



УДК 541.183

## Расчет эффекта конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата

Долгоносов А.М., Прудковский А.Г.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

### Аннотация

Показано, что поверхность полимерной фазы «прогибается» под молекулой адсорбата, а при определенных условиях для циклических молекул реализуется механизм «поглощения макромолекулой» и последующее растворение в жидкой фазе. Эффект обусловлен конформационной перестройкой макромолекулы поверхности неподвижной фазы с образованием сферической полости вокруг молекулы адсорбата в результате их достаточно длительного взаимодействия. Выводы теории, продемонстрированные на примерах расчетов, подтверждаются экспериментальными данными, взятыми из литературы.

**Ключевые слова:** газо-жидкостная хроматография, адсорбция, межфазовое распределение, макромолекула, конформационная перестройка, межмолекулярное взаимодействие, сквалан, показатель несвободы

It is shown that surface of the polymer phase is “bended” by adsorbate molecule, and under certain conditions for cyclic molecules the mechanism of “absorption by a macromolecule” is realized with dilution in liquid phase after that. This effect is conditioned by macromolecular conformational rearranging on the surface of stationary phase and formation of spherical cavern about adsorbate molecule in result of their sufficiently long time interaction. Theoretical conclusions demonstrated by examples of calculations are validated by experimental data from literature.

**Keywords:** gas-liquid chromatography, adsorption, inter-phase distribution, macromolecule, conformational rearranging, inter-molecular interaction

### Введение

Малая молекула, попадающая в плотную среду больших молекул, как правило, выталкивается из нее, так как в условиях примерно сохраняющейся внутренней энергии системы внедряемой молекуле необходимо произвести работу по увеличению объема (рис.1).

С другой стороны, изменением объема можно было бы пренебречь при помещении молекулы внутрь полимерной цепи макромолекулы, свернутой клубком. Эта идея получила количественную интерпретацию в работе [1], где мы рассмотрели один из наиболее вероятных механизмов, приводящих к растворению небольших молекул адсорбата в полимерной неподвижной фазе в газо-жидкостной хроматографии.

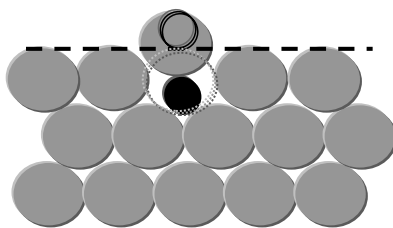


Рис. 1. Увеличение объема плотного слоя твердых сфер при обмене местами одной из них и малой сферы, лежащей на поверхности (исходный вариант показан контурами)

Система «молекула адсорбата — макромолекула неподвижной фазы» моделировалась полый сферой (точнее, сферическим сегментом), образованной звеньями макромолекулы, куда помещалась молекула адсорбата (рис.2).

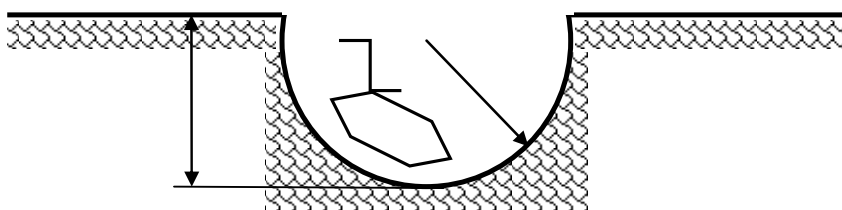


Рис. 2. Модельные представления о геометрии поверхности фазы полимера  $l$  в месте фиксации молекулы адсорбата  $2$ . Показаны радиус и высота сферического сегмента.

Был выведен критерий  $\zeta$  для различия молекул, способных к растворению ( $\zeta \geq 1$ ), от прочих; его вид:

$$\zeta = \alpha^{s/2} \left( \frac{K_A}{K_0} \right)^{1-s/2} \sqrt{\frac{m_A}{m_M}}, \quad (1)$$

где  $\alpha = 2^{-7/2} [1 + (m_A/m_M)^{2/3}]^{-1/2}$ ,  $s$  — число поступательных степеней свободы молекулы адсорбата,  $m_A$  — масса молекулы адсорбата,  $m_M$  — масса макромолекулы неподвижной фазы,  $K_0 = (\pi/\sqrt{6}) l_1 \sqrt{N}$ ,  $N$  — число звеньев,  $l_1$  — длина звена (куновского сегмента) макромолекулы,  $K_A$  — константа Генри адсорбции молекулы адсорбата на поверхности неподвижной фазы.

По определению величина критерия пропорциональна той части периода адсорбции молекулы, когда можно говорить о ее непрерывном взаимодействии с одной макромолекулой поверхности. Если этот интервал превышал время релаксации макромолекулы, делался вывод о возможности растворения по изучаемому механизму. Одним из результатов работы явился вывод о том, что механизм поглощения молекулой жидкой фазы молекулы адсорбата, свободно передвигающейся вдоль ее поверхности, реализоваться не может; напротив, макромолекула способна окружить молекулу адсорбата, которая потеряла частично или полностью поступательные степени свободы.

В настоящей работе проводится дальнейшее изучение взаимодействия органических молекул с хроматографической жидкой фазой, с учетом топологии и других структурных характеристик молекул и макромолекул, обсуждаются эффекты,

предсказанные теорией и обнаруженные путем анализа экспериментальных данных газовой хроматографии.

### Теоретическая часть

Принцип растворения адсорбата по механизму поглощения макромолекулой может осуществиться в системе, содержащей циклическую молекулу и поверхность, образованную макромолекулами, имеющую выступы. Выступы должны быть соразмерны внутренней части кольца. Эффект фиксации циклической молекулы адсорбата на выступе поверхности адсорбента был рассмотрен в [2,3]. На рис.3 схематично представлено расположение кольца молекулы при взаимодействии с выступом на поверхности; стрелками показаны направления, в которых движение молекулы может быть невозможным. В зависимости от относительных размеров кольца и выступа молекула теряет либо две поступательные степени свободы, либо четыре степени свободы: 2 поступательные и 2 вращательные. Подчеркнем, что этот эффект имеет топологическую причину: кольцо, лежащее на поверхности и притянутое ею, не может пересечь ее выступа. Ациклические молекулы таких затруднений при перемещении вдоль поверхности не испытывают.

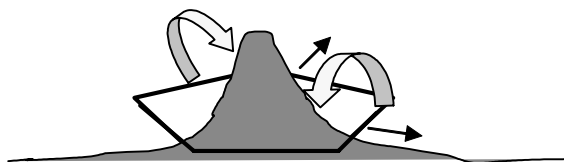


Рис. 3. Ограничение свободы движения циклической молекулы при попадании кольцом на выступ шероховатого адсорбента. Показаны две поступательные и две вращательные степени свободы, которых молекула может лишиться

Выражение для константы Генри  $K_A$  получено из известного представления ее в виде статистического интеграла [4,5] путем приближенного интегрирования функции распределения адсорбированных молекул по пространству методом перевала и последующего интегрирования по углам [6-9]:

$$K \approx \rho \sqrt{2\pi/(mnX)} \cdot \exp X, \quad (2)$$

где

$$X = -\frac{U + T\Delta C}{RT} = X_{plane} + \frac{\vartheta}{2}, \quad (3)$$

$\rho$  — равновесное расстояние (с учетом усреднения по углам) между центром адсорбированной молекулы и ядрами атомов поверхности;  $m$  и  $n$  — показатели степеней потенциала Леннард-Джонса;  $X_{plane}$  — значение энергетического параметра в случае плоского (в смысле: не шероховатого) адсорбента;  $R$  — газовая постоянная;  $U$  — потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия, которая может быть представлена в виде произведения стандартной энергии адсорбента ( $U_0$ ) на обобщенный заряд адсорбата ( $Q$ ) [9]:

$$U = U_0 Q; \quad (4)$$

$\Delta C$  — изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции;  $\vartheta$  — показатель несвободы — среднее число степеней свободы, которые теряет молекула адсорбата при взаимодействии с поверхностью. Очевидна связь:

$$s = \begin{cases} 2 - \vartheta, & \vartheta \leq 2 \\ 0, & \vartheta > 2 \end{cases} \quad (5)$$

Из статистической физики известно [10], что каждая поступательная степень свободы вносит в величину теплоемкости вклад, равный  $R/2$ . Отношение теплоемкости к газовой постоянной входит в выражение для константы Генри (2,3) как слагаемое в показателе экспоненты, поэтому уменьшение числа степеней свободы на две приводит к росту логарифма константы Генри на величину порядка единицы.

При помещении молекулы адсорбата в полость расстояния, преодолеваемые валентными электронами для участия в вандерваальсовых взаимодействиях, уменьшаются по сравнению с аналогичной системой, где поверхность плоская. Соответственно уменьшается число экранированных электронов у молекулы адсорбата. Экранированные электроны — это электроны ковалентных связей, удаленные от поверхности дальше радиуса экранирования, зависящего от характеристик этих связей [9,11]. Таким образом, второй эффект, приводящий к усилению взаимодействия молекулы с поверхностью жидкой фазы, связан с уменьшением числа экранированных электронов. Отметим, что этот фактор начинает работать только при достижении определенной глубины полости ( $h$ ) в результате ограничения степеней свободы адсорбата.

Рост константы Генри по указанным причинам может оказаться достаточным для превышения критерием  $\zeta$  единицы, что приведет к поглощению макромолекулой молекулы адсорбата.

Критерий  $\zeta$  связан с показателем несвободы формулами (1,5). Показатель несвободы  $\vartheta$  определяется по формуле [3,9]:

$$\vartheta = 2[1 - \exp(-vS_c)] \left[ 1 + \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{0.851U_0Q\lambda^2}{RT} + 2 - (Q_c - Q_a)\frac{g}{2}\right]} \right], \quad (6)$$

где  $v$  — плотность выступов на поверхности адсорбента,  $\lambda$  — полувысота выступов в атомных единицах;  $Q = \left(\sum V_j\right)^{3/4}$  — обобщенный заряд жесткой молекулы в атомных единицах,  $Q_c, Q_a$  — обобщенные заряды циклической и ациклической частей молекулы, соответственно; имеет место связь:  $Q^{4/3} = Q_c^{4/3} + Q_a^{4/3}$  — закон сложения обобщенных зарядов при вычислении вандерваальсовой энергии;  $S_c$  — площадь цикла в молекуле адсорбата; коэффициент, связывающий обобщенный заряд и число степеней свободы:

$$g = \left(\sum \mu_j V_j\right)^{-3/4}, \quad (7)$$

$V_j$  — электронный объем  $j$ -го атома — линейная комбинация чисел валентных электронов,  $\mu_j = m_j / \sum m_j$  — отношение массы атома с индексом  $j$  к массе молекулы.

## Математические модели и программы

Очевидно, что для рассмотрения новых аспектов взаимодействия сложных органических молекул и неподвижной фазы в рамках газо-жидкостной хроматографии необходимо иметь достаточно совершенный теоретический инструмент, лишенный подгоночных параметров. В ряде работ [6-9] нами разработана нелинейная теория мономолекулярной адсорбции, все параметры которой имеют физический смысл и могут быть рассчитаны из первых принципов. Теория развита настолько, что позволяет решать некоторые задачи хроматоскопии. Она явилась базой для разработки компьютерных программ, с помощью которых производится расчет адсорбции.

Используемые в настоящей статье для расчета константы Генри ( $K_A$ ) программы, моделирующие адсорбцию органических молекул на однородных адсорбентах, GEOMOL и THENRY, разработаны авторами в среде DELPHI [9].

Пространственная модель молекулы рассчитывается с помощью программного продукта ChemWindows компании CambridgeSoft. На этом этапе определяются устойчивые конформеры и оценивается их распределение в свободном состоянии.

Файл с декартовыми координатами атомов молекулы и матрицей связности, задающей ее структуру, поступает на вход программы GEOMOL, к исходным данным которой, кроме того, относятся: таблица кратности связей, таблица характеристик атомов (масса, атомный номер, число электронов внешней оболочки, создающих связи и неподеленные пары), барьеры вращения по связям, оси симметрии ненасыщенных структур; характеристики поверхности адсорбента (размеры и укладка атомов).

На первом этапе определяются ориентации молекулы относительно поверхности. В качестве таковых считаются положения, определяемые трехточечным касанием молекулы с адсорбентом. Для каждой ориентации определяются телесный угол и число экранированных электронов. Телесный угол используется в программе THENRY при усреднении константы Генри по ориентациям.

На втором этапе производится расчет обобщенного заряда, температуры нарушения жесткости и стерического фактора для каждой устойчивой конформации «молекула - адсорбент». Сюда же включен алгоритм расчета фрагментного строения молекулы. В результате работы программы GEOMOL создается файл, содержащий всю информацию, определяющую поведение молекулы при моделировании адсорбции.

Третий этап – расчет зависимости константы Генри от температуры – осуществляется с помощью программы THENRY. Эта программа учитывает результаты расчета по программе GEOMOL разных фрагментов, конформеров и ориентаций данной молекулы. Для работы программы THENRY, кроме того, должны быть заданы параметры адсорбента.

Результатами расчетов являются (последовательно): число экранированных электронов молекулы адсорбата в случае плоского адсорбента, {обобщенный заряд, равновесное расстояние, показатель несвободы, теплоемкость, энергия адсорбции, константа Генри, критерий  $\zeta$ , высота сферического сегмента и новая геометрия поверхности, число экранированных электронов}. Параметры, заключенные в фигурные скобки, рассчитываются в цикле до постоянных значений. По значению критерия  $\zeta$  можно сделать вывод о степени искривленности поверхности жидкой

фазы для данного адсорбата, а, в конечном счете, о механизме его сорбции жидкой фазой.

### Теоретический анализ данных газовой хроматографии

Стандартом неполярной жидкой фазы в хроматографии принят сквалан (гексаметилтетракозан,  $C_{30}H_{62}$ ), поэтому сквалан является примером жидкой фазы в нижеследующих вычислениях.

#### Жидкая фаза.

- На длину С-С связи в насыщенном углеводороде (которую обозначим как  $a = 1.54 \text{ \AA}$ ) приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы означает  $v \approx 2/a^2$ .

- При подстановке в выражение (7) параметров для мономера углеводорода ( $-CH_2-$ ) найдем:  $g = \left( \frac{12 \cdot 4}{14} + \frac{2 \cdot 1}{14} \right)^{-3/4} \approx 0.38$ .

- Для полимерного углеводородного адсорбента в [8,9] была сделана теоретическая оценка:  $U_0 = 2 \text{ кДж/моль}$ .

- Имея в виду размеры выступов, в качестве которых для поверхности углеводородной фазы рассматриваются атомы водорода,  $2\lambda \sim 1$ , для расчетов возьмем  $\lambda^2 = 0.25$ .

- Куновский сегмент для насыщенных углеводородов соответствует приблизительно двум цепочечным связям С-С (длиной  $a = 1.54 \text{ \AA}$ ); отсюда следующие параметры сквалана:  $l_1 = 2a\sqrt{2/3} = 2.51 \text{ \AA}$ ,  $N \approx 11$ ,  $m_M = 422 \text{ а.е.м.}$  Радиус клубка, образуемого звеньями макромолекулы, равен:  $R_M = l_1\sqrt{N} \approx 8.3 \text{ \AA}$ . Радиус полости, образуемой звеньями макромолекулы, меньше радиуса клубка на половину толщины звена. Величина большой полуоси ( $a_C$ ) эллиптического цилиндра с кручением, отображающего пространственно-заполненную фигуру остова куновского сегмента, выражается через углеродный радиус  $R_C$  (который равен малой полуоси) следующим образом:  $a_C \approx R_C \frac{n_C - 1}{n_{C,lin} - 1} = 1.7 \cdot \frac{30 - 1}{24 - 1} \approx 2.2 \text{ \AA}$  (где

$n_C, n_{C,lin}$  — соответственно, числа атомов углерода в молекуле сквалана и в ее линейной части). Добавим к размерам остова вандерваальсовы размеры атомов водорода  $R_H$ , и для минимального радиуса полости получим:

$$R_h = R_M - a_C - R_H \approx 8.3 - 2.2 - 1.2 = 4.9 \text{ \AA}.$$

#### Молекула адсорбата.

- Величина  $S_c$  является площадью кольца циклической молекулы, образованного  $n_c$  атомами. Если рассматривается циклоалкан, то произведение в показателе экспоненты первой скобки в (6) с удовлетворительной точностью можно задать выражением:

$$vS_c \approx n_c(n_c - 1)/2\pi \quad (8)$$

• Ниже последовательно перечислены формулы для обобщенных зарядов циклической молекулы, содержащей  $n$  атомов углерода и  $2n$  атомов водорода, ее цикла и ациклической части:

$$Q = (6n)^{3/4}; Q_c = (4n_c)^{3/4}; Q_a = (6n - 4n_c)^{3/4} \quad (9)$$

Для того чтобы учесть дополнительные электроны ( $V_e$ , например, еще 2 электрона у ациклических алканов) или экранированные электроны ( $V_s$ ), верна формула, следующая из закона сложения обобщенных зарядов:

$$Q' = (Q^{4/3} + V_e - V_s)^{3/4}$$

Итак, для показателя несвободы насыщенного углеводорода, адсорбированного на поверхности углеводородной фазы, получим:

$$\vartheta \approx 2 \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{n_c(n_c - 1)}{2\pi} \right] \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{1 + \exp[2 - 0.19(Q_c - Q_a) - 21Q/T]} \right\} \quad (10)$$

Расчеты по формулам (2,3,9,10), учтенным в общей схеме расчета константы Генри [6-9], подставлены в формулу для индекса Ковача:

$$I_i = 100 \cdot \left( z + \ln \frac{K_i}{K_z} / \ln \frac{K_{z+1}}{K_z} \right),$$

где  $z$  — индекс  $n$ -алкана, содержащего  $z$  атомов углерода; для рассматриваемой молекулы с индексом  $i$  выполняется неравенство  $K_z \leq K_i \leq K_{z+1}$ .

В качестве адсорбатов были выбраны молекулы алканов, различающиеся как размерами, так и топологией строения. Их хроматографические характеристики в системах со скваланом в качестве неподвижной фазы хорошо изучены и затабулированы [12]. Результаты расчетов с использованием разработанного здесь подхода удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным (таблица).

Значения критерия  $\zeta$  для ациклических молекул, согласно таблице, не превышают 0.05, т.е. высота сферического сегмента, характеризующего прогиб поверхности под молекулами адсорбата, составляет не более 10% от его радиуса кривизны. Для циклических молекул  $\zeta \gg 1$ , что напротив, свидетельствует об их полном поглощении макромолекулой, и переходе в объем жидкой фазы. В процессе окружения звеньями макромолекулы молекулы адсорбата многие электроны внутренних связей адсорбата перестают быть экранированными и включаются в межмолекулярное взаимодействие, которое по этой причине усиливается. Так, расчет адсорбции адамантана на плоской поверхности и в охарактеризованной выше полости, образованной молекулой сквалана, дает при прочих равных условиях различие в индексах Ковача примерно на 130 пунктов! Еще одной косвенной проверкой выдвинутых в работе [1] и развитых здесь идей являются результаты расчета сорбции больших молекул, размер которых превышает диаметр полости (отмечены звездочкой). Если бы эти молекулы могли быть поглощены, то их индексы Ковача возросли бы примерно на сотню пунктов в сравнении с данными экспериментов. В то же время, расчет, проведенный в предположении их расположения на поверхности, дает удовлетворительные результаты. Тестом на зацепление циклов за выступы поверхности служат молекулы циклопропана. Достоинства развитого подхода наглядно проявляются при описании инверсной сорбируемости *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов: адсорбция на плоскости больше у *транс*-изомера и лишь у поверхности с достаточно большой кривизной преимущество переходит к *цис*-изомеру, что и наблюдается в примере.

Таблица. Индексы Ковача для ряда алканов (циклических, ациклических, общего типа) на сквалане, рассчитанные теоретически, в сравнении с полученными экспериментально

№	Название молекулы	Температура, К	Показатель несвободы	Критерий $\zeta$	Индекс Ковача	
					расчет	эксперимент [12]
1	2	3	4	5	6	7
1	Изобутан	322	0	0.03	372	366
2	Изопентан	323	0	0.03	470	474
3	Неопентан	323	0	0.03	422	412
4	Циклопентан	353	3.1	7.7	560	571
5	2-метилпентан	353	0	0.03	560	570
6	3-метилпентан	353	0	0.03	561	585
7	2,2-диметилбутан	353	0	0.03	540	539
8	Метилциклопентан	353	2.8	20	644	633
9	Циклогексан	353	3.6	27	672	668
10	2-метилгексан	353	0	0.03	670	667
11	3-метилгексан	353	0	0.03	668	677
12	2,2,3-триметилбутан	343	0	0.03	626	643
13	Этилциклопентан	343	2.4	76	732	738
14	Циклогептан	353	3.4	98	790	804
15	2-метилгептан	353	0	0.04	773	765
16	3-метилгептан	353	0	0.04	753	773
17	4-метилгептан	353	0	0.05	770	768
18	2,2,3,3-тетраметилбутан	343	0	0.04	734	731
19	Циклооктан	353	3.7	536	891	925
20	Изопропилциклогексан	353	2.4	334	927	923
21	Метилциклооктан	393	3.3	192	992	999
22	2-изобутилциклогексан*	353	3.4	-	977	983
23	3-изобутилциклогексан*	353	3.4	-	985	995
24	1,3-диэтилциклогексан*	373	2.6	-	1012	1000



Таблица. (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
25	1,1- диметилцикл ооктан	343	3.1	2535	1058	1046
26	Адамантан	373	3.9	1107	1052	1087
27	Изопропилци клопропан	300	1.3	4.9	592	570
28	1,1,2- триметилцикл лопропан	300	1.3	3.6	562	548
29	1,2- диметилцикл опропан, <i>цис</i>	300	1.5	2.9	486	514
30	1,2- диметилцикл опропан, <i>транс</i>	300	1.4	1.8	472	479

\*Размеры молекул превышают диаметр полости, и поэтому они остаются на поверхности сквалана.

### Заключение

Дальнейшее изучение эффекта конформационной перестройки молекул неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии показало, что наиболее сильно эффект проявляется при сорбции циклических молекул на водородсодержащих фазах, в которых атомы водорода обеспечивают тонкую шероховатость поверхности. На примере наиболее изученной фазы, сквалана, показано, что развитая теория и математическая модель системы приводят к априорным расчетам, правильно отражающим и объясняющим тонкие особенности хроматографического поведения различных молекул.

### Список литературы

1. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Механизм распределения в газо-жидкостной хроматографии, включающий эффект конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010, в печати.
2. Долгоносов А.М. Априорный расчет адсорбции по топологии молекул // Доклады РАН.- 2001.- Т.377, №4.-С.488-492.
3. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Теоретическая интерпретация неидеальной адсорбции на шероховатой поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Показатель несвободы и стерический фактор молекул адсорбата// Журн.физ.химии. 2006, т.80, №6, с. 1098-1103.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М., Изд-во Моск. ун-та, 1983. 344 с.
5. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия. 1975. 384 с.

6. Долгоносов А.М. Связь между молекулярной площадкой адсорбата и константой Генри при адсорбции углеводородов на графитированной термической саже // Доклады РАН. 1994. Т.338, №6. С.39-42.

7. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, No.24. P.4715-4730.

8. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии»/ Под ред. Б.А. Руденко. М., Наука. 2003. С.269-310.

9. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ.2009. 176 с.

10. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 2 т. М., Мир. 1978. Т.1. 405 с.

11. Долгоносов А.М. Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях // Журн. физ. химии, 2002. Т.76, №12. С.2216-2220.

12. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник/ Госстандарт, ГСССД.-М., Издательство стандартов. 1978. 192 с.

---

Долгоносов Анатолий Михайлович — д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Dolgonosov Anatoly M. — Dr.Sc.Chem., Lead. research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail: [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)

Прудковский Андрей Гаральдович — к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва

Prudkovskiy Andrey G. — Ph.D., Senior research sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

УДК 541.183

## Параметр конкурентной сорбции для описания удерживания в жидкостной хроматографии

Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 1.06.2010 г.

---

### Аннотация

Предложена модель адсорбции, опирающаяся на характеристики физической адсорбции, выведены уравнения, описывающие равновесие в жидкостной хроматографии. Исследование поведения сорбционной системы при переходе от адсорбции к конкурентной сорбции позволило обнаружить эффекты, которые трудно фиксируются экспериментально. Проведен теоретический анализ некоторых особенностей экспериментальных зависимостей.

**Ключевые слова:** физическая адсорбция, конкурентная сорбция, жидкостная хроматография, константа Генри, многокомпонентная подвижная фаза, коэффициент емкости

---