

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВРЕМЕНА УДЕРЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ *

Ю. ЭЙЗЕН

Л. КУДРЯВЦЕВА, С. РАНГ,
 кандидаты химических наук

О. ЭЙЗЕН,
 кандидат технических наук

Под тривиальным названием твинов поступили в продажу высокомолекулярные полярные термически устойчивые соединения, структура которых содержит группировку полиоксиэтилен-сорбитана, и номер которых соответствует радикалу кислоты. Например, полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат носит название твин 20, а полиоксиэтиленсорбитантриолеат — твин 85.

В зарубежной литературе появились данные об использовании твинов в качестве стационарных жидких фаз в газовой хроматографии. Согласно этим данным, применение твина 80 и твина 60 разрешается до температуры 200° С. Их рекомендуют особенно для анализа ароматических и олефиновых углеводородов. До сих пор, однако, отсутствуют систематические данные о временах удерживания углеводородов при использовании твинов в качестве жидкой фазы, а также сравнительная характеристика твинов при анализе углеводородов.

В настоящей работе приводятся некоторые данные об относительных временах удерживания углеводородов на твинах 20, 40, 60, 80, 85, полученных от фирмы «Gee Lawson». Характеристика применявшихся колонок приведена в табл. 1. Другие условия эксперимента опубликованы ранее [1].

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

По данным, приведенным в табл. 2, можно сделать ряд заключений о твинах как о стационарных фазах.

Таблица 1

Характеристика колонок, применявшихся при определении относительных времен удерживания углеводородов

Колонка	Твин 20	Твин 40	Твин 60	Твин 80	Твин 85
Химический состав	Полиоксиэтилен-сорбитан-монолаурат	Полиоксиэтилен-сорбитан-монопальмитат	Полиоксиэтилен-сорбитан-моностеарат	Полиоксиэтилен-сорбитан-моноолеат	Полиоксиэтилен-сорбитан-триолеат
Количество жидкой фазы, %	20	20	20	20	20
Твердая фаза, мм		Диатомитовый кирпич		0,20—0,25	
Длина колонки, м	3	3	3	3	3
Внутренний диаметр колонки, мм	4	4	4	4	4
Число теоретических тарелок при 150° по толуолу	1700	1900	1500	1300	1700
Газ-носитель	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂

* Продолжение сообщения, опубликованного в Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем и техн. наук, 1964, № 1.

Относительные времена удерживания углеводородов на твинах 20, 40, 60, 80, 85

№	Углеводороды	Температура кипения, °С	Твин 85			Твин 80			Твин 60			Твин 40			Твин 20		
			100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1.	Бензол	80,1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
2.	Толуол	110,6	214	180	170	222	171	157	202	173	167	194	172	143	190	159	
3.	Этилбензол	136,2	402	299	265	348	259	224	347	266	240	340	273	236	331	266	
4.	n-Ксилол	138,4	—	325	282	422	280	244	386	287	260	366	284	249	352	245	
5.	m-Ксилол	139,1	—	338	291	—	283	253	—	307	273	397	293	257	366	257	
6.	o-Ксилол	144,4	—	418	346	—	361	310	508	368	315	475	362	304	469	315	
7.	Изопропилбензол	152,4	—	407	345	474	354	282	477	359	315	467	357	296	458	300	
8.	Пропилбензол	159,2	—	511	404	—	433	333	568	426	373	—	431	341	568	351	
9.	1-Метил-3-этилбензол	161,3	—	546	428	666	444	367	639	458	385	637	448	366	608	352	
10.	1-Метил-4-этилбензол	162,0	—	556	441	669	446	368	640	458	387	639	452	369	618	361	
11.	1,3,5-Триметилбензол	164,7	—	610	481	769	491	395	753	507	420	737	505	402	701	405	
12.	1-Метил-2-этилбензол	165,2	—	644	506	779	531	419	810	519	437	800	519	421	718	434	
13.	1,2,4-Триметилбензол	169,4	—	719	564	936	575	491	951	588	495	893	583	473	859	471	
14.	1,2-Метилизопропилбензол	178,4	—	796	609	—	649	507	—	689	532	—	649	510	—	507	
15.	1,3-Метилизопропилбензол	175,2	—	677	523	—	546	436	—	584	462	—	563	438	—	434	
16.	1,2,3-Триметилбензол	176,1	—	910	676	—	769	611	1236	776	622	—	758	592	—	626	
17.	1,4-Метилизопропилбензол	177,3	—	707	553	—	545	448	—	607	475	—	575	452	—	477	
18.	Индан	176,7	—	1069	784	—	885	705	—	879	638	—	850	667	—	693	
19.	1,3-Дизтилбензол	181,3	—	802	609	—	845	500	—	656	530	—	650	507	—	515	
20.	1,3-Метилипропилбензол	181,8	—	869	638	—	658	514	—	688	567	—	673	520	—	522	
21.	1,4-Метилипропилбензол	183,1	—	881	681	—	682	523	—	708	574	—	696	534	—	534	
22.	1,2-Дизтилбензол	183,5	—	941	703	—	734	586	—	784	610	—	758	574	—	584	
23.	1,4-Дизтилбензол	183,6	—	877	670	—	677	534	—	731	571	—	694	536	—	534	
24.	1,3-Диметил-5-этилбензол	183,7	—	920	693	—	728	553	—	763	587	—	742	549	—	555	
25.	Бутилбензол	183,9	—	904	679	—	705	521	—	742	582	—	698	542	—	529	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
26.	1,2-Метилпропиленбензол	184,8	—	981	744	—	774	582	—	795	624	—	785	640	—	758	591
27.	1,4-Диметил-2-этилбензол	186,5	—	982	755	—	787	592	—	796	649	—	800	603	—	794	610
28.	1,3-Диметил-4-этилбензол	188,5	—	1035	807	—	845	627	—	885	681	—	856	669	—	852	653
29.	1,2-Диметил-4-этилбензол	189,6	—	1114	824	—	899	671	—	908	706	—	878	670	—	876	676
30.	1,3-Диметил-2-этилбензол	190,0	—	1212	884	—	930	700	—	979	747	—	954	739	—	955	771
31.	Изоамилбензол	196,1—196,5	—	1276	920	—	933	698	—	976	735	—	953	704	—	920	710
32.	1,2-Диметил-3-этилбензол	193,8	—	1318	968	—	1088	805	—	1086	836	—	1068	795	—	1066	809
33.	1,2,4,5-Тетраметилбензол	196,9	—	1507	1065	—	1166	900	—	1248	894	—	1176	846	—	1130	885
34.	1,2,3,5-Тетраметилбензол	198,2	—	1581	1108	—	1267	902	—	1282	952	—	1217	899	—	1262	945
35.	1,2,3,4-Тетраметилбензол	205,1	—	1911	1290	—	1623	1160	—	1628	1182	—	1563	1102	—	1579	1191
36.	1,3-Диметил-5-пропилбензол	203	—	1381	1050	—	1047	742	—	1120	827	—	1080	822	—	1034	775
37.	Амилбензол	205,3	—	1598	1171	—	1172	841	—	1228	909	—	1114	824	—	1085	896
38.	1,2-Диметил-4-пропилбензол	209	—	1688	1420	—	1310	956	—	1419	989	—	1338	1108	—	1297	990
39.	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	212,1	—	1991	1504	—	1601	1127	—	1700	1190	—	1585	1121	—	1550	1185
40.	1,3,5-Триэтилбензол	215,9	—	1890	1339	—	1408	958	—	1466	1034	—	1405	960	—	1334	1065
41.	Гексилбензол	226,2	—	—	—	—	1865	1292	—	2070	1416	—	2119	1277	—	1790	1340
42.	1,3-Диметил-5-бутилбензол	—	—	2430	1666	—	1754	1155	—	1915	1295	—	1919	1210	—	1633	1265
43.	Пентаметилбензол	231,9	—	3040	2345	—	3210	2160	—	3280	2115	—	3000	2050	—	3120	2295
44.	Стирол	145	—	479	390	—	459	392	—	453	785	—	453	367	—	454	384
45.	α -Метилстирол	173,5	—	745	577	—	658	516	—	655	508	—	639	394	—	646	566
46.	<i>n</i> -Аллилбензол	182	—	556	453	—	503	413	—	498	437	—	494	403	—	490	420
47.	Инден	182,4	—	—	1065	—	—	1042	—	1280	951	—	1274	965	—	1322	—
48.	<i>n</i> -Гексан	68,7	20,4	—	28,8	13,9	14,8	18,3	18,0	21,5	28,8	16,2	20,5	23,5	14,3	16,3	—
49.	<i>n</i> -Гептан	98,4	43	45,8	50,5	27,3	29,0	31,0	35,9	40	45,4	31,8	34,8	38,5	28,2	32,5	—
50.	<i>n</i> -Октан	125,4	90	85	84,7	53,7	52,7	49,5	72,6	72	66,9	66,1	61,6	60,3	57,8	58,6	—
51.	<i>n</i> -Нонан	150,8	187	150	135	105,2	94,4	79,1	145	127	106,8	130	104,5	100,6	106,2	100	—
52.	<i>n</i> -Декан	174,1	382	262	223	203	159	128	287	220	171	254	177	165	223	170	—
53.	<i>n</i> -Ундекан	195,8	—	467	359	388	266	197	—	385	275	489	298	280	—	290	—
54.	<i>n</i> -Додекан	216,3	—	810	582	739	437	303	—	665	433	964	494	415	—	495	—
55.	Гексен-1	63,5	23,2	25,8	27	16,3	18	19,4	20,9	25	34,0	19,9	24,9	29,1	17,1	21,8	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
56.	Гептен-1	93,6	49,8	50,0	48	34,2	34,4	35,5	41,8	47	52,3	39,6	42,4	47,3	32,9	40,2	—
57.	Гептен-2 (транс)	98,0	55,2	—	—	38,6	—	—	47,2	—	—	42,9	45,4	—	—	—	—
58.	Гептен-2 (цис)	98,5	58,7	—	—	41,8	—	—	50,7	—	—	45,4	50	—	41,9	—	—
59.	Гептен-3 (транс)	95,5	50,2	—	—	33,4	—	—	—	—	—	38,3	—	—	—	—	—
60.	Гептен-3 (цис)	95,6	52,7	—	—	35,2	—	—	43,7	—	—	39,9	44,4	—	35,6	—	—
61.	Октен-1	121,6	100	94,1	86	67,2	65,6	58,1	84,3	83	77,7	77,3	72,4	72,8	64,9	70,6	—
62.	Октен-2 (транс)	125,0	116	—	—	74,2	—	—	92,3	—	—	83,8	74,1	—	—	—	—
63.	Октен-2 (цис)	125,6	122	—	—	80,6	—	—	98,6	—	—	91,1	85,2	—	77,3	—	—
64.	Нонен-1	146,9	223	168	149	129	113	93,6	168	145	115	152	123,1	120	125,1	112	—
65.	Децен-1	170,6	477	296	245	247	190	150	336	250	179	205	209	189	242	206	209
66.	Ундецен-1	192,7	—	516	400	466	317	234	—	440	279	—	353	299	—	354	—
67.	Додецен-1	213,4	—	904	653	887	518	356	—	765	448	—	598	476	—	593	—
68.	2,3-Диметилбутен-1	55,64	—	23,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	17,7	—
69.	2-Этилбутен-1	64,95	21,8	28,6	—	20,5	25	—	24	24,4	—	23,3	25	—	18,1	25,7	—
70.	2-Этилгексен-1	120	105	90	93,1	69,6	68,8	—	83,9	82,2	—	82,9	73,2	75,9	67	62,7	—
71.	2,5-Диметилгексадиен-2,4	134—135	262	191	176	200	146	—	220	181	—	226	164	147	191	144	—
72.	2,6-Диметилгептен-1	135,4	138	122	135	94,2	81,8	—	119	100	—	112	98,4	—	95,5	86,8	—
73.	Циклопентан	49,3	20,3	30	35,6	17,2	23,7	—	19,5	20,2	—	18,4	26,3	—	17,1	23,3	—
74.	Метилциклопентан	71,9	30,1	39	43,1	23,9	29,9	—	29,9	26,2	—	26,8	32,3	—	24,3	26,9	—
75.	Циклогексан	80,7	43,6	52,1	56,7	33,6	40,3	—	39,5	42,3	—	37,6	43,8	—	29,8	38,6	—
76.	Метилциклогексан	100,3	69,5	73,2	79,7	47,8	54,6	—	57,9	67,1	—	58,0	61,7	—	46,7	56	—
77.	Этилциклогексан	131,8	152	132	146,7	103	100	—	137	124,8	—	115	108	—	100	100	—
78.	1,4-Диметилциклогексан (транс)	119,4	112	89,2	103	64,4	66,3	—	88,7	86,9	—	83,2	79	—	64,2	65,8	—
79.	1,4-Диметилциклогексан (цис)	124,3	137	106,8	120	79,6	78,9	—	107,9	102,4	—	100,8	93,7	—	79,2	81,3	—
80.	1,3-Диметилциклогексан (транс)	124,5	138	112	—	80,0	83,2	—	112,2	106	—	99,6	93,8	—	79,1	80,8	—
81.	1,3-Диметилциклогексан (цис)	129,1	113	90,9	—	63,9	67,4	—	91,9	88,5	—	81	77,3	—	63,4	64,2	—
82.	1,2-Диметилциклогексан (транс)	123,4	116	110,5	—	65,9	81,5	—	108	105,9	—	96,8	91,2	—	75	80,3	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
83.	1,2-Диметилциклогексан (цис)	129,7	151	136,5	—	76,6	100	—	139	128,6	—	124,8	112	—	98,2	100	—
84.	Декалин (транс)	185	—	596	581	534	408	—	—	490	428	627	462	—	—	415	—
85.	Декалин (цис)	193	—	803	765	760	558	—	—	1800	554	902	621	—	—	561	—
86.	Тетралин	207,2	—	—	1529	—	1863	1380	—	2100	1352	—	1700	1305	—	1417	1382
87.	Диметилгексил	—	—	2230	1860	—	1275	—	—	2100	—	—	—	—	—	—	—
88.	Циклооктан	—	330	270	—	220	193	—	290	244	—	264	230	—	195	192	—
89.	1-Метилциклопентен-1	75,1	48	54	50	34,6	45,3	—	42,4	50	—	40,5	47,3	—	36,3	38,9	—
90.	1-Этилциклопентен-1	108	74	122	118	73,6	73,8	—	80,2	84,2	—	81,5	86,1	—	68,9	74,1	—
91.	1-Пропилциклопентен-1	132	159	180	179	128	116	—	149	163	—	145	140	—	121	115,4	—
92.	1-Бутилциклопентен-1	157,5—158	356	340	262	282	195	—	306	236	—	293	222	—	239	192,8	—
93.	1-Пентилциклопентен-1	178—180	700	531	398	379	316	—	562	407	—	572	368	—	449	332	—
94.	1-Гексилциклопентен-1	204—206	—	940	582	713	512	—	—	689	—	—	614	—	—	561	—
95.	1-Гептилциклопентен-1	—	—	—	—	—	844	—	—	1180	—	—	1030	—	—	915	—
96.	Фенилциклопентен	—	—	—	3000	—	4050	—	—	4460	—	—	4440	—	—	4320	—
97.	Циклогексен	83	64	70,6	73,6	50	65	—	59	64,9	—	54,7	61	—	51	48	—
98.	1-Метилциклогексен-1	109,5	127	122	117	93	97	—	105	100	—	100	101	—	88	86	—
99.	1-Этилциклогексен-1	135—136	259	208	188	172	154	—	194	168	—	187	161	—	161	146	—
100.	1-Пропилциклогексен-1	154,7—157,7	419	341	264	306	228	—	352	282	—	326	256	—	272	225	—
101.	1-Бутилциклогексен-1	180,8—182,9	802	608	417	563	377	—	644	443	—	635	433	—	520	385	—
102.	1-Изопропилциклогексен-1	156,6	330	249	240	236	173	—	262	218	—	262	211	—	216	192	—
103.	1-Изобутилциклогексен	172—174	549	378	—	368	254	—	428	333	—	478	316	—	348	279	—
104.	1-Изоамилциклогексен	194	—	708	—	683	457	—	941	627	—	975	590	—	679	447	—
105.	3-Метилциклогексен-1	104,4	92	97	113	73	72	—	81	83	—	78	83,4	—	69,5	72,8	—
106.	3-Этилциклогексен-1	131,5	205	191	182	150	130	—	172	156	—	171	150	—	147	136	—
107.	3-Пропилциклогексен	155—156	404	339	271	297	212	—	327	274	—	329	253	—	271	217	—
108.	3-Бутилциклогексен-1	178	800	598	307	552	331	—	634	463	—	635	440	—	488	365	—
109.	3-Изопропилциклогексен	150	360	307	370	266	198	—	392	254	—	306	248	—	244	208	—
110.	3-Изобутилциклогексен-1	—	582	462	332	413	272	—	472	362	—	470	355	—	378	284	—

Из сравнения времен удерживания углеводов на различных твинах следует, что один и тот же углеводород, независимо от группы, наиболее сильно удерживается на твине 85 и наименее сильно — на твине 20. Время удерживания одного и того же углеводорода уменьшается в ряду твинов 85, 60, 40, 80, 20 (см. табл. 3).

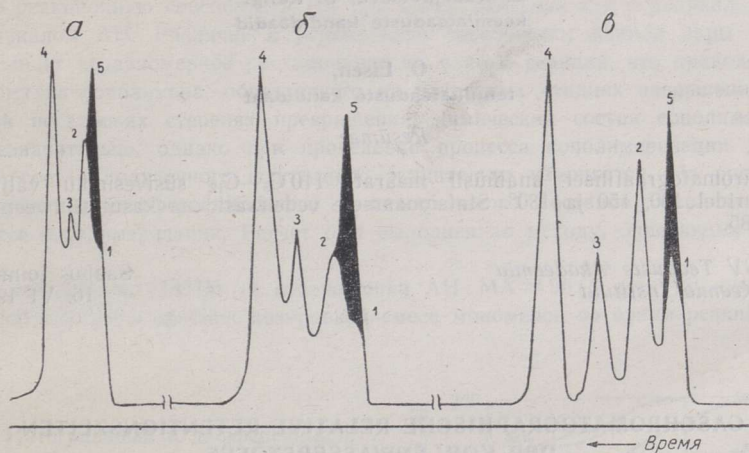
Таблица 3

Средние различия относительных времен удерживания при хроматографировании на твинах

(За 1 принято время удерживания на твине 60)

Группа углеводов и температура колонки, °С	Твин 85	Твин 60	Твин 40	Твин 80	Твин 20
Ароматические углеводороды, 150	1,20	1	0,97	0,96	0,95
<i>n</i> -1-Олефины, 100	1,41	1	0,92	0,83	0,77
Циклогексены, 100	1,23	1	0,95	0,88	0,87
Циклопентены, 100	1,33	1	0,99	0,90	0,88
<i>n</i> -Парафины, 100	1,49	1	0,89	0,81	0,78

При разделении ароматических углеводов наибольшие относительные времена удерживания оказываются на твине 85, в то время как на твинах 60, 40, 80 и 20 они почти одинаковы. У нормальных 1-олефинов, по сравнению с ароматическими углеводородами, различия во временах удерживания больше, как видно из данных табл. 3. Большие различия в относительных временах удерживания наблюдаются и у *n*-парафиновых углеводов. Различия во временах удерживания циклогексенов и циклопентенов на указанных твинах занимают промежуточное положение.



Хроматограммы изомерных гептеновых углеводов: а — твин 40, длина колонки 3 м; б — твин 85, длина колонки 3 м; в — твин 85, длина колонки 6 м. 1 — *транс*-гептен-3; 2 — *цис*-гептен-3; 3 — *транс*-гептен-2; 4 — *цис*-гептен-2; 5 — гептен-1.

Из сравнения отношений времен удерживания членов гомологического ряда *n*-олефинов на твинах следует, что наибольшей удерживающей способностью обладает твин 85. Способность твинов разделять олефины превышает разделяющую способность β-, β'-тиодипропонирида и полигликоля. Твины 60 и 85 отвечают, по своей способности разделять олефины, дифенилформамиду, который, как известно, достаточно четко разделяет олефины и парафины. Заслуживает внимания так же способность твинов разделять *цис*- и *транс*-изомеры (см. рис.). В этом смысле твины сходны с ацетонилацетоном, являясь в то же время более термостойкими.

Из сравнения данных о временах удерживания ароматических углеводородов на твинах, с одной стороны, и на β -, β' -тиодипропионитриле или полигликоле, с другой стороны, следует, что по способности разделять ароматические углеводороды твины не уступают названным жидким фазам.

На основе нашего опыта можно сказать, что твины достаточно стабильны по отношению к нагреванию. Так, например, твин 80 дает возможность проводить анализ длительное время при 150° и более короткое время при 180° без заметных изменений в значениях относительных времен удерживания.

Твины являются универсальными газохроматографическими жидкими фазами и особенно пригодны для разделения олефиновых углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен Ю. И., Киррет О. Г., Эйзен О. Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 1, 23 (1964).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16. VI 1964

SÜSIVESINIKE SUHTELISTEST VÄLJUMISAEGADEST GAASIKROMATOGRAAFILISEL ANALÜÜSIL

J. Eisen

L. Kudrjajtseva, S. Rang,
keemiateaduste kandidaadid

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat

Resümees

Gaasikromatograafilisel analüüsil määrati $110\text{C}_5\text{--C}_{12}$ süsivesiniku väljumisajad temperatuuridel 100 , 150 ja 180° . Statsionaarsete vedelfaasidena kasutati tweene 20 , 40 , 60 , 80 ja 85 .

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
16. VI 1964

GASCHROMATOGRAPHISCHE RELATIVE RETENTIONSZEITEN DER KOHLENWASSERSTOFFE

J. Eisen, L. Kudrjajtseva, S. Rang, O. Eisen

Zusammenfassung

Es wurden gaschromatographische relative Retentionszeiten für den $110\text{C}_5\text{--C}_{12}$ Kohlenwasserstoff bestimmt. Als flüssige Phase dienten Tween 20 , Tween 40 , Tween 60 , Tween 80 und Tween 85 .

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 16. Juni 1964