распределения K , определяемой как отношение концентраций вещества в жидкой и газовой фазах:

$$K = \frac{\text{концентрация вещества в жидкой фазе}}{\text{концентрация вещества в газовой фазе}}$$

Величина K зависит от природы анализируемого соединения, природы жидкой фазы и температуры колонки. Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной степенью сродства к НФ, то время пребывания их в этой фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. При достаточной длине колонки это различие может привести к полному разделению смеси на составляющие ее ком-

поненты. В задачу теории хроматографической колонки входит установление законов движения компонентов разделяемой смеси в хроматографической колонке.

Теория равновесной хроматографии

Теория равновесной хроматографии базируется на допущении мгновенного протекания адсорбции и десорбции или растворения и испарения в хроматографической колонке. Основная задача этой теории — установление зависимости между скоростью движения компонента по слою сорбента и его сорбируемостью. В реальных условиях термодинамическое равновесие в колонке установиться не успевает, так как газ движется с конечной скоростью. Поэтому необходимо учитывать процессы диффузии вдоль направления потока и внутрь зерен сорбента, а также кинетику массообмена с НФ, т. е. кинетику сорбции и десорбции. Если, однако, подобрать условия, близкие к идеальным (оптимальная скорость потока газа-носителя, равномерная дисперсность сорбента, равномерное заполнение колонки, оптимальная температура), можно полагать, что термодинамическое равновесие достигается практически мгновенно. На основе сделанных допущений составляют уравнение материального баланса для некоторого слоя в хроматографической колонке и получают основное уравнение теории равновесной хроматографии, связывающее линейную скорость u перемещения вдоль колонки концентрации «с» вещества в газовой фазе с объемной скоростью газового потока ω и наклоном изотермы распределения (адсорбции): dc_a/dc :

$$u = - \frac{\omega}{v + v_a \cdot dc_a/dc} \quad (7.8)$$

где V , V_a — объемы газовой фазы и адсорбционного слоя соответственно на единицу длины колонки; c_a , c — концентрация вещества в жидкой и газовой фазах соответственно.

Скорость перемещения вещества прямо пропорциональна скорости потока газа-носителя и обратно пропорциональна константе распределения. Чем хуже адсорбируется вещество, тем больше скорость его перемещения вдоль колонки. Это уравнение справедливо

при любой изотерме распределения (прямолинейной, выпуклой, вогнутой).

Согласно теории линейной равновесной хроматографии элюционные и физико-химические характеристики анализируемых веществ в области малых концентраций связаны соотношением:

$$t'_{уд} = t_0 K \sigma \text{ или } V'_{уд} = V_0 K \sigma, \quad (7.9)$$

где K — константа Генри — обычная константа равновесия газ—жидкость, газ—твердое тело, равная $c_{нф}/c_{пф}$; σ — отношение объемов НФ и ПФ в колонке.

В случае ГЖХ $V_0 \sigma$ — общий объем растворителя в колонке.

Константа K может быть выражена через энтальпию и энтропию сорбции:

$$K = \Delta H^0/RT - \Delta S/R. \quad (7.10)$$

Рассмотрим гомологический ряд n -алканов (C_5 — C_9), введенных в равных количествах в колонку с неполярной НФ. В данном случае изменение растворимости

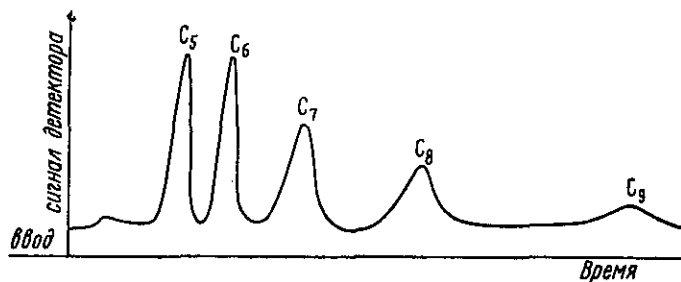


Рис. 7.3. Хроматограмма смеси n -углеводородов на неполярной НФ

связано главным образом с изменением энтальпии, причем ΔH определяется в основном дисперсионными силами, пропорциональными числу групп $—CH_2—$ (n). Тогда можно ожидать, что при постоянной температуре $K = A + B_n$, где A и B — константы, причем последняя связана с теплотой сорбции группы $—CH_2—$. Соответствующая хроматограмма приведена на рис. 7.3. Из рисунка видно, что с ростом $t_{уд}$ расстояние между цент-

рами пиков увеличивается, одновременно растет размывание пиков, в результате чего компоненты с высокими n могут быть и не зарегистрированы.

Теория неравновесной хроматографии

Одна из главных задач теории неравновесной хроматографии — изучение причин размывания хроматографических полос. Это явление может быть обусловлено диффузионными и кинетическими факторами. Их влияние на процесс разделения может быть настолько велико, что даже при значительной разнице коэффициентов распределения вещества могут не разделиться. Явление размывания полос в реальной хроматографической колонке очень сложно и может быть описано лишь приближенно на основе теорий, устанавливающих зависимость между мерой размывания и указанными факторами. Для описания неравновесной ГХ чаще всего используются теория теоретических тарелок и теория эффективной диффузии. Обе теории основаны на допущении о том, что хроматографический процесс протекает в линейной области изотермы распределения (в ГЖХ) или изотермы адсорбции (в ГАХ). Количественной мерой размывания в первом случае является высота теоретической тарелки N , во втором — эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$.

Теория теоретических тарелок. Рассмотрим хроматографический процесс с точки зрения теории теоретических тарелок. Хроматографическая колонка мысленно разбивается на ряд последовательных теоретических ступеней — тарелок. Движение газа рассматривают как последовательность периодических толчков. Предполагается, что за время каждого толчка на тарелках успевает установиться равновесие между ПФ и НФ для всех компонентов. Длина элементарного участка колонки (в см), на которой достигается состояние равновесия между концентрацией вещества в ПФ и НФ, называется высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$\text{ВЭТТ} = H = L/N, \quad (7.11)$$

где L — длина колонки; N — число теоретических тарелок.

Ширина хроматографического пика μ указывает на степень размывания хроматографической зоны вещества. Измерение ее позволяет определить число теоретических тарелок и их высоту, которые количественно характеризуют процесс размывания. Число теоретических тарелок рассчитывают по формулам:

$$N = 16(t'_{уд}/\mu)^2; \quad (7.12)$$

$$N = 5,54(t'_{уд}/\mu_{0,5})^2, \quad (7.13)$$

где μ — ширина хроматографического пика у основания (см. рис. 7.2); $\mu_{0,5}$ — ширина хроматографического пика на половине его высоты. Чем длиннее колонка, тем большее число теоретических тарелок ее характеризует (при одной и той же эффективности на единицу длины).

Эффективность колонки и селективность неподвижной фазы. Способность колонки к разделению зависит от ее эффективности и селективности НФ. Эффективность колонки определяется расширением хроматографического пика по мере прохождения вещества через колонку. Она зависит от кинетики процессов в колонке и оценивается ВЭТТ, которая в свою очередь зависит от скорости газа-носителя, процессов диффузии и сопротивления массообмену. Расчет ВЭТТ является наиболее предпочтительной мерой эффективности колонки. Селективность НФ связана с взаимодействием растворенного вещества с растворителем и определяет относительное положение пиков анализируемых веществ на хроматограмме. Мерой селективности колонки является расстояние между максимумами двух пиков: чем оно больше, тем селективнее колонка. Количественно селективность данной колонки оценивают величиной коэффициента разделения (α) для данных двух компонентов

$$\alpha = \frac{t'_{уд(II)}}{t'_{уд(I)}} = \frac{(t_{уд} - t_0)_{(II)}}{(t_{уд} - t_0)_{(I)}}. \quad (7.14)$$

Разделение двух веществ связано одновременно с селективностью и эффективностью колонки. Уравнение, объединяющее обе эти характеристики колонки, определяет критерий разделения R :

$$R = 2 \cdot \frac{t'_{уд(II)} - t'_{уд(I)}}{\mu_1 + \mu_2}, \quad (7.15)$$

где μ_1 и μ_2 — ширина 1-го и 2-го пиков соответственно.

Если $R=1,5$, происходит полное разделение веществ. Из выражения 7.15 видно, что чем больше разность времен удерживания двух веществ, тем выше селективность и чем больше ширина пиков, тем хуже эффективность колонки. На рис. 7.4 показана зависимость степени разделения смеси двух веществ от эффективности колонки и селективности ИФ. Таким образом, хорошего разделения можно добиться улучшением как эффективности, так и селективности колонки. Однако при анализе сложной смеси веществ улучшение селективности колонки по отношению к одним веществам может привести к наложению пиков других веществ. В настоящее

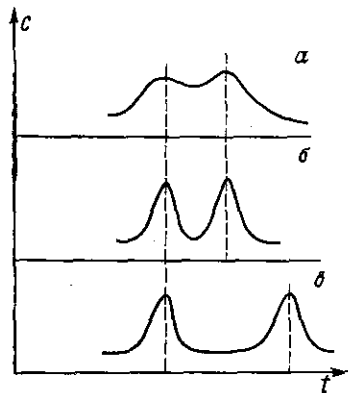


Рис. 7.4. Зависимость степени разделения веществ от селективности и эффективности колонки: а — колонка неэффективна и неселективна; б — колонка эффективна; в — колонка селективна

время лучшего разделения добиваются с помощью более эффективных, в частности капиллярных, колонок. Капиллярная хроматография — высокоэффективный метод разделения.

Капиллярная хроматография была предложена Голеем в 50-х гг. В качестве колонки в ней используют капилляр длиной в несколько десятков метров. Капиллярные колонки классифицируются по заполнению их насадкой. В открытых капиллярных колонках (ОКК) насадка расположена на внутренней стенке колонки; в центральной части колонки насадки нет, имеется открытый канал. В насадочных капиллярных колонках (НКК) насадка заполняет весь объем (сечение) колонки.

Капиллярная хроматография характеризуется рядом существенных особенностей в методике и аппаратуре практически на всех стадиях хроматографического анализа — от приготовления колонок и введения пробы до детектирования разделенных компонентов. Ко-

лонки с малым внутренним диаметром имеют наибольшую эффективность при малых скоростях газаносителя. Перед входом в колонку в ряде случаев устанавливают делитель газового потока, чтобы ограничить размер вводимой пробы и обеспечить быструю продувку испарительной камеры.

Для оценки эффективности капиллярной колонки кроме формул (7.12) и (7.13) используют так называемое «число разделений». Этот способ оценки эффективности, применимый и для разделения с программированием температуры, дает более реалистическую меру эффективности колонки, причем для его осуществления можно использовать стандартные соединения того же типа, что и анализируемые.

На практике разделение двух членов гомологического ряда, различающихся на одну группу $-\text{CH}_2-$, рассчитывают по формуле:

$$TZ = \frac{\Delta t_{уд}}{\mu_{0,5(A)} + \mu_{0,5(B)}} - 1, \quad (7.16)$$

где А и В — два гомолога, различающиеся на одну метиленовую группу.

Теория эффективной диффузии

Согласно теории эффективной диффузии размывание хроматографической полосы обусловлено протекающей с конечной скоростью диффузией в газе и порах сорбента, а также массообменом между газом и ИФ. Диффузия имеет сложный характер. В реальной хроматографической колонке могут происходить следующие виды диффузии: молекулярная — обусловленная тепловым движением молекул; вихревая — вызываемая завихрением газа вокруг зерен насадки; массопередача из газовой фазы к жидкой, обусловленная внешней диффузией или замедленной внешнедиффузионной массопередачей; миграция молекул адсорбированного вещества с поверхности ИФ внутрь ИФ, обусловленная замедленной внутренней диффузией, или замедленной внутريدиффузионной массопередачей.

Если ввести эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$, равный сумме коэффициентов диффузий для отдельных стадий процесса размывания, рассмотрим

Этого процесса упрощается:

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{мол}} + D_{\text{вихр}} + D_{\text{кин}}. \quad (7.17)$$

$D_{\text{мол}} = \gamma D_{\text{г}}$, где $D_{\text{г}}$ — коэффициент молекулярной диффузии в газе.

В пустой трубке газ идет прямолинейно, а в трубке с насадкой проходит извилистый путь. Это различие приводит к появлению дополнительного коэффициента γ , который зависит от размера, формы и упаковки зерен и обычно равен или меньше 1.

$$D_{\text{вихр}} = \lambda d \alpha,$$

где α — линейная скорость потока газа-носителя; d — диаметр зерен сорбента; λ — мера неравномерности набивки колонки.

$$D_{\text{кин}} = \frac{b \alpha^2}{D_{\text{ж}}},$$

где b — коэффициент пропорциональности, характеризует время запаздывания миграции вещества из одного диффузионного слоя в другой; зависит от константы скорости массообмена, толщины пленки НФ и пористой структуры поверхности адсорбентов, но не зависит от α ; $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии анализируемого вещества в жидкой фазе.

$$D_{\text{эфф}} = \gamma D_{\text{г}} + \lambda d \alpha + b \alpha^2 / D_{\text{ж}}. \quad (7.18)$$

Это уравнение обычно используется в преобразованном виде:

$$\frac{D_{\text{эфф}}}{\alpha} = \frac{2\gamma D_{\text{г}}}{\alpha} + 2\lambda d + \frac{2b\alpha}{D_{\text{ж}}}. \quad (7.19)$$

Уравнение (7.19) устанавливает связь между линейной скоростью потока газа-носителя (α) и эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эфф}}$. Если ввести обозначения: $2D_{\text{эфф}}/\alpha = H$; $2\gamma D_{\text{г}} = B$; $2\lambda d = A$; $2b/D_{\text{ж}} = C$, то получим уравнение Ван-Деемтера:

$$BЭТТ = H = A + B/\alpha + C\alpha, \quad (7.20)$$

где A — фактор, характеризующий природу и структуру насадки; B — фактор, характеризующий продольную диффузию; C — фактор, характеризующий сопротивление массопереносу из газовой фазы в жидкую и обратно.

В незаполненных колонках нет насадки, и член A для них равен 0. Отсутствие влияния фактора A — одно из основных преимуществ капиллярных колонок. Их высокой эффективности способствует также отсутствие точек соприкосновения между частицами твердого носителя, покрытого пленкой НФ, а также уменьше-

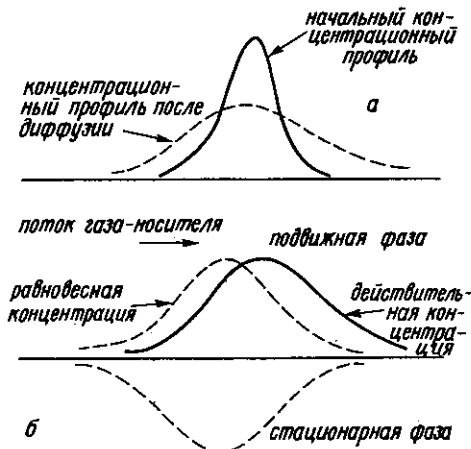


Рис. 7.5. Зона распространения, характерная для продольной диффузии (а) и действие эффекта массопередачи (б)

ние вероятности нарушения равномерности по толщине тонкой пленки жидкой фазы.

Основная цель исследователя — обеспечить по возможности меньшие значения H колонки, что эквивалентно наибольшим значениям N . Поскольку в величину H входит член B/α , обратно пропорциональный α , и член C , прямо пропорциональный α , должно существовать некоторое оптимальное значение α , при котором эффективность колонки максимальна. На рис. 7.5 показано влияние различного рода диффузий.

Молекулы веществ, растворенных в ПФ, находятся в движении по отношению к распределенным в НФ. Если нет потока газа-носителя, кривая будет соответствовать равновесной концентрации. Если увеличить поток газа-носителя — концентрация максимума сдвинется и тем больше, чем больше скорость потока газа-носителя (рис. 7.5, б).

Газ-носитель

Выбор газа-носителя обусловлен в основном принципом действия детектора. Возможность применения газа-носителя определяется его физическими и химическими свойствами: коэффициентом диффузии, вязкостью, химической инертностью, сорбционными свойствами. Важную роль играет реакционная способность газа-носителя, которая зависит не только от его свойств, но и от характера исследуемых веществ. Так, например, воздух окисляет альдегиды и олефины уже при невысоких температурах, но инертен по отношению к определенным углеводородам и фторсодержащим соединениям. Можно сформулировать следующие требования, предъявляемые к газам-носителям:

- 1) соответствие принципу действия детектора;
- 2) инертность по отношению к НФ, исследуемым веществам, материалу детектора и колонки;
- 3) малая сорбируемость;
- 4) доступность.

Из уравнения (7.20) видно, что ВЭТТ сложным образом зависит от коэффициента молекулярной диффузии и скорости потока газа-носителя. Второй член уравнения (7.20) пропорционален коэффициенту диффузии. Таким образом, если контролирующим фактором является продольная диффузия, для уменьшения H следует применять газ с малым D (например, CO_2). В этом случае замена H_2 на CO_2 уменьшает коэффициент диффузии в 0,5 раза и, следовательно, может приводить к уменьшению ширины зоны вещества па сорбенте примерно в 2 раза. Третий член уравнения (7.20), определяющий внешедиффузионную массопередачу, возрастает обратно пропорционально коэффициенту диффузии ($D_{ж}$). Поэтому, если контролирующим фактором является внешедиффузионная массопередача, целесообразно в качестве газа-носителя использовать легкий газ (H_2 , He). Таким образом, влияние природы газа-носителя на эффективность колонки различно, и оптимальный выбор его зависит от условий диффузии,

Влияние скорости потока газа-носителя

Зависимость ВЭТТ от α (уравнение (7.20)) описывается кривой с минимумом (рис. 7.6). Этот минимум соответствует оптимальной скорости газа-носителя.

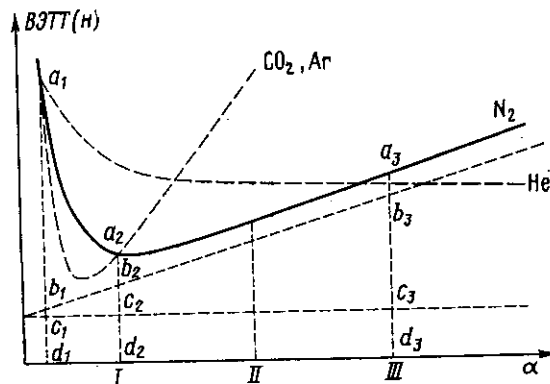


Рис. 7.6. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя

Приведенную диаграмму можно разбить на три области, соответствующие трем членам уравнения (7.20).

1. Область малых скоростей (0—I)

Преобладающую роль в размывании хроматографической полосы играет молекулярная диффузия. H резко уменьшается с ростом α , так как $H \sim 1/\alpha$, и эффективность растет. Работа в этой области, однако, нецелесообразна, поскольку небольшое изменение скорости потока приводит к размыванию полосы. Его можно уменьшить, увеличив скорость газа-носителя и используя газ-носитель с большим молекулярным весом.

2. Область средних скоростей (I—II)

Преобладающую роль в размывании хроматографической полосы играет вихревая диффузия. H имеет наименьшее значение и практически не зависит от α . Эта область характеризуется в уравнении (7.20) константой A и наиболее благоприятна для разделения, так как достигается максимальная эффективность, а возможные колебания скорости потока не ухудшают разделения. Одним из очевидных способов уменьшения члена A может показаться применение частиц меньшего диа-

метра. Чрезмерное уменьшение размера частиц, однако, нецелесообразно, поскольку равномерную набивку колонки легче обеспечить с помощью частиц большего диаметра. Другим фактором, лимитирующим размер частиц, является перепад давления в колонке. С уменьшением размера частиц перепад давления возрастает. Для уменьшения члена A необходимо использовать мелкие частицы одинакового размера и колонки меньшего диаметра для уменьшения эффекта стенки. Константа A численно равна отрезку « ed » на рис. 7.6 и постоянна во всей области скоростей.

3. Область больших скоростей (II—III)

Процесс размывания хроматографической полосы в этой области определяется скоростью диффузии вещества в жидкой фазе. Эта область характеризуется константой C в уравнении (7.20), численно равной отрезку cb/a . Роль молекулярной диффузии (ab) здесь практически сводится к нулю.

Выбор оптимальной для данной колонки скорости газового потока, соответствующего минимуму кривой (см. рис. 7.6), способствует наилучшему разделению компонентов.

Неподвижная жидкая фаза

Природа НФ определяет последовательность выхода компонентов из колонки. Изменение парциального давления паров сорбата над НФ по сравнению с давлением его паров над чистым сорбатом определяется силами межмолекулярного взаимодействия сорбат — сорбент. Для правильного подбора НФ необходим поэтому учет основных типов взаимодействий молекул в жидкой фазе.

Межмолекулярные взаимодействия исследуемых веществ с неподвижными фазами. Строгое рассмотрение межмолекулярных взаимодействий требует решения уравнения Шредингера для всевозможных конфигураций системы взаимодействующих частиц. Эта задача может быть решена лишь приближенно и только для простых молекулярных систем. В связи с этим большое значение приобретают приближенные подходы, основанные на использовании формул классической электростатики. Межмолекулярные взаимодействия обычно разделяют на дальнедействующие, не требующие непо-

средственного контакта, и близкодействующие, связанные с перекрыванием электронных оболочек. Дальнедействующие силы определяют иногда как неспецифические, или универсальные, так как их энергия зависит от обобщенных характеристик молекул (дипольного момента, поляризуемости), а не от их конкретной природы. Энергия близкодействующих сил не может быть предсказана без учета химической природы взаимодействующих частиц, поэтому они классифицируются как специфические.

Дальнедействующие силы возникают в результате кулоновского взаимодействия зарядов в молекулах. В зависимости от происхождения зарядов они могут быть подразделены на три основных типа: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Ориентационные силы определяются взаимодействием постоянных зарядов. В простейшем случае двух дипольных молекул с учетом статистического усреднения ориентаций диполей энергия взаимодействия описывается выражением:

$$E_{gg} = -2/3 \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{R^6} \cdot 1/kT, \quad (7.21)$$

где μ_A , μ_B — дипольные моменты; R — расстояние между центрами диполей.

Усреднение по ориентациям может быть проведено только при условии, если $\mu_A \mu_B / R^3 \ll kT$. Соотношение (7.21) выведено в предположении $R \gg l$, где l — длина диполя. Его можно применять с удовлетворительной точностью, начиная с $R = 2,5 - 3l$.

Многие молекулы обладают квадрупольным моментом. На больших расстояниях энергия диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий меньше усредненной энергии взаимодействия двух диполей. Для молекул, не имеющих дипольного момента, но содержащих сильнополярные связи, взаимодействия квадрупольных могут вносить значительный вклад в общую энергию.

Сближение полярной молекулы A с молекулой B , не обязательно полярной, смещает электронное облако последней, в результате возникает индуцированный диполь. Притяжение постоянного и индуцированного диполей — индукционное взаимодействие — приводит

к дополнительному вкладу в энергию, равному:

$$E_{\text{инд}} = \frac{\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2}{R^6}, \quad (7.22)$$

где α_A и α_B — поляризуемости молекул.

При уменьшении молекулярного расстояния движение электронов в молекулах перестает быть вполне независимым, возникает согласованная корреляция электронов, что вызывает появление дисперсионных сил притяжения. Эти силы можно также рассматривать как результат взаимодействия диполей, мгновенно возникающих и исчезающих в процессе движения электронов в молекулах. Для сферических молекул:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{2}{3} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \cdot \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}, \quad (7.23)$$

где I_A , I_B — потенциалы ионизации. Соотношение (7.23) применимо при $R > 1,5 R_0$, где R_0 — сумма вандер-ваальсовых радиусов А и В. Вычисление $E_{\text{дисп}}$ для несимметричных молекул представляет собой трудную задачу. Для рассмотрения электронной корреляции молекул, находящихся в непосредственном контакте, формула (7.23) непригодна.

Применение формул (7.21)—(7.23) оправдано только для относительно больших R . При непосредственном контакте важную роль играет перекрывание электронных оболочек молекул. При этом выделение отдельных типов межмолекулярного взаимодействия становится некорректным, их следует рассматривать в совокупности. Формулы (7.21)—(7.23) могут быть, таким образом, использованы лишь для оценки энергий взаимодействия пар молекул в газовой фазе на больших расстояниях. Рассмотрение конкретных молекул показывает, что индукционное взаимодействие в газовой фазе обычно составляет от 0 до 5—7% суммарной энергии и может в первом приближении не учитываться. Вклад дисперсионных и ориентационных сил определяется дипольными моментами и геометрией молекул. Для воды преобладают ориентационные взаимодействия, для аммиака значение обоих сил приблизительно одинаково, для большинства неорганических и органических молекул, в том числе и таких полярных, как пиридин, основной вклад в энергию вносит дисперсионное взаимодействие.

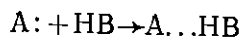
Взаимодействие молекул в жидкой и газовой фазах существенно отличается. В жидкой фазе резко уменьшаются средние расстояния между молекулами, на смену парным приходят взаимодействия с одновременным участием многих частиц. В результате энергия межмолекулярного притяжения возрастает. Роль диполь-дипольных и других ориентационных взаимодействий в растворах может несколько уменьшаться из-за ослабления притяжения противоположно заряженных частиц в среде с диэлектрической проницаемостью, отличной от 1. Значительно возрастает роль индукционных взаимодействий, которые проявляются в виде так называемого реактивного поля. Оно возникает в результате одновременной поляризации окружающих дипольную частицу молекул среды, что приводит в свою очередь к дополнительной поляризации исходной частицы. Энергия реактивных взаимодействий может вносить существенный вклад в энергию системы в целом, особенно в случае сильнополярных компонентов.

В средах, состоящих из неполярных и слабополярных молекул, основную роль играют дисперсионные взаимодействия. Ослабление при переходе в жидкую фазу энергии парных дисперсионных сил на 15—30% и более компенсируется увеличением числа одновременно взаимодействующих молекул.

Учет неспецифических взаимодействий может быть полезен при выборе НФ в хроматографии. Так, очевидно, что НФ, состоящие из дипольных молекул, могут быть с успехом использованы для отделения сильнополярных веществ от менее полярных, даже если физические характеристики компонентов смеси близки. Можно также ожидать, что при анализе смеси неполярных веществ на полярной НФ больше будут удерживаться вещества, молекулы которых обладают более высокой поляризуемостью. Для неполярных фаз и неполярных компонентов смеси основу межмолекулярных взаимодействий составляют дисперсионные силы. Эти силы обуславливают разницу в температурах кипения неполярных жидкостей, поэтому температуры кипения или теплоты испарения являются характеристикой этих сил. С этой точки зрения понятно, что на неполярной фазе порядок выхода компонентов коррелирует с их T_k . В том случае, когда в молекулах анализиру-

емых веществ и НФ имеются функциональные группы, важную роль приобретают специфические взаимодействия, которые часто и определяют характер хроматографического процесса.

Перекрытие электронных оболочек молекул приводит к образованию химических связей, подобных обычным ковалентным связям, но значительно менее прочных. Возникающие при этом ассоциаты часто называют молекулярными комплексами. Комплексы органических молекул принято подразделять на комплексы с водородной связью и комплексы с переносом заряда (КПЗ). К первым относятся комплексы, межмолекулярная связь в которых осуществляется через атом водорода одной из молекул:



Под комплексами с переносом заряда, или донорно-акцепторными комплексами, понимают молекулярные ассоциаты, образованные в результате перекрытия высшей по энергии занятой молекулярной орбитали молекулы-донора (ВЗМО) с низшей вакантной молекулярной орбиталью акцептора (НВМО). Классификация комплексов связана с историческими причинами и в значительной мере условна. Теоретическое рассмотрение комплексов с водородной связью показывает, что в них возможно существенное перераспределение электронной плотности между молекулами, т. е. перенос заряда. В то же время в стабилизации КПЗ наряду с переносом заряда важную роль могут играть и другие типы взаимодействий.

Водородная связь образуется между любой парой молекул $X-H$ и $Y-R$, образованию прочной водородной связи способствуют полярность связи $X-H$ и наличие у Y неподеленных пар электронов. Прочные водородные связи образуются с участием молекул, содержащих группы OH , NH , HF . Способность к образованию водородных связей характерна для многих широко распространенных НФ — полиэтиленгликоля, различных эфиров. Для таких фаз можно ожидать повышения времени удерживания органических кислот, спиртов, аминов, что может быть использовано для разделения веществ этих классов и анализа их в смесях с другими типами органических соединений.

Большинство хроматографических НФ, так же как

и компонентов обычно анализируемых смесей органических веществ, относится к донорам электронов. Для образования КПЗ необходим акцептор с низкой НВМО. Такими свойствами обладает ограниченное число органических молекул: ароматические нитросоединения, ряд карбонильных и полигалогенпроизводных, нитрилы. Некоторые соединения этих классов могут использоваться в качестве неподвижных фаз. Специфика таких фаз состоит в сильном удерживании типичных органических доноров: эфиров, спиртов, аминов, олефинов. В качестве компонентов НФ используют и неорганические акцепторы. Так, фаза, содержащая сильный акцептор — ион серебра Ag^+ , оказалась высокоселективной по отношению к олефинам, образующим с Ag^+ прочные донорно-акцепторные комплексы.

Выбор НФ в газожидкостной хроматографии. Важное значение при выборе НФ имеют такие ее свойства, как полярность, способность химически взаимодействовать с исследуемыми веществами, вступать в специфические взаимодействия. На практике нет необходимости в неограниченном разнообразии НФ. Достаточно иметь несколько широко используемых НФ, каждая из которых способна к участию в определенных видах межмолекулярных взаимодействий, и ряд фаз для решения специальных задач, например разделение стереоизомеров. НФ должна быть малолетучей и не разлагаться при рабочей температуре колонки. Необратимые реакции между НФ и исследуемым веществом следует исключить. В общем случае для правильного выбора НФ необходим количественный учет всех возможных типов межмолекулярных взаимодействий. В настоящее время весьма существенные критерии подбора НФ, учитывающие природу анализируемых веществ и физико-химические свойства предполагаемой НФ, отсутствуют. Однако даже качественный учет возможных в системе межмолекулярных взаимодействий часто позволяет осуществлять обоснованный выбор НФ, повысить эффективность разделения и сократить время анализа. Трудность строгого решения этой задачи привела к тому, что в ГХ широко используются различные эмпирические подходы, например шкалы полярности НФ.

Понятие «полярность НФ» в газовой хроматографии отличается от традиционного понятия полярности в фи-

зической химии. При оценке полярности НФ в шкале Роршнайдера исходят из того, что, если вещество растворено в неполярной жидкости, оно будет подвергаться действию только неполярных дисперсионных сил. В качестве стандартной неполярной жидкости выбран сквалан ($C_{30}H_{62}$), а для описания характеристик удерживания веществ используется система индексов Ковача — $I_{уд}$. Соединение RX (R — углеводородная цепь, X — функциональная группа) характеризуется наименьшим $I_{уд}$ на сквалане, любая другая жидкая фаза обладает некоторой полярностью, причем полярные силы действуют на RX в большей степени, чем на n -углеводороды, относительно которых определяются $I_{уд}$. Соответствующую разность $I_{уд}$, представляющую собой меру полярности жидкой фазы относительно сквалана, Роршнайдер обозначил ΔI :

$$\Delta I = I_{нф} - I_{скв}. \quad (7.24)$$

Для представления набора функциональных групп, с которыми могут взаимодействовать полярные силы, были выбраны 5 стандартных соединений: бензол, этанол, бутанол-2, нитрометан и пиридин. Если разделить на 100 увеличение $I_{уд}$ каждого из этих соединений по отношению к $I_{уд}$ на сквалане, получатся константы Роршнайдера — X, Y, Z, U, S соответственно. Ниже приведены константы Роршнайдера для НФ карбовакс 20 М:

Соединение	I_{20M}	$I_{скв}$	$\Delta I/100$
Бензол	967	649	$X = 3,18$
Этанол	917	384	$Y = 5,33$
Бутанол-2	912	531	$Z = 3,81$
Нитрометан	1159	457	$U = 7,02$
Пиридин	1191	695	$S = 5,04$

Можно ожидать, что жидкие фазы, характеризующиеся большим значением X , будут сильнее удерживать соединения с двойными связями, спирты будут сильнее удерживаться жидкими фазами, характеризующимися большими значениями Y .

При выборе НФ часто руководствуются известным

правилом: подобное растворяется в подобном. Если, например, необходимо разделить смесь различных по свойствам, но близких по температуре кипения соединений, таких, например, как спирт и парафиновый углеводород, следует в качестве НФ выбрать вещество, обладающее полярной функциональной группой. В этом случае лучше растворяется спирт и, следовательно, он будет выходить из колонки последним. В более сложных случаях такой подход недостаточен и нужно учитывать возможность специфических взаимодействий НФ со всеми или некоторыми из компонентов смеси.

Количество неподвижной фазы. Количество НФ, наносимое на поверхность твердого носителя, зависит от многих факторов. Оно не должно быть настолько велико, чтобы сорбент становился клейким и частицы его слпипались. С другой стороны, необходимо обеспечивать достаточно полное покрытие поверхности сорбента с тем, чтобы исключить влияние адсорбции на твердом носителе. От количества НФ зависит также величина пробы исследуемых веществ. Если оно мало, то и объем пробы должен быть также мал, что естественно вызывает необходимость использования высокочувствительных детекторов. С увеличением количества НФ существенно возрастает продолжительность анализа. Таким образом, количество НФ зависит от решаемых задач и определяется экспериментально в зависимости от конкретных условий. В большинстве случаев оно составляет от 5 до 20% от массы носителя.

Температура колонки. Температура колонки оказывает существенное влияние на разделение. Для лучшего разделения компонентов 1 и 2 нужно, чтобы отношение

$$V'_{уд(1)}/V'_{уд(2)} = K_1/K_2 \quad (7.25)$$

возможно больше отличалось от единицы. Если проводится, например, разделение изомеров, можно ожидать, что энтропии растворения близки. Тогда

$$\ln [V'_{уд(1)}/V'_{уд(2)}] = \ln (K_1/K_2) = (\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT. \quad (7.26)$$

Ясно, что чем ниже температура, тем больше должно быть расстояние между максимумами пиков. Однако при понижении температуры сильно возрастают абсолютные величины $V_{уд}$ и увеличивается вязкость НФ, что приводит к уменьшению скорости массообмена и

соответственно к уширению пиков. Поэтому необходимо выбирать некоторую оптимальную температуру. Следует иметь в виду, что при изменении температуры колонки может измениться порядок выхода компонентов смеси. Зависимость коэффициента Генри от температуры выражается уравнением:

$$\Gamma = A \cdot e^{Q/RT} \quad (7.27)$$

или $\lg \Gamma = \lg V_g = Q/2,3RT + B$, где $Q = -\Delta H$ — теплота сорбции.

Построив график в координатах $\lg V_g = 1/T$ для нескольких соединений, смесь которых следует разделить, получим ряд прямых, угол наклона которых зависит от H (рис. 7.7) и может быть определен как $\text{tg } \alpha$.

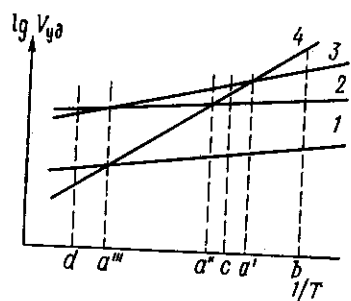


Рис. 7.7. Зависимость $\lg V_{уд}$ от температуры колонки

В области температур «b» порядок выхода веществ: 1, 2, 3, 4. При температуре «c» происходит инверсия порядка выхода компонентов 3 и 4. При температуре «d» первым выходит компонент 4, а затем 1, 3, 2. При температурах колонки a' , a'' , a''' происходит совмещение максимумов пиков индивидуальных веществ. Вывод: изменение температурного режима может резко изменить поведение вещества в колонке.

При разделении смесей веществ, кипящих в широком температурном интервале, возникают трудности, связанные с тем, что пики низкокипящих веществ группируются в начале хроматограммы, в то время как пики высококипящих веществ могут оказаться чрезмерно размытыми, а время анализа излишне большим. Использование газовой хроматографии с программированием температуры позволяет успешно разделять сложные смеси веществ и существенно расширять возможности хроматографического анализа. Если процесс начинается при низких температурах, сорбируемость большинства компонентов велика, а скорость движения зон, занимаемых ими на сорбенте, мала. По мере роста температуры вследствие уменьшения сорбируемости и, следовательно, увеличения скорости движения зон

из колонки будут элюироваться все более тяжелые компоненты смеси. На рис. 7.8 изображена хроматограмма смеси n -алканов от пропана до октана. Из хроматограммы «a» видно, что изотермическое разделение гомологического ряда n -алканов позволяет достаточно четко разделить лишь первые пять компонентов сме-

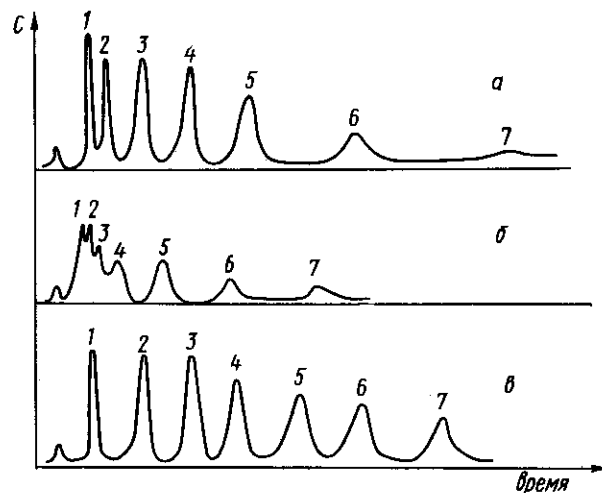


Рис. 7.8. Хроматограммы смесей углеводородов (C_3 — C_9), полученные в разных температурных режимах: а) изотермический процесс при 45°C ; б) изотермический процесс при 120°C ; в) программированное изменение температуры от 30 до 130°C .

1 — пропан, 2 — бутан, 3 — пентан, 4 — гексан, 5 — гептан, 6 — октан, 7 — нонан

си. Пики 7-го и 6-го компонентов в этих условиях практически неопределимы. С повышением температуры на хроматограмме «б» улучшается форма пиков 7-го и 6-го компонентов, однако смесь первых четырех компонентов оказывается неразделенной. Программирование температуры позволяет успешно (хроматограмма «в») решить задачу полного разделения смеси (рис. 7.8).

Детекторы

Успехи современной хроматографии в значительной степени связаны с достижениями в области детектирования. От особенностей детектора зависят выбор

параметров опыта, калибровка, объем вводимой пробы, время анализа, а также состав анализируемых веществ.

Основными характеристиками детекторов являются: чувствительность, порог чувствительности, линейность, селективность, инерционность. Значение чувствительности (A) детектора может быть вычислено непосредственно из условий и результатов хроматографического анализа. Для ионизационных детекторов

$$A_f = \frac{S \cdot V}{W \cdot q} \text{ (мВ/мг/с);} \quad (7.28)$$

для катарометра

$$A_c = \frac{S \cdot V \cdot \omega}{W \cdot q} \text{ (мВ/мг/мл),} \quad (7.29)$$

где S — площадь пика (см^2); W — скорость протяжки ленты самописца (см/с); ω — скорость газа-носителя (мл/с); q — количество компонента (мг); V — чувствительность самописца (мВ/см).

Весьма важной величиной, характеризующей предельную чувствительность детектора, является минимальная концентрация анализируемого вещества в потоке газа-носителя, которая может быть зарегистрирована. Минимальным сигналом, поддающимся измерению, принято считать сигнал, амплитуда которого вдвое превышает уровень шумов. Концентрация анализируемого вещества, вызывающая этот сигнал для концентрационного детектора, $c_{\text{мин}} = 2\delta/A_c$, для потокового $c_{\text{мин}} = 2\delta/A_f \omega$. Величина $c_{\text{мин}}$ — порог чувствительности детектора, позволяющий оценить его предельные возможности. В повседневной практике понятия «чувствительность» и «порог чувствительности» часто путают, понимая под чувствительностью минимальные концентрации, определяемые детектором. На рис. 7.9 показано графическое выражение этих величин.

Чувствительность характеризуется наклоном зависимости «сигнал детектора — концентрация вещества», а порог чувствительности — величиной отрезка на оси абсцисс, соответствующей точке пересечения градуировки с ординатой, равной минимальному сигналу, доступному измерению (2δ). Из этого определения следует, что из двух детекторов с одинаковым уровнем шумов меньшее значение порога чувствительности соот-

ветствует детектору с большей чувствительностью (рис. 7.9 а). Однако это не значит, что детекторы с большей чувствительностью имеют меньший порог чувствительности. Вполне реальные случаи, когда благодаря низкому уровню шумов меньший порог чувствительности будет соответствовать детектору с меньшей чувствительностью (рис. 7.9 б).

Важной характеристикой детектора является линейность его показаний, т. е. пропорциональность между

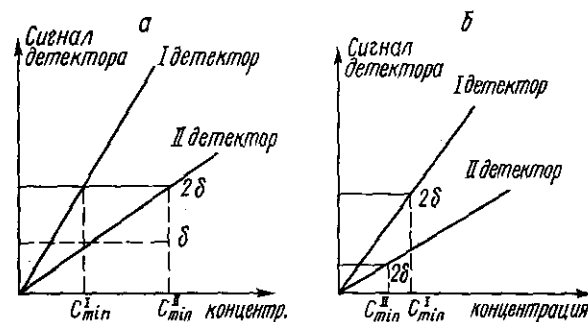


Рис. 7.9. Зависимость минимально определяемой концентрации вещества от чувствительности детектора и уровня шумов для детекторов с одинаковым (а) и различным (б) уровнем шумов

концентрацией анализируемого вещества в потоке газа-носителя и сигналом детектора. Линейность определяется отношением максимальной концентрации к минимальной, т. е. к порогу чувствительности.

Инерционность детектора характеризует его способность реагировать на быстрое изменение концентрации вещества в потоке газа-носителя и влияет на форму и высоту хроматографического пика. Инерционность определяется промежутком времени, в течение которого вещество доставляется из объема к чувствительному элементу. Так, большая инерционность катарометра определяется скоростью процесса теплоотдачи, которая значительно меньше скорости образования и сбора зарядов в ионизационных детекторах. Ионизационные детекторы реагируют на изменение состава газа практически мгновенно.

Детекторы, предназначенные для изучения состава сложных смесей, — универсальные детекторы. Если же цель анализа состоит в определении отдельных веществ, входящих в состав смеси, используют селективные детекторы, избирательно реагирующие на определенный класс или группу веществ.

Катарометр — детектор по теплопроводности — основан на изменении температуры чувствительных элементов нагретых нитей в зависимости от теплопроводности окружающего газа. Катарометр измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси его с веществом, выходящим из хроматографической колонки. Наибольшая чувствительность может быть получена в том случае, когда теплопроводность анализируемого вещества сильно отличается от теплопроводности газа-носителя. Большинство органических веществ имеет низкую теплопроводность и для их анализа используют газы с высокой теплопроводностью (H_2 , He). При анализе веществ с большей теплопроводностью, чем у газа-носителя, хроматографические пики, соответствующие анализируемым веществам, будут проявляться на хроматограмме отрицательным пиком.

Катарометр представляет собой уравновешенный мост Уинстона, два плеча которого содержат переменные установочные сопротивления, а для других — платиновые нити диаметром 10—30 мк, нагреваемые током от постороннего источника напряжения. Одна из нитей находится в атмосфере газа-носителя, другая — в соединенной с выходом колонки проточной камере. При изменении состава элюата меняется его теплопроводность, что вызывает изменение теплоотдачи нагретой нити, т. е. происходит разбаланс моста, регистрируемый потенциометром.

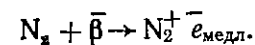
Чувствительность катарометра — 10^{-3} — 10^{-5} мг/см. Инерционность — 1—2 с. Применение его, несмотря на низкую чувствительность, целесообразно при анализе смесей неизвестного качественного состава, поскольку молярные поправочные коэффициенты, учитывающие специфику исследуемого вещества, близки к 1 и известны для большого числа соединений.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) — высокочувствительный к органическим соединениям ($5 \cdot 10^{-6}\%$ (об)), имеет широкий линейный диапазон (10^6 — 10^7), практически безинерционен.

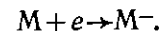
Детектор представляет собой камеру, в которой подерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации.

Горелка является одним из электродов. Она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения. Второй электрод — коллектор — расположен над горелкой. Микроамперметр электромера измеряет ток между электродами. В пламени чистого H_2 число ионов мало, сопротивление межэлектродного пространства очень велико (10^{14} — 10^{13} Ом), и ток детектора весьма мал (10^{-12} — 10^{-13} А). Этот ток, возникающий за счет ионизации примесей в газе-носителе, водороде, воздухе, является постоянным фоновым током детектора. При внесении с газом-носителем из колонки анализируемых органических соединений число ионов в пламени резко увеличивается, сопротивление пламени падает, во внешней цепи детектора регистрируется возрастание ионного тока.

Детектор электронного захвата (ДЭЗ) успешно применяется для определения малых концентраций галоген-кислород- и азотсодержащих веществ, металл-органических соединений и других веществ, содержащих атомы с явно выраженным сродством к электрону. В ионизационную камеру детектора помещен радиоактивный источник (тритиевый 3H или никелевый ^{63}Ni). В качестве газа-носителя используются азот, аргон, гелий или другие газы, способные ионизироваться, например:



Электроны образуются в электрическом поле между электродами детектора. При появлении в детекторе молекул анализируемого вещества, обладающего сродством к электрону, происходит захват ими свободных электронов:



Уменьшается начальный ток, что однозначно связано с количеством анализируемого компонента. Порог чувствительности ДЭЗ составляет ($5 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-11}$) мг/мл, что на два порядка ниже той же величины для ПИД. Существенным недостатком ДЭЗ является узкий линейный диапазон ($5 \cdot 10^1$ — 10^2).

Детектор ионизации пламени с щелочным металлом — «термоионный» («натриевый» или «фосфорный») (ТИД) — является селективным детектором к соединениям фосфора, азота, мышьяка, галогенов (кроме F), олова и серы. Действие его основано на увеличении ионизации солей щелочных металлов в пламени водорода при попадании в него элементоорганических соединений. В упрощенном виде механизм ионизации можно представить следующим образом. При введении нейтральных молекул соли щелочного металла в пламя H_2 происходит их ионизация, в результате чего резко увеличивается фоновый ток. Анализируемая молекула в пламени водорода разрушается с образованием радикалов с гетероатомами, взаимодействие которых с заряженными комплексами солей щелочных металлов приводит к резкому увеличению скорости образования ионов, что в конечном итоге вызывает дополнительное ионообразование элементоорганических соединений.

Минимально определяемые концентрации веществ в исследуемых объектах находятся на уровне $10^{-5}\%$.

Пламенно-фотометрический детектор — селективный детектор на фосфор и серосодержащие вещества. Принцип действия основан на измерении свечения водородного пламени при сгорании в нем фосфора и соединений, содержащих серу. Регистрация интенсивности излучения пламени производится следующим образом. Световой поток проходит вначале интерференционный фильтр, который поглощает фоновое излучение пламени, после чего поступает на чувствительный элемент фотоумножителя. Полученный таким образом фототок направляется в электрометрический усилитель и далее на потенциометр.

Твердый носитель

Твердый носитель служит в насадочных колонках в ГЖХ для закрепления на его поверхности определенного количества НФ. Для разделительной способности колонки большое значение имеет размер пор твердого носителя. Наиболее пригодны для ГЖХ широкопористые носители с порами от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ мм. При нанесении жидкости на такие носители большая ее часть равномерно покрывает поры и в виде тонкой пленки покрывает поверхность. При размерах пор,

большинх $1,5 \cdot 10^{-3}$ мм эффективность разделения уменьшается вследствие заполнения крупных пор жидкостью. Эти места обладают меньшим отношением поверхности к объему, чем тонкие поры, поэтому растворяющиеся вещества задерживаются в жидкости, что вызывает дополнительное уширение хроматографических пиков.

Размер зерен твердого носителя влияет на величину H через члены A и C в уравнении (7.20). Если размер достаточно мал, значение H уменьшается, что должно повысить эффективность колонки. Однако частицами малого размера нельзя так равномерно заполнить колонку, как более крупными. Для обычно применяемых насадочных колонок с внутренним диаметром от 2 до 10 мм размер зерен твердого носителя составляет от 0,1 до 0,8 мм (предпочтительно 0,15—0,30).

Химическая и адсорбционная активность носителя неблагоприятно сказывается на работе хроматографической колонки. В результате адсорбции на поверхности носителя форма хроматографических пиков становится несимметричной. Для устранения нежелательной активности твердых носителей проводят их химическое или физическое модифицирование.

§ 5. Асимметрия хроматографических пиков и способы ее устранения

Разделительная способность колонки определяется селективностью НФ и размытием хроматографических полос при движении вещества по слою сорбента. Более эффективной оказывается та колонка, в которой при прочих равных условиях хроматографические полосы размываются в меньшей степени. Причины размывания можно подразделить на термодинамические, диффузионные и кинетические.

Термодинамическое размывание связано с нелинейностью изотермы сорбции, т. е. и отклонением от закона Генри. Из уравнения (7.8) видно, что скорость перемещения газа вдоль колонки зависит от формы изотермы распределения. Если изотерма линейна, то dc_a/dc постоянна и пики на хроматограмме симметричны (рис. 7.10а). При отклонении от закона Генри величина dc_a/dc изменяется с изменением c . Если изотерма обращена выпуклостью к оси ординат (рис. 7.10б), dc_a/dc уменьшается при увеличении c . В этом случае большие концентрации

перемещаются с большей скоростью, чем малые, что приводит к обострению передней границы пика и к растягиванию задней. Когда же изотерма выпукла к оси абсцисс, dc_a/dc будет расти с ростом c и меньше кон-

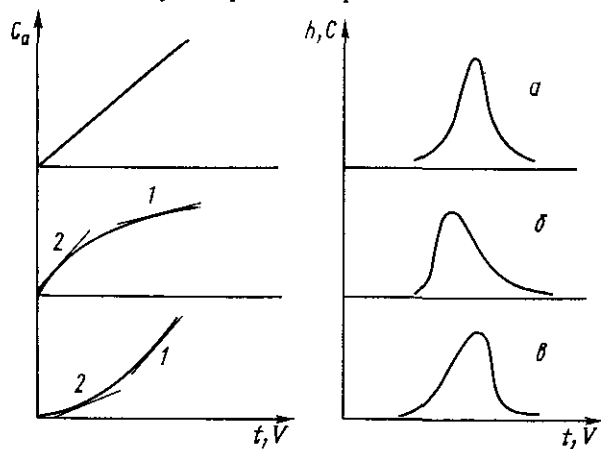


Рис. 7.10. Изотермы сорбции и соответствующие их хроматограммы

центрации будут двигаться с большими скоростями, что приведет к размыванию передней границы пика и к обострению задней, (рис. 7.10в).

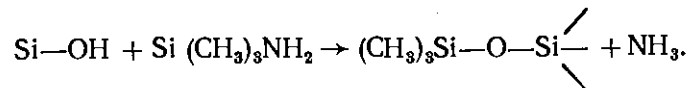
Искажение хроматографических пиков мешает эффективной работе колонки и точному определению характеристик удерживания. Для устранения термодинамических причин размывания и асимметрии хроматографических пиков подбирают адсорбенты, дающие линейную изотерму, или добиваются большей линейности благодаря термическому, химическому или физическому модифицированию носителя.

Диффузионные процессы, происходящие при движении вещества вдоль колонки, также влияют на размывание хроматографических пиков. Высокая эффективность капиллярных колонок объясняется в основном отсутствием специфических диффузионных процессов, которые имеют место в насадочных колонках. Устранить эту причину в насадочных колонках нельзя, можно лишь несколько снизить ее влияние.

Размывание, связанное с медленностью процессов адсорбции (растворения) — десорбции (испарения), —

задержка массообмена. Задержка при растворении приводит к продвижению компонента в газовой фазе вперед, т. е. к размыванию фронта, а задержка при десорбции — к размыванию тыла. Скорость растворения и испарения неодинакова, поэтому размывание может быть несимметричным.

Асимметричные пики могут возникать также из-за энергетической неэквивалентности центров сорбции. В ГЖХ такая неоднородность имеет место по следующим причинам. В качестве носителей НФ применяются вещества, изготовленные на основе кизельгура (в основном SiO_2) или огнеупорного кирпича ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). При анализе полярных компонентов на неполярных НФ происходит значительная их сорбция под слоем НФ, что приводит к размыванию пика. Размывание уменьшается уже после таких простых операций, как промывка носителя кислотой или щелочью, особенно при блокировке ОН-группы поверхности, например с помощью реакции:



Такие примеры химического модифицирования, заключающиеся в обработке носителей минеральными кислотами, щелочами, хлорсиланами или во введении в молекулу носителя алкильных групп, широко используются в настоящее время.

Физическое модифицирование производится путем нанесения на поверхность носителя полярных жидкостей или полимеров, что может значительно понизить его активность.

Одним из средств борьбы с искажением симметрии хроматографических пиков является уменьшение количества вводимой пробы, т. е. снижение концентрации вводимых компонентов до уровня, обеспечивающего заданное попадание в область выполнения закона Генри. Обычно объем смеси, разделяемой методом ГХ, составляет от 0,5 до 0,1 мкл для жидкости и от 0,5 до 20 мл для газа. Увеличение объема вводимой пробы приводит к возрастанию не только высоты, но и ширины пиков, что вызывает их взаимное перекрывание. Теоретически размер пробы должен быть таким, чтобы проба умещалась на первую тарелку.

Качественное исследование анализируемой смеси может быть осуществлено различными способами. Для идентификации могут быть использованы параметры удерживания. Исследуемый образец может быть подвергнут физическому или химическому воздействию до колонки, могут быть осуществлены химические реакции в самой колонке, а выделенные из колонки индивидуальные компоненты могут быть проанализированы независимыми методами.

Качественный анализ по параметрам удерживания

Использование эталонных соединений (метод метки).

Метод заключается в добавлении к проанализированному образцу известного эталонного соединения (метки) с последующим хроматографированием в тех же условиях и сопоставлением исходной и конечной хроматограмм. Метод применяется для отождествления пиков соединений, присутствие которых ожидается в анализируемом образце. Однозначный отрицательный результат получается при несовпадении числа пиков на сравниваемых хроматограммах, причем на последней должно быть одним пиком больше.

Увеличение высоты (площади) одного пика на конечной хроматограмме без изменения числа может быть вызвано и случайным наложением. Положительный вывод о присутствии вещества в смеси можно сделать, если такая же картина сохранится при хроматографировании образца с эталоном по крайней мере на трех НФ различной природы. Так, например, методом метки можно провести идентификацию компонентов углеводородов парафинового, олефинового и ацетиленового ряда по результатам хроматографирования на колонках, содержащих следующие НФ: неполярную — апиезон, средней полярности — диноилфталат или трикрезилфосфат, сильнополярную или комплексообразующую — $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил.

Графические зависимости параметров удерживания. Наиболее простой является зависимость между логарифмом исправленного объема (времени) удерживания членов гомологического ряда и каким-либо их свойством (закономерно меняющимся в пределах данного ряда),

например числом атомов углерода в молекуле, числом метиленовых групп, температурой кипения и т. д. Угловой коэффициент прямых линий на графиках (рис. 7.11) определяется природой исследуемых соединений, НФ и температурой колонки. Использование таких графиков позволяет установить принадлежность соединения к тому или иному гомологическому ряду. Метод, однако, имеет ряд ограничений. Например, применительно к алканам строгая линейная зависимость между $\lg V'_{уд}/t'_{уд}$ от n сохраняется лишь для линейных гомологов (углеводородов одинаковой степени разветвления). На удерживание алициклических и ароматических углеводородов большое влияние оказывает молекулярная масса.

Заметные отклонения от линейной зависимости $V'_{уд}/t'_{уд}$ от n отмечаются уже для гомологов, различающихся более чем на три CH_2 -группы.

Для качественных определений можно использовать также зависимость между логарифмом удерживаемого объема или временем удерживания представителей различных гомологических рядов и безразмерным параметром z — отношением абсолютной температуры кипения вещества к абсолютной температуре колонки (T_k): $Z = T_{кип}/T_k$. В этом случае измерение величин удерживания можно проводить при различных температурах колонки, что очень важно при анализе смесей, резко отличающихся по температурам кипения веществ.

При необходимости идентификации соединений, принадлежащих к различным гомологическим рядам, целесообразно сопоставлять на одном графике параметры удерживания интересующих веществ неподвижными фазами различной полярности. Можно использовать параметры удерживания как в равномерной (рис. 7.12а), так и в логарифмической (рис. 7.12б) шкале.

Индекс удерживания. Система индексов удерживания, предложенная Ковачем в 1958 г., характеризует удерживание вещества не относительно единичного стан-

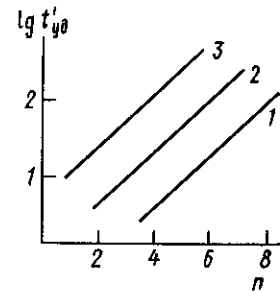


Рис. 7.11. Зависимость $\lg t'_{уд}$ от числа углеродных атомов в молекуле: 1 — алканы; 2 — спирты; 3 — алкилацетаты

дарт, выбор которого является, в общем, произвольным, а выражает хроматографическое поведение в единой шкале, определяемой серией стандартов, например *n*-алканов. По определению, *n*-алканам приписываются значения $I_{уд}$, равные числу углеродных атомов в молекуле, умноженному на 100 (например, для метана —

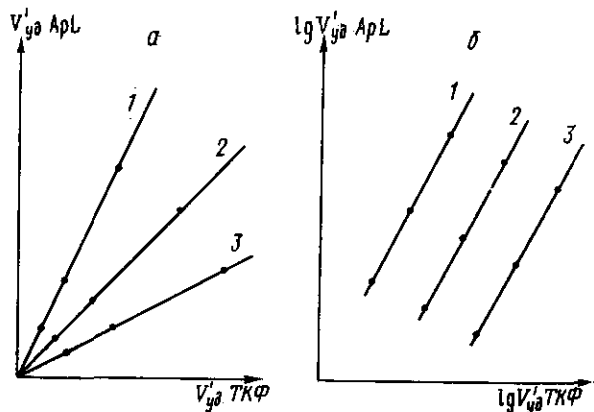


Рис. 7.12. Зависимость между параметрами удерживания соединений различных классов на разных НФ

100, пропана — 300, декана — 1000 и т. д.). Индекс удерживания любого вещества рассчитывается по уравнению:

$$I_{t'_0}^{НФ} = 100n + \frac{\lg t'_x - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} \cdot 100, \quad (7.30)$$

где t'_x — исправленное время удерживания или соответствующее ему расстояние на хроматограмме для исследуемого вещества X; t'_n, t'_{n+1} — исправленные времена удерживания углеводородов с числом углеродных атомов n и $(n+1)$ соответственно, которые выходят непосредственно перед исследуемым веществом и после него.

Для расчета исправленного времени удерживания необходимо знать время удерживания несорбирующегося газа. Если детектор не фиксирует пик воздуха, время его выхода можно рассчитать. Обычно в колонку вводят смесь нескольких углеводородов и на основании полученной хроматограммы находят время удерживания не-

сорбирующегося газа по формуле:

$$t_0 = t_n - \frac{(t_{n+1} - t_n)(t_n - t_{n-1})}{(t_{n+1} - t_n) - (t_n - t_{n-1})}. \quad (7.31)$$

Например, при анализе смеси углеводородов с альдегидом $C_8H_{17}CHO$ при температуре $125^\circ C$ на колонке с 10% апиэзона—М, нанесенного на целит, и скорости газа-носителя, равной 100 мл/мин, были получены следующие расстояния (в мм) от момента пуска до момента выхода максимумов пиков:

углеводороды: C_9 19,9; C_{10} 57,8; C_{11} 103,9; C_{12} 189,8
альдегиды: 87,5

Чтобы определить $I_{уд}$ альдегида, прежде всего необходимо рассчитать величину удерживания несорбирующегося газа t_0 , подставив в формулу для расчета t_0 значения времени удерживания углеводородов:

$$t_0 = 103,9 - \frac{(189,8 - 103,9) \cdot (103,9 - 57,8)}{(189,8 - 103,9) - (103,9 - 57,8)} = 4,9.$$

Исправленные величины удерживания, необходимые для расчета $I_{уд}$, получают вычитанием из расстояний от начала пуска пробы до максимума пиков альдегида и углеводородов времени удерживания несорбирующегося газа-носителя t_0 . Затем по уравнению (7.30) вычисляют $I_{уд}$, указав при этом температуру колонки и НФ $I_{125^\circ C}^{арм}$:

$$I_{125^\circ C}^{арм} = \frac{82,9 - 53,2}{99,3 - 53,2} + 100 \cdot 10 = 1074.$$

Численное значение индекса определяется лишь физико-химическими свойствами анализируемого вещества, природой НФ и температурой колонки, поэтому $I_{t'_0}^{НФ}$ вещества той или иной фазы, отнесенной к определенной температуре, можно поставить в ряд с такими константами химических соединений, как температура кипения (плавления), плотность и молекулярная рефракция.

Рассмотрим теперь возможные идентификации и групповой классификации, основанные на корреляционных зависимостях между значением $I_{t'_0}^{НФ}$ и молекулярной структурой анализируемого вещества.

$I_{t'_0}^{НФ}$ является аддитивным свойством вещества, т. е. его численное значение может быть рассчитано для предполагаемой структуры путем сложения инкрементов,

учитывающих вклад в общую величину $I_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$ функциональных групп, межатомных связей и прочих структурных элементов молекул.

Если, например, соединения X и Y отличаются каким-либо структурным элементом, разность их индексов, измеренных на одной НФ при одинаковой температуре, даст численное значение соответствующего инкремента ΔI . В простейшем случае для последовательных членов гомологического ряда инкремент ΔI , отвечающий одной метиленовой группе, должен быть равен или близок к 100 единицам. Разность определенных при фиксированной температуре на неполярной НФ индексов удерживания двух веществ — соединения В и *n*-алкана А с одинаковым числом углеродных атомов или с таким же углеродным скелетом, как у соединения В, — получила название гомоморфного фактора ($H_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$):

$$H_{\text{гФ}}^{\text{НФ}} = I(\text{В}) - I(\text{А}). \quad (7.32)$$

Гомоморфный фактор отражает суммарное влияние функциональных групп, кратных связей и других структурных характеристик молекул на удерживание соединения В в сравнении с *n*-алканом А (или любым соединением, имеющим такое же число атомов углерода или такой же углеродный скелет, что и В). Зная величины $H_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$ -соединений, отличающихся от *n*-алканов лишь одним структурным элементом, можно рассчитать $H_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$ и $I_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$ веществ, молекулы которых включают несколько таких элементов. Так, например, зная индексы удерживания и гомоморфные факторы для 1-октена и *n*-гексилциклопропана, можно рассчитать $I_{\text{гФ}}^{\text{НФ}}$ 5-гексенциклопропана:

$$I\text{-октен} \quad I_{80}^{\text{СКВ}} = 782,7 \quad H_{80}^{\text{СКВ}} = -17,3;$$

$$\text{н-гексилциклопропан } \Delta \text{ } 913,0 \quad + 13,0;$$

5-гексенциклопропан

$$H_{80}^{\text{СКВ}} = -17,3 + 13,0 = -4,3;$$

$$I_{80}^{\text{СКВ}} = 900 - 4,3 = 895,7.$$

Часто пользуются другими инкрементом $I_{\text{уд}}$, обозначаемым ΔI . Численное значение его находят как разность $I_{\text{уд}}$ интересующего вещества, измеренных при оди-

наковой температуре на двух НФ, одна из которых полярна (P), другая неполярна (NP).

$$\Delta I = I^{\text{P}} - I^{\text{NP}}.$$

Измерение ΔI полезно для групповой классификации анализируемых веществ. Так, например, для комбинации НФ апиэзон — полиэтиленгликоль значения ΔI -соединений разных гомологических рядов при 130°С находятся в пределах, указанных ниже:

гомологический ряд	ΔI
циклопарафины	20—50
олефины	30—50
простые эфиры	60—100
сложные эфиры	160—280
спирты	300—360
нитросоединения	340—410

Основным ограничением метода является невозможность использования его для первых пяти членов гомологических рядов из-за отсутствия для них линейной зависимости $I_{\text{уд}}$ от *n*. Кроме того, на сильнополярных колоиках отсутствует корреляционная зависимость между величинами $I_{\text{уд}}$ и структурой веществ.

Бесстандартные методы идентификации

В последнее время успешно применяют так называемые бесстандартные методы идентификации, в которых для веществ с однотипной функциональной группой подбирается система колонок, обеспечивающая оптимальные условия разделения и позволяющая математически выразить зависимость газохроматографического поведения вещества от его физико-химических свойств. Эта зависимость выражается системой линейных уравнений, связывающих $I_{\text{уд}}$ с числом углеродных атомов веществ-гомологов. Бесстандартные методы идентификации надежно рекомендовали себя при анализе сложных смесей неизвестного состава, таких, например, как конденсаты запаха пищевых продуктов, продукты загрязнения окружающей среды и разложения полимерных материалов. Подобные смеси могут содержать по несколько десятков веществ различных классов. При этом требования к полноте и точности ГХ-данных возрастают, а сроки проведения исследований сокращают-

ся. Описанные требования приводят к необходимости применения ЭВМ для анализа. При идентификации состава смеси с помощью ЭВМ возможен поиск веществ, стандартные значения индексов удерживания которых заданы. Более широкие возможности открываются при использовании ЭВМ для расшифровки соотношений, связывающих $I_{уд}$ искоемых соединений с их температурой кипения, разностью значений индексов удерживания ΔI на колонках различной полярности и другими физико-химическими свойствами. При этом ЭВМ анализирует и сопоставляет данные, полученные на нескольких колонках.

Наиболее надежные способы идентификации анализируемых веществ заключаются в их улавливании на выходе из хроматографической колонки с целью дальнейшего комплексного исследования независимым физико-химическими методами, например масс-спектрометрией. Масс-спектрометрический метод по чувствительности не уступает ГХ с детектированием по ионизации в водородном пламени, время анализа также не превышает времени регистрации хроматографического пика даже при использовании капиллярных колонок. Эти обстоятельства обусловили благоприятную основу для создания прибора — хроматомасс-спектрометра, работа которого заключается в следующем.

Поток газа из хроматографической колонки проходит через специальное устройство — сепаратор, удаляющий за пределы прибора большую часть газа-носителя при одновременном эффективном обогащении остающейся части газа молекулами хроматографируемых соединений. Из сепаратора поток газа направляется в ионный источник масс-спектрометра, где осуществляется ионизация компонентов исследуемой смеси. Возникающие при этом положительные ионы с различными массами (зарядами и энергиями) выталкиваются из ионного источника в зону переменного магнитного поля, причем примерно 10% от общего количества отводится в детектор полного ионного тока, по показателям которого на потенциометре записывается хроматограмма анализируемой смеси. В любой момент времени (например, в момент регистрации максимума пика) можно включить регистратор магнитного поля с тем, чтобы рассортировать движущиеся в трубке анализатора ионы по величине отношения массы к за-

ряду m/e . Результаты измерения относительного числа ионов, различающиеся по значениям m/e , регистрируются в виде масс-спектра вещества на осциллографе.

§ 7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ может быть проведен лишь после предварительной идентификации всех компонентов смеси, после установления ее полного качественного состава, так как взаимное наложение пиков нескольких компонентов может привести к ошибочному расчету количественного состава смеси. Другим условием количественного анализа по хроматограммам является полное поступление в колонку всех компонентов введенной для анализа пробы, полное ее испарение. Кроме того, все ее компоненты должны быть разделены.

В основу количественного хроматографического анализа состава смеси можно положить высоту пиков h или площадь пиков S . Это зависит главным образом от формы хроматографических пиков. Площадь пика пропорциональна количеству введенного в колонку вещества. В современных приборах площадь пика определяется интегратором. При отсутствии интегратора площадь может быть измерена различными способами: наиболее простым является измерение высоты пика. Однако для пиков, размытых и не имеющих острой вершины, измерение высоты может привести к существенным погрешностям. Для симметричных пиков целесообразно измерять площадь как произведение высоты на половину ширины. В этом случае за высоту следует принимать отрезок h' , а за ширину — μ' (рис. 7.13а). Если наблюдается дрейф нулевой линии, измерение высоты производят так, как показано на рис. 7.13б. Измерение высоты — более быстрый метод, чем расчет площадей. Однако площадь пиков в меньшей степени зависит от условий эксперимента, кроме того, измерение площадей дает большую точность. Хороших результатов можно добиться при вычислении площадей умножением высоты на ширину пика, соответствующую половине высоты (рис. 7.13в). Этот метод быстр и достаточно точен.

Все параметры, перечисленные выше, могут применяться для количественного расчета одним из принятых в хроматографии методов: нормировки, внутренней стандартизации и абсолютной калибровки.

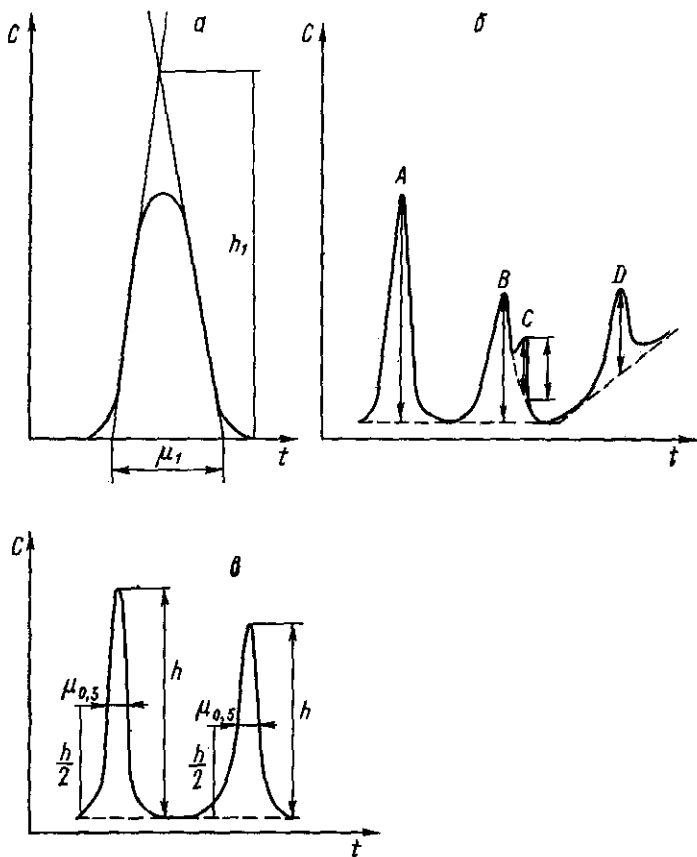


Рис. 7.13. Схема к расчету площадей хроматографических пиков (объяснение в тексте)

Метод нормировки

Методом нормировки определяют соотношение между количеством анализируемых компонентов смеси и одним из параметров хроматограммы, например площадью пиков. При этом сумма одного из параметров всех пиков принимается за 100%. Тогда содержание i -го компонента в смеси (в %) определяется по формуле:

$$A_i (\%) = \frac{S_i}{\sum_1^i S_i} \cdot 100.$$

Метод нормировки очень удобен, так как не требует точности дозировки вводимой пробы анализируемой смеси. Однако он применим только в том случае, если чувствительность детектора одинакова для всех детектируемых веществ. Практически это требование осуществляется редко. Поэтому даже при анализе веществ близкого строения метод нормировки следует применять с большой осторожностью. Возможности этого метода значительно расширяются с использованием поправочных коэффициентов, учитывающих различие в чувствительности детектора для каждого компонента. Калибровку проводят так, что один из постоянно присутствующих и обычно преобладающих компонентов смеси считают сравнительным и значение его поправочного коэффициента принимают за 1. Тогда калибровочные коэффициенты других компонентов смеси рассчитывают, измерив соответствующие параметры по формулам:

$$K_h = \frac{h_{ст} c_i}{h_i c_{ст}}; \quad K_S = \frac{S_{ст} c_i}{S_i c_{ст}},$$

где индекс «ст» относится к веществу, принятому за сравнительное; а индекс « i » — к искомому i -му компоненту. Определенные таким образом калибровочные коэффициенты могут быть использованы при расчете процентного состава смеси, например, по формуле:

$$A_i (\%) = \frac{K_{D_i} S_i}{\sum_1^i K_{S_i} S_i} \cdot 100.$$

Достоинства метода нормировки с калибровочными коэффициентами заключаются в отсутствии необходимости точного измерения количества вводимой пробы, а также в применении относительных поправочных коэффициентов. Основной недостаток метода заключается в том, что ошибки в определении одного компонента вызывают искажение результатов всего анализа.

Метод внутренней стандартизации

В методе внутренней стандартизации специально приготовленную смесь с известным массовым соотношением анализируемых веществ и стандартного вещества хроматографируют в выбранных условиях и измеряют

один из параметров хроматограммы. Затем строят график зависимости отношения измеренного параметра данного компонента к тому же параметру стандарта от величины массового отношения компонента и стандарта. Такие графики строят для каждого компонента анализируемой смеси. Расчет производят по формуле:

$$A_i(\%) = \frac{K_i S_i}{K_{ст} S_{ст}} \cdot Q_{ст} \cdot 100,$$

где $Q_{ст}$ — отношение массы стандарта к массе всех анализируемых компонентов.

К достоинствам метода относятся хорошая воспроизводимость, высокая точность, отсутствие влияния на измеряемые величины небольших колебаний условий опыта. К недостаткам следует отнести требование точной дозировки стандарта и хорошего отделения пика стандарта от пиков анализируемых веществ.

Метод абсолютной калибровки

Метод абсолютной калибровки является наиболее точным. По полученным хроматограммам известных веществ, взятых в точно известных количествах, строят график зависимости одного из параметров от количества взятой пробы. Для каждого компонента анализируемой смеси строят свой график. Пусть площадь пика одного из компонентов, измеренных на хроматограмме, равна S_i . По калибровочному графику находят соответствующее этой площади количество этого компонента q_i . Зная общее количество введенной в колонку пробы q , можно рассчитать процентное содержание в смеси данного компонента:

$$A = \frac{q_i}{q} \cdot 100.$$

Недостатком метода является необходимость ввода каждый раз точных количеств пробы, а также значительная трудоемкость калибровки.

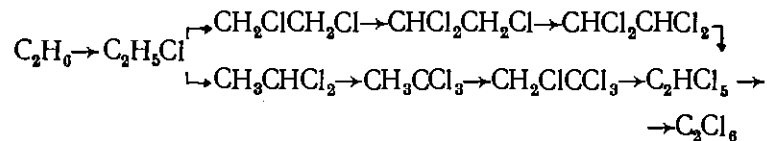
§ 8. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В настоящее время существуют два подхода к использованию газовой хроматографии в кинетических исследованиях. Первый из них предполагает проведение

реакции вне хроматографа, отбор проб и их хроматографический анализ. В методе отбора проб хроматография используется, таким образом, как обычный способ количественного анализа. В так называемом импульсном методе хроматографическая колонка является одновременно реактором, и реакция происходит в процессе хроматографического разделения.

Метод отбора проб

Метод отбора проб широко используется в кинетических исследованиях для измерения констант скоростей и их отношений. В первом случае определяются абсолютные значения эффективных констант скоростей расщепления исходных реагентов и (или) накопления продуктов реакции. Применение хроматографии имеет здесь ряд преимуществ перед другими аналитическими методами. На базе хроматографии удается достичь высокой чувствительности, что позволяет работать на малых глубинах превращения. Относительно небольшой размер пробы дает возможность проводить реакции с микроколичествами реагентов. Существенным достоинством хроматографии является возможность одновременного определения большого количества компонентов реакционной смеси. Рассмотрим в качестве примера глубокое хлорирование этана. В этой реакции происходит следующая последовательность превращений:



Таким образом, система, помимо хлора, HCl и растворителя, может содержать 10 органических продуктов. Исследование кинетики их накопления и расхода методом ГЖХ позволяет получить соотношение констант скоростей всех процессов, а при определенных допущениях вычислить и абсолютные значения констант. Примененные к этой системе спектральных методов затруднено из-за наложения полос реагентов в УФ-, ИК- и ЯМР-спектрах.

Наряду с очевидными достоинствами хроматография как метод определения абсолютных значений констант

скоростей имеет и существенные недостатки. Некоторые из них органически присущи самому отбору проб, нарушающему реагирующую систему и требующему, как правило, для получения кинетической кривой значительного большего времени по сравнению с методом непосредственной регистрации. В случае хроматографии к ним добавляются относительно большее время анализа каждой пробы, необходимость обработки пробы перед анализом для прекращения реакции и невозможность исследования реакций агрессивных веществ, способных вызвать коррозию хроматографической аппаратуры. Компоненты реагирующей смеси должны быть, кроме того, достаточно летучи и стабильны в условиях анализа.

Эти трудности могут быть частично преодолены в том случае, когда один из продуктов жидкофазной реакции имеет достаточно высокое давление паров при температуре реакции. Тогда проба может быть отобрана из газовой фазы над раствором, при этом отпадает необходимость ее обработки перед анализом, не требуется устойчивость всех компонентов смеси в ходе анализа, часто удается ликвидировать или уменьшить воздействие агрессивных компонентов. Главный источник возможных ошибок — отставание изменений состава паров над раствором от изменений состава раствора. Возможность применения ГЖХ с отбором проб из газовой фазы определяется, таким образом, кинетикой массопередачи в реагирующей системе через границу раздела фаз. В условиях интенсивного перемешивания жидкости и турбулентного режима движения в газовой фазе скорость массопередачи для большинства органических соединений в идентичных условиях с точностью около 30% одинакова. Это позволяет вывести общие критерии использования отбора проб из газовой фазы. Можно показать, что он пригоден для реакций, время полупревращения которых не ниже 10 мин. Кроме того, необходимо, чтобы вещество, для которого снимается кинетика, обладало достаточным давлением пара. Количество вещества в пробе должно превышать порог чувствительности хроматографа C_{\min} :

$$\frac{PV}{RT} > C_{\min},$$

где V — объем пробы; P — искомое давление пара.

Расчет с использованием приведенного неравенства показывает, что при $V=1$ см³, для катарометра с C_{\min} около 10^{-7} моля при 300 Кр=2 мм рт. ст. для ПИД с $C_{\min} \approx 10^{-10}$ моля p уменьшается до $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Этому требованию удовлетворяет большое число органических и неорганических веществ.

Метод отбора проб практически непригоден для исследования быстрых реакций. К тому же он позволяет определить только эффективные значения констант скорости и не дает информации об элементарных стадиях процесса. Большую помощь в решении этих задач может оказать определение отношений констант скоростей методом конкурирующих реакций.

Метод конкурирующих реакций

Если два вещества А и В в одной и той же системе необратимо реагируют с веществом X ($A+X$; $B+X$), в качестве которого может выступать высокоактивный промежуточный продукт, например радикал, и если обе реакции одного порядка по X, то $-\frac{d[A]}{dt} = K_a[A]^a[X]^x$ $-\frac{d[B]}{dt} = K_b[B]^b[X]^x$; $-\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{K_a}{K_b} \frac{[A]^a}{[B]^b}$ для наиболее распространенного случая биомолекулярных реакций

$$a = b = 1 \text{ и } \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{K_a[A]}{K_b[B]},$$

$$\text{откуда } \frac{\ln([A]/[A]_0)}{\ln([B]/[B]_0)} = \frac{K_a}{K_b}. \quad (7.33)$$

Таким образом, теоретически достаточно измерить концентрации А и В на любой глубине превращения, чтобы, зная начальные концентрации реагентов, определить отношения констант скоростей элементарных реакций. Если измеряются концентрации продуктов U и V, то вместо (7.33) имеем

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{\ln(1 - [U]/[A]_0)}{\ln(1 - [V]/[B]_0)}. \quad (7.34)$$

При малых глубинах превращений $\frac{[U]}{[A]_0} \ll 1$ и $\frac{[V]}{[B]_0} \ll 1$ (7.34) можно разложить в ряд по $\frac{[U]}{[A]_0}$ и $\frac{[V]}{[B]_0} \ll 1$.

Ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$\frac{K_a}{K_b} \approx \frac{[U]/[A_0]}{[V]/[B_0]}. \quad (7.35)$$

Преимущество метода конкурирующих реакций состоит в том, что вместо скоростей реакций он позволяет сравнивать независимые от времени и определяемые со значительной большей точностью относительные величины. Для вычисления абсолютных значений констант достаточно определить независимым способом константу только для одного из веществ. Метод конкурирующих реакций с особым успехом применяется при исследовании реакционной способности высокоактивных нестабильных частиц и при определении значений изотопных эффектов. Главные трудности связаны при этом обычно с определением абсолютного значения константы для базовой реакции. Ошибки, допущенные при этом, не могут быть обнаружены в ходе конкурентного эксперимента и становятся систематическими для целого класса реакций.

Газовая хроматография является наиболее пригодным для метода конкурирующих реакций способом анализа. Высокая чувствительность детекторов позволяет работать при малых глубинах превращения. В результате не только удается упростить расчет переходом от уравнения (7.34) к более простому (7.35), но и избежать ошибок, связанных с возможностью влияния продуктов на скорость исследуемых реакций. Важное значение для метода конкурирующих реакций имеет также универсальность хроматографического анализа. Не удивительно поэтому, что большинство оценок констант и относительной реакционной способности методом конкурирующих реакций выполнено на базе газохроматографических измерений.

Импульсный метод

В импульсном методе реакцию проводят непосредственно в хроматографической колонке, на вход которой подают некоторое количество летучего соединения. Скорость реакции определяют по глубине превращения этого компонента или по изменению его времени удерживания. В том случае, когда летучее соединение участвует в реакции, дополнительные трудности могут возникнуть

в связи с гетерогенностью системы. В случае очень быстрых процессов лимитирующей стадией может стать диффузия. Поэтому для получения информации о скорости реакции в жидкой фазе необходимо, чтобы процесс происходил в кинетическом режиме. Проведенные для типичных условий хроматографического анализа оценки показали, что кинетический режим характерен для реакций с константами псевдопервого порядка не выше 1 с^{-1} .

При использовании импульсного метода необходимо учитывать некоторые специфические особенности реакций в хроматографических колонках. Так, если в колонке происходит обратимая реакция $A \rightleftharpoons B + C$, то в силу различия скоростей движения A, B и C по колонке в ней произойдет их разделение, препятствующее обратной реакции, и процесс может пройти в одном направлении, давая выход много выше равновесного. Эффекты подобного рода обычно препятствуют также побочным реакциям, в результате для реакций в колонке может быть получена селективность более высокая, нежели в обычных условиях. В случае гетерогенно-каталитических процессов иногда становится возможным избежать влияние продуктов, многие из которых могут являться каталитическими ядами. Эти и другие различия реакций в классических условиях и в хроматографических колонках следует учитывать при сопоставлении соответствующих результатов. При правильном учете особенностей реакций в импульсном хроматографическом режиме удастся получить хорошее согласие кинетических параметров, полученных различными методами.

Импульсный хроматографический метод определения констант скорости может быть использован в двух вариантах — прямом и косвенном.

В случае косвенного импульсного метода реагентами являются два компонента НФ, оба нелетучие. За ходом реакции следят по изменению времени удерживания летучих инертных веществ. При этом необходимо, чтобы характеристики удерживания на исходных веществах и продуктах реакции отличались достаточно сильно. Реакция должна быть достаточно медленной для того, чтобы успеть провести нужное количество вводов проб для построения кинетической кривой по точкам. Если эти требования соблюдены, изменение концентраций реагентов легко может быть рассчитано из данных по времени

удерживания на исходной НФ — $t_{исх}$, времени удерживания на продуктах реакции и времени удерживания в некоторый момент — $t_{пр}$. В ходе реакции исходный реагент, имевший вначале концентрацию c_0 , претерпевает превращение, причем его доля в смеси с продуктом составляет c/c_0 , где c — текущая концентрация. В этом случае очевидно, что для летучего компонента

$$t_{\tau} = t_{исх} \frac{c}{c_0} + t_{пр} \frac{c_0 - c}{c_0} = t_{пр} + (t_{исх} - t_{пр}) \frac{c}{c_0}. \quad (7.36)$$

Таким образом, вводя через определенные промежутки времени пробы инертных веществ (лучше сразу нескольких, что делает определение константы более надежным), мы можем найти величину c/c_0 , построить кинетическую кривую в безразмерных координатах и рассчитать обычными методами константу скорости.

В прямом импульсном методе летучий компонент является одним из реагентов, в качестве другого может выступать НФ или растворенное в ней вещество. Скорость реакции определяют в этом случае по изменению площади пика летучего компонента на хроматограмме до и после реакции.

На рис. 7.14 приведена блок-схема, которая может быть использована в кинетическом газохроматографическом методе для определения кинетических характеристик химических реакций.

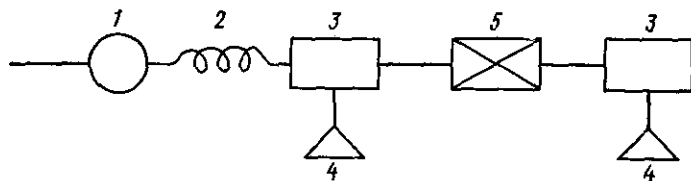


Рис. 7.14. Блок-схема хроматографического анализа: 1 — устройство для ввода проб; 2 — хроматографическая колонка; 3 — детектор; 4 — регистратор; 5 — реактор

В большинстве случаев НФ находится в большом избытке по отношению к летучему компоненту, и задача сводится к определению константы псевдопервого порядка k_1 распада этого компонента.

Тогда скорость реакции может быть выражена в виде:

$$\omega = \frac{dm}{dt} = k_1 \cdot m_{ж} = k_1 \int c_{ж} dV_{ж} = k_1 (1 - \chi) \int c_{ж} dV, \quad (7.37)$$

где χ — доля свободного от НФ объема колонки; $c_{ж}$ — концентрация летучего компонента в некоторой точке колонки; $m_{ж}$ — суммарное количество этого компонента в НФ.

Интегрирование ведется по всему объему колонки. С другой стороны, суммарное количество летучего компонента можно выразить через $c_{ж}$ и концентрацию в газовой фазе c_r :

$$m = m_{ж} + m_r = \int [\chi c_r + (1 - \chi) c_{ж}] dV. \quad (7.38)$$

Величины $c_{ж}$, c_r связаны через коэффициент распределения Γ : $\Gamma = c_{ж}/c_r$. Тогда вместо (7.36) имеем

$$m = \frac{\chi - \Gamma(1 - \chi)}{\Gamma} \int c_{ж} dV,$$

или

$$\int c_{ж} dV = \frac{\Gamma}{\chi + \Gamma(1 - \chi)} \cdot m. \quad (7.39)$$

Подстановка (7.39) в (7.35) дает

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k_1 \Gamma (1 - \chi)}{\chi + \Gamma(1 - \chi)} \cdot m$$

$$\text{или } \frac{dm}{dt} = k' \cdot m, \quad (7.40)$$

$$\text{где } k' = \frac{1}{\frac{\chi}{(1 - \chi)\Gamma} - 1}. \quad (7.41)$$

Решение (7.38) имеет вид:

$$k' t = \ln \frac{m}{m_0}. \quad (7.42)$$

Для того чтобы перейти от величины χ и Γ к времени удерживания, рассмотрим отношение масс летучего компонента в жидкой и газовой фазах $\frac{m_{ж}}{m_r}$. Очевидно, что оно равно отношению времен нахождения моле-

кулы этого компонента в названных фазах: $\tau_{ж}/\tau_{г}$, тогда

$$\frac{m_{ж}}{m} = \frac{\tau_{ж}}{\tau_{г}} = \frac{(1-\chi) \int c_{ж} dV}{\chi \int c_{г} dV} = \frac{(1-\chi) \cdot \Gamma}{\chi}$$

С другой стороны, отношение времени пребывания молекул в жидкой и газовой фазах отвечает отношению времени прохождения ими этих фаз в процессе анализа, т. е. отношению исправленного времени удерживания и времени прохождения через колонку несорбируемого газа-носителя:

$$\frac{\tau_{ж}}{\tau_{г}} = \frac{t_{исп}}{t_0} = \frac{t_{уд} - t_0}{t_0} \quad (7.43)$$

Подстановка (7.43) в (7.41) приводит (с учетом $t_{уд} = t = t_0 + t_{исп}$) к равенству:

$$k_1 t = \frac{k_1 t}{t_0/t_{исп} + 1} = \frac{k_1 t}{t_0 + t_{исп}} \cdot t_{исп} = k_1 t_{исп} \quad (7.44)$$

Тогда вместо (7.42) можно записать выражение для k_1 :

$$k_1 = \frac{1}{t_{исп}} \ln \frac{m_0}{m}$$

Отношение m_0/m определяется как отношение площадей пиков на выходе из колонки с реагентом и без реагента или методом внутреннего стандарта. Изменение t достигается изменением скорости газа-носителя. Константа скорости может быть определена и с одним детектором, если концентрацию реагирующего вещества определять по отношению к введенному в смесь нереагирующему веществу — стандарту.

Для перехода от константы псевдопервого порядка к истинной константе скорости, например второго порядка, достаточно разделить полученную величину на концентрацию содержащегося в НФ нелетучего компонента.

Импульсный хроматографический метод определения кинетических констант имеет существенные преимущества, связанные с высокой точностью и надежностью результатов даже в случае использования загрязненного летучего компонента. В то же время необходимо помнить об ограничениях, касающихся, в частности, времени протекания реакций, летучести одного из реагентов и невозможности работы с агрессивными веществами.

§ 9. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Выбор оптимальных условий газохроматографического анализа

Содержание задания

Снять хроматограммы модельных смесей органических веществ на заданной колонке при различных скоростях потока газа-носителя и разных температурах. На основании анализа полученных хроматограмм выбрать оптимальные условия, обеспечивающие наилучшее разделение компонентов исследуемой смеси.

Пример

Смесь, состоящую из ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилола, кумола) проанализировать при 5—6 различных скоростях потока газа-носителя (от 500 до 2000 мл/ч). Вычислить из хроматограмм число теоретических тарелок и, зная длину колонки, построить кривую Ван-Деемтера. Показать, при какой скорости газа-носителя данная колонка работает наиболее эффективно.

Провести анализ той же смеси при нескольких температурах (50, 75, 100, 150°С). Проанализировать и, сравнив полученные хроматограммы, показать, какая из выбранных температур является оптимальной для разделения данной смеси (нет наложения пиков, разделение наиболее эффективно).

2. Исследование кинетики химических реакций методом отбора проб

Содержание задания

Из жидкой или газообразной смеси реагирующих веществ через равные промежутки времени отобрать пробы, остановить реакцию, провести химическую обработку проб для удаления агрессивных веществ и определить концентрацию продуктов реакции в пробах хроматографически методом внутреннего стандарта. Построить кинетическую кривую и рассчитать константу скорости реакции.

Пример

Исследование кинетики бромирования циклогексена в четыреххлористом углероде методом газожидкостной хроматографии при температуре 20° С.

В результате реакции образуется преимущественно 1,2-дибромциклогексан. При повышенных температурах на хроматограмме присутствует также пик, отвечающий продукту замещения — 3-бром-циклогексену (концентрация не выше 2%). Реакция описывается уравнением 3-го порядка:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2]}{dt} = K_3[\text{Br}_2]^2[\text{O}]. \quad (1)$$

Расчет константы скорости третьего порядка проводится по уравнению (2) при условии, что начальные концентрации брома и олефина равны:

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right], \quad (2)$$

где a — начальная концентрация реагентов; x — концентрация продукта реакции; t — время.

Для исследования кинетики реакции бромирования циклогексена приготовить реакционную смесь в соотношении растворов $[\text{Br}_2]_0 = [\text{O}]_0 = 1:1$. Начальные концентрации реагентов — 0,0058 М. Смешать реагенты при

20° С и отобрать пробы через каждые 5 мин.

Условия хроматографического анализа: колонка со стационарной фазой апиезон — L 5%, детектор-катарометр, температура колонки — 75° С. В качестве внутреннего стандарта целесообразно использовать углеводороды, не налагающиеся на другие пики хроматограммы, в данном случае C_{13} или C_{15} .

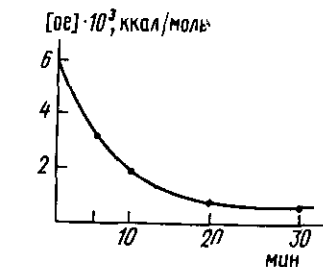


Рис. 7.15. Кинетика расхода циклогексена при бромировании

Вычисление текущей концентрации олефина и продукта реакции производится относительно внутреннего стандарта с известной концентрацией:

$$[\text{ст}] = S_{\text{ст}} \text{ (площадь пика стандарта);}$$

$$[\text{x}] = S_x \text{ (площадь пика продукта);}$$

$$[\text{x}] = \frac{S_x[\text{ст}]}{S_{\text{ст}}}.$$

На рис. 7.15 приведена типичная кинетическая кривая реакции.

Расчет константы скорости реакции бромирования циклогексена при температуре 20° С по кривой рис. 7.15 приведен в таблице для

$$[\text{Br}_2]_0 = [\text{O}]_0 = 0,0058 \text{ моль/л:}$$

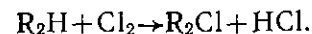
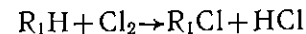
Мин	1/2t	S _{ст}	S _x	S(a-x)	(a-x) 10 ³ моль/л	(a-x) ² 10 ⁶	1/(a-x) ²	1/(a-x) ² / 1/a ²	K ₃ , л/моль ²
0	—	1	—	5,8	5,8				
0,5	1	1	0,8	5,0	5,0	2,500	40 000	10 280	10 280
1,0	0,5	1	1,45	4,35	4,35	1,892	52 850	23 130	11 565
⋮									
20	0,025	1	4,5	1,3	1,30	0,169	591 716	561 989	14 050

3. Определение энергии активации методом конкурирующих реакций

Содержание работы

Провести хлорирование двух углеводородов или одного углеводорода, содержащего неэквивалентные атомы водорода. Методом ГХ определить отношение констант элементарных стадий, а из температурной зависимости этого отношения — разность энергии активации исследуемого процесса.

Рассмотрим эту задачу на примере реакций хлорирования двух углеводородов $[\text{R}_1\text{H}]$ и $[\text{R}_2\text{H}]$:



В общем случае кинетические уравнения записываются в виде:

$$d[\text{R}_1\text{Cl}]/dt = K_1[\text{P}_1\text{H}][\text{Cl}]; \quad (1)$$

$$d[\text{R}_2\text{Cl}]/dt = K_2[\text{R}_2\text{H}][\text{Cl}]; \quad (2)$$

$$K_1/K_2 = \frac{\ln [R_1H]_0/[R_1H]}{\ln [R_2H]_0/[R_2H]} \quad (3)$$

Если глубины превращения малы, $\ln(1+x)$ можно разложить в ряд:

$$\ln(1+x) \approx X \quad (x \rightarrow 0)$$

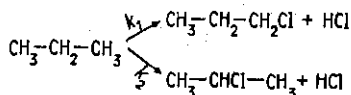
$$K_1/K_2 = \frac{[R_2H][R_1Cl]}{[R_2Cl][R_1H]}, \quad (4)$$

при $[R_1H]:[R_2H]=1:1$ или, как в данном случае, при $[R_1H]=[R_2H]$:

$$K_1/K_2 = R_1Cl/R_2Cl.$$

Пример — хлорирование пропана

Реакция при избытке пропана дает два продукта:



$$K_1/K_2 = [R_1Cl]/[R_2Cl],$$

где $R_1 = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$;

$$R_2 = \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3. \quad (5)$$

Из температурной зависимости отношения констант (K_1/K_2) можно найти разность энергии активации этих процессов ΔE_a .

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии. Т. 1. М., 1963.
2. Вояхирев Д. В., Шушунов А. Ф. Руководство по ГХ. М., 1975.
3. Практическое руководство по ГХ. М., 1978.
4. Головня Р. В. — Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 10.
5. Березкин В. Г. — Усп. химии, 1968, т. 37, с. 1348—1367.
6. Березкин В. Г., Круглнкова В. С., Ширяева В. Е. — Теор. и экспер. химия, 1967, т. 3, с. 553—557.
7. Левитин И. Я. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 227—231.