

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, О. В. ЗОЛОТАРЕВА, В. А. СОКОЛОВ
и Н. М. ТУРКЕЛЬТАУБ

НОВЫЙ МЕТОД ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 29 I 1951)

Как известно, классический вариант хроматографического метода Цвета (1) (проявительный анализ) не может быть применен к смесям, включающим, наряду с плохо сорбирующимися, и хорошо сорбируемые компоненты. Так например, этим методом нельзя разделить смесь, содержащую одновременно легкие и тяжелые углеводороды. Для подобных смесей предложены вытеснительный и термический методы хроматографического анализа. Однако подбор вытеснителя, отвечающего многочисленным предъявляемым требованиям, часто является неразрешимой задачей. Кроме того, вообще введение в анализируемую систему нового компонента нежелательно. Наконец, вытеснительный метод применим не для всех типов изотерм. Метод термической десорбции вообще не дает удовлетворительных результатов. Причины этого можно понять из следующей идеализированной схемы термической десорбции.

Пусть температура слоя будет весьма низка, а температура передвигающейся печи весьма высока. Пусть скачок температуры локализуется на весьма малом отрезке слоя, а скорость движения печи достаточно мала, чтобы в любой точке печи осуществлялось равновесие, соответствующее температуре печи. Без дальнейших пояснений ясно, что при таком осуществлении термической десорбции не будет происходить разделения смеси.

Смесь будет адсорбирована в малом интервале слоя колонны, и компоненты смеси будут двигаться, не разделяясь, впереди печи со скоростью движения печи.

В то же время термическая десорбция имеет явные преимущества перед вытеснительной. Повышение температуры является универсальным десорбционным средством, не зависящим от типа изотерм. При термической десорбции не вводятся никаких посторонних веществ. Таким образом, возникает вопрос о разработке метода, который сочетал бы преимущества термической десорбции и проявительного хроматографического анализа.

Эта статья содержит описание и краткую теорию такого метода. Кроме того, приводятся некоторые результаты, показывающие большую перспективность этого метода для анализа сложных многокомпонентных смесей.

Из вышеизложенного ясно, что при термической десорбции необходимо иметь широкую полосу изменения температуры вдоль слоя. Однако наличие полосы еще недостаточно для полного разделения. Действительно, ясно, что при весьма медленном движении печи мы будем иметь процесс последовательной ректификации адсорбируемой смеси, приводя-

щий в пределе к получению чистого компонента. Однако для достижения желательной картины отдельного расположения компонентов смеси необходим какой-то постоянно действующий фактор.

Действительно, повышение температуры является агентом, выталкивающим все компоненты вперед. Дополнительно действующий фактор должен обеспечить надлежащую скорость движения компонентов смеси относительно друг друга. Естественно, что в качестве такого фактора выбран ток «растворителя» сквозь слой адсорбента. Таким образом, предлагаемый метод состоит в одновременном передвижении печи и

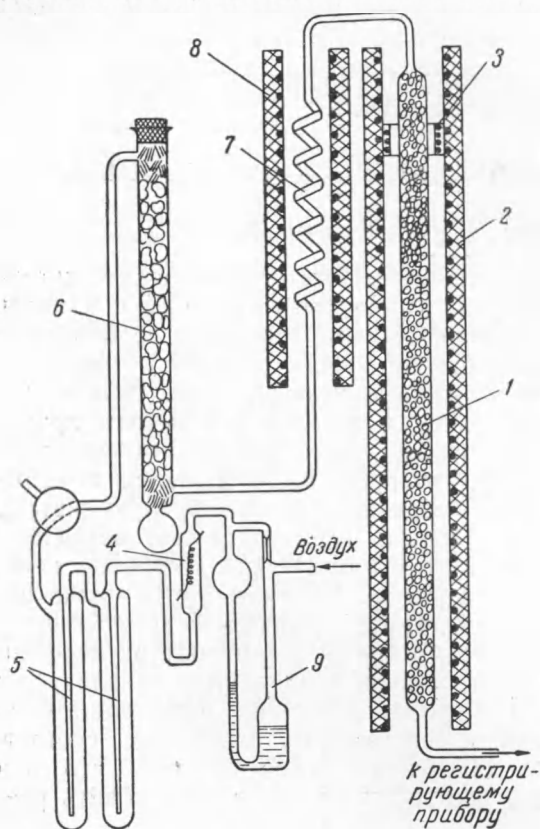


Рис. 1. Схема хроматермографа

Скорость пропускания воздуха измеряется реометром 9. Фиксация концентрации веществ за слоем силикагеля проводилась непрерывно с помощью газового интерферометра.

Ход анализа следующий. На силикагель наносится некоторое количество смеси веществ, подлежащей разделению. Проявление отдельных компонентов осуществляется путем просасывания с определенной скоростью через колонну воздуха при одновременном зональном обогреве силикагеля с помощью опускания малой печи вдоль слоя с определенной скоростью. Газовый поток, выходящий из колонны, направляется в регистрирующий прибор, где производится фиксация концентраций отдельных компонентов смеси.

Возможность варьирования большого числа параметров является большим достоинством хроматографии. Описываемая здесь методика, которую мы назовем хроматермографией, позволяет варьировать, наряду с адсорбентом, проявителем, скоростью потока, температурой поглотителя, также и температуру печи и скорость движения печи.

Рассмотрим основные черты теории хроматермографии. Пусть ско-

рость потока и скорость движения печи будут достаточно малыми для того, чтобы адсорбцию можно было считать равновесной. Кроме того, для простоты будем считать температуру постоянной на протяжении адсорбционной полосы. Рассмотрим движение одного компонента, обладающего линейной изотермой адсорбции.

Согласно теории хроматографии, скорость движения W данного компонента определяется соотношением

$$W = \alpha / \Gamma, \quad (1)$$

где α — линейная скорость потока и Γ — коэффициент Генри.

Коэффициент Генри зависит от температуры согласно соотношению

$$\Gamma = Ae^{Q/RT}; \quad (2)$$

здесь A — постоянная, Q — теплота адсорбции, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная.

Таким образом, скорость движения компонента будет различна в различных местах температурного поля.

Отметим, что температурное поле будет осуществляться как внутри печи, так и впереди колонны благодаря току нагревающегося с помощью печи воздуха. Обозначим скорость передвижения печи и, следовательно, всего температурного поля через V . Если $W > V$, то полоса будет передвигаться относительно печи. Вследствие этого полоса будет переходить от мест с более высокой температурой к местам более низкой температуры. Однако при этом Γ будет возрастать и скорость движения полосы замедляться. В некоторой точке температурного поля, отвечающей некоторой характерной температуре, скорость движения полосы будет равна скорости движения печи.

После того как полоса займет это место, ее движение вдоль слоя будет происходить со скоростью движения печи. Если по каким-либо локальным причинам (неравномерное движение воздуха, печи и др.) полоса передвигается дальше указанного выше положения в температурном поле, то, согласно соотношению (1), из-за увеличения коэффициента Γ скорость ее движения замедлится, печь ее нагонит, и полоса вновь займет подобающее ей место в температурном поле. Если имеется смесь многих компонентов, то каждый из них займет определенное положение в температурном поле в соответствии с требованиями

$$V = \frac{\alpha}{\Gamma_i} = \frac{\alpha}{A_i e^{Q_i/RT_i}}. \quad (3)$$

Таким образом, ток воздуха выполняет две функции: прежде всего он расставляет компоненты по определенным местам температурного поля; после этой расстановки ток воздуха обеспечивает движение каждого компонента со скоростью печи. Ток воздуха как бы «охраняет» движущиеся полосы, мешает им ускоряться или замедляться. Роль печи сводится к созданию температурного поля, движущегося со скоростью V .

То обстоятельство, что положение каждого компонента строго фиксировано и все они движутся с одной и той же постоянной скоростью, придает описываемому методу особое значение с точки зрения анализа смесей. Действительно, это обстоятельство предопределяет наличие максимума в выходной кривой для данного компонента на определенном месте. Отсутствие максимума в данном месте определяет однозначно отсутствие компонента.

Рассмотрим, как распределяются компоненты в каждом случае смеси, представляющей собой гомологический ряд. В этом случае теплота адсорбции будет подчиняться правилу Траубе

$$Q = D + n\Delta, \quad (4)$$

где Δ , D — постоянные, n — число углеродных атомов в соединении. Согласно соотношению (3), температура места поля, в котором будет локализован n компонент, будет определяться уравнением

$$\frac{Q_n}{T_n} = \text{const.} \quad (5)$$

Пусть температурное поле обладает постоянным градиентом. Из уравнений (4) и (5) следует, что x_n (место локализации n компонента) линейно связано с n . Другими словами, расстояние между компонентами будет постоянно.

Таким образом, выходная кривая будет содержать ряд равномерно распределенных максимумов, откуда ясно, что хроматермография позво-

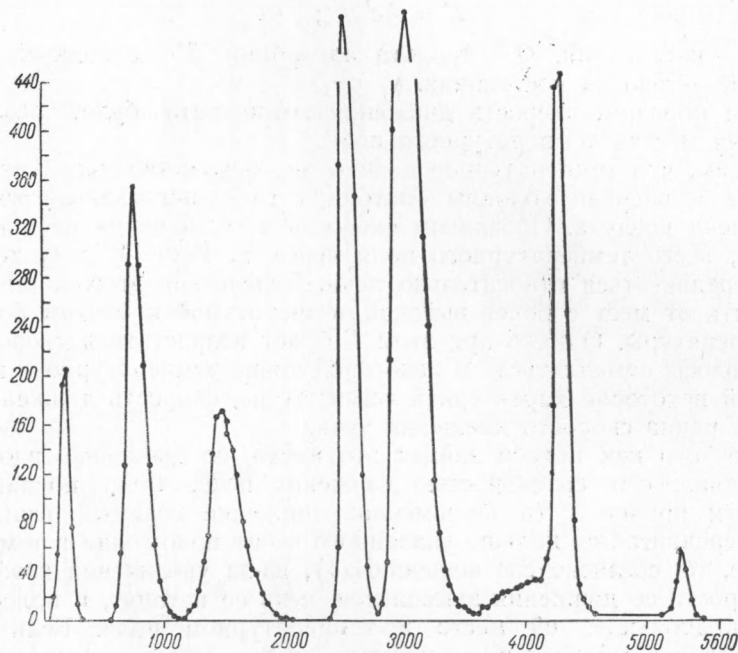


Рис. 2. Опыт № 35. Смесь метан-этан-этилен-пропан-пропилен-бутен-изобутилен на 105 г. $g = 105$ г, $\alpha = 40$ см³/мин, $d = 1-2$ мм, $V/n = 60$ м, $T_n = 150^\circ$

ляет также легко производить и качественный анализ сложных смесей. Для иллюстрации перспективности хроматермографии приведены некоторые результаты по разделению сложных углеводородных смесей.

На рис. 2 представлены выходные кривые хроматермографического разделения смесей. Выходные кривые построены следующим образом: на оси абсциссы отложены объемы пропускаемого воздуха, на оси ординат — концентрации углеводородов, фиксируемые за слоем адсорбента. При анализе на газовом интерферометре на оси ординат отложены непосредственно показания интерферометра. Как видно из приведенных кривых, с помощью хроматермографического анализа получено очень хорошее разделение предельных и непредельных углеводородов.

Отметим, что мы не осуществляли линейного градиента температуры в поле, и поэтому расстояние между компонентами не постоянно.

Поступило
26 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946.