

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. ВЯХИРЕВ, А. И. БРУК и С. А. ГУГЛИНА

**ОБЪЕМНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ГАЗОВОГО
АНАЛИЗА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 28 III 1953)

Применение хроматографического метода М. С. Цвета (1) для количественного анализа затрудняется необходимостью сочетания его с каким-либо другим химическим или физико-химическим методом анализа, так как нельзя точно определить содержание отдельных компонентов по величине окрашенных полос хроматограммы непосредственно в колонке после ее проявления, тем более в случае бесцветных веществ, к числу которых принадлежат и газы.

П. Шуфтан (2) разработал адсорбционный метод анализа крекингаза, основанный на применении в качестве газа-носителя CO_2 . Последний поглощается раствором щелочи в градуированных приемниках, а отдельные фракции углеводородов собираются в тех же приемниках над раствором щелочи. Однако для дальнейшего анализа полученных фракций Шуфтан пользуется аппаратом типа Орса, и поэтому предложенный им адсорбционный метод является лишь методом разделения, а не методом полного анализа газовой смеси.

Предлагаемый нами метод свободен от указанного выше недостатка, так как он не нуждается в каких-либо дополнительных аналитических операциях. Принцип его состоит в следующем. Колонку с адсорбентом продувают током CO_2 , затем вводят отмеренный объем исследуемой газовой смеси и проявляют колонку тем же CO_2 . Выходящий из колонки газ направляют не в отдельные приемники, как это делает Шуфтан, а в специальную бюретку типа азотомера, наполненную 30% раствором КОН, где CO_2 полностью поглощается, а вымываемые током CO_2 компоненты разделенной смеси постепенно накапливаются в бюретке*. Накопление идет скачкообразно, поскольку сначала выходит один компонент, за ним через некоторое время другой и т. д.

Если теперь построить график зависимости объема газа, накапливающегося в бюретке (q), от объема пропущенного через колонку CO_2 (v), то получается ступенчатая выходная кривая (q, v) типа полярограммы или кривой фракционированной разгонки жидкостей.

На рис. 1 изображена одна из таких кривых, полученная нами для смеси этана и пропана на силикагеле. Очевидно, что число ступеней соответствует числу компонентов анализируемой смеси, а высоты ступе-

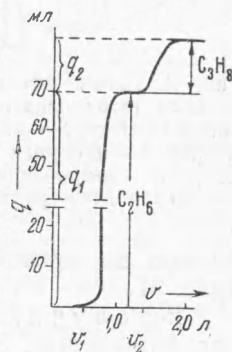


Рис. 1. Выходная кривая смеси C_2H_6 78,8% и C_3H_8 7,2%. Температура опыта $21,4^\circ$. Скорость прохождения CO_2 50 мл/мин. Длина слоя адсорбента 41 см, поперечное сечение $3,8 \text{ см}^2$. Адсорбент — силикагель с диаметром зерен $0,2-0,4 \text{ мм}$

* Введение в колонку пробы исследуемого газа производится из той же бюретки.

ней — объемам компонентов во взятой для анализа пробе газа. Таким образом, количественное определение сводится к простому измерению высот ступеней q_1 и q_2 . Что касается качественного состава, то он определяется числом ступеней и объемом CO_2 , пропущенного до начала выхода соответствующих компонентов из колонки (v_1 и v_2).

Устройство объемно-хроматографического газоанализатора, которым мы пользовались при выполнении данной работы, схематически показано на рис. 2.

Теоретические основы метода

Наиболее интересным вопросом теории метода является вопрос о связи объемно-хроматографической выходной кривой (q, v) с выходной кривой проявительного анализа (c, v). Как будет показано ниже, установление этой связи приводит к важным практическим выводам, причем следует отметить, что для практики важны величины q , а не c . Рассмотрим несколько случаев.

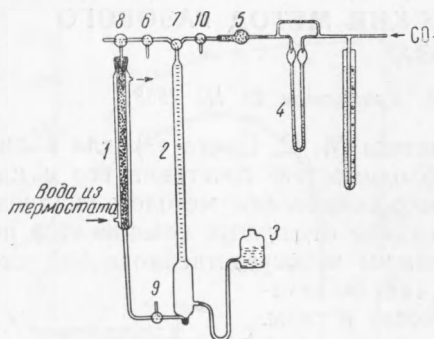


Рис. 2. Схема объемно-хроматографического газоанализатора. 1 — адсорбционная колонка, 2 — бюретка (типа азотометра), 3 — напорная склянка, 4 — реометр, 5 — хлоркальциевая трубка, 6, 7, 8, 9 и 10 — трехходовые краны

будет показано ниже, установление этой связи приводит к важным практическим выводам, причем следует отметить, что для практики важны величины q , а не c . Рассмотрим несколько случаев.

1-й случай. Из колонки вымывается один компонент с постоянной скоростью. Применяя в качестве газа-носителя 100% CO_2 и обозначая через c концентрацию вещества в CO_2 в период десорбции его из колонки, получим.

$$c = \frac{dq}{dv}. \quad (1)$$

Таким образом, кривая (c, v) есть график производной кривой (q, v); по кривой (q, v) легко построить кривую (c, v) и обратно (рис. 3).

2-й случай. Из колонки последовательно вымываются током CO_2 два компонента. Здесь важно рассмотреть характер обеих выходных кривых с точки зрения степени разделения.

На рис. 4 мы приводим несколько кривых (q, v) и (c, v) при различной степени разделения для двухкомпонентной смеси (этан — пропан). Полнота разделения характеризуется длиной первого параллельного оси v отрезка кривой (q, v) или, соответственно, длиной отрезка кривой (c, v), совпадающего с осью v . Чем больше длины отрезков, тем на большем расстоянии друг от друга находятся компоненты в колонке перед выходом из нее, и тем полнее разделение (рис. 4, в).

Таким образом, выходная кривая (q, v) позволяет судить о степени разделения в той же мере, что и выходная кривая (c, v). Этот вывод важен в практическом отношении потому, что указывает на возможность изучения условий разделения и контроля за процессом разделения при помощи бюретки с концентрированным раствором щелочи без применения дорогостоящих приборов (интерферометра, термоанализатора и т. д.).

В заключение следует указать на возможность построения изотермы адсорбции по данным объемно-хроматографического анализа. Для этого можно воспользоваться методами, предложенными Глюкауфом (3)

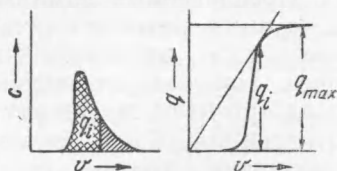


Рис. 3. Выходные кривые (q, v) и (c, v) для одного компонента (проявительный анализ)

или М. И. Яновским (4), которые строили изотермы адсорбции по выходным кривым проявительного анализа. Так например, по Глюкауфу величины адсорбции для различных равновесных концентраций вычисляются по формуле, выведенной на основе анализа проявительной выходной кривой (c, v):

$$a_i = \frac{v_i c_i + \mu_i}{x} - \alpha c_i, \quad (2)$$

где a_i — адсорбция; v_i — объем пропущенного проявителя (газа-носителя); μ_i — количество вещества в колонке после пропуска объема проявителя v_i ; x — длина слоя адсорбента; α — доля свободного сечения адсорбента; c_i — равновесная концентрация.

Очевидно, что $c_i = dq_i / dv_i$, а $\mu_i = q_{\max} - q_i$ (см. рис. 3). Таким образом, формула (2) примет вид:

$$a_i = \frac{v_i \frac{dq_i}{dv_i} + (q_{\max} - q_i)}{x} - \alpha \frac{dq_i}{dv_i}. \quad (3)$$

Вычисление адсорбции и построение изотермы по формуле (3) и кривой (q, v) имеет следующие преимущества перед ранее предложенными методами. Во-первых, не требуется анализатора в конце колонки для получения выходной кривой (c, v), т. е. интерферометра, термоанализатора и т. д., и, следовательно, не требуется также и калибровочного графика. Во-вторых, величины $c_i = dq_i / dv_i$ и $\mu_i = q_{\max} - q_i$ легко получают из кривой (q, v) (см. рис. 3) и по показаниям бюретки. Величины v_i, x и α тождественны в обеих формулах и также легко измеримы.

Возможно, что предложенный нами объемно-хроматографический метод может быть распространен и на другие варианты метода Цвета (фронтальный, вытеснительный и др.). Он особенно пригоден для хроматермографии (5), так как в этом случае, как показали наши опыты, получаются ступени на выходной кривой, форма которых обеспечивает большую точность анализа.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете

Поступило
14 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный метод, изд. АН СССР, М., 1946. ² П. Шуфтан, Анализ газов в технике, М.—Л., 1933. ³ E. Glöckauf, Nature, 156, 205 (1945). ⁴ М. И. Яновский, ЖПХ, 24, в. 6 (1951). ⁵ А. А. Жуховицкий, С. В. Золотарева, В. А. Соколов, А. М. Туркельтауб, ДАН, 77, № 3, 435 (1951).

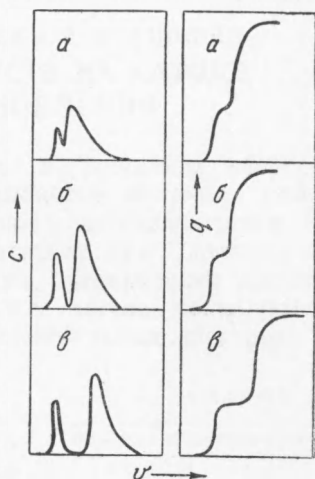


Рис. 4. Связь между степенью разделения и формой выходных кривых (проявительный анализ), a — частичное разделение двухкомпонентной смеси, b — почти полное разделение двухкомпонентной смеси, v — полное разделение двухкомпонентной смеси