

ХРОМАТОГРАФИЯ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. М. РОЩИНА

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*CHROMATOGRAPHY
IN PHYSICAL CHEMISTRY

T. M. ROSHCINA

Application of modern chromatography to different topics of physical chemistry is considered. The following fields of its application are discussed: the study of intermolecular interactions, thermodynamics of adsorption and solution, solids properties and chemical kinetics.

Рассмотрены возможности применения современных хроматографических методов в различных разделах физической химии, в том числе для изучения межмолекулярных взаимодействий, термодинамики адсорбции и растворения, физико-химических свойств твердых тел, кинетики химических превращений.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Хроматография – это прежде всего мощный метод разделения. Сегодня она заняла ведущее место среди методов анализа сложных смесей, и трудно найти область естественных наук, в которой бы не использовались достижения хроматографии. Однако следует учесть, что в хроматографическом процессе реализуются малейшие различия в физико-химических свойствах компонентов системы благодаря многократному повторению процессов распределения вещества между неподвижной фазой (жидкость или твердое тело, общий термин – сорбент) и подвижной фазой (жидкость или газ). Поэтому положение и форма хроматографических пиков дают не только информацию, необходимую для полной аналитической характеристики веществ, а определяются основными термодинамическими закономерностями и отражают различные кинетические параметры. В связи с этим хроматография применяется не только как аналитический метод, но также как метод измерения физико-химических величин. Сегодня хроматография используется для изучения адсорбционных явлений, термодинамики растворов, фазовых переходов, в кинетике, катализе и других разделах физической химии.

Ни один из методов исследования физико-химических характеристик систем твердое тело – газ, жидкость – газ или жидкость – твердое тело, включая статические, калориметрические или спектроскопические методы, не может сравниться с хроматографией по эффективности и широте использования. С помощью хроматографии можно исследовать изомеры и изотопы водорода, нейтральные молекулы и ионы, неорганические и органические соединения, природные и синтетические полимеры, белки, вирусы и даже живые клетки.

Сказанное относится ко всем многочисленным методам и вариантам методов хроматографии (газовая, жидкостная, ионообменная и др.) [1–3]. Предметом статьи является описание возможностей использования одного из методов хроматографии, а именно газовой хроматографии, в физической химии, поскольку область применения ее наиболее широка. С описанием

метода газовой хроматографии и основными понятиями можно познакомиться в статье К.Н. Зеленина [1].

Какие же преимущества имеет метод газовой хроматографии перед соответствующими статическими или калориметрическими методами измерения физико-химических величин? Прежде всего это возможность работы в широком интервале температур (от -180 до 800°C), а следовательно, и значительно более широкий выбор исследуемых веществ (сорбатов) – от газов и жидкостей до твердых веществ, в том числе и агрессивных. Метод выгодно отличается быстротой измерения, возможностью применения простой и доступной аппаратуры. Поскольку колонка обладает и разделятельными свойствами, можно в одном опыте исследовать несколько веществ и, что еще более важно, отказаться от тщательной предварительной их очистки. И наконец, благодаря высокой чувствительности газовая хроматография является незаменимым методом при изучении очень маленьких количеств сорбата, то есть при бесконечном разбавлении.

Несколько слов об основных ограничениях метода газовой хроматографии. Исследуемые сорбаты должны быть летучими и термически устойчивыми веществами. Газовая хроматография практически непригодна, если размер молекулы сорбата сопоставим с размерами пор адсорбента, так как из-за замедления процессов диффузии трудно ожидать, что за относительно короткое время пребывания вещества в колонке поры будут доступны для адсорбции исследуемых молекул. Кроме этого, статические и калориметрические методы дают возможность получать более надежные результаты в широкой области концентраций, поскольку в этом случае обеспечивается лучший контроль за установлением термодинамического равновесия, но они мало пригодны, если приходится исследовать микроколичества вещества.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

В случае газовой хроматографии газ протекает через хроматографическую колонку с конечной скоростью, следовательно, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Однако при благоприятных условиях (выбор оптимальной скорости подвижной фазы, размера пор материала, размера и формы зерен сорбента, их упаковки, температуры и других условий) реальные процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным. Такие процессы описываются уравнениями теории равновесной хроматографии, и при этом наблюдается хорошее совпадение результатов газохроматографического ис-

следования и данных, полученных калориметрическими или статическими методами [2, 3].

Основой для расчета физико-химических величин служат такие параметры хроматографических пиков, как время удерживания (время выхода максимума пика), его форма, ширина и площадь, а также их зависимость от температуры [2, 3].

При бесконечном разбавлении обычно подразумевают, что мы имеем дело с областью Генри, где наблюдаются только межмолекулярные взаимодействия сорбат – неподвижная фаза, а взаимодействием молекул сорбата между собой можно пренебречь [2, 3]. В этом случае хроматографические пики являются симметричными, а время удерживания не зависит от количества введенного вещества (на рис. 1 выделены красным цветом). При заданных условиях опыта время удерживания является однозначной характеристикой выходящего компонента. Однако это время зависит от скорости газа-носителя (обычно гелия или азота) и температуры. Поэтому с термодинамическими характеристиками системы (энергия Гиббса, теплота и энтропия сорбции) непосредственно связан удерживаемый объем V_R , который равен произведению времени удерживания t_R на объемную скорость газа-носителя F : $V_R = t_R F$. В

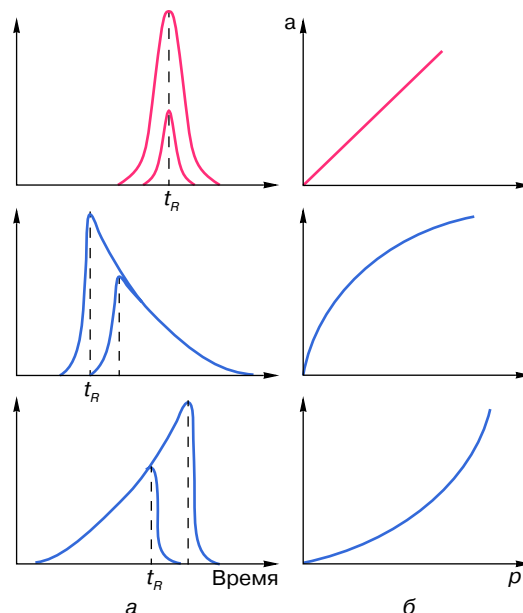


Рис. 1. Формы хроматографических пиков (а) и соответствующие им формы изотерм адсорбции (б). Красными линиями выделены симметричные пики и характерная для них изотерма Генри. Изотермы построены по точкам, вычисленным из отдельных хроматографических пиков (увеличение высоты пика пропорционально росту количества введенного вещества), t_R – время удерживания (время выхода максимума пика)

точных физико-химических исследованиях в уравнение для расчета удерживаемого объема вводят поправки, учитывающие температуру и давление в колонке, а также время прохождения через колонку газа-носителя. Поскольку время удерживания зависит также от массы неподвижной фазы g в колонке, а в случае адсорбентов и от их удельной поверхности S , рассчитывают величины V_g или V_a по уравнениям $V_g = V_R/g$ или $V_a = V_R/gS$. При близких к нулевым заполнениях поверхности удерживаемый объем V_a равен константе Генри адсорбционного равновесия K_H [2–4]. При бесконечно малой концентрации растворенного вещества константа Генри K , равная отношению равновесных молярных концентраций пробы в данной неподвижной жидкой фазе и газовой фазе, связана с удерживаемым объемом следующим соотношением: $K = \rho V_g$, где ρ – плотность неподвижной жидкой фазы при температуре колонки [5]. Из термодинамики [6] вытекает связь энергии Гиббса адсорбции или растворения ΔG^0 с удерживаемым объемом и возможность определения теплоты q (энтальпии ΔH^0), а также энтропии сорбции ΔS^0 из температурной зависимости удерживаемых объемов. К примеру при адсорбции:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K_H = -RT \ln V_a, \\ \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad \Delta H^0 = -q, \\ \ln V_a &= \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{aligned}$$

ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 характеризуют изменение соответствующих термодинамических величин в процессе адсорбции. Например, в первом приближении $\Delta S^0 = S_{\text{адс}}^0 - S_{\text{газ}}^0$, где $S_{\text{адс}}^0$ – энтропия вещества в адсорбированном состоянии, а $S_{\text{газ}}^0$ – энтропия газообразного вещества. Верхний индекс (маленький нолик при термодинамических величинах) означает выбор стандартного состояния, как это принято в термодинамике [6].

Существуют способы и прямого газохроматографического измерения термодинамических величин в области довольно больших концентраций. Экспериментально это реализуется путем дозирования пробы большого объема. Обычно допускают, что искажение формы пика от симметричного, соответствующего изотерме Генри к пикам с растянутым задним краем или растянутыми передними краями объясняется только отклонением равновесной изотермы сорбции от изотермы Генри. Зная площадь и время выхода максимума пика, а также количество введенного в колонку вещества, можно легко рассчитать изотерму адсорбции или растворения при заданной температуре. Простой метод расчета изотерм из хроматограмм был разработан Глюкауфом [3]. На рис. 1 приведены примеры хроматогра-

фических пиков разной формы и соответствующих им изотерм адсорбции.

Измерив изотермы при нескольких температурах, по уравнению, подобному уравнению (1), можно рассчитать изостерические теплоты адсорбции для данного заполнения поверхности (величины адсорбции) [2–4]. Исследования термодинамических характеристик систем не только вносят существенный вклад в развитие науки о поверхности и процессах разделения, но и способствуют лучшему пониманию сил взаимодействия.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХРОМАТОГРАФИИ

Девиз хроматографии «схвати, поддержи и отпусти» вполне оправдан, поскольку хроматография подчиняется законам физической адсорбции или растворения, происходящих под действием сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий.

Хотя все межмолекулярные взаимодействия имеют единую природу, их подразделяют на отдельные виды: дисперсионные, индукционные, электростатические (ориентационные), а также водородная связь и донорно-акцепторные взаимодействия [6]. В хроматографии в зависимости от химической природы молекул и неподвижных фаз могут проявляться различные взаимодействия. При этом из соображений удобства взаимодействия принято называть неспецифическими, если они обусловлены дисперсионными силами, и специфическими, если они связаны с любым из рассмотренных выше взаимодействий, вызванных особенностями распределения электронной плотности на периферии отдельных связей или звеньев исследуемой пробы и неподвижной фазы [2, 3, 5].

Рассмотрим несколько примеров, дающих качественные представления о межмолекулярных взаимодействиях, термодинамических величинах и их связи со строением адсорбированных молекул и природой поверхности адсорбентов.

СВЯЗЬ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ С ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДОЙ ПОВЕРХНОСТИ И АДОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Примером простейшего однородного, непористого и неполярного адсорбента является графитированная термическая сажа (ГТС), поскольку вся реальная поверхность этого материала образована плоскими, одноатомными базисными гранями графита. На ГТС главную роль играет дисперсионное (неспецифическое) взаимодействие с любыми молекулами. Известно, что энергия дисперсионного притяжения E растет с увеличением поляризуемости молекул α и падает пропорционально расстоянию от поверхности R в шестой степени:

$E = C\alpha/R^6$, где C – некоторая постоянная для данной адсорбционной системы [6]. Поэтому при адсорбции на плоской поверхности в отличие от растворения в объемной фазе незначительные отличия в форме и размерах молекул ведут к существенному изменению величин удерживания.

Иллюстрацией могут служить следующие данные. На плоской поверхности компактные молекулы циклических углеводородов удерживаются много слабее *n*-алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле, поскольку они имеют меньшее число контактов с поверхностью. Так, *транс*-декалин как бы стоит на пяти атомах водорода, *цис*-декалин – на четырех, адамантан – всего на трех, но все десять звеньев вытянутой молекулы *n*-декана могут расположиться на плоской поверхности наиболее выгодным для взаимодействия образом (рис. 2). Поэтому теплоты адсорбции и удерживаемые объемы этих соединений достаточно сильно различаются, что позволяет легко их разделить, в том числе и изомеры декалина, на короткой колонке с ГТС.

Ниже приведены теплоты адсорбции q в кДж/моль на графитированной термической саже [2].

Связь структура–удерживание на неполярном адсорбенте

Вещество	q
Адамантан	39,0
<i>цис</i> -Декалин	48,1
<i>транс</i> -Декалин	50,3
<i>n</i> -Декан	60,2
Этан	18,9
Этилен	18,0
Ацетилен	17,7

Теперь известно множество примеров, подтверждающих, что ГТС представляет собой наиболее удобный адсорбент для исследования и разделения соединений, различающихся только геометрической структурой, то есть структурных и стереоизомеров [2–5].

Попробуем разобраться, как влияет появление в молекуле двойной и тройной связи на примере этана, этилена и ацетилена на величины удерживания на поверхности ГТС. В ряду этих соединений на энергию адсорбции влияют три фактора: уменьшение числа атомов водорода, изменение геометрии молекулы, уменьшающее равновесное расстояние между атомами углерода и поверхностью, и изменение гибридизации атомов углерода в молекуле (переход от sp^3 - к sp^2 - и sp -гибридизации). Поскольку адсорбция на неполярной поверхности ГТС носит в основном неспецифический характер, уменьшение числа атомов водорода, а следовательно, и уменьшение поляризуемости молекулы оказывают здесь преобладающее влияние (хотя второй и третий

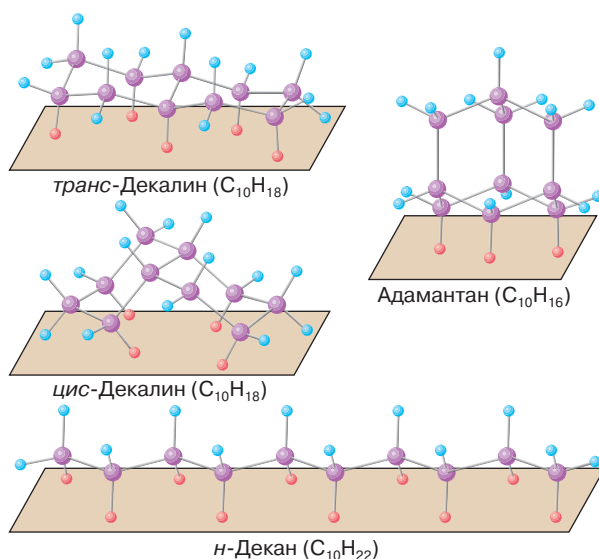


Рис. 2. Структура молекул и их расположение на плоской поверхности графитированной термической сажи. Цветом выделены атомы водорода, на которых «стоят» молекулы

факторы приводят к небольшому усилению взаимодействий с ГТС). В связи с этим термодинамические характеристики адсорбции падают при переходе от этана к этилену и далее к ацетилену. Подобные закономерности наблюдаются и при изучении гомологов этих соединений, что способствовало успешному применению углеродных материалов для определения следов ненасыщенных соединений в насыщенных или менее ненасыщенных соединениях.

Систематические исследования адсорбционных свойств ГТС, выполненные под руководством выдающегося ученого А.В. Киселева, привели к разработке специального хроматографического метода, названного хроматоскопией [2]. С помощью хроматоскопии можно на основании величин удерживания определять отдельные детали строения молекул, предсказывать последовательность выхода соединений из колонки, а в некоторых случаях и идентифицировать компоненты очень сложных смесей.

ГТС служит также идеальным модельным адсорбентом для исследования межмолекулярных взаимодействий в широкой области концентраций, то есть при больших заполнениях поверхности.

Познакомимся с некоторыми типичными зависимостями теплоты адсорбции q от количества адсорбированного вещества a . В случае адсорбции молекул аргона или алканов теплота адсорбции за счет сильного неспецифического взаимодействия с ГТС больше теплоты конденсации L (рис. 3, а). При постепенном заполнении

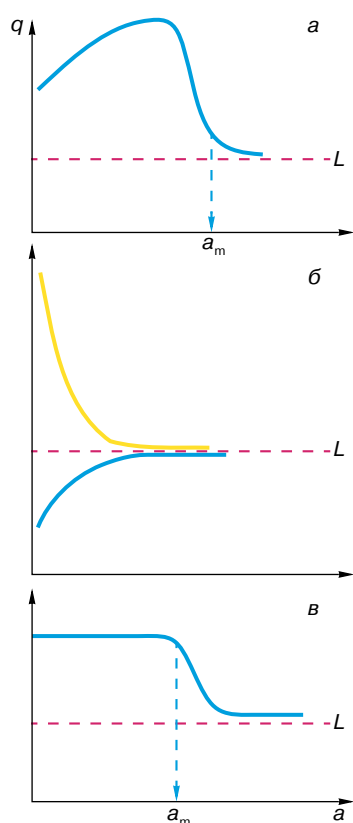


Рис. 3. Примеры типичных зависимостей теплоты адсорбции q от величины адсорбции a на однородном и неполярном адсорбенте (в частности, на ГТС). Случай сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и сильного взаимодействия адсорбат–адсорбат (а); случай слабого взаимодействия адсорбат–адсорбент и сильного взаимодействия адсорбат–адсорбат (б); случай сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и слабого взаимодействия адсорбат–адсорбат (в). Желтой линией на рис. 3, б изображено типичное изменение теплоты адсорбции на неоднородной поверхности. L – теплота конденсации; a_m – заполнение мономолекулярного слоя

первого слоя q сначала растет из-за проявления притяжения адсорбат–адсорбат. Вблизи завершения образования плотного монослоя из адсорбированных молекул теплота адсорбции резко падает и с дальнейшим заполнением поверхности приближается к теплоте конденсации, а вещество в адсорбированном состоянии становится подобно жидкости. К примеру, при малых величинах адсорбции теплота адсорбции n -пентана на ГТС равна 37 кДж/моль, а теплота конденсации – 26 кДж/моль.

Иная картина наблюдается в случае адсорбции молекул, способных к слабому неспецифическому, но сильному специфическому взаимодействиям, в част-

ности к образованию водородных связей. Для воды или спиртов теплоты адсорбции при низких заполнениях поверхности очень малы и меньше теплоты конденсации (для этанола на ГТС $q = 30$, а $L = 43$ кДж/моль). Слабые дисперсионные силы не могут удержать эти молекулы на поверхности неполярного адсорбента. Увеличение количества адсорбированного вещества обеспечивает ассоциацию молекул за счет образования водородных связей, возникающих между адсорбированными молекулами. В результате этого теплота адсорбции резко растет и может достигать величины, равной теплоте конденсации (рис. 3, б).

Если при адсорбции наблюдается сильное взаимодействие молекулы с адсорбентом, а притяжение адсорбированных молекул друг к другу пренебрежимо мало (в частности, этому условию близко отвечает адсорбция на ГТС бензола, для которого $q = 43$, а $L = 34$ кДж/моль), то в области заполнения монослоя теплота адсорбции практически постоянна. Однако при полимолекулярной адсорбции q резко падает, приближаясь к теплоте конденсации (рис. 3, в). Модель БЭТ основана именно на таких случаях проявления межмолекулярных взаимодействий в адсорбции [4].

Зависимости теплоты адсорбции от заполнения поверхности, полученные на ГТС, типичны для однородных и неполярных адсорбентов. Реальные же образцы твердых тел большей частью имеют в той или иной степени неоднородную поверхность, и для них нехарактерен одинаковый химический состав на всех ее участках атомных или молекулярных размеров. Следствием этого является непостоянство энергии адсорбции по всей поверхности. Молекулы взаимодействуют в первую очередь с теми местами поверхности, где теплота адсорбции имеет наибольшее значение; эти участки называют самыми активными. Поэтому изменение теплоты адсорбции, вызванное неоднородностью поверхности, с увеличением количества адсорбированного вещества часто имеет вид, представленный на рис. 3, б, желтой линией. Понятно, что, когда активные участки заполнены, значение теплоты адсорбции на остальной поверхности значительно снижается.

Существует множество твердых тел, при адсорбции на которых преобладают специфические взаимодействия. Мы остановимся на пористых кремнеземах, поскольку многие полезные свойства, о которых рассказано в статье Г.В. Лисичкина [8], сделали кремнеземы ведущими адсорбентами для жидкостной хроматографии и обеспечили применение этих материалов во многих областях сорбции и катализа.

В отличие от неполярных адсорбентов на кремнеземах этан адсорбируется слабее этилена, а ацетилен – сильнее этилена. Причина в изменении порядка удерживания этих соединений кроется в увеличении вклада

специфического взаимодействия в адсорбцию за счет образования достаточно сильных водородных связей между гидроксильными группами поверхности кремнезема и π -связями ненасыщенных соединений, например $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{C}_2\text{H}_2$. Удаление гидроксильных групп с поверхности кремнезема при нагревании приводит к резкому падению теплот адсорбции молекул, способных к образованию водородной связи. Наличие на поверхности кремнезема примесей алюминия или других атомов, образующих сильные кислотные центры Льюиса, вызывает значительное увеличение энергии адсорбции молекул, обладающих электронодонорной способностью. Поэтому для кремнезёмов нередко характерны зависимости теплоты адсорбции полярных соединений от величины адсорбции, которые наблюдаются на неоднородных поверхностях (рис. 3, б).

Однако не только теплота, но и энтропия адсорбции являются ее важнейшими характеристиками. Вспомним, что энтропия адсорбции – это изменение энтропии вещества при переходе его из газообразного состояния в адсорбированное. Известно, что процесс адсорбции сопровождается уменьшением подвижности молекул (потерей числа их степеней свободы), так как неупорядоченное хаотичное движение молекул по всему объему заменяется более упорядоченным и организованным движением только по поверхности. Поэтому процесс адсорбции всегда характеризуется снижением энтропии. На ГТС экспериментальные значения энтропии адсорбции практически совпадают с рассчитанными с применением теоретической модели, соответствующей потере одной поступательной степени свободы, то есть модели свободного движения адсорбированных молекул вдоль поверхности. Оказалось, что на кремнеземах с химически привитыми алкильными группами наблюдается более сильное уменьшение энтропии адсорбции, чем на плоской поверхности ГТС. Это позволило заглянуть в молекулярный механизм взаимодействия и предположить, что адсорбированные молекулы могут проникать внутрь конформационно подвижного привитого слоя, как бы растворяясь в нем. На рис. 4 видно, каким образом молекулы декалина могут устраиваться на поверхности кремнезема с химически привитыми октильными группами.

Итак, изучение термодинамики адсорбции (или растворения) позволяет, с одной стороны, понять природу этих процессов и, следовательно, роль влияющих на них факторов, а с другой – служит основой развития самой хроматографии.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В современной литературе исследования физико-химических характеристик разнообразных твердых ма-

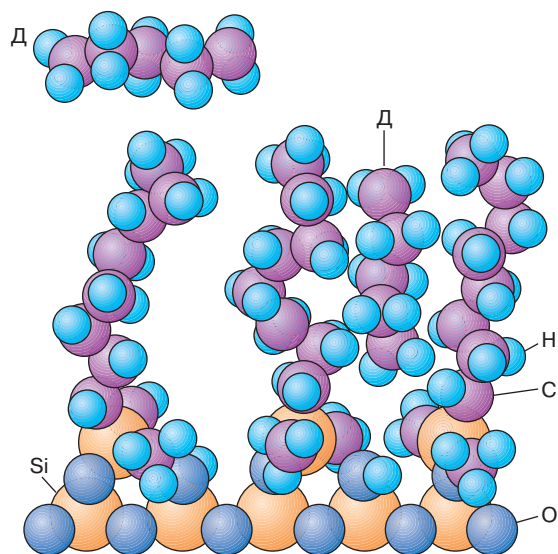


Рис. 4. Модели химически привитых к поверхности кремнезема октильных групп, а также взаимодействующих с ними молекул декалина (Д)

териалов, включая полимеры, наполнители, катализаторы и, конечно, сорбенты, с помощью подходящих молекул-зондов даже получили специальное название “обращенной газовой хроматографии”.

К примеру, хроматографические данные часто применяют для исследования фазовых переходов, характерных для полимеров, жидких кристаллов или привитых слоев в химически модифицированных кремнеземах. При этом на графиках, отражающих зависимость $\ln V_g$ молекул-зондов от обратной температуры, четко фиксируются фазовые переходы, и в области температур фазовых переходов можно наблюдать скачки параметров удерживания, а не традиционное линейное их уменьшение с ростом температуры (рис. 5).

Уникальные свойства жидких кристаллов, в частности возможность решения сложнейшей задачи селективного разделения изомеров положения (алкил- и галоидзамещенных производных бензола, фенолов и полициклических ароматических соединений), обусловлены наличием дальнего ориентационного порядка геометрически анизотропных молекул. Жидкие кристаллы лучше растворяют вещества с длинными молекулами, которые легче встраиваются в жидкокристаллическую “решетку”. Так, жидкокристаллический сорбент с *n,n'*-азоксифенетолом сильнее удерживает *para*-замещенные производные бензола, чем *meta*-замещенные [5]. Селективность рассматриваемых фаз часто наибольшая при температуре чуть выше точки перехода из твердого в жидкокристаллическое состояние. Другие

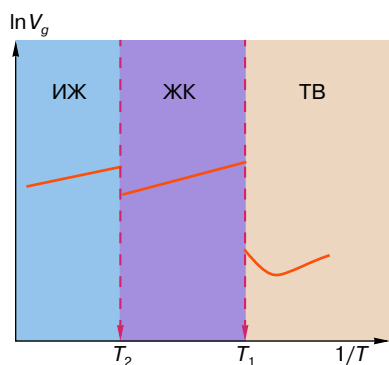


Рис. 5. Одна из обычных зависимостей логарифма удерживаемого объема $\ln V_g$ вещества от обратной температуры на жидкокристаллических сорбентах. T_1 и T_2 – температуры фазовых переходов; ТВ – твердое, ЖК – жидкокристаллическое и ИЖ – изопротное жидкое состояния

интересные сведения о жидких кристаллах можно найти в статьях В.П. Шибаева [9, 10].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Знание структурных характеристик твердых тел (удельной поверхности, объема и размеров пор) столь же необходимо для понимания их поведения во многих процессах, как и знание химической природы этих тел. Одной из наиболее важных структурных характеристик является удельная поверхность. Поэтому наряду с классическими адсорбционными методами успешно применяются экспрессные методы определения величины удельной поверхности разнообразных материалов с помощью газовой хроматографии [3, 4].

Из существующих хроматографических методов определения удельной поверхности наибольшее признание получил метод тепловой десорбции, с помощью которого можно измерять удельные поверхности твердых материалов с разной химической природой, дисперсностью и пористой структурой. Метод очень прост и имеет высокую чувствительность, что позволяет определять удельные поверхности от 0,01 до 600 м²/г. В этом методе смесь адсорбирующегося вещества (обычно азота) с газом-носителем (гелием) пропускают через колонку с исследуемым материалом до установления адсорбционного равновесия. Затем колонку помещают в сосуд с жидким азотом. Происходит адсорбция азота, после завершения которой сосуд убирают и быстро нагревают колонку до комнатной температуры, при этом азот десорбируется (в этом и причина названия метода), а соответствующий пик регистрируется с помощью

хроматографического детектора. Пользуясь тем, что величина площади пика азота пропорциональна общей поверхности твердого тела, можно определить поверхность неизвестного материала, сравнивая ее с площадью пика эталонного образца с известной поверхностью и близкой химической природой. Например, для оценки удельной поверхности кремнеземов в качестве эталонного адсорбента лучше использовать только кремнезем.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА КАК ХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Хроматографическую колонку можно рассматривать не только как устройство, в котором происходит разделение компонентов смеси, но и как реактор, в котором наряду с разделением происходят химические превращения. Реагентом может быть вещество пробы, твердая или жидкая неподвижная фаза, а в определенных случаях также газ-носитель. Колонку, которая при этом выполняет одновременно функции компонента реакции и участка разделения, называют хроматографическим реактором.

Если гетерогенную химическую реакцию осуществляют в микрореакторе, заполненном катализатором, за которым присоединена хроматографическая колонка для анализа реакционной смеси, то такой метод реакционной газовой хроматографии получил название импульсного. Процессы, протекающие в микрореакторе и в хроматографическом реакторе, в какой-то мере аналогичны. Их основное различие состоит в том, что размер микрореактора на один-два порядка меньше размера хроматографического реактора. Это приводит к тому, что реактор не может выполнить разделительной функции. Разделение полностью берет на себя включенная за реактором хроматографическая колонка.

Преимуществом метода реакционной газовой хроматографии являются в первую очередь высокая экспрессность и большая экономия реактивов и катализатора. Метод дает возможность проводить изучение катализатора в условиях, близких к технологическим, рассчитывать энергию активации, а также изучать кинетику и механизм гомогенных некаталитических реакций [5, 7].

Хотелось бы отметить, что хроматографические методы приобрели популярность и широкое распространение при определении температур кипения и плавления, коэффициентов диффузии, давления пара, молярных масс, входят в перечень прецизионных методов изучения термодинамики разбавленных растворов и других физико-химических величин. Такие исследования интересны не только с теоретической точки зрения, но и служат ключом к успешному решению

конкретных практических задач химии, биологии, медицины и экологии.

В заключение выражаю сердечную благодарность Соросовскому профессору П.М. Зоркому и доценту кафедры физической химии А.Е. Ободовской, оказавшим помощь в оформлении рисунков к статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленин К.Н. Газовая хроматография в медицине // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 20–25.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
4. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2. С. 89–94.
5. Руководство по газовой хроматографии: В 2 ч. / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 480 с.; Ч. 2. 510 с.
6. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
7. Яновский М.И., Березкин В.Г., Газиев Г.А., Берман А.Д. // Прикладная хроматография / Под ред. К.И. Сакодынского. М.: Наука, 1984. С. 64–75.
8. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование минеральных веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 52–59.
9. Шибеев В.П. Необычные кристаллы или загадочные жидкости // Там же. № 11. С. 37–46.
10. Шибеев В.П. Жидкокристаллические полимеры // Там же. 1997. № 6. С. 40–48.

Рецензент статьи Б.Д. Сумм

* * *

Татьяна Михайловна Рощина, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – химия поверхности, адсорбция и газовая хроматография. Соавтор более 80 научных публикаций, в том числе шести учебных пособий.