

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛЕГКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

Э. АРУМЕЕЛ, В. ИООНСОН

В последнее время для анализа газов и летучих жидкостей все чаще применяется метод газожидкостной хроматографии. Широкие перспективы этого метода выяснились после опубликования в 1952 г. работы Джеймса и Мартина [1]; с этого момента началось бурное развитие упомянутого метода.

По своему основному принципу этот метод относится к области распределительной хроматографии, причем подвижная жидкая фаза заменена движущимся газом или паром. Вещество, подлежащее анализу, вводится в хроматографическую колонку током газа-носителя (воздух, N_2 , H_2 , He, CO_2). В колонке исследуемый материал — пар или газ — распределяется между движущимся газом-носителем и неподвижной фазой. Компоненты разделяемого вещества выходят из колонки в потоке газа, причем эффективность их разделения зависит от характера неподвижной фазы. Для регистрации выходящих из колонки газов применяются преимущественно детекторы, использующие различия в теплопроводности, а также другие системы, например основанные на радиоактивности [2], на непосредственном измерении объема выделяющихся газов [3] и т. д.

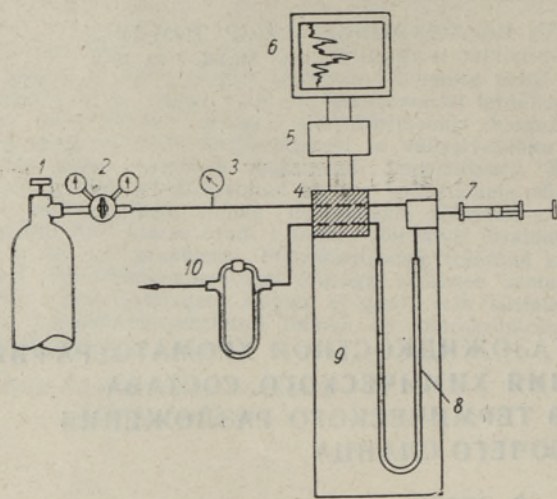
В качестве насадки хроматографической колонки употребляется либо твердый активный материал (силикагель, окись алюминия, активированный уголь и т. д.), либо инертный материал, пропитанный жидкостью. Активный твердый материал применяется главным образом при анализе газов. Для анализа газов и жидкостей более распространены неподвижные фазы, пропитанные различными слабо летучими жидкостями, причем разделяемые пары распределяются между газовой и жидкой фазами.

Аппаратура и методика

С целью разработки метода быстрого анализа жидких продуктов горючего сланца в Институте химии АН ЭССР был спроектирован и изготовлен опытный прибор для разделения компонентов с температурой кипения до $100^\circ C$.

Схема аппарата показана на фиг. 1. В качестве газа-носителя применялся водород, подача которого из баллона регулировалась при помощи редукционного вентиля. При этом следует отметить, что изменений в скорости газового потока не наблюдалось и в течение более продолжительных периодов работы.

Для регистрации компонентов на выходе из колонки применялся детектор, преобразующий разность в теплопроводности выходящих газов в разность напряжения. Датчиком детектора служат две нагреваемые электрическим током платиновые проволоки длиной 8 см и диаметром 0,05 мм, обладающие при температуре 20° сопротивлением в 4,5 ома. Проволоки размещены в двух каналах: через один протекает чистый газ-носитель, через другой — газ-носитель вместе с компонентами образца, разделенного в колонке. Различия в составе газа изменяют условия охлаждения второй

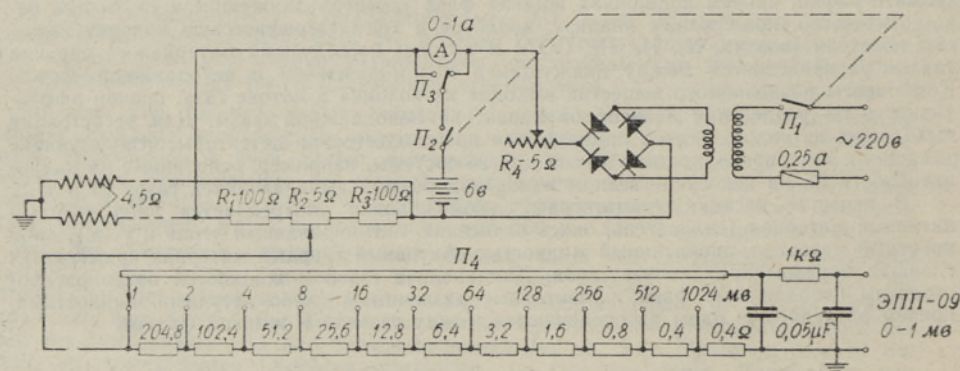


Фиг. 1. Схема лабораторной установки:

- 1 — баллон с водородом
- 2 — редуктор
- 3 — манометр
- 4 — камера теплопроводности
- 5 — пульт управления
- 6 — самопишущий потенциометр ЭПП-09
- 7 — впуск проб,
- 8 — хроматографическая колонка
- 9 — термостат
- 10 — реометр

проволоки, а вместе с тем и ее электрическое сопротивление. Проволоки накаливания включены в плечи моста Уитстона (фиг. 2), уравновешенного потенциометром R_2 . Напряжение, которым питают мост, поддерживается постоянным при помощи аккумуляторной батареи 6 в, непрерывно заряжаемой во время анализа. Ток заряда приравнивается с помощью переключателя L_3 потенциометра R_4 к току питания моста.

При работе с водородом и скорости потока 30 мл/мин проволоки накаливаются на $50-60^\circ$ выше температуры газа-носителя (а при работе с N_2 — на $200-230^\circ$).



Фиг. 2. Электрическая схема газохроматографа.

Изменения выходного напряжения моста регистрируются при помощи самопишущего потенциометра ЭПП-09, чувствительность которого регулируется переключателем L_4 в пределах 1 мВ — 1 в. С целью расширения пределов измерения потенциометр ЭПП-09 усовершенствован устройством, позволяющим применять нелинейную шкалу.

Подача образца в газовый поток производилась шприцем через резиновый колпачок. Необходимое для анализа количество образца составляло для газов 0,5—10 мл, для жидкостей — 2—20 мг.

Хроматографические колонки изготовлены из медных трубок с внутренним диаметром 4 мм, длиной 1,5 м, U-образно соединенных между собой. Колонка находится в термостате, поддерживающем температуру с точностью до $\pm 0,5^\circ$. Для набивки колонки использовался пропитанный жидкостью диатомитный кирпич (Апрелевского завода) с диаметром частиц 0,2—0,3 мм.

Для анализа употреблялись колонки двух типов. Более высокую селективность разделения компонентов обеспечивала полярная колонка, где в качестве абсорбента на

инертном носителе служил дибутилфталат (30% от веса твердого носителя) [4]. Колонка второго типа представляла собой так называемую колонку точки кипения, где компоненты появляются в порядке повышения температуры кипения. В основном это была адсорбционная колонка, в которой для большей эффективности разделения изучаемых компонентов к твердому носителю было добавлено немного неполярной жидкости, в данном случае 3% вазелинового масла [5]. Длина колонок равнялась 6 м. Рабочая температура полярной колонки составляла для газов 30°, а для жидкостей — 60—90°, в зависимости от температуры кипения. Рабочая температура полярной колонки была установлена примерно на 20° выше, чем ожидаемая температура кипения наименее летучего компонента. Колонка с вазелиновым маслом термостатировалась при 30°.

При постоянных условиях работы отдельные компоненты изучаемой смеси выделяются всегда при газохроматографическом разделении через неизменные промежутки времени, независимо от концентрации. Это дает возможность распознавать соединения по времени и порядку удерживания их в колонке. Количественный состав компонентов вычисляется на основании измерения площади пиков показаний потенциометра. Употребляя в качестве газа-носителя водород или гелий, коэффициенты теплопроводности которых по сравнению с другими газами очень высоки, можно при количественном определении высших углеводов пренебречь поправочным коэффициентом [6].

Результаты работы

Описанная аппаратура первоначально использовалась при дополнительном анализе газов, полученных в лабораторной опытной установке для термического разложения горючего сланца. Анализы газов производились при помощи ВТИ и лабораторного хроматографа ХЛ-2, позволяющего производить анализы газов углеводов вплоть до пропан-пропилена. Точность указанной аппаратуры недостаточна для определения более высоких углеводов, особенно в небольших количествах. Поскольку число компонентов, содержащих C_4 и C_5 , было невелико, для анализа брали значительное количество образца (5—10 мл) и работа проводилась при высокой чувствительности потенциометра. Полученные результаты иллюстрируются на фиг. 3-А, отражающей состав газовых продуктов термического разложения сланца при 490°.

Пики перманентных газов совпадают с пиками газов, содержащих C_1 , C_2 , а максимумы выходят за пределы шкалы. В данном случае это не имело существенного значения, так как количественный состав этих компонентов был известен. Для определения более тяжелых компонентов за основу были приняты площади пиков пропан-пропилена, по которым затем высчитывались относительные количества более высоких углеводов. Фиг. 3-А показывает, что во время анализа чувствительность потенциометра была повышена; это было сделано для того, чтобы компоненты низкой концентрации, выделяемые в последнюю очередь, приобрели более острый пик. Данные, рассчитанные на основании величин площади пиков, приведены в табл. 1.

Из приведенных результатов видно, что при помощи этого метода можно определять компоненты, содержание которых ниже 0,05%.

Примененная колонка с дибутилфталатом не разделяла бутена-1 и изо-бутена. Разделение этих соединений возможно лишь при наличии особой неподвижной фазы, например насыщенного раствора азотно-кислого серебра в этиленгликоле [6]. В настоящей работе мы ограничились регистрацией суммы этих соединений.

Затем был предпринят анализ углеводов с более высокой температурой кипения. Исследованию подвергались низкокипящие фракции суммарной смеси легкой смолы, газового и печного бензинов из туннельной печи завода «Кививыли». После удаления кислых соединений

20%-ным водным раствором NaOH исходная смесь была предварительно ректифицирована на две фракции: 15—67 и 67—150°. Первая из них была еще раз ректифицирована в автоматической лабораторной колонке при 100 теоретических тарелках на 12 фракций с точкой кипения в пределах от 16 до 64°. Физико-химические свойства разделенных углеводородов были установлены путем хроматографирования на силика-

Таблица 1

Содержание высших углеводородов в газе термического разложения горючего сланца при 490°

Наименование углеводорода	Содержание, %, при определении прибором	
	ХЛ-2	Института химии АН ЭССР
Пропан	3,4	3,3
Пропен	4,7	4,8
изо-Бутан	—	0,05
н-Бутан	—	1,6
Бутен-1, изо-бутен	—	2,1
транс-Бутен-2	—	0,5
цис-Бутен-2	—	0,8
изо-Пентан	—	0,05
н-Пентан	—	1,1
Пентен-1	—	1,2
Пентен-2	—	0,3

Таблица 2

Индивидуальный состав фракции, кипящей в пределах 32,2—34,2°

Наименование углеводорода	Состав, %	
	Спектральный анализ	Газохроматографический анализ
н-Бутан	} 2,6	1,3
Бутен-1, изо-бутен		0,7
транс-Бутен-2		0,6
цис-Бутен-2		1,1
изо-Пентан	...	2,6
н-Пентан	22,3	22,0
Пентен-1	54,3	56,6
транс-Пентен-2	10,0	9,7
цис-Пентен-2	4,0	3,0
Изопрен	2,1	3,1

Хроматограмма разделения фракции, кипящей в пределах 16—28,5°, на полярной колонке с дибутилфталатом приведена на фиг. 3-Б. Как видно из графика, исследуемая смесь разделена полностью. Основным компонентом в ней является пентен-1, растворивший в себе целый ряд C₄-углеводородов. Определение этих летучих компонентов иными методами представляло бы значительные затруднения. Характерным для колонки является выход н-пентана с температурой кипения 36° раньше пентена-1 с температурой кипения 30° и отставание изопрена (температура кипения 34,2°).

На фиг. 3-В показано разделение той же фракции при помощи колонки с вазелиновым маслом. Эффективность разделения последней была зна-

геле, а их индивидуальный количественный состав — спектрально-аналитическим путем [7].

В целях сравнения параллельно с исследованиями по вышеуказанной методике был осуществлен методом газовой хроматографии количественный и качественный анализ всех полученных фракций. Работа эта в основном была выполнена при помощи колонки с дибутилфталатом длиной 6 м. Компоненты определялись либо газожидкостным хроматографическим анализом эталонных веществ (образцов), либо путем сравнения результатов спектрального и хроматографического анализов. Количественный состав компонентов вычислялся по площадям пиков, причем различия теплопроводности отдельных компонентов не принимались во внимание, так как анализу подлежали фракции с близкими коэффициентами теплопроводности. Сопоставление данных, приведенных в табл. 2, показывает, что результаты были сходны.

чительно хуже, чем на описанной выше: соседние компоненты не образуют на выходе острых пиков, выделение происходит ступенчато, не замечалось и отделения н-бутана от бутенов. Компоненты удерживались в основном в порядке повышения температуры их кипения: пентен-1 появляется здесь раньше, чем н-пентан. Для получения хроматограммы, приведенной на фиг. 3-В, применялась нелинейная шкала, вследствие чего соотношения компонентов искажены.

Фиг. 3-Г иллюстрирует анализ газбензиновой фракции с пределами кипения 15—67°. Результаты количественного определения состава указанной фракции и отдельных ее компонентов, полученных путем ректификации, совпадали. При анализе широкой исходной фракции не поддались регистрации некоторые компоненты, количество которых в исходном веществе не превышало 0,2%. Из этого, однако, не следует делать вывода, что компоненты более низкой концентрации вовсе не поддаются определению. Данные, приведенные на фиг. 3-А, показывают, что при увеличении количества образца можно определять компоненты с содержанием ниже 0,05%.

Характерным показателем распознавания компонентов и эффективности колонок является относительное время удерживания или удерживаемый объем компонентов. По хроматограмме измеряются максимумы пиков, считая с нулевого пункта, за который берется пик воздуха. Далее, расстояние максимума одного из наиболее легких компонентов от этого нулевого пункта принимается за единицу измерения. Деление остальных максимумов на эту единицу дает для всех компонентов относительные времена удерживания при данных условиях работы.

В качестве единицы измерения обычно берется время удерживания этана; однако в данном случае, в условиях работы при повышенной температуре, за единицу измерения было принято время удерживания н-пентана.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные определения времени удерживания углеводородов, полученные на колонке длиной в 6 м

Таблица 3

Время удерживания некоторых углеводородов
в зависимости от температуры

Наименование углеводорода	Температура кипения, °С	Время удерживания (н-пентан = 1) при °С		
		30	60	90
Воздух	—	0	0	0
Этан	—89	0,03	0,03	—
Пропан	—42	0,1	0,14	0,24
Пропен	—48	0,13	0,16	0,24
изо-Бутан	—12	0,19	0,24	0,37
н-Бутан	—0,5	0,32	0,38	0,47
Бутен-1	—6,5	0,37	0,42	0,52
изо-Бутен	—6,6	0,37	0,42	0,52
транс-Бутен-2	0,9	0,48	0,54	0,63
цис-Бутен-2	3,7	0,55	0,61	0,7
изо-Пентан	28	0,75	0,78	0,85
н-Пентан	36	1,0	1,0	1,0
Пентен-1	30	1,1	1,1	1,1
транс-Пентен-2	36,4	1,4	1,3	1,3
цис-Пентен-2	37,1	1,45	1,38	1,38
2-Метилбутен-2	38,4	1,6	1,56	1,52
Циклопентан	49,5	—	2,25	2,1
Циклопентен	45,6	—	2,42	2,28
н-Гексан	69,0	—	2,35	2,2
Гексен-1	63,5	—	2,8	2,55

и диаметром 4 мм с диатомитной насадкой, пропитанной 30% дибутилфталата.

Из таблицы видно, что при низкой температуре разделение компонентов происходит более четко, но возрастает продолжительность анализа, пики более отделенных компонентов были плоскими, ввиду чего их количественное определение становилось менее точным. Наряду с соединениями, приведенными в табл. 3, хроматограмма содержала ряд соединений малой концентрации, которые не удалось идентифицировать. Кроме того, можно было предположить наличие соединений, пики которых совпадали с указанными. При использовании полярной неподвижной фазы ненасыщенные соединения удерживаются дольше, чем парафиновые. В некоторых случаях отставание олефинов совпадает с разностью температуры кипения соответствующего парафина, ввиду чего время удерживания их оказывается одинаковым.

Таблица 4

Сопоставление результатов анализа на колонках, пропитанных дибутилфталатом и вазелиновым маслом

Наименование соединения	Температура кипения, °C	Время удерживания (n-пентан = 1) при 30°C	
		Дибутилфталат (30%)	Вазелиновое масло (3%)
Воздух	—	0	0
Этан	—89	0,03	0
Пропан	—42	0,1	0,1
Пропен	—48	0,13	0,1
изо-Бутан	—12	0,19	0,22
n-Бутан	—0,5	0,32	0,31
Бутен-1	—6,5	0,37	0,31
изо-Бутен	—6,6	0,37	0,31
транс-Бутен-2	0,9	0,48	0,38
цис-Бутен-2	3,7	0,55	0,42
изо-Пентан	28	0,75	0,77
Пентен-1	30	1,1	0,89
n-Пентан	36	1,0	1,0
транс-Пентен-2	36,4	1,4	1,15
цис-Пентен-2	37,1	1,45	1,15
Циклопентен	45,6	—	1,85
Циклопентан	49,5	—	2,0

Данные таблицы показывают, что колонка с вазелиновым маслом обладала меньшей эффективностью разделения. Некоторые компоненты удерживались одновременно. Следует отметить выход пентена-1 раньше n-пентана и циклопентена раньше циклопентана, что соответствует различию температур их кипения.

С целью разделения таких компонентов была использована неполярная неподвижная фаза с диатомитным носителем, пропитанным вазелиновым маслом. В табл. 4 приводится время удерживания компонентов в сопоставлении с соответствующими данными, полученными при использовании дибутилфталата как неподвижной фазы.

Как уже указывалось, при проведении настоящей работы метод газовой хроматографии применялся параллельно с другими методами анализа, что обеспечило всесторонний контроль полученных данных.

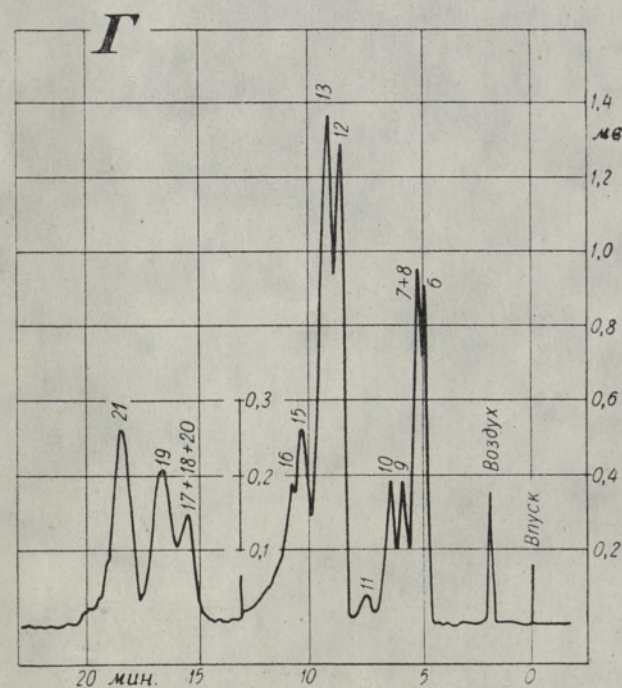
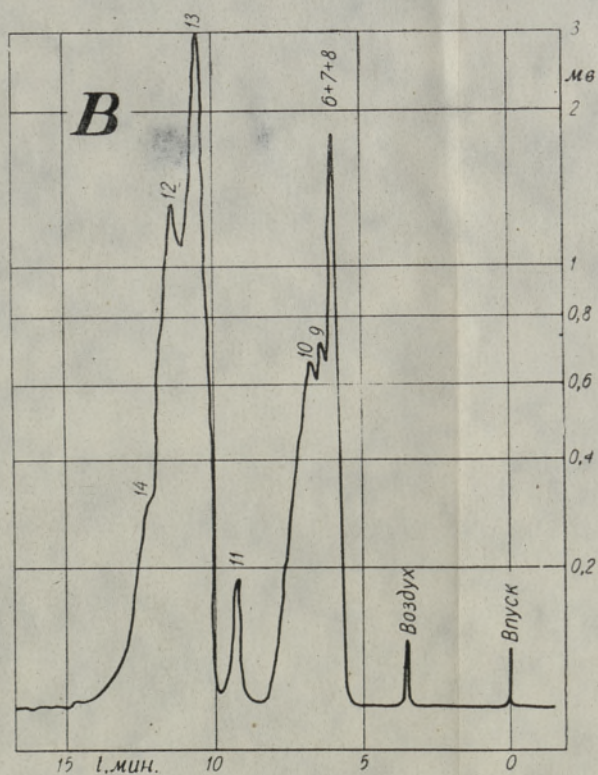
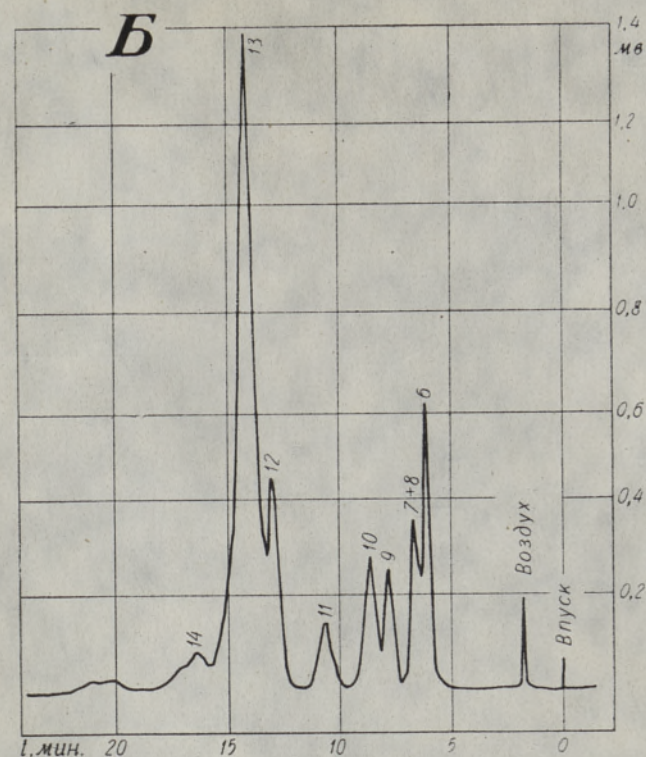
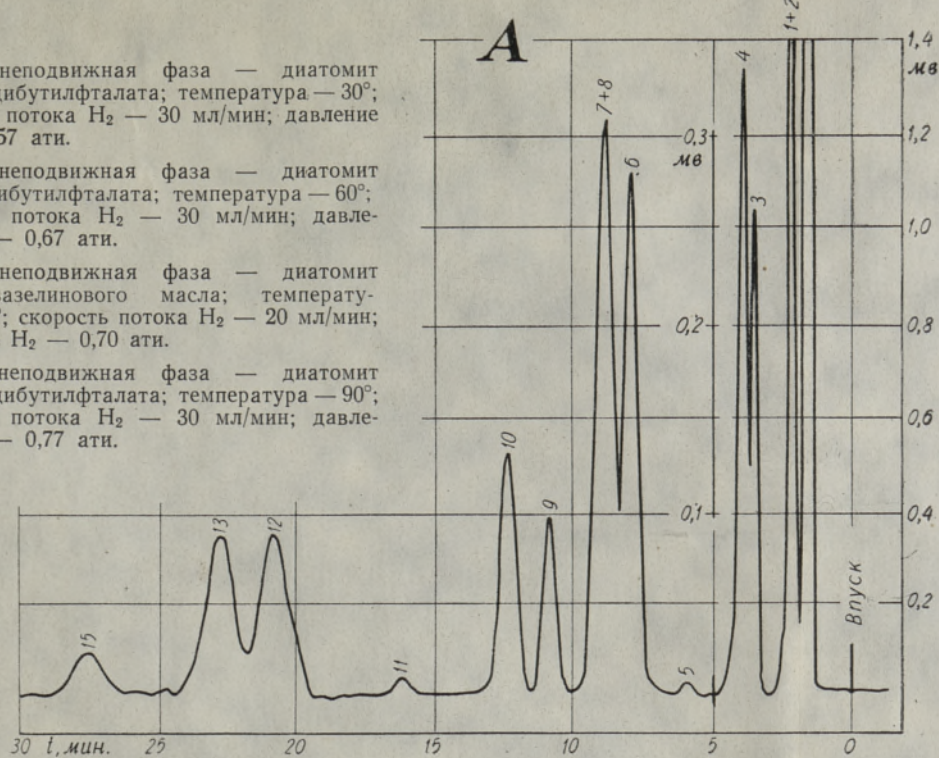
Результаты работы позволяют утверждать, что метод газожидкостной хроматографии может быть успешно использован при исследовании химического состава легких продуктов термического разложения горючего сланца.

А — неподвижная фаза — диатомит + 30% дибутилфталата; температура — 30°; скорость потока H₂ — 30 мл/мин; давление H₂ — 0,57 ати.

Б — неподвижная фаза — диатомит + 30% дибутилфталата; температура — 60°; скорость потока H₂ — 30 мл/мин; давление H₂ — 0,67 ати.

В — неподвижная фаза — диатомит + 3% вазелинового масла; температура — 30°; скорость потока H₂ — 20 мл/мин; давление H₂ — 0,70 ати.

Г — неподвижная фаза — диатомит + 30% дибутилфталата; температура — 90°; скорость потока H₂ — 30 мл/мин; давление H₂ — 0,77 ати.



Обозначения пиков:

- 1 — этан
- 2 — этилен
- 3 — пропан
- 4 — пропилен
- 5 — изо-бутан
- 6 — н-бутан
- 7 — изо-бутен
- 8 — бутен-1
- 9 — транс-бутен-2
- 10 — цис-бутен-2
- 11 — изо-пентан
- 12 — н-пентан
- 13 — пентен-1
- 14 — пентен-2
- 15 — транс-пентен-2
- 16 — цис-пентен-2
- 17 — метилпентены
- 18 — циклопентан
- 19 — циклопентен
- 20 — н-гексан
- 21 — гексен-1

Фиг. 3. Хроматограммы легкой фракции сланцевого бензина. Длина колонки 6 м.

Этот метод особенно пригоден для проведения массовых анализов в промышленных условиях, где изменения составов невелики.

Преимуществами разработанного метода являются большая эффективность разделения, быстрое проведение анализов, малое количество вещества и легкое осуществление операций.

Эффективность разделения примененной в ходе настоящего исследования полярной 6-метровой колонки с дибутылфталатом была около 2000 теоретических тарелок^[8]. Анализ может быть сделан в течение 20—30 минут, а для замера результатов и проведения вычислений понадобится не более 10 минут. Рядовой анализ в привычных условиях требует, таким образом, менее получаса. Конечно, разделение газожидкостной смеси с широкими пределами температур кипения, для которого приходится использовать две различные колонки или два режима температуры, требует несколько больше времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James and A. I. P. Martin, *The Biochemical Journal*, **50**, No. 5, 1952, 679.
2. I. E. Lovelock, *Journal of Chromatography*, **1**, 1958.
3. J. Janak, *Chemische Technik*, **3**, 1956, 125.
4. F. T. Eggertsen, H. S. Knight and S. Groennings, *Analytical Chemistry*, **28**, No. 3, 1956, 303.
5. A. Y. M. Keulemans, *Gas Chromatography*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1957.
6. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Теория хроматографических методов анализа, Заводская лаборатория, т. 23, № 9, 1957, 1023.
7. О. Эйзен, С. Ранг, Х. Ранг, О химическом составе легких фракций сланцевого бензина. Химия и технология топлив и масел, № 3, 1960.
8. К. Филлипс, Хроматография газов, М., ИЛ, 1958.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16. X 1959

GAASKROMATOGRAAFIA KASUTAMISEST PÕLEVKIVI KERGETE UTTEPRODUKTIDE KEEMILISE KOOSTISE MÄÄRAMISEL

O. Eisen,
tehnikakandidaat

E. Arumeel, V. Joonson

Resüme

Käesolevas artiklis käsitletakse gaaskromatograafilise meetodi kasutamist põlevkivi termilisel lagundamisel saadud gaaside ja kergete vedelproduktide uurimiseks.

Katseteks kasutatud seade töötab gaaside erineva soojusejuhtivuse registreerimise printsiibil ja on ehitatud ENSV TA Keemia Instituudis. Katseseadmes on kandegaasiks vesinik; kandegaasi kiiruseks 30 ml/min.; kolonniks 6 m pikkune 6 mm välisläbimõõduga vasktoru; täidiseks 30%-lise dibutüülftalaadi või 3%-lise vaseliinõliga immutatud diatomiitellis, mille teraläbimõõt oli 0,2—0,3 mm; töötemperatuur 30, 60 ja 90°C.

Määrati gaasis olevate C₄-, C₅- ja osaliselt C₆-sisaldusega süsivesinike individuaalne koostis ja kvantitatiivsed hulgad ning võrreldi komponentide väljumisaegade olenevust kolonni täidise ja temperatuurist. Komponentid sisaldusega alla 0,05% olid veel registreeritavad.

Kasutatud katseseade osutus eriti otstarbekohaseks kergete vedelproduktide analüüsimisel. Gaaskromatograafilise analüüsi tulemused ühtusid teistel meetoditel (spektraalanalüüs, kromatograafia) saadud tulemustega. Selgus, et gaaskromatograafiline meetod on lihtne, annab täpseid tulemusi ja võimaldab väga kiiresti töötada.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
16. X 1959

DIE VERWENDUNG DER GAS-CHROMATOGRAPHIE BEI DER BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG DER LEICHTEN SCHWELUNGS-PRODUKTE DES BRENNSCHIEFERS

O. Eisen, E. Arumeel, V. Joonson

Zusammenfassung

Vorliegender Aufsatz behandelt die Verwendung dieser Methode bei der Untersuchung der gasförmigen und leichteren flüssigen Produkte der thermischen Zersetzung des Brennschiefers.

Die bei den Versuchen verwendete Apparatur beruht auf dem Prinzip der Registrierung der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit der Gase; die ganze Anlage ist im Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR konstruiert worden.

Die Apparatur und das Arbeitsregime werden wie folgt charakterisiert:

Als Trägergas dient Wasserstoff; die Geschwindigkeit des Trägergases ist 30 ml/min; als Kolonne wird ein Kupferrohr von 6 m Länge und 6 mm Aussendurchmesser gebraucht; die Füllung besteht aus Diatomit (Kornfeinheit 0,2–0,3 mm), imprägniert mit 30-prozentigem Dibutylphthalat oder 3-prozentigem Vaselineöl. Die Arbeitstemperaturen sind 30, 60 und 90° C.

Bei der Analyse der Gase werden die schwereren Kohlenwasserstoffe bis zum Gehalt von C₅ identifiziert. Komponenten mit einem Gehalt unter 0,05% waren auch noch registrierbar.

Die beschriebene Anlage erwies sich bei der Analyse der leichteren flüssigen Produkte als besonders zweckmässig. Die Ergebnisse der gas-chromatographischen Analyse stimmten mit denen der anderen Methoden (Spektralanalyse, Chromatographie) überein. Es wurde die individuelle quantitative Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe mit C₄, C₅- und zum Teil auch C₆-Gehalt bestimmt.

Die Versuchsergebnisse ergeben, dass die genannte Methode einfach und präzise ist, gleichzeitig aber eine sehr schnelle Ermittlung der gesuchten Angaben ermöglicht.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 16. Okt. 1959