

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ХАРИН, П. Н. ПРОТАСОВ и Л. М. ВОЙТКО

**ХРОМАТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ
ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 IV 1953)

Разработанный в 1951 г. группой советских ученых новый метод хроматографического анализа газов, названный авторами хроматермографическим ⁽²⁾, открывает возможность широко варьировать многие параметры процесса и достигнуть большой остроты разделения веществ. Естественно возникает вопрос об использовании этого метода для анализа и разделения растворенных веществ. При подходе к разрешению этого вопроса необходимо учесть следующие особенности хроматермографии растворенных и газообразных веществ.

Во-первых, при анализе газов можно создавать разности температур в поле движущейся печи до 200°, тогда как в жидкостных системах эта возможность ограничивается несколькими десятками градусов. При небольших теплотах адсорбции растворенных веществ коэффициент адсорбции $\Gamma = a/c$ и зависящая от него скорость движения полосы в колонке $\omega = \alpha/\Gamma$ будут изменяться в пределах возможной разности температур меньше, чем в условиях газовой хроматермографии (α — линейная скорость тока). Все же теоретические расчеты скоростей движения адсорбционных полос при разных температурах приводят к выводу о том, что хроматермографический метод может сыграть важную роль и в анализе растворенных веществ. Вторым отличием жидкостной хроматографии от газовой является небольшая длина колонок (10—15 см), вследствие чего температурное поле при жидкостной хроматермографии должно реализовываться на протяжении нескольких сантиметров, тогда как в газовой оно достигает нескольких десятков сантиметров. В-третьих в связи с необходимостью иметь поле малой длины и с большим значением градиента температуры ($\sim 15^\circ/\text{см}$) при больших теплоемкостях жидкостей возникает требование быстрого отвода тепла на коротком участке колонки. При плохом отводе тепла нагретая жидкость, даже при малых скоростях потока, будет вытекать из колонки, мало охладившись. Трубки должны быть узкими, со стенками из хорошо теплопроводящего материала. Быстрой теплоотдачи на небольшом участке можно достигнуть с помощью маленького холодильника, движущегося вдоль трубки впереди печи по направлению тока жидкости. В таком случае градиент температуры будет создаваться, главным образом, в пределах холодильника.

Учитывая эти соображения, мы попытались выяснить: какую роль играет нагревание при элюентной хроматографии одного вещества и какое влияние может при этом оказать движущееся температурное поле; изменяется ли скорость движения полосы при изменении скорости движения холодильника; достигается ли сжатие полосы и увеличивается ли концентрация вещества на выходе из колонки при хроматермографическом вытеснении вещества. Затем мы выясняли, какую роль хроматермография может играть в разделении двух веществ на адсорбционной колонке.

Опыты ставились в установке, схема которой изображена на рис. 1, где обозначены: 1 — электропечь (с регулировкой) на асбесте, окружающую стеклянную трубку; 2 — медный холодильник 4 см длины, надетый на тканевой прокладке на трубке; ткань увлажнялась с целью улучшить теплоотвод устранением воздушного слоя; 3 — слой адсорбента; 4 — слой жидкости в трубке; 5 — воронка, соединенная с трубкой; 6 — манометр; 7 — капиллярный конец трубки с отводом к микробюретке; 8 — отвод к нагнетательному насосу.

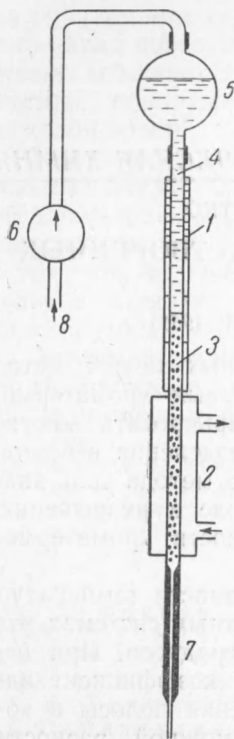


Рис. 1. Схема хроматермографа

На рис. 2 приведены результаты трех опытов, проведенных с уксусной кислотой и с углем, полученным разложением сахара серной кислотой с последующим прокаливанием, отмывкой водой, высушиванием и измельчением. Для опытов употреблялась фракция с частицами меньше 0,025 см с насыпным весом Δ около 0,5 г/см³. Спиртовая вытяжка из угля не содержала кислот.

В этих опытах над углем помещалось 0,09 ммоль CH_3COOH в водном растворе с $c_0 = 0,03$ ммоль/см³ и жидкость продавливалась через уголь, после чего трубка во всех опытах смывалась 1 см³ воды, которая тоже продавливалась сквозь уголь. Затем в первом опыте над углем наливалась вода с температурой 20°, которая протекала под повышенным давлением со скоростью 1 см³ за 10 мин. (без действия нагревателя и холодильника) (рис. 2, 1). Во втором опыте кислота вытеснялась горячей водой (95°) при прогревании всего слоя угля печью в течение всего опыта без действия холодильника (рис. 2, 2). В третьем опыте кислота вытеснялась горячей водой с действующими печью и холодильником, передвигавшимися со скоростью $v = 0,1$ см/мин от начального положения, показанного на рис. 1 (рис. 2, 3). Скорость тока воды во всех случаях регулировалась изменением давления. Вытекающая жидкость собиралась в микробюретку и каждые 0,5—1,0 см³ оттитровывалась 0,02 *N* раствором NaOH с фенолфталеином. Длина слоя угля $L = 7,5$ см, вес угля 0,6 г, и так как сечение трубки $S = 0,163$ см², то удельная скорость тока $\alpha = \frac{1}{10 \cdot 0,163} = 0,6$ см/мин во всех трех опытах.

Пользуясь изотермами адсорбции (рис. 3), мы могли приблизительно оценить скорость движения полосы при 20 и 95° ω_{20} и ω_{95} , игнорируя небольшую кривизну изотерм. Скорость движения холодильника ($v = 0,1$ см/мин) была выбрана с таким расчетом, чтобы удовлетворялось условие $\omega_{20} < v < \omega_{95}$, при соблюдении которого удавалось изменять скорость движения максимума выходных кривых, варьируя скорость движения холодильника в указанных пределах. Положения максимумов получались между максимумами кривых 1 и 2 в приблизительном соответствии с вычисленными. При указанном соотношении скоростей удается достигнуть заметного сжатия волны не только по сравнению с волной, получаемой элюацией кислоты холодной водой (за счет значительного сокращения «хвоста» волны), но также и по сравнению с волной, получаемой при элюации горячей водой (за счет торможения «лобовой» части волны). Все это обнаруживается из сравнения кривых рис. 2*.

* Необходимо заметить, что точность определений кислоты хроматермографическим методом оказывается больше, чем при вымывании холодной водой, когда приходится анализировать большое число порций раствора с малыми концентрациями

Из кривой 3 видно, что максимальная концентрация при хроматермографическом выделении кислоты оказалась почти в 2 раза больше исходной (0,054 вместо 0,03 ммол/см³) и значительно больше максимумов концентрации в первом и втором опытах. При $v < \omega_{20}$ получается меньшее сжатие волны только за счет частичного подтягивания ее «хвоста». При $v > \omega_{95}$ получаются почти такие же кривые, как при обычной элюации горячей водой.

При разделении смесей уксусной и масляной кислот при элюации их из сахарного угля водой нами были использованы положительные стороны влияния движущегося температурного поля. В связи с большим значением адсорбции масляной кислоты на этом угле и сильно выпуклой формой изотермы (см. рис. 3) масляная кислота практически не вытесняется холодной водой из угольной колонки, а горячая вода вытесняет ее с очень растянутой выходной кривой.

На рис. 4 изображены результаты трех опытов разделения смесей, содержащих по 0,06 ммоль каждой кислоты в каждом опыте (кривые 1, 2, 3) и по 0,03 ммоль (кривая 4). Опыты ставились с той же угольной колонкой и при той же скорости тока воды. В первом опыте элюация производилась холодной водой (рис. 4, 1), во втором — горячей водой (рис. 4, 2), в третьем и в четвертом хроматермографическим методом при $v = 0,1$ см/мин (рис. 4, 3 и 4). В этих последних опытах смещение холодильника вниз прекращалось, когда верхний край его оказывался на расстоянии 1 см от конца угольного слоя.

В первом опыте вытесняется только уксусная кислота. При пропускании еще 20 см³ холодной воды после окончания волны не было заметно вымывания масляной кислоты, которая затем была полностью вытеснена 33% раствором этилового спирта. Из этого опыта следует, что при элюации холодной водой уксусная кислота может быть отделена на сахарном угле от масляной, но ее количество опять получается преувеличенным (0,064 ммоль вместо 0,06) и опыт занимает много времени. При элюации горячей водой (без участия холодильника, второй опыт) не достигается разделения кислот и вытеснение масляной до конца растягивается на 10 час.

При хроматермографическом вытеснении CH_3COOH из смесей (третий и четвертый опыты) процесс значительно ускоряется (по сравнению с вытеснением холодной водой), а начало выхода масляной кислоты задерживается (по сравнению с вытеснением горячей водой), вследствие чего удается достигнуть полного выделения уксусной кислоты к моменту снижения концентрации до минимума.

Когда мы убеждались, что концентрация на выходе достигала устойчивого минимума, лежащего почти в пределах чувствительности метода ее определения, мы совсем сдвигали вниз холодильник и начинали выводить вещества на выходе, что всегда дает ошибку в сторону преувеличения (в первом опыте общее количество уксусной кислоты определено равным 0,0933 ммоль, а в третьем 0,091 ммоль вместо истинного 0,09 ммоль). При элюации горячей водой надо заботиться, чтобы при выходе из капиллярного конца трубки жидкость была достаточно охлаждена (например, следует сдвигать действующий холодильник на капиллярный конец трубки). В противном случае могут получиться значительные потери кислоты за счет испарения при выходе.

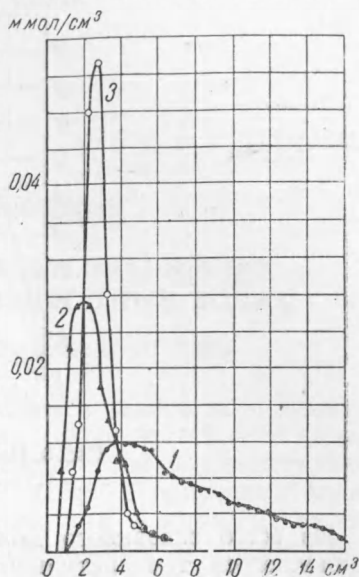


Рис. 2. Результаты опытов с уксусной кислотой

теснение масляной кислоты 33% раствором этилового спирта (в точках 3 и 4), после чего на соответствующих выходных кривых образовывались вторые волны*.

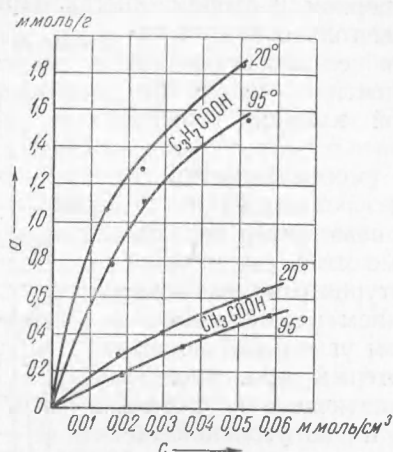


Рис. 3. Изотермы адсорбции уксусной и масляной кислот

Из всего сказанного можно сделать вывод о том, что воздействие движущегося температурного поля на перемещение уксусной кислоты по угольной колонке при отделении ее от масляной играет существен-

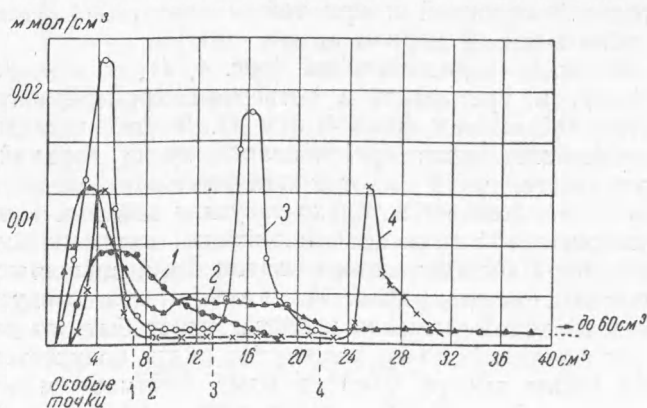


Рис. 4. Результаты опытов разделения уксусной и масляной кислот

ную роль, так как приводит к сжатию выходной волны уксусной кислоты, ускоряет ее выход и позволяет точнее определить ее общее содержание в смеси (до 5—6%).

Поступило
14 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946. ² А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева и др., ДАН, 77, № 3, 435 (1951). ³ И. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, ДАН, 81, № 4, 649 (1951)

* Во всех этих опытах уголь в трубке не менялся, так как после вымывания масляной кислоты спиртовым раствором спирт легко отмывался 25 см³ горячей воды, и уголь вновь мог употребляться для работы.