

УДК 543.544.25

## РАЗВИТИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КАЗАНИ

© 2022 г. А. В. Танеева<sup>а</sup>, \*, В. Ф. Новиков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский государственный энергетический университет, Институт теплоэнергетики  
ул. Красносельская, 51, Казань, 420066 Россия

\*e-mail: alinataneeva@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Статья посвящена развитию газовой хроматографии в Казани под руководством доктора химических наук, профессора Марка Соломоновича Вигдергауза, который работал в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР с 1967 по 1981 год.

**Ключевые слова:** хроматография, углеводороды, нефтепродукты, удерживание, сорбент.

**DOI:** 10.31857/S0044450222060196

Пары сорбатов в движущемся газе  
Летят по слою за витком виток,  
Побыв лишь миг в объётах жидкой фазы,  
Спешат обратно в газовый поток.  
Смесь жидкостей в потоке элюента  
Плывет под игом сильного давления,  
И отвлекаясь только на мгновенья  
Для кратких встреч с поверхностью сорбента.  
Тончайший слой на зеркале пластин  
Играет разноцветием картин,  
Но только посвященному понятен  
Язык передвигающихся пятен.  
Вторгается в двадцатое столетье  
Хроматографий яркое соцветье!

М.С. Вигдергауз [1]

Развитие газовой хроматографии в Казани, связанное с именем М.С. Вигдергауза, началось в 1960-е гг. По приглашению академика Б.А. Арбузова М.С. Вигдергауз приехал в Казань из Самары в 1967 г. и организовал нефтехимическую лабораторию в Институте органической и физической химии Казанского филиала АН СССР. В 1973 г. Марк Соломонович защитил докторскую диссертацию в МГУ им. Ломоносова, а в 1981 г. вернулся в Самару (тогда Куйбышев), где организовал кафедру общей химии и хроматографии в Самарском государственном университете. Он был автором более 700 научных работ, 14 книг, 58 изобретений; множество разработанных под его руководством методик анализа внедрены в аналитическую практику отраслевых лабораторий и предприятий.

В то время газовая хроматография находилась в начальной стадии развития. Экспериментальные работы в Казани проводить было невозмож-

но, так как отсутствовала хроматографическая аппаратура, поэтому первые исследования были проведены с использованием самодельного прибора, изготовленного на базе сушильного шкафа с терморегулятором, который выполнял функцию термостата колонок. В качестве пламенно-ионизационного детектора использовали водородную горелку, в которой были смонтированы электроды. Изготовлен был электронный усилитель сигнала детектора, регистрацию хроматограмм осуществляли потенциометром с самописцем. Тогда же на базе Всесоюзного научно-исследовательского института углеводородного сырья была создана первая в Татарстане лаборатория газовой хроматографии, которая стала заниматься разработкой методик определения качественного и количественного состава углеводородного сырья и внедрения их в аналитические лаборатории нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий страны. Результаты, полученные при разработке методик, обсуждались на постоянно действующем Казанском семинаре по теории и практике газовой хроматографии и публиковались в сборнике материалов, который организовал М.С. Вигдергауз [2–4].

М.С. Вигдергауз подготовил монографию, в которой описал результаты систематического изучения нефти и продуктов ее переработки с использованием газовой хроматографии (экспрессное определение индивидуального состава нефтяных фракций, кипящих в широком температурном интервале, продуктов алкилирования и полимеризации [5]). Для работников научно-исследовательских институтов, предприятий нефтяной, химической и других отраслей промышленности, которые занимались аналитическим

контролем, был издан “Курс газовой хроматографии” [6]. В нем рассматривались теория процесса разделения, используемая аппаратура и применение газовой хроматографии для решения различных практических задач, а также освещались вопросы влияния различных факторов на четкость разделения. Были описаны методы идентификации индивидуальных компонентов анализируемых органических и неорганических смесей, определения примесных соединений, а также количественной интерпретации хроматографических результатов.

Большое внимание М.С. Вигдергауз уделял истории хроматографии, в том числе в Казани. Так, он описал защиту в Казани М.С. Цветом магистерской диссертации в 1901 г., в которой он заложил основы хроматографических методов анализа [7]. Позднее в Казанском университете была установлена мемориальная доска в честь открытия М.С. Цветом хроматографического метода [8]. М.С. Цвет начал разрабатывать хроматографию в Санкт-Петербургском университете [9]. Заслуги М.С. Цвета в разработке хроматографического метода Марк Соломонович отобразил в стихотворении “М.С. Цвет — основоположник хроматографии. Гимн хроматографии” [1].

В 1970-е гг. получили развитие исследования, направленные на увеличение селективности разделения в газовой хроматографии, создание новых неподвижных жидких фаз на основе цианэтилированных производных, жидких кристаллов. При этом разрабатывались методы классификации неподвижных фаз для газовой хроматографии [10].

Для систематизации и упрощения представления хроматографической информации в казанский период деятельности М.С. Вигдергауза была издана книга “Расчеты в газовой хроматографии”, которая представляет собой сборник задач с решениями [11]. В ней приводятся задачи определения основных хроматографических характеристик, подбора оптимальных условий работы хроматографов, идентификации индивидуальных компонентов анализируемых смесей, количественной интерпретации хроматографических данных, расчета физико-химических характеристик органических веществ. В Приложении приводятся справочные данные о факторах градиента давления, значения второго вириального коэффициента в уравнении газового состояния для газообразных веществ, давление насыщенных паров воды при различных температурах, динамическая вязкость газов, логарифмические индексы удерживания алкилбензолов, кетонов и спиртов на различных неподвижных фазах и при разных температурах, значения констант Роршнайдера для различных неподвижных фаз; приводятся аналитические и физико-химические свойства различных неподвижных фаз, значения коэффициента нормированных отклонений в зависимо-

сти от числа степеней свободы и степени надежности, а также величины обратной абсолютной температуры.

Проводились исследования, связанные с аналитическим применением в газовой хроматографии фосфорорганических неподвижных фаз, которые обладают гидроксильной селективностью разделения электронодонорных сорбатов [12]. Методом газовой хроматографии изучали межмолекулярные взаимодействия фосфорорганических соединений с протонодонорными и протоноакцепторными веществами. Проведена количественная оценка сил межмолекулярного взаимодействия и определены термодинамические характеристики протонодонорных растворенных веществ в фосфорорганических неподвижных фазах. Установлена линейная зависимость теплоты растворения бензола и циклогексана в эфирах циклоалкен-1-ил фосфиновых кислот от их показателя преломления [13].

В этот период большое внимание уделялось исследованиям в области газовой хроматографии при повышенном давлении, а также применения паров летучих веществ, используемых в качестве подвижной фазы. В работе [14] рассмотрены теоретические основы газовой хроматографии с неидеальными элюэнтами, а также особенности величин удерживания сорбатов и размывания их зон. Рассмотрено применение в качестве неподвижных фаз сверхкритических флюидов, а также паров органических веществ и воды. На эту тему опубликована монография, в которой приведена классификация хроматографических методов с учетом природы элюента и условий его работы. В соответствии с этой классификацией различают следующие виды хроматографии:

- газовая хроматография с использованием обычных газов-носителей при давлениях, близких к атмосферному;
- барохроматография, условием которой является применение перманентных газов-носителей при повышенных давлениях;
- паровая хроматография, которая реализуется в потоке паров летучих жидкостей, при этом в зависимости от природы неподвижной фазы различают паро-жидкостной и паро-адсорбционный варианты хроматографии;
- флюидная хроматография, к которой относится процесс в потоке вещества, находящемся в критическом состоянии; при этом обычно рассматривается флюид-жидкостная и флюид-адсорбционная хроматография;

– плоскостная хроматография, которая проводится в потоке вещества при давлениях, существенно превышающих критические значения.

Флюидная, плоскостная и барохроматография являются вариантами метода газовой хроматографии, использующими подвижную фазу с большой плотностью, которая может изменяться в широких пределах от плотности газа до плотности жидкости. Во флюидном варианте газовой хроматографии подвижные фазы обладают растворяющей способностью, близкой к растворяющей способности жидких растворителей, а динамической вязкостью, близкой к вязкости газа.

В 1982 г. на базе Института органической и физической химии был проведен научный семинар, посвященный газохроматографическому исследованию нефти и нефтепродуктов, результаты которого были опубликованы в сборнике “Успехи газовой хроматографии” [15]. В нем рассматривались проблемы аналитической химии нефти, газохроматографический анализ углеводородного состава, приводились результаты исследования состава масел методами жидкостной колонной хроматографии, остаточных фракций продуктов термодеструкции битуминозного пласта и воздействие на него температуры. Обсуждали результаты исследования хроматодистилляционной разгонки нефтей и нефтепродуктов в широком интервале температур кипения. Приводились данные по количественной интерпретации хроматограмм нефтяных фракций, содержащих нормальные парафиновые углеводороды. Большое внимание в сборнике уделялось теории газо-жидкостной хроматографии, а также идентификации индивидуальных компонентов. Изучено влияние сорбционных эффектов на распределение *n*-парафинов и процесс их миграции через увлажненные пористые среды. Для газо-жидкостной хроматографии предложены новые неподвижные жидкие фазы на основе жидких кристаллов и на них проведено разделение ароматических изомеров с использованием капиллярных колонок. Обсуждалось применение препаративной хроматографии, с помощью которой получены образцы ароматических углеводородов и ксилолов, обладающие высокой чистотой и служащие для метрологической проверки хроматографической аппаратуры. Рассмотрены вопросы построения математических моделей хроматографического пика при аддитивном влиянии процессов диффузии и сорбции.

Большое внимание в работах М.С. Вигдергауза уделялось разработке хроматографических фрагментов “универсальной системы химического анализ” [16, 17]. Рассмотрены конкретные аналитические методы в качестве основы для создания

фрагментов такой системы. Показано, что построение многоэлементных хроматографических спектров должно проводиться таким образом, чтобы включенные в них элементы давали полную информацию о различных видах межмолекулярных взаимодействий, в которые могут вступать молекулы исследуемого вещества. С целью уменьшения избыточной информации необходимо, чтобы элементы спектра были бы взаимно независимы. Поэтому при разработке фрагментов универсальной системы химического анализа необходимо минимизировать количество неподвижных фаз, предпочтительно выбирая те из них, которые обеспечивают преобладание определенного вида межмолекулярного взаимодействия с сорбатом. При этом в случае выбора условий разделения анализируемых смесей требуются неподвижные фазы не только с экстремальной, но и с промежуточной селективностью разделения. Совокупность стандартных сорбентов должна обеспечивать “диапазон селективности”, который отличается варьированием хроматографических факторов полярности и их разностей, а также возможностью реализации разнообразных значений и их сочетаний внутри этого диапазона. Таким образом, разработка универсальной системы должна включать выбор оптимального набора предпочтительных неподвижных фаз и создание сорбатов, а также корреляции, связывающие удерживание со структурой и физико-химическими свойствами молекул сорбатов и многоэлементных хроматографических спектров.

Была издана монография о термических воздействиях на битуминозный пласт [18].

В сборнике [19] детально рассмотрены вопросы хроматографического анализа смесей углеводородов и их производных. Представлены работы, посвященные изучению теоретических аспектов хроматографии, совершенствованию количественных расчетов, выбору предпочтительных неподвижных фаз, приведены конкретные методики анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического анализа. Рассмотрены проблемы использования жидких кристаллов в качестве селективных неподвижных жидких фаз. Рассмотрены исследования масел методом газовой хроматографии, а также сорбционных свойств сорбентов, полученных из сополимеров нефтепродуктов, приведены результаты по ион-парной хроматографии изомеров бензойных кислот, исследован состав высших жирных кислот с использованием капиллярной хроматографии, определен групповой состав прямогонных бензинов, углеводородов нефти и диалкилселенидов. Приведена классификация неподвижных фаз для газовой хроматографии, а

также изучены сорбционные характеристики цианосодержащих неподвижных фаз в процессе газохроматографического анализа продуктов синтеза нитрилов. Ряд работ посвящен исследованию жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз. Рассмотрено хроматографическое удерживание органических соединений некоторых классов мезогеном N,N'-метоксиэтоксизоксибензолом, проведена оценка влияния молекулярной структуры холестерических жидких кристаллов на растворимость одноатомных алифатических спиртов и исследовано растворение их в N,N-дибутиланилине, используемом в качестве неподвижной жидкой фазы. Приведены результаты количественной обработки хроматограмм с использованием метода двойного стандарта, а также с помощью автоматизированной системы обработки результатов хроматографического анализа газовых смесей. Большое внимание уделялось вопросам сорбируемости изопреноидных углеводородов в условиях фронтальной жидкостной хроматографии. При этом выявлены закономерности изменения состава смеси углеводородов изопреноидного строения в процессе ее фильтрации через пористые среды.

В работах М.С. Вигдергауза большое внимание уделялось расчетам в газовой хроматографии. В частности, разработаны некоторые альтернативные методы расчета величин удерживания, которые представлены в форме интерполяционных величин [20]. Эти методы могут быть использованы в практических целях, особенно в случаях взаимного перекрытия пиков компонентов, а также для ускорения расчетов в случае анализа многокомпонентных смесей органических соединений. В дальнейшем этот метод был усовершенствован и использован для расчета величин хроматографического удерживания органических веществ бинарными неподвижными фазами [21]. Предложено соотношение, которое связывает величины хроматографического удерживания сорбатов с составом бинарного сорбента. Показано, что можно достаточно точно определить величины удерживания. В рамках этих работ найдены корреляционные зависимости, связывающие индексы удерживания кислородосодержащих соединений на колонках с двумя неподвижными фазами [22]. На примере групп органических сорбатов близкого химического строения и хроматографических колонок, заполненных неподвижными фазами апиезон L, диоктилфталат и карбовакс 1500, было показано, что могут быть подобраны условия, которые обеспечивают априорный расчет индексов удерживания с погрешностью, отвечающей точности экспериментальных исследований.

Изучены зависимости между физическими свойствами и хроматографическими характери-

стиками полимерных неподвижных фаз [23]. Показано, что для неподвижных фаз на основе полиэтиленгликолей значения показателей преломления и диэлектрической проницаемости линейно и монотонно уменьшаются с повышением температуры хроматографической колонки. Получены корреляционные зависимости между показателем преломления, обратной величиной диэлектрической проницаемости неподвижной фазы и величинами удерживания органических сорбатов. Наличие таких корреляционных зависимостей позволяет использовать их для выбора наиболее эффективной неподвижной фазы и их смесей с использованием ограниченного количества стандартных сорбентов. При этом представляется возможным изменять состав неподвижных жидких фаз или температуру хроматографической колонки.

Методом газо-жидкостной хроматографии были изучены межмолекулярные взаимодействия фосфорорганических соединений с протондонорными и протонакцепторными веществами. Определены индексы удерживания и хроматографические факторы полярности для исследуемых сорбентов и показана линейная зависимость теплот растворения бензола и циклогексана от их показателей преломления для циклоалкен-1-ил фосфиновых кислот, используемых в качестве неподвижных жидких фаз [12]. Определены хроматографические факторы полярности аммониевых солей арилтрихлорметилфосфиновых кислот и показано влияние на них природы заместителей у атома фосфора и их пространственного положения. Показано, что при замещении атома водорода в *para*-положении фенильного кольца на атом хлора существенно повышается протонакцепторная способность исследуемых материалов [24].

К перспективным сорбентам для газовой хроматографии относятся мышьякорганические производные, которые имеют неподеленную электронную пару электронов арсенильного кислорода, способную вступать в межмолекулярные взаимодействия электронодонорной природы. Изучены сорбционные свойства бис(фениларсиновых) кислот и показано, что введение кислорода в углеводородную цепочку между атомами мышьяка приводит к существенному повышению хроматографических факторов полярности [25].

Для 10-алкилфеноксарсинов проведена сравнительная оценка вклада межмолекулярного взаимодействия в величины удерживания сорбатов на основе определения логарифмических индексов удерживания и хроматографических факторов полярности. Установлено, что при удлинении цепи алкильных заместителей у атома мышьяка наблюдается уменьшение значений характеристик удерживания по всем стандартным сорбентам, что свидетельствует об ослаблении энергии полярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент [26].

Интересны исследования в системе газ–коллоид. Это связано с тем, что к числу основных особенностей хроматографических методов исследования веществ относится возможность одновременной реализации функций разделения, идентификации, а также качественного определения индивидуальных компонентов анализируемой смеси. В этом случае каждый ограниченный участок хроматограммы является носителем информации о наличии или отсутствии в анализируемой смеси определённого компонента и его концентрации. Поэтому хроматография рассматривается как источник многоканальной информации. В этом случае каждый канал отвечает определённому отрезку времени или интервалу значений удерживания, которые могут выражаться в форме абсолютных и относительных, а также интерполяционных величин. Высокая селективность хроматографического метода определяется наличием большого числа каналов и отсутствием взаимного перекрытия хроматографических пиков. В зависимости от задачи исследований проводится подбор сорбентов в условиях хроматографического процесса, т.е. распределяются на хроматограмме информационные каналы, соответствующие компонентам или группам веществ, наличие которых необходимо определить в соответствии с разработанной методикой анализа.

В монографии “Хроматография в системе газ–коллоид” рассмотрено применение коллоидных неподвижных фаз на основе бентонитовых глин, которые в газовой хроматографии используются в основном для разделения близкокипящих изомеров [27].

Таким образом, развитие газовой хроматографии в Казани было тесно связано с им. М.С. Вигдергауза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стихи М.С. Вигдергауза // Хроматографический журн. 1984. № 3. С. 88.
2. Вигдергауз М.С., Помазанов В.В. О влиянии четкости хроматографического разделения на результаты количественного анализа смесей // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1969. № 1. С. 27.
3. Альперович В.Я., Вигдергауз М.С. Оценка чувствительности определения в газовой хроматографии // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1970. № 2. С. 213.
4. Новиков В.А., Вигдергауз М.С. Хроматографическое определение индивидуального состава пиролизной смолы // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1973. № 3. С. 147.
5. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с.
6. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. Изд. 2-е испр. и доп. М.: Химия, 1974. 356 с.
7. Вигдергауз М.С. Цвет в Казани // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1975. № 4. Ч. I. С. 240.
8. Будников Г.К. Аналитическая химия в Казанском университете. Фрагменты истории. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2003. 240 с.
9. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Никольский А.Б., Бреслер Л.С., Зенкевич И.Г., Красиков В.Д. Российская хроматография. Научные школы Санкт-Петербурга // Лаборатория и производство. 2018. № 2. С. 138.
10. Вигдергауз М.С. Хроматография: процесс, метод, наука // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1975. № 4. Ч. II. С. 411.
11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 247 с.
12. Новиков В.А., Вигдергауз М.С., Нуртдинов С.Х., Исмагилова Н.М. Исследование фосфорорганических неподвижных фаз на основе хроматографических факторов полярности // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 12. С. 2381.
13. Новиков В.А., Нуртдинов С.Х., Вигдергауз М.С. Изучение межмолекулярных взаимодействий фосфорорганических соединений с протонодонорными и протоноакцепторными веществами // Журн. общей химии. 1981. Т. 51. № 3. С. 579.
14. Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными элюэнтами. М.: Наука, 1980. 145 с.
15. Вигдергауз М.С. Некоторые проблемы аналитической химии нефти // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1982. № 6. Ч. I. С. 3.
16. Вигдергауз М.С. Пути разработки хроматографических фрагментов универсальной системы химического анализа // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 34. № 1. С. 151.
17. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный хроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.
18. Вигдергауз М.С. Продукты термического воздействия на битуминозный пласт. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1986. 102 с.
19. Семкин В.И., Лезина С.К., Вигдергауз М.С. Сорбируемость изопреноидных углеводородов в условиях фронтальной жидкостной хроматографии // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 2. С. 215.
20. Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С. Некоторые альтернативные методы расчета величин удерживания в газовой хроматографии // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 1. С. 116.
21. Вигдергауз М.С., Буланова А.В. Методы расчета хроматографического удерживания веществ бинарными неподвижными фазами // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 44. № 1. С. 102.
22. Терентьева В.А., Вигдергауз М.С. Корреляционные зависимости индексов удерживания кислородсодержащих соединений // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 9. С. 1670.
23. Сергеева О.А., Зубова Н.А., Митина М.Ф., Овчинникова В.Н., Вигдергауз М.С. Изучение зависимости между физическими свойствами и хроматографи-

- ческими характеристиками полимерных неподвижных фаз // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 9. С. 1164.
24. Новиков В.Ф., Бобров Б.Н., Ардатов А.В., Харрасова Ф.М. Взаимодействие между аммониевыми солями арилтрихлорметил фосфиновых кислот и органическим растворителями // Журн. общей химии. 1986. Т. 56. № 9. С. 2009.
25. Новиков В.Ф., Шабрукова Н.В., Аверьянов Е.К., Гамаярова В.С. Изучение сорбционных свойств бис(фениларсиновых) кислот // Журн. прикл. химии. 1985. № 6. С. 1410.
26. Аликина И.Н., Новиков В.Ф. Сравнительная оценка вклада межмолекулярных взаимодействий в величины удерживания сорбатов для 10-алкил феноксарсинов // Химия и химическая технология. 1987. Т. 30. № 3. С. 46.
27. Вигдергауз М.С., Кири С.И., Карбанов Н.Г. Хроматография в системе газ-коллоид. Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 1991. 151 с.