

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

---

---

Adsorption model based on physical adsorption characteristics is proposed. Equilibrium equations for liquid chromatography are deduced. Effects difficult for experimental investigation are found by study of sorption system behavior under transition from adsorption to competitive sorption. Theoretical analysis of some features of experimental dependences is carried out.

**Keywords:** physical adsorption, competitive sorption, liquid chromatography, Henry law constant, multicomponent mobile phase, capacity coefficient

---

## Введение

В газовой хроматографии эффекты газа-носителя, как правило, очень слабы и не учитываются при описании хроматографического удерживания [1-3]. Основным процессом в газовой хроматографии является физическая адсорбция в области Генри или близкий к ней по общему описанию процесс распределения пробы между газовой и жидкой фазой в газо-жидкостной хроматографии. Все же некоторые очень тонкие эффекты могут быть объяснены влиянием газа-носителя на порядок элюирования, что требует рассмотрения механизма конкурентной сорбции [4]. Для процессов в жидкостной хроматографии характерны механизмы адсорбции, «гидрофобного» взаимодействия [5], ионного обмена, где существенную роль играет конкурентная сорбция [6]. В общем случае описание сорбционного равновесия в жидкостной хроматографии сочетает в себе черты процессов физической адсорбции из разреженной газовой среды и строго конкурентного ионного обмена. Систематическое исследование поведения сорбционной системы при переходе от адсорбции к конкурентной сорбции позволяет обнаружить эффекты, которые трудно фиксируются экспериментально и обычно принимаются за артефакты.

## Модельные представления о системе

### 1. Стандартная система.

При рассмотрении равновесных свойств разделяющей системы в жидкостной хроматографии за стандартную примем систему, содержащую два компонента: адсорбент (А) и основной растворитель (О). На основании теории Гильдебранда [7] на качественном уровне показано, что для обеспечения максимальной селективности разделения полярности адсорбента и основного растворителя должны быть диаметрально противоположными [8,9]. При таком выборе адсорбция основного растворителя очень низка, поэтому каким-либо влиянием состояния стандартной системы на описание адсорбции можно пренебречь (*первое допущение модели*).

### 2. Неподвижная фаза (адсорбент).

В модели предполагается однородность поверхности адсорбента (*второе допущение*): отсутствие выделенных энергетических центров и выделенных направлений вдоль поверхности, — что математически задается потенциалом поверхности, не зависящим от продольных координат.

### 3. Подвижная фаза (элюент).

Добавка к основному растворителю, называемая модификатором подвижной фазы (М), позволяет регулировать адсорбционные свойства элюента. Важной характеристикой процесса сорбции может быть наличие взаимодействий как между молекулами подвижной фазы ( $O_qM_t$  — химически устойчивая частица как результат такого взаимодействия), так и между молекулами О, М и адсорбата S (частица  $SO_rM_s$ ).

*Третье допущение модели* состоит в том, что если параметры этих взаимодействий существенно не меняются при переходе из фазы раствора в адсорбированную фазу, их можно не рассматривать. Идея сокращения сил, одинаковых в обеих фазах, согласуется с гиббсовской характеристикой адсорбции [10].

*Четвертое допущение* состоит в отсутствии не сокращаемых в указанном выше смысле межмолекулярных сил между адсорбированными молекулами.

Сделанные допущения сведены в таблицу.

Таблица. Предположения модели адсорбции для жидкостной хроматографии

№	Формулировка	Смысл
1	Адсорбция основного растворителя низка, поэтому влиянием состояния стандартной системы на описание адсорбции можно пренебречь	Стандартное состояние – точка отсчета адсорбции
2	Поле адсорбента не зависит от координат точек поверхности	Приближение однородного адсорбента
3	Если параметры взаимодействий между молекулами адсорбата, модификатора и растворителя существенно не меняются при переходе из фазы раствора в адсорбированную фазу, их можно не рассматривать	Рассматривается адсорбция молекулярных агрегатов, сформировавшихся в жидкой фазе
4	Межмолекулярные силы между адсорбированными молекулами не отличаются от таковых в растворе	Равновесие между фазами определяется только силами адсорбции

Из положения 3 следует, что вместо одиночных молекул в системе, строго говоря, рассматриваются частицы-агрегаты ( $SO_rM_s$  и  $O_qM_t$ ), содержащие и не содержащие молекулы S. Для простоты первые будем именовать ниже молекулами (или частицами) адсорбата с условным обозначением S, а вторые – молекулами (или частицами) модификатора с условным обозначением M.

Так как сорбция молекул модификатора элюента на неподвижной фазе является существенной величиной, адсорбция молекул вещества пробы («адсорбата») характеризуется коэффициентом распределения, или константой Генри,  $\Gamma_s$ , включающей в себя два члена, описывающих

- распределение в системе «молекула адсорбата (S) – адсорбент (A)»;
- распределение для молекулы адсорбата в системе «молекула адсорбата (S) – частица подвижной фазы (M) – адсорбент (A)».

#### 4. Состояния поверхности адсорбента.

При сделанных выше предположениях трансляция микросистем двух указанных типов вдоль поверхности однородного адсорбента не изменит суммарных характеристик макросистемы, к каковым относится и константа Генри. Сгруппируем мысленно все площадки, занятые модификатором. Тогда поверхность адсорбента условно разделится на две зоны: **1.** полностью свободную от любых молекул, **2.** занятую частицами модификатора. Долей поверхности, занятой молекулами адсорбата пренебрежем, так как для их сорбции здесь рассматривается область Генри. (Для хроматографической задачи характерно, что концентрация адсорбата намного ниже концентрации модификатора.)

Для зоны **1** имеет место мономолекулярная физическая адсорбция молекул S. Поле адсорбента скорректировано поляризующим влиянием растворителя так, что полярные молекулы преимущественно занимают определенную ориентацию — в отличие от неполярных молекул, входящих в зону адсорбции под произвольным углом.

Для зоны **2** характерна конкурентная адсорбция. Рассматривается обмен *одной* частицы адсорбата S на *одну* частицу модификатора M. Такое приближение соответствует четвертому допущению модели (см. табл.1) и справедливо в довольно широком диапазоне *малых* концентраций, когда трехчастичными контактами (в частности, конденсацией модификатора на поверхности адсорбента) можно пренебречь. Подчеркнем в этой связи, что организация зоны **2** не предполагает реального тесного расположения молекул M на поверхности.

Акцентируя внимание на малых концентрациях модификатора, мы ставим своей целью изучение области перехода от свободной адсорбции к конкурентной сорбции.

### Вывод уравнений модели

1. *Модификатор подвижной фазы — одно вещество.*

Обозначим долю заполнения поверхности неподвижной фазы частицами модификатора как  $\theta$ . Примем, что адсорбция M подчиняется изотерме общего типа:

$$\theta = \vartheta(x); \quad x = \frac{\Gamma_M [M]}{a_M} \quad (1)$$

где  $\vartheta(x)$  — некоторая функция с конечной положительной первой производной в нуле;  $\Gamma_M$  — константа Генри для адсорбции частиц M,  $[M]$  — концентрация модификатора в подвижной фазе (ПФ);  $a_M$  — емкость по M, определяемая из равенства

$$a_i = \frac{s}{w_i N_A} \quad (2)$$

где  $s$  — удельная поверхность адсорбента,  $w_i$  — площадь, занимаемая молекулой  $i$  (например, частицами M или S) на поверхности адсорбента (кратко: молекулярная площадка);  $N_A$  — число Авогадро. Величина  $x$  в выражении (1) представляет собой безразмерную концентрацию модификатора; для важного случая изотермы Ленгмюра ( $\theta = \frac{x}{1+x}$ ) единица этой переменной соответствует такой концентрации

M, при которой заполнение поверхности адсорбента составляет 1/2. В этой работе нами выбрана область концентраций модификатора, где  $x$  существенно меньше 1.

Запишем две реакции, в которых участвуют адсорбат S и адсорбент A.

Первое уравнение описывает физическую адсорбцию в зоне 1:



с константой равновесия реакции

$$K_{1S} = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (3)$$

где обозначены концентрации (используем концентрации вместо активностей из-за малости их значений):  $[S]$  — несорбированного адсорбата,  $[AS]$  — сорбированного адсорбата,  $[A]$  — не занятых адсорбатом мест на поверхности зоны 1 адсорбента.

Константа Генри отличается от константы равновесия на множитель – емкость адсорбента по адсорбату,  $a_S$  (см. (2,3)):

$$\Gamma_1 = \lim_{[S] \rightarrow 0} [AS]/[S] = K_{1S} \cdot \lim_{[S] \rightarrow 0} [A] = a_S K_{1S} \quad (4)$$

Аналогичное соотношение ( $\Gamma_M = a_M K_{1M}$ ) имеет место и для константы Генри модификатора подвижной фазы.

Второе уравнение описывает конкурентную адсорбцию в зоне 2. Оно связывает два противоположных равновесных состояния с сорбированным модификатором (слева) или адсорбатом (справа) и промежуточное неустойчивое состояние с несорбированными молекулами М и S:



Промежуточное состояние в уравнении (\*\*) введено для отражения особенности конкурентной сорбции, отличающей ее от линейной комбинации двух реакций типа (\*), записанных для адсорбата и модификатора. Особенность конкурентной сорбции состоит в синхронности десорбции с поверхности одной частицы (модификатора) и адсорбции другой частицы (адсорбата). В противном случае нетрудно заметить, что либо сначала, при десорбции М, элемент зоны 2 переходит в элемент зоны 1 и затем происходит свободная адсорбция S (этот процесс и есть линейная комбинация двух реакций типа (\*)), либо в отсутствие десорбции частицы М частица S не сорбируется (поверхность адсорбента занята).

Левая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_L = k_L [AM][S] \tau_S \quad (5)$$

Правая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_R = k_R [AS][M] \tau_M \quad (5')$$

где  $\tau_S$  и  $\tau_M$  — характерные времена существования центрального состояния в первом и во втором случаях, соответственно,  $k_L$  и  $k_R$  — константы скорости левой и правой полуреакций. Для синхронности двух процессов необходимо равенство вероятностей:  $W_R = W_L$ , откуда получаем константу равновесия:

$$K_2 \equiv \frac{k_L}{k_R} = \frac{[AS][M] \tau_M}{[S][AM] \tau_S} \quad (6)$$

Из полученного выражения видно, что  $K_2$  отличается от термодинамической константы реакции (\*\*) без центрального состояния на множитель  $\frac{\tau_M}{\tau_S}$ .

Синхронность обоих актов (сорбции S и десорбции М и наоборот) может быть обеспечена, например, за счет процесса столкновения сорбирующейся и десорбируемой частиц. Индексы у временных интервалов соответствуют налетающей (со стороны подвижной фазы) молекуле, так как с ней связана длительность центрального состояния: центральное состояние начинается с момента столкновения налетающей молекулы с адсорбированной молекулой и заканчивается моментом адсорбции первой. Динамика столкновения имеет два крайних варианта: адиабатический и изотермический. Адиабатический вариант соответствует сильно разреженной системе с длинами свободного пробега, превышающими характерные расстояния между рассматриваемыми телами (М, S и А). Для рассматриваемой системы с плотной средой реализуется изотермический вариант с малыми длинами свободного пробега, приводящий к уравниванию кинетических энергий тел.

Пусть столкновение происходит на расстоянии  $z$  от поверхности адсорбента, которое имеет порядок величины максимального удаления от этой поверхности адсорбированной молекулы. Имея в виду, что средний квадрат скорости частицы пропорционален отношению температуры к ее массе, найдем  $\tau \propto z\sqrt{m/T}$ , где  $m$  – масса частицы,  $T$  — температура. Ввиду симметрии центрального состояния величина  $z$  не зависит от направления обмена: S-M или M-S, т.е.

$$\tau_S/\tau_M = \sqrt{m_S/m_M} \quad (7)$$

Искомая константа следует из выражения (6) при подстановке (7):

$$K_2 = \frac{[AS] [M]}{[S] [AM]} \sqrt{\frac{m_M}{m_S}} \quad (8)$$

Из (8) найдем коэффициент распределения адсорбата в зоне 2:

$$\Gamma_2 \equiv \frac{[AS]}{[S]} = K_2 \frac{[AM]}{[M]} \sqrt{\frac{m_S}{m_M}} \quad (9)$$

Из (1) следует, что  $[M] = \frac{a_M}{\Gamma_M} x$ , а ввиду того, что  $[AM] = \theta a_M$ , для коэффициента распределения модификатора найдем:

$$\frac{[AM]}{[M]} = \Gamma_M \frac{\theta}{x} \quad (10)$$

Подставим (10) в (9):

$$\Gamma_2 = K_2 \Gamma_M \frac{\theta}{x} \sqrt{\frac{m_S}{m_M}} \quad (11)$$

Учитывая (2,4), найдем:

$$\frac{\Gamma_M}{\Gamma_1} = \frac{K_{1M} w_S}{K_{1S} w_M} \quad (12)$$

и подставим в (11):

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \left( \frac{K_2 K_{1M}}{K_{1S}} \frac{w_S}{w_M} \sqrt{\frac{m_S}{m_M}} \right) \frac{\theta}{x} \quad (13)$$

Заметим, что величина, взятая в скобки, может оказаться больше 1. Например, для изотопов отношение (12) равно 1,  $K_2 = 1$ , а отношение масс не равно 1; отношение  $\theta/x$  на начальном участке изотермы (участке Генри) близко к 1. Следовательно, возможна парадоксальная ситуация, когда  $\Gamma_2 > \Gamma_1$ : коэффициент распределения вещества при конкурентной сорбции больше его коэффициента распределения на свободной поверхности! Пояснить этот эффект можно на мысленном эксперименте с конкурентной сорбцией изотопов: пусть легкий и тяжелый изотопы одного химического элемента поочередно взаимодействуют с одним и тем же участком поверхности адсорбента. Все энергетические характеристики для двух случаев адсорбции одинаковы, поэтому отношение вероятностей для каждого из атомов быть у поверхности или вдали от нее одинаково. Допустим, после 100 колебаний вблизи адсорбента происходит десорбция атома, а его место занимает другой атом, который также после 100 колебаний десорбируется и т.д. При одинаковых концентрациях изотопов в газовой фазе поверхность адсорбента будет поделена между изотопами в пропорции, равной

отношению их периодов колебаний, что в изотермическом процессе соответствует величине (7). При этом термодинамическая константа реакции конкурентной сорбции изотопов, очевидно, равна 1. Заметим, что если разъединить идентичные системы с разными изотопами, то характеристики распределения между фазами будут одинаковыми для каждой из систем. Следовательно, в опыте со смешанными изотопами коэффициент распределения более тяжелого изотопа выше, чем в опыте с разделенными изотопами.

Величина  $K_2$  — это характеристика способности замещения молекулой S молекулы M. Ее можно представить как отношение  $K_2 = \frac{K_{2S}}{K_{2M}}$ , где  $K_{2S}$ ,  $K_{2M}$  — константы для S и M относительно некоторого вещества, выбранного в качестве стандартного (опорного). Такое представление удобно при разделении параметров сорбата и модификатора.

С учетом долей поверхности, занимаемых зонами 1 и 2, среднее значение коэффициента распределения адсорбата определится из следующего выражения:

$$\Gamma_S = (1 - \theta)\Gamma_1 + \theta\Gamma_2 = \Gamma_1 \left( 1 - \theta + \frac{\theta^2}{x} \frac{K_{2S}K_{1M}}{K_{2M}K_{1S}} \frac{w_S}{w_M} \sqrt{\frac{m_S}{m_M}} \right) \quad (14)$$

Обозначим параметр конкурентной сорбции частицы i как

$$\alpha_i = \frac{K_{2i}}{K_{1i}} w_i \sqrt{m_i} \quad (15)$$

Подставим это обозначение в (14):

$$\Gamma_S = \Gamma_1 \left( 1 - \theta + \frac{\alpha_S}{\alpha_M} \frac{\theta^2}{x} \right) \quad (16)$$

Легко заметить, что для нулевого значения конкурентного отношения  $\alpha = \alpha_S/\alpha_M$  из (16) следует описание простого процесса физической адсорбции пробы на частично занятой поверхности. Ненулевое значение конкурентного отношения соответствует учету конкурентной сорбции, доля которой растет с насыщением поверхности модификатором.

В случае изотермы Ленгмюра получим:

$$\Gamma_S = \frac{\Gamma_1}{1+x} \left( 1 + \frac{\alpha_S}{\alpha_M} \frac{x}{1+x} \right) \quad (17)$$

## 2. Многокомпонентная подвижная фаза.

Пусть ПФ содержит несколько компонентов модификатора. Каждый компонент модификатора характеризуется своей изотермой (см.(1)):

$$\theta_j = \vartheta_j(x_j); \quad \theta = \sum \theta_j \quad (18)$$

Разделив переменные в (14), относящиеся к адсорбату и к компонентам модификатора, придем к равенству:

$$\gamma \equiv \frac{\Gamma_S - \Gamma_1(1 - \theta)}{\Gamma_1 \alpha_S} = \frac{1}{\Gamma_1 \alpha_S} \sum \Gamma_{2j} \theta_j = \sum \frac{\theta_j^2}{\alpha_j x_j} \quad (19)$$

где суммирование производится по индексу компонентов элюента,  $\gamma$  — инвариант, не зависящий от природы компонента пробы. Тогда вместо (16) получим более общее выражение:

$$\Gamma_S = \Gamma_1(1 - \theta + \gamma \alpha_S) \quad (20)$$

Величина  $\gamma$  объединяет все компоненты подвижной фазы (формально включая также и основной растворитель с нулевым значением  $\theta_j$ ). К компонентам ПФ могут относиться не только исходные вещества, добавляемые в основной растворитель, но и продукты их взаимодействия между собой и с основным растворителем. Детально этот вопрос освещен в работе [11].

Обратная величина  $\gamma^{-1}$  по характеру влияния на хроматографическое удерживание с точностью до константы соответствует элюирующей силе ПФ. Если сорбция всех компонентов ПФ описывается изотермами Ленгмюра, то

$$\gamma = \sum \frac{x_j}{\alpha_j(1+x_j)^2}; \quad \theta = \sum \frac{x_j}{1+x_j} \quad (21)$$

Таким образом, в рамках предложенной здесь модели для произвольного элюента в жидкостной хроматографии коэффициент распределения компонента пробы связан с коэффициентом распределения в стандартной системе «адсорбент — основной растворитель» и с составом элюента уравнением (20). Параметры уравнения в общем случае задаются выражениями (18) и (19), в случае изотерм Ленгмюра — формулами (21).

### Общие закономерности, следующие из модели

Эксперименты по изучению хроматографического поведения веществ в зависимости от состава ПФ обычно проводят с растворами однокомпонентного модификатора в основном растворителе. Полагая для сорбции модификатора изотерму Ленгмюра, рассмотрим свойства выведенного для этого случая уравнения (17).

На рис. 1 приведены кривые зависимости отношения  $y = \Gamma_1/\Gamma_s$  от безразмерной концентрации модификатора при различных значениях параметра конкурентной сорбции. Так как  $\Gamma_1$  не зависит от  $x$ , то для графика важна обратная пропорциональность величины  $y$  коэффициенту емкости (или исправленному времени удерживания) адсорбата. Для привязки к экспериментальным данным удобно выбрать  $y$  в виде отношения коэффициента емкости при нулевой концентрации модификатора к значению коэффициента емкости, измеряемому в данном опыте.

Пунктирная линия ( $\alpha = 0$ ) соответствует полному отсутствию адсорбции компонента пробы по механизму конкурентной сорбции. По мере роста значения  $\alpha$  наклон графика  $y(x)$  уменьшается, а для  $\alpha > 1$   $y$  зависимости наблюдается минимум в области малых концентраций модификатора. Координаты минимума получим из уравнения (18):  $x_m = \alpha - 1$ ;  $y_m = 1/\alpha$ .

Таким образом, по известным отношениям масс и молекулярных площадок молекул адсорбата и модификатора, при определенном их сочетании можно построить точку минимума на графике зависимости отношения коэффициента емкости при нулевой концентрации модификатора ( $k_0$ ) к текущему значению коэффициента емкости ( $k$ ) от безразмерной концентрации модификатора. Размерная величина концентрации модификатора связана с  $x$  формулами (1,2), в которые кроме молекулярной площадки и константы Генри модификатора входит величина



удельной поверхности адсорбента, которая обычно известна:  $x = \frac{\Gamma_M w_M N_A}{s} \cdot c$ .

Применив эту формулу для точки минимума, найдем  $c_m = \frac{(\alpha - 1)s}{\Gamma_M w_M N_A}$ , или

$$\Gamma_M = \frac{(\alpha - 1)s}{c_m w_M N_A}.$$

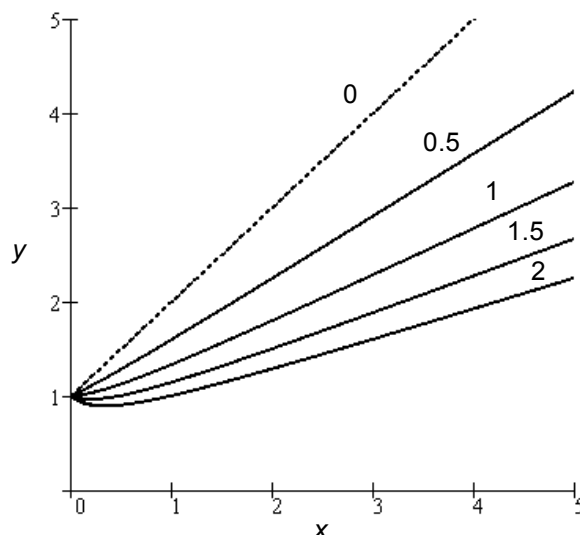


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости  $y = \Gamma_1/\Gamma_s$  от безразмерной концентрации модификатора  $x$  при различных значениях параметра  $\alpha = \alpha_s/\alpha_M$  (цифры у кривых)

Величину молекулярной площадки можно оценить экспериментально через емкость по формуле (2). В этой связи, анализ с помощью описанного теоретического подхода экспериментальной зависимости, содержащей точку минимума, позволяет найти константу Генри модификатора. Константы Генри и молекулярные площадки можно рассчитать также непосредственно из структуры частиц по методу, описанному в [12-14]. Теория обобщенных зарядов, развитая в [14], идейно близка к теории растворимости Гильдебранда [7-9], однако является более строгой и не требует эмпирических параметров. Применение этой теории найдет отражение в наших дальнейших работах.

Обратим внимание на то, что в области минимума графика значение коэффициента распределения максимально, т.е. для  $\alpha > 1$  существует интервал, на котором увеличение концентрации модификатора ведет к росту удерживания! Этот эффект, очевидно, является следствием нелинейности уравнения (17) и при всей своей парадоксальности наблюдаем. Например, в [6] представлен экспериментальный материал, указывающий (хотя и не очень убедительно) на существование минимума на зависимости обратной величины коэффициента емкости от концентрации модификатора (рис. 2, кривые 2' и 3). На качественном уровне становится понятно различие в наклонах графиков для элюентов с разными модификаторами: в соответствии с рис. 1 наибольший наклон характерен для опытов с малыми значениями параметра  $\alpha$ , т.е. с тяжелыми и большими модификаторами и меньшими адсорбатами; минимумы проявляются на графиках, полученных для

элюентов с малыми и легкими модификаторами; они тем более выразительны, чем крупнее и массивнее молекула адсорбата.

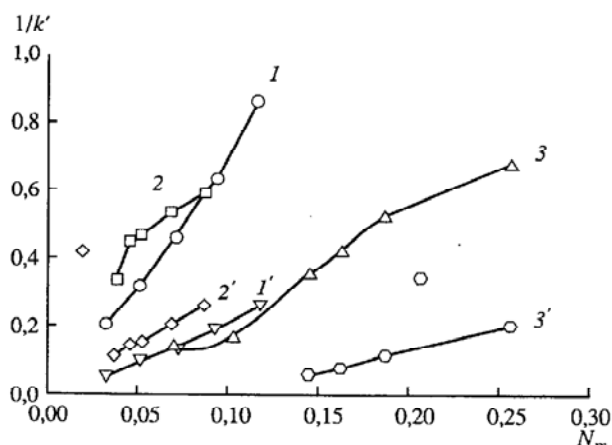


Рис.2. Зависимость обратной величины коэффициента емкости ( $1/k'$ ) от природы и мольной доли ( $N$ ) органического модификатора в бинарной водно-органической ПФ. Адсорбент Nucleosil RP-C18, 5 мкм. Модификатор: 1-этанол, 2-тетрагидрофуран, 3- ацетонитрил; 1-3 – деоксиниваленол, 1'-3' – 15-ацетатдеоксиниваленол (цит. по [6])

## Заключение

Итак, в рамках предложенной модели исследован механизм перехода от свободной к конкурентной сорбции и выведены выражения для параметра конкурентной сорбции и для силы многокомпонентного элюента. Очевидно, что при рассмотрении высоких концентраций модификатора некоторые положения модели окажутся слишком грубыми, однако полученные здесь принципиальные результаты будут полезны при систематическом построении более общей теории.

## Список литературы

- 1.Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
- 2.Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М., Наука. 1978. 221с.
- 3.Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., Высш.шк., 1986. 360 с.
- 4.Долгоносков А.М. Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение изотопозамещенных молекул метана // Журн. физ.химии. 2003. Т.77, №12. С.2219-2225.
- 5.Melander, W.R., D. Corradini, C. Horváth. Salt mediated retention of proteins in hydrophobic interaction chromatography: application of solvophobic theory// J. Chromatogr., 1984. V.317. P. 67-85.
- 6.Ланин С.Н. Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии / В сб. «100 лет хроматографии». М., Наука, 2003. С. 407-438.
- 7.Hildebrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L. Regular and related solutions. N.-Y.: Van Nostrand Reinhold, 1970.
- 8.Schoenmakers P.J., Billiet H.A.H., de Galan L. Structure and retention in chromatography: a chemometric approach // Chromatographia, 1982. V.15. P.205.

9. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М., Мир, 1989. 399 с.
10. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1983. 344 с.
11. Katz E.D., Ogan K., Scott R.P.W. Distribution of a solute between two phases: The basic theory and its application to the prediction of chromatographic retention // J.Chromatogr., 1986. V.352. P.67-90.
12. 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.
13. Долгоносов А.М. Энергия и площадь молекул, адсорбированных на однородном адсорбенте // Доклады РАН. 1998. т.358, №3. с.355-359.
14. Долгоносов А.М. Модель неоднородного электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176 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)

УДК 519.999

## **Хроматографическое разделение и масс-спектрометрическое исследование пептидов большой восковой моли**

Пурыгин П.П., Срибная О.С., Кленова Н.А.

*Самарский государственный университет, Самара*

Буряк А.К., Парамонов С.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва*

Литвинова Е.Г.

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пуццино*

Серебрякова М.В.

*Институт физико-химической медицины РАМН, Москва*

Поступила в редакцию 12.01.2010 г.