

НЕЗАВИСИМОСТЬ ИСПРАВЛЕННОГО ОБЪЕМА УДЕРЖИВАНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. А. Ю. Канатьева^а, А. А. Королев^а, А. А. Курганов^{а, *}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Ленинский просп., 29, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Основываясь на свойствах исправленного объема удерживания и прежде всего его независимости от давления газа-носителя, сделан вывод о том, что исправленный объем удерживания не может быть объемом газа. Показано, что этот параметр идентичен объему идеального флюида, необходимого для элюирования сорбата в идеальной хроматографической системе. Исправленный объем удерживания не подчиняется газовым законам, что требует пересмотра многочисленных соотношений в газовой хроматографии, полученных без учета этого свойства исправленного объема удерживания. Рассмотрены публикации различных авторов, иллюстрирующие нестыковки и противоречия, к которым приводит непризнание (или неприятие) этого факта.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, исправленный объем элюирования, фактор сжимаемости Мартина.

DOI: 10.31857/S0044450222010066

В 1943 г. Де Волт [1], развивая предшествующие теории хроматографии [2, 3], решил уравнение масс-баланса для хроматографической колонки в жидкостной хроматографии и установил линейную связь чистого объема элюирования сорбата V_R^* с термодинамической константой Генри K распределения сорбата между подвижной и неподвижной фазами:

$$V_R^* = V_M + KV_S. \quad (1)$$

Здесь V_R^* – объем элюирования аналита в идеальной хроматографической системе, V_S – объем неподвижной фазы в колонке, V_M – объем подвижной фазы в колонке.

Соотношение (1) было установлено для идеальной хроматографической системы, параметры которой в явном виде, к сожалению, в работе [1] не приведены. Некоторые упомянутые в работе [1] условия – это мгновенное установление термодинамического равновесия в системе и отсутствие в ней диффузионных процессов, а ряд свойств идеальной хроматографической системы вытекает из данных, приведенных в этой публикации. Так, подвижная фаза рассматривалась автором как несжимаемый флюид, а константа рас-

пределения аналита K считалась постоянной, не зависящей от давления. Соответственно, если хроматографическая система близка к идеальной, то согласно уравнению (1) экспериментальный объем элюирования аналита V_R должен быть постоянной величиной, не зависящей от скорости потока подвижной фазы. Это положение выполняется в жидкостной хроматографии, но в газовой хроматографии (ГХ), где используется сжимаемая подвижная фаза, величина V_R зависит от давления газа-носителя.

Параметр, характеризующий удерживание сорбата в ГХ и инвариантный к давлению, был предложен в 1952 г. Джеймсом и Мартином [4], который они нашли путем умножения экспериментально измеренного объема элюирования аналита V_R на предложенный ими фактор сжимаемости газа-носителя J_3^2 :

$$V_R^o = V_R \frac{3(P^2 - 1)}{2(P^3 - 1)} = V_R J_3^2, \quad (2)$$

где $P = p_i/p_o$ – относительное давление газа-носителя, а p_i и p_o – давление газа-носителя на входе и выходе колонки соответственно.

Фактор сжимаемости J_3^2 , при $P \rightarrow 1$, принимает предельное значение 1, что позволило авторам работы [4] рассматривать V_R^0 как предельное значение V_R при нулевом перепаде давления на колонке. Авторы представили даже график, по которому значения V_R можно пересчитывать (в оригинале “исправлять”) в V_R^0 , и дали ему название исправленный объем удерживания. В конце 80-х интерпретация V_R^0 как предельного значения V_R при $P \rightarrow 1$ вызвала бурную дискуссию в хроматографических кругах [5–7] и даже привела к коррекции используемой номенклатуры ГХ [8].

Однако, чтобы найти параметр, пригодный, как пишет Литтлвуд и сотр. [9], для предсказания и сравнения результатов ГХ-разделений, недостаточно учесть только сжимаемость подвижной фазы, исправленный объем удерживания V_R^0 должен быть свободен от влияния таких экспериментальных параметров, как мертвый объем ГХ-системы, температура, количество стационарной фазы и т.д. Для этой цели Литтлвуд и сотр. [9] ввели новый параметр – удельный объем удерживания V_g^0 , который показывает чистый исправленный объем удерживания аналита $V_N^0 = (V_R - V_m)J_3^2 = V_R^0 - V_m$ (объем элюирования неудерживаемого аналита), приходящийся на единицу массы стационарной фазы W :

$$V_g^0 = \frac{V_N^0}{W} = \frac{(V_R - V_m)J_3^2}{W}. \quad (3)$$

Значение удельного исправленного объема удерживания V_g^0 как универсальной характеристики удерживания в ГХ определялось постулированной Литтлвудом и сотр. [9] для него взаимосвязью с термодинамической константой распределения аналита K между подвижной и неподвижной фазами:

$$K = V_g^0 \rho = \frac{V_N^0}{V_S}, \quad (4)$$

где ρ – плотность стационарной фазы. Подтверждение этой взаимосвязи авторы видели в обнаруженной ими линейной корреляции между логарифмом произведения $V_g^0 \rho$ и обратной температурой колонки $1/T$, поскольку температурная зависимость константы распределения известна из термодинамики: $\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$. Пиеротти и сотр. [10] и Портер и сотр. [11] развили дальше представление, выдвинутое в работе [9], и представили взаимосвязь между исправленным объемом удерживания V_R^0 и константой Генри K в форме:

$$V_R^0 = V_M + K V_S. \quad (5)$$

В таком виде это выражение аналогично тому, которое вывел Де Волт [1] для идеальной хроматографической системы, и исправленный объем удерживания V_R^0 оказался идентичным объему элюирования в идеальной хроматографической

системе V_R^* . Позднее справедливость выражения (5) была подтверждена решением масс-балансового уравнения для ГХ-системы [12], а авторы работы [11] прямо указывают, что уравнение (5) является основой для определения термодинамических констант из экспериментально определяемых хроматографических параметров.

Таким образом, физический смысл фактора сжимаемости заключается в том, что он позволяет перейти от экспериментально измеряемого объема элюирования V_R к объему элюирования в

идеальной хроматографической системе V_R^* и тем самым получить доступ к термодинамическим параметрам процесса разделения.

Однако большинство исследователей продолжало рассматривать исправленный объем удерживания V_R^0 как объем газа-носителя, скорректированный для среднего или нулевого перепада давления на колонке. Так Эверетт и сотр. [13, 14], считая исправленный объем удерживания V_R^0 объемом газа, предложили учитывать неидеальность его поведения, вызванную взаимодействием как между молекулами аналита, так и между молекулами аналита и газа-носителя. Учет этих взаимодействий привел авторов работ [13, 15, 16] к следующей зависимости для чистого исправленного объема удерживания аналита V_N^0 в системе с неидеальным газом-носителем:

$$\ln V_N^0 = \ln k_0 V_S + \beta p_0 J_2^3, \quad (6)$$

где

$$\ln k_0 = \ln \frac{n_3 RT}{V_S \gamma_1^\infty p_1^0} - \left(\frac{B_{11} - v_1^0}{RT} \right) p_1^0, \quad (7)$$

$$\beta = \frac{2B_{12} - v_1^0}{RT}$$

и

$$J_n^m = \frac{n(P^m - 1)}{m(P^n - 1)}.$$

Другие авторы неоднократно уточняли это выражение. В табл. 1 дана сводка различных уравнений, полученных при рассмотрении тех или иных отклонений от идеального поведения газа-носителя.

Таблица 1. Термодинамические соотношения, позволяющие найти объем элюирования сорбата в идеальных и реальных ГХ-системах

Рассматриваемые параметры	Полученное выражение	Литература
Идеальная хроматографическая система	$V_R^* = V_M + KV_S$	[3]
Сжимаемость подвижной фазы	$V_R^o = \frac{V_M}{R_F} = V_R \times J_2^3$	[4, 6]
Фугативность чистого анализита в подвижной фазе	$\ln V_f^\infty = \ln \frac{RT}{Kp_1^o} - \frac{B_{11}p_1^o}{RT}$	[13, 17]
Неидеальность газа-носителя	$\ln V_N = \ln k^o V_S + \beta p_o J_2^3$	[13]
Линейная зависимость K от давления идеального газа-носителя	$V_N = k^o V_S (1 + \beta p_o J_3^4)$	[14]
Зависимость K от давления. Неидеальность газа-носителя. Зависимость вязкости газа-носителя от давления	$\ln V_N = \ln k^o V_S + \beta p_o J_3^4$	[18, 19]
Растворимость газа-носителя в стационарной фазе	$\ln V_N = \ln k^o V_S + \beta' p_o J_3^4 + \xi (p_o J_3^4)^2$	[20]

Во всех случаях неидеальное поведение газа-носителя, как видно из табл. 1, учитывалось путем введения в уравнение для исправленного объема удерживания идеального газа дополнительных слагаемых, основанных на использовании вириальных коэффициентов B_{ij} разложения в ряд уравнения состояния реального газа [14]:

$$p = \frac{n^g RT}{V} + \frac{RT}{V^2} \sum_{ij} B_{ij} x_i x_j. \quad (8)$$

Однако исправленный объем удерживания V_R^o и чистый исправленный объем удерживания V_N независимы от давления, что следует из вывода этого параметра, приведенного Джеймсом и Мартином [4], и закреплено в последней номенклатуре ИЮПАК для ГХ [8]. Тем не менее восприятие исправленного объема удерживания как объема газа-носителя и соответственно применение к нему газовых законов и связанных с ним соотношений остается популярным в современной ГХ, что часто приводит к противоречивым результатам.

Так, Литтлвуд и сотр. [9], рассматривая введенное ими понятие удельного исправленного объема элюирования V_g , отмечают, что если рассматривать его как объем газа, то его необходимо привести к стандартной температуре (авторы предлагают 0°C), умножая на поправочный коэффициент $273/T_C$. Это приводит к следующему выражению для зависимости V_g от температуры колонки T_C [21]:

$$V_g = \frac{k_o T_C}{\rho \cdot 273}. \quad (9)$$

Однако для константы равновесия k_o температурная зависимость носит, как известно [22], экспоненциальный характер:

$$k_o = V_g \rho = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right). \quad (10)$$

Таким образом, для исправленного объема удерживания V_g предложены две не согласующиеся между собой температурные зависимости, причем уравнение (9) согласно данным [21] следует применять только для определения коэффициента распределения при определенной температуре. Много лет спустя в дискуссии, инициированной Даванковым [5, 8], было наконец однозначно показано, что зависимость (9), фактически представляющая собой пересчет объема газа по газовому закону Чарльза-Гей-Люсака [22], неприменима к исправленному объему удерживания. Учитывая, что исправленный объем удерживания независим также и от давления, газовая природа этого объема должна была вызвать серьезные сомнения. Однако такой вывод в тот период сделан не был и в новой редакции номенклатуры для ГХ [8] исправленный объем по-прежнему трактуется как объем газа-носителя.

Основываясь на такой интерпретации исправленного объема, его часто используют в сочетании с уравнением состояния идеального газа в разных вариациях. Так, подставляя V_N (или какой-то другой исправленный или удельный объем) в уравнение состояния идеального газа:

$$p_A = \frac{n_{Am} RT}{V_N} = c_{Am} RT \quad (11)$$

получают выражение для перехода от константы Генри K_c , выраженной через концентрацию сор-

Таблица 2. Рассчитанные коэффициенты активности *n*-гексана при бесконечном разбавлении в стационарных фазах на основе *n*-алканов [25]

<i>n</i> -Алкан	$\ln\gamma_1^\infty$	$\ln(a_1/w_1)^\infty$
C ₂₀	-0.10	0.90
C ₄₀	-0.39	1.25
C ₆₀	-0.65	1.39
C ₈₀	-1.03	1.50
C ₁₀₀	-3.14	1.67
C ₁₀₀₀	$-\infty$	1.69

бата, к константе Генри K_p , выраженной через парциальное давление p_A [23]:

$$k_{op} = \frac{c_{As}}{p_A} = \frac{c_{As}}{c_{Am}RT} = \frac{k_{oc}}{RT}. \quad (12)$$

Из термодинамики известно [22], что концентрационная константа Генри K_c связана с дифференциальной теплотой сорбции q_{dif} , а константа Генри K_p , выраженная через парциальное давление, связана с изостерической теплотой сорбции q_{iso} через соотношение Вант-Гоффа:

$$q_{dif} = -RT^2 \frac{\partial \ln k_{oc}}{\partial T} \quad \text{и} \quad q_{iso} = -RT^2 \frac{\partial \ln k_{op}}{\partial T}. \quad (13)$$

В ГХ дифференциальную теплоту сорбции находят из графической зависимости логарифма одного из исправленных объемов (например, V_N или V_g) от обратной температуры $1/T$. В случае изостерической теплоты сорбции график строят для отношения логарифма исправленного объема к температуре (т.е. $\ln(V_x/T)$) от обратной температуры. Обе зависимости имеют линейный характер, что позволяет определить теплоты сорбции из наклона прямолинейной зависимости и одновременно указывает на независимость теплоты сорбции от температуры по крайней мере в исследованном диапазоне температур. Однако расчет по уравнению (13) разности теплот сорбции $q_{iso} - q_{dif} = RT$ приводит к явному противоречию: разность двух независимых от температуры величин оказывается пропорциональной температуре. К сожалению, подобного рода противоречия, возникающие при рассмотрении исправленных объемов как объемов газа, не привлекают внимание исследователей и встречаются в руководствах по ГХ (см., например, [21, 23]). Иногда рассмотрение исправленного объема как объема газа приводит к весьма значительным противоречиям и не замечать их невозможно. Соответствующий пример можно найти в монографии, посвященной химии растворов полимеров [24].

В 1971 г. Гуйлетт и сотр. [25] решили определить коэффициент активности сорбата при бесконечном разведении γ_1^∞ для процесса сорбции на полимерных стационарных фазах. В дальнейшем авторы намеревались связать коэффициент активности с термодинамическими параметрами теории растворов полимеров, такими как энергия смешения Гибса $g_1^{E,\infty}$, параметр смешения Флори–Хаггинс χ и др. В случае, когда за стандартное состояние стационарной фазы принимается чистая жидкая фаза и газ-носитель рассматривается как неидеальный, взаимосвязь коэффициента активности γ_1^∞ с константой Генри k_o описывается уравнением (7). Это уравнение после приведения исправленного объема к 0°C (!) и замены чистого исправленного объема V_N на удельный удерживаемый объем V_g было преобразовано к виду [25]:

$$\ln\gamma_1^\infty = \ln \left[\frac{(273.2)R}{p_1^\circ V_g M_3} \right] - \frac{p_1^\circ}{RT} (B_{11} - v_1^\circ). \quad (14)$$

Однако рассчитанные по уравнению (14) значения коэффициента активности для сорбции гексана на серии углеводородных стационарных фаз состава от C₂₀ до C_∞ показали монотонное возрастание с ростом молекулярной массы стационарной фазы (табл. 2). Авторы связали этот неприемлемый результат с неточностью определения молекулярных масс полимеров и, как следствие, неопределенностью в величине мольных долей. Было предложено перейти от мольных долей в уравнении (14) к коэффициенту активности на основе весовой фракции $\gamma_w = (a_1/w_1)^\infty$. В этом случае уравнение (14) преобразуется к виду, в котором не фигурирует молекулярная масса полимера:

$$\ln\gamma_w = \ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^\infty = \ln \left[\frac{(273.2)R}{p_1^\circ V_N M_1} \right] - \frac{p_1^\circ}{RT} (B_{11} - v_1^\circ). \quad (15)$$

Уравнение (15) позволило получить приемлемые значения γ_w , которые были затем скоррелированы с термодинамическими параметрами теории растворов полимеров. Метод получил большое распространение в химии полимеров и ему посвящены многочисленные публикации (см. [26, 27] и ссылки в этих обзорах).

Идея Гуйлетт и сотр. [25] о том, что молярные функции мало пригодны для полимерных стационарных фаз, кажется вполне справедливой, особенно если учесть, что для низкомолекулярных стационарных фаз ни о каких аномалиях при определении коэффициентов активности [20] или вириальных коэффициентов [28] не сообщалось. В то же время рассмотрение уравнений (14), (15) свидетельствует о том, что они с самого начала содержат ошибочные положения. Так, приве-

дение исправленного объема удерживания V_N к температуре 0°C с помощью уравнения состояния газа невозможно, поскольку это не объем газа, а объем несжимаемого флюида. Аналогично соотношению $p_A = \frac{n_A}{V_M} RT$, используемое при выводе соотношения константы Генри k_0 и коэффициента активности γ_1^∞ (это подлогарифмическое выражение в уравнении (14)), также не является правомерным, поскольку V_M — это геометрический объем свободного пространства в колонке, который не зависит от давления и не подчиняется газовым законам.

Приведенные примеры показывают, что многие из соотношений, используемых в ГХ, необходимо критически пересмотреть, чтобы устранить скрытые в них несоответствия. Следует заметить, что многие из таких соотношений имеют в настоящее время только историческое значение и встречающиеся в них противоречия не играют роли (см., например, [29], где изотерическая энтальпия сорбции является одновременно и дифференциальной). В то же время соотношение (15) активно используется в современной полимерной химии и получение правильного выражения крайне желательно. Однако эта задача выходит за рамки данной публикации и будет решаться в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Vault D.* The theory of chromatography // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 532.
2. *Wilson J.N.* A theory of chromatography // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1583.
3. *Martin A.J.P., Syngé R.L.M.* A new form of chromatogram employing two liquid phases. A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher mono-amino acids in proteins // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
4. *James A.T., Martin A.J.P.* Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid // Biochem. J. 1952. V. 50. P. 679.
5. *Davankov V.A.* "Rediscovering" the physical meaning of corrected retention volumes in GC // Chromatographia. 1996. V. 42. P. 111.
6. *Ettre L.S., Hinshaw J.V.* The physical meaning of the corrected retention volume // Chromatographia. 1996. V. 43. № 3/4. P. 159.
7. *Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutunov Yu.I.* Averaging the pressure and flow rate of the carrier gas in a gas chromatographic column // Chromatographia. 1999. V. 49. P. 449.
8. *Davankov V.A.* Part B. Retention parameters in gas chromatography // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 6. P. 982.
9. *Littlewood A.B.G., Phillips C.S., Price D.T.* The chromatography of gases and vapours. Part V. Partition analyses with columns of silicone 702 and of tritoly phosphate // J. Chem. Soc. 1955. № 5. P. 1480.
10. *Pierotti G.J., Deal C.H., Derr E.L., Porter P.E.* Solvent effects in gas-liquid partition chromatography // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2989.
11. *Porter P.E., Deal H., Stross F.H.* The determination of partition coefficients from gas-liquid partition chromatography // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2999.
12. *Kurganov A.A.* Mass-balanced definition of corrected retention volume in gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1150. P. 100.
13. *Everett D.H., Stoddart C.T.H.* The thermodynamics of hydrocarbon solution from G.L.C. measurements // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 746.
14. *Everett D.H.* Effect of gas imperfection on G.L.C. measurements: A refined method for determining activity coefficients and second virial coefficients // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1637.
15. *Young C.L.* The use of gas-liquid chromatography for the determination of thermodynamic properties // Chromatogr. Rev. 1968. V. 10. P. 129.
16. *Conder J.R., Young C.L.* Physicochemical Measurements by Gas Chromatography. Chichester: Wiley, 1979.
17. *Kwantes A., Rijnders G. W.A.* Gas Chromatography. Butterworths, London, 1958.
18. *Cruickshank A.J.B., Windsor M.L., Young C.L.* The use of gas-liquid chromatography to determine activity coefficients and second virial coefficients of mixtures. // Proc. Royal Soc. (London) A. 1966. V. 295. P. 259.
19. *Windsor M.L., Young C.L.* Thermodynamics of mixtures from gas-liquid chromatography // J. Chromatogr. 1967. V. 27. P. 355.
20. *Cruickshank A.J.B., Gainey W., Young C.L.* Activity coefficients of hydrocarbons C4 to Cs in n-octadecane at 35°C // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 337.
21. *Ногарев С.Д., Джувев П.С.* Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: Недра, 1966.
22. *Atkins P.W.* Physical Chemistry. Oxford: Oxford Press, 1999.
23. *Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодьинский К.И., Сахаров В.М., Яшин Я.И., Карнаухов А.П., Буянова Н.Е., Куркин Г.А.* Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973.
24. *de Gennes P.-G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1979.
25. *Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E.* Application of gas-liquid chromatography to the thermodynamics of polymer solutions // Macromolecules. 1971. V. 4. P. 356.
26. *Yampolskii Y., Belov N.* Investigation of polymers by inverse gas chromatography // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 6751.
27. *Mohammadi-Jam S., Waters K.E.* Inverse gas chromatography applications: A review // Adv. Colloid Inter. Sci. 2014. V. 212. P. 21.
28. *Cruickshank A.J.B., Gainey W., Hicks C.P., Letcher T.M., Moody R.W., Young C.L.* Gas-liquid chromatographic determination of cross-term second virial coefficients using glycerol // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1014.
29. *Grajek H.* Comparison of the differential isosteric adsorption enthalpies and entropies calculated from chromatographic data // J. Chromatogr. A. 2003. V. 986. P. 89.