

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ УДЕЛЬНОГО УДЕРЖИВАЕМОГО ОБЪЕМА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Физико-химическое применение газовой хроматографии и качественный газохроматографический анализ основаны на определении удельного удерживаемого объема сорбата V_s^T , предложенного Литтлвудом и сотрудниками [1]:

$$V_s^T = \frac{(V_R - V_M)j_3^2}{W_S} = \frac{(t_R - t_M)F_{P_0, T_C} \cdot j_3^2}{W_S}, \quad (1)$$

где V_R , V_M и t_R , t_M – объемы и времена удерживания сорбата и несорбирующегося газа, соответственно, W_S – масса неподвижной жидкой фазы (или адсорбента) в колонке, F_{P_0, T_C} – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T_C и давлении P_0 на выходе из колонки (чаще всего $P_0 = P_a$, где P_a – атмосферное давление на момент измерения), j_3^2 – коэффициент Джеймса–Мартина [2] (фактор коррекции на сжимаемость газовой подвижной фазы):

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}, \quad (2)$$

где P_1 – давление на входе в колонку.

Начатая Даванковым [3, 4] дискуссия по поводу физического смысла чистого (и удельного) объемов удерживания выявила [5, 6] типичные ошибки, часто встречающиеся из-за некритического использования факторов коррекции на сжимаемость газа-носителя в колонке и на температуру колонки.

В связи с этим в настоящей статье дается систематический вывод формул для усреднения давления и скорости подвижной фазы в хроматографической колонке. Показано, что усреднение этих величин по длине колонки и

* © Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., 1999

по времени пребывания пробы в колонке требует использования трех различных факторов j . Умножение измеряемых на выходе из колонки объемов на фактор j_3^2 отвечает приведению удерживаемых объемов к среднему давлению в колонке \bar{P} (при усреднении давления по длине колонки). Показано также, что рассчитанная таким путем величина V_g^T в условиях равновесной (идеальной) хроматографии с газовой идеальной сжимаемой подвижной фазой оказывается прямо связанной с термодинамическим коэффициентом распределения K_c сорбата между подвижной и неподвижной фазами и должна быть независимой от режима движения подвижной фазы по колонке.

Средние величины, характеризующие одномерное течение через хроматографическую колонку идеального сжимаемого газа-носителя

Исходя из уравнения состояния идеального газа, для случая его одномерного течения через хроматографическую колонку можно записать:

$$\frac{d}{dt}(PV) = RT_c \frac{dn}{dt}, \quad (3)$$

где $\frac{dn}{dt}$ – молярная скорость газа в данном сечении колонки.

При стационарном режиме течения $\frac{dP}{dt} = 0$ и $\frac{dn}{dt} = const$ в любом сечении. Следовательно,

$$\frac{d(PV)}{dt} = V \frac{dP}{dt} + P \frac{dV}{dt} = P \frac{dV}{dt} = PF = RT_c \frac{dn}{dt}, \quad (4)$$

где $\frac{dV}{dt} = F$ – объемная скорость газа-носителя. Учитывая, что R , T_c и $\frac{dn}{dt}$ постоянные величины, получим, что

$$PF = const \quad (5)$$

в любом сечении потока.

По закону Дарси для упакованной колонки и закону Пуазеля для полого капилляра при ламинарном течении газа, линейная скорость потока u прямо пропорциональна локальному падению давления:

$$u = - \frac{dP}{dx} \cdot \frac{k_p}{\eta}, \quad (6)$$

где k_p – коэффициент проницаемости колонки, η – вязкость газа-носителя.

Если принять, что поперечное сечение газового потока A_G также постоянная величина, то

$$F = u \cdot A_G = - \frac{dP}{dx} \cdot \frac{k_p \cdot A_G}{\eta} \quad (7)$$

Подставим величину F из (7) в (5) и, объединяя все константы, получим важное выражение для изменения давления вдоль колонки

$$dx = -C \cdot PdP, \quad (8)$$

где C – константа. Пусть при $x=0$ (на входе в колонку) $P=P_1$, а при $x=L$ (на выходе из колонки) $P=P_0$, тогда в соответствии с (5)

$$PF = P_0F_0 = P_1F_1 = \dots \quad (9)$$

Учитывая, что $F \sim u$, запишем по аналогии

$$Pu = P_0u_0 = P_1u_1 = \dots \quad (10)$$

Линейная скорость потока $u = \frac{dx}{dt}$, откуда

$$\frac{Pdx}{dt} = P_0u_0 \quad (11)$$

Подставляя величину dx из (8) в (11), получим важное выражение для изменения давления со временем пребывания газа (или пробы несорбирующего вещества) в колонке

$$dt = -C' P^2 dP, \quad (12)$$

где C' – новая константа.

Очевидно, что средние значения давления и линейной (или объемной) скорости газа-носителя в колонке можно вычислить двумя способами – усреднением по длине колонки и по времени пребывания пробы в колонке. Соответствующие значения средних величин обозначим \overline{P}_x , \overline{P}_t , \overline{F}_x и \overline{F}_t .

Среднее значение функции на данном отрезке вычисляется по формуле:

$$\overline{y} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx = \frac{\int_a^b f(x) dx}{\int_a^b dx} \quad (13)$$

где a и b – концы отрезка; $y = f(x)$ – функция, среднее значение которой требуется найти.

Используя (13) и (8), найдем среднее по длине колонки давление $\overline{P_x}$ (давление постепенно падает от P_1 до P_0):

$$\overline{P_x} = \frac{\int_0^L P dx}{\int_0^L dx} = \frac{-C \int_{P_1}^{P_0} P^2 dP}{-C \int_{P_1}^{P_0} P dP} = \frac{\int_{P_0}^{P_1} P^2 dP}{\int_{P_0}^{P_1} P dP} = \frac{\frac{1}{3}(P_1^3 - P_0^3)}{\frac{1}{2}(P_1^2 - P_0^2)} = P_0 \cdot \frac{2}{3} \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} = \frac{P_0}{\frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1}} = \frac{P_0}{j_3^2} \quad (14)$$

Соотношение (14) показывает, что коэффициент Джеймса-Мартина j_3^2 равен отношению давления на выходе из колонки к среднему по длине колонки давлению $\overline{P_x}$. Это утверждение точно передает физический смысл коэффициента j_3^2 и должно служить его терминологическим определением [3].

Объемная скорость газа-носителя в сечении, соответствующем $\overline{P_x}$, может быть вычислена из (9):

$$F_{\overline{P_x}} = \frac{P_0 F_0}{P_x} = F_0 \cdot j_2^3 \quad (15)$$

Для расчета средней по длине колонки скорости газа-носителя $\overline{F_x}$ выразим переменную F также из (9)

$$F = \frac{P_0 F_0}{P} \quad (16)$$

и по аналогии с (13) получим

$$\overline{F_x} = \frac{\int_0^L F dx}{\int_0^L dx} = \frac{P_0 F_0 \int_{P_1}^{P_0} dP}{\int_{P_1}^{P_0} P dP} = P_0 F_0 \cdot \frac{P_1 - P_0}{\frac{1}{2}(P_1^2 - P_0^2)} = F_0 \cdot 2 \frac{P_1/P_0 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} = F_0 j_2^4 \quad (17)$$

Таким образом, усредненная по длине колонки скорость газа-носителя должна рассчитываться с применением фактора коррекции j_2^4 , а не того же самого, который применяют при расчете $\overline{P_x}$, как это ошибочно считает большинство авторов (см., напр., [6]).

Давление в том сечении, в котором устанавливается объемная скорость газа-носителя \overline{F}_x , может быть вычислено следующим образом:

$$\overline{P}_{F_x} = \frac{P_0 F_0}{F_x} = \frac{P_a}{2 \cdot \frac{P_1/P_a - 1}{(P_1/P_a)^2 - 1}} = \frac{P_0}{j_2^1} \quad (18)$$

Для расчета усредненного на отрезке (от 0 до t_M) времени пребывания несорбирующейся пробы в колонке давления \overline{P}_t используем (13) в сочетании с (12)

$$\begin{aligned} \overline{P}_t &= \frac{\int_0^{t_M} P dt - C' \int_{P_1}^{P_0} P^3 dP}{\int_0^{t_M} dt - C' \int_{P_1}^{P_0} P^2 dP} = \frac{\frac{1}{4} (P_1^4 - P_0^4)}{\frac{1}{3} (P_1^3 - P_0^3)} \\ &= P_0 \cdot \frac{3 (P_1/P_0)^4 - 1}{4 (P_1/P_0)^3 - 1} = \frac{P_0}{\frac{4 (P_1/P_0)^3 - 1}{3 (P_1/P_0)^4 - 1}} = \frac{P_0}{j_4^3} \end{aligned} \quad (19)$$

Соответственно, объемная скорость газа-носителя в сечении, в котором устанавливается среднее по времени пребывания вещества в колонке давление, вычисляется как

$$F_{\overline{P}_t} = F_0 \cdot j_4^3 \quad (20)$$

Средняя по времени пребывания несорбирующегося вещества в колонке скорость газа-носителя \overline{F}_t вычисляется аналогично (19):

$$\begin{aligned} \overline{F}_t &= \frac{\int_0^{t_M} F dt - P_0 F_0 C' \int_{P_1}^{P_0} P dP}{\int_0^{t_M} dt - C' \int_{P_1}^{P_0} P^2 dP} = \frac{P_0 F_0 \int_{P_1}^{P_0} P dP}{\int_{P_1}^{P_0} P^2 dP} \\ &= P_0 F_0 \frac{\frac{1}{2} (P_1^2 - P_0^2)}{\frac{1}{3} (P_1^3 - P_0^3)} = P_0 F_0 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{P_1^2 - P_0^2}{P_1^3 - P_0^3} = F_0 \cdot j_3^2 \end{aligned} \quad (21)$$

Давление в сечении со скоростью потока \overline{F}_i

$$P_{\overline{F}_i} = P_0 / j_3^2 \quad (22)$$

Для сопоставления полученные выше результаты сведены в таблицу.

Таблица

Средние значения давления и объемной скорости газа-носителя в хроматографической колонке

Усреднение по длине колонки		Усреднение по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества	
Среднее давление $\overline{P}_x = P_0 / j_3^2$	Средняя скорость газа-носителя $\overline{F}_x = F_{P_0, T_c} \cdot j_2^1$	Среднее давление $\overline{P}_i = P_0 / j_4^3$	Средняя скорость газа-носителя $\overline{F}_i = F_{P_0, T_c} \cdot j_3^2$
Объемная скорость в сечении, соответствующем \overline{P}_x $F_{\overline{P}_x} = F_{P_0, T_c} \cdot j_3^2$	Давление в сечении, соответствующем \overline{F}_x $P_{\overline{F}_x} = P_0 / j_2^1$	Объемная скорость в сечении, соответствующем \overline{P}_i $F_{\overline{P}_i} = F_{P_0, T_c} \cdot j_4^3$	Давление в сечении, соответствующем \overline{F}_i $P_{\overline{F}_i} = P_0 / j_3^2$

Видно, что $\overline{P}_x = P_{\overline{F}_i}$, а $\overline{F}_i = F_{\overline{P}_x}$, откуда следует важный вывод о том, что среднее (по длине колонки) давление газа-носителя и средняя (по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества) скорость газа-носителя устанавливаются в одном и том же сечении колонки. Это очень существенно для установления связи между статическими и динамическими параметрами, характеризующими сорбционное равновесие.

Легко показать также, что при $P_1 > P_0$

$$\overline{P}_i > \overline{P}_x > P_{\overline{F}_i} \quad (23)$$

$$F_{\overline{P}_i} < \overline{F}_i < \overline{F}_x \quad (24)$$

что можно установить, доказав вспомогательные неравенства

$$j_2^1 > j_3^2 > j_4^3 \quad (25)$$

и учитывая, что все величины $j < 1$.

Эверетт [7] дал общее выражение для различных поправок на сжимаемость газа-носителя:

$$j_n^m = \frac{n}{m} \cdot \frac{(P_1/P_0)^m - 1}{(P_1/P_0)^n - 1} \quad (26)$$

Из изложенного выше очевидно, что при усреднении объемной скорости по длине колонки $n=2$, $m=1$; при усреднении давления по длине колонки или объемной скорости по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества $n=3$, $m=2$; при усреднении давления по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества $n=4$, $m=3$. В области традиционной хроматографии, т.е. при невысоких значениях давления и его перепада в колонке (при $P_1 \geq P_0$), обычно ограничиваются применением «классической» поправки j_3^2 , причем не учитывают изложенной выше специфики усреднения функций давления и скорости потока. Уравнения, содержащие поправки j_4^3 и даже j_5^4 предложены при исследовании хроматографических характеристик при повышенных давлениях газа-носителя [8,9].

Примечательно, что любая из величин j стремится к единице при уменьшении до нуля перепада давления в колонке, т.е. при $P_1/P_0 \rightarrow 1$, или, что то же самое, при $P_1 - P_0 = \Delta P \rightarrow 0$. Отсюда исторически возникла ошибочная интерпретация (см. напр. [10]) физического смысла удельного удерживаемого объема как предельного значения, экстраполированного к некоему идеальному процессу, для которого $P_1 \rightarrow P_0$, $P_1/P_0 \rightarrow 1$, $\Delta P \rightarrow 0$ и $j \rightarrow 1$. Соответственно, физический смысл классического фактора j_3^2 коррекции на сжимаемость газа интерпретируется так, что он рассматривается как поправка, позволяющая перейти от переменных давлений и переменных скоростей газа в колонке к квазиизобарному процессу при давлении $P_1=P_0$. Мы считаем, что, во-первых, логически нельзя объяснять физический смысл какой-либо величины путем формулирования гипотетических условий, в которых необходимость в этой величине отпадает. Во-вторых, чисто математически никакой позитивной информации из определенных выше гипотетических «идеальных» условий хроматографии извлечь не удастся, т.к. при $\Delta P \rightarrow 0$ в каждом сечении колонки $\frac{dP}{dx} \rightarrow 0$ и, соответственно,

$u \rightarrow 0$ (уравнение (6)), в том числе и в сечении, соответствующем выходу из колонки:

$$\lim_{P_1 \rightarrow P_0} u_0 = 0 . \quad (27)$$

Учитывая также, что $t_M \sim 1/u_0$ (см. ниже), нетрудно показать при строгом соблюдении правил проведения операций над пределами [11], что в этих условиях время выхода любого, в том числе и неударживаемого компонента, стремится к бесконечности, т.е. в «идеальных» изобарных условиях хроматографический процесс становится фикцией. В то же время допустимо утверждать, что фактор j_3^2 устанавливает соответствие между параметрами потока газа-носителя на входе и выходе колонки и вполне конкретными эффективными значениями параметров потока в колонке таким образом, что при использовании величины j_3^2 сжимаемый элюент как бы заменяется несжимаемым, имеющим постоянную объемную скорость \overline{F}_i и постоянное давление \overline{P}_x (но не $P_1 = P_0$). Напомним, что в реальных условиях ($P_1 > P_0$) указанные среднее по длине колонки давление \overline{P}_x и средняя по времени пребывания в колонке несорбирующегося вещества объемная скорость \overline{F}_i устанавливаются в одном и том же сечении колонки.

Статический коэффициент распределения и величины удерживания в газовой хроматографии

Статический коэффициент распределения вещества между газовой и жидкой фазами определяется как отношение равновесных концентраций в обеих фазах:

$$K_c = \frac{C_L}{C_G} , \quad (28)$$

где C_L и C_G – равновесные концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах соответственно, моль/см³.

Присутствие газообразного инертного и малосорбирующегося третьего компонента (газа-носителя) при невысоких значениях его давления в системе практически не влияет на значение K_c .

Запишем выражение (28) в виде

$$K_c = \frac{n_L}{n_G} \cdot \frac{V_G}{V_L} , \quad (29)$$

где n_G и n_L – количества вещества в жидкой и газовой фазах, V_G и V_L – объемы фаз.

Перейдем к динамическому хроматографическому процессу. Будем считать, что равновесие между газовой подвижной и жидкой неподвижной фазами устанавливается мгновенно в любой точке системы, а коэффициент распределения сорбата не зависит от давления. Естественно предположить, что отношение количеств перераспределяемого вещества в фазах при наступлении равновесия соответствует отношению времен пребывания молекул сорбата в сорбированном и несорбированном состояниях. В динамических условиях это отношение равно фактору удерживания (коэффициенту емкости колонки):

$$k = \frac{n_L}{n_G} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (30)$$

Тогда

$$K_c = \frac{t_R - t_M}{t_M} \cdot \frac{V_G}{V_L} \quad (31)$$

Газовый объем колонки $V_G = LA_G$. Выразим его через измеряемые в реальном эксперименте скорость газа-носителя на выходе из колонки (при P_0 и T_c) и время t_M пребывания в колонке неударживаемого компонента (мертвое время).

Для несорбирующегося вещества, используя уравнения (8) и (10), можно записать:

$$t_M = \int_0^L \frac{dx}{u} = \frac{1}{u_0 P_0} \int_0^L P dx = \frac{C}{u_0 P_0} \int_{P_0}^{P_1} P^2 dP = \frac{C}{u_0 P_0} \cdot \frac{1}{3} (P_1^3 - P_0^3) \quad (32)$$

Величину C можно найти, проинтегрировав (8):

$$\int_0^L dx = -C \int_{P_1}^{P_0} P dP, \quad L = \frac{C}{2} (P_1^2 - P_0^2),$$

откуда

$$C = \frac{2L}{P_1^2 - P_0^2} \quad (33)$$

Следовательно,

$$t_M = \frac{2}{3} \cdot \frac{L}{u_0 P_0} \cdot \frac{P_1^3 - P_0^3}{P_1^2 - P_0^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{L}{u_0} \cdot \frac{(P_1/P_0)^3 - 1}{(P_1/P_0)^2 - 1} \quad (34)$$

Значит

$$t_M = \frac{L}{u_0 \cdot j_3^2} \quad (35)$$

или через объемные скорости

$$t_M = \frac{LA_G}{F_{P_0, T_c} j_3^2} \quad (36)$$

С учетом (31) и (36) получим:

$$K_c = \frac{(t_R - t_M)}{V_L} \cdot F_{P_0, T_c} \cdot j_3^2 = \frac{t_R - t_M}{V_L} \cdot \bar{F}_i \quad (37)$$

Соотношение (37) показывает, что коэффициент распределения в условиях линейной равновесной хроматографии и ламинарного течения потока идеального газа-носителя через колонку связан с параметрами хроматографического удерживания, рассчитанными с использованием фактора j_3^2 , т.е. через среднее по времени значение объемной скорости газа-носителя \bar{F}_i в колонке.

Умножая числитель и знаменатель в выражении (37) на плотность неподвижной жидкой фазы при температуре колонки ρ_L , получим:

$$K_c = \frac{(t_R - t_M) F_{P_0, T_c} \cdot j_3^2 \cdot \rho_L}{\rho_L V_L} = \frac{(t_R - t_M) F_{P_0, T_c} \cdot j_3^2}{W_S} \cdot \rho_L = V_g^T \cdot \rho_L \quad (38)$$

В (38) мы получили, наконец, связь между термодинамически значимым коэффициентом межфазного распределения K_c и сформулированной Литтлвудом (1) величиной V_g^T удельного удерживаемого объема, выявив при этом смысл и значение фактора коррекции j_3^2 на сжимаемость подвижной фазы в предложенном Мартином и Джеймсом виде (2). V_g^T может рассматриваться как отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке объем газа-носителя, протекающего (за время $t_R - t_M$) через сечение колонки, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление газа-носителя \bar{P} и среднее (по времени) значение объемной скорости газа-носителя \bar{F}_i . Столь же правильно категоричное утверждение [2-4], что термодинамически значимы только те объемы удерживания (чистый, удельный), которые в соответствии с уравнением состояния идеального газа $PV=nRT=const$ приведены с помощью фактора j_3^2 к усредненному по длине колонки давлению \bar{P}_V .

В заключение следует отметить, что несмотря на то, что V_g^T определяется через некоторые усредненные (эффективные) значения газового потока внутри колонки, эта величина по (38) напрямую связана с термодинамическим коэффициентом распределения K_c и в условиях медленного течения потока идеального газа-носителя через колонку должна оставаться постоянной при разных значениях \bar{P} и ΔP и должна воспроизводиться на разных колонках и разных хроматографах (при идентичной температуре). Лишь в реальных хроматографических системах, особенно при больших \bar{P} и ΔP , динамический характер сорбции и влияние газа-носителя на коэффициент распределения K_c приводят к тому, что величина V_g^T оказывается зависимой от природы элюента, его среднего давления в колонке и скорости элюирования [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № КО357).

Библиографический список

1. Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T. // J. Chem. Soc., 1955. № 5. P. 1480-1489.
2. James A.T. and Martin A.J.P. // Biochem J. 1952. V. 50. № 5. P. 679-690.
3. Davankov V.A. // Chromatographia. 1996. V. 42, 111.
4. Davankov V.A. // Chromatographia. 1997. V. 44, 279-282.
5. Davankov V.A. // Chromatographia. 1998. V. 48, in press.
6. Parcher J.F. // Chromatographia. 1998. V. 47, 570-574.
7. Everett D.H. // Trans. Faraday Soc., V. 61, 1637-1645 (1965)
8. Schettler P.D., Eikelberger M., Giddings J.C. // Anal. Chem. 1967. V. 39. № 2, 146-156.
9. Cruickshank A.J.B., Gainey B.W., Young C.L. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 2 (542). P. 337-348.
10. Ettre L.S., Hinshaw J.W. // Chromatographia. 1996. V. 43. № 3/4, 159-162.
11. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1974. С. 103.
12. Вигдергауз М.С. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 7. С. 735-744.