

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

МЕТОДЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ $C_1—C_4$

A. IVANOV, O. EISEN $C_1—C_4$ -SISIVESINIKE GAASIKROMATOGRAAFILISE ANALÜÜSI MEETODID

A. IWANOW, O. EISEN. DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSEMETHODE
DER KOHLENWASSERSTOFFE $C_1—C_4$

Анализ газовых смесей низкокипящих углеводородов состава $C_1—C_4$ имеет важное практическое значение. Для анализа чаще всего применяются различные варианты газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии.

Приведенные в таблице краткие сведения об известных методах газового анализа, конечно, не являются исчерпывающими, однако сосредоточенный в ней материал позволяет, во-первых, сделать некоторые обобщения и, во-вторых, облегчает выбор адсорбента для колонки и оптимальных условий выполнения анализа. Большое число приведенных в таблице вариантов свидетельствует о сложности поставленной задачи, которая усложняется еще больше присутствием в смеси, кроме углеводородов, других газов (O_2 , CO , CO_2 , H_2O и др.).

Анализируя данные таблицы, можно предположить, что как твердые адсорбенты, так и жидкие фазы обладают теми или иными недостатками. Не останавливаясь на них подробно, приведем для примера лишь отдельные из них.

При проведении анализа на активированных углях вследствие их неоднородности необходимо изменять температуру в большом интервале (от комнатной температуры до $230^\circ C$ и выше), а это требует наличия специальной аппаратуры и связано с большой затратой времени.

Что касается силикагелей и алюмогелей, то они чувствительны к влаге, резко ухудшающей разделительную способность. Анализ смесей $C_1—C_2$ можно проводить на них при низких температурах, для анализа же смесей, содержащих C_4 , требуется температура не менее 100° и выше.

Наиболее перспективным является, очевидно, применение модифицированных адсорбентов. Большой интерес представляет также использование пористых стекол и полимеров типа Рогарак или полисорб.

Разделение углеводородных газовых смесей (C₁—C₄)

Носитель, адсорбент	Стационарная жидкая фаза или модификатор	Размеры колонки, см	Температура, °C	Газ-носитель, скорость, мл/мин	Примечания
1	2	3	4	5	6
Активированный уголь	—	22	22	CO ₂ — 0,7	Анализ промежуточных продуктов производства этана [1, 2]
То же	—	20 × 0,75	Комнатная	—	Анализ синтетического газа [1, 2]
" "	—	200	—	—	Анализ светильного газа [1, 3]
" "	1,5% сквалана	—	—	—	Пики получают более острыми и симметричными. Уменьшается время удерживания [4]
" "	1,5% динонилфталата	60 × 0,63 120 × 0,63	—	He — 20	Определение метана в воздухе [4, 5]
Силикагель	—	50	Комнатная	—	Смесь парафинов C ₁ —C ₄ разделяется. Олефины не разделяются [1, 6]
То же (0,05—0,1 мм)	—	1000 × 0,40	23	H ₂ — 33	Достигнуто частичное разделение олефинов. Длительность анализа свыше 2 ч [1, 7]
Силикагель	Небольшое количество 2-этилгексилсебацinata	—	50	—	Разделялись воздух и C ₁ —C ₃ [4]
То же ШСК	—	—	—	—	Определялись парафины C ₁ —C ₇ на хроматографе ХТ-2М. Длительность анализа 3—4 мин
То же (40—60 меш)	—	183	—	—	Разделялись C ₂ H ₆ , CO ₂ , C ₂ H ₄ [9]
То же (20—60 меш)	—	100	17	H ₂ — 166	Продолжительность анализа 10 мин. Силикагель, активированный при 130° [4]
Силикагель	—	122	40	He — 110	Разделялись углеводороды C ₁ —C ₂ . Время удерживания ацетилен 70 мин [10]
То же	Модифицированный глицерином с содой	—	—	—	Анализ газов при производстве полиэтилена [11]
Алюмогель	—	100	60	—	Природный газ [1]
То же (0,1—0,15 мм)	—	от 200 до 1000	80	—	Микронабивные колонки [12, 13]
Алюмогель	—	—	20—140	He	Время удерживания C ₄ — 100 мин [10]
То же Н (100—120 меш)	Деактивированный 20% NaOH	3048	32 ± 0,2	N ₂ — 30	Все C ₂ —C ₄ ; пламенно-ионизационный детектор [9]
То же F-10 (60—80, меш)	21% пропенилкарбоната	915 × 0,64	26	He — 100 p = 3090 мм рт. ст.	Продолжительность анализа до выхода C ₄ — 30 мин [10]
I То же А-1 (0,25—0,5 мм)	Деактивированный 8% NaHCO ₃	300 × 0,4	Программированные	H ₂ — 40	Определение микропримеси C ₁ —C ₄ в чистом этилене. Две колонки включаются последовательно [14]
II Инзенский кирпич (0,25—0,5 мм)		200 × 0,4			
I Силикагель 62 фирмы Davison Chemical Corp.	—	—	30—100	100—120	Силикагель активировали при 310°. Бутадиен выходит за 25 мин при 91° [15]
II Алюмогель активированный					
Инзенский кирпич марки 600	25% дибутлфталата	—	—	—	Обе колонки в указанной последовательности (для разделения олефинов C ₄)
I Инзенский кирпич	20% β, β'-оксидипропионитрила	500 × 0,4	66	H ₂ — 83	За 12 мин можно определить парафины C ₁ —C ₆ [8]
II Инзенский кирпич					
То же (0,25—0,5 мм)	15—20% хиолина	800 × 0,6	40—45	H ₂ или He — 130	Время удерживания бутана свыше 6 мин [17]
Силикагель	Бензиловый или лауриловый спирт	200—400	Комнатная	—	Силикагель модифицировали в автоклаве при 200° [12, 18]
Силикат магния	—	100	80	—	Воздух и метан не разделяются
Пористое стекло	—	200 × 0,3	70	—	Время удерживания бутадиена меньше 6 мин [12, 19]
То же	—	20 × 0,3	25	H ₂ — 40	Анализ углеводородов C ₁ —C ₃ [12, 20, 21]
Рогарак R	—	365 × 0,48	100	He — 50	Экспресс-анализ [12, 22, 23]
Kromat FB	30% N, N-ди- <i>n</i> -бутил-ацетамида	365 × 0,64	28	He — 15	C ₃ и H ₂ O удерживаются примерно 7 мин [10]
Огнеупорный кирпич С-22, обработанный HNO ₃ (42—60 меш)	30% парафинового масла	500	50	He — 50	Анализ углеводородов C ₁ —C ₄ [10]
Хромосорб Р (60—80 меш)	30% ДС-200	1500 × 0,64	100	He — 80	Время удерживания C ₄ — 7 мин [10]
OD	30% диметилсульфолана	1500 × 0,64	—	He	C ₆ — 30 мин [10]
OD хромосорб Р (80—100 меш)	11% AgNO ₃ и 29% бензилцианида	~900 × 0,32	—	He — 12	C ₅ — 240 мин [10]
Хромосорб Р (30—60 меш)	23% пропенилкарбоната	1500 × 0,64	—	He	C ₄ — 30 мин [10]
I Силикагель КСМ (0,25—0,315 мм)	8% NaHCO ₃	50 × 0,4	Комнатная	H ₂ — 50	C ₄ — 16 мин
II Алюмогель А-1 (0,25—0,5 мм)		270 × 0,4			
Полисорб	—	350 × 0,6	80 125	H ₂ — 25 H ₂ — 25	C ₃ — 6 мин C ₄ — 3 мин
Рогарак Q (80—100 меш)	—	315	—	He — 100	Разделение водорода, воздуха и метана при 0°. Разделение метана, этана, этена, пропена, пропана, циклопропана, изобутана, <i>n</i> -бутана, бутена-1, метилпропена и <i>цис</i> - и <i>транс</i> -бутена-2 за 60 мин при 76° [24]

ЛИТЕРАТУРА

1. Шингляр М., Газовая хроматография в практике, М., 1964, с. 114.
2. Janák J., Chem. listy, **47**, 464 (1953).
3. Wencke K., Chem. Techn., **9**, 404 (1957).
4. Берчфилд Г., Сторрс Э., Газовая хроматография в биохимии, М., 1964, с. 204.
5. Lawrey D. M. G., Cerato G. C., Anal. Chem., **31**, 1011 (1959).
6. Greene S. A., Pust H., Anal. Chem., **29**, 1055 (1957).
7. Horn O., Schwenk U., Hachenberg H., Brennstoff-Chem., **38**, 116 (1957).
8. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962, с. 340.
9. Blacemore G., Hillman G. E., Analyst, **90**, 703 (1965).
10. Roger J., Leibrand J., J. Gas Chromatogr., **5**, 518 (1967).
11. Лулова Н. И., Тарасов А. И., Кузьмина А. В., Королева Н. М., Нефтехимия, **2**, 885 (1962).
12. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967, с. 154.
13. Halasz I., Heine E., Nature, **194**, 971 (1962).
14. Алексеева А. В., Гольберт К. А., Фомина А. И., Нефтехимия, **5**, 449 (1965).
15. McKenna T. A. jr., Idleman J. A., Anal. Chem., **32**, 1299 (1960).
16. Невмертицкая Э. А., Беляева А. Н., Погрозкая В. А., Кудрявцева Н. А., Хим. пром-сть, **41**, 895 (1965).
17. Лулова Н. И., Тарасов А. И., Кузьмина А. В., Федорова А. К., Леонтьева С. А., Сб. Газовая хроматография, М., 1964, с. 162.
18. Rossi C., Munari S., Congarle L., Chimica e industria, **42**, 724 (1960).
19. Crespi V., Sevolani F., Chimica e industria, **42**, 215 (1959).
20. Жданов С. П., Киселев А. В., Калмановский В. И., Фикс М. М., Яшин Я. И., Сб. Газовая хроматография, М., 1964, с. 61.
21. Yaschin Ya. I., Zhdanov S. P., Kiselev A. V., Gas Chromatographie, hrsg. von H. P. Angele und H. G. Struppe, Berlin, Akademie Verlag, 1963, S. 402.
22. Жданов С. П., Докл. АН СССР, **82**, 281 (1952).
23. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Усп. химии, **30**, 877 (1961).
24. Papic M., J. Gas Chromatogr., **6**, 493 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/XII 1968