

P. LUIGA, E. LIPPMÄA

TERMOIMPULSIMEETODI KASUTAMISEST PREPARATIIVSES
GAASIKROMATOGRAAFIAS

Termoimpulsimeetodit, mis seisneb gaasikromatograafilise kolonni temperatuuri kiires ning lühiajalises tõstmises, on seni analüütilistes töödes rakendatud kolonni lahutusvõime suurendamiseks [1, 2].

Preparatiivsel gaasikromatograafilisel segude lahutamisel osutub võimalikuks termoimpulsimeetodi abil kondensatsioonitingimusi parandada. Kui tõsta väljumisel oleva komponendi piirkonnas, s. o. kolonni lõpuosas, temperatuuri komponendi väljumise ajaks, toimub aine väljumine kolonnist kiiremini ning kontsentreeritumalt. Et saagis kondenseerimisel sõltub väljuva aine kontsentratsioonist kandegaasis [3], siis tõuseb ka saagis.

Termoimpulsimeetodit kasutati selliste preparatiivsete kolonnidega töötamisel, mille läbimõõt oli 18 mm, pikkus 3,2 m või läbimõõt 33 mm, pikkus 2,2 m. Mõlema kolonni lõpuosa oli 0,6 m pikkuselt eraldi köetav. Katsetel lülitati lisaküte sisse aine väljumise algul ja kütmine katkestati pärast piigi maksimumi saabumist.

Katsetulemused esitatakse tabelis.

Selgub, et saagise kasv on suurem kõrgemal kondenseerimis-temperatuuril tehtud katsetes, samuti väiksema aine hulga ja suurema küttevõimsuse puhul. Meetodi rakendamine on efektiivne siis, kui antud kromatografeerimis- ja kondensatsioonitingimustel ei saada saagist üle 50%.

Võrreldes analüütiliste rakendustega, komplitseerib preparatiivsete kolonnide juures termoimpulsimeetodi kasutamist aksiaalse temperatuurigradiendi kujunemine ja sellest tingitud ebaühtlane komponendi liikumiskiirus kolonni ristlõikes.

Kolonni lõpuosa kiirest soojendamisest tekkiv rõhu kasv ja temperatuuri tõus detektoris põhjustavad kataromeetri reaktsioonina tunduvalt piigi kuju muutust, mistõttu osutus sobivamaks kasutada detektorina leekionisatsioon-detektorit haruvoolus.

Tööst järeldub, et termoimpulsimeetodi rakendamine võib kujuneda otstarbekaks suuremahulistel automatiseeritud protsessiga preparatiivsetel lahutamistel, kus ülimaldala kondenseerimistemperatuuride kasutamine on raskendatud ja saagise suurus omab põhilist tähtsust.

Aine hulk, ml	Lisaküte võimsus, W	Kondenseerimistemperatuur, °C	Saagis, %	Saagise kasv, %
0,5	0	0	14	0
0,5	480	0	17	23
0,5	620	0	19	37
0,5	700	0	20	44
0,5	0	-10	43	0
0,5	480	-10	50	16
0,5	620	-10	54	26
0,5	700	-10	56	30
1,0	0	0	32	0
1,0	480	0	38	20
1,0	620	0	42	31
1,0	700	0	44	39
1,0	0	-10	55	0
1,0	480	-10	62	12
1,0	620	-10	64	17
1,0	700	-10	68	23

Kolonn Ø 18 mm. Termostaadi temperatuur 70° C. Kandegaas: lämmastik mahtkiirusega 20 l/t. Kromatografeeritav aine: n-heksaan.

KIRJANDUS

1. Feng P. Y., Krotoszynski B. K., Nature, 188 (4748), 311 (1960).
2. Shuchowitzki A. A., Turkeltaub N. M., Fortschrittsberichte zur Gas-Chromatographie 1959, Akademie-Verlag, Berlin, 1961, S. 28.
3. Эйзен О. Г., Луйга П. О., Газовая хроматография (Тр. II Всесоюзн. конф.), «Наука», М., 1964, стр. 216.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Küberneetika Instituut

Saabus toimetusse
17. III 1965

Э. ЛИПМАА, Ю. ПУСКАР, М. АЛЛА, А. СЮГИС

ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СО СЛАБЫМ ВОЗМУЩАЮЩИМ ПОЛЕМ («ТИКЛИНГ») ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ СПИН-СИСТЕМЫ. I

Для анализа спектров ЯМР, особенно при наличии сильной спин-спиновой связи в системе, очень важно знать расположение уровней энергии, т. е. установить соответствие между спектральными линиями и переходами в схеме энергетических уровней. Предложенный Фрименом и Андерсоном вариант двойного резонанса «тиклинг» [1] может быть с успехом использован для решения этой задачи.

Методика «тиклинг» заключается в воздействии на какую-либо спектральную линию радиочастотным полем H_2 . При этом сила поля H_2 должна быть такой, чтобы воздействию подвергался лишь один переход. Если теперь наблюдать спектр на другой частоте ω_1 , то обнаруживаются изменения в относительных интенсивностях линий, а некоторые одиночные линии переходят в дублет [2]. При этом расщепляются лишь те линии, которые имеют общие с возмущаемым переходом энергетические уровни. Воздействуя полем H_2 последовательно на различные линии спектра, можно на основании возникающих при этом изменений в спектре построить диаграмму энергетических уровней.

Из сказанного следует, что использование методики «тиклинг» вызывает повышенные требования к аппаратуре, в частности, к стабильности постоянного поля H_0 и частоты возмущающего радиочастотного поля H_2 , ибо необходимо, чтобы в процессе эксперимента ω_2 не изменила своего положения относительно возмущаемой линии по крайней мере с точностью до нескольких десятых герца (стабильность $\sim 2 \cdot 10^{-8}/\text{час}$).

Настоящая работа проведена на спектрометре ЯМР, созданном в секторе физики Института кибернетики Академии наук ЭССР [3]. Окончательная стабилизация частоты в этом спектрометре осуществляется с помощью спин-генератора [4].

Так как вещество, дающее стабилизирующий сигнал, находится в магнитном поле, несколько отличным от поля в исследуемом образце, необходимо учитывать изменение формы линии за счет термического дрейфа магнитного поля. В связи с этим требуемая стабильность достигалась лишь после длительной работы спектрометра.

В качестве исследуемого вещества был выбран акрилонитрил, чистота которого была проверена при помощи газового хроматографа FB-4 фирмы «Шендон». Как известно, три протона акрилонитрила образуют, следуя классификации Поппа [5], систему ABC. Из сравнения спектров, снятых