

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВРЕМЕНА УДЕРЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Ю. ЭЙЗЕН

О. КИРРЕТ,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

При разделении сложных углеводородных смесей и определении индивидуального состава жидких топлив авторы использовали аналитический и препаративный метод газохроматографии. В качестве стационарной жидкой фазы (СЖФ) применяли дифенилформамид и β -, β' -тиодипропионитрил, синтезированные в лаборатории Института химии АН ЭССР, и полиэтиленгликоль 4000 фирмы Мерк. В настоящей работе приводятся данные об относительных временах удерживания различных парафиновых, олефиновых и ароматических углеводородов C_5-C_{12} на названных СЖФ.

Исследование проводилось на газохроматографе УХ-1 Таллинского завода измерительных приборов. Во избежание перегрузки колонок подача пробы производилась микрошприцем Гамильтона, в количестве 0,1—0,5 мл. В качестве газа-носителя использовался водород со скоростью 60 мл/мин, при начальном давлении 1,5—2,0 кг/см². Спиральные колонки изготовлялись из медной трубки внутренним диаметром в 4 мм. Определение относительного времени удерживания проводилось при температурах 100, 150 и 180°С в соответствии с СЖФ и исследуемыми соединениями. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Время удерживания определялось по пику воздуха, выпускаемого в колонку вместе с пробой.

Относительное время удерживания S рассчитывалось по формуле: $S = \frac{ax - av}{ab - av}$,

где ax — время удерживания исследуемого компонента; ab — время удерживания бензола; av — время удерживания воздуха.

Образцы углеводородов были частично получены из магазинов Союзреактива, большая же часть их была синтезирована в нашей лаборатории¹.

Таблица 1

Характеристика колонок, применявшихся при определении
относительных времен удерживания углеводородов

Колонка	№ 1	№ 2	№ 3
Жидкая фаза	Дифенилформамид 20%	β -, β' -Тиодипро- пионитрил 20%	Полиэтиленгли- коль 4000 20%
Твердая фаза	Диатомитовый кирпич 0,2—0,4 мм	Диатомитовый кирпич 0,2—0,3 мм	Диатомитовый кирпич 0,2—0,3 мм
Длина, м	3,0	6,0	6,0
Число теоретических тарелок по толуолу	2000 ²	4000 ³	3400 ²
Температура колонки, °С	100	100, 150	100, 150, 180

¹ Синтез был проведен научными сотрудниками В. Каск, Э. Уск, И. Пыдер.

² Определено при 100°.

³ Определено при 150°.

Таблица 2

Относительные времена удерживания углеводов на дифенилформамиде, β -, β' -тиодипропионитриле и полигликоле 4000

№	Углеводороды Температура колонки, °C	Температура кипения, °C [1, 2]	Дифенил- формамид	β -, β' -тиодипропионитрил		Полиэтиленгликоль 4000		
				100°	100° 150°	100°	150°	180°
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	<i>n</i> -Гексан	68,7	15,2	5,1	6,9	8,0	15,6	—
2.	<i>n</i> -Гептан	98,4	31,2	8,3	10,1	14,6	25,0	—
3.	<i>n</i> -Октан	125,7	62,5	13,4	15,6	28,4	40,2	43,3
4.	<i>n</i> -Нонан	150,8	126,0	21,8	23,4	51,9	64,3	66,9
5.	<i>n</i> -Декан	174,1	247,0	36,0	33,5	94,8	103,7	104
6.	<i>n</i> -Ундекан	195,8	502	59,7	49,1	176,0	160,5	156
7.	<i>n</i> -Додекан	216,3	1000	100	70,2	322	241	234
8.	Гексен-1	63,5	20,3	7,2	—	13,9	19,3	—
9.	Гептен-1	93,6	38,9	12,2	—	25,4	31,4	—
10.	Гептен-2 (<i>транс</i>)	98,0	42,7	13,4	—	28,5	34,0	—
11.	Гептен-2 (<i>цис</i>)	98,5	46,6	16,4	—	31,1	36,6	—
12.	Гептен-3 (<i>транс</i>)	95,5—95,6	38,4	11,4	—	25,2	30,3	—
13.	Гептен-3 (<i>цис</i>)	95,5—95,6	40,8	13,8	—	26,8	32,8	—
14.	Октен-1	121,3	78,3	20,9	—	47,3	50,2	—
15.	Октен-2 (<i>транс</i>)	125,0	85,6	22,7	—	53,0	53,8	—
16.	Октен-2 (<i>цис</i>)	125,6	92,7	27,9	—	57,3	58,4	—
17.	Нонен-1	146,9	157	35,8	—	87,6	79,9	—
18.	Децен-1	170,6	313	60,8	—	160,2	126,5	—
19.	Ундецен-1	192,7	625	103,3	—	296	201,0	—
20.	Додецен-1	213,4	1248	175,4	—	543	328	—
21.	2-Этилгексен-1	120,0	—	23,3	—	—	50,8	—
22.	2,5-Диметилгексадиен-2,4	134—135	—	100	—	—	129	—
23.	2,6-Диметилгептен-1	135,3	—	29,6	—	—	37,3	—
24.	Циклопентан	49,3	18,1	7,0	—	13,3	21,2	—
25.	Метилциклопентан	71,8	26,2	9,7	—	18,5	24,9	—
26.	Циклогексан	80,8	36,9	13,0	—	25,4	35,1	—
27.	Метилциклогексан	100,9	53,9	16,0	—	33,1	44,0	—
28.	Этилциклогексан	131,8	118,8	29,8	—	70,8	76,3	—
29.	1,4-Диметилциклогексан (<i>транс</i>)	119,4	73,8	19,0	—	44,2	52,6	—
30.	1,4-Диметилциклогексан (<i>цис</i>)	124,3	93,8	24,9	—	56,3	63,5	—
31.	Декалин (<i>транс</i>)	185	—	—	—	—	306	—
32.	Декалин (<i>цис</i>)	193	—	—	—	—	420	—
33.	1-Метилциклопентен-1	75,1	—	19,3	—	30,6	38,0	—
34.	1-Этилциклопентен-1	108	—	29,9	—	57,4	62,4	—
35.	1-Пропилциклопентен-1	131,5—132,5	—	46,3	—	95,5	93,5	—
36.	1-Бутилциклопентен-1	157,5—158	—	72	—	172	151,1	—
37.	1-Пентилциклопентен-1	178—180	—	112	—	324	241	212
38.	1-Гексилциклопентен-1	204—205	—	175	—	—	392	320
39.	1-Гептилциклопентен-1	—	—	280	—	—	655	489
40.	Циклогексен	83	58,4	29,4	—	43,1	51,8	—
41.	1-Метилциклогексен-1	109,5	104,5	41,6	—	72,4	77,5	—
42.	1-Этилциклогексен-1	135—136	202	60,7	—	126,9	119	—
43.	1-Пропилциклогексен-1	154,7—157,7	358	85,7	—	—	170	—
44.	1-Бутилциклогексен-1	180,8—182,9	696	123	—	—	264	—

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
45.	1-Изопропилциклогексен-1	156,5	150,8	67	—	160	143	—
46.	1-Изобутилциклогексен-1	172—174	443	93,4	—	—	198	—
47.	1-Изоамилциклогексен-1	194,5	944	168	—	—	343	—
48.	3-Метилциклогексен-1	104,4	—	32,6	—	54,9	61,7	—
49.	3-Этилциклогексен-1	131,5	—	57,8	—	114,8	111,8	—
50.	3-Пропилциклогексен-1	155—156	—	89,5	—	203	175	—
51.	3-Бутилциклогексен-1	178	—	140	—	339	281	—
52.	3-Изопропилциклогексен-1	150	—	81,8	—	—	163	—
53.	3-Изобутилциклогексен-1	—	—	107	—	—	215	—
54.	Бензол	80,1	100	100	100	—	100	100
55.	Метилбензол	110,6	—	166	146	—	157	151
56.	Этилбензол	136,2	—	248	206	—	233	212
57.	<i>n</i> -Ксилол	138,4	—	265	221	—	242	222
58.	<i>m</i> -Ксилол	139,1	—	269	221	—	248	222
59.	<i>o</i> -Ксилол	144,4	—	368	288	—	307	278
60.	Изопропилбензол	152,4	—	288	235	—	280	269
61.	Пропилбензол	159,2	—	342	276	—	331	316
62.	1-Метил-3-этилбензол	161,3	—	380	292	—	356	346
63.	1-Метил-4-этилбензол	162,0	—	403	301	—	356	346
64.	1,3,5-Триметилбензол	164,7	—	424	319	—	390	342
65.	1-Метил-2-этилбензол	165,2	—	508	376	—	424	—
66.	1,2,4-Триметилбензол	169,4	—	561	410	—	467	404
67.	1,2,3-Триметилбензол	176,1	—	817	559	—	605	515
68.	1,4-Метилизопропилбензол	177,3	—	456	338	—	429	363
69.	Индан	176,7	—	—	650	—	733	616
70.	1,3-Диэтилбензол	181,3	—	536	394	—	—	452
71.	1,3-Метилпропилбензол	181,8	—	516	381	—	498	423
72.	1,4-Метилпропилбензол	183,1	—	527	388	—	510	431
73.	1,2-Диэтилбензол	183,3	—	480	—	—	570	474
74.	1,4-Диэтилбензол	183,6	—	573	418	—	518	433
75.	1,3-Диметил-5-этилбензол	183,7	—	—	436	—	543	456
76.	Бутилбензол	183,9	—	556	407	—	524	441
77.	1,2-Метилпропилбензол	184,8	—	—	475	—	580	491
78.	1,4-Диметил-2-этилбензол	186,5	—	—	520	—	618	515
79.	1,3-Диметил-4-этилбензол	188,5	—	—	545	—	644	538
80.	1,2-Диметил-4-этилбензол	189,6	—	—	557	—	664	552
81.	1,3-Диметил-2-этилбензол	190,0	—	—	645	—	731	605
82.	Изоамилбензол	193,4	—	—	—	—	753	612
83.	1,2-Диметил-3-этилбензол	193,8	—	—	707	—	808	664
84.	1,2,4,5-Тетраметилбензол	196,9	—	—	760	—	869	714
85.	1,2,3,5-Тетраметилбензол	198,2	—	—	780	—	915	734
86.	1,3-Метил- <i>n</i> -бутилбензол	198,4	—	—	592	—	819	645
87.	1,4-Метил- <i>n</i> -бутилбензол	202	—	—	578	—	798	639
88.	1,3-Диметил-5- <i>n</i> -пропилбен- зол	203	—	—	563	—	765	583
89.	Амилбензол	205,3	—	—	573	—	812	639
90.	1,2-Диметил-4- <i>n</i> -пропил- бензол	209	—	—	725	—	948	719
91.	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	212,1	—	—	903	—	1121	865
92.	1,3,5-Триэтилбензол	215,9	—	—	712	—	990	737
93.	Гексилбензол	226,2	—	—	875	—	1260	971
94.	1,3-Диметил-5- <i>n</i> -бутил- бензол	—	—	—	—	—	—	892
95.	Стирол	145	—	525	384	—	410	355
96.	α -Метилстирол	173,5	—	—	—	—	584	—
97.	Инден	182	—	—	1131	—	1195	946

Число теоретических тарелок n вычислялось по известной формуле

$$n = 5,54 \left[\frac{tr}{w} \right]^2.$$

В табл. 2 приведены относительные времена удерживания исследованных углеводов. Время удерживания бензола было принято за 100.

Впервые в табл. 2 приводятся данные об относительных временах удерживания моноалкилпроизводных углеводов циклогексенового и цикlopентенового ряда.

Подробно были изучены времена удерживания C_9 — C_{10} алкилароматических углеводов на полигликоле 4000 и β -, β' -тиодипропionитриле. Применяемый в качестве жидкой фазы β -, β' -тиодипропionитрил дает возможность определять ароматические углеводороды, кипящие до 200° .

Большое различие в величинах относительных времен удерживания парафино-олефиновых и ароматических углеводов дает возможность определять на β -, β' -тиодипропionитриле ароматические углеводороды в качестве самостоятельной группы.

Полиэтиленгликоль 4000 обладает хорошей устойчивостью при высоких температурах. Он является универсальной жидкой фазой, которую можно с успехом применять для разделения различных углеводов, а также кислородных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводов жидких топлив и масел. М., Гостоптехиздат, 1953.
2. Egloff G., Physical Constants of Hydrocarbons. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1939—1946.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14 XI 1963

SÜSIVESINIKE SUHTELISTEST VÄLJUMISAEGADEST GAASIKROMATO- GRAAFILISEL ANALÜÜSIL

J. Eisen

O. Kirret,

Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliige

O. Eisen,

tehnikateaduste kandidaat

Resümee

Gaasikromatograafilisel analüüsil määrati 97 C_5 — C_{12} süsivesiniku väljumisajad temperatuuridel 100, 150 ja 180° . Statsionaarsele vedelfaasidena kasutati difenüülformamiidi, β -, β' -tiopropionitriili ja polüetüleenglükooli 4000.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
14. XI 1963

GASCHROMATOGRAPHISCHE RELATIVE RETENTIONSZEITEN DER KOHLENWASSERSTOFFE

J. Eisen

O. Kirret,

Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Estnischen S.S.R.

O. Eisen

Zusammenfassung

Es wurden gaschromatographische relative Retentionszeiten für den 97 C_5 — C_{12} Kohlenwasserstoff bestimmt. Als flüssige Phase dienten Diphenylformamid, β -, β' -Bis-propionitrilsulfid und Polyäthylenglykol 4000.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 14. Nov. 1963