

К. ЛЭЭС, А. ЭРМ, Л. КРААВ

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В лабораторной практике часто применяется метод препаративной газовой хроматографии для выделения веществ из сложных смесей. При этом известные трудности представляет улавливание тумана, образующегося при конденсации разделяемых фракций [1-3]. Это ведет к потерям веществ, в особенности компонентов небольшой концентрации. Для обеспечения более полного улавливания разделенных веществ применяют глубокий холод и электрофилтры, которые усложняют конструкцию прибора и его обслуживание.

Нами разработан сравнительно простой метод хроматографии, который заключается в использовании в качестве газа-носителя паров негорючих органических жидкостей. При этом выходящие из хроматографической колонки пары разделенных веществ и газа-носителя конденсируются в обыкновенном холодильнике, что полностью устраняет образование тумана. Разделенные вещества выделяют из полученных фракций отгонкой конденсата газа-носителя, выбираемого с подходящей температурой кипения. В качестве газов-носителей могут быть использованы, например, фреоны, хлористый метилен, хлороформ, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод и др. При этом отпадает необходимость в сооружении специальных распределительных узлов для улавливания последующих фракций, так как после приема фракции конденсатор сразу же промывается конденсатом чистого газа-носителя.

Для определения концентрации разделенных веществ в парах негорючих веществ обычно используемые конструкции детекторов (катарометры, пламенно-ионизационные и др.) непригодны из-за большого фона газа-носителя на хроматограмме. Эту проблему удалось полностью разрешить путем использования детектора каталитического окисления [4].

Нами был сконструирован и изготовлен соответствующий прибор для препаративной газовой хроматографии и на основе проведенных исследований выбраны наиболее удачные варианты его конструктивных элементов. На созданной установке удалось разделить и выделить без значительных потерь многие сложные смеси терпеновых оксипроизводных, например гераниола, нерола, линалоола, α -терпинеола и других веществ. В связи с большой чувствительностью детектора расход веществ на определение разделенных смесей не превышал 1-5% их общего количества. В результате проведенных исследований разработан усовершенствованный метод препаративной газовой хроматографии и сооружена соответствующая установка, позволяющая разрешить вопрос эффективного разделения сложных смесей и выделения индивидуальных компонентов без значительных потерь.

Описание конструкции и работы прибора

Схема препаративного газового хроматографа изображена на рис. 1. Нагрев термостата колонн 1 производится нагревательными элементами 2; температура термостата контролируется ртутным термометром 3 и регулируется при помощи реле 32, включающегося по сигналу контактного термометра 4. Равномерность распределения температур в термостате 1 достигается включением вентилятора 5.

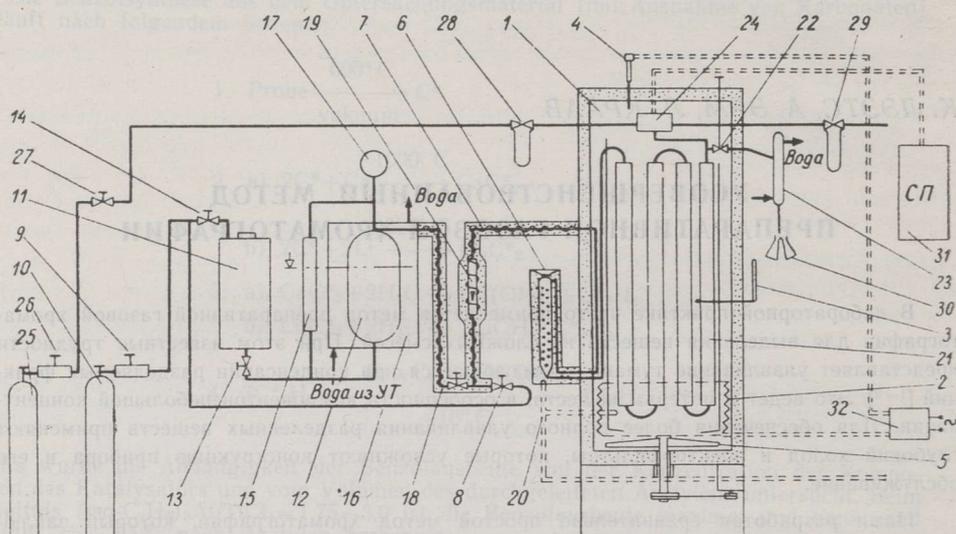


Рис. 1. Схема препаративного газового хроматографа: 1 — термостат колонн; 2 — нагревательные элементы; 3 — ртутный термометр; 4 — контактный термометр; 5 — вентилятор; 6 — испаритель проб; 7 — нагреваемый трубопровод; 8, 13, 14, 18, 27 — вентили; 9, 26 — регуляторы давления; 10 — баллон с углекислотой; 11 — сосуд для загрузки жидкости; 12 — генератор пара; 15 — водомерное стекло; 16 — термостатированная рубашка генератора пара; 17 — манометр; 19 — ротаметр; 20 — дифференциальная термopара; 21 — хроматографические колонки; 22 — редуцирующий вентиль; 23 — конденсатор фракций; 24 — детектор каталитического окисления; 25 — баллон с кислородом; 28, 29 — реометры; 30 — приемник фракций; 31 — автоматический электронный потенциометр; 32 — реле.

В начале работы включают нагрев термостата колонн, нагрев испарителя проб 6 и нагрев трубопровода 7. Систему продувают слабым током углекислоты, подаваемой через вентиль 8 и регулятор давления 9 из баллона 10.

После достижения требуемой температуры включают термореле для поддержания температуры на заданном уровне.

Жидкость для получения паров газа-носителя (хлористый метилен) загружают в сосуд 11 емкостью 1,5 л и передавливают в генератор пара 12 через вентиль 13 давлением углекислоты, подаваемой через вентиль 14 и регулятор давления 9 из баллона 10. Уровень жидкости в генераторе пара контролируется по водомерному стеклу 15. Генератор пара 12 снабжен рубашкой 16, которая термостатируется при помощи воды, подаваемой из лабораторного ультратермостата (УТ). После загрузки жидкости в генератор 12 вентили 13 и 14 закрывают и включают термостат УТ.

После повышения давления в генераторе пара, измеряемого манометром 17, включают вентилятор 5.

метром 17, постепенно открывают вентиль 18 и прикрывают вентиль 8. Пары газа-носителя из генератора пара 12 подают через трубопровод 7, вентиль 18 и ротаметр 19 (нагретые до температуры, превышающей на 10—20° температуру генератора пара 12) в испаритель проб 6, нагретый до температуры, превышающей температуру термостата колонн на 20—30° и измеряемой при помощи дифференциальной термопары 20 и регулируемой автотрансформатором.

Далее пары газа-носителя поступают в хроматографическую колонку 21, находящуюся в воздушном термостате 1 при заданной температуре. Пары выходят из колонки через редуцирующий вентиль 22, расположенный в термостате 1, и конденсируются в холодильнике 23, охлаждаемом водопроводной водой или рассолом. Часть выходящих из хроматографической колонки 21 паров газа-носителя направляют в детектор 24 каталитического окисления, находящийся в том же термостате 1. Одновременно в детектор из баллона 25 через регулятор давления 26 и вентиль 27 подается ток кислорода со скоростью 100 мл/мин, измеряемый реометром 28. Далее редуцирующий вентиль 22 прикрывают для направления паров газа-носителя в детектор 24, доля которых определяется по разнице показаний реометров 28 и 29.

После включения системы питания детектора и настройки измеряющего устройства СП на нулевую позицию прибор подготовлен к работе.

Смесь разделяемых веществ при помощи медицинского шприца впрыскивают через пробку из силиконового каучука в камеру испарителя проб 6, наполненную насадкой из серебряной сетки. Пары разделяемых веществ после прохождения через колонки 21 вместе с парами газа-носителя частично поступают в детектор 24, где регистрируется их концентрация в газе-носителе. Основное их количество вместе с парами газа-носителя конденсируется в конденсаторе 23 и собирается в приемнике 30. После сбора каждой фракции, за которыми следят по показаниям измеряющего устройства 31 детектора 24, приемник 30 сменяют.

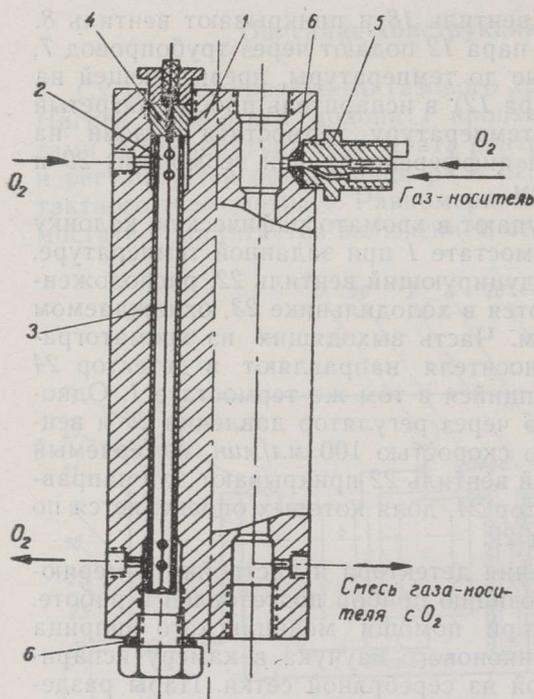
Из полученных фракций конденсат газа-носителя удаляют перегонкой и используют вновь для проведения процесса препаративного разделения. По окончании работы термостат УТ выключают, вентиль 18 закрывают и, открывая вентиль 8, продувают систему колонн током углекислоты, подаваемой из баллона 10 через регулятор давления 9 во избежание конденсации паров в системе после остывания прибора.

Исследование применимости детектора каталитического окисления

В зависимости от природы выбранного газа-носителя для определения разделяемых веществ в газе-носителе применяется детектор каталитического окисления [4], который измеряет малые концентрации паров горючих соединений в газе-носителе путем окисления на нагретой поверхности платиновой проволоки. Схема детектора приведена на рис. 2.

Корпус детектора выполнен из латуни. Чувствительными элементами являются два датчика, изготовленные из платиновой проволоки (\varnothing 0,04 мм, длина 6,0 см), вмонтированной на изоляторах в датчики. Датчики включены в схему электрического моста постоянного тока.

При появлении в газе-носителе паров определяемых веществ они, после смешения с кислородом в смесителе 5, поступают в камеру датчика 2 и окисляются на поверхности нагретой платиновой проволоки 3 датчика 2. Вследствие выделения теплоты окисления температура про-



волокни повышается, соответственно увеличивается и ее сопротивление, которое регистрируется после усиления автоматическим электронным потенциометром.

Работа детектора проверена на аналитической газохроматографической колонке длиной 1,5 м и диаметром 4 мм, заполненной полиэтиленгликолем в количестве 20% на носителе ИНЗ-600. Рабочая температура колонки была 100°, скорость газа-носителя (CO₂) 20 мл/мин, скорость воздуха, подаваемого в детектор, 40 мл/мин, напряжение на нити детектора 3,5 в, сила тока 0,46 а.

Рис. 2. Схема детектора каталитического окисления: 1 — корпус детектора; 2 — измерительный элемент; 3 — платиновая проволока; 4 — изолятор; 5 — смеситель; 6 — уплотнительные кольца.

Ниже приводятся результаты определения концентрации искусственной смеси некоторых органических веществ в газе-носителе (CO₂) (рис. 3). Состав пробы (в вес. %): этиловый эфир — 0,8, метилэтилкетон — 6,6, ацетонитрил — 13,1, изобутиловый спирт — 17,1, *m*-ксилол — 26,6, хлорбензол — 35,8. Количество введенной пробы составляло 1,0 мкл, т. е. около одного миллиграмма.

Чувствительность S для хроматограммы (рис. 3) можно найти по формуле

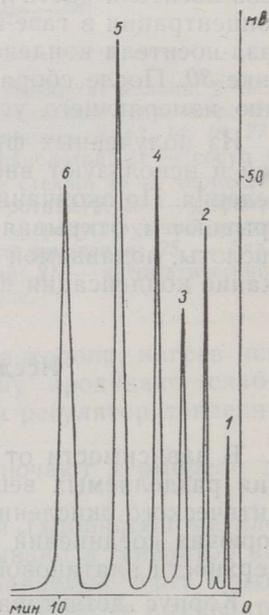
$$S = \frac{A \cdot V}{G} \frac{\text{мв} \cdot \text{мл}}{\text{мг}},$$

где A — площадь «пика», мв · сек;

V — скорость газа, мл/сек;

G — количество вещества, мг.

Рис. 3. Хроматограмма смеси органических веществ для определения чувствительности детектора: 1 — этиловый эфир; 2 — метилэтилкетон; 3 — ацетонитрил; 4 — изобутиловый спирт; 5 — *m*-ксилол; 6 — хлорбензол.



Соответствующие данные приведены в таблице. Как видно из таблицы, чувствительность детектора, равная 7—8 · 10³ мв · мл/мг, превышает чувствительность катарометров, в зависимости от их конструкции, в 10 ÷ 100 раз.

При длительной работе с негорючими органическими жидкостями (хлористый метилен) наблюдалось снижение чувствительности описан-

| Наименование вещества | Количество, мг | Площадь «пика» хроматограммы, мв/сек | Чувствительность S , | Удельная теплота сгорания ΔH , кал/мг | $\frac{S}{\Delta H}$, |
|-----------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------|---|---------------------------|
| | | | $\frac{мв \cdot мл}{мг}$ | | $\frac{мв \cdot мл}{кал}$ |
| Этиловый эфир | 0,008 | 57 | $7,1 \cdot 10^3$ | $8,9 \cdot 10^{-3}$ | $8,0 \cdot 10^5$ |
| Метилэтилкетон | 0,066 | 380 | $5,7 \cdot 10^3$ | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | $7,1 \cdot 10^5$ |
| Ацетонитрил | 0,131 | 650 | $5,0 \cdot 10^3$ | $7,55 \cdot 10^{-3}$ | $6,7 \cdot 10^5$ |
| Изобутиловый спирт | 0,171 | 1040 | $6,1 \cdot 10^3$ | $8,76 \cdot 10^{-3}$ | $7,0 \cdot 10^5$ |
| м-Ксилол | 0,266 | 2100 | $7,9 \cdot 10^3$ | $10,38 \cdot 10^{-3}$ | $7,6 \cdot 10^5$ |
| Хлорбензол | 0,358 | 1985 | $5,55 \cdot 10^3$ | $6,68 \cdot 10^{-3}$ | $8,3 \cdot 10^5$ |

ного детектора. Микроскопическое исследование поверхности платиновой проволоки датчика показало его частичную коррозию. Поэтому после длительной работы целесообразно сменить рабочую проволоку датчика.

На основании проведенных исследований можно заключить, что детектор данной системы может быть с успехом использован для определения паров горючих органических веществ в парах негорючих органических жидкостей.

Изучение разделения терпеновых спиртов

Для разделения применяли колонку длиной 1 м и диаметром 20 мм, заполненную насадкой из ИНЗ-600 с крупностью зерен 0,2—0,3 мм, с нанесенной в количестве 25% жидкой фазой полиокс 40 (полиэтиленгликоль 4000). Методика обработки носителя и нанесения жидкой фазы описана нами раньше [5]. Хроматографирование проводилось при температуре колонки 170°, испарителя 200° и генератора пара 46°, скорость потока газа-носителя — паров хлористого метилена — 1 мл конденсата в минуту.

Разделению подвергалась смесь линалоола, α -терпинеола и гераниола, состав которой определен по аналитической хроматограмме (рис. 4а) на приборе Хром-1. Хроматографирование проводилось на колонке длиной 7 м, диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом W, с нанесенным полиэфиром

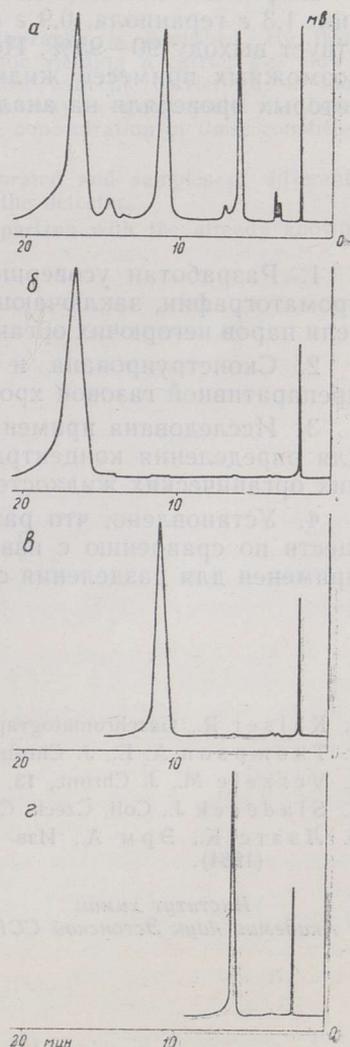


Рис. 4. Хроматограммы разделяемой смеси и разделенных компонентов на приборе Хром-1: а — исходной смеси; б — гераниола; в — α -терпинеола; г — линалоола.

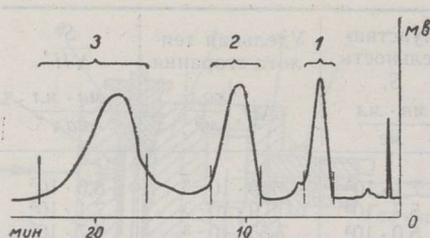


Рис. 5. Хроматограмма, полученная на препаративном приборе. Порядок и границы отбора фракций: 1 — линалоола; 2 — α -терпинеола; 3 — гераниола.

адипиновой кислоты с гликолем в количестве 4% от веса носителя. Скорость газа-носителя (CO_2) — 15 мл/мин, температура анализа 150°, количество введенной пробы 0,5 мкл. По данным хроматограммы (рис. 4а) в смеси присутствовало: 47% гераниола, 30,1% α -терпинеола, 14,1% линалоола и 8,8% примесей.

В приведенных выше условиях была получена хроматограмма на препаративном хроматографе (рис. 5), на которой отмечен порядок взятия отдельных фракций. Количество пробы, вводимой в цикле, составляло 0,6 мл. В течение шести циклов было пропущено 3,1 г смеси и получены фракции, из которых перегонкой при низком вакууме удалялся хлористый метилен. В итоге были получены следующие сырые фракции: 1,3 г гераниола, 0,9 г α -терпинеола и 0,4 г линалоола, что соответствует выходу 90—95%. После перегонки в вакууме, с целью удаления возможных примесей жидкой фазы, были получены фракции, чистоту которых проверяли на аналитическом хроматографе (см. рис. 4 б, в, г).

Выводы

1. Разработан усовершенствованный метод препаративной газовой хроматографии, заключающийся в использовании в качестве газа-носителя паров негорючих органических жидкостей.

2. Сконструирована и сооружена соответствующая установка для препаративной газовой хроматографии.

3. Исследована применимость детектора каталитического окисления для определения концентрации органических веществ в парах негорючих органических жидкостей.

4. Установлено, что разработанный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с известными методами и может быть с успехом применен для разделения смесей органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser R., Gaschromatographie, Leipzig, 1960.
2. Thompson A. E., J. Chrom., 6, 454 (1961).
3. Verzele M., J. Chrom., 13, 377 (1964).
4. Sladeček J., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 636 (1960).
5. Лээтс К., Эрм А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук 13, № 1, 57 (1964).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/X 1965

K. LAATS, A. ERM, L. KRAAV

UUS PREPARATIIVSE GAASIKROMATOGRAAFIA MEETOD

Antud artikli autorid kirjeldavad oma uut preparatiivset gaasikromatograafia meetodit, mille nad on välja töötanud orgaaniliste ainete lahutamiseks. Meetod seisneb mitte-põlevate orgaaniliste vedelike aurude kasutamises kandegaasina, kusjuures aine kontsentratsiooni määramiseks aurudes kasutatakse katalüütilise oksüdatsiooni detektorit. Kirjeldatakse vastava seadme konstruktsiooni ja tuuakse praktilisi näiteid orgaaniliste ainete lahutamisest. Ühtlasi esitatakse uurimistulemusi orgaaniliste ainete kontsentratsiooni määramise kohta mitte-põlevate vedelike aurudes katalüütilise oksüdatsiooni detektori abil.

Kõnesoleva tööga selgitati välja, et uuel meetodil on mõningaid eeliseid, võrreldes varasematega, ja teda võib kasutada orgaaniliste ainete preparatiivseks lahutamiseks.

K. LAATS, A. ERM, L. KRAAV

A NEW METHOD OF PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY

A new method for preparative-scale gas chromatography is described. By this method, a nonflammable organic liquid is vaporized for yielding a carrier gas flow. The condensing vapours of separated constituents together with the carrier gas in the condenser prevent an appearance of fog, and in this way a good yield of these constituents can be obtained. In the carrier gas flow, the concentration of these constituents is stated by a catalytic oxydation detector.

The construction of a suitable apparatus was elaborated and samples of different organic liquids were injected to state the sensitivity of the detector.

The method described has some advantages in comparison with the already known methods of preparative gas chromatography.