

## LÜHIUURIMUSI \* КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. КЛЕСМЕНТ

### УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ К УНИВЕРСАЛЬНОМУ ХРОМАТОГРАФУ УХ

I. KLESMENT. TEMPERATUURI PROGRAMMERIMISSEADE UNIVERSAALSELE KROMATO-  
GRAAFILE YX

I. KLESMENT. GERÄT ZUR TEMPERATURPROGRAMMIERUNG FÜR DEN UNIVERSELLEN  
CHROMATOGRAPH YX

При изотермическом газохроматографическом разделении смеси, компоненты которой имеют весьма различные температуры кипения, не получают хороших результатов. Компоненты, кипящие при низких температурах, покидают хроматограф неразделенными, а при высоких — образуют низкие пики, непригодные для количественного расчета. Эти недостатки можно устранить непрерывным повышением температуры колонки в течение анализа. Тогда компоненты выходят из колонки при температуре, оптимальной для разделения каждого из них. Аппараты, температуру колонок которых можно поднимать по предварительно выбранной программе, имеют некоторые конструктивные особенности: отдельное изотермическое термостатирование детекторов, низкую теплоемкость термостата колонок, возможность быстрого охлаждения колонки до начальной температуры. В СССР выпу-

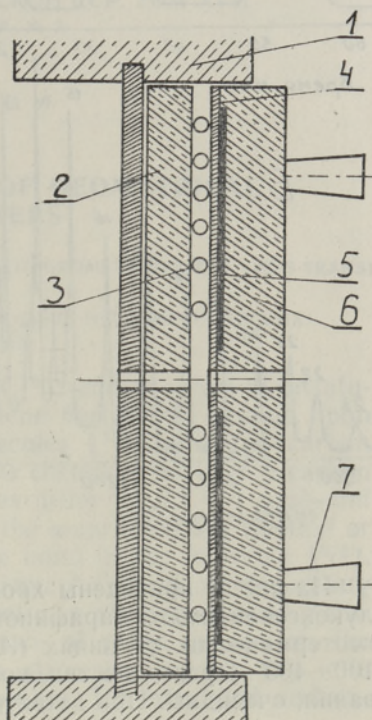


Рис. 1. Устройство для программирования температуры к хроматографу УХ:

1 — газовый хроматограф; 2 — коробка, заполненная  
стекловатой для изоляции колонки от нагревателя  
газового хроматографа; 3 — спиралевидная газохро-  
матографическая колонка; 4 — алюминиевая пластинка;  
5 — нагревательный элемент электрического утюга; 6 —  
стекловата для внешней изоляции нагревательных  
элементов; 7 — рукоятки для снятия программирующего  
устройства.



скаются газовые хроматографы с программирующим устройством: ХТ-2МУ, ХТ-63-П, ЛХМ-5 и ЛХМ-7А. Эти аппараты имеют несколько детекторов и дополнительные приспособления, которые удорожают их стоимость.

В нашей лаборатории продолжительное время используется программирующее устройство для хроматографа УХ-1. Конструкция его приведена на рис. 1. Колонка изолирована от аппарата подушкой, заполненной стекловатой. В качестве нагревательных элементов в устройстве используются два параллельно соединенных нагревательных элемента электрического уюга (700 вт каждый), укрепленных на алюминиевой плитке. Устройство натягивают на колонку с помощью винта и гайки вместо находящейся здесь обычно крышки аппарата УХ. Непосредственный контакт нагревательной плитки и колонки обеспечивает хорошую теплопередачу, лучшую, чем при использовании воздушного термостата [1]. Термометр для измерения температуры колонки (ртутный или другого типа) вставляется в медную трубку и укрепляется на колонке. В такую же трубку вставляется датчик (термометр сопротивления) самодельного

регулятора, когда температура программируется автоматически. Температуру поднимали также вручную, с помощью лабораторного трансформатора. Устройство обеспечивало скорость подъема температуры более  $10^{\circ}/\text{мин}$ . Для охлаждения колонки снимали нагреватель, колонку охлаждали настольным вентилятором и нагревательную плитку накрывали мокрым полотенцем. Операция охлаждения продолжалась 5—10 мин.

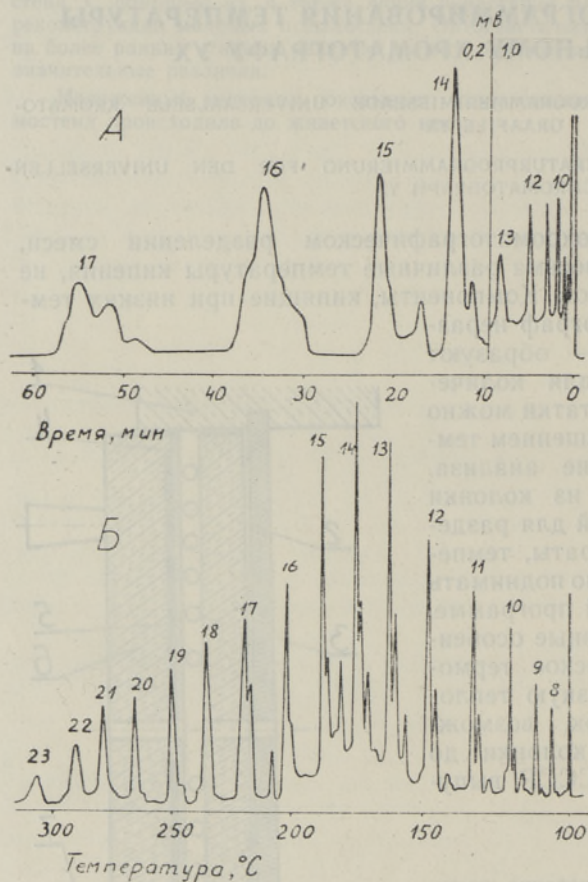


Рис. 2. Хроматограммы парафинов—олефинов, выделенных из смолы полукоксования горючего сланца:

А — изотермическая хроматограмма при  $200^{\circ}\text{C}$ , расход водорода 60 мл/мин; Б — хроматограмма с программированием температуры; расход водорода в начале хроматографирования 85 мл/мин, в конце — 46 мл/мин, температура детекторного блока  $200^{\circ}\text{C}$ . Колонка длиной 3 м, заполненная 15% апиезона  $L_2$  на хромосорбе W. Номера пиков означают количество углеродных атомов в  $n$ -парафинах, соответствующих пикам.

На рис. 2 приведены хроматограммы выделенных из суммарной полукоксовой смолы парафинов и олефинов с программированием (Б) и в изотермических условиях (А). Компоненты смеси кипят в пределах  $100\text{--}400^{\circ}$ . Преимущества, получаемые при использовании программирования, очевидны. При детектировании компонентов по теплопроводности



в данных условиях нельзя добиться вполне стабильной нулевой линии. С повышением температуры скорость газа уменьшается (это надо учитывать и при количественных расчетах [2]), что также влияет на работу катарометра. Можно надеяться, что при работе с пламенно-ионизационным детектором этот недостаток будет устранен.

При анализе высококипящих соединений очень важное значение имеет стабильность неподвижной фазы. В наших опытах выяснилось, что улетучивание фаз начинается при следующих температурах: полиэтиленгликоль 4000 при 225°; полиэтиленгликоль 20 М при 240°; полипропиленгликольадипинат при 250°; апиэзон L при 320°.

Описанное приспособление для программирования можно изготовить в любой механической мастерской. Его конструкция позволяет быстро переходить с программирования на изотермическую работу и при обоих режимах использовать одинаковые хроматографические колонки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Leibnitz E., Struppe H. G., Handbuch der Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1966, S. 483.
2. Harris W. E., Haggood H. W., Programmed temperature gas chromatography, John Wiley and Sons, New-York, 1966, p. 209.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/III 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE  
KEEMIA \* GEOLOOGIA. 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

E. LIPPMAA, T. PEHK

#### CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF GEOMETRICAL (CIS-TRANS) ISOMERS

E. LIPPMAA, T. PEHK. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED GEOMEETRILISTES (CIS-TRANS) ISOMEERIDES

Э. ЛИПМАА, Т. ПЕХК. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 В ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ  
(ЦИС-ТРАНС) ИЗОМЕРАХ

Savitsky and Namikawa have shown that  $C^{13}$  chemical shifts of unsaturated carbon atoms in 1,2-disubstituted ethylene derivatives depend upon the geometrical configuration of these molecules [1]. Saturated carbon atoms appear to be even more susceptible. The chemical shifts of  $\alpha$ -carbon atoms in all cis-trans pairs of normal alkenes differ by  $5.7 \pm 1$  ppm and this difference depends neither on the type of the  $\alpha$ -carbon atom (methyl or methylene) nor on the position of the double bond in the molecule [2,3]. This chemical shift, as compared with the chemical shift of corresponding carbon atoms in alkanes, is always diamagnetic in cis-isomers and paramagnetic in trans-isomers. Since the influence of polar groups on the carbon chemical shifts in aliphatic chains is also very regular [4], it is possible to predict these shifts with fair accuracy. The predicted and ex-