

А.А. ЖУХОВИЦКИЙ,
С.М. ЯНОВСКИЙ,
И.А. РЕВЕЛЬСКИЙ

ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ

А.А. ЖУХОВИЦКИЙ,
С.М. ЯНОВСКИЙ,
И.А. РЕВЕЛЬСКИЙ

ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2021

УДК 543.544

ББК 24.4

Ж93

Ж93 Жуховицкий А.А. и др.

**Хромадистилляция и хроматография / А.А. Жуховицкий,
С.М. Яновский, И.А. Ревельский**

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2021. – 288 с. – ISBN 978-5-94836-622-7

Книга посвящена новому методу разделения, предложенному авторами, заимствующему элементы хроматографии и перегонки. Реализована возможность осуществления многократных актов конденсации и испарения разделяемой жидкой смеси в условиях отрицательного градиента температуры вдоль слоя и в изотермических условиях (с применением так называемого ограничителя). Излагаются теоретические основы метода и приводится экспериментальное обоснование его особенностей. В отличие от хроматографии, благодаря возможности использования в процессе разделения больших количеств анализируемой пробы метод открывает новые перспективы применения для выявления примесей, высокотемпературного разделения и разгонки нефтей и нефтепродуктов, определения физико-химических характеристик чистых веществ и растворов и др.

Книга предназначена для научных работников, инженеров и специалистов в области аналитического приборостроения, а также для преподавателей и студентов химико-технологических вузов.

Таблиц 66. Иллюстраций 139. Библ. 6 + 80.

УДК 543.544

ББК 24.4

© Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Ревельский И.А., 2021

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2021

ISBN 978-5-94836-622-7

Содержание

Предисловие	6
Введение	8
Глава 1*	9
Глава 2. Хромадистилляция. Теория процесса	10
2.1. Сущность вариантов метода ХД и их особенности.....	10
2.2. Некоторые экспериментальные данные, иллюстрирующие особенности ХД.....	17
2.3. Равновесные процессы, происходящие в изотермических условиях.....	20
2.3.1. Ограничительная хроматография.....	20
2.3.2. Ограничительная ХД — режим разделенных компонентов бинарной смеси.....	23
2.3.3. Изотермическое элюирование бинарной смеси.....	25
2.3.4. Элюирование трехкомпонентной смеси.....	27
2.3.5. Измерение количества жидкости в единице объема колонки.....	29
2.3.6. Ограничительная ХД бинарной смеси.....	33
2.3.7. Условия полного разделения смеси в ограничительной ХД.....	37
2.3.8. Скорость движения стационарного фронта в случае пуска бинарной смеси одного состава на смесь другого состава.....	40
2.3.9. Скорость движения точки с заданной концентрацией в условиях нестационарного фронта.....	41
2.3.10. Дифференциальная ХД.....	43
2.3.11. ХД растворов различных типов.....	47
Заключение к разделу 2.3.....	52
2.4. Неравновесная ХД, протекающая в изотермических условиях.....	52
2.4.1. Размывание фронта между бинарными зонами произвольного состава в случае совершенного раствора.....	53
2.4.2. Размывание фронта между зонами индивидуальных компонентов в случае реального раствора.....	58
2.5. Равновесные процессы ХД, происходящие в условиях отрицательного градиента температуры.....	60
2.5.1. Распределение жидкости на поверхности твердого носителя.....	60
2.5.2. Визуальное изучение процессов термической ХД.....	62
2.5.3. Зависимость полноты ХД-разделения от температурного поля и состава смеси.....	66

* Глава 1 потеряна, см. Предисловие, с. 6

2.5.4. Хроматермодистилляция	68
2.5.5. Разделение веществ разных классов	75
2.6. Упрощение системы детектирования	75
2.6.1. Метод, основанный на измерении скорости движения замыкающего фронта	75
2.6.2. Метод анализа, основанный на измерении ширины полосы на слое	77
2.6.3. Метод детектирования, основанный на измерении температурного слоя	80
2.6.4. Весовой ХД-метод	82
2.6.5. Обращенная ХД	84
2.6.6. Метод, основанный на измерении сопротивления потоку газа-носителя	88
Заключение к главе 2	91
Глава 3. Хроматография паров, близких к насыщенным	94
3.1. Выходные кривые при вогнутой изотерме сорбции	95
3.1.1. ХПБН индивидуального вещества	96
3.1.2. Ограничительная ХПБН	98
3.1.3. Фронтально-адсорбционная ХПБН бинарной смеси	98
3.1.4. Фронтально-десорбционная ХПБН бинарной смеси	101
3.2. Температурное поле в ХПБН	102
3.3. Движущееся поле температур	106
3.4. Вакантная ХПБН	108
Заключение к главе 3	108
Глава 4. Определение примесей	109
Введение	109
4.1. Косвенные методы обогащения и определения примесей	110
4.2. Прямые методы определения примесей в воде	127
4.3. Циркуляционная хромадистилляция	155
4.4. Сопоставление хромадистилляционных методов определения примесей с методами прямого ввода пробы в хроматографии	160
Заключение к разделу 4.4	167
Глава 5. Высокотемпературное разделение, хромадистилляционная разгонка нефтепродуктов	169
5.1. Высокотемпературная микрохромадистилляция	169
5.2. Хромадистилляционная разгонка смесей	179
5.2.1. ХДР при постоянной температуре	179
5.2.2. ХДР при программировании температуры	194



5.3. Обоснование градуировочной зависимости хромадистилляционной разгонки.....	208
Выводы.....	225
5.4. Определение нелетучего остатка в хромадистилляционной разгонке.....	226
Глава 6. Непрерывная хромадистилляция (НХД)*	
Глава 7. Физико-химические применения хромадистилляции.....	232
7.1. Определение давления насыщенного пара.....	232
7.2. Определение коэффициентов активности и молекулярной массы компонентов растворов.....	259
Глава 8. Хромаэкстракция**	
Заключение.....	279
Литература.....	281
Приложение 1. Список публикаций по ХД.....	282

* Глава 6 потеряна, см. Предисловие, с. 6

** Глава 8 потеряна, см. Предисловие, с. 6

Предисловие

Настоящая публикация представляет собой изложение основных материалов книги «Хромадистилляция и хроматография» от авторов А. А. Жуховицкий, С. М. Яновский, И. А. Ревельский, подготовленной для издания в 1991 году (в издательстве «Химия», Ленинградское отделение). Метод хромадистилляция (ХД) был предложен в 1974 году профессором А. А. Жуховицким (110-летие со дня рождения которого недавно отмечалось [1]) и разрабатывался совместно с сотрудниками и его учениками в течение ряда лет вплоть до 1990 года. В книгу вошли материалы большинства рассеянных по различным публикациям статей, а также некоторые неопубликованные материалы. Нам представлялось целесообразным собрать и изложить в одном месте все варианты метода, его обоснования с момента начала разработки и показать открывающиеся возможности. За прошедший период, более 30 лет, из-за ряда обстоятельств, работы по ХД в значительной степени прекратились. Однако, как свидетельствует ряд последующих публикаций, интерес к методу не утратился, и его актуальность неизменна. Поэтому мы решили, в память об А. А. Жуховицком, сохранить и восстановить основные особенности вариантов метода и его приложений.

К сожалению, из-за произошедших жизненных изменений большая часть книги утрачена. Весь комплект первого экземпляра, отправленного в редакцию, уничтожен, как сообщили, при переезде редакции. После распада и реорганизации НИИХрома, где находился основной коллектив, выполнявший большую часть работ, архив пропал. Удалось вывезти часть материалов в Химфак МГУ, где сохранился не в полном объеме второй экземпляр. В данной публикации



Фото 1. Александр Абрамович Жуховицкий (1908–1990)

отсутствует изложение главы 1 о работах А. А. Жуховицкого, предшествовавших появлению ХД. Также не представлена глава 4 о непрерывной ХД, описание сущности которой можно найти в диссертации А. Д. Малисовой и в приведенных ссылках на публикации. Также не сохранилась глава 8 по хромаэкстракции, подготовленная по материалам диссертации Е. Б. Гугли. Данная книга содержала более 400 страниц печатного текста и около 200 рисунков. Возможно, для современных научных работников, на которых рассчитана данная публикация, такой объем мог оказаться чрезмерным. Поэтому книга представлена в несколько урезанном виде, мы даем, в ряде случаев, изложение основного содержания и демонстрируем конечные результаты. Соответственно, убрали обстоятельные выводы формул, а для некоторых рисунков и таблиц ограничились их описанием. Большую смысловую нагрузку несут рисунки, необходимые для дальнейшей реализации метода, этим объясняется их обилие по тексту. Сохранившаяся часть книги готовилась к изданию в условиях строгой изоляции по коронавирусу, и работа в библиотеке исключалась. Перечень ссылок на литературу по всей книге пропал, и восстановить его не представлялось возможным. Поэтому везде литературные ссылки опущены. Публикации по ХД представлены отдельным перечнем (см. Приложение 1), на остальные работы по теме можно найти ссылки в статье [1] или в первичных публикациях. Нумерация глав, формул, рисунков сохраняется, чтобы не приводить к путанице. Поскольку экспериментальные исследования по обоснованию метода проводились на уровне существовавшей аппаратурной техники и лабораторного оснащения того времени, современному читателю следует в этом плане относиться к представленным данным более снисходительно.

В Заключении к книге говорится о перспективах развития ХД, в особенности при сочетании капиллярной ХД с газовой хроматографией и хромато-масс-спектрометрией (ГХ/МС). Возможно решение таких задач, как обнаружение числа компонентов сложных многокомпонентных смесей и органических соединений неизвестного состава, с применением МС с электронной ионизацией. Особенно важно такое сочетание для обнаружения примесей в веществах высокой степени чистоты.

Новые возможности открываются для определения известных и неизвестных соединений на уровне следов при сочетании ХД и ГХ/МС за счет ввода больших проб органических растворов (экстрактов) и водных растворов. По-новому возможно определение упругости пара в широком диапазоне температур кипения. Сочетание препаративной ГХ и ХД позволяет получить вещества более высокой степени чистоты, чем обычно.

Книга будет полезна специалистам в области хроматографии, хромато-масс-спектрометрии при решении различных задач в области экологии, анализа качества химической и фармацевтической продукции, медицинской диагностики и др., при возникновении потребности в развитии метода и его приложений.

Введение

Успехи хроматографии определяются простотой осуществления анализа, многократностью повторения процесса разделения в слое колонки и возможностью использовать для этого различные формы межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее развитие хроматографии идет по пути разработки новых, более эффективных и селективных адсорбентов и неподвижных фаз, а также в направлении создания более совершенных узлов аппаратуры (детектор, дозатор и др.), позволяющих перейти к высокоэффективным вариантам анализа чрезвычайно малых количеств вещества и, в частности, к капиллярному варианту газовой хроматографии. Возможность проведения хроматографического анализа с весьма малыми дозами вещества при низких концентрациях является важным преимуществом метода, требующим преодоления определенных экспериментальных трудностей. Работа при малых концентрациях позволила проводить хроматографический анализ в области линейных изотерм сорбции, что обеспечило симметрию хроматографических пиков и существенно упростило интерпретацию результатов. Ряд применений, однако, вынуждает работать с большими дозами и при высоких концентрациях: препаративная хроматография (для увеличения производительности), анализ примесей (для увеличения чувствительности измерений), физико-химические измерения (при определении характеристик концентрированных растворов и чистых веществ). Применение делителей потока в капиллярной хроматографии часто искажает состав анализируемой смеси и тем самым снижает достоверность измерений. Жидкие неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) ограничивают максимальную температуру опыта из-за увеличения летучести фазы и возникновения из-за этого дрейфа нулевой линии и загрязнения разделяемых продуктов. Кроме того, устойчивость к высоким температурам многих адсорбентов является ограниченной. Размывание пиков в газовой хроматографии ничем не лимитируется, что мешает разделению близких по свойствам компонентов и уменьшает число разделяемых веществ.

Приведенные обстоятельства затрудняют развитие газовой хроматографии. Они указывают на то, что важно рассмотреть возможности радикального изменения хроматографического процесса, помогающие устранить указанные затруднения. В связи с этим предлагается новый метод, лежащий на стыке хроматографии и дистилляции, названный хромадистилляцией (ХД).

ГЛАВА I

Содержание главы 1 полностью посвящено методам, предшествовавшим появлению ХД. Поскольку ХД в значительной степени является продуктом, порожденным хроматографией, то методология рассмотрения теории процесса и ряд разработанных вариантов хроматографии нашли отражение и в ХД. Краткое описание методов газовой хроматографии, предложенных А. А. Жуховицким (хроматермографии, проявительной, без газа-носителя, хромареографии и др.), дано в статье [1], посвященной 110-летию со дня рождения профессора. Эти методы подробно описаны в монографии А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба [2]. В настоящее время материалы этой главы полностью утрачены и, видимо, возвращаться к ним нет необходимости.

В статье [1] приведен беглый обзор вариантов ХД, подробное изложение основных особенностей метода представлено ниже в данной монографии. Перечень основных публикаций по ХД приведен в отдельном приложении к данной книге (Приложение 1).

ГЛАВА 2

ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИЯ. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА

2.1. Сущность вариантов метода ХД и их особенности

Как следует из названия метода — хромадистилляция (ХД), сущность его заключается в проведении дробной дистилляции в хроматографических условиях. Можно также сказать, что ХД представляет собой хроматографию, в которой в качестве неподвижной фазы используют лишь компоненты разделяемой смеси и их растворы. ХД проводят при концентрациях компонентов в газовой фазе, равных, или близких, к концентрациям насыщенных паров.

Рассмотрим процессы, происходящие в изотермических условиях в потоке газа-носителя на твердом инертном наполнителе (стеклянные или металлические шарики, поверхность капилляра). В предположении отсутствия размывания границ зон, сразу же после начала опыта, на замыкающем крае полосы жидкости возникает зона чистого наименее летучего компонента **1** (рис. 2.1б). Более летучие компоненты после испарения будут переноситься вперед по ходу потока газа-носителя, и в результате возникает их распределение по всему слою нанесенной жидкости в виде зон постоянных концентраций. Следует отметить, что осуществляется последовательный сдвиг каждой зоны со стороны замыкающего края полосы жидкости. Этот момент представляется важным для понимания механизма разделения веществ на колонке в условиях ХД. Такое послойное перемещение полос компонентов друг относительно друга возможно в предположении, что устанавливается равновесие между паром компонентов в газовой фазе и жидкой смесью в любой точке слоя колонки. Аналогичное предположение, как известно, делается в теории идеальной нелинейной хроматографии при рассмотрении вытеснительного и фронтального анализов [1, 2]. Так же как в хроматографии, предположение о мгновенном установлении межфазового равновесия в ХД является достаточно обоснованным, если учесть, что анализируемая жидкость покрывает тонкой пленкой поверхность инертного заполнителя. Такой механизм перемещения полос компонентов роднит новый процесс с хроматографией и поясняет, почему слово «хроматография» сохраняется в названии нового процесса (и даже стоит в нем на первом месте). В отличие от хроматографии, однако, межфазовое равновесие определяется не законом

Генри, устанавливающим соотношение между концентрацией молекул в газовой фазе и в неподвижном слое, а законом Рауля, определяющим, как известно, для идеального раствора законы дистилляции. В отличие от обычной дистилляции, разделяемые компоненты переносятся потоком газа-носителя даже в том случае, когда температура колонки ниже температуры кипения раствора. Как видно из рис. 2.1б, элюирование смеси из колонки потоком газа носителя при постоянной температуре приводит лишь к частичному разделению смеси со стороны замыкающего фронта полосы жидкости. Чтобы достигнуть полного разделения смеси на отдельные компоненты, необходимо обеспечить их конденсацию на переднем фронте полосы. Для этого предлагается два метода.

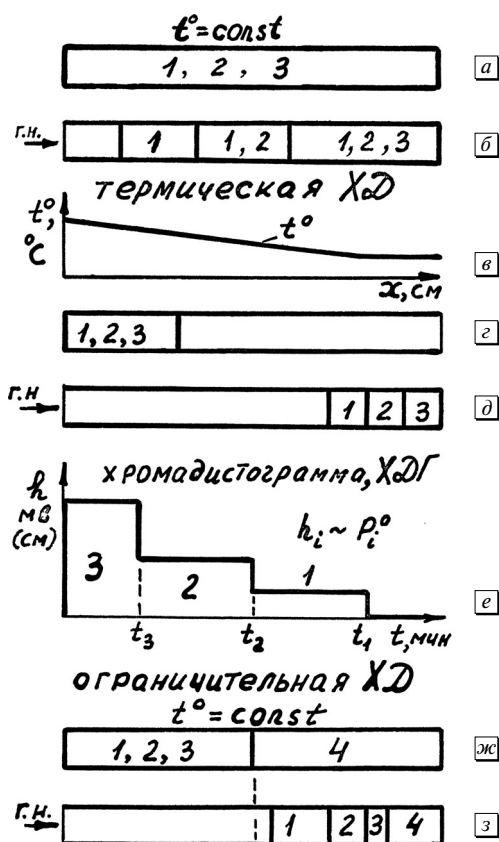


Рис. 2.1. Схема хроматодистилляционных процессов

В «термическом» варианте ХД на слое создают неподвижное температурное поле с отрицательным градиентом (температура падает от входа потока в колонку к его выходу) (рис. 2.1в). Компоненты смеси, испаряясь при высоких температурах (рис. 2.1г) с участка, где они первоначально были нанесены, переносятся потоком в область более низких температур и конденсируются, поскольку пар в этой части колонки становится пересыщенным. В результате, жидкость

перемещается вдоль колонки благодаря переносу, осуществляемому в газовой фазе. При каждом акте испарения и конденсации, в соответствии с законами перегонки, происходит обогащение газовой фазы более летучими компонентами, а жидкой фазы — менее летучими. Многократное повторение актов конденсации и испарения приводит к полному разделению смеси на примыкающие друг к другу зоны чистых компонентов (рис. 2.1*д*). Следует отметить, что компоненты в зонах присутствуют в виде чистых жидкостей, а концентрация их в газовой фазе максимальна и отвечает насыщенному пару (P_i^o) при минимальной температуре на слое. Выходная кривая при термической ХД имеет ступенчатый вид (рис. 2.1*е*).

Второй способ осуществления разделения позволяет проводить разделение в изотермических условиях. В колонку (предварительно) наносят некоторое количество наиболее летучего компонента смеси (или компонент, превосходящий по летучести любой из ее компонентов) — так называемый ограничитель — 4 (рис. 2.1*ж*). При продувании инертного газа освобождающаяся от жидкого ограничителя на замыкающем его фронте часть слоя занимает компонентами смеси. При этом происходит их конденсация (или растворение в ограничителе). Легкие компоненты при этом высвобождаются и выходят вперед, а менее летучие располагаются на замыкающем крае полосы. Ограничитель в этом случае выполняет две функции: а) препятствует выходу из колонки компонентов смеси, б) приводит к их разделению, так как при ограничительной ХД также происходят многократно повторяющиеся акты конденсации и испарения (рис. 2.1*з*). Выходная кривая при ограничительной ХД также имеет ступенчатый вид (рис. 2.1*е*).

Промежуточное место между традиционной газовой хроматографией и ХД занимает предложенная так называемая «хроматография паров, близких к насыщенным» (ХПБН) (см. глава 3). Как и в обычной хроматографии, процесс ХПБН протекает на неподвижной фазе или адсорбенте. Однако поскольку при этом наносятся большое количество анализируемых веществ (в виде жидкости), в неподвижной фазе создаются большие концентрации анализируемых веществ. Это, в свою очередь, приводит к тому, что концентрация сорбатов в газовой фазе возрастает, и относительное давление (P/P^o) приближается к единице. Следует отличать ХПБН от хроматографии без газа-носителя (ХБГ) [1], в которой при больших концентрациях в газовой фазе, несмотря на то, что парциальное давление P приближается к атмосферному, относительное давление (P/P^o), как правило, остается много меньше единицы. Характерной особенностью ХПБН является то, что при P/P^o , стремящемся к единице, изотермы сорбции становятся вогнутыми. ХПБН можно проводить и в термическом, и в ограничительном вариантах. Изотермическую ХПБН, в условиях ограничительной ХД, можно рассматривать как своеобразный вариант, противоположный описанной

в литературе вытеснительной хроматографии [2], которая основана на выпуклых изотермах. Протекание ХПБН объясняется путем рассмотрения вогнутых изотерм сорбции. На рис. 2.2а схематически изображены изотермы $a = f(P)$ двух компонентов смеси (1 и 2) и ограничителя (3). Значения P_i^o отвечают давлению насыщенного пара. Точка M_3 отвечает концентрации (давлению) в газовой фазе ограничителя. Проведенная на рисунке прямая OM_3 , так же как в вытеснительном анализе, определяет концентрации компонентов в газовой фазе (P_{10} и P_{20}), при которых скорость движения любой из зон равна скорости движения ограничителя. При этом, независимо от того, какая была концентрация компонентов в исходной смеси, она доводится до величины, определяемой секущей OM_3 и изотермами сорбции индивидуальных компонентов.

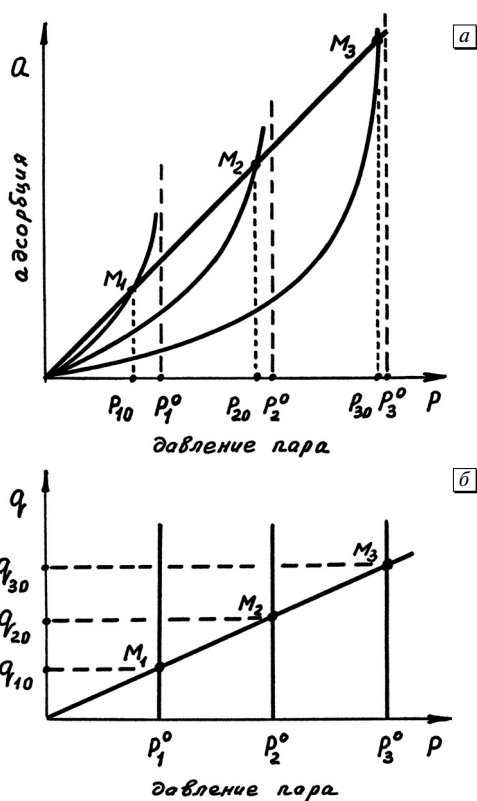


Рис. 2.2. Схематическое изображение изотерм сорбции в ограничительной хроматографии (а) и хромадистилляции (б). 1, 2 — разделяемые компоненты, 3 — ограничитель

Отметим, что при уменьшении относительного давления P/P^o метод ХПБН переходит в хроматографию, а при P/P^o , равном единице, — в ХД. Последний случай возникает, как отмечено выше, при отсутствии неподвижной фазы на колонке. Тогда изотермы конденсации на графике представляют собой прямые,

параллельные оси ординат, как схематически изображено на рис. 2.26. Это отвечает предельно вогнутой изотерме. Секущая, проведенная из начала координат, отсекает на изотермах отрезки, определяющие количество жидкости в единице объема колонки (q_1^o , q_2^o и q_3^o).

Из приведенного выше следует, что при малых относительных давлениях (в режиме традиционной хроматографии) разделение компонентов определяется взаимодействием сорбент-сорбат. В ХПБН наряду с этим фактором (так же как в ХД) существенную роль играет взаимодействие сорбат-сорбат. Это обстоятельство создает новые дополнительные возможности для увеличения селективности разделения.

Приведем отличия метода ХД от родственных ему методов дистилляции и хроматографии, а также преимущества, вытекающие из этих отличий. Предварительно сформулированные ниже положения найдут теоретическое и экспериментальное подтверждение в последующих разделах.

Отличия от дистилляции и ректификации сводятся к следующему.

1. ХД протекает не при кипении, а при испарении и конденсации в потоке газа носителя.

2. Температурное поле в ХД не возникает автоматически, как в ректификации. Вдоль ректификационной колонны имеет место распределение температуры в соответствии с температурами кипения образующихся в процессе деления смесей. В ХД-колонке продольное изменение температуры принудительно задается.

3. При ХД возможно разделение в изотермическом варианте, так же как и в традиционной хроматографии.

4. Поскольку разделяемую смесь не доводят до кипения, снижается температура анализа, что важно при разделении высококипящих и неустойчивых веществ, благодаря этому открываются возможности для создания экономически более выгодного препаративного разделительного процесса.

5. Импульсный ввод пробы исключает обратный поток жидкости, процесс ведется не в режиме каскада [4].

6. Высокая эффективность ХД обусловлена распределением жидкости в виде тонкой пленки на носителе или стенке тонкой трубки (в случае капиллярной ХД), а также движением зон компонентов вдоль слоя. В результате многократно повторяющиеся элементарные акты конденсации и испарения осуществляются на меньшей длине колонки. Возникает возможность разделения микроколичеств жидких смесей и осуществления микровариантов.

7. Многокомпонентная смесь разделяется при ХД на зоны чистых веществ. Обогащающиеся при каждом акте конденсации и испарения на переднем и замыкающем фронтах легкие и тяжелые компоненты не загрязняются новыми порциями поступающей смеси, как это имеет место в непрерывном дистилляционном процессе.

8. Имеется возможность использования нелетучей неподвижной фазы для улучшения селективности разделения.

9. Возможно применение узлов хроматографа при непрерывном детектировании.

Отличия ХД от обычной хроматографии следующие.

1. Процесс протекает при высоких концентрациях компонентов в газе-носителе, равных и близких к концентрациям, отвечающих насыщенным парам. Это является существенным преимуществом в препаративном разделении веществ.

2. В колонку вводят пробы, по объему превышающие обычные для хроматографии на несколько порядков, что является существенным для увеличения производительности в препаративном разделении и чувствительности измерений при определении примесей.

3. Возможно разделение без использования неподвижной фазы. Снимаются трудности, связанные с увеличением летучести неподвижной фазы с ростом температуры анализа. Высококипящие вещества можно разделять при более низких температурах, так как повышается их упругость в газовой фазе, исключаются опасности загрязнения разделяемых соединений посторонними веществами, выделяющимися из неподвижной фазы.

4. Разделение определяется не только различием коэффициентов распределения компонентов в неподвижной фазе, но в основном термодинамическими характеристиками чистых компонентов разделяемых веществ и их растворов. Это создает новые возможности для увеличения селективности разделения и определения физико-химических характеристик систем, содержащих летучие компоненты в концентрированных растворах.

5. Хроматограмма (ХДГ) не содержит разделенные пики, а представляет собой примыкающие друг к другу ступени, высоты которых дают информацию о качественном, а ширина (или площадь) — о количественном составе смеси. При этом снижаются требования к детектированию.

6. Размыванию фронтов в ХД противостоит сжимающее действие отгонки компонентов на границе зон, что приводит к стационарному распределению и существенному увеличению эффективности, в особенности в микровариантах.

Следует определить место ХД в ряду других методов разделения. Конечно, ХД не заменит хроматографию в области анализа многокомпонентных систем. Здесь преимущества хроматографии очевидны, этим объясняется широкое ее внедрение в разнообразных отраслях. То же самое относится и к дистилляции, которая является важнейшим технологическим процессом для получения чистых веществ в больших количествах. Из приведенного выше можно считать, что ХД является новым методом разделения, заимствовавшим ряд элементов из смежных методов. На различные варианты ХД к 1990 г. получено более 20

авторских свидетельств СССР [1] (смотри список публикаций по ХД, Приложение 1). ХД дополняет уже известные методы анализа и открывает, в ряде случаев, новые области применения, которые будут представлены в последующих главах.

Кратко остановимся на работах, предшествовавших появлению ХД. Некоторые элементы метода можно найти в работах, посвященных разработке теории дистилляции и ее отдельных приложений к анализу. Так, например, Кива с сотрудниками (см. обзорные работы в приложении 1) при исследовании азеотропии в бинарных и многокомпонентных смесях, использовали колонку, заполненную инертным твердым носителем. Первоначально в колонку вводили исследуемую жидкую смесь, после чего через нее пропускали газ-носитель и снимали выходную кривую на хроматографическом детекторе. Поскольку температура колонки была постоянной, полное разделение смеси на чистые компоненты достигнуто не было, хотя, как это будет показано ниже, таким методом можно воспользоваться для определения состава смеси по объемам удерживания, а также для нахождения физико-химических характеристик растворов.

Фишер вводил в капилляр при комнатной температуре пробу анализируемой смеси и, при продувании потоком водорода, периодически перемещал вдоль капилляра градиентную печь (небольшой длины, по сравнению с длиной колонки). Благодаря многократному повторению процессов испарения и конденсации компонентов пробы на стенках капилляра, было достигнуто разделение смеси на отдельные компоненты, которые после операции разделения оставались на поверхности капилляра и извлекались растворителем после разрезания трубки на части для определения физико-химических характеристик (температуры плавления). Подчеркивалось, что разработанный дистиллятор пригоден для анализа малолетучих веществ.

Использование неподвижного температурного поля можно найти также в работах, связанных с определением малых количеств радиоактивных элементов. Использовали колонку с отрицательным (по ходу газа-носителя) градиентом температуры. Смесь расплавляли и испаряли при максимальной температуре, а затем компоненты переносились вдоль трубки потоком газа и каждый сорбировался на определенном участке колонки, после чего их перемещение прекращалось. Полосы компонентов определяли по распределению радиоактивности на слое. В таком варианте исключалась многократность повторения элементарных актов разделения, и преобладали скорее процессы адсорбции, нежели дистилляции.

Сопоставление вариантов ХД для решения задач определения примесей в сравнении с «эффектом растворителя» (серия работ Гроба и сотрудников) в капиллярной хроматографии приведено в главе 4.

2.2. Некоторые экспериментальные данные, иллюстрирующие особенности ХД

Приведем некоторые экспериментальные доказательства основных особенностей ХД.

Самый простой, первый опыт, в режиме термической ХД поставлен на простейшей лабораторной установке, содержащей составную стеклянную колонку (общей длиной 67 см, внутренним диаметром 0,2 см), заполненную стальными шариками (0,3–0,4 мм). Градиент температуры организован погружением пяти секций колонки в сосуды Дьюара при температурах 22–15–10–5–0 °С. Колонка продувалась газом-носителем азотом (8,4 мл/мин), регистрация сигнала проводилась катарометром Г-26 (детектор по теплопроводности) с потенциометром КСП-4. Анализировалась смесь *n*-алканов C_6 – C_9 , жидкая проба вводилась в первую секцию (при максимальной температуре) в количестве 0,1 мл. Выходная кривая ХД опыта (хроматограмма, ХДГ) имеет ступенчатый вид, с крутыми фронтами между зонами четырех компонентов смеси, длительность анализа 40 мин. Чтобы убедиться в полноте разделения, сравнивали высоты ступеней на ХДГ с данными в отдельных опытах индивидуальных компонентов. Количество вещества, выделяющееся в каждой зоне Q_i , описывается уравнением:

$$Q_i = (V_{i+1} - V_i) C_i^o = Q N_i = k_i h_i \mu_i, \quad (2.1)$$

где

$V_i = v_o t_{ydi}$ — объем удерживания *i*-й зоны, мл;

v_o — объемная скорость, мл/мин;

t_{ydi} — время удерживания *i*-й зоны, мин;

C_i^o — концентрация насыщенного пара *i*-го компонента, моль/мл;

Q — количество вводимой смеси, мл (моль);

N_i — мольная (или объемная) доля *i*-го компонента в смеси;

h_i — высота ступени на ХДГ, мм;

μ_i — ширина ступени на ХДГ, мм;

k_i — калибровочный коэффициент *i*-го компонента.

Из уравнения (2.1) следует два основных вывода, характерных именно для ХД, приводящих к возможности определения качественного и количественного состава смесей. Так, проведя предварительно калибровку по высотам ступенек, можно, используя только ширину ступеней (μ_i), определять соотношение исходных концентраций (N_i/N_{i+1}) компонентов в соседних зонах и, соответственно, состав смеси. В опыте, описанном выше, получены результаты, приведенные в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Определение состава смеси по ХДГ

Расчет	Концентрация, % об.			
	гексан	гептан	октан	нонан
по ХДГ	67	24	7	2
по приготовлению	70	22	7	1

Другой простейший эксперимент проведен на серийном приборе «Цвет-100». Начальный участок металлической колонки (45×0,4 см), заполненной металлическими шариками (0,3–0,4 мм), установлен на место вкладыша испарителя инжектора прибора (длиной 10 см), при температуре 140 °С. Выходной, U-образный конец трубки (колонки) помещен в сосуд Дьюара при температуре 20 °С. Между двумя участками колонки устанавливается продольный отрицательный градиент температуры от 140 до 20 °С. Участка слоя в несколько сантиметров (между максимальной и минимальной температурами) было достаточно для полного разделение смеси C_6 – C_9 в опыте с газом-носителем гелием, при дозе 0,2 мл жидкости. ХДГ имеет характерные, четко выраженные ступени, которые позволяют, в соответствии с уравнением (2.1), по соотношению высот ступенек (h_i/h_{i+1}) определять отношение упругостей пара (C_i^o/C_{i+1}^o) индивидуальных веществ (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2. Определение концентрации насыщенного пара компонентов по ХДГ

Компоненты	Отношение упругостей C_i^o/C_{i+1}^o	Отношение высот на ХДГ, h_i/h_{i+1}	
		по чистым веществам	из смеси
C_6/C_7	3,4	3,2	3,3
C_7/C_8	3,4	3,2	3,4
C_8/C_9	3,4	3,4	3,4

Смесь алканов C_6 – C_9 также разделяли в ограничительном режиме. Ограничитель (гексан) предварительно наносили в колонку, а затем через тот же дозатор вводили анализируемую смесь в ХД-колонку. Схема установки была собрана таким образом, что одна (рабочая камера катарометра) регистрировала ступенчатую ХДГ. На выходе этой камеры установлен 6-ходовый кран-дозатор, осуществляющий отбор из потока пробы для ввода в хроматографическую колонку. Результаты хроматографического анализа в виде пиков регистрируются, одновременно с выходом ХДГ, на сравнительной камере детектора. На рис. 2.3 приведены результаты такого анализа. Пунктиром показаны переключения шкал прибора для увеличения чувствительности хроматографического измерения. Рядом с пиками отмечены времена удерживания компонентов. Отношение высот ступеней на ХДГ и наличие единственного пика в пределах каждой зоны

свидетельствует о полном разделении смеси на индивидуальные вещества и об обогащении компонентов в сравнении с концентрацией в исходной смеси.

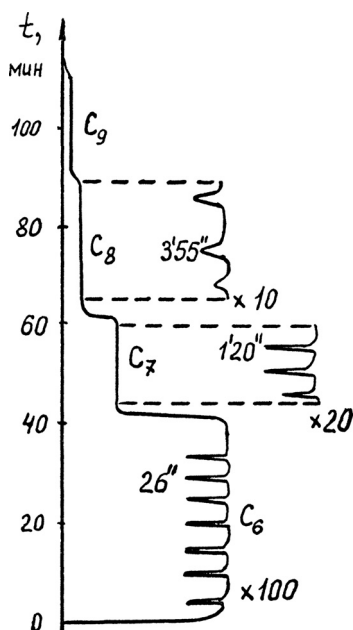


Рис. 2.3. Разделение смеси н-алканов C_6 – C_9 в ограничительном режиме. ХД-колонка (100×0,3 см) заполнена стеклянными шариками (0,7 мм), температура 21 °С, скорость потока 18 мл/мин, детектор — катарометр (ДТП), доза ограничителя — 0,5 мл, смеси — 0,3 мл. ХР-колонка (100×0,3 см), заполнена инзенским кирпичом с 25 % гексадекана, температура 43 °С, скорость потока гелия — 91 мл/мин

ХД на инертном носителе, так же как ректификация, не позволяет разделять азеотропы. Это видно из рис 2.4а, на котором представлены результаты анализа в условиях ХД на инертном носителе смеси компонентов бензол-циклогексан, взятых в соотношении, отвечающем их азеотропному составу, и полученных на вышеописанной установке. В этом случае азеотропная смесь выходит на ХДГ в виде одной ступени. Разделение компонентов, однако, можно получить, если от ХД перейти к ХПБН, т.е. приблизить условия процесса к хроматографическим. Нанесение небольшого количества фазы приводит к полному разделению этих компонентов (рис. 2.4б). Характерным признаком наличия фазы на колонке является появление растянутых передних фронтов зон на ХДГ, вместо горизонтальных площадок, привычных для ХД на инертных носителях.

Приведенные в данном разделе результаты иллюстрируют принципиальную возможность реализовать основные предложенные варианты ХД: термической, ограничительной и ХПБН. Это позволяет наметить направление дальнейших исследований в области ХД. Представляло интерес рассмотреть

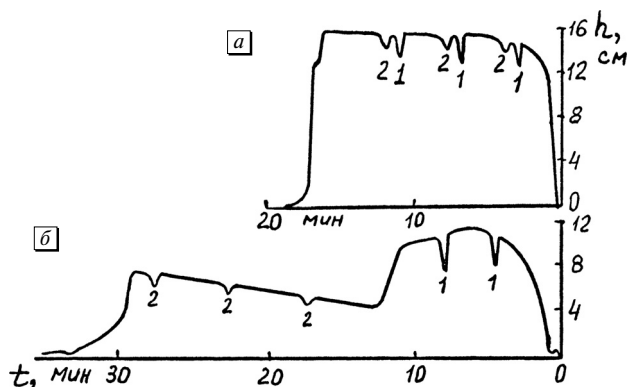


Рис. 2.4. ХДГ смеси бензол (1) — циклогексан (2), (1:1). Колонка (100×0,3 см) заполнена стеклянными шариками (0,7 мм), градиент температуры от 100 до 0 °С, скорость потока гелия — 20 мл/мин, детектор — катарометр (ДТП), доза — 0,05 мл. *a* — отмытые стеклянные шарики, *б* — те же шарики с трикрезилфосфатом (2% масс.)

пригодность метода для анализа и физико-химических исследований. В теоретическом плане, так же как и в обычной хроматографии [2], в первую очередь, следует остановиться на процессах движения зон, в условиях мгновенного установления равновесия между газовой и жидкой фазами. Затем, поскольку имеет место образование и размывание стационарных границ между зонами, необходимо рассмотреть неравновесные процессы в ХД, связанные с конечной скоростью массопередачи. В такой последовательности будет излагаться дальнейший материал.

Наиболее доступной для понимания, с точки зрения хроматографистов, на наш взгляд, является ограничительная хроматография, от которой затем проще перейти к изложению основных, наиболее важных вариантов ХД.

2.3. Равновесные процессы, происходящие в изотермических условиях

2.3.1. Ограничительная хроматография

Как отмечалось выше (раздел 2.1), ограничительную хроматографию можно рассматривать как аналог вытеснительной хроматографии [2], реализуемый на вогнутых изотермах сорбции. Такого рода изотермы осуществляются в ГЖХ при высоких концентрациях анализируемых компонентов в неподвижной фазе, а также на многих адсорбентах. В случае реального раствора уравнение вогнутой изотермы для сорбирующегося (поглощаемого) компонента системы записывается следующим образом:

$$a = \frac{m(C / C^o \gamma)}{1 - (C / C^o \gamma)}, \quad (2.2)$$

где a и m — соответственно, величина сорбции компонента и число молей неподвижной фазы в единице объема слоя; C и C^o (P и P^o) — концентрации (давления) компонента в газовой фазе и отвечающие насыщенному пару, ($C / C^o = P / P^o$); γ — коэффициент активности компонента.

Сильному взаимодействию между молекулами сорбата отвечает изотерма абсорбции во всем интервале концентраций. Для адсорбентов характерной является S -образная изотерма БЭТ, вогнутая при больших концентрациях, соответствующих капиллярной конденсации. Для совершенных растворов, когда $\gamma = 1$, график изотермы каждого вещества можно построить по давлению насыщенного пара (P^o). На рис. 2.2а изображены схематически изотермы компонентов смеси (1 и 2) и ограничителя (3). Используя такие кривые, проанализируем возможные варианты для скоростей движения точек на волне концентраций. Как следует из теории хроматографии [2], скорость перемещения по слою (U_c) точки с заданной концентрацией (C) определяется значением производной от уравнения изотермы:

$$U_c = \left(\frac{dx}{dt} \right)_c = \frac{\alpha}{\left(\frac{da}{dC} \right)_c}, \quad (2.3)$$

где α — линейная скорость потока. В классической газовой хроматографии при сильном разбавлении и малых концентрациях обычно выполняются линейные изотермы растворения, которым отвечает наклон графика изотермы сорбции при $C \rightarrow 0$. Как следует из уравнения (2.2), этот наклон (равный коэффициенту распределения между жидкой и газовой фазами) обратно пропорционален P^o . Поэтому при движении по слою менее летучий компонент не может «догнать» более летучие. Однако с ростом концентрации (P/P^o) величина da/dC (как видно из рис. 2.2а) возрастает, скорость движения точек на кривой распределения ограничителя замедляется. Поэтому в опыте могут реализоваться условия, когда скорость движения более летучего компонента окажется ниже скорости перемещения определенных концентраций менее летучих компонентов. В результате фронт менее летучих компонентов должен «нагнать» идущий впереди фронт более летучего компонента. Это приводит к условиям возникновения ограничительного режима в хроматографии. Зоны компонентов примыкают друг к другу и перемещаются (как в вытеснительной хроматографии) с одинаковой скоростью, задаваемой впереди идущим компонентом (ограничителем) и определяемой секущей, проходящей через начало координат и точку M_3 на изотерме ограничителя с максимальной концентрацией (отвечающей P_{30}) на его замыкающем фронте. Концентрации компонентов в зонах (C_{i0}) находят пересечением

секущей OM_3 с изотермами сорбции. Для всех точек пересечения соблюдается постоянное отношение a_{i0}/C_{i0} . Если первоначальная величина концентрации менее летучего компонента в смеси окажется ниже величины C_{i0} , то она будет доведена ограничительным процессом до указанной величины — произойдет обогащение компонента.

Эти особенности ограничительной хроматографии проверены экспериментально. Для каждого компонента системы гептан, циклогексан и гексан (ограничитель), по табличным значениям давления насыщенного пара (P_i^o) при 20°C , построены графики изотерм сорбции a/m от P (в соответствии с уравнением 2.2). Собрана установка из трех последовательно соединенных колонок (3, 2 и 1, по ходу газа-носителя), помещенных каждая в отдельный сосуд Дьюара. Выход колонки 1 ($21 \times 0,3$ см) подсоединялся к детектору по теплопроводности. Колонка заполнена инзенским кирпичом (пропитанным гексадеканом, 12,5%, мас.), находится при 20°C и предназначена для осуществления процесса ограничительной хроматографии. Из колонок 2 и 3, (заполненных металлическими шариками) с помощью 4-ходового крана можно было последовательно направлять в колонку 1 поток газа-носителя, насыщенный парами ограничителя или компонентами смеси. Упругость паров компонентов можно было регулировать температурой в сосудах Дьюара. Поскольку значения коэффициентов активности компонентов в данной системе близки к единице, значение упругостей в зонах можно было рассчитать по составу растворов. Установка позволяла наглядно убедиться, по высотам ступеней до и после проведения процесса, в увеличении

Таблица 2.3. Упругости паров компонентов и коэффициенты обогащения в ограничительной хроматографии

№ опыта	Компонент смеси	Давление пара, <i>P</i> , мм рт. ст.				Коэффициент обогащения, <i>O</i>
		ограничителя, гексана	компонентов смеси			
			исходное	после обогащения		
		расчет		эксперим.		
1	Циклогексан	98	27	54,5	54,5	2,0
2	Циклогексан	94	27	50,0	50,0	1,8
3	Циклогексан	98	10	54,5	53,5	5,3
4	Циклогексан	101	5,5	57,5	58,0	10,5
5	Циклогексан	107,5	3,6	63,0	64	17,7
6	Циклогексан Гептан	103	14,0	59,5	58,5	4,2
			5,7	17,5	17,5	3,1
7	Циклогексан Гептан	97	14,0	53,5	52,0	3,7
			5,7	12,0	13,2	2,3
8	Циклогексан Гептан	104,5	14,0	61,0	61,	4,4
			5,7	18,0	19,00	3,3

концентрации и обогащении разделяемых компонентов. В табл. 2.3 приведено сопоставление значений упругости пара компонентов в процессе ограничительной хроматографии, свидетельствующее о хорошем совпадении расчетных и экспериментальных величин.

Ограничительный режим также реализован в условиях газо-адсорбционной хроматографии, при концентрациях соответствующих вогнутой части S-образной изотермы. Использовали короткую колонку ($17 \times 0,2$ см), заполненную силикагелем ШСК при температуре 20°C . В качестве ограничителя применяли гексан, получено полное разделение смеси, с обогащением компонентов циклогексана и гептана в 2,9 и 3,2 раза, соответственно.

2.3.2. Ограничительная ХД — режим разделенных компонентов бинарной смеси

Ограничительная ХД представляет собой предельный случай ограничительной хроматографии при $m = 0$. В этом случае изотермы сорбции вырождаются в вертикальные прямые, параллельные оси ординат (рис. 2.2), при давлении, отвечающем насыщенному пару (P°) разделяемых компонентов.

Следует подчеркнуть, что ограничительная ХД является специфическим дистилляционным процессом, который может протекать, в принципе, целиком в изотермических условиях. Не нужно подводить тепло для создания градиента температуры вдоль колонки, как это наблюдается в термической ХД. Не требуется также доводить смесь до кипения, как это делается при ректификации, при этом колонну теплоизолируют, чтобы воспрепятствовать рассеиванию тепла; перепад концентраций по длине колонны приводит к температурному градиенту. В ограничительной ХД тепловой режим работы колонны иной. При поддержании постоянной температуры колонны энергия на разделение заимствуется из окружающей среды. Газ-носитель выполняет функцию переносчика насыщенного пара.

Теория процесса ставит своей целью решение двух задач — прямой и обратной. В первом случае на основе баланса вещества, выходящего из колонки, по составу введенной смеси определяют параметры выходной кривой на хроматодистогамме (ХДГ). Во втором случае баланс на границах зон на слое позволяет связать параметры опыта с выходными характеристиками (объемами и временами удерживания).

Рассмотрим разделение бинарной смеси компонентов (1 и 2) с использованием ограничителя (3) (рис. 2.5a), нанесенных в колонку в количествах $Q_{огр}$ (Q_3) и $Q_{см}$ (при исходном составе N_1 , по менее летучему компоненту). Будем рассматривать значения Q_i и N_i в молях и мольных долях соответственно. В результате полного разделения смеси получается выходная кривая — хроматодистогамма

(рис. 2.5а–в), в пределах каждой ступени которой выделяются чистые компоненты при концентрациях насыщенного пара C_i^o (моль/мл). Баланс вещества по каждой ступени определяется выражениями:

$$Q_3 = V_3 C_3^o; Q_2 = (V_2 - V_3) C_2^o; Q_1 = (V_1 - V_2) C_1^o, \quad (2.4)$$

где $Q_i = Q_{см} N_i$, $i = 1, 2$ — количество каждого компонента в исходной смеси. Таким образом, по объемам удерживания границ ступеней (V_i) на ХДГ можно определять количество каждого компонента (Q_i) и, соответственно, состав (N_i) исходной смеси. Для этого только надо знать табличные значения упругостей насыщенного пара (или концентрации) при температуре анализа.

Режим разделенных компонентов позволяет решать обратную задачу — по известному составу определять время выхода границ зон на ХДГ. Из преобразования соотношений (2.4) следует:

$$V_3 = \frac{Q_3}{C_3^o}; V_2 = \frac{Q_3}{C_3^o} + \frac{Q_2}{C_2^o}; V_1 = \frac{Q_3}{C_3^o} + \frac{Q_2}{C_2^o} + \frac{Q_1}{C_1^o}. \quad (2.5)$$

Очевидно, уравнение (2.5) можно распространить на системы с большим числом компонентов. В случае использования в качестве ограничителя компонента 2 смеси (рис. 2.5б) получим:

$$V_2 = \frac{Q_{огр} + Q_{см} N_2}{C_2^o} = \frac{Q_2}{C_2^o}; V_1 = \frac{Q_2}{C_2^o} + \frac{Q_1}{C_1^o}. \quad (2.6)$$

Изотермическое элюирование бинарной смеси без использования ограничителя приводит к такому же выражению для V_1 , как показано в следующем разделе.

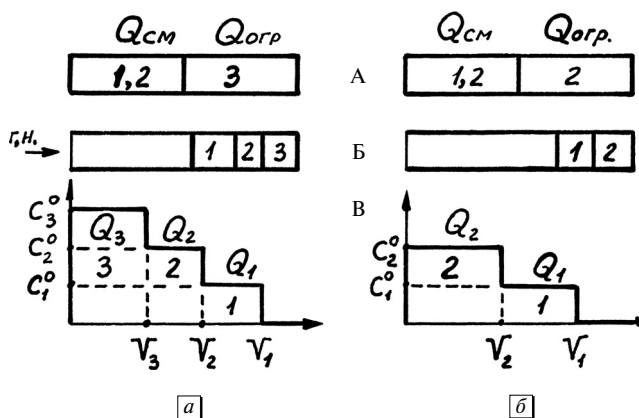


Рис. 2.5. Схема разделения бинарной смеси в ограничительном режиме ХД. а — ограничитель компонент 3, б — ограничитель компонент 2

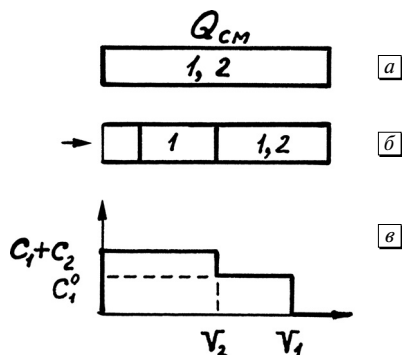


Рис. 2.6. Схема изотермического элюирования бинарной смеси

2.3.3. Изотермическое элюирование бинарной смеси

Прежде чем достигнуть разделения при ограничительной ХД, процесс проходит промежуточные стадии фронтального элюирования компонентов, имеющие место на переднем и замыкающем краях полосы. Для прояснения механизма образования зон рассмотрим указанные процессы, начиная с элюирования бинарной смеси (рис. 2.6а). В колонку со смесью компонента **2** вводится в количестве $Q_2 = Q_{см} N_2$. Выходит наиболее летучий компонент **2** в зоне объемом V_2 (рис. 2.6в) при концентрации C_2 , которая ниже концентрации насыщенного пара C_2^0 , и в соответствии с законом Рауля (для совершенного раствора) равна $C_2 = C_2^0 N_2$, поэтому из баланса зоны выхода компонента **2**, $Q_2 = Q_{см} N_2 = C_2^0 N_2 V_2$, откуда:

$$V_2 = \frac{Q_{см}}{C_2^0}. \quad (2.7)$$

Из (2.7) следует, что объем удерживания зоны более летучего компонента при изотермическом элюировании бинарной смеси компонентов, образующих совершенный раствор, не зависит от состава исходной смеси. Таким образом, если вводить в колонку одинаковые количества либо чистого компонента **2**, либо бинарные смеси различного состава, величина объема удерживания зоны легкого компонента V_2 будет оставаться неизменной. При сохранении постоянства величины V_2 меняется высота ступени первой зоны на ХДГ.

При рассмотрении баланса по компоненту **1** необходимо учесть, что он выделяется в первой зоне вместе с компонентом **2**, а затем выходит в чистом виде при концентрации насыщенного пара между объемами V_2 и V_1 (см. рис. 2.6в):

$$Q_1 = Q_{см} N_1 = V_2 C_1^0 N_1 + (V_1 - V_2) C_1^0. \quad (2.8)$$

Из (2.8), с учетом $N_2 = 1 - N_1$ после преобразований получаем:

$$V_1 = \frac{Q_2}{C_2^0} + \frac{Q_1}{C_1^0}. \quad (2.9)$$

Видно, что это выражение для V_1 в точности совпадает с приведенным уравнением (2.6) в предыдущем разделе. Кроме того, из (2.9) следует, что в отличие от V_2 , величина V_1 зависит от состава смеси и при заданном количестве смеси $Q_{см}$ меняется в диапазоне:

от $V_1 = V_2$ при $N_1 = 0$; а при $N_1 = 1$ до:

$$V_1 = \frac{Q_{см}}{C_1^0}.$$

Таким образом, ширина ступени чистого компонента **1** на ХДГ:

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{C_2^0 - C_1^0}{C_1^0 C_2^0} Q_{см} N_1, \quad (2.10)$$

пропорциональна концентрации N_1 компонента **1** в исходной смеси при прочих неизменных параметрах.

Уравнения (2.7) и (2.9) решают так называемую прямую задачу — по известным параметрам опыта $Q_{см}$, N_1 , C_1^0 , C_2^0 рассчитывают величины удерживания:

$$V_2 = \frac{Q_{см}}{C_2^0}; \quad V_1 = Q_{см} \left[\frac{1}{C_2^0} + \left(\frac{1}{C_1^0} - \frac{1}{C_2^0} \right) N_1 \right], \quad (2.11)$$

$$V_{12} = V_1 / V_2 = 1 + (\beta_{21} - 1) N_1,$$

где $\beta_{21} = C_2^0 / C_1^0$.

Система (2.11) позволяет решить «обратную задачу» — по экспериментально измеряемым характеристикам удерживания и параметрам опыта найти состав анализируемой смеси:

$$N_1 = \frac{V_{12} - 1}{\beta_{21} - 1}; \quad N_2 = \frac{\beta_{21} - V_{12}}{\beta_{21} - 1}. \quad (2.12)$$

Метод, основанный на анализе выходной кривой, является наглядным, но не достаточно общим. Например, в случае трехкомпонентной системы появляется дополнительная неизвестная величина — состав в промежуточной зоне. Для ее определения не хватает уравнений, которые можно составить, исходя из баланса по каждому компоненту. Более естественным является подход, основанный на рассмотрении балансов границ зон, во время их движения по слою.

2.3.4. Элюирование трехкомпонентной смеси

Если трехкомпонентную смесь ввести в колонку на участок длиной L и начать элюирование потоком газа, то на слое возникнут три зоны (рис. 2.7б), причем в каждой последующей зоне число компонентов будет уменьшаться на единицу. Удерживание границ и состав в зонах однозначно определяются системой балансовых уравнений, которые следует составлять, перемещаясь слева направо (при движении по слою), последовательно переходя от более простых систем к более сложным (рис. 2.7б). Чтобы составить баланс, на границе необходимо ввести величину, характеризующую количество жидкости в единице объема колонки (q). Из рассмотрения бинарной системы в предыдущем разделе, на основе баланса выделения компонентов по выходной кривой (ХДГ) следует, что характер распределения жидкости в колонке не должен отразиться на конечных результатах — в окончательное уравнение (2.11) входит только общее количество введенной жидкости ($Q_{см}$). Однако величина q является удобной характеристикой, полезной при теоретическом анализе процесса. В какой-то мере величина q аналогична величине адсорбции a в хроматографии. Ниже будет показано, как можно непосредственно определять величину q и, используя ее, проводить измерения. Смысл обозначений и индексов при основных параметрах понятен из рис. 2.7. Римские цифры I, II и III относятся к номерам зон и их левым границам, на которых происходит исчезновение компонентов 1, 2 и 3 соответственно. W_i — линейная скорость движения границы. q^I, q^{II}, q^{III} — общее количество жидкости, содержащееся в единице объема колонки (в молях), в пределах соответствующих зон.

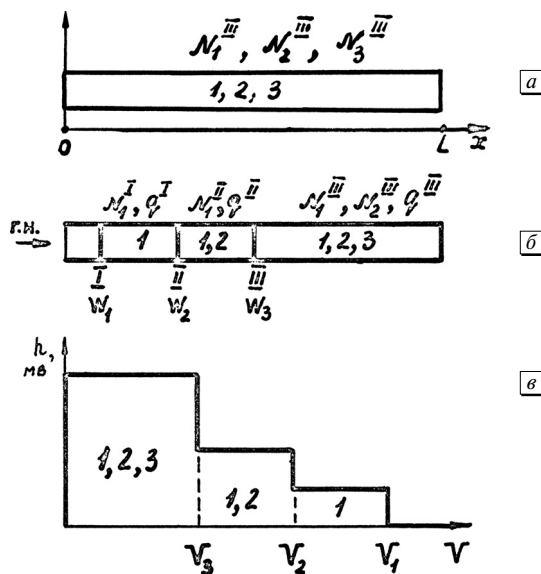


Рис. 2.7. Схема изотермического элюирования трехкомпонентной смеси

Рассмотрим замыкающую границу **I** зоны компонента **1** и ее перемещение на расстояние Δx за время Δt . При этом через единичное сечение на правой границе элементарного участка (Δx) в газовой фазе с потоком будет перенесено через единичное сечение количество вещества, равное $C_1^0 \alpha \Delta t$ (здесь α — линейная скорость потока). Одновременно из единицы объема слоя на участке Δx должно быть снято определенное количество жидкости, $q' \Delta x$. Из баланса этих величин следует, что скорость перемещения границы определяется уравнением:

$$W_1 = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\alpha C_1^0}{q'} \quad (2.13)$$

Это уравнение аналогично соответствующему уравнению в газовой хроматографии для скорости перемещения фронта с заданной концентрацией [2]. Здесь роль коэффициента Генри выполняет величина q'/C_1^0 . Используя (2.13), можно рассчитать время (t_1) прохождения фронта **I** по слою жидкости длиной L и объем удерживания зоны:

$$t_1 = \frac{L}{W} = \frac{Lq'S}{\alpha C_1^0 S} = \frac{V_{кол} q'}{v_0 C_1^0} = \frac{Q_1}{v_0 C_1^0} \quad \text{и} \quad V_1 = v_0 t_1 = \frac{Q_1}{C_1^0}, \quad (2.14)$$

где S и $V_{кол}$ — сечение и объем колонки, на котором распределена жидкость; $v_0 = \alpha S$ — объемная скорость потока; Q_1 — количество компонента **1**, выделяющееся из колонки с зоной **I**.

На границе **II** можно составить два уравнения баланса по каждому компоненту (**2** и **1**), соответственно. Поскольку при перемещении элементарного слоя на границе **II** высвобождается количество компонента **2**, равное $q'' N_2''$, и переносится потоком газа с концентрацией компонента **2** в газовой фазе $C_2^0 N_2''$, то баланс записывается следующим образом:

$$\alpha C_2^0 N_2'' = W_2 q'' N_2''.$$

Откуда (так же как было показано выше при изотермическом элюировании бинарной смеси, при рассмотрении баланса по ХДГ (2.7)) получаем выражение для объема удерживания границы **II**:

$$V_2 = \frac{V_{кол} q''}{C_2^0} = \frac{Q_2}{C_2^0}. \quad (2.15)$$

Из уравнений (2.14) и (2.15) для объемов V_1 и V_2 вытекает, что величина V_{12} зависит от отношения q'/q'' , которое можно определить, рассматривая баланс по компоненту **1** на границе **II**. В результате получается соотношение для относительного объема, полностью совпадающее с ранее полученным (2.11) другим способом:

$$V_{12} = V_1 / V_2 = \beta_{21} \frac{q^I}{q^{II}} = 1 + (\beta_{21} - 1) N_1^{II} \quad (2.16)$$

На границе III можно составить уже три балансовых уравнения. Так же как в случае бинарной смеси объем удерживания первой ступени не зависит от состава смеси и равен $V_3 = Q_{см} / C_3^0$. Этот результат распространяется на любую n -компонентную систему. Баланс по компонентам 1 и 2 позволяет связать величины q^{II} , q^{III} и N_1^{III} , N_2^{II} , N_2^{III} в соседних зонах и получить уравнения для отношения объемов удерживания зон и состава исходной смеси.

Полученные уравнения использовались для экспериментальной проверки возможности определения состава смесей в ХД опыте по временам удерживания границ зон. Из данных табл. 2.4 следует, что объем удерживания в ХД может служить, в ряде случаев, удовлетворительным параметром для определения состава смеси. Такой метод измерений не предъявляет высоких требований к системе детектирования.

Таблица 2.4. Определение состава смесей алканов C_6 – C_9 по объемам удерживания. Температура колонки 0°C , скорость потока 18 мл/мин, $\beta_{21} = \beta_{32} = 4$; $\beta_{31} = 16$

№ опыта	Смесь	Компонент	Состав, N_i (мольная доля)	
			приготовлено	получено
1	Гексан-октан	Октан	0,58	0,58
2	Гептан-октан	Октан	0,23	0,24
3	Гептан-октан	Октан	0,73	0,71
4	Гексан-гептан-октан	Гептан	0,24	0,28
		Октан	0,22	0,25
5	Гексан-гептан-октан	Гептан	0,50	0,51
		Октан	0,22	0,25
6	Гептан-октан-нонан	Октан	0,32	0,34
		Нонан	0,15	0,15
7	Гептан-октан-нонан	Октан	0,20	0,22
		Нонан	0,36	0,37

2.3.5. Измерение количества жидкости в единице объема колонки

Как было видно, величина q позволяет упростить теоретический анализ. Она представляет также самостоятельный интерес. Измеряя величину q в ХД, можно создать способ анализа и определять физико-химические характеристики веществ.

Выше было показано, что замыкающий фронт полосы летучего индивидуального вещества движется по колонке со скоростью W , определяемой уравнением (2.13):

$$W_1 = \alpha C_1^0 / q^1.$$

Измеряя W_1 в соответствии с этим уравнением, можно рассчитать величину q . По известному значению q можно решать обратную задачу, определять при разных температурах упругость пара, теплоты испарения и рассчитывать различные термодинамические характеристики летучих веществ.

Эксперимент проводили на стеклянной U-образной трубке, диаметром 4,9 мм, длиной 57 см, заполненной стальными шариками диаметром 0,7 мм. Жидкую пробу в количестве Q (мл) вносили в колонку шприцем. Границу слоя, смоченного жидкостью, наблюдали визуально. Измеряли длину просыхающего участка колонки l от некоторого момента начала отсчета, в зависимости от t . Результаты опытов приведены на рис. 2.8. Скорость движения замыкающего фронта жидкости W_1 определяется по наклону кривых l от t . Опыты на вертикальной колонке с подводом газа-носителя сверху показывают, что l линейно зависит от t , пока замыкающий фронт движется по прямолинейному участку колонки (участок II, дозы 0,4 и 0,6 мл). Следовательно, основная масса жидкости распределяется на этом участке колонки равномерно, с постоянной величиной q . На относительно небольшом участке I, примыкающем к дозатору, имеет место некоторое увеличение q . С ростом дозы Q длина смоченного участка колонки L пропорционально увеличивается. В месте сгиба колонки наблюдается

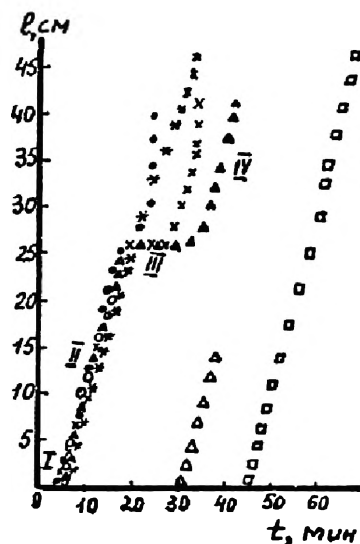


Рис. 2.8. Кривые испарения гексана. 1) колонка вертикальная, верхний ввод, значение Q (мл) равно: о — 0,4; • — 0,6; х — 0,8; ▲ — 1,0 мл; 2) нижний ввод: Δ — 0,8; □ — 1,6 мл; 3) колонка горизонтальная: * — 1,0 мл

скапливание жидкости (участок III, доза 0,8 мл), и она длительное время испаряется ($W_1 = 0$). При увеличении Q (доза 1,0 мл) жидкость попадает на второе вертикальное колено U-образной трубки (участок IV), где также распределяется равномерно (кривая I от t имеет такой же наклон, как на участке II).

При горизонтальном расположении трубки участок III на кривой зависимости I от t отсутствует (доза 1,0 мл, точки .). Вертикальная колонка с нижним вводом пробы наименее пригодна для ХД-разделения. Жидкость на первоначальном промежутке разделения сливается в дозатор, в котором происходит ее испарение в условиях простой перегонки. Одинаковый наклон прямолинейных участков кривых свидетельствует о независимости величины q от дозы и положения колонки. Из приведенных данных также следует, что определение q из соотношения $q = Q/L$ дает лишь среднюю ее оценку, поскольку величина q по длине слоя может меняться.

Проведена экспериментальная проверка для выяснения влияния на величину q следующих параметров: природы исследуемой жидкости, скорости потока и диаметра частиц заполнителя, результаты представлены в табл. 2.5. Молярное значение q пересчитано в количество миллилитров жидкости в 1 см^3 объема колонки по формуле:

$$q^* = q M / \rho$$

где M — молекулярный вес, ρ — плотность жидкости. Величина q^* практически не зависит от параметров опыта и составляет примерно 0,05 мл жидкости в единице объема колонки, что отвечает примерно 1/10 доли от свободного объема колонки. Величина q^* объясняется наличием в колонке определенного объема, в котором удерживается смачивающая наполнитель жидкость. Скорее всего, она не распределена в виде пленки, а сосредоточена в местах контакта шариков заполнителя. Отклонения можно ожидать в случае плохого смачивания.

Относительное среднеквадратическое отклонение от средней величины $q^* = 0,05 \text{ см}^3/\text{см}^3$, рассчитанное для опытов с разными веществами, составило 4,9%. Уменьшение диаметра шариков $d_{\text{ш}}$ более чем в 10 раз приводит к увеличению q^* до 0,065 мл/мл.

Сравнивая скорости движения фронтов разных веществ (W_1) и учитывая постоянство значения q^* , можно определять упругость паров неизвестных веществ в сравнении со стандартом (см. табл. 2.5, столбцы 8, 9 и 11).

Можно также определять упругость насыщенного пара C_i^0 по времени выхода жидкости из колонки $t_{\text{уд}}$ из уравнения:

$$Q = v_0 C_i^0 t_{\text{уд}}, \quad (2.17)$$

где v_0 — объемная скорость газа-носителя. Такой способ не требует знания или определения q^* , но менее точен, чем изложенный выше. Это в первую очередь

Таблица 2.5. Влияние параметров опыта на величину q^*

Вещество	Температура колонки $t^{\circ}\text{C}$	Скорость потока см/мин, α	Диаметр зерна мм, d_m	C_1° табл. $\times 10^6$ моль/мл	Скорость фронта см/мин, W_1	q^* см ³ /см ³	$(W_1/\alpha)/(W_1/\alpha)_i$	$(C_6^{\circ}/C_1^{\circ})$ табл.	C_1° эксп. $\times 10^6$ моль/мл	C_6° расч $\times 10^6$ моль/мл
1		3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гексан	21,9	88,0	0,7	7,18	1,64	0,050	—	—	8,81	7,13
	22,5	90,0	0,7	7,37	1,86	0,046	—	—	9,43	7,92
	22,5	88,0	0,7	7,37	1,75	0,048	—	—	9,36	7,62
	27,5	88,0	0,7	9,00	1,98	0,052	—	—	12,30	8,62
	25,5	89,4	0,7	8,26	1,98	0,049	—	—	9,89	8,48
	25,0	148,7	0,7	8,15	2,97	0,053	—	—	9,42	7,65
	24,8	242,9	0,7	8,09	4,78	0,054	—	—	9,30	7,54
Гептан	21,9	91,8	0,06	7,18	1,34	0,064	—	—	9,32	7,16
	21,0	94,2	0,06	6,93	1,32	0,065	—	—	8,50	6,87
	21,9	88,0	0,7	2,13	0,54	0,050	3,38	3,38	2,27	
Октан	22,5	240,0	0,7	0,66	0,50	0,051	11,89	11,16	0,67	
Декан	22,2	253,3	0,7	0,061	0,061	0,049	115,6	117,5	—	
Вода	23,0	247,0	0,7	1,18	0,11	0,047	6,07	6,24	—	

связано с неточностью дозирования. Поэтому расхождение растет с летучестью. В столбцах 5 и 10 табл. 2.5 сопоставлены значения C_i^0 , рассчитанные по уравнению (2.17) и взятые из справочника.

2.3.6. Ограничительная ХД бинарной смеси

При разделении смеси в режиме ограничительной ХД на замыкающем фронте протекают фронтальные процессы, совпадающие с описанными при изотермическом элюировании (см. 2.3.3 и 2.3.4). На переднем фронте, вслед за границей ограничителя, также происходит разделение. Эти процессы будут рассмотрены в настоящем разделе. На рис. 2.9 схематически представлены возможные зоны, возникающие при делении двухкомпонентной смеси (1,2) с использованием ограничителя (3). Как показано на рис. 2.9а, смесь наносится на участок (А, Б) колонки длиной L_1 , а ограничитель — на участок (Б, Г) длиной L_2 . Как следует из раздела 2.3.5, при нанесении в колонку жидкости на обоих участках в единице объема колонки находится примерно одинаковое количество жидкости

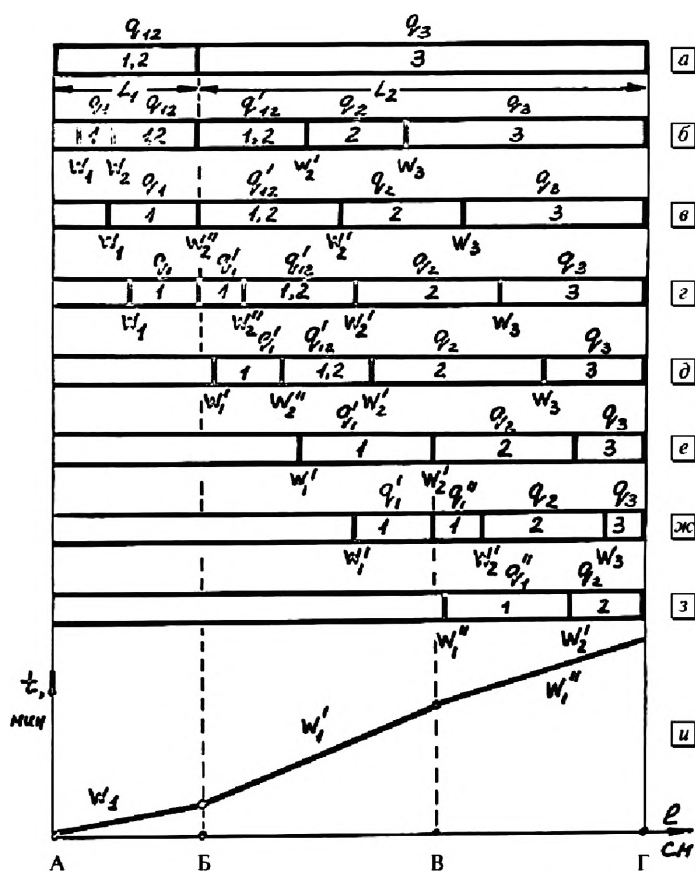


Рис. 2.9. Схема разделения бинарной смеси при ограничительной ХД

(0,05 мл/мл), обозначаемое как q_3 и q_{12} . Через некоторое время, после последовательного соединения обеих частей колонки и пропуска через них потока газа-носителя на слое возникает распределение зон, показанное на рис. 2.9б. На участке (А, Б) происходят фронтально десорбционные процессы разделения, описанные в разделе 2.3.4. Правый край колонки L_1 в точке «Б» служит как бы источником парогазовой смеси компонентов 1, 2, которыми насыщается поток газа-носителя при его прохождении над жидкой смесью на участке (А, Б). Компоненты 1, 2 при движении по слою участка (Б, В) колонки L_2 вынуждены растворяться (конденсироваться) на замыкающем фронте компонента 3. Такие равновесные акты конденсации (с образованием жидкости) и испарения (при движении по слою) в соответствии с законами перегонки приводят к выделению избыточного более легкого компонента 2, который вынужден накапливаться на слое вслед за уходящим компонентом 3 (ограничителем) и образовывать отдельную зону чистого компонента 2 (рис. 2.9б).

Поскольку процесс проводится в изотермических условиях, бинарная паровая смесь компонентов 1, 2 должна при конденсации образовать на участке колонки L_2 жидкость того же состава, что исходная жидкость на участке (А, Б) колонки L_1 . Таким образом, на соседних участках находятся две примыкающие друг к другу зоны смеси 1, 2 одинакового состава в паровой и жидкой фазах. Однако поскольку из паровой фазы была выделена некоторая часть компонента 2 для образования отдельной зоны компонента 2, обе зоны смеси 1, 2 должны отличаться по величине q , которая обозначена как q_{12} и q'_{12} соответственно (рис. 2.9б). Граница между этими зонами, проведенная пунктиром, остается неподвижной. Другие, образовавшиеся границы между зонами перемещаются со скоростями, определяемыми ограничителем и уравнениями баланса, которые можно записать по каждому компоненту на каждой границе для реального и совершенного растворов. Ниже будет рассмотрен последний случай.

Скорость движения границы компонента 1 определяется в зависимости от состава и параметров идущей впереди зоны, которая может быть либо одной из зон смеси 1, 2, либо зоной чистого компонента 2. После первоначального элюирования смеси 1, 2 на участке (А, Б) остается количество жидкости q_1 , определяемое балансом по 1 и 2 компонентам при перемещении границы со скоростью W_2 :

$$W_2 = \frac{\alpha C_2^0}{q_{12}} = \frac{\alpha C_1^0(1 - N_1)}{q_1 - q_{12}N_1}, \quad (2.18)$$

откуда находят связь между q_1 и q_{12} и получают уравнение для скорости движения границы компонента 1 на этом участке:

$$q_1 = q_{12}(\beta_{12}N_2 + N_1); \quad W_1 = \frac{\alpha C_1^0}{q_1} = \frac{\alpha C_1^0}{q_{12}(\beta_{12}N_2 + N_1)}. \quad (2.19)$$

Уравнения баланса на участке (Б, Г) следует записывать, начиная с правой зоны на слое компонента 3, поскольку величина q в последующих зонах зависит от параметров идущей впереди зоны. Так на границе между зонами компонентов 2 и 3 имеет место:

$$W_3 = \frac{\alpha C_2^0}{q_2} = \frac{\alpha C_3^0}{q_3} \quad \text{и} \quad q_2 = \beta_{23} q_3. \quad (2.20)$$

На следующей границе, перемещающейся со скоростью W_2' , уравнения баланса по компонентам 1 и 2 приводят к уравнению, в котором, исключая q_{12}' через q_2 , а затем через q_3 , получаем выражение для скорости движения этой границы:

$$W_2' = \frac{\alpha C_3^0}{q_3} (\beta_{12} N_2 + N_1). \quad (2.21)$$

Полученные уравнения позволяют проанализировать соотношения между скоростями движения зон. Как следовало ожидать, на участке (а,б) имеет место $W_1 < W_2$, из впереди идущей зоны (1,2) всегда выделяется непрерывно расширяющаяся зона чистого компонента 1. Между зонами (1,2) и (3), так как $W_2' < W_3$, образуется расширяющаяся зона чистого компонента 2. Но зона (1,2) при достаточном количестве компонента 2 не существует долго. Когда исходная зона (1,2) на участке (А, Б) исчерпается, и граница между зонами (1,2) и (1) дойдет до точки «Б», и компонент 1 перейдет на второй участок колонки (Б, Г) (рис. 2.9в), скорость замыкающей границы зоны (1,2) изменится, поскольку уменьшается величина q_{12}' , и замыкающая граница зоны (1,2) перемещается быстрее передней, $W_2'' > W_2'$. Таким образом, зона (1,2), возникшая на участке (Б, Г), где первоначально находился ограничитель, будет исчезать, конечным результатом ограничительного процесса будет возникновение на слое режима разделенных компонентов (рис. 2.9е), из примыкающих друг к другу зон чистых компонентов. В результате все замыкающие зоны компонентов 1 и 2 будут перемещаться со скоростью самого легкого компонента 3: $W_1 = W_2 = W_3 = \alpha C_3^0 / q_3$. Отсюда вытекает, что для всех компонентов выполняется: $C_i^0 / q_i = \text{const}$.

На рис. 2.10-1 приведен график изменения смоченного слоя l от t , подтверждающий механизм описанных выше процессов. В точке «Б» на слое наблюдается излом графика, происходит увеличение скорости движения замыкающего фронта компонента 1. Это является следствием того, что новая зона смеси (1,2), из которой возникает зона компонента 1, приводит к образованию на слое пленки жидкости с меньшим q_1 . Причем несмотря на присутствие между зонами 1 и 3 двух промежуточных зон (рис. 2.9), скорость движения компонента 1 такая же, как будто компоненты 1 и 3 двигаются рядом, в режиме разделенных компонентов. Физический смысл понятен. Освобождаемое компонентом

3 место на слое должно без нарушения непрерывности жидкости заниматься другой жидкостью и, в конце концов, проходя через промежуточные стадии (зоны 2 и 1, 2), слой будет смочен компонентом 1. Это и приводит к выполнению требования $W'_1 = W_3$.

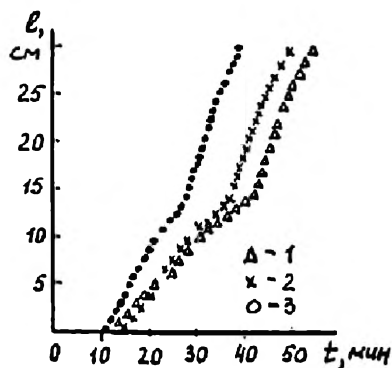


Рис. 2.10-1. Кривые испарения смесей алканов C_6-C_7 в ограничительном режиме. N_2 : 1 — 0,36; 2 — 0,69; 3 — 0,82

Для совершенных растворов по наклону графиков l от t можно найти в одном опыте сразу два значения C_1^0 . В качестве ограничителя использовали компонент 2.

В табл. 2.6 приведены результаты расчета значений β_{12} и C_1^0 . В последнем столбце таблицы показано, что для разных составов смеси можно рассчитать количество наносимой на слой летучей жидкой фазы. Такая задача может представлять интерес при работе с летучими жидкими фазами в хроматографии и ХД. Приведенные значения q_1^* найдены экспериментально по скорости движения фронта. Минимальное значение q_1^* определяется величиной β_{12} в опыте с чистыми компонентами.

Таблица 2.6. Определение концентрации насыщенного пара для системы гексан-гептан при использовании ограничителя

Мольная доля гексана	Температура колонки	Линейная скорость потока	Скорость движения фронта, см/мин		Относительная упругость β_{12}		Концентрация насыщенного пара, моль/мл, 10^6				Кол-во жидкости в единице объема колонки
							C_1^0		C_2^0		
N ₂	t, °C	α	W ₁	W ₁ '	эксп.	табл.	эксп.	табл.	эксп.	табл.	q ₁ [*]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,36	20,8	78,8	0,55	1,46	0,26	0,29	1,82	2,02	7,09	6,87	0,038
0,69	20,0	74,0	0,72	1,32	0,26	0,29	1,75	1,94	6,82	6,63	0,026
0,82	20,2	82,8	1,02	1,50	0,26	0,29	1,83	1,96	6,93	6,70	0,019

2.3.7. Условия полного разделения смеси в ограничительной ХД

Как отмечалось в предыдущем разделе, на участке колонки с ограничителем возникает зона смеси (1,2). В зависимости от соотношения количеств ограничителя ($Q_{огр}$) и смеси ($Q_{см}$) эта зона может либо исчезнуть в результате процесса ограничительной ХД, либо сохраниться и дать на выходной кривой дополнительную ступень. Схема таких двух вариантов ограничительного процесса приведена на рис. 2.10-2. Как показано в разделе 2.3.6, скорость движения замыкающей границы зоны (1,2) больше, чем скорость движения передней границы этой зоны, $W_2'' > W_2'$, (рис. 2.10-2в). Если, например, смеси было взято много и замыкающая граница зоны (1,2) начала двигаться по участку L_2 поздно, когда передняя граница уже приближалась к концу колонки, то может случиться, что граница, движущаяся со скоростью W_2'' , не догонит границу,двигающуюся

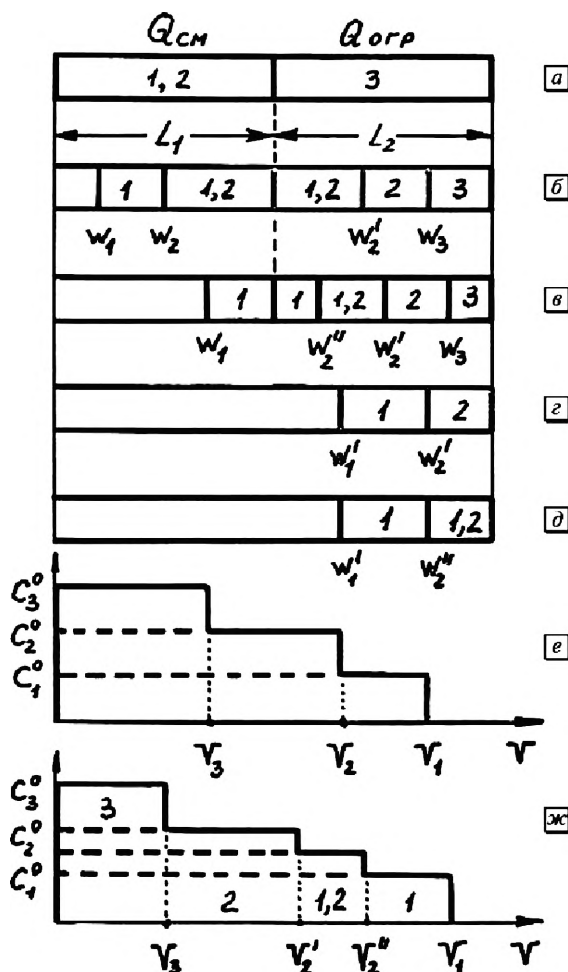


Рис. 2.10-2. Схема двух вариантов процесса ограничительной ХД

со скоростью W_2' . Тогда на выходной кривой возникнет «лишняя» ступень, отвечающая зоне (1, 2) (рис. 2.10ж). В данном разделе найдем условия, исключающие появление такой зоны (1, 2) на выходе из колонки.

Передняя граница зоны (1, 2) перемещается только на участке колонки длиной L_2 , время ее движения L_2/W_2' ; выделяется она при продувании газа-носителя (со скоростью потока $v_0 = S\alpha$) в объеме:

$$V_2' = \frac{L_2}{W_2'} S\alpha = \frac{L_2 S q_3}{C_3^0 (\beta_{12} N_2 + N_1)} = \frac{Q_{\text{опр}}}{C_3^0 \beta_{12} (N_2 + \beta_{21} N_1)}, \quad (2.22)$$

где S — сечение колонки. Здесь использовано выражение для W_2' и то, что общее количество жидкости, нанесенной на колонку L_2 определяется как $Q_{\text{опр}} = L_2 S q_3$.

Замыкающая граница зоны (1, 2) должна пройти участок колонки L_1 со скоростью W_2 и участок колонки L_2 со скоростью W_2'' . Поэтому объем удерживания этой границы определяется уравнением:

$$V_2'' = \left(\frac{L_1}{W_2} + \frac{L_2}{W_2''} \right) S\alpha = \frac{Q_{\text{см}}}{C_2^0} + \frac{Q_{\text{опр}}}{C_3^0 (N_2 + \beta_{21} N_1)} \quad (2.23)$$

здесь учитывалось, что $Q_{\text{см}} = L_1 S q_{12}$. Зона смеси будет отсутствовать на выходной кривой при условии:

$$V_2'' \leq V_2'. \quad (2.24)$$

Подставляя (2.22) и (2.23), получим:

$$Q_{\text{см}} \leq Q_{\text{опр}} \frac{\beta_{23} (\beta_{21} - 1)}{N_2 + \beta_{21} N_1}. \quad (2.25)$$

При использовании для разделения в качестве ограничителя компонента 2 взятой смеси выражения для предельного объема удерживания и для соотношения ограничителя и смеси принимают вид:

$$V_2 = \frac{Q_{\text{опр}}}{C_1^0 (N_2 + \beta_{21} N_1)}; \quad Q_{\text{см}} \leq Q_{\text{опр}} \frac{\beta_{21} - 1}{N_2 + \beta_{21} N_1}. \quad (2.26)$$

Из (2.24) и (2.25) следует, что чем больше в смеси содержится компонента 2, тем меньше потребуется ограничителя для разделения смеси, соответственно, тем больше будет объем удерживания конца зоны компонента 2. Это объясняется тем, что в зону чистого компонента 2 из зоны смеси будет выходить в зону чистого компонента 2 и, как бы дополнительно увеличивать количество ограничителя. Выражение для объема удерживания V_2 в (2.26) можно также получить на основе баланса выходящих компонентов бинарной смеси по ХДГ.

Уравнение (2.26) подвергалось экспериментальной проверке. Поскольку объем удерживания, отвечающий введенному количеству ограничителя,

определяется соотношением $V_2^0 = Q_{огр}/C_2^0$, то уравнение удобно представить в виде:

$$\frac{V_2}{V_2^0} = \frac{1}{N_1 + \beta_{12}N_2}. \quad (2.27)$$

Рассматривалась бинарная смесь гептан-октан, с использованием в качестве ограничителя постоянного количества гептана, при изменении соотношения компонентов в смеси. Из данных табл. 2.7 следует, что при фиксированном количестве ограничителя в анализах смеси (1,2) с уменьшением содержания менее летучего компонента увеличивается объем удерживания зоны летучего компонента 2, служащего ограничителем. Минимальное количество смеси ($Q_{см. мин}$), которое можно разделить количеством ограничителя $Q_{огр} = 0,1$ мл, составляет в соответствии с (2.26) 0,2 мл, поэтому во всех опытах выбрано $Q_{см} = 0,3$ мл. Результаты табл. 2.7 показывают удовлетворительное совпадение расчетных данных с опытными.

Таблица 2.7. Экспериментальная проверка формулы (2.27) при разделении в ограничительном режиме смеси гептан-октан, $Q_{см} = 0,3$ мл, $Q_{огр} = 0,1$ мл, $\beta_{12} = 0,295$

Смесь	Отношение компонентов в смеси ($C_7:C_8$)	Состав смеси N_1 мольн. доля	V_2/V_2^0	
			расчет	эксперимент
1	9:1	0,11	2,7	2,9
2	1:1	0,53	1,5	1,6
3	1:3	0,77	1,2	1,3

Соотношение количеств смеси ($Q_{см}$) и ограничителя ($Q_{огр}$) существенно при разделении многокомпонентной смеси. Если $Q_{огр}$ мало (или взято слишком много $Q_{см}$ для заданного $Q_{огр}$), на ХДГ могут остаться лишние ступени, отвечающие либо исходной смеси, либо смесям промежуточного состава. Если смесь алканов C_6-C_9 (0,3 мл) разделяется полностью при использовании в качестве ограничителя 0,5 мл гексана, то при том же объеме смеси с 0,2 мл ограничителя на ХДГ (рис. 2.11) наблюдаются между ступенями чистых C_7 и C_8 ступени промежуточной высоты, содержащие оба компонента.

В настоящем разделе рассмотрена теория объемов удерживания фронтов в ограничительной ХД бинарной смеси и указано, в каком направлении следует изменять параметры опыта для полного разделения смеси. Нет необходимости разбирать более сложные случаи деления многокомпонентных смесей, так как они сводятся последовательно к более простым системам. Представляет интерес более общий случай удерживания границы между двумя зонами различного состава.

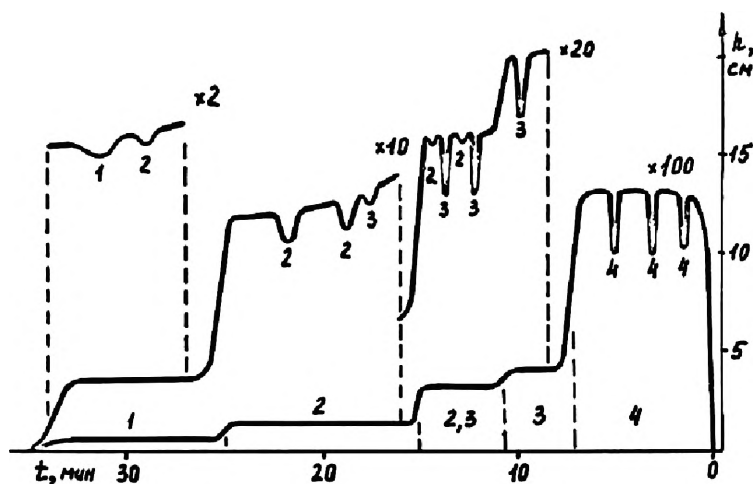


Рис. 2.11. Ограничительная ХД смеси алканов C_6-C_9 . 1 — нонан, 2 — октан, 3 — гептан, 4 — гексан. $Q_{см} = 0,3$ мл; $Q_{огр} = 0,2$ мл. Остальные условия те же, что в опыте на рис. 2.3

2.3.8. Скорость движения стационарного фронта в случае пуска бинарной смеси одного состава на смесь другого состава

Указанная задача рассматривалась для случая растворов реального типа. На схеме рис. 2.12 приведены обозначения основных параметров. Верхний индекс «0» относится к параметрам слева от границы, а штрих — к параметрам справа. В самом общем виде уравнения баланса по каждому компоненту на границе между зонами записываются следующим образом:

$$\alpha C_1^0 (N_1^0 \gamma_1^0 - N_1' \gamma_1') = W(q^0 N_1^0 - q' N_1') \quad (2.28)$$

$$\alpha C_2^0 (N_2^0 \gamma_2^0 - N_2' \gamma_2') = W(q^0 N_2^0 - q' N_2')$$

где γ — коэффициенты активности реального раствора.

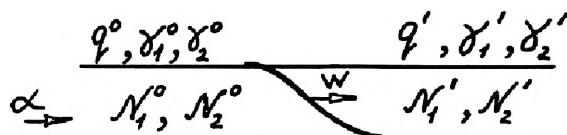


Рис. 2.12. Схема распределения двух зон различного состава на слое

Поскольку сумма мольных долей компонентов в жидкой фазе равна единице, можно исключить из второго уравнения N_2^0 и N_2' . Разделив второе уравнение на первое, после алгебраических преобразований получаем уравнение,

связывающее количество жидкости по обе стороны от фронта. Можно сделать следующий вывод: при элюировании смеси одного состава смесью другого состава за уходящей жидкостью будет возникать на слое раствор подаваемой смеси в строго определенном количестве q^0 , используя получаемое выражение, можно получить уравнение для скорости движения фронта W . Опуская громоздкие формулы, приведем вытекающие из них частные случаи.

1) Для совершенных растворов, $\gamma_i = 1$:

$$q^0 = \frac{1 + (\beta_{21} - 1)N_1'}{1 + (\beta_{21} - 1)N_1^0} q'; \quad W = \frac{\alpha C_1^0 [1 + (\beta_{21} - 1)N_1^0]}{q'}. \quad (2.29)$$

2) Если левая зона содержит чистый, менее летучий компонент ($N_1^0 = 1$), то получаем:

$$q^0 = q'(N_1' + \beta_{12}N_2'); \quad W = \frac{\alpha C_2^0}{q'}. \quad (2.30)$$

3) Упрощая дальше и предполагая в соседних зонах чистые вещества ($N_2' = 1$ и $N_1' = 0$), получаем:

$$q^0 = \beta_{12} q'; \quad W = \alpha C_2^0 / q', \quad (2.31)$$

которые анализировались ранее и подвергались экспериментальной проверке.

Приведенные выше результаты относились к случаям образования стационарных фронтов. Условия образования таких фронтов соблюдались, поскольку менее летучий компонент (или смесь, обогащенная менее летучим компонентом) находился сзади (по ходу газа-носителя). Сохранению такого положения способствуют процессы дистилляции, в результате которых более летучий компонент всегда отгоняется вперед, а менее летучий остается сзади. Ниже будет рассмотрена обратная ситуация, когда менее летучий компонент находится в зоне более летучего компонента. В результате происходят уже нестационарные процессы отгонки одного компонента из другого. Теорию скоростей движения точек разной концентрации можно рассмотреть в рамках равновесной ХД.

2.3.9. Скорость движения точки с заданной концентрацией в условиях нестационарного фронта

В данном изложении материалов книги решено было опустить избыточно громоздкие выводы, с большим числом математических выкладок, ограничившись только формулировкой основных исходных положений рассматриваемого варианта метода и приведением конечного результата.

При достаточно больших возмущениях, когда волна концентраций менее летучего компонента проходит на фоне летучего компонента, распределение

концентраций компонентов вдоль фронта описывается в равновесных условиях системой уравнений в частных производных:

$$-\alpha \frac{\partial C_1}{\partial x} = \frac{\partial(qN_1)}{\partial t}; \quad -\alpha \frac{\partial C_2}{\partial x} = \frac{\partial(qN_2)}{\partial t}, \quad (2.32)$$

где C_i — концентрации компонентов в газовой фазе, N_i — мольная доля в жидкой фазе, q — количество жидкости в единице объема колонки, t — время, x — координата точки на слое, α — линейная скорость потока, которая предполагается постоянной вдоль слоя. Величина q входит под знак дифференциала, поскольку изменение концентрации компонентов сопровождается изменением q . Равновесие между газовой и жидкой фазой описывается уравнениями в самом общем виде для регулярных растворов [8]:

$$C_1 = C_1^0 N_1 \gamma_1; \quad C_2 = C_2^0 N_2 \gamma_2. \quad (2.33)$$

где γ_i — коэффициенты активности, от которых требуется удовлетворение термодинамическому уравнению Гиббса — Дюгема [8]. Из этой системы уравнений в общем случае получено выражение для скорости перемещения точки с заданной концентрацией N_1 на фронте, откуда следует, что U_N определяется текущими значениями q и N , а также зависит от характера изменения коэффициентов активности от концентрации. В случае совершенных растворов ($\gamma_i = 1$) уравнение принимает вид:

$$U_N = \frac{\alpha C_1^0}{q} [1 + (\beta_{21} - 1) N_1]. \quad (2.34)$$

Поскольку q , в свою очередь, также зависит от N_1 , другим способом выведено и проинтегрировано обыкновенное дифференциальное уравнение для q , позволяющее в пределах всего фронта получить распределение жидкости от концентрации на слое:

$$q = q^0 \frac{\beta_{21}}{N_2 + \beta_{21} N_1}. \quad (2.35)$$

Окончательное выражение для U_N принимает вид:

$$U_N = \frac{\alpha C_1^0}{q^0 \beta_{21}} [1 + (\beta_{21} - 1) N_1]^2. \quad (2.36)$$

Отсюда следует:

при $N_1 = 0$, $q = q^0 \beta_{21}$, $U_N = \alpha C_1^0 / q^0 \beta_{21}$, а при $N_1 = 1$, $q = q^0$, $U_N = \alpha C_1^0 / q^0$. Поскольку $\beta_{21} > 1$, видно, что точки фронта, отвечающие большим концентрациям N_1 , двигаются быстрее точек с малыми концентрациями. Поэтому если менее летучий компонент поступает на слой вслед за более летучим, граница

между зонами должна стягиваться, что в равновесных условиях приводит к обрывистому фронту, это наблюдали экспериментально в предыдущих разделах по отношению к ограничительной ХД. При нанесении компонентов в обратном порядке, более летучий компонент сзади, граница должна размываться. Размывание такого фронта при больших относительных концентрациях (P_2/P_2^0) компонента 2 аналогично размыванию переднего фронта пика в газо-жидкостной хроматографии при вогнутой изотерме сорбции (см. 3.1.1).

В случае малых возмущений по компоненту 2, ($N_1 \rightarrow 1$) в уравнении (2.36) переходим в случай, описываемый дифференциальной ХД (см. 2.3.10).

Уравнение (2.36) подвергалось экспериментальной проверке. Для этого проводили опыты с тремя парами нормальных углеводородов C_7-C_8 , C_7-C_9 и C_8-C_9 . Менее летучий компонент в каждой из этих систем использовался как летучая фаза (1) и вводился первым в колонку. Затем вводили второй, более летучий компонент (2) и получали выходную кривую с растянутым передним фронтом этого компонента на фоне 1-го. Обработывали графики в координатах h от $\sqrt{t_{уд}}$, где h — величина сигнала на ХДГ, пропорциональная концентрации компонента в жидкой фазе:

$$h = k(C_1 + C_2) = k(C_1^0 N_1 + C_2^0 N_2) = kC_1^0 [\beta_{21} - (\beta_{21} - 1) N_1],$$

а $t_{уд}$ — время удерживания точки с концентрацией N_1 на размытом фронте. Проведенная обработка данных позволила определять суммарную концентрацию насыщенных паров в каждой выбранной системе, получено хорошее совпадение теории и эксперимента.

2.3.10. Дифференциальная ХД

Мы уже встречались со случаями, когда в ХД можно создать варианты, аналогичные (или являющиеся антиподами) хроматографическим методам. Так, рассматриваемый в настоящем разделе метод дифференциальной ХД является родственным дифференциальной хроматографии [2]. В этом случае в колонку вводят смесь определяемого состава (бинарную или многокомпонентную) и на входе в колонку создают некоторое возмущение по составу. В результате возникают пики (или вакансии), перемещающиеся вдоль колонки с определенными скоростями. В отличие от обычной дифференциальной хроматографии в случае дифференциальной ХД в колонке нет сорбента, а на поверхности носителя находится жидкая смесь, и возмущение приводит к изменению состава жидкой фазы. В этом случае пикам и вакансиям отвечает увеличение или уменьшение концентрации соответствующего компонента в жидкой фазе на определенном участке колонки. Число таких зон измененного состава определяется уравнениями материального баланса и скоростями их перемещения. Для бинарной смеси

скорость описывается уравнениями, представленными в предыдущем разделе. В окончательном уравнении (2.36) следует принять, что изменение q незначительно, и входящая в это уравнение величина q отвечает среднему значению.

Рассмотрим теорию дифференциальной ХД для случая многокомпонентных растворов. Пусть раствор содержит n компонентов. На любой j -й границе можно составить баланс для скорости перемещения U_j в разностях:

$$\Delta(\alpha C_i^0 N_i) = U_j \Delta(N_i q). \quad (2.37)$$

Как и в случае проявительной хроматографии без газа-носителя (ХБГ), число возможных зон (или возмущений), перемещающихся в проявительном режиме, составляет $n-1$, и величина j меняется от 1 до $n-1$. Поскольку в данном случае явления ХБГ в ХД не предполагаются, можно считать α постоянной. Используя свойства дифференциалов, из 2.37 получаем:

$$\alpha C_i^0 \Delta N_i = U_j (q \Delta N_i + N_i \Delta q). \quad (2.38)$$

Учитывая, что в жидкой фазе соблюдается условие нормирования мольных долей:

$$\sum_{i=1}^n N_i = 1 \text{ и } \sum_{i=1}^n \Delta N_i = 0. \quad (2.39)$$

После преобразований можно получить основное уравнение дифференциальной ХД:

$$\sum_{i=1}^n \frac{N_i \Gamma_i}{Z_j - \Gamma_i} = 0. \quad (2.40)$$

где $\Gamma_i = q/C_i^0$ — величина, являющаяся ХД-аналогом хроматографического коэффициента Генри, которая характеризует отношение количества вещества в жидкой фазе к концентрации в газовой фазе. Только для ХД определяющей является концентрация насыщенного пара. $Z_j = \alpha/U_j$ — определяет время и объем удерживания j -го возмущения. Так, время удерживания импульса, перемещающегося со скоростью U_j по слою колонки, смоченного жидкостью на участке длиной L , определяется из $t_{уд} = L/U_j$. Объем удерживания при продувании газа-носителя с объемной скоростью v_0 будет:

$$V_R = t_{уд} v_0 = \frac{L}{U_j} v_0 = \frac{LS\alpha}{U_j} = \frac{V_{кал} \alpha}{U_j}. \quad (2.41)$$

Откуда следует возможность определения величины Z_j :

$$Z_j = \frac{V_R}{V_{кал}} = \frac{\alpha}{U_j}. \quad (2.42)$$

Уравнение (2.40) является уравнением $(n - 1)$ — степени относительно Z . Это означает возможность возникновения $(n - 1)$ -го возмущения. Для смеси известного состава можно рассчитать все Z_j , а экспериментально измеряя Z_j , можно рассчитать состав смеси. Рассмотрим частный случай, вытекающий из (2.40) для случая $n = 2$. Возможно появление только одного возмущения (пика или вакансии). Отсюда получаем:

$$\frac{N_1 \Gamma_1}{Z - \Gamma_1} + \frac{N_2 \Gamma_2}{Z - \Gamma_2} = 0, \quad (2.43)$$

откуда получается уравнение первой степени относительно Z и после преобразований:

$$Z = \frac{1}{\frac{N_1}{\Gamma_2} + \frac{N_2}{\Gamma_1}} = \frac{q}{N_1 C_2^0 + N_2 C_1^0}. \quad (2.44)$$

Это уравнение полностью совпадает с уравнением (2.34), которое также выполняется в случае малых возмущений по концентрации. Из (2.44) следует, что при $N_1 \rightarrow 1$ удерживание характеристического пика $Z = q/C_2^0$ определяется упругостью компонента 2, а в другом крайнем случае $N_2 \rightarrow 1$ $Z = q/C_1^0$ — упругостью компонента 1. Эти предельные случаи отвечают условиям традиционной хроматографии. Дифференциальная ХД отвечает промежуточному случаю, причем удерживание характеристических пиков будет зависеть от состава смеси. Приведем некоторые примеры, иллюстрирующие справедливость теоретических представлений о процессе.

Основная трудность при осуществлении опытов в режиме дифференциальной ХД заключается в сохранении постоянного количества летучей жидкой смеси в трубке, чтобы обеспечить воспроизводимость удерживания характеристических пиков. Для этого применяли предварительную колонку большой емкости (объемом 50 см³), заполненную металлическими шариками. Продолжением предварительной колонки служила основная колонка (длиной 5 см, диаметром 2,6 мм). В первую колонку вводили 1–1,5 мл жидкой смеси заданного состава, во вторую — около 20 мкл той же смеси. Таким образом, осуществлялась «подпитка» насыщенными парами так, что в основной колонке длительное время сохранялось постоянное количество жидкости. Возмущение вносили, вводя один из компонентов смеси в основную колонку. На рис. 2.13 представлены выходные кривые, полученные в опытах с трехкомпонентной смесью (n -алканов C_6 , C_7 , C_8). Возмущение приводит к возникновению перемещающихся зон с измененным составом в растворе. Число зон, в соответствии с теорией, на единицу меньше числа компонентов смеси, и в данном случае равно двум. При дозировании гептана (рис. 2.13а) вначале выходит вакансия, а затем пик, которые отвечают, соответственно, недостатку и избытку более легких компонентов

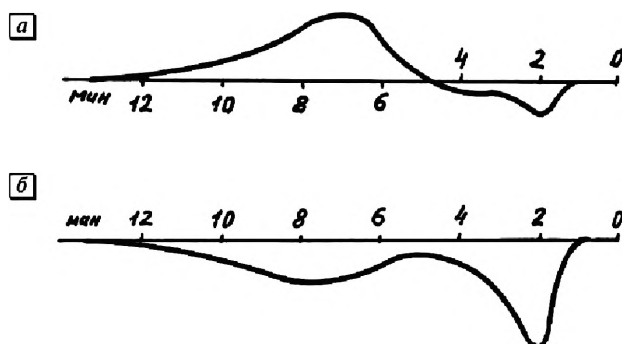


Рис. 2.13. Хроматограммы опытов, проведенных в режиме дифференциальной ХД для трехкомпонентной смеси алканов C_6 – C_7 – C_8 . Прибор ЛХМ-8МД с катарометром, колонка (5 см \times 2,6 мм) заполнена стальными шариками диаметром 0,25–0,5 мм, смесь C_6 : C_7 : C_8 = 1:1:8 (об.), количество смеси на колонке 20 мкл, температура колонки 20°C, скорость потока гелия 11,5 мл/мин. Доза: а — 1,8 мкл н- C_7 ; б — 3 мкл н- C_8

в зоне, по сравнению с исходной смесью. Дозирование октана приводит к двум вакансиям на тех же местах удерживания (рис. 2.13б).

Поскольку $Z/q = V_R/V_{\text{кол}} q = V_R/Q_{\text{см}}$, видно, что уравнение (2.44) спрямляется в координатах $Q_{\text{см}}/V_R$ от N_1 , где $Q_{\text{см}}$ — количество жидкой смеси в основной колонке. На рис. 2.14 приведена такого рода калибровка, которая подтверждает теоретические представления и, в принципе, может быть использована для

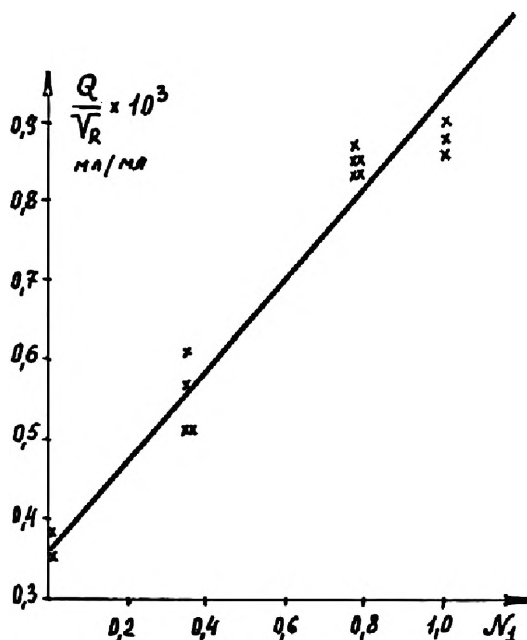


Рис. 2.14. Зависимость $Q_{\text{см}}/V_R$ от N_1 для бинарной системы гексан-октан. Условия те же, что на рис. 2.13, дозировали по 1 мкл гексана и октана

определения состава раствора по объемам удерживания характеристических пиков. Для тройной системы такое спрямление уже невозможно, но из (2.40) вытекает квадратное уравнение, позволяющее рассчитать объемы удерживания характеристических пиков.

2.3.11. ХД растворов различных типов

Изложенная выше теория ХД равновесных процессов рассмотрена в общем виде для реальных растворов; однако экспериментальную проверку проводили на примере углеводородных систем, образующих совершенные растворы. Представляет интерес изучить форму выходных кривых в изотермических ХД-опытах для реальных растворов. Полное разделение смеси на индивидуальные вещества в случае реальных растворов, при отклонении от закона Рауля, возможно только для компонентов, не приводящих к азеотропии, как и в дистилляции. В этом случае при полном разделении компоненты выходят из колонки в соответствии с температурами кипения (давлением насыщенного пара), согласно диаграмме на рис. 2.15а. Известно [3], что при значительных положительных отклонениях от закона Рауля образуется азеотроп (рис. 2.15б), который ведет себя, как один компонент с летучестью большей летучести индивидуальных компонентов смеси. Поэтому образуясь в процессе деления, азеотроп, в соответствии со сказанным выше, будет перемещаться вперед по ходу газаносителя. Это подтверждается проведенными опытами с системой циклогексан-бензол, образующей азеотроп при соотношении компонентов 1 : 1. Опыты проводились на установке, состоящей из двух последовательно соединенных колонок (по ходу газа-носителя I и II). Изучался характер распределения зон компонентов при различной последовательности их ввода в ту или иную колонку. При любом варианте дозирования, на входе в колонку II (ближайшей к детектору) образуется раствор компонентов 1 и 2, которые при смешивании приводят к образованию азеотропа. Эта смесь обладает большей упругостью, чем каждый из компонентов смеси, ведет себя как более летучий компонент, оказавшийся сзади менее летучего. В соответствии с ранее разобранными закономерностями (см. раздел 2.3.9), сходными с явлениями хроматографии при вогнутой изотерме растворения, на переднем фронте азеотропа возникает сильно растянутый профиль концентраций — «язык», а задний фронт является более отвесным. Малые концентрации азеотропной смеси двигаются быстрее и проходят вперед по колонке II. В свою очередь большие концентрации примыкают к замыкающему обрывистому фронту. Последняя ступень на ХДГ отвечает чистому компоненту, находящемуся в системе в избытке, поступающему из задней колонки I, и совпадает по высоте со ступенью, получаемой в опытах с чистыми индивидуальными веществами.

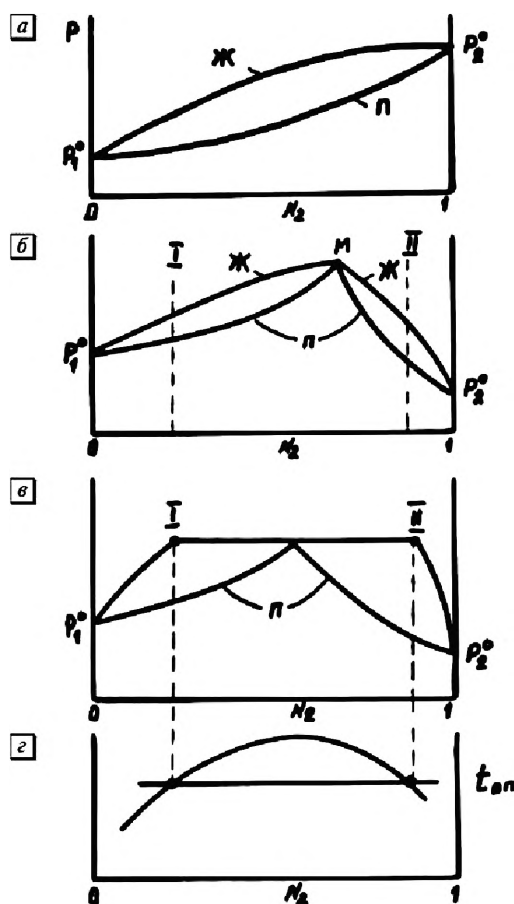


Рис. 2.15. Диаграммы упругость пара-состав пара и жидкости для растворов разных типов: а — совершенный, б — азеотроп, в — расслаивающийся

Опыт в ограничительном режиме, с использованием в качестве ограничителя компонента с большей упругостью, чем азеотроп разделяемой смеси, приводит к разделению смеси на две зоны — зону азеотропа и зону компонента, находящегося в смеси в избытке. Так, если взять исходную смесь слева от экстремума на диаграмме упругость пара-состав (рис. 2.15б), то избыточным будет левый компонент 1 смеси, если исходная смесь взята справа от азеотропной точки, то последняя ступень будет отвечать правому компоненту 2 на диаграмме. При изотермическом элюировании смеси бензол-циклгексан состав паровой фазы первой ступени отвечает исходному составу (рис. 2.16а). Последней выходит ступень бензола, который находится в смеси в большем количестве. Ограничительное разделение этой смеси (рис. 2.16б) доводит состав первой зоны, выходящей после гексана, до соотношения компонентов 1 : 1 — таким образом видно, что образовался азеотроп. Последней выходит ступень бензола. Если анализировать смесь азеотропного состава, то от такой смеси выйдет на ХДГ только

одна ступень. В ограничительной ХД, в результате только одного опыта можно установить, образуется ли в системе азеотроп, и получить его. В изотермическом элюировании (раздел 2.3.3) для определения наличия в системе азеотропа придется проводить опыты с последовательным перебором составов смесей.

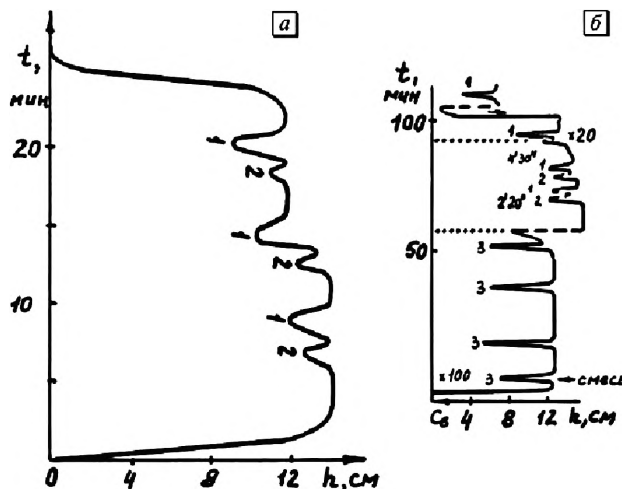
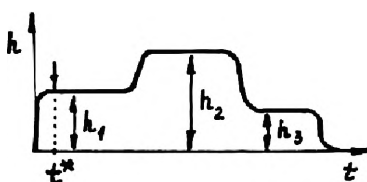


Рис. 2.16. Хроматограммы смеси бензол (1) — циклогексан (2), (3: 1). ХД-колонка: $100 \times 0,3$ см заполнена стеклянными шариками 0,7 мм, скорость потока гелия 18 мл/мин, температура 21 °С. ХР-колонка: $52 \times 0,3$ см заполнена хромосорбом с 20 % трикрезилфосфата, скорость потока гелия 107 мл/мин, температура 30 °С. а — изотермическое элюирование, доза смеси 0,2 мл; б — ограничительная ХД, дозы ограничителя (гексана 3) — 1 мл и смеси — 0,4 мл

Результаты опытов с азеотропами позволили подойти к изучению систем компонентов с ограниченной взаимной растворимостью. Например, исследовалась система метиловый спирт-гексан, для которой имеются литературные данные по растворимости, диаграмма упругость пара-состав имеет вид, представленный на схеме рис. 2.15в. Приготовленный раствор указанных компонентов расслаивается: верхний слой представляет собой гексановую фракцию (обозначаемую I), нижний слой — фаза метилового спирта (обозначается II). Если отбирать такую смесь, то уже в шприце смесь расслаивается. ХДГ анализа таких смесей при одновременном применении термической и ограничительной ХД качественно имеют такой же характер, как при анализе азеотропа — после выхода ограничителя (пентана) выходит ступень, отвечающая фазе I или II, а затем соответствующий избыточный компонент. В табл. 2.8 представлены результаты таких анализов, подтверждающие описанную картину. Они описывают все возможные варианты распределения веществ в ограниченно смешивающейся системе.

На основе разделения в изотермических условиях можно рассмотреть метод анализа веществ, не растворимых друг в друге. Такого рода системы возникают при смешивании летучих твердых порошков или ряда не растворимых друг в друге жидкостей. В этом случае давление пара P над смесью складывается из давления насыщенного пара (P_i^0) индивидуальных веществ, и разделение отсутствует. Выходная кривая при анализе такой смеси схематически изображена на рис. 2.17. Высоту каждой ступени можно использовать для идентификации веществ, а длину — для количественного анализа. В отличие от основной ХД, в данном случае все компоненты выходят из колонки сразу же. Появление ступени на выходной кривой свидетельствует об удалении очередного компонента из колонки. Таким образом, если менее летучего компонента в смеси было мало, то его ступень на выходной кривой может окончиться раньше, чем ступень более летучего компонента. Опыты проводили с системой декан-вода. Растворимость тяжелых нормальных углеводов в воде составляет тысячные доли процентов, поэтому они вполне годятся для проведения таких экспериментов. Смесь вводили шприцем вместимостью на 10 мкл, последовательно забирая

Таблица 2.8. Результаты изотермических ХД-анализов системы гексан-метилловый спирт



№ опыта	Колонка II		Колонка I		t^* мин	Высота ступени, h_i , см (по шк. 50)		
	компонент	доза, мл	компонент	доза, мл		h_1	h_2	h_3
1	гексан	0,1	—	—		16	—	—
2	спирт	0,05	—	—		5,6	—	—
3	фаза I	0,1	—	—		20,9	16	—
4	фаза II	0,1	—	—		20,2	5,7	—
5	спирт	0,05	гексан	0,1	11	5,2	20,1	16,1
6	спирт	0,05	гексан	0,1	6	5,2	20,1	5,7
7	спирт	0,1	гексан	0,1	11	4,3	20,1	16
8	гексан	0,1	спирт	0,05	10	15,6	19,8	5,2
9	фаза I	0,1	фаза II	0,1	9	21,4	20,5	5,6
10	фаза I	0,1	фаза II	0,05	8	20,9	19,7	5,1
11	фаза II	0,1	фаза I	0,1	6	20,2	20,4	5,9

в один шприц пробу каждого вещества. Первая ступень на ХДГ (h_1) отвечает суммарному давлению двух компонентов. Высота второй ступени (h_2) отвечает компоненту, находящемуся в избытке в смеси. Результаты определения состава смеси декан-вода приведены в табл. 2.11. Учитывая невысокую точность дозирования и термостатирования, можно считать совпадение результатов удовлетворительным.

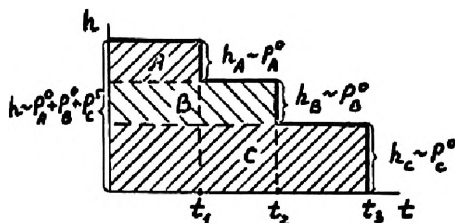


Рис. 2.17. Схема ХДГ при разделении несмешивающихся веществ

Качественное подтверждение приведенных выше представлений о механизме разделения было также получено в опытах с твердыми смесями. Эти смеси получали путем замораживания жидких смесей исследуемых компонентов. При этом необходимо было учитывать возможность замерзания смеси при температурах существенно более низких, чем температура плавления индивидуальных веществ. Поэтому температуру опыта старались держать значительно ниже температуры плавления образующейся эвтектики. Так, смесь циклогексан-диоксан (температуры плавления, соответственно, $+6,6$ и $+10^\circ\text{C}$) замерзала при -19°C при любых соотношениях компонентов. При этой температуре индивидуальный циклогексан образовывал на ХДГ ступень высотой около $6,9$ см, а сигнал от диоксана был близок к нулю. В опытах со смесями циклогексан-диоксан (1:1 и 1:8) высота ступени на ХДГ была близка к высоте чистого циклогексана ($7,8$ см и $7,1$ см), что отвечает модели несмешивающихся веществ. В случае увеличения температуры опыта до $+13^\circ\text{C}$ (когда образуется жидкий гомогенный раствор из этих компонентов), как и следовало ожидать, на ХДГ возникает две

Таблица 2.9-1. Определение состава смеси декан-вода

Номер опыта	Доза, мкл		Высота ступени, см		Декан:вода, *	
	вода	декан	h_1	h_2	m	n
1	4	2	15,6	13,8	0,50	0,52
2	2	4	17,0	3,9	2,0	1,9
3	3	6	16,2	3,8	2,0	2,3
4	3	6	16,2	3,4	2,0	2,0
5	4	6	17,2	3,7	1,5	1,7

* Отношение компонентов по приготовлению (m) и по длинам зон на ХДГ (n)

ступени. Последняя из них отвечает чистому, менее летучему диоксану, а первая была ниже чистого циклогексана (пропорционально его мольной доле в растворе), как и положено, при изотермическом элюировании (см. раздел 2.3.4).

Заключение к разделу 2.3

Таким образом, в настоящем разделе рассмотрены основные закономерности, обеспечивающие ХД-разделение смесей в равновесных изотермических условиях. Приведены уравнения для скоростей движения и объемов удерживания границ зон, позволяющие рассчитать состав разделяемой смеси и определять отдельные физико-химические характеристики. Показано, что в ряде случаев неидеальность образующихся растворов, а также фактическая нелинейность изотерм растворения компонентов могут привести к значительному размыванию фронтов и даже полному исчезновению разделения. К аналогичным результатам приводят неравновесные факторы, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

2.4. Неравновесная ХД, протекающая в изотермических условиях

При ХД-разделении возникают условия, приводящие к обострению границы между зонами. Действительно, если менее летучий компонент находится на слое вслед за более летучим, то процессы дистилляции на границе между зонами этих компонентов приведут к преимущественной отгонке легкого компонента вперед по ходу газа-носителя, при этом менее летучий компонент будет стремиться остаться сзади. В равновесных условиях это должно привести к обрывистому, крутому фронту. На границе между зонами должен был бы возникнуть скачок концентраций. Однако наличие высокого градиента концентраций должно привести, как известно, к диффузионному потоку вещества, направленному в противоположную сторону по отношению к действию ХД-сжатия. Одновременное влияние сжимающих и растягивающих факторов приводит к их взаимной компенсации и, как следствие, к образованию стационарного, не меняющегося во времени распределению вещества между зонами. Так же как в обычной хроматографии [2], в ХД полоса, перемещаясь под действием потока газа-носителя через колонку с зерненным носителем и жидкой смесью, будет подвергаться размыванию в результате воздействия ряда факторов: продольной и вихревой диффузии, неоднородности скоростей по сечению, кинетики массопередачи в газовой и жидкой фазах. Чтобы не усложнять чрезмерно теоретический анализ и, вместе с тем, чтобы иметь возможность установить основные закономерности ХД-явлений, так же как в хроматографии, все процессы

размывания будем характеризовать некоторым эффективным коэффициентом диффузии ($D_{\text{эфф}}$), к которому сводится концепция высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ). Имеются все основания искать стационарное решение задачи, а ширину полосы (на некоторой высоте фронта ХДГ) связывать с $D_{\text{эфф}}$ и параметрами опыта. Для облегчения изложения приведем только исходные уравнения, описывающие процесс и конечный результат.

2.4.1. Размывание фронта между бинарными зонами произвольного состава в случае совершенного раствора

Рассмотрим случай, когда стационарный фронт между двумя зонами (1 и 2) перемещается вдоль колонки со скоростью W . Будем предполагать, что компоненты образуют совершенные растворы. Размывание полосы описывается уравнениями динамики по двум компонентам:

$$-\alpha \frac{\partial C_1}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} = \frac{\partial q_1}{\partial t}; \quad -\alpha \frac{\partial C_2}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} = \frac{\partial q_2}{\partial t}, \quad (2.45)$$

где C_i — концентрация компонентов в газовой фазе, определяется составом жидкости в соответствии с законом Рауля: $C_i = C_i^0 N_i$. N_i — мольная доля компонента в жидкой фазе, q — количество жидкости в единице объема колонки, $q_i = q N_i$, D — эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе (одинаковый по обоим компонентам), x — расстояние на слое, t — время. Введем координату ψ , связанную с перемещающейся со скоростью W волной: $\psi = x - Wt$. Поскольку описывается стационарное решение, от двух переменных x и t переходят к одной переменной ψ и получают вместо (2.45) два обыкновенных дифференциальных уравнения. После однократного интегрирования постоянные интегрирования находятся из граничных условий для общего случая двух соприкасающихся зон с разными концентрациями:

при $\psi \rightarrow -\infty$, $N_1 = N_1^0$; $N_2 = N_2^0$; $q = q^0$ и $\psi \rightarrow +\infty$, $N_1 = N_1^*$; $N_2 = N_2^*$; $q = q^*$

Поскольку вдали от границы кривая распределения концентраций плавно подходит к предельной концентрации в зоне, имеем дополнительное граничное условие:

$$\frac{dN_i}{d\psi} \big|_{\psi \rightarrow \pm\infty} = 0.$$

Из двух дифференциальных уравнений, сложив их с учетом очевидного соотношения $d(N_1 + N_2)/d\psi = 0$, получается распределение величины q между двумя зонами:

$$q = \frac{1 + (\beta_{21} - 1)N_1^*}{1 + (\beta_{21} - 1)N_1} q^*. \quad (2.46)$$

Это уравнение правильно передает крайние значения q в пределах при $\psi \rightarrow \pm\infty$. Теперь, имея зависимость $q(N_i)$, можно перейти к решению дифференциального уравнения для определения распределения концентрации $N_i(\psi)$ вдоль фронта. Аналитическое решение сводится к взятию двух табличных интегралов от рациональных дробей, и после преобразований можно получить следующее окончательное выражение для изменения концентраций в жидкой фазе в пределах стационарного размытого фронта:

$$\Psi = \alpha\psi/D = \frac{1}{N_1^0 - N_1'} \left[\frac{1}{\beta_{21} - 1} \ln \frac{N_1^0 - N_1}{N_1 - N_1'} + N_1^0 \ln \left(2 \frac{N_1^0 - N_1}{N_1^0 - N_1'} \right) - N_1' \ln \left(2 \frac{N_1 - N_1'}{N_1^0 - N_1'} \right) \right], \quad (2.47)$$

где Ψ — безразмерная координата на слое вдоль кривой. В газовой хроматографии, когда располагают уравнением для распределения концентраций, характеризуя степень размывания пика, вводят ширину пика, измеренную на некоторой высоте $1/e$ от максимальной. Аналогичным образом можно поступить и в данном случае. Будем рассматривать концентрацию $N_i(1/e)$, которая отстоит от минимальной концентрации на величину $(N_1^0 - N_1')/2e$. Считая выходную кривую симметричной (что, как будет показано, не вполне справедливо), определим ширину фронта (μ) как удвоенную ширину нижней части кривой:

$$\mu = 2 \Psi [N_i(1/e)]. \quad (2.48)$$

Из (2.47) и (2.48) следует более простой случай соседних разделенных индивидуальных компонентов, когда $N_1^0 = 1$ и $N_1' = 0$:

$$\Psi = \ln[2(1 - N_1)] + \frac{1}{\beta_{21} - 1} \ln \frac{1 - N_1}{N_1}. \quad (2.49)$$

Переходя от безразмерных координат к ширине на слое и обозначая через высоту тарелки, как обычно, $H = 2D/\alpha$ получаем:

$$\mu = 2\Psi = (2D/\alpha) \left[\frac{\ln(2e - 1)}{1 - \beta_{12}} - 1 \right] = Hf(\beta_{12}). \quad (2.50)$$

Уравнение (2.50) предоставляет возможность из экспериментальных данных оценить эффективность разделения в ХД и сопоставить ее с хроматографической. Для этого необходимо измерить ширину полосы на выходной кривой и привести ее к ширине на слое, а затем, используя относительную летучесть компонентов (β_{12}), с учетом значения функции $f(\beta_{12})$ можно найти H .

Из (2.50) и (2.47) следует, что размывание фронта в ХД (как и в хроматографии) зависит от величины ВЭТТ. Кроме того, имеются два дополнительных фактора, связанных с особенностями ХД-разделения. По мере сближения давления насыщенного пара компонентов ($\beta_{21} \rightarrow 1$) и уменьшения разности концентраций компонентов в соседних зонах ($\Delta N = N_1^0 - N_1' \rightarrow 0$) ширина фронта

будет неограниченно расти. Это означает, что (так же как при дистилляции) вещества с близкими температурами кипения (или смеси, близкие по составу) будут плохо разделяться. По сравнению с обычной хроматографией, однако, следует отметить, что в ХД имеем дело с обострением стационарного фронта. Величина μ не зависит от времени. Сравним размывание в элюентной хроматографии и в ХД при разделении парафинов с числом углеродных атомов, отличающимся на единицу, когда $\beta \approx 0,3$. Тогда из (2.50) следует, что $\mu_{\text{ХД}} \approx 1,13 H$, в то время как в элюентной хроматографии ширина полосы определяется выражением $\mu_{\text{ХР}} \approx \sqrt{HL}$. В последнем случае ширина полосы пропорциональна корню из длины колонки, и очевидно, что для обычных параметров опыта $\mu_{\text{ХР}} \gg \mu_{\text{ХД}}$.

Рассмотрим случай, когда упругости компонентов мало отличаются: $\beta = 1 - \epsilon$. Найдем минимальное значение, при котором размывание одинаково в обоих методах: $\mu_{\text{ХР}} = \mu_{\text{ХД}}$. Поскольку выражение в квадратных скобках в уравнении (2.50) равно $1,5/\epsilon$, из сопоставления $1,5H/\epsilon = \sqrt{HL}$, для $H = 0,1$ см и $L = 100$ см вытекает $\epsilon \approx 0,05$. Это означает, что при разнице в упругостях соседних компонентов всего в 5% эффективность в ХД процессе будет такая же, как в капиллярных колонках с высотой тарелки $H = 1$ мм.

Для упрощения обработки экспериментальных данных и численного изучения влияния параметров процесса на размывание фронта расчет кривых распределения, получаемых из уравнения (2.47), проводили на ЭВМ¹. Для всех комбинаций возможных значений N_1^0 и N_1' , взятых в интервале от 0 до 1 с шагом 0,2 были рассчитаны серии кривых распределения для пяти значений $\beta = \beta_{12}$. Для построения кривой, отвечающей $\beta = 0$, были проведены расчеты с достаточно малым значением β . Пример такого расчетов приведен на рис. 2.18, в случае $N_1^0 = 1$ и $N_1' = 0$. Видно, как уже отмечалось при сближении упругостей насыщенного пара компонентов, что с увеличением β_{12} размывание усиливается. Такая же картина наблюдается при сближении концентраций в соседних зонах. Так, расчеты показывают, при $N_1^0 = 1$ и $N_1' = 0,8$, для указанных значений β_{12} ширина фронта, по сравнению с данными, приведенными на рис. 2.18, увеличивается в 6–10 раз. Из результатов расчетов также можно заметить, что кривые распределения $N_i(\Psi)$ асимметричны. Если рассматривать коэффициент асимметрии как отношение ширины полосы при концентрациях N_i , соответственно, 0,05 и 0,95: $As = \mu_{0,05}/\mu_{0,95}$, то видно, что эта величина изменяется от кривой 1 до кривой 5 в пять раз. Симметричному фронту отвечает $As = 1$. Боле растянутой является часть фронта, примыкающая к зоне компонента 1. Это можно объяснить следующим. Размывание границы вызывается диффузией компонентов из своей зоны в соседнюю. Несмотря на то что эффективные коэффициенты диффузии (D) приняты одинаковыми, компонент 2 (обладающий большей

¹ Программирование и проведение расчетов на ЭВМ, так же как аналитическое решение задачи, выполнены и получены сотрудником ВНИИ Хром Г.Л. Пасторе.

упругостью пара) проникает в зону компонента 1 дальше (и, соответственно, понижает концентрацию компонента 1), так как создается больший градиент концентраций по компоненту 2 и, соответственно, больший диффузионный поток в направлении зоны компонента 1. При стремлении β_{12} к единице различие в упругостях пара компонентов уменьшается, и фронт становится более симметричным.

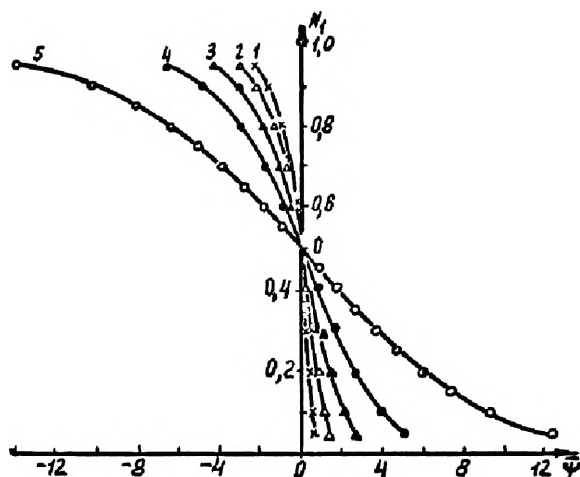


Рис. 2.18. Расчетные кривые распределения концентраций N_1 от Ψ для совершенного раствора. Значения β равны: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8

Экспериментальную проверку приведенной выше теории проводили на примере исследования системы гексан-гептан, образующей совершенный раствор. Опыты осуществляли в режиме изотермического элюирования смеси, с разными исходными концентрациями и дозами. Это позволяло на замыкающей границе более легкого компонента 2 имитировать перепад концентраций по компоненту 1 от $N_1^0 = 0$ до $N_1^0 = 1$, а также, варьируя дозу, изменять время движения фронта по слою. Первоначально представлялось важным проверить выполнение режима параллельного переноса стационарной волны концентраций. Из рис. 2.19 следует, что для опытов 2–5 в определенном диапазоне увеличения дозы (и, соответственно, времени выхода фронта) ширина фронта не увеличивается и стационарность его соблюдается. При большой разнице концентраций в зонах (кривые 4 и 5) размывание было столь незначительным ($\sim 1 \text{ см}^3$), что не превышало размывания, обусловленного инерционностью детектора (ката-рометра) и мертвым объемом коммуникаций. Поэтому для изучения процессов размывания в ХД опыты проводили со смесями, отвечающими кривым 2 и 3. Увеличение μ на кривой 2 связано с ростом размывания вследствие стекания жидкости в место сгиба U-образной колонки. В дальнейшем все опыты проводили при количествах смеси (Q), умещавшихся на линейном участке колонки.

При небольшой разнице концентраций (N_1^0 и N_1') в соседних зонах (как следует из теории) размывание резко увеличивается, и одновременно растет время релаксации — перехода в стационарное состояние. Поэтому на кривой 1 горизонтальный участок не достигается при выбранных параметрах опыта.

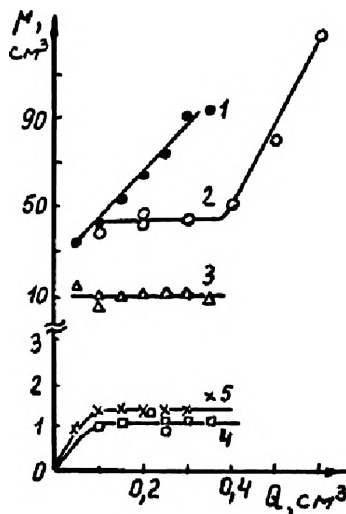


Рис. 2.19. Зависимость ширины фронта μ от объема Q дозы смеси (гексан-гептан). Колонка $80 \times 0,4$ см заполнена стеклянными шариками зернением 0,5–1,5 мм, скорость потока гелия 48 мл/мин, температура 8°C . Значения N_1' : 1 — 0,8; 2 — 0,6; 3 — 0,4; 4 — 0,2; 5 — 0

На рис. 2.20 показаны экспериментальные и расчетные кривые в одинаковых координатах. Совмещение кривых осуществляли, подбирая коэффициент $H = 2D/\alpha$, который в ХД является аналогом величины ВЭТТ. Величины H составили 0,926 и 0,788 для смесей со значениями N_1' , равными 0,6 и 0,4, соответственно. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя, рассчитанная на ЭВМ таким способом, показана на рис. 2.21. Уменьшение величины ВЭТТ и наклона правой ветви кривой при переходе от азота к гелию свидетельствует о преобладающей роли в размывании фронта внешней диффузии. На этом рисунке видно, что оптимальные значения ВЭТТ составляют около 1 мм. Следует отметить, что в этих опытах специально были выбраны условия, когда рассматривалось размывание между зонами с близкими концентрациями, чтобы это размывание легче было измерить. На практике, когда компоненты полностью разделяются на зоны чистых веществ, то размывание фронтов существенно меньше (см. рис. 2.19, кривые 5 и 4), в 10–40 раз. Таким образом, H может быть менее 0,1 мм, что достигается в хроматографии только на очень эффективных капиллярных колонках и значительно превосходит эффективность лучших насадок в ректификации.

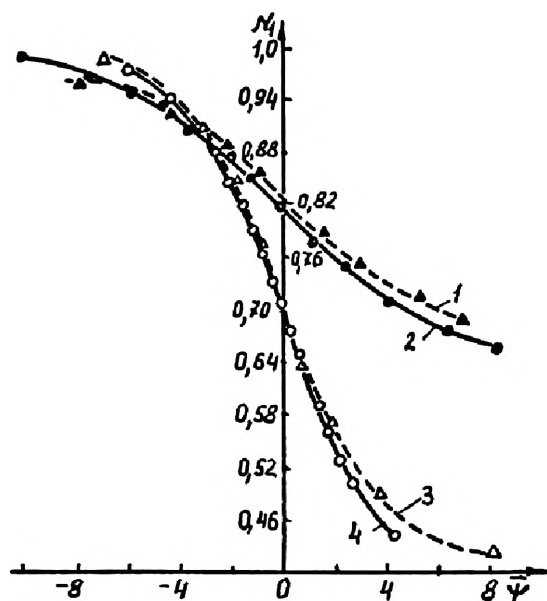


Рис. 2.20. Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых для системы гексан-гептан. Колонка та же, что на рис. 2.19, скорость потока гелия — 52 мл/мин, доза смеси 0,3 мл; $\beta = 0,239$. Значения N_1' : 1, 2 — 0,642; 3, 4 — 0,412; 1, 3 — эксперимент; 2, 4 — теория

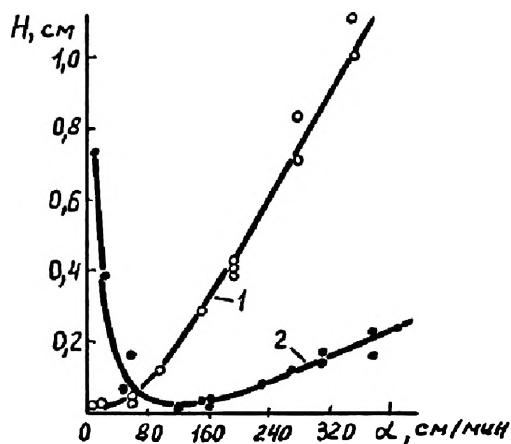


Рис. 2.21-1. Зависимость величины ВЭТГ от скорости потока. Условия те же, что на рис. 2.19. $N_1' = 0,4$; $Q_{см} = 0,3$; 1 — азот, 2 — гелий

2.4.2. Размывание фронта между зонами индивидуальных компонентов в случае реального раствора

Был рассмотрен случай реальных растворов для двух зон индивидуальных веществ, когда уравнения равновесия жидкость-пар описываются уравнениями вида [8]:

$$C_1 = C_1^0 N_1 e^{\delta N_1^2}; \quad C_2 = C_2^0 N_2 e^{\delta N_1^2}. \quad (2.51)$$

В этом случае решается та же самая краевая задача, что и в предыдущем разделе, при тех же граничных условиях для волны концентраций, перемещающейся со скоростью $W = \alpha C_1^0 / q^0 = \alpha C_2^0 / q'$. Получающаяся точно так же более сложная система из двух обыкновенных дифференциальных уравнений приводит к распределению $q(N_1)$, переходящему при $\delta \rightarrow 0$ в (2.46). Затем, при использовании этой зависимости, окончательное решение $N_1(\psi)$ сводится к интегралу (из разряда не берушихся), для взятия которого приходилось применять на ЭВМ численные методы. Опуская возникающие математические сложности, можно сделать вывод о том, что вблизи особой точки возникает сильное размывание фронта, связанное с возникновением азеотропии. Были рассчитаны кривые распределения концентраций $N_1(\psi)$ для выбранных значений δ , при которых не возникает особенность в решении. С ростом δ изменяется асимметрия фронта, при $\delta = 0,4$ он становится симметричным ($As = 1$), а затем с увеличением δ больше растягивается передняя часть кривой, примыкающая к компоненту 2

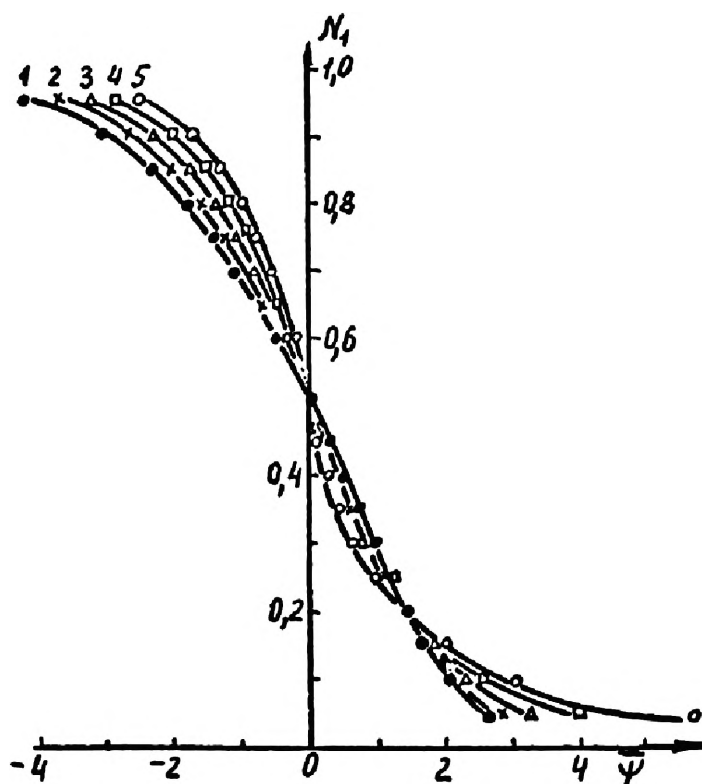


Рис. 2.21-2. Расчетные кривые распределения концентраций N_1 от Ψ для регулярных растворов. $\beta = 0,4$; значения δ равны: 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8

(см. таблицу) Одновременное отклонение обоих коэффициентов активности от единицы приводит к характерному узлу на семействе графиков вблизи $N_1 = 0,2$ (рис. 2.21-2).

Таблица 2.9-2. Значения коэффициента асимметрии A_s для кривых распределения $N_1(\psi)$, приведенных на рис. 2-21-2

Номер кривой:	1	2	3	4	5
Параметр δ	0	0,2	0,4	0,6	0,8
$A_s = \mu_{0,05}/\mu_{0,95}$	0,65	0,75	1,0	1,4	2,3

2.5. Равновесные процессы ХД, происходящие в условиях отрицательного градиента температуры

В соответствии с классификацией различных вариантов ХД (см. 2.1) процессы конденсации и испарения в условиях отрицательного градиента относятся к термической ХД. В отличие от изотермической ХД, механизм конденсации, испарения и движения полос в термической ХД существенно сложнее. Это связано с трудностью описания изменения состава при протекании многократных актов конденсации на колонке. Далее будет представлена некоторая модель процессов, происходящих в термической ХД, и приведены предварительные результаты, необходимые для понимания основных особенностей ХД.

2.5.1. Распределение жидкости на поверхности твердого носителя

В изотермических условиях жидкая проба первоначально, под воздействием потока газа-носителя, растекается по поверхности инертного носителя (это может быть зернистый наполнитель или стенки пустой трубки), а затем передний фронт смоченного слоя останавливается. В результате создается равномерное распределение жидкости в каждом сечении колонки с величиной q , примерно равной 0,05 мл жидкости в единице объема колонки (см. 2.3.5). Послойная отработка («истощение») зон неподвижного слоя жидкости происходит с замыкающего края полосы.

В условиях термической ХД характер распределения жидкости иной. Главное отличие заключается в том, что передний фронт, а с ним и вся полоса жидкости, перемещаются вдоль колонки. Это связано с тем, что на переднем фронте происходит конденсация пара и постепенное смачивание носителя жидкостью. Более детально это можно проследить из последующих данных.

Для выяснения характера заполнения колонки при насыщении ее конденсатом был поставлен эксперимент с индивидуальным веществом (гептаном) на установке, схема которой изображена на рис. 2.22. Градиент температуры задавали термостатированием различных участков колонки (секций) при определенных температурах. С помощью крана 6 имелась возможность следить за концентрацией (сигналом) на выходе (I) из первой секции или на выходе II из колонки. Проба гептана вводилась на участок колонки, находящийся при комнатной температуре $t_1^0 = 23^\circ\text{C}$. Остальная часть колонки, выполненная в виде секций, находится при температуре 0°C . Результаты опытов приведены на рис. 2.23. Практически сразу после ввода пробы из среднего отвода (I) и из выхода колонки (II) выходит газ-носитель, насыщенный парами гептана при 0°C . Несколько большая величина сигнала (с выхода I) связана, по-видимому, с тем, что не успевает устанавливаться равновесие между поступающим паром (над жидкостью при 23°C) и жидкостью в первой секции (при 0°C). Во времени указанная разница сигналов уменьшается. После того как все секции колонки заполнятся жидкостью (около 30 мин) и четвертая секция будет переполняться жидкостью, на выходе II начинается перемещение жидкости в область более высоких температур. Упругость пара увеличивается и доходит до величины, отвечающей температуре на выходе (23°C). Как только на участке с температурой t_1^0 (рис. 2.22) кончается жидкость и пар перестает поступать в секцию 1 (около

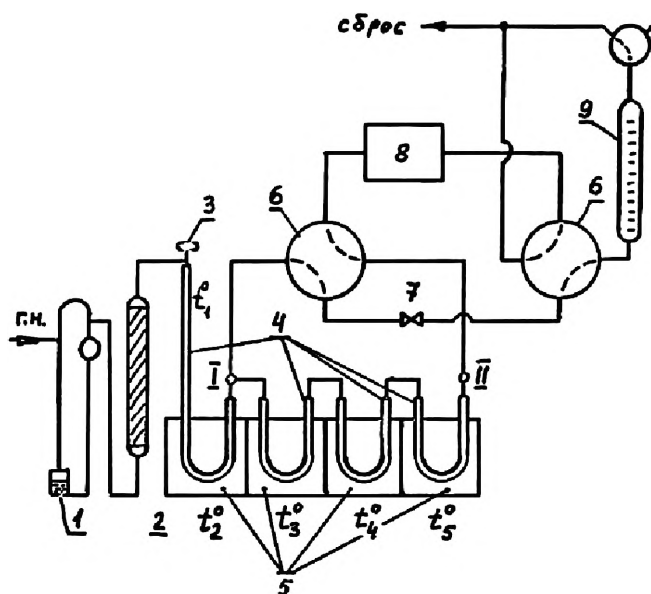


Рис. 2.22. Схема установки для проведения термической ХД. 1 — реометр, 2 — осушитель (аскарит), 3 — дозатор, 4 — ХД-колонка, 5 — водяные термостаты, 6 — 4-ходовой кран, 7 — дроссель, 8 — детектор (катарометр, ДТП, от прибора «Цвет-100»), 9 — пенный измеритель скорости потока

70 мин), секция 4 на выходе перестает перегружаться жидкостью и, соответственно, упругость пара на выходе (II) колонки понижается до величины, отвечающей 0°C (сигнал II переходит на нижнюю ступень, рис. 2.23). С небольшим сдвигом заканчивается жидкость в секции 1 (падение по пунктирной линии на 80 мин), а затем выходит все вещество, накопившееся на колонке в остальных секциях (120 мин).

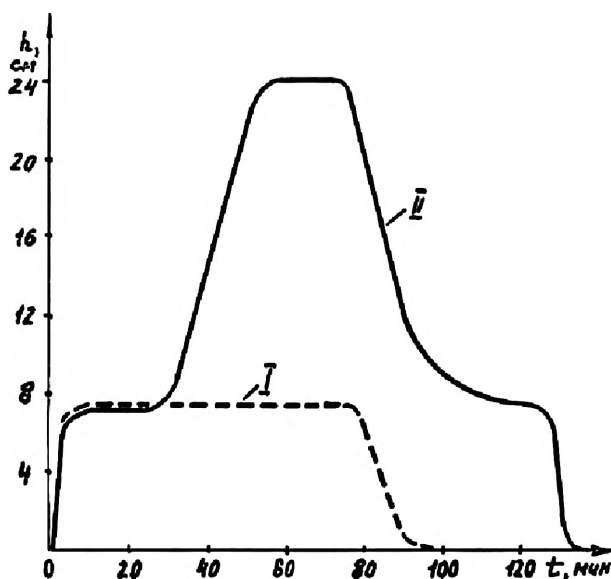


Рис. 2.23. ХДГ гептана при движении жидкости по слою. Отбор газа на выходе: I — из секции, II — из колонки. Колонка ($24 \times 0,4$ см) заполнена стальными шариками ($0,3-0,4$ мм), газ носитель — гелий, скорость потока: общая 50 мл/мин, через отводы — по 25 мл/мин, температура $t_1^{\circ} = 23^{\circ}$, $t_2^{\circ} = t_3^{\circ} = t_4^{\circ} = t_5^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$

Из приведенного опыта можно сделать следующий основной вывод, что после ввода жидкости или насыщенных паров в колонку с продольным градиентом температуры с выхода колонки будет выделяться пар этого вещества, отвечающий минимальной температуре слоя. Кроме того, очевидно, что передний и замыкающий фронт жидкости (а также вся полоса) перемешаются вдоль колонки в режиме термической ХД. На основании этого можно создать простой визуальный способ анализа.

2.5.2. Визуальное изучение процессов термической ХД

Как отмечалось уже раньше (см. раздел 2.3.5), многие особенности ХД можно наблюдать, используя стеклянные (прозрачные) колонки. Так, в изотермической ХД хорошо видна замыкающая граница смоченного слоя, перемешающаяся вдоль колонки. Более того, в режиме термической ХД могут быть видны

границы между зонами. Впервые это наблюдалось при проведении обогащения примесей в водно-спиртовых средах (см. раздел 4.2). На выходе градиентной печи, на изотермическом участке колонки происходила интенсивная конденсация более летучего основного компонента смеси — этанола. Затем, когда зона этанола заканчивалась, участок, примыкающий к печи, просыхал, и замыкающий край этанола отодвигался от печи. В это время из печи начинал выходить передний фронт воды, которая интенсивно конденсировалась и смачивала участок слоя, освобожденный от этанола. Таким образом, была четко видна граница между зонами.

Чтобы иметь возможность наблюдать процессы, проходящие в температурном поле, пришлось изготовить «просматриваемую» градиентную печь, не закрывающую слой в колонке. Непосредственно на трубку стеклянной колонки надевали спираль нагревательной проволоки из нихрома, уложенной вдоль слоя с переменным шагом витков и обеспечивающей температурное поле с отрицательным градиентом. Для улучшения теплопередачи колонка заполнена металлическими шариками. На рис. 2.24а представлена фотография такой колонки, установленной в шкафу термостата прибора «Цвет-100». Хорошо видна спираль обмотки, заканчивающаяся на левом колене U-образной колонки; в верхней части этого колена видна гайка для крепления выхода колонки к подсоединительному капилляру и детектору.

При протекании процесса ХД-разделения компонентов, обладающих достаточно большой разницей упругости пара, на колонке можно наблюдать зоны сильно смоченного заполнителя (интенсивность капель жидкости в пределах такой зоны одинаковая). Интенсивно смоченные участки слоя отделены друг от друга, местами между ними колонка выглядит сухой (от отметки 11 до 22 см). Поскольку фотография не позволяет полностью передать детали распределения жидкости на носителе, мы попытались изобразить увиденное схематически на рис. 2.24б. Видно, что основная масса жидкости распределяется в форме больших капель в местах контакта частиц друг с другом и с поверхностью колонки. Такой участок компонента, отвечающий сильно смоченному слою, располагается между замыкающим ($x_{зф}$) и передним ($x_{пф}$) фронтами жидкости. Зоны соседних компонентов разделены участками колонки, где наблюдается меньшая интенсивность заполнения носителя жидкостью. Эксперименты показали, что передняя и замыкающая границы каждого компонента перемещаются вдоль колонки, сохраняя в течение длительного времени постоянную ширину сильно смоченного слоя.

Предлагается следующая модель распределения жидкости по длине колонки (x) во времени (t). Первоначально, сразу после ввода пробы в колонку, жидкость в потоке газа-носителя в течение 1–3 мин растекается по слою наполнителя. В качестве наполнителя использовались стеклянные или металлические

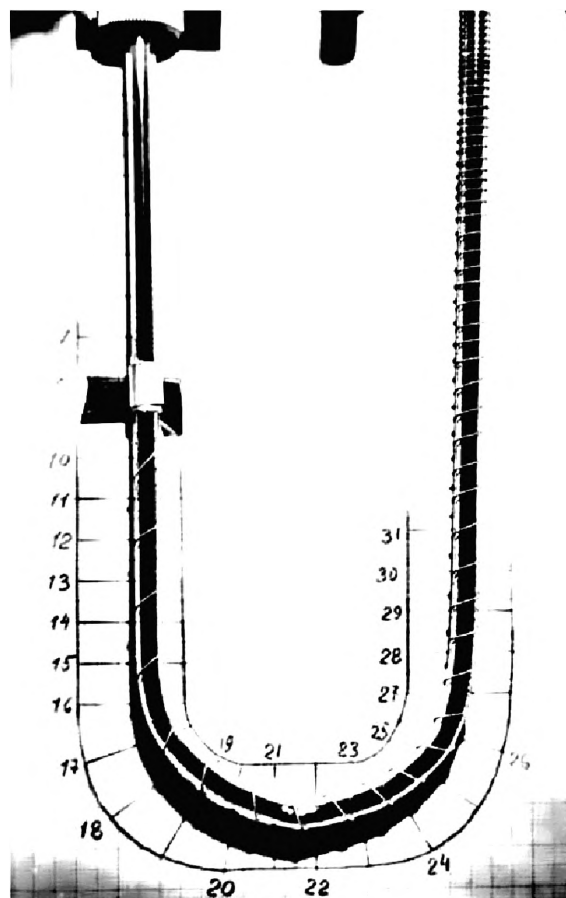


Рис. 2.24а. Фотография ХД-колонки с жидкой фазой

шарики, не обладающие внутренней пористостью, либо пористый инертный носитель, обычно применяемый в хроматографии. Как правило, температура в зоне дозирования (испарителе прибора) бывает велика для компонентов смеси. Из-за высокой упругости и из-за перегрузки колонки (отчасти механически) компоненты переносятся потоком газа-носителя в область меньших температур. В результате каждый компонент располагается в своей зоне. После некоторого процесса релаксации в зоне компонента на слое на его замыкающем фронте возможен перенос вещества только за счет испарения в поток газа-носителя. Поскольку вдоль слоя имеет место температурное поле с отрицательным градиентом, в пределах зоны будет происходить конденсация из паровой фазы. Слой будет заполняться жидкостью до тех пор, пока количество жидкости в единице объема колонки в каждом сечении (q) не достигнет предельной величины (q_{cc}), которая отвечает так называемому видимому на колонке сильно смоченному слою. Таким образом, практически все количество введенного в колонку вещества данного компонента (Q_i) распределяется с величиной q_{cc} .

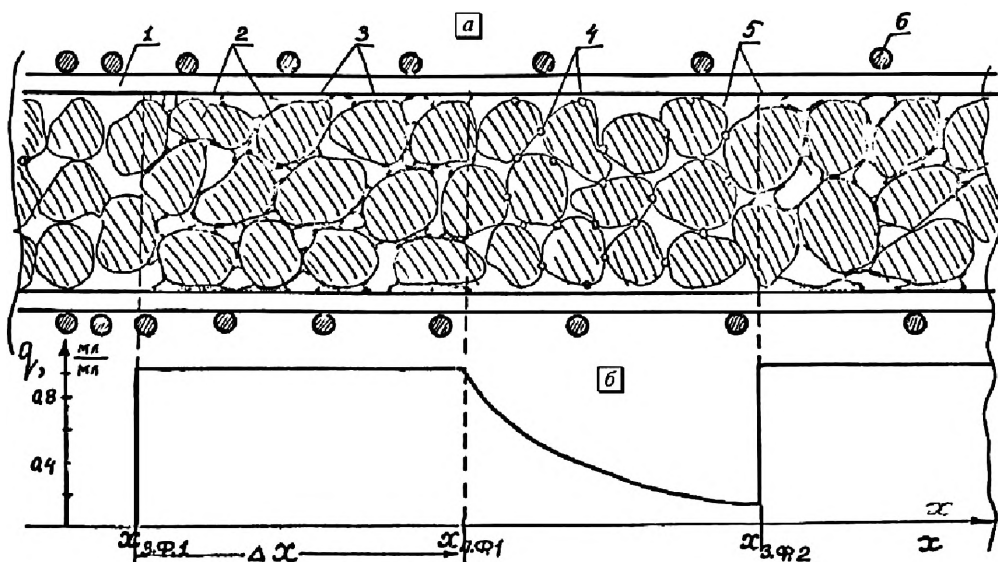


Рис. 2.246. Схематическое изображение распределения жидкости на слое. 1 — колонка, 2 — зерна носителя, 3, 4 — капли жидкости, 5 — газовое пространство между зернами, 6 — обмотка нагревателя. а — вид колонки, б — изменение q вдоль колонки

Замыкающий фронт смоченного участка будет двигаться со скоростью, определяемой балансом вещества на этой границе:

$$U_{зф} = \frac{\alpha C^0}{q_{сг}} = \frac{dx}{dt}, \quad (2.52)$$

где C^0 — концентрация, отвечающая насыщенному пару в данном сечении колонки.

Очевидно, скорость движения переднего фронта не должна описываться такого рода уравнением, поскольку в данном случае перемещение обязано не процессам испарения и конденсации, а сливанию жидкости из-за перегрузки наполнителя жидкостью. Сколько жидкости испаряется на замыкающем фронте полосы, столько же ее образуется на переднем. Это приводит к постоянству $q_{сг}$ вдоль зоны каждого компонента. Если предположить перемещение переднего края зоны по механизму испарения в соответствии с (2.52), то при постоянстве $q_{сг}$, это должно было бы привести к разным скоростям движения переднего ($u_{пф}$) и замыкающего ($u_{зф}$) фронтов, так как температура на протяжении всей полосы значительно меняется и $C_{пф}^0 < C_{зф}^0$. Это привело бы к $u_{пф} < u_{зф}$, а это не так, скорость перемещения фронтов одинакова ($u_{пф} = u_{зф}$) для любого момента времени.

Между замыкающим фронтом более летучего компонента и передним фронтом сильно смоченного участка зоны менее летучего компонента наблюдается переходная зона (зона «росы»), в пределах которой величина q меняется от максимального значения $q_{сг}$ до минимального. Рассмотрение теории динамики

конденсации пара в условиях линейного градиента температуры ($T = T_0 - \gamma x$) на этом участке, а также экспериментальная проверка полученного выражения по результатам визуального измерения движения замыкающего фронта компонента приводят к экспоненциальной зависимости от x для распределения величины q между зонами:

$$q(x, t) = C_0^0 \sigma \alpha t e^{-\alpha x}, \quad (2.53)$$

где $\sigma = \gamma \lambda / RT_0^2$, λ — теплота испарения, R — газовая постоянная, γ — градиент температуры, T_0 — начальная температура ($^{\circ}\text{K}$) при $x = 0$.

Визуальные наблюдения показывают, что компоненты, выходя из градиентного участка колонки на изотермический, образуют смоченный участок, на котором замыкающий фронт движется со скоростью, пропорциональной упругости пара. Рассчитанное по этим данным значение q составило примерно 0,05 мл жидкости/на мл колонки, что соответствует ранее приведенным данным в (2.3.5). Таким образом, так же как при растекании жидкости при ее дозировании в поток газа-носителя, конденсация на изотермическом участке приводит к образованию слоя жидкости с одинаковым заполнением.

2.5.3. Зависимость полноты ХД-разделения от температурного поля и состава смеси

Качественное исследование влияния параметров опыта на результаты разделения в термической ХД проводили на двух установках. В первой рабочая камера детектора (катарометра) служила для регистрации ХДГ, а сравнительная — для записи на ее фоне результатов хроматографического (ХР) анализа проб, отобранных на выходе ХД-колонки с помощью 6-ходового крана-дозатора. При необходимости увеличить чувствительность элюентного анализа на ХР-колонке либо отводили нуль прибора на более чувствительных шкалах, либо (на второй установке) применяли другую газовую схему, и осуществляли ХР-анализ на выходе ХД-колонки. В этом случае ХДГ можно было получить как огибающую максимумов соответствующих пиков.

В табл. 2.10 приведены результаты серии опытов анализа смесей C_7 – C_8 , когда начальная часть ХД-колонки (длиной 45 см) находилась при температуре t_1^0 , а в сосуде Дьюара (на участке длиной 35 см) поддерживалась температура t_2^0 . Поскольку в опытах с индивидуальным n - C_7 наблюдается медленное нарастание переднего фронта из-за явлений адсорбции на свободном носителе и коммуникациях, сопоставление сигналов на ХДГ (столбцы 7 и 8) проводили в одинаковые моменты времени от начала опыта. Из приведенных данных видно, что чистый гептан в первой зоне на ХДГ может быть получен из смеси заданного состава не при всяком перепаде температур. Чем более богата смесь легким компонентом, тем меньший перепад температур ($\Delta t^0 = t_1^0 - t_2^0$) требуется

для ее полного разделения. Смесь при соотношении компонентов 3:1 и градиенте от 42 до 0 °С разделяется полностью (опыт 1), а смесь 1:1 при градиенте от 50 до 0 °С (опыт 3) — не делится. Уменьшение доли н-С₇ в исходной смеси требует, для его получения в чистом виде на ХДГ, увеличения перепада температур. По-видимому, при этом улучшаются условия его конденсации. Для оценки возможности образования зоны чистого легкого компонента можно воспользоваться следующим соотношением:

$$P_i^0(t_1^0) N_i > P_i^0(t_2^0), \quad (2.54)$$

где N_i — мольная доля этого компонента в исходной смеси. Это означает, что парциальное давление компонента в испарителе при максимальной температуре на колонке должно быть больше давления насыщенного пара при минимальной температуре на слое. Указанное условие с запасом выполняется во всех опытах, когда наблюдается зона чистого н-гептана (см. табл. 2.10, опыты 1, 7, 8). Увеличение дозы и уменьшение скорости потока способствует лучшему разделению (опыты 11 и 12). Здесь, видимо, сказывается влияние кинетики процесса. Чрезмерное увеличение максимальной температуры (t_1^0) (выше температуры кипения легкого компонента) приводило к возникновению лишней зоны. Первоначально выходит

Таблица 2.10. Влияние перепада температуры по ХД-колонке на разделение смесей н-алканов С₇–С₈

№ опыта	Соотношение компонентов С ₇ :С ₈	Скорость потока, мл/мин	Доза смеси, мл	Температура, °С		Высота первой ступени на ХДГ, см	Высота ступени чистого н-С ₇ , см	Высота элюентного пика, см	
				t_1^0	t_2^0			н-С ₇	н-С ₈
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3:1	65	0,15	42	0	14,0	14,0	8,7	0
2	1:1	65	0,15	18	0	12,1	14,0	6,9	0,2
3	1:1	65	0,15	50	0	13,2	14,0	8,0	—
4	1:4	65	0,15	54	0	12,5	14,0	7,8	—
5	1:5	65	0,15	17	0	8,3	14,0	3,5	0,7
6	1:5	65	0,15	50	0	11,9	14,0	6,0	—
7	1:6	23	0,05	72	0	13,1	13,1	7,6	—
8	1:8	23	0,07	72	0	13,1	13,1	8,0	—
9	1:10	23	0,10	76	0	10,0	12,8	6,1	0,2
10	1:10	23	0,10	100	0	11,8	12,7	7,1	0,1
11	1:10	15	0,05	85	0	10,7	12,2	—	—
12	1:10	15	0,10	85	0	12,4	12,8	7,4	—
13	1:20	15	0,10	95	0	10,8	12,8	6,1	0,2
14	1:20	15	0,10	92	–12	3,3	3,4	12	—

Таблица 2.11. Влияние формы температурного поля на ХД-разделение смесей n -алканов C_7 – C_8

№ опыта	Соотношение компонентов $C_7:C_8$	Скорость потока, мл/мин	Доза смеси, мл	Температура, °C					Высота ступени на ХДГ, см	Высота элюэнтного пика n - C_7 , см
				t_1^0	t_2^0	t_3^0	t_4^0	t_5^0		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	чистый n - C_7	20	0,07	0	0	0	0	0	13,7	9,7
2	1:1	20	0,10	21	0			0	11,3	6,3
3	1:1	15	0,05	21	21	21	21	0	11,8	7,6
4	1:1	15	0,05	21	16	10	7	0	11,3	7,7
5	1:1	20	0,05	44	0	0	0	0	12,3	8,3
6	1:1	20	0,07	74	0	0	0	0	12,3	8,0
7	2:1	20	0,07	74	0	0	0	0	13,3	9,2
8	4:1	20	0,20	74	0	0	0	0	1,37	9,7

чистый гептан, затем смесь, полное разделение можно получить, снижая минимальную температуру (t_2^0) на конце колонки (опыт 14).

Для изучения влияния формы температурного поля с отрицательным градиентом на результаты разделения ХД-колонка длиной 1 м была изогнута так, чтобы образовать пять примерно равных U-образных секций, каждая из которых помещалась в емкость из пенопласта. Температура (t_i^0) в каждой секции контролировалась. Из опытов со смесью C_7 – C_8 (1:1) видно (табл. 2.11), что изменение формы градиента при постоянном перепаде температур, между максимальной и минимальной (от 21 до 0 °C), не влияет на качество разделения. Определяющим фактором является разность температур на концах колонки. Так же как и в предыдущих опытах (табл. 2.10), смеси, содержащие преимущественно более летучий компонент, делятся лучше.

2.5.4. Хроматермодистилляция

Все вышеприведенные опыты были осуществлены в условиях постоянной во времени температуры, что позволяет проводить разделение малой части гомологического ряда соединений. ХД может быть осуществлена также при программировании температуры с сохранением градиента температуры по длине колонки — так называемая хроматермодистилляция (ХТД). На рис. 2.25 показана ХДГ смеси алканов C_9 – C_{20} , полученная на базе серийного прибора, в котором установлена ХД-колонка, на первой половине которой имелась обмотка, обеспечивающая постоянный градиент температуры, и, кроме того, имелась возможность на колонку надвигать печь при температуре 150 °C. Так как температура

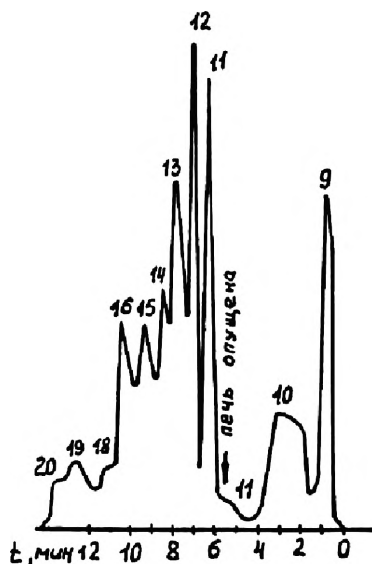


Рис. 2.25. ХДГ смеси алканов C_9-C_{20} (без гептадекана) в опыте с программированием температуры. Колонка ($100 \times 0,3$ см) заполнена стальными шариками, скорость потока 60 мл/мин, доза 0,06 мл, установка с катарометром ДТП от прибора «Цвет-100»

в конце колонки растет со временем, то на выходной кривой не реализуются ступеньки, а наблюдается пилообразная кривая. До истощения компонента упругость пара растет с температурой, а затем сигнал детектора резко падает до значения, отвечающего упругости следующего компонента. Отношение площадей под пиками пилообразной кривой определяет отношение количеств компонентов в исходной смеси. В табл. 2.12 дано сравнение отношения площадей пиков, по результатам ХТД и хроматографических опытов. Данные таблицы подтверждают возможность применения ХТД для анализа смесей, содержащих компоненты в широком интервале температур кипения. На рис. 2.26 показано, что в ограничительном варианте ХД также возможно проведение опыта с программированием температуры. Более подробно на практических вопросах использования ХТД для анализа высококипящих и сложных органических смесей мы остановимся в главе 5.

Опыты по ХТД без газа-носителя проводили на вертикальной колонке, вдоль которой со скоростью W двигалась печь. Дозу наносили на разогретую часть колонки и затем пускали печь. Перемещение компонентов осуществлялось за счет увеличения давления при их испарении в горячей части колонки. В результате многократного испарения и конденсации смеси на холодных участках слоя перед печью происходит разделение смеси. Когда печь подходит к концу колонки, детектор регистрирует сигнал, обязанный появлению наиболее легкого компонента смеси (пентана) (рис. 2.27а). Затем для удаления разделенных

Таблица 2.12. Сопоставление результатов ХТД и хроматографического анализов

Смесь	Метод анализа	Отношение площадей			
		C_8/C_{10}	C_9/C_{10}	C_{11}/C_{10}	C_{12}/C_{10}
C_5-C_{12}	ХТД	1,05	1,04	0,78	0,68
		1,02	1,07	0,81	0,74
	Проявительный	0,95	1,03	0,91	0,73
		1,12	0,96	0,91	0,72
C_6-C_{11}	ХТД	1,22	1,32	1,17	—
		1,20	1,37	1,27	—
	Проявительный	1,21	1,34	1,29	—
		1,31	1,46	1,15	—

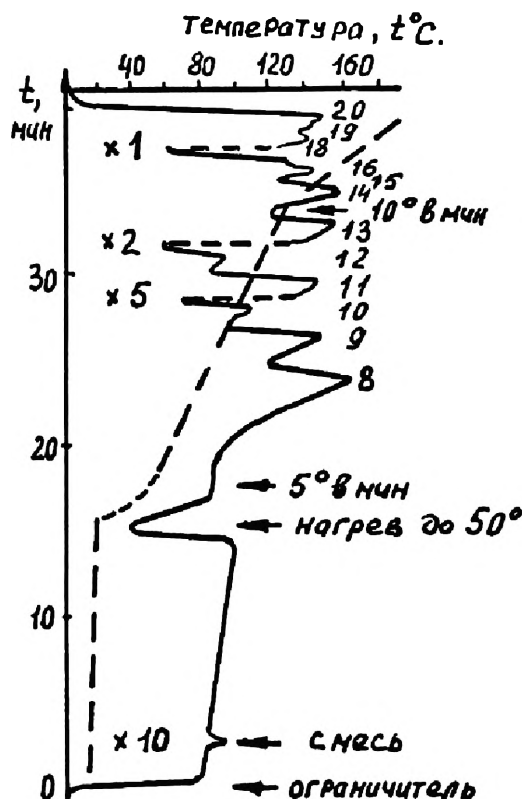


Рис. 2.26. ХТД смеси алканов C_8-C_{20} (без гептадекана) в опыте, проведенном в режиме ограничительной ХД с программированием температуры. Прибор «Цвет-104», колонка ($50 \times 0,3$ см) заполнена стеклянными шариками (диаметром 0,3 см), скорость потока гелия 33 мл/мин, доза: ограничителя (гептана) — 0,2 мл; смеси — 0,2 мл

веществ из колонки через нее пропускали воздух. При этом на выходной кривой трудно выделить зоны чистых веществ, поскольку все компоненты обогащены до атмосферного давления, и катарометр при этом имеет одинаковый сигнал к разным веществам. Для проверки чистоты разделенных компонентов отбирали пробы газа, выходящего из колонки, а затем анализировали проявительным

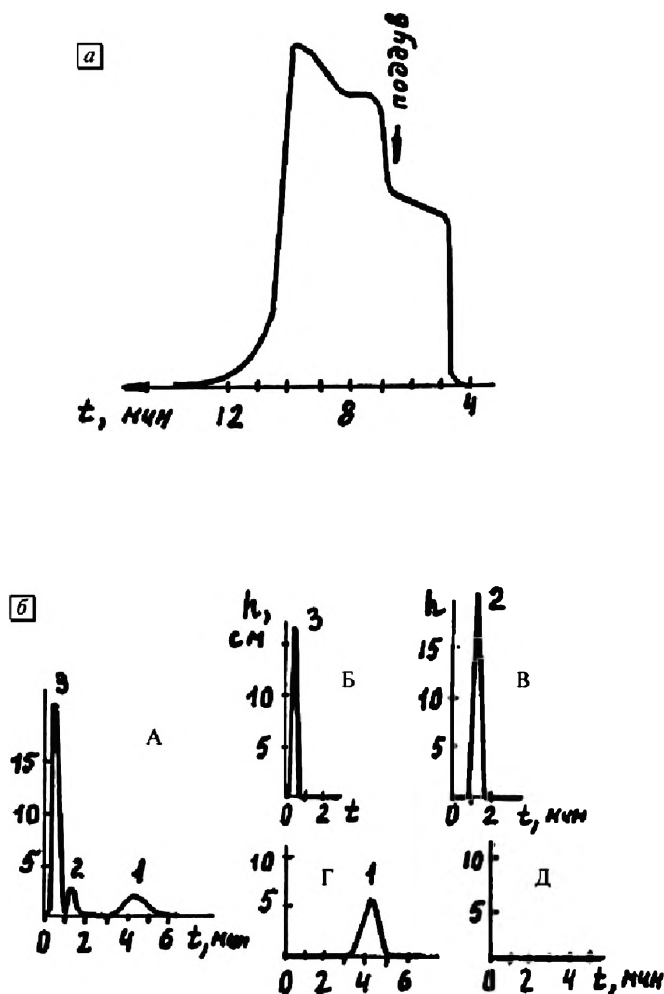


Рис. 2.27. Разделение смеси алканов C_5 – C_7 в опыте движущейся печи и без потока газа-носителя. а — ХДГ; б — хроматографический анализ проб. 1 — гептан, 2 — гексан, 3 — пентан. ХД-колонка ($45 \times 0,4$ см) заполнена металлическими шариками ($0,3$ – $0,4$ см). Печь — длиной 55 см, с температурой 140°C , температура детектора — 100°C , доза смеси $0,3$ мл поддув воздуха — 13 мл/мин. ХР-колонка ($15 \times 0,25$ см) заполнена хроматоном с 26% сквалана, температура 20°C . А — анализ паров разделяемой смеси; Б, В, Г, Д — анализ фракций, отобранных, соответственно, за время: 5–6, 7–8, 9–10, 12–13 мин

хроматографическим методом (рис. 2.27б). Как видно, в каждом отборе получены фракции чистых веществ.

Известно [2], что соединение программирования температуры во времени с неподвижным градиентом на слое эквивалентно температурному полю движущейся печи. В этом смысле ХТД аналогична хроматермографии (ХТГ), и можно было предполагать, что она найдет применение, как для решения задач анализа, так и для обогащения примесей. Так же как в ХТГ-процессе, протекающем в движущемся температурном поле с отрицательным градиентом, в ХТД должно осуществляться стационарное распределение. Из баланса вещества соблюдается уравнение для скорости движения полосы: $W = \alpha C^0 / q$, из которого можно сделать вывод о том, что при фиксированной скорости движения печи (W) и заданной скорости потока (α) отношение упругости вещества (C^0) к его количеству в единице объема слоя (q) должно оставаться постоянным для всех компонентов пробы в течение всего периода движения печи: $C^0 / q = W / \alpha = \text{const}$.

Опыты проводились на лабораторной установке, в которой использовалась прямолинейная ХД-колонка. Вдоль колонки с помощью мотора и системы шкивов перемещается трубчатая печь с обмоткой, выполненной с переменным шагом, обеспечивающая отрицательный градиент. Подвод газа-носителя осуществляется по капилляру, заканчивающемуся иглой, входящей в дозатор ХД-колонки. Выход колонки соединен с детектором обогреваемым капилляром, а на конце слоя в трубке колонки закреплена термопара. Регистрация температуры и сигнала детектора выведены на один потенциометр. Имеется возможность перемещать печь так, чтобы обеспечивать дозирование пробы на первоначально холодную колонку и пропускать печь через весь слой, чтобы получать на конце слоя любую температуру, создаваемую печью. Контроль за температурой на слое в процессе движения печи можно осуществлять по результатам ХД-опытов с чистым углеводородом, используя табличные данные по зависимости упругости от температуры.

Стационарность кривой распределения в ХТД подтверждается опытами, проведенными с дозами разного объема, полученные такие ХДГ имеют общую огибающую кривую (рис. 2.28). При комнатной температуре давление пара гептадекана мало, изменение сигнала наблюдается лишь при приближении высоких температур печи. По мере прогревания конца колонки, величина сигнала растет, отражая изменение давления пара с температурой. Эту кривую можно использовать для расчета температуры на слое в процессе ХТД. Время выхода вещества из колонки определяется его количеством. По времени удерживания максимума кривой (τ) можно проводить количественный анализ компонентов, получив предварительно калибровочную кривую для площади под кривой, $S(\tau)$.

Опыт в ХТД приводит к обогащению выделяемых веществ. Если определять обогащение как отношение концентраций вещества в газовой фазе, после

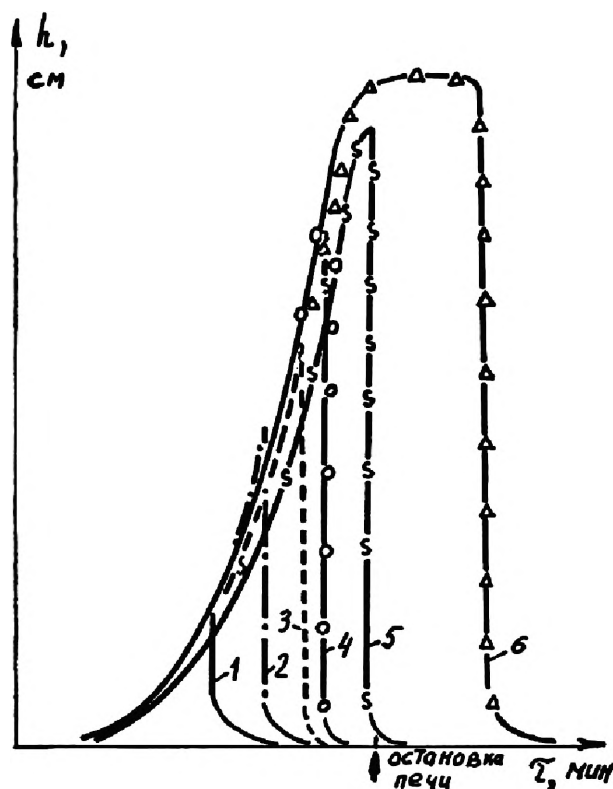


Рис. 2.28. Хроматермодистилляционное выделение гептадекана. Колонка (82×0,4 см) заполнена стеклянными шариками диаметром 0,5 мм, скорость потока гелия 24 мл/мин, скорость движения печи 2,6 см/мин, объем доз (мкл): 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 20, 6 — 50 мкл

и до разделения, то коэффициент обогащения можно представить в виде двух сомножителей:

$$O = P^0(T_{\text{вых}})/P^0(T_{\text{нач}}) \times 1/N = O_T \times O_N, \quad (2.55)$$

где $P^0(T_{\text{вых}})$ и $P^0(T_{\text{нач}})$ — давление насыщенного пара при температуре выхода смеси из колонки и нанесения на слой, N — мольная доля компонента в исходном растворе. Так же как в ХТГ, в ХТД наблюдается температурное обогащение (O_T), обязанное изменению упругости пара над жидкостью при ее нагревании. Кроме того, имеет место дополнительный эффект из-за извлечения примеси из раствора (O_N). В ХТД, в отличие от ХТГ, нет характеристической температуры, вблизи которой примесь движется с температурным полем. Как было показано, время выхода вещества определяется его количеством. Поэтому при проведении эксперимента нужно стремиться подобрать условия опыта так, чтобы выделенная из пробы примесь выходила на ХДГ при наибольшей температуре с максимальной упругостью пара. Переместить примесь в область высоких температур может более легкий основной компонент смеси, а примесь будет

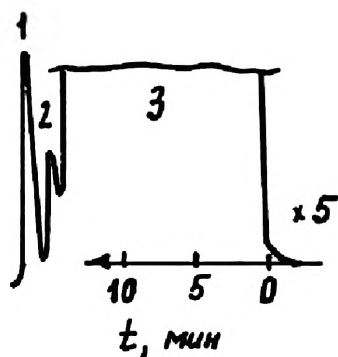


Рис. 2.29. Хроматермодистилляционное определение примесей n -алканов C_{17} (1) и C_{13} (2) в гептане (3). Колонка ($34 \times 0,4$ см) заполнена стеклянными шариками диаметром 0,5 мм, скорость потока 6,5 мл/мин, скорость движения печи 4,7 см/мин, температура градиентной печи: максимальная — 250°C , минимальная — 25°C ; детектора — 180°C , объем дозы 0,3 мл, $C_7:C_{13}:C_{17} = 1000:1:1$

выделяться на его хвосте в виде узкого пика (рис. 2.29). Оценка обогащения по уравнению (2.55) дает значения, далекие от реальности, поскольку основана на простом повышении температуры жидкости. Поэтому, вероятно, правильнее ограничиться характеристикой наименьшей определяемой концентрации. Наиболее рационально применять ХТД метод обогащения и анализа примесей для систем, содержащих летучий основной компонент и малолетучую примесь, при большой разнице в упругостях. На рис. 2.30 приведена калибровочная

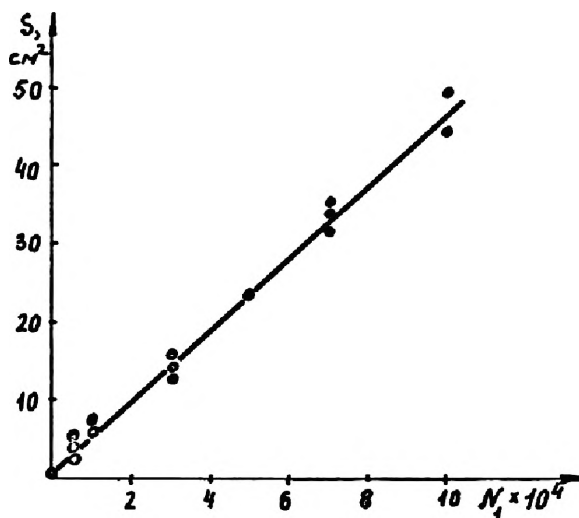


Рис. 2.30. Зависимость площади пика гептадекана от его молярной доли в растворе с гексаном. ХД-колонка ($65 \times 0,8$ см), заполнена стеклянными шариками (0,5 мм), скорость потока гелия 15 мл/мин, скорость печи 8,2 см/мин, объем пробы 2,5 мл

кривая для определения примеси *n*-гептадекана в гексане. Наименьшая определяемая по этому графику концентрация составила 0,05 % (вес). Эти результаты получены при применении катарометра.

2.5.5. Разделение веществ разных классов

ХД на инертном заполнителе не позволяет разделять азеотропные смеси. Этот факт уже отмечался и объяснялся в связи с ограничительной ХД (см. 2.3.11). В термической ХД точно так же разделение может произойти только до азеотропа и одного из компонентов в чистом виде. В исходном варианте текста эти выводы подтверждаются многочисленными экспериментальными данными с ХДГ смесей из двух десятков веществ разных классов. Поскольку никакой новой информации в разделе не содержится, мы решили эти лишние иллюстрации опустить, чтобы не перегружать изложение.

2.6. Упрощение системы детектирования

Используя специфику ХД, удалось создать ряд методов анализа и определения физико-химических характеристик веществ. В отличие от традиционной хроматографии, в ХД применяют относительно большие количества разделяемой смеси. Это обстоятельство позволяет создать новые методы детектирования, предназначенные специально для использования совместно с ХД процессом, упрощающие в целом хроматограф. Наличие в анализе больших количеств жидкости позволяет непосредственно наблюдать за ее перемещением в колонке (на этом основаны визуальные методы), измерять количество жидкости в колонке (весовой метод) или получать о ее количестве косвенную информацию по изменению перепада давления и удерживания хроматографируемых компонентов. Кроме того, ХД-разделение сопровождается тепловыми процессами, которые приводят к изменениям температуры слоя.

2.6.1. Метод, основанный на измерении скорости движения замыкающего фронта

Рассмотрение теории изотермического ХД-испарения бинарной смеси (см. 2.3.3) приводит к уравнению для скорости движения замыкающего фронта жидкости (W_f), на основе которого может быть решена задача определения состава смеси. Для этого следует экспериментально (визуально) снять график зависимости расстояния (l), пройденного замыкающим фронтом смоченного слоя, от времени (t); по наклону такого графика найти скорость W_f , которая непосредственно связана с составом (N_f). Если известны упругости паров

компонентов ($\beta_{21} = P_2^0/P_1^0$), то указанная задача выполнима для совершенного раствора бинарной смеси.

Как было показано в (2.3.5), если хорошо выполняется условие постоянства количества жидкости в единице объема колонки, при ее нанесении на инертный твердый наполнитель, то для W_1 соблюдается линейная зависимость от состава смеси (N_2) в координатах: $W_1 - [1 + (\beta_{21} - 1)N_2]$, где N_2 — мольная доля более летучего компонента смеси.

Приведенный график (рис. 2.31) можно рассматривать как градуировочный для определения состава. В табл. 2.13 приведено сопоставление заданных концентраций и рассчитанных по графику. Относительное стандартное отклонение составляет 6,2%. Большие отклонения при малых концентрациях, по-видимому, связаны с отличием истинного состава от рассчитанного по приготовлению (из-за испарения летучего компонента).

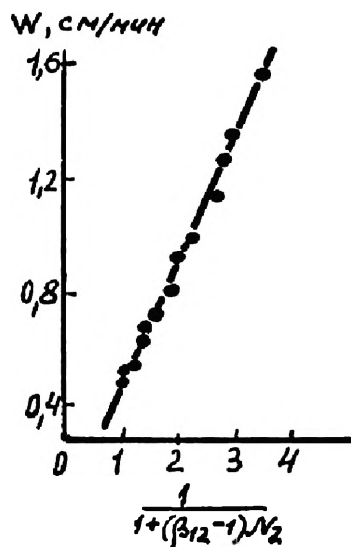


Рис. 2.31. Градуировочная кривая для определения состава смеси алканов C_6 – C_7 по скорости движения замыкающего фронта

Таблица 2.13. Определение состава растворов системы гексан-гептан

N_2 , (по пригот- влению)	N_2 , (из графика)	Отклонение, % отн.	N_2 , (по пригот- влению)	N_2 , (из графика)	Отклонение, % отн.
0,1	1,38	38	0,69	0,703	1,92
0,18	0,162	0,69	0,77	0,768	0,26
0,36	0,367	1,86	0,87	0,838	3,72
0,42	0,445	6,05	0,89	0,898	0,90
0,53	0,487	8,03	0,92	0,933	1,41
0,62	0,605	2,49	1,0	1,001	0,10

2.6.2. Метод анализа, основанный на измерении ширины полосы на слое

Теория распределения жидкости на колонке в условиях термической ХД и предварительные экспериментальные данные (см. 2.5.2) позволяют разработать простой визуальный метод анализа жидких смесей по ширине смоченного участка колонки. После ввода анализируемой смеси на колонку, через 0,5–5 мин (в зависимости от условий опыта и состава смеси) компоненты смеси распределяются по слою, причем каждый из них занимает свою область при определенных температурах. В пределах каждой зоны четко можно выделить участки слоя, интенсивно смоченные жидкостью (так называемый сильно смоченный участок), отделенные от соседней зоны другого компонента участком, содержащим сравнительно малые количества жидкости, участок «росы». Проведение опыта с одновременным визуальным наблюдением и регистрацией ХДГ детектором показало, что почти одновременно с исчезновением крупных капель жидкости (при «истощении» зоны компонента на сильно смоченном участке) детектор регистрирует переходный фронт между двумя зонами компонентов анализируемой смеси. Этот факт подтверждает утверждение о малом количестве жидкости на участке «росы», поэтому в дальнейшем, при проведении анализа, этим количеством можно пренебречь. Наличие на слое разделенных сильно смоченных участков дает возможность применять различные методики фиксации зон (визуальная, флуоресцентная, по радиоактивности, кондуктометрическая, спектральная и др.). Мы в опытах проводили только визуальные измерения.

При выборе условий разделения смеси нужно следить за тем, чтобы участки расположения зон соседних компонентов взаимно не перекрывались. Из наблюдений следует, что спустя некоторое время после ввода смеси в колонку передняя и замыкающая зоны перемещаются вдоль слоя с постоянной скоростью, сохраняя неизменным расстояние Δx между границами для данного вещества. В табл. 2.14 приведены результаты анализа алканов C_6 , C_8 , C_{10} и C_{16} (индивидуальных и их смесей с разными дозами, $Q_{см}$). Наряду со значениями ширины сильно смоченного участка (Δx), включены данные о количестве компонента в смеси (Q_i), положении замыкающего фронта ($x_{зф}$) на 10-й минуте от начала опыта (для n -декана — на 20-й), когда проводилось измерение величины Δx . По данным табл. 2.14 построен градуировочный график Δx от Q_i (рис. 2.32). Номера около точек соответствуют номеру опыта из табл. 2.14. Видно, что точки достаточно хорошо укладываются на прямую, независимо от природы вещества и условий проведения опыта (изменялись напряжение на ЛАТРе, длина обмотки и скорость потока). Статистическая обработка данных на рис. 2.32 позволяет вычислить параметры уравнения линейной регрессии ($Q_i = 0,0206 \Delta x$) и дисперсию, отвечающую разбросу точек относительно расчетной прямой. По критерию Стьюдента, с доверительной вероятностью 0,95, относительная ошибка

измерений на интервале Q_i от 0,1 до 0,6 мл составила 40 и 6,7%, соответственно, на краях интервала. Для визуального метода такой результат можно считать вполне удовлетворительным.

Описанный метод особенно выгодно использовать при необходимости анализа умеренных концентраций высококипящих веществ в летучем растворителе. При этом нет необходимости дожидаться, пока компоненты выйдут из колонки. Уже через 5–10 мин каждый компонент расположится на своем участке колонки, что может служить показателем для идентификации вещества, а по ширине зон можно судить об их количестве в смеси. На калибровочном графике

Таблица 2.14. Условия проведения и результаты визуальных опытов с *n*-алканами C_6 , C_8 , C_{10} и C_{16}

№ опыта	Компонент (смесь)	Доза, $Q_{см}$, мл	Анализируемый комп-т		Ширина смоченного слоя, Δx , см	Положение замыкающего фронта, $x_{зф}$, см
			Наименование	Доза, Q_i , мл		
1	C_8	0,1	C_8	0,1	5,3	2,7
2	C_8	0,2	C_8	0,2	8,3	23,7
3	C_8	0,2	C_8	0,2	7,8	39,3
4	$C_6:C_8 = 2:2$	0,4	C_8	0,2	6,8	33,3
5	C_8	0,3	C_8	0,3	14,6	32,8
6	C_8	0,3	C_8	0,3	13,9	38,3
7	$C_6:C_8 = 2:3$	0,5	C_8	0,3	14,0	32,5
8	C_8	0,4	C_8	0,4	19,4	31,3
9	$C_6:C_8 = 2:4$	0,6	C_8	0,4	20,2	32,0
10	C_8	0,5	C_8	0,5	23,0	32,8
11	C_8	0,5	C_8	0,5	24,5	32,7
12	$C_6:C_8 = 2:5$	0,7	C_8	0,5	25,3	28,0
13	C_8	0,6	C_8	0,6	30,5	33,0
14	C_8	0,7	C_8	0,7	34,0	33,4
15	$C_6:C_8:C_{10} = 2:3:1$	0,6	C_{10}	0,1	4,8	36,8
16	C_{10}	0,2	C_{10}	0,2	8,3	27,0
17	$C_6:C_8:C_{10} = 2:1:2$	0,6	C_{10}	0,2	9,2	25,7
18	C_{10}	0,3	C_{10}	0,3	13,6	25,8
19	$C_8:C_{16} = 1:1$	0,2	C_{16}	0,1	5,0	42,7
20	$C_8:C_{16} = 5:1$	0,6	C_{16}	0,1	4,8	43,9
21	$C_8:C_{16} = 1:1$	0,4	C_{16}	0,2	9,0	44,6
22	$C_8:C_{16} = 2:1$	0,6	C_{16}	0,2	9,4	44,4
23	$C_8:C_{16} = 1:1$	0,6	C_{16}	0,3	14,1	43,5
24	$C_8:C_{16} = 1:3,3$	0,6	C_{16}	0,46	22,8	43,3

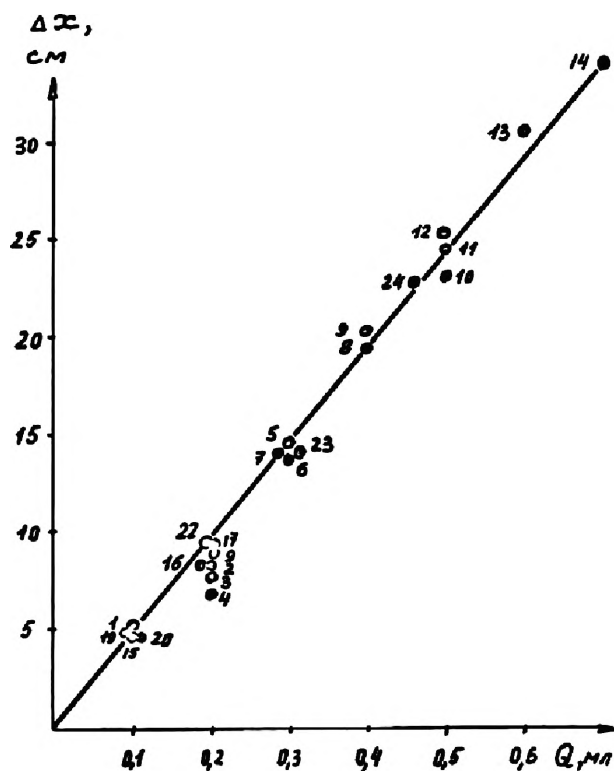


Рис. 2.32. Калибровочный график Δx от Q для визуального определения алканов C_8 , C_{10} , C_{16} . Цифры около точек отвечают номерам опытов из табл. 2.14

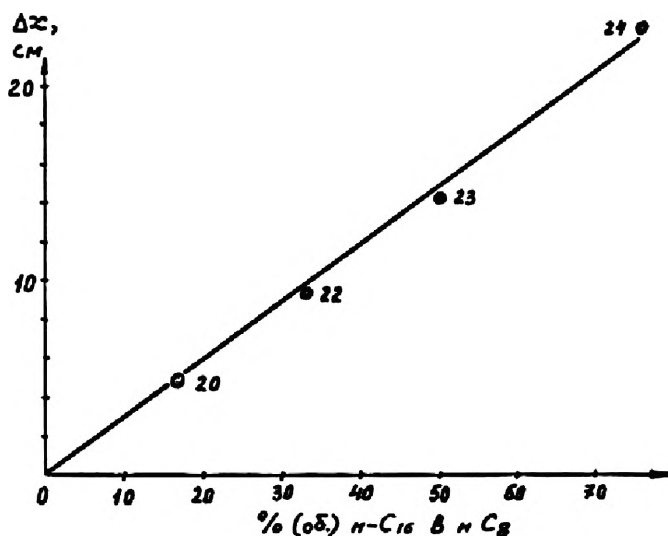


Рис. 2.33. Определение визуальным методом гексадекана в октано. Цифры около точек отвечают номерам опытов из табл. 2.14

(рис. 2.33) показаны результаты анализа гексадекана в его растворах с *n*-октаном при различных концентрациях. Использовалась максимальная для данной колонки доза 0,6 мл. В этих условиях возможный диапазон измерений составил от 15 до 80 % (об.) гексадекана в смеси. Освобождение колонки от остатков анализируемого вещества проводили (не дожидаясь выделения гексадекана из колонки) промыванием ее растворителем. Применение окрашенных индикаторов в сочетании с флуоресцентными методами, а также методов измерения по радиоактивности (или каких-либо других методов фиксации жидкости на слое) позволит облегчить технику измерений.

При использовании пористых носителей (газохром, хроматон) наблюдались все основные закономерности визуального метода, полученные на металлических шариках. Пористый носитель способен удерживать большее количество жидкости на своей поверхности, поэтому величина q_{cc} была на пористых носителях примерно в три раза выше, чем на шариках. В случае пористых носителей на колонки одинаковой длины, заполненные носителем, можно наносить большие дозы анализируемой смеси (Q_{cc}), а полосы после разделения имеют меньшую ширину. Кроме того, на розовом носителе «газохром» более четко видны участки, смоченные жидкостью; вся полоса при этом приобретает интенсивную розовую окраску. В этих опытах для обеспечения монотонного температурного поля обмотку печи выполняли на отдельной трубке большего диаметра, чем колонка, а в пространство между трубками подавали воздух. Для разделения компонентов, кипящих в широком диапазоне температур, во время дозирования смеси нагрев печи выключали во избежание чрезмерно быстрого испарения легких компонентов, а затем температуру колонки программировали. Так последовательно можно было выделить из зоны дозирования разделенные полосы каждого компонента.

Таким образом, визуальный вариант ХД позволил установить, что зоны разделяемых компонентов после некоторого периода формирования (релаксации) сосредотачиваются в определенных участках колонки, подобно тому, как это наблюдается в проявительной газовой хроматографии, полосы жидкости разделены промежутками, заполненными паром. Можно считать, что если ограничитель соединяет зоны компонентов, то градиент их разъединяет; при этом вид выходной кривой, регистрируемой детектором на выходе колонки, сохраняется таким же.

2.6.3. Метод детектирования, основанный на измерении температурного слоя

Действие обычных хроматографических детекторов основано на измерении различия физических свойств газа-носителя и анализируемого вещества. Процесс, вскрывающий эти различия, осуществляется вне хроматографической

колонки, что приводит к необходимости иметь в приборе специальный дополнительный узел — детектор. При проведении ХД нет необходимости в использовании обычных хроматографических детекторов, это может упростить систему детектирования и, вместе с тем, расширить ее возможности. Сказанное достигается, например, измерением температуры на слое инертного заполнителя, при прохождении фронта между зонами разделенных компонентов. Термопара, помещенная в проходящую зону чистого вещества, фиксирует постоянную температуру колонки, поскольку соблюдается равновесие приносимого и уносимого потоком тепла. При прохождении границы баланс тепла нарушается. Несмотря на большую теплоту конденсации более тяжелого компонента, приходящего в данную точку (например, при переходе от зоны нона к зоне декана, разница теплоты конденсации составляет 10 %), отвод тепла из-за испарения большого количества легкого компонента ($q_{i+1} > q_i$) приводит к охлаждению термопары. За время прохождения следующей зоны температура выравнивается до окружающей и вновь понижается при появлении очередной границы. Выходная кривая, регистрируемая термопарой, при записи на самопишущем приборе содержит ряд «всплесков», разделенных прямолинейными участками. По расстоянию между такими пиками, отражающими ширину зон

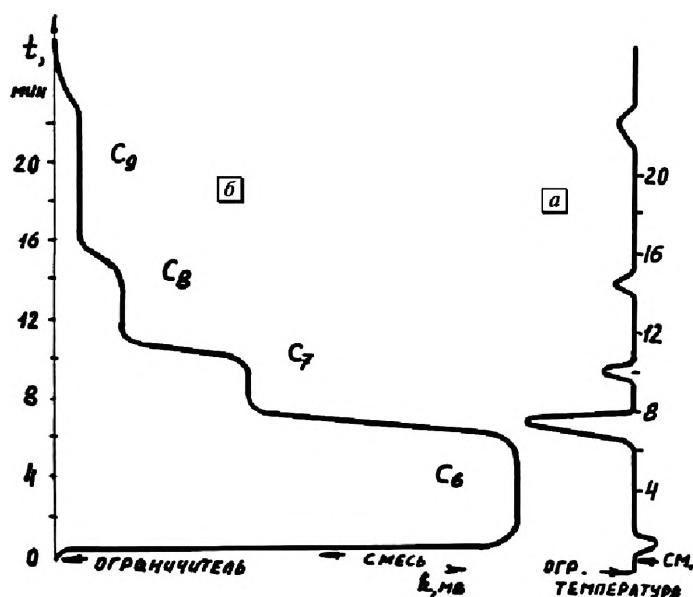


Рис. 2.34. Выходная кривая при разделении смеси алканов C_7 – C_9 , записанная с помощью термопары (а), с одновременной регистрацией на катарометре (б). Колонка ($20 \times 0,4$ см) заполнена металлическими шариками 0,2–0,5 мм, температура — комнатная, скорость потока азота — 45 мл/мин, ограничитель — гексан (0,3 мл), смесь C_7 , C_8 , C_9 (4:2:1), доза — 0,1 мл, ток моста ДТП — 60 мА, шкала 20, термопара — хромель-копаль

Таблица 2.15. Расчет состава смеси алканов C_8-C_{10} при использовании выходной кривой, записанной термопарой (хромель-алюмелевая). Колонка (12×0,35 см), ограничитель — гептан

		Смесь 1			Смесь 2		
		октан	нонан	декан	октан	нонан	декан
Упругость пара при т-ре опыта, P_i^0 мм рт. ст.		14,8	4,68	1,48	14,0	4,35	1,37
Состав смеси, % об.	Приготовлено	58,3	25,0	16,7	40,0	30,0	30,0
	Эксперимент	60,1	23,3	16,6	39,2	31,9	23,9

чистых компонентов, можно судить о составе исходной смеси. В этом случае детектор играет роль нуль-инструмента.

На рис. 2.34 приведены результаты разделения в ограничительном режиме смеси C_7-C_9 с одновременной регистрацией сигнала катарометром и термопарой. Для количественного анализа смеси (при известном качественном составе) необходимо учитывать упругость паров чистых веществ (P_i^0), выходящих между моментами появления температурных пиков. Расчеты (табл. 2.15) проводили нормированием произведения $I_i P_i^0$, используя экспериментальные значения ширины зон I_i . Термопару вводили в слой шариков на глубину 4 см с выходного конца колонки. Возможна также установка термопары на удалении от конца слоя, так как тепло передается по ходу газа-носителя на расстояние нескольких сантиметров. Удовлетворительные результаты давало использование чувствительных датчиков температуры (термисторов), которые закрепляли на наружной стенке стальной ХД-колонки. Подобный метод может найти применение для выполнения анализа при высоких температурах, выше 400 °С, когда неприменимы обычные детекторы. Такого рода задачи возникают, например, в высокотемпературной хроматографии металлов.

2.6.4. Весовой ХД-метод

В отличие от традиционной газовой хроматографии, введение больших количеств анализируемых веществ в колонку не только не препятствует ХД-анализу, а наоборот, улучшает эффективность разделения. В ХД-колонку можно вводить довольно значительное количество жидкости (в единице объема колонки может находиться от 0,05 до 0,3 мл жидкости). Это позволяет определять с достаточной точностью изменение веса колонки при ХД-анализе, что послужило основой для разработки относительно простого метода измерения состава смесей. Такие весовые измерения практически невозможно осуществлять в обычной газовой хроматографии ввиду небольшого веса разделяемой смеси. При взвешивании колонки во время элюирования индивидуального вещества скорость изменения веса (dg/dt) определяется соотношением:

$$dg/dt = C_i^0 v_0, \quad (2.56)$$

где C_i^0 — концентрация насыщенного пара i -го компонента (г/см³); v_0 — объемная скорость потока газа-носителя (мл/мин). Так как в режиме разделенных компонентов из колонки выделяются последовательно чистые вещества, то график в координатах g от t , отражающий результаты ХД-разделения, должен представлять собой ряд пересекающихся прямых, наклон которых определяется упругостью вещества при данной температуре и скоростью потока. Расстояние между точками пересечения по оси ординат дает непосредственно количество вещества в смеси.

Опыты проводили на установке, позволяющей продуть колонку и периодически снимать ее для взвешивания (с интервалами в несколько минут) на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Весовой метод позволяет сравнительно просто определять распределение компонентов сложной смеси по температурам кипения ($t_{\text{кип}}$, °C). В отличие от метода, описанного в главе 5, где калибровку осуществляют по сигналу детектора, в настоящем методе идентификацию (определение $t_{\text{кип}}$) проводили по скорости испарения dg/dt , которая в соответствии с (2.56) связана с упругостью вещества при данной температуре опыта. Предварительно проводили опыты с индивидуальными веществами и строили калибровочный график в координатах $\lg(dg/dt)$ от T_x (°K) (рис. 2.35). Применялась U-образная стеклянная (26×0,5 см) колонка, заполненная металлическими шариками (диаметром 0,5 мм), при температуре 20 °C, скорость потока азота 25 мл/мин. В качестве ограничителя вводили 0,35 мл пентана, количество смеси 0,15 мл. Первоначально строили кривые изменения веса колонки, а затем с применением графика (рис. 2.35) — кривые разгонки (рис. 2.36).

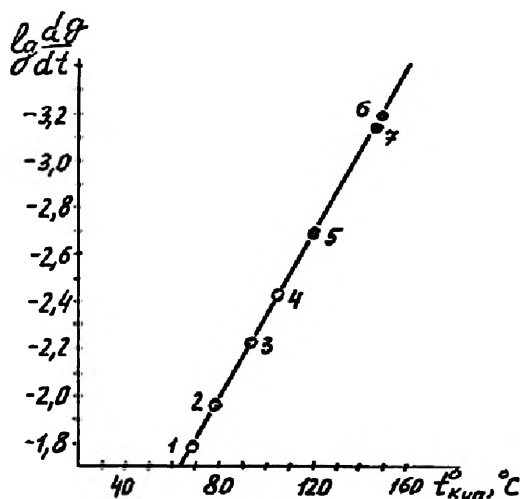


Рис. 2.35. Калибровочный график весового метода, $\lg(dg/dt)$ от $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$. 1 — гексан, 2 — бензол, 3 — гептан, 4 — толуол, 5 — октан, 6 — нонан, 7 — кумол

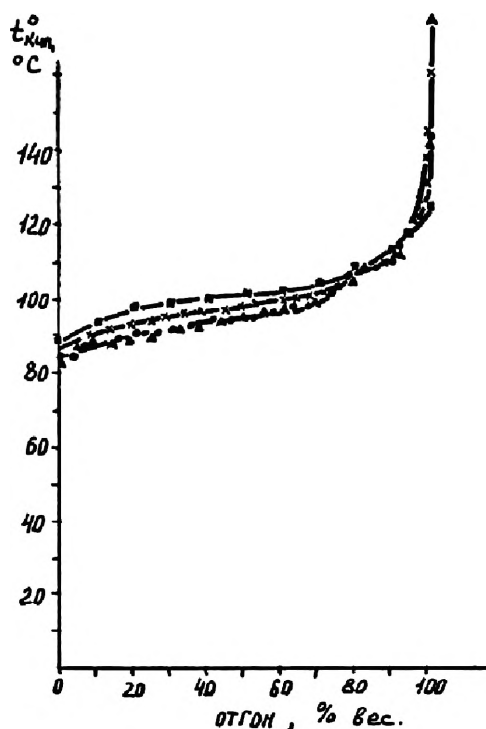


Рис. 2.36. Кривые разгонки бытового бензина, полученные весовым методом

2.6.5. Обращенная ХД

Известен метод обращенной хроматографии [8] для анализа жидких малолетучих смесей, основанный на использовании исследуемого вещества в качестве неподвижной фазы и определении характеристик удерживания на ней известных летучих сорбатов. Получаемый набор величин удерживания характеризует природу исследуемого вещества, а также групповой состав исследуемой смеси. Обращенную хроматографию можно реализовать в процессе ХД-разделения, когда в колонку многократно вводят порции вещества (называемого фиксатор), упругость насыщенного пара которого выше упругости пара любого из компонентов исследуемой смеси. Определяют времена удерживания каждой порции введенного компонента и по зависимости скорости изменения его удерживания судят о количественном составе смеси. В данном случае к детектору не предъявляется каких-либо особых требований по стабильности и чувствительности, он работает лишь как индикатор удерживания вещества-фиксатора. Когда анализируемая смесь в ХД-колонке делится на чистые компоненты, они выходят из колонки в порядке уменьшения летучести и являются как бы подвижной фазой для вещества-фиксатора, удерживание которого позволяет судить о количестве этой фазы в данный момент. Поскольку изменяется общее количество жидкой смеси в колонке, то время удерживания вещества-фиксатора ($t_{\text{уф}}$) изменяется

в зависимости от времени ввода его в колонку ($t_{\text{вв}}$). Изучая зависимость $t_{\text{ул}}$ от $t_{\text{вв}}$, можно получить данные о составе нанесенной исследуемой (анализируемой) жидкой смеси. В случае, когда в колонке находится жидкость одного исследуемого компонента, удерживание вещества-фиксатора определяется количеством оставшейся жидкости в колонке и определяется соотношением:

$$t_{\text{уд}} = t_{\text{уд}}^0 + \frac{Q_j^0}{v_0 C_i^0} - t_{\text{вв}} \frac{C_j^0}{C_i^0}, \quad (2.57)$$

где $t_{\text{уд}}$ — время удерживания вещества-фиксатора на колонке, заполненной анализируемым жидким компонентом, мин; $t_{\text{уд}}^0$ — время удерживания вещества-фиксатора на колонке без фазы, мин; Q_j^0 — количество нанесенного анализируемого жидкого компонента, моль; v_0 — объемная скорость газа-носителя, см³/мин; C_i^0 — упругость насыщенного пара вещества-фиксатора, моль/см³; C_j^0 — упругость насыщенного пара анализируемой жидкой фазы, моль/см³.

Второй член уравнения отражает обычное хроматографическое удерживание вещества-фиксатора в первоначальный момент, сразу после нанесения анализируемой жидкости. Третий член уравнения отражает убыль удерживания из-за ухода определенного количества фазы из колонки к моменту ввода вещества-фиксатора:

$$Q_j = t_{\text{вв}} v_0 C_j^0.$$

Из уравнения (2.57) следует, что наклон (m_j) не зависит от количества нанесенного анализируемого жидкого компонента, от скорости газа-носителя и в малой степени зависит от температуры опыта. Если на колонку наносить не один анализируемый жидкий компонент, а смесь анализируемых компонентов, и снимать зависимость времени удерживания вещества-фиксатора от времени, то на графике $t_{\text{ул}} - t_{\text{вв}}$ наблюдается ряд прямых с наклонами, определяемыми величинами m_j . Точки пересечения прямых определяют время выхода зон (Δt_j) разделенных в ХД-режиме анализируемых жидких компонентов. Время выхода зоны каждого компонента связано с его количеством в исходной смеси: $Q_j = \Delta t_j v_0 C_j^0$.

На рис. 2.37 приведены результаты анализа рассматриваемым методом смеси алканов $C_8 - C_9 - C_{10}$, при использовании в качестве вещества-фиксатора гексана. Эксперимент проводился на установке, собранной на базе хроматографа «Цвет-102». В качестве детектора использовался катарометр. Применялась колонка вместимостью 1,7 см³, заполненная металлическими шариками. Небольшой отрицательный градиент по колонке осуществлялся с помощью температуры испарителя на начальном участке колонки, более высокой по сравнению с температурой термостата колонок прибора. На графике наблюдается три прямолинейных участка, в табл. 2.16 приведены результаты обработки эксперимента.

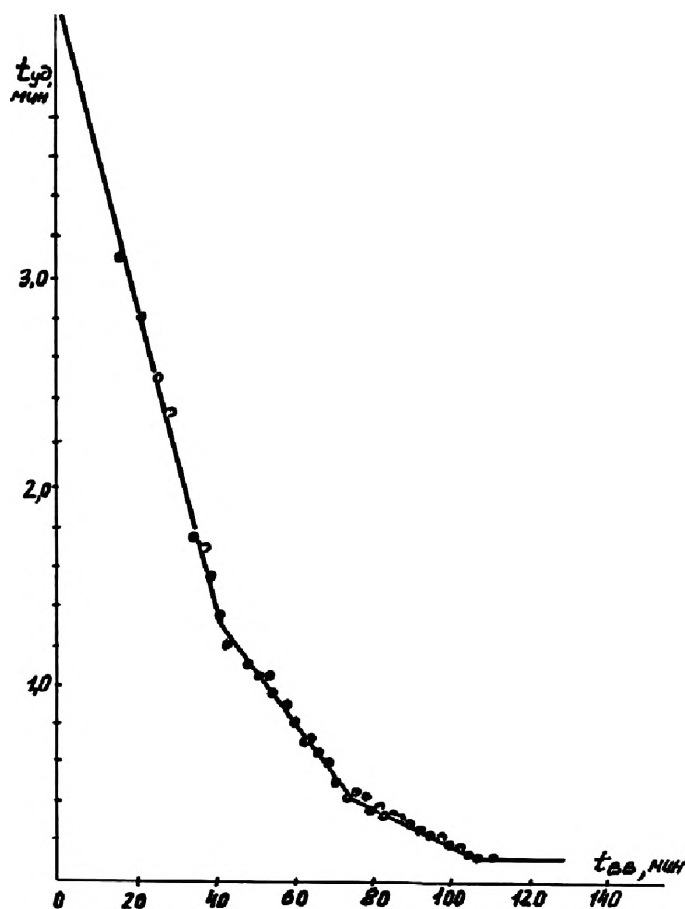


Рис. 2.37. Зависимость $t_{уд}$ от $t_{вв}$ в обращенной ХД. Анализируемая смесь — алканы C_8 , C_9 , C_{10} , вещество-фиксатор — гексан, градиент температуры — от 60 до 25 °С, скорость потока азота — 19,3 мл/мин, доза смеси — 0,1 мл, доза фиксатора — 1 мкл

Таблица 2.16. Проведение измерений методом обращенной ХД

Наименование анализируемого компонента	Значения m_j		Соотношение компонентов в смеси, Q_j/Q_{j+1}	
	эксперимент	табличное	эксперимент	приготовлено
Октан	0,074	0,090	10,9	11,7
Нонан	0,027	0,028	3,0	3,8
Декан	0,0092	0,0089	1,0	1,0

В случае анализа смесей, содержащих большое число компонентов, метод обращенной ХД (с использованием вещества-фиксатора) может применяться для получения кривой разгонки смеси. Для этого необходимо измерять меняющуюся во времени величину m_j , затем по ней судить о температуре кипения

(t_k , °C) компонентов. Для этого предварительно снимают калибровочные зависимости $\lg m$ от t_k по чистым компонентам. В отличие от основного варианта ХД-разгонки (см. гл. 5), где калибровку проводят по величине сигнала детектора,

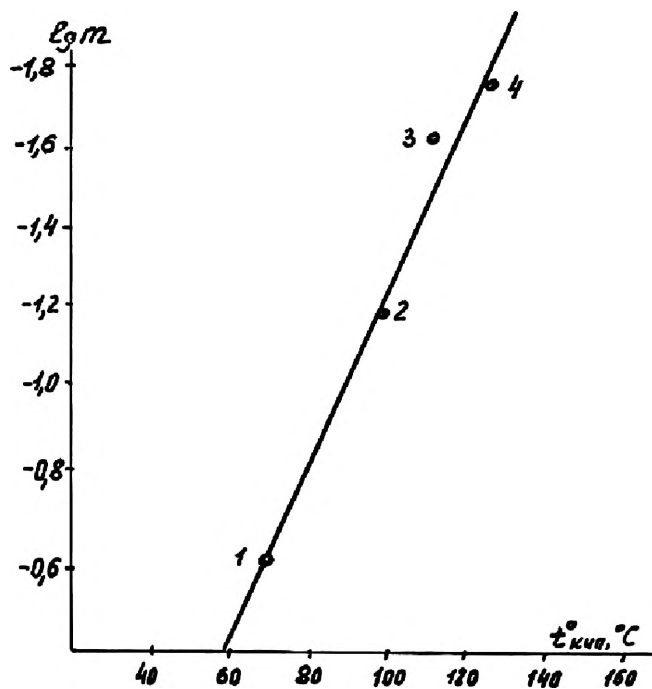


Рис. 2.38. Калибровочная кривая $\lg m$ от $t_{кип}$. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — толуол, 4 — октан

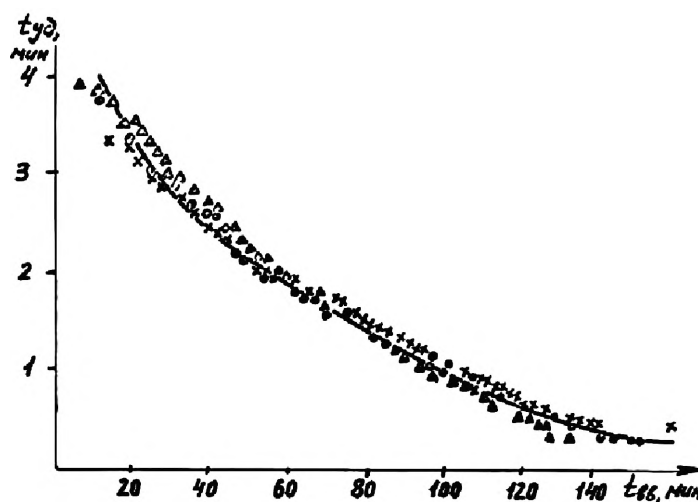


Рис. 2.39. Зависимость $t_{уд}$ от $t_{обв}$ в обращенной ХД, при разгонке бытового бензина. Вещество-фиксатор — пентан, доза бензина — 0,2 мл, остальные условия те же, что на рис. 2.37

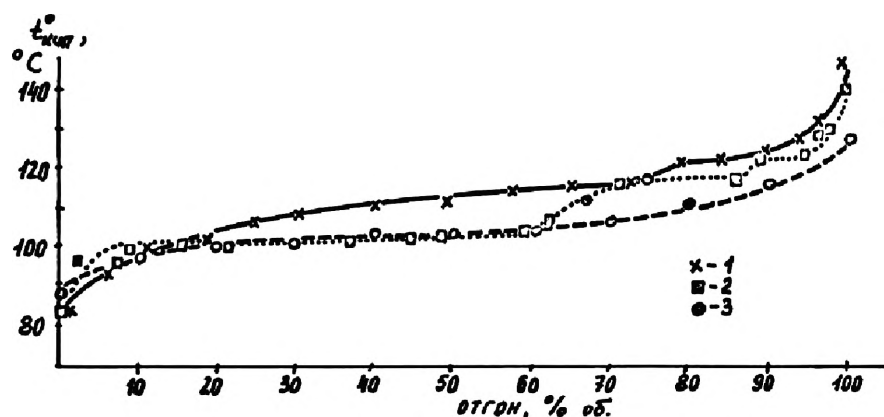


Рис. 2.40. Кривые разгонки бытового бензина, полученные обращенной ХД.
1 — метод с фиксатором, 2 — разгонка по ХДГ, 3 — аппарат ЛАФС

в данном методе идентификацию (определение t_k фракций) осуществляют по скорости изменения времени удерживания (m) вещества-фиксатора на колонке со сложной смесью. Величина m_j связана с t_k через давление насыщенного пара фракций (см. гл. 5). На рис. 2.38 и 2.39 представлены результаты градуировки и проведения анализа методом обращенной ХД, при разгонке бытового бензина в ограничительном режиме. График зависимости $t_{уд}$ от $t_{вв}$ представляет собой монотонную убывающую кривую, различными точками обозначены три опыта на воспроизводимость. Проводя касательные к кривой (рис. 2.39) через определенные промежутки времени, находили значения m_j , а затем по градуировочному графику (рис. 2.38) строили распределение фракций по t_k (рис. 2.40). На этом рисунке приведены для сопоставления кривые разгонки, полученные основным вариантом ХД-разгонки (см. гл. 5), а также на стандартном приборе ЛАФС для однократной перегонки. При анализе (или разгонке) смесей, содержащих компоненты в широком диапазоне t_k , последовательно применяют несколько веществ-фиксаторов.

2.6.6. Метод, основанный на измерении сопротивления потоку газа-носителя

Описанный в (2.6.4) вариант весового ХД-метода связан с необходимостью прерывать разделительный процесс для проведения взвешивания. Физическим параметром, подлежащим непрерывному контролю и отражающим изменение во времени состояния разделительной системы, может служить сопротивление колонки. Перепад давления (ΔP) на колонке, заполненной зерненным материалом, при определенной скорости потока (v_0) при ламинарном течении газа-носителя определяется уравнением Козени — Кармана [3]:

$$\Delta P = K \frac{L_0 v_0}{d^2}, \quad (2.58)$$

где L_0 — длина зернового слоя, d — диаметр частиц носителя, K — коэффициент, пропорциональный вязкости газа-носителя и зависящий от типа упаковки частиц.

В ХД процессе часть слоя (L_{cm}) смачивается жидкостью, при этом уменьшается эффективное сечение диаметра каналов для прохождения газа на смоченном участке (d_{cm}) и увеличивается сопротивление колонки. Кроме того, в процессе ХД-разделения длина смоченного слоя уменьшается, и скорость уноса вещества, как показано в (2.3.5), определяется соотношением:

$$qS \frac{dL_{cm}}{dt} = v_0 C_i^0, \quad (2.59)$$

где q — количество жидкости в единице объема слоя, S — сечение колонки, C_i^0 — концентрация насыщенного пара i -го компонента. Таким образом, из (2.58) и (2.59) следует окончательное уравнение для изменения сопротивления колонки во время ХД-опыта:

$$m = \frac{d(\Delta P)}{dt} = \frac{K v_0^2 C_i^0}{qS}. \quad (2.60)$$

График, построенный в координатах ΔP от t по результатам ХД-разделения смеси (при фиксированной скорости v_0), представляет собой ряд прямолинейных отрезков, наклон которых зависит от упругости разделяемого компонента и характеризует качественный состав смеси. Произведение проекции каждого отрезка на ось времени (т.е. время выхода зоны каждого компонента, Δt_i) и концентрации насыщенного пара данного компонента (C_i^0) определяет количество данного компонента в пробе:

$$Q_i = C_i^0 \Delta t_i v_0. \quad (2.61)$$

Поскольку C_i^0 согласно (2.60) пропорциональна m_i , то количественные измерения можно проводить на основе соотношения:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1^0 \Delta t_1}{C_2^0 \Delta t_2} = \frac{m_1 \Delta t_1}{m_2 \Delta t_2}. \quad (2.62)$$

Опыты проводили на стеклянной колонке $66 \times 0,4$ см, заполненной пеностеклом (фракция 0,25–0,5 мм). Вдоль колонки создавали отрицательный градиент температуры (от 120 до 40 °С). На входе в колонку по линии газа-носителя устанавливали U-образный дифманометр, заполненный водой. Для увеличения чувствительности метода одно из колен дифманометра располагали под углом 6–10°. Поскольку выход колонки был соединен с атмосферой, показания дифманометра давали перепад давления ΔP по ХД-колонке. Объем дозы в опытах с индивидуальными веществами составлял 0,4 мл, а со смесями — 0,6 мл.

В опытах фиксировали время, за которое столб воды в наклонном колене дифманометра изменял свое положение на 0,5 см. На графиках ΔP от t , на начальном участке выходной кривой наблюдалось увеличение значения перепада давления по сравнению с сухой колонкой ($\Delta P_{\text{сх}}$), которое связано с растеканием жидкости по колонке после дозирования в виде «пробки». Затем жидкость под воздействием потока равномерно распределяется по колонке, занимая часть

Таблица 2.17. Количественные измерения по скорости изменения перепада давления на колонке

№ серии опытов	Скорость потока, v_0 , см ³ /мин	Скорость изменения перепада давления, $m = \Delta P / \Delta t$, мм/мин		Относит. погрешн., %	Отношение m_2/m_1	Отношение $\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2$
		m_1	$m_{\text{ср}}$			
1	30	0,46	0,45	3,4	1,8	1,8
		0,43				
		0,45				
2	40	0,77	0,79	3,2	1,8	1,8
		0,79				
		0,82				

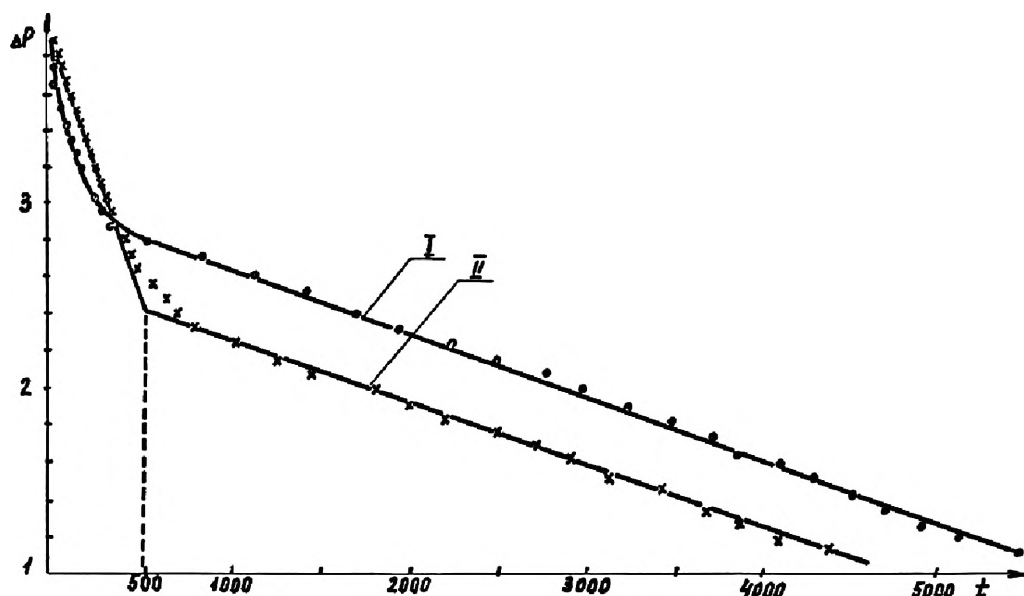


Рис. 2.41. Изменение перепада давления на колонке при ХД-разделении смеси гептан-нонан (II) и выдувании чистого нонана (I). Колонка (66×0,4 см) заполнена пеностеклом (диаметром 0,25–0,5), градиент температуры — от 120 до 42°С, доза смеси — 0,6 мл, скорость потока азота — 40 мл/мин

Таблица 2.18. Идентификация компонентов смеси по скорости изменения перепада давления на колонке

Компонент пробы	Скорость изменения перепада, m , мм/мин	Относит. упругость паров, табл. $P^0(C_7)/P^0(C_9)$	Относит. скорость изменения перепада, m_7/m_9	Время выхода зоны компонента, Δt_i , мин	Количественный показатель, $\Delta t_i, m_i$
Индивид. C_9	0,35	—	—	5500	$5500/4190 = 1,31$
Смесь C_9 C_7	0,33	1	1	4190	1380
	2,82	8,8	8,6	500	$(1410/1380 = 1,02)$ 1410

свободного объема насадки (см. 2.5.2). Начальное возмущение проходит, после чего перепад давления уменьшается в соответствии с (2.60).

В табл. 2.17 приведены результаты обработки опытов по измерению перепада давления при ХД-элюировании из колонки *n*-октана при двух скоростях потока.

Из таблицы видна удовлетворительная воспроизводимость эксперимента.

На рис. 2.41 и в табл. 2.18 приведены результаты анализа *n*-нонана (кривая I) и смеси *n*-алканов C_7 и C_9 (кривая II) (при соотношении компонентов по приготовлению 1 : 1).

Количество нонана при дозировании индивидуального и в смеси по приготовлению относилось как 1,33, что отвечало отношению значений Δt_i , 1,31. Относительный количественный показатель для компонентов C_9 и C_7 , 1,02, что близко к приготовлению, 1 : 1. Отношение m_7/m_9 , характеризующее отношение давлений насыщенного пара компонентов, также близко к табличной величине (с погрешностью 3,1 %). Эти данные свидетельствуют о полном разделении смеси и позволяют получить информацию о качественном и количественном составе смеси путем измерения свойства (перепада давления на колонке), не зависящего (в основном) от физико-химических характеристик анализируемых компонентов.

Заклучение к главе 2

В настоящей главе сформулированы основные особенности, определяющие новый метод разделения веществ — хромадистилляцию (ХД). Этот метод является главным предметом исследования в данной книге. Метод находится на стыке двух разделительных процессов — хроматографии и дистилляции, имеет ряд общих с ними черт, вместе с тем существенно отличается от них и приводит к новым преимуществам.

ХД заключается в проведении дистилляционного разделения в хроматографических условиях, основанного на осуществлении многократных актов конденсации и испарения компонентов анализируемой смеси в пустой колонке, либо с инертным наполнителем, в потоке газа-носителя. Определяющее отличие от дистилляции связано с движением зон разделяемых компонентов по слою носителя, подобно тому, как это происходит в хроматографии при делении компонентов смеси на сорбенте. ХД можно рассматривать как аналог вытеснительной хроматографии, реализуемый с использованием изотерм сорбции предельно вогнутого типа.

Предложено и экспериментально подтверждено существование двух вариантов — термической и ограничительной ХД. В первом из них конденсация смеси осуществляется благодаря использованию температурного поля с отрицательным градиентом. Во втором — на колонку при постоянной температуре предварительно наносят компонент-ограничитель, более летучий, чем все компоненты смеси, которые затем разделяются в результате многократного растворения в ограничителе на его замыкающем фронте при движении по слою. Этот вариант разделения совершенно не имеет аналогов в практике дистилляции и во многом имеет хроматографическое происхождение.

В главе рассмотрены теоретические основы обоих вариантов, а также дана их экспериментальная проверка. Вопросы теории ХД, как обычно для других методов, подразделяются на относящиеся к равновесным и неравновесным процессам. Теория изотермической ХД, представленная в порядке увеличения сложности разбираемого случая, позволяет получить характеристики удерживания границ зон — времена и объемы удерживания, скорости их движения. Это дает возможность не только предсказывать величины удерживания, в зависимости от выбранных параметров опыта, но позволяет создать методы анализа смесей, не использующие величину сигнала детектора.

Детальное рассмотрение фронтальных процессов, происходящих на слое при делении смеси, потребовало ввести понятие величины q — количество вещества (жидкости) в единице объема колонки. Это дало возможность разработать теорию тройных систем и указать регулярный, единообразный способ для систем с большим числом компонентов, как для совершенных, так и реальных растворов.

Величину q можно определить, измеряя параметры процессов, происходящих на слое, а не на выходной кривой. Так, на основе наблюдения за скоростью движения замыкающего фронта жидкости установлено, что эта величина составляет около 0,05 мл жидкости в единице объема колонки и мало подвержена колебаниям при сильном изменении условий опыта. Это обстоятельство дает возможность определять физико-химические характеристики чистых веществ, а также состав бинарных смесей крайне простым способом.



Теория ограничительной ХД рассмотрена для идеальных и реальных растворов на примере разделения бинарных смесей. Выведены соотношения, позволяющие рассчитать связь между количеством ограничителя и смеси, обеспечивающие полное разделение смеси.

Теория равновесной ХД была бы неполной без рассмотрения вопросов о скорости движения концентраций при малых и больших возмущениях по составу. Подход к изучению этих процессов во многом аналогичен используемому в дифференциальной хроматографии.

Экспериментальное исследование формы выходных кривых при ХД реальных растворов, состоящих из ограниченно и плохо смешивающихся компонентов, позволило предложить метод анализа смесей твердых порошков.

Теория неравновесной ХД, описывающая размывание границ между зонами, рассмотрена для совершенных растворов смесей произвольного состава и для реальных растворов между зонами индивидуальных компонентов. Из стационарного решения получено выражение для высоты эквивалентной теоретической тарелки в хроматографии, которое дает возможность сравнивать эффективность ХД с другими методами разделения. Благодаря условиям, приводящим к стационарным фронтам, обеспечивается высокая эффективность ХД-разделения, превышающая хроматографическую, по крайней мере, на порядок.

Разработанный визуальный метод изучения ХД-процесса позволил понять закономерности распределения жидкости в термическом варианте ХД. Установлены качественные связи между параметрами опыта и характеристиками смеси, позволяющие обоснованно выбирать условия разделения в термической ХД.

Экспериментально подтверждены все варианты ХД с меняющимся во времени температурным полем, аналогичные хроматографическим: хроматермография, программирование температуры, хроматография без газа-носителя.

Из всестороннего теоретического рассмотрения ХД-процесса следует, что метод может быть рекомендован для решения задач анализа простых и сложных смесей, образующих совершенные и реальные растворы, в широком диапазоне температур кипения. Очевидны преимущества метода для препаративного получения чистых веществ, так как допускается, по сравнению с хроматографией, увеличение вводимой на колонку дозы, по крайней мере, на два порядка. Кроме того, выделение веществ происходит при максимально возможной концентрации, отвечающей насыщенному пару. Эти обстоятельства обеспечивают большую производительность метода по сравнению с хроматографией. Теоретически изученные особенности ХД позволили разработать целый ряд методов ее применения, рассмотренных в следующих главах книги.

ГЛАВА 3

ХРОМАТОГРАФИЯ ПАРОВ, БЛИЗКИХ К НАСЫЩЕННЫМ

Газовая хроматография и ее теория охватывают в основном области малых концентраций компонентов в неподвижной фазе (ГЖХ) или малых величин адсорбции (ГАХ). Для решения ряда важных задач представляет интерес противоположный предельный случай. Высокие концентрации в неподвижной фазе и большие величины сорбции реализуются при давлениях паров компонентов, близких к насыщенным. Такая хроматография паров, близких к насыщенным (ХПБН), представляет особый интерес для решения ряда задач. К этим задачам относится повышение производительности препаративной хроматографии, анализ примесей и определение физико-химических характеристик концентрированных растворов. С точки зрения теории, ХПБН представляет интерес как некоторый антипод хроматографии малых концентраций. ХПБН должна перейти в обычную хроматографию при уменьшении величины относительной упругости паров компонентов (P/P^0), а когда это отношение равно единице — в хромадистилляцию (ХД) (см. главу 2). Преимущество ХПБН перед ХД определяется возможностью привлечения дополнительного молекулярного взаимодействия, сорбент-сорбат и, следовательно, лучшего разделения компонентов с близкими упругостями паров или азеотропов.

С молекулярной точки зрения отличие рассматриваемых двух предельных случаев хроматографии заключается в том, что в хроматографии при малых относительных давлениях для разделения компонентов используются лишь взаимодействия сорбент-сорбат, в то время как в ХПБН, наряду с этими силами, используют, так же как и в ХД, силы взаимодействия сорбат-сорбат. Это обстоятельство создает новые возможности для увеличения селективности метода.

Основной особенностью изотерм сорбции (ИС) при давлении паров, близких к насыщенным, является вогнутость изотермы, которая осуществляется всегда при растворении и, как правило, при адсорбции. Следовательно, характерным в рассматриваемой области заполнений является образование «языков» на хроматограмме. Это препятствует осуществлению элюентного анализа в ХПБН, так же как образование «хвостов» в обычной хроматографии при выпуклой ИС. В то же время криволинейность ИС в хроматографии создает возможность проведения вытеснительного анализа и улучшает фронтально-адсорбционный

анализ. Подобным образом в рассматриваемом данном случае при вогнутой ИС возможен некоторый аналог вытеснительного анализа — ограничительная хроматография (см. 2.3.1), а также вариант фронтального анализа. В ограничительной хроматографии вместо вытеснителя, сорбирующегося лучше всех компонентов смеси, используют ограничитель, сорбирующийся менее всех компонентов смеси. Это приводит к дополнительным преимуществам ограничительной хроматографии, по сравнению с вытеснительной, заключающимся в исключении трудностей, связанных с регенерацией сорбента.

3.1. Выходные кривые при вогнутой изотерме сорбции

В случае идеальных растворов изотерма сорбции (ИС) индивидуального вещества является вогнутой во всей области концентраций и описывается уравнением [3]:

$$a = \frac{m(C/C^0)}{1 - (C/C^0)} = \frac{\Gamma C}{1 - \sigma C}, \quad (3.1)$$

здесь a и m — соответственно, величина сорбции компонента и число молей неподвижной фазы в единице объема слоя, C и C^0 — концентрация компонента в газовой фазе и концентрация, отвечающая насыщенному пару, $\Gamma = m/C^0$, $\sigma = 1/C^0$. В случае реального раствора уравнение ИС запишется следующим образом:

$$a = \frac{m(C/C^0\gamma)}{1 - (C/C^0\gamma)}, \quad (3.2)$$

где γ — коэффициент активности компонента. Вблизи насыщения ИС является вогнутой, однако в зависимости от вида функции $\gamma - C$ ИС может быть и S -образной. При адсорбции изотерма (ИАд) также должна быть обязательно вогнутой вблизи насыщения. В случае больших сил притяжения между молекулами адсорбата ИАд может быть вогнутой во всем интервале концентраций. Наиболее характерной, однако, является S -образная ИАд типа БЭТ [3], которая достаточно подробно рассмотрена в ранних работах по адсорбции. Для случая вогнутой ИС детальная теория и ее экспериментальная проверка не представлены. Целесообразно рассмотреть особенности осуществления различных вариантов хроматографии в условиях ХПБН.

Теория равновесного размывания полосы во всех вариантах хроматографии основывается на уравнении для скорости движения фиксированной концентрации [2]:

$$v_c = \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{\frac{da}{dC}}. \quad (3.3)$$

3.1.1. ХПБН индивидуального вещества

Рассмотрим вид выходной кривой индивидуального компонента, подчиняющегося ИС (3.1), в случае его нанесения на участок колонки длиной l при начальной концентрации C_0 (рис. 3.1а). При движении по слою возникает волна изменяющихся концентраций с вытянутым передним (адсорбционным) фронтом («языком»), имеющая три характерные точки — I, II и III на слое и на выходной кривой. Скорость движения этих точек определяется уравнением (3.3) и ИС (3.1). Поскольку производная в уравнении (3.3) соответствует уравнению:

$$\frac{da}{dC} = \frac{\Gamma}{(1-bC)^2}, \quad (3.3.1)$$

можно из (3.3) получить выражения для скоростей движения v_c характерных точек. Точка I отвечает концентрации $C=0$ и перемещается со скоростью $v_c = \alpha/\Gamma$.

Точка II с концентрацией $C=C_0$ перемещается со скоростью $v_c = \alpha(1-bC_0)^2/\Gamma$, также в соответствии с производной (3.3.1) от ИС (3.1).

Точка III на кривой распределения отвечает обрывистому фронтально-десорбционному фронту, описывается балансом на этой границе и определяется секущей на ИС, проведенной через начало координат и точку (C_0, a_0) :

$$v_c = \frac{\alpha C_0}{a_0} = \frac{\alpha(1-bC_0)}{\Gamma}. \quad (3.3.2)$$

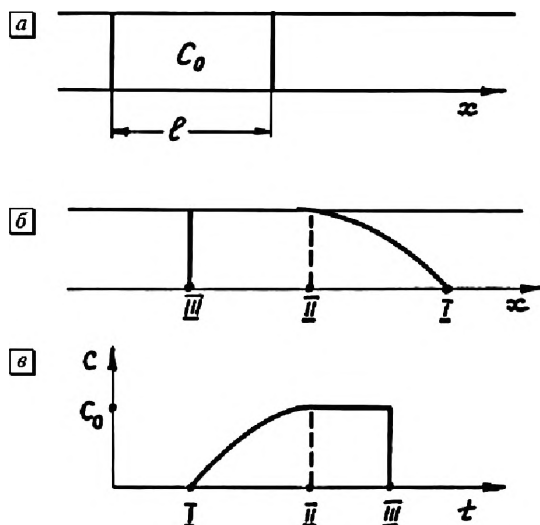


Рис. 3.1. Схема элюирования полосы из колонки при вогнутой изотерме сорбции. Распределение вещества: а) в начальный момент; б) в процессе движения по слою; в) на выходной кривой

Из приведенных выражений для u_c следует, что области малых концентраций, соответствующие коэффициенту Генри, перемешаются с максимальной скоростью и вытягиваются вперед, а большие концентрации, по мере увеличения производной, отстают по фронту. Точка III двигается быстрее точки II, при небольшой ширине слоя l нанесенной концентрации C_0 , (рис. 3.1а) может ее настигнуть, и тогда ступень превратится в пик с вытянутым языком.

Кривая распределения для концентраций, находящихся в промежутке между точками I и II, описывается уравнением, вытекающим из (3.3) после интегрирования в интервале от 0 до t по всей длине колонки L . В результате преобразований относительно C получается:

$$C = C^0 \left(1 - \sqrt{\frac{LF}{\alpha t}} \right) = C^0 \left(1 - \sqrt{\frac{Q}{tv_0 C^0}} \right) = C^0 - \sqrt{\frac{C^0 Q}{tv_0}}, \quad (3.4)$$

где $v_0 = \alpha S$ — объемная скорость потока, S — сечение колонки, $Q = mSL$ — количество неподвижной фазы в колонке. Время удовлетворяет условию: $LF/\alpha < t < LF/\alpha(1 - bC_0)^2$.

В соответствии с (3.4) выходная кривая переднего размытого фронта индивидуального вещества должна спрямляться в координатах C от $1/\sqrt{t}$ (см. рис. 3.2). Ордината h , отсекаемая прямой при экстраполяции на 0, должна равняться показанию детектора, отвечающему насыщенному пару (C^0). Видно, что данные хорошо ложатся на прямую, за исключением точек начала выхода кривой,

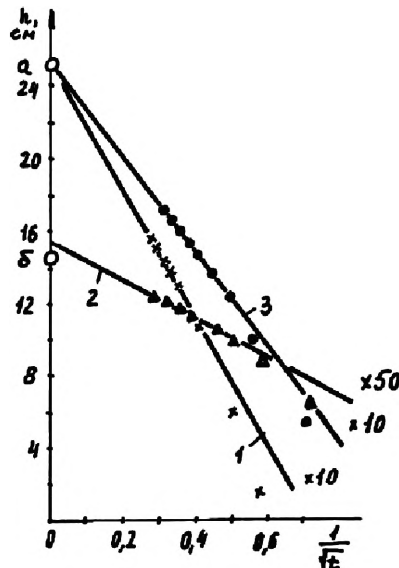


Рис. 3.2. Спрявление переднего фронта выходных кривых гексана в координатах h от $1/\sqrt{t}$. Колонка ($60 \times 0,25$ см) заполнена целитом 545 с 8% сквалана, скорость потока гелия 38 мл/мин, температура: 1 — 0° , 2 — от 50 до 0° , 3 — 21°C

на которые могла повлиять диффузия. На оси ординат отмечены высоты, отвечающие чистому гексану при 0 °С (а) и 21 °С (б). Примечательно, что несмотря на то, что прямая 1 описывает опыт с чистым гексаном при 0°, а прямая 2 — опыт с гексаном при градиенте температуры 50–0°, оба графика экстраполируются в одну точку (а), отвечающую упругости гексана при минимальной температуре на колонке. Данные прямой 3 описывают опыт с гексаном при температуре 21° и экстраполируются в точку (б). Использование такого рода графиков позволяет определять упругость насыщенного пара.

3.1.2. Ограничительная ХПБН

Ограничительная хроматография по существу является частным случаем ХПБН. Теория и экспериментальные данные, подтверждающие возможность ее реализации, приведены в (2.3.1). Показано, что в равновесных условиях зоны компонентов разделяемой смеси примыкают друг к другу и, так же как в вытеснительной хроматографии, двигаются по слою с одинаковой скоростью, определяемой скоростью движения ограничителя.

3.1.3. Фронтально-адсорбционная ХПБН бинарной смеси

Известно, что во фронтально-адсорбционном анализе при выпуклой изотерме размывание, обусловленное нелинейности ИС, не препятствует образованию ступенек. В ХПБН наблюдается обратная картина. «Языки» размывают передний фронт ступеней. При рассмотрении теории такого анализа необходимо использовать ИС смеси, которую в общем виде для n компонентов можно описать уравнением:

$$a_i = \frac{mb_i C_i}{1 - \sum_{j=1}^n b_j C_j}, \quad (3.5)$$

где $b_i = 1/C_i^0 \gamma_i$. Ограничимся обсуждением случая двухкомпонентной смеси, один компонент которой (2) обладает существенно большей упругостью пара, чем другой компонент (1): $b_2 C_2 \ll b_1 C_1$. Тогда ИС компонентов представляются в виде:

$$a_1 = \frac{\Gamma_1 C_1}{1 - b_1 C_1}; \quad a_2 = \frac{\Gamma_2 C_2}{1 - b_1 C_1}, \quad (3.6)$$

где $\Gamma_i = m/C_i^0$. Рассматривалась задача фронтального пуска смеси (с концентрациями компонентов C_{10} и C_{20}) на хроматографическую колонку, не содержащую сорбата. Первая цифра в нижнем индексе при концентрации относится к номеру компонента, вторая (ноль) — означает исходную начальную концентрацию. Хроматограмма такого анализа содержит следующие характерные точки и зоны выхода компонентов. В момент времени $t_2 = \Gamma_2 L/\alpha$, определяемый

коэффициентом Генри наиболее летучего компонента 2, начинает выходить этот компонент. Концентрация его нарастает до величины C_2^* по уравнению (3.4) до момента $t_1' = \Gamma_1 L / \alpha$, появления минимальной концентрации менее летучего компонента 1. Далее выходит смесь компонентов 1 и 2 при нарастании сигнала до проскока исходных концентраций C_{10} и C_{20} , при времени $t_1'' = L\Gamma_1 / [\alpha(1 - b_1 C_{10})^2]$ (см. 3.1.1). В зоне смеси можно говорить о скорости движения точек с заданными значениями двух концентраций C_1 и C_2 :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{C_1, C_2} = \frac{\alpha}{\frac{da_1}{dC_1}} = \frac{\alpha}{\frac{da_2}{dC_2}}, \quad (3.9)$$

(нумерация формул сохранена как в оригинале, здесь и далее опущены громоздкие выводы). Это уравнение приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка с разделяющимися переменными, откуда можно получить связь между концентрациями C_1 и C_2 и значением концентрации C_2^* в зоне чистого компонента 2.

$$\frac{C_2^*}{C_{20}} = \frac{1}{1 + b_1 C_{10} / (\Gamma_{12-1})}. \quad (3.14)$$

Примечательно, что последний результат следует непосредственно из рассмотрения баланса на границе зоны смеси (C_{10} , C_{20}) и зоны чистого второго компонента (C_2^*), а также не зависит от того, что между этими зонами существует «язык» с переменной концентрацией компонента 2. Действительно, из:

$$\frac{a_{10}}{C_{10}} = \frac{a_{20} - a_2^*}{C_{20} - C_2^*}, \quad (3.15)$$

с учетом ИС по обоим компонентам в виде (3.6) вытекает уравнение (3.14) для C_2^* . Из (3.14) следует, что при выпуклой изотерме ($b_1 < 0$) возникающая на переднем фронте зона чистого легкого компонента обогащена по этому компоненту (результат отвечает теории Тизелиуса [2]), а при вогнутой ($b_1 > 0$) — разбавлена.

Экспериментальная проверка полученной теории фронтально-адсорбционной ХПБН осуществлена для системы гексан-гептан. Установка состояла из двух последовательно соединенных колонок: форколоники I и хроматографической II. Колонка I была заполнена металлическими шариками, находилась в сосуде Дьюара при 0 °C и после нанесения в нее большого количества смеси служила источником постоянной концентрации компонентов (C_{10} и C_{20}), насыщавших поток газа-носителя. Газовая смесь из колонки I фронтально поступала в колонку II (при 16,5 °C), где происходили процессы ХПБН на неподвижной фазе (сквалан). Смесь гексана и гептана готовили в отношении 1:2. Состав контролировали по высоте суммарной ступени ($h_{\text{см}}$) и индивидуальных компонентов (h_6 и h_7), которые можно было получить, если колонку I соединить

байпасной линией с катарометром (см. рис. 3.3, А). Так отношение высот ступеней, полученных с индивидуальными веществами, равно $(h_6/h_7) = 4,03$, что отвечает отношению упругостей при температуре 0°C , $P_6^0/P_7^0 = 4,05$. Величина $h_{\text{см}}$ для совершенных растворов определяется как аддитивная сумма вкладов от каждого компонента. Предполагая одинаковые калибровочные коэффициенты по обоим компонентам, получаем следующее уравнение для расчета мольных долей компонентов в жидкой фазе:

$$\frac{h_{\text{см}}}{h_6} = N_6 + \frac{P_7^0}{P_6^0} N_7. \quad (3.16)$$

По формуле (3.16) можно было получить следующий состав по первому (гептану) и второму (гексану) компонентам: $N_1 = 0,65$ и $N_2 = 0,35$, значения по приготовлению составили 0,63 и 0,37 соответственно. На рис. 3.3 представлены результаты фронтального анализа бинарной смеси в режиме ХПБН. С использованием имеющегося экспериментального материала можно было рассчитать и сопоставить времена удерживания характерных точек на хроматограмме и кривую размытого фронта.

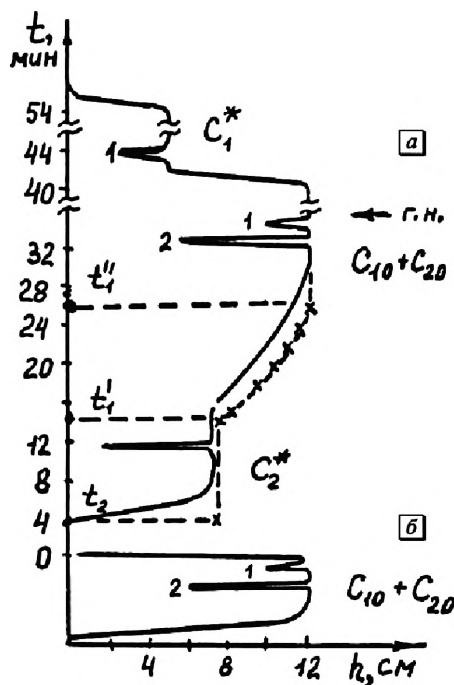


Рис. 3.3. Хроматограмма фронтально-адсорбционного и десорбционного анализа в ХПБН (сплошная линия) и расчетная кривая (пунктирная). Колонка (32×0,4 см) заполнена целитом 545 с 30% сквалана, скорость потока гелия — 46 мл/мин, температура — 16,5°C

3.1.4. Фронтально-десорбционная ХПБН бинарной смеси

Рассматриваемый случай (десорбции) характеризуется тем, что фронты между зонами обрывисты. Тогда расчеты сводятся к балансу на границе между зоной чистого компонента 1 и зоной смеси (1, 2):

$$\frac{a_1^* - a_1^0}{C_1^* - C_{10}} = \frac{a_{20}}{C_{20}}, \quad (3.17)$$

где C_1^* — концентрация компонента 1 в замыкающей зоне, где он находится в чистом виде. В данном случае ИС можно принять в общем виде (3.5). Определяя в (3.17) адсорбцию в зонах по соответствующим концентрациям, получается квадратное уравнение относительно $y = C_1^*/C_{10}$ для определения C_1^* :

$$\frac{y(1 - b_1 C_{10} - b_2 C_{20})}{1 - y b_1 C_{10}} - 1 = \Gamma_{21}(y - 1). \quad (3.20)$$

Обогащение в замыкающей зоне компонента 1 будет наблюдаться, если между концентрациями насыщенного пара компонентов (C_1^0) и подаваемой концентрацией (C_{10}) будет выполняться неравенство:

$$C_2^0 - C_{20} > C_1^0 - C_{10}. \quad (3.22)$$

Поскольку $C_2^0 \gg C_1^0$, то это неравенство выполняется.

Типичная выходная кривая, включающая адсорбционный и десорбционные фронты, представлена на рис. 3.3б. После пуска гелия на десорбционном фронте наблюдался, как предсказывалось, резкий переход от зоны смеси к зоне чистого менее летучего компонента — гептана. Из результатов элюентного анализа (см. пики на выходной кривой) были рассчитаны отношения $y = C_1^*/C_{10}$. Эта величина, как следует из теории, не зависит от процента фазы в колонке, и для сорбентов с содержанием сквалана от 2,7 до 30 % (об.) практически не менялась (в среднем составила 1,2). В то же время величина y зависит от состава исследуемой смеси. Значение y находили из (3.20) численно, методом последовательных приближений:

Следует отметить, что разделение в ХПБН, проходящее через стадии фронтально-адсорбционно-десорбционного анализа, приводит, в конце концов, к образованию зон чистых веществ. Однако, как было показано, изотермический

Таблица 3.1. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений y

Состав смеси, $C_6:C_7$	Расчет	Эксперимент
3:1	2	2–2,1
1:2	1,22	1,23
1:3	1,23	1,2–1,3

фронтальный процесс в ХПБН приводит к уменьшению концентрации в зоне образующегося более летучего чистого компонента. Для устранения этого недостатка следует использовать термический фактор.

3.2. Температурное поле в ХПБН

Известно, что в элюентной хроматографии температурное поле приводит к существенным преимуществам в том случае, если оно меняется во времени. Такое изменение осуществляется при программировании температуры и при хроматермографии [2]. Зависящее лишь от координаты температурное поле при элюентном анализе приводит к тому же эффекту, что и изотермический опыт при средней температуре. Это относится к величине разницы удерживаемых объемов компонентов при линейной изотерме. Такой же результат имеет место и для размывания полосы при криволинейной изотерме.

В термической ХД (см. 2.5.3) применение температурного поля с отрицательным градиентом приводит к полному разделению компонентов, так как реализуются многократные процессы конденсации и испарения. В ХПБН существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия, и можно считать, что процессы адсорбции и десорбции близки к конденсационным. Поэтому следует ожидать, что неподвижное температурное поле резко улучшит разделение в ХПБН при применении адсорбционно-десорбционного фронтального анализа.

На рис. 3.4 представлены хроматограммы опытов, которые свидетельствуют о положительной роли градиента температуры в ХПБН. Использовали колонку, имеющую две U-образные петли (длиной до 35 см), которые помещали в два отдельных сосуда Дьюара при температурах t_1 и t_2 , переходные участки колонки находились при комнатных условиях. В изотермических опытах первоначально выходит легкий компонент 2, образующий зону с нарастающей концентрацией, затем во время выхода смеси сигнал повышается, а в конце выходит зона чистого тяжелого компонента 1. Проведение опыта в условиях градиента приводит к существенному обогащению легкого компонента 2 на переднем фронте. С улучшением градиента зона смеси сокращается (рис. 3.4б) либо может полностью исчезнуть, и происходит полное разделение смеси (рис. 3.4в). Увеличение дозы препятствует разделению, а увеличение количества неподвижной фазы и градиента температуры улучшает разделение. Так, увеличение дозы до 0,1 мл жидкости при сохранении прочих условий опыта, представленного на рис. 3.4в, приводит к возникновению зоны смеси. Если, однако, наряду с увеличением дозы увеличить количество сквалана до 12%, то происходит полное разделение смеси. К аналогичным результатам приводит увеличение градиента температуры.

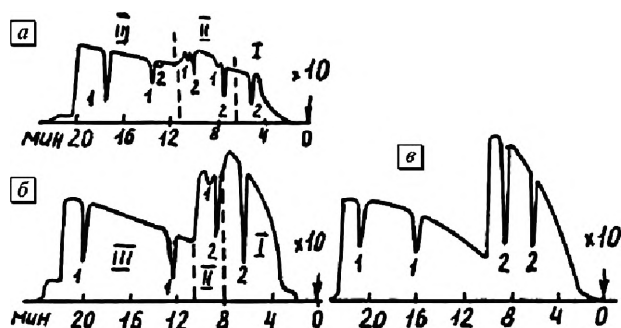


Рис. 3.4. Термическая ХПБН смеси циклогексан (1) — гексан (2), (1:1). Колонка (100×0,4 см) заполнена хроматоном с 8% сквалана, доза 0,05 мл жидкости, скорость потока гелия 37 мл/мин, температура: $t_2^0 = 0^\circ\text{C}$, t_1^0 : а — 0°C , б — 22°C , в — 46°C

Были проведены опыты также со смесью изооктан — гептан при применении в качестве неподвижной фазы α -йоднафталина. Эта смесь близкикопнящих веществ практически не делится в ХД опытах на инертном носителе. На указанной фазе делятся небольшие количества анализируемой смеси (введенные в колонку в виде пара) (рис. 3.5а), а большие дозы при перегрузках в режиме ХПБН в изотермических условиях полностью не делятся (рис. 3.5б). Применение понижающегося к выходу температурного поля приводит к резкому разделению (рис. 3.5д), в то время как такой же обратный градиент разделения не обеспечивает (рис. 3.5г). Следует отметить, что с точки зрения традиционной

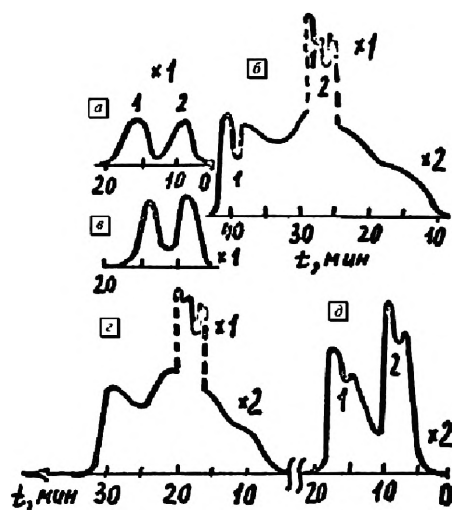


Рис. 3.5. Термическая ХПБН смеси гептан (1) — изооктан (2), (1:1). Колонка (100×0,4 см) заполнена хроматоном с 40% α -йоднафталина, доза 0,04 мл жидкости, скорость потока 50 мл/мин, температура: а — $t_1^0 = 0^\circ$, $t_2^0 = 22^\circ$ (пары); б — $t_1^0 = t_2^0 = 0^\circ\text{C}$; в — $t_1^0 = 0^\circ$, $t_2^0 = 90^\circ$ (пары); г — $t_1^0 = 0^\circ$, $t_2^0 = 95^\circ$; д — $t_1^0 = 85^\circ$, $t_2^0 = 0^\circ\text{C}$

хроматографии увеличение температуры части колонки уменьшает селективность колонки в целом, поэтому полученный результат является прямым следствием особенностей протекания процесса в ХПБН. Несмотря на то что различие в упругости изооктана и гептана незначительно, существование на фазе в процессе разделения тройной смеси позволяет использовать дополнительные межмолекулярные взаимодействия. Это обстоятельство может быть использовано в ХПБН для разделения азеотропов. Получено полное разделение азеотропной смеси бензол-циклогексан на той же колонке при градиенте температуры $78-0^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.6). Иллюстрация применения ХПБН для деления более сложной смеси (4-компонентной) приведена на (рис. 3.7). Из рис. 3.8 на примере системы из компонентов с близкими упругостями гептан-циклогексан показано, что применение ограничителя, также как и температурного поля приводит к полному разделению смеси в ХПБН.

Как указывалось выше, в ХПБН использовалось наряду с взаимодействием молекул фаза-компонент также взаимодействие молекул разделяемой смеси, компонент (i) — компонент (k) (взаимодействие $i-k$), которое не может играть

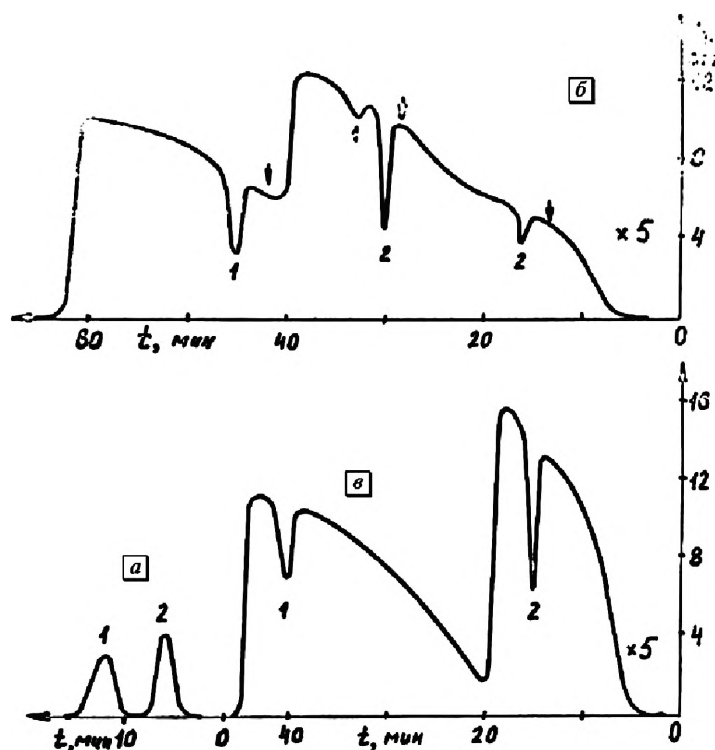


Рис. 3.6. Разделение смеси бензол (1) — циклогексан (2), (1:1). Колонка и условия те же, что на рис. 3.5. *а* — доза паров 0,8 мл, температура 23°C ; *б* — доза жидкости 0,1 мл, температура $t_1^{\circ} = 0^{\circ}$, $t_2^{\circ} = 24^{\circ}\text{C}$; *в* — доза та же, градиент температуры от 78 до 0°C

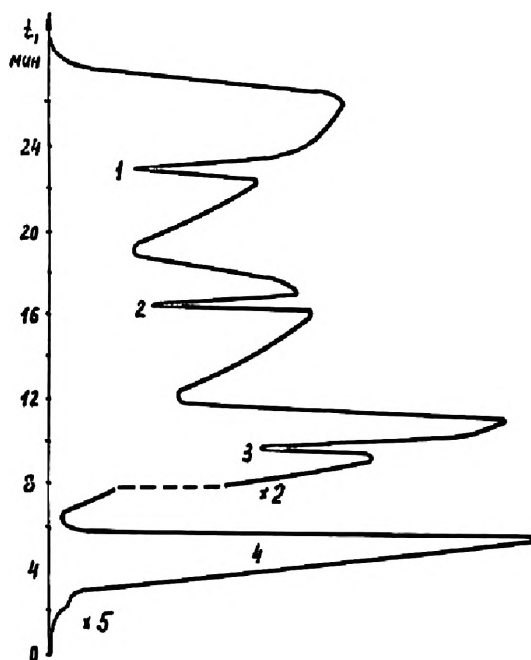


Рис. 3.7. Разделение смеси бензол (1) — гептан (2) — циклогексан (3) — гексан (4). Колонка и условия те же, что на рис. 3.5, градиент температуры — от 85 до 0 °С

никакой роли в элюентной хроматографии из-за высокого разбавления раствора. В ХПБН, так же как и в ХД, взаимодействие $i-k$ должно прежде всего сказаться на времени релаксации разделения. Укажем еще на один случай, где взаимодействие $i-k$ может играть существенную роль в разделении. Когда доля одного из компонентов тройной смеси значительно больше, чем других, то этот компонент может играть роль движущейся жидкой фазы, и его взаимодействие с другими компонентами может существенно определять объемы удерживания соседних компонентов. Иллюстрация последнего случая представлена в главе 4, на примере определения в воде содержания бутилового спирта и уксусной кислоты. Опыты проводили на пустой капиллярной колонке (с градиентом температуры) на приборе «Цвет-110» с пламенно-ионизационным детектором, который не имел отклика на воду. Поскольку бутиловый спирт образует с водой азеотроп, то на выходной кривой в первую очередь появляется его зона (компонент 2, рис. 4.19а). При дозировании водного раствора уксусной кислоты последняя, как хорошо растворимый и менее летучий компонент 1, обогащается и появляется на хроматограмме на хвосте воды (рис. 4.19б). В результате дозирования водного раствора этих двух компонентов расстояние между ними раздвигается по мере увеличения дозируемого объема (рис. 4.19в, г, д). Эти данные свидетельствуют о том, что в рамках ХПБН можно управлять селективностью.

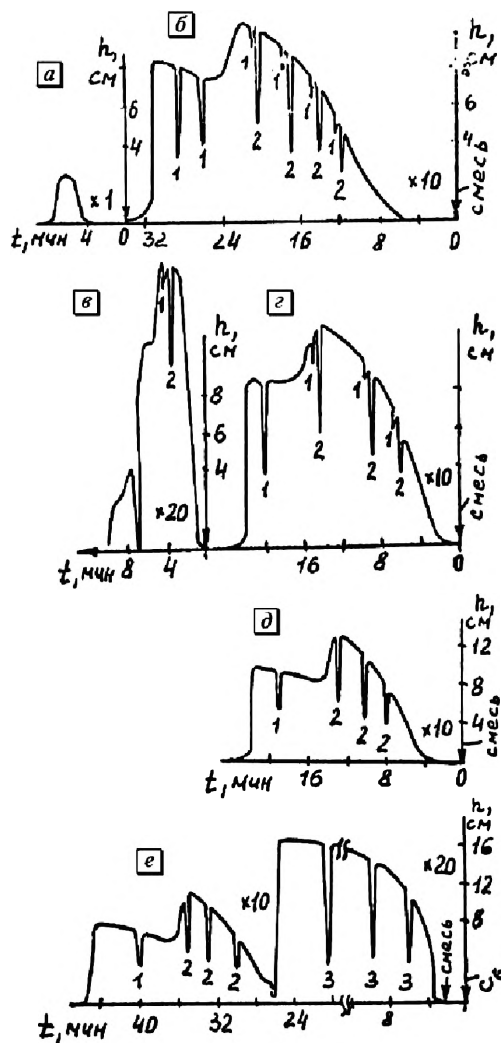


Рис. 3.8. Разделение смеси гептан (1) — циклогексан (2), (1:1). Колонка (100×0,4 см) заполнена хроматоном с 20% ТКФ, фракция 0,25–0,5 мм, скорость потока гелия 50 мл/мин, объем жидкой дозы 0,1 мл, температура: а — 10° (пары), б — 10° (жидкость), в — 58°, г — от 10 до 75°, д — от 75 до 10°, е — 10°, ограничитель — гексан (3), доза — 0,2 мл

3.3. Движущееся поле температур

Рассмотрим процессы хроматермодистилляции (ХТД) (см. 2.5.4), происходящие на сорбентах при вогнутых ИС и протекании ХПБН. Так же как и в хроматермографии [2], в ХПБН возникают условия для образования стационарного распределения вещества. В данном изложении ограничимся качественной картиной, наблюдаемой в опыте с нонаном на полисорбе. При больших концентрациях

вогнутая ИС, характерная для ХПБН, описывается уравнением БЭТ, отвечающим капиллярной конденсации. Из рис. 3.9 можно проследить, как с увеличением дозы передний фронт кривых смещается вперед в область низких температур, что отвечает выпуклому участку изотермы БЭТ. При дальнейшем увеличении концентрации кривые смещаются в область более высоких температур, что отвечает капиллярной конденсации. При чрезмерно больших нагрузках (дозы более 500 мкл) наступает стекание жидкости с адсорбента. Поскольку в равновесных условиях в режиме стационарной ХТГ выполняется уравнение баланса: $\alpha C = Wa$, где α и W — линейная скорость потока и скорость перемещения печи, то при постоянстве $\eta = W/\alpha$ должно выполняться соотношение $C/a = \text{const}$ для всех точек в пределах зоны всего компонента. В случае отсутствия неподвижной фазы ($m = 0$) и для совершенных растворов ($\gamma = 1$) соблюдается $C^0/q = \text{const}$, и величины адсорбции a (или q) увеличиваются до предельного значения, которое на шариках составляет 0,05 мл/мл. При больших температурах (и дозах) происходит стекание жидкости, искажающее форму выходной кривой. Величина участка колонки, занимаемая компонентом, зависит от общего количества этого компонента в пробе (Q), а область температур, в которой он располагается, определяется давлением его насыщенного пара.

Проведена экспериментальная проверка теории ХТД в ХПБН. Построена расчетная кривая значений концентраций, отвечающих давлению насыщенного пара *n*-гексана для каждой температуры печи. По предварительно проведенной калибровке детектора экспериментально найдена выходная кривая, удовлетворительно совпадающая с расчетной кривой.

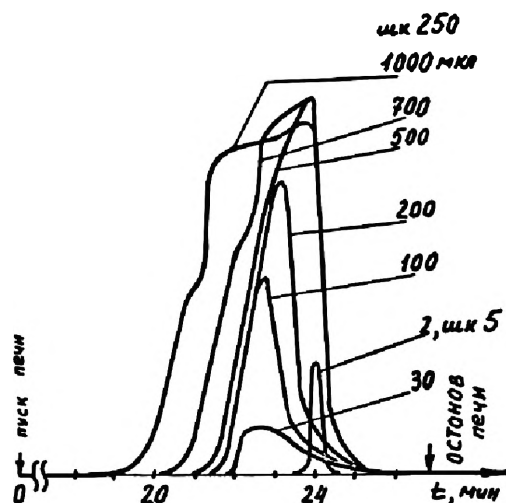


Рис. 3.9. Хроматермодистилляция нонана в режиме ХПБН. Колонка (70×0,4 см) заполнена полисорбом, скорость потока гелия 50 мл/мин, скорость печи — 4,5 см/мин

3.4. Вакантная ХПБН

В первоначальном варианте книги рассмотрена теория, позволяющая определить скорость движения возмущения по колонке, заполненной бинарной смесью при концентрациях, отвечающих вогнутой ИС в условиях ХПБН. Дана ее экспериментальная проверка и показана принципиальная возможность осуществления вакантной ХПБН. Подробно на этом методе останавливаться не будем.

Заключение к главе 3

Хроматография паров, близких к насыщенным (ХПБН), является в некотором смысле антиподом хроматографии при линейной и выпуклой изотермах сорбции (ИС). Вместе с тем ХПБН обобщает и в частном случае переходит с одной стороны в проявительную хроматографию, а с другой — в хромадистилляцию (ХД). Вогнутость ИС позволяет осуществлять два новых режима хроматографического разделения. В первом из них (ограничительном) разделение обязано воздействию на смесь находящегося впереди нее наименее адсорбирующегося компонента. Во втором случае разделение вызвано термическим полем с отрицательным градиентом температуры. Дана теория изотермических фронтально адсорбционных и десорбционных, а также вакантных вариантов метода, и результаты их экспериментальной проверки.

Селективность метода обусловлена не только различием характера взаимодействия адсорбата с сорбентом, но и взаимодействием молекул сорбата. Последнее особенно ярко проявляется в опытах с использованием температурного градиента. Возможно даже разделение на выбранной неподвижной фазе таких систем, которые в условиях обычной проявительной хроматографии не делятся.

Разнообразные варианты хроматермографии дополнены новым, теоретически изученным, вариантом хроматермодистилляции, протекающим при высоких концентрациях.

Применения метода представляются перспективными для решения трех важных задач: увеличения производительности препаративной хроматографии, анализа примесей в жидкостях и определения физико-химических характеристик растворов при высоких концентрациях.

ГЛАВА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Введение

Определение примесей в жидкостях может быть проведено либо с помощью жидкостной хроматографии, либо с применением газовой хроматографии после полного перевода жидкости в пар. Однако в отличие от газовой, жидкостная хроматография располагает малыми возможностями для обогащения примесей. Испарение жидкости приводит к дополнительным ошибкам, связанным с фракционированием пробы, и уменьшает чувствительность метода. Между тем, определение примесей в жидкостях является весьма актуальным, как в связи с заводским контролем, так и с решением задач определения загрязнений окружающей среды. Контроль примесей в воде сложен по ряду причин. Прежде всего, обычно велико число компонентов, подлежащих определению. Уже сейчас перечень нормируемых веществ в питьевой воде составляет 640 наименований, и, возможно, в ближайшие годы этот список будет расширен. Поскольку требования в отношении числа компонентов и чувствительности их определения все время растут, можно считать, что задача полного анализа примесей в воде каким-либо одним универсальным методом вряд ли будет решена. В области определения нормируемых органических компонентов требуется разработка сотен методик. При этом важно не только определение общего количества органических веществ в воде, но и получение подробной информации о содержании отдельных компонентов, оказывающих специфическое действие на живой организм уже при малых концентрациях.

В проблеме анализа вод можно выделить две основные задачи. К первой относится определение растворимых в воде веществ, содержание которых соответствует предельно допустимым концентрациям (ПДК). Вторая задача связана с определением общего содержания примеси в воде, как в растворенном, так и в капельном виде. Обе эти задачи обычно решают с помощью наиболее универсального метода разделения — метода хроматографии. Многие хроматографические методики рекомендовались СЭВ для исследования качества вод.

Из применяемых методов можно выделить прямые, когда анализируемую смесь вводят непосредственно в колонку, и косвенные, когда проводят

предварительную экстракцию определяемых веществ. При этом можно проводить как газовую экстракцию, так и экстракцию жидкими растворителями. К этим методам относятся хромато-распределительные методы и парофазный анализ [5].

Для определения примесей в органических растворителях и воде в прямом и косвенном методах возможно применение ХД. Этот метод позволяет выделять вещества, концентрировать их и определять с большой чувствительностью. Анализ можно выполнить как с помощью одной ХД, так и комбинированным методом, в котором последовательно осуществляются ХД-обогащение и хроматографическое разделение.

Выше отмечалось (см. глава 2), что разделение методом ХД приводит к обогащению компонентов. В отличие от традиционной хроматографии, при этом возможно нанесение больших количеств анализируемой смеси в жидком виде (миллилитры), что особенно важно при количественном определении малых концентраций анализируемых веществ.

В анализе методом ХД можно выделить две задачи: определение примесей а) тяжелых и б) легких (по отношению к основному компоненту). При взаимной растворимости компонентов на замыкающем крае основного растворителя сравнительно легко концентрировать менее летучие примесные компоненты. Определение легких (с меньшей температурой кипения, чем основной компонент) затрудняется тем, что примесь приходится выделять на переднем, как правило, сильно растянутом фронте основного вещества. Первый случай встречается, в основном, при определении примесей в органических растворителях или при использовании летучих растворителей в косвенных методах анализа. Второй вариант связан, главным образом, с прямыми методами анализа примесей в воде. В таком порядке мы и рассмотрим ХД-методы определения примесей.

4.1. Косвенные методы обогащения и определения примесей

При определении примесей в ограничительном варианте ХД (см. 2.3.1) опыты первоначально проводили на двух последовательных колонках 1 и 2, а затем уже на одной колонке. Первая колонка (200×0,4 см) по ходу газа-носителя, соединенная с четырехходовым краном, служила для ввода разделяемой смеси, а вторая (100×0,4 см), расположенная ближе к детектору, предназначалась для ввода ограничителя. После ввода жидкостей в колонки и ее распределения по поверхности носителя (стеклянные шарики диаметром 2 мм) через 1 мин колонки соединялись последовательно. Опыты проводили на хроматографе ЛХМ-72 с катарометром при комнатной температуре, скорость потока азота составляла 70 мл/мин. На рис. 4.1а приведена ХДГ анализа примесей октана в гексане;

в качестве ограничителя использован также гексан. В результате ХД-анализа на колонке 1 основная примесь (октан) выделяется в виде ступени протяженностью l . На замыкающем фронте гексана заметен излом обрывистого фронта, отвечающий выделению примеси гептана, накопившейся из гексана, применяемого в анализе в качестве растворителя в смеси и ограничителя.

На рис. 4.1б представлены градуировочные кривые для определения примесей в гексане октана (кривая 1) и гептана (кривая 2). Для увеличения точности измерений перед выходом ступени примесного компонента увеличивали скорость протяжки ленты самописца (до 4 см/мин). Минимально определяемая концентрация определялась количеством извлекаемого из пробы вещества, при котором измерялась ширина ступени $l \leq 1-3$ мм.

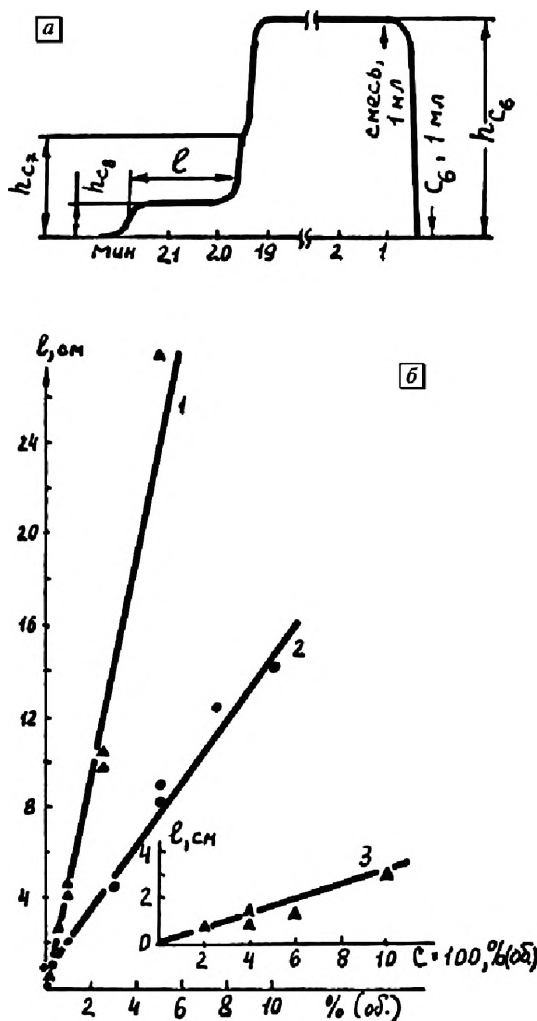


Рис. 4.1. Определение примесей в гексане, ограничитель — гексан. а — ХДГ смеси с 2,5% октана; б — градуировочные кривые, 1, 3 — октан, 2 — гептан

Градуировочная кривая 3 на рис. 4.1б построена по результатам опытов, в которых использовали лишь одну колонку (длиной 2 м). Для этого в нее первоначально вводили 1 мл ограничителя, некоторое время продували газ-носитель для освобождения части слоя от жидкости, а затем на освободившееся место носителя вводили анализируемую смесь. В соответствии с механизмом процесса ограничительной ХД (см. 2.3.6) основной компонент смеси (гексан), применяющийся в качестве ограничителя, выделяется из зоны смеси и пополняет зону ограничителя. Примесные компоненты выделяются из дозы на замыкающем фронте основного компонента. Ввод смеси в колонку можно многократно повторять и, тем самым, увеличивать объем пробы для накопления примеси. В опытах, приведенных на рис. 4.1б (кривая 3), последовательно, через каждые 8 мин вводили 10 раз по 1 мл анализируемую жидкость. На кривой видно, что минимальная определяемая концентрация составляла $1 \cdot 10^{-2} \% \text{ об.}$, при минимальной регистрируемой ширине ступени 3 мм, относительное стандартное отклонение экспериментальных значений составляло 0,1 %. Линейность представленных графиков свидетельствует об одинаковом извлечении примесей из их растворов в изучаемом диапазоне концентраций. Описанный вариант ХД-обогащения не лимитирован величиной пробы, подаваемой на анализ, что позволяет существенно повышать чувствительность измерений, и позволяет рационально использовать объем колонки. Кроме того, изотермическое обогащение до чистых жидкостей происходит автоматически в результате разделения, в то время как в элюентной хроматографии происходит прогрессирующее размывание пиков примесей, что приводит к необходимости проводить дополнительное обогащение или приходится применять специальные термические поля.

На рис. 4.2 иллюстрируется пример ХД-определения примесей как более легких, так и более тяжелых, чем основной компонент. В данном случае основным компонентом является нонан, легкими примесями — гептан и октан, тяжелыми — декан и ундекан, ограничителем — гексан. Смесь вводят однократно.

Для определения примесей, находящихся в более широком интервале $t_{\text{кип}}^{\circ}$, использовали несколько ограничителей и применяли программирование температуры. Опыты проводили на двух последовательно соединенных колонках с двумя дозаторами. На колонку 1, расположенную ближе к детектору, наносили ограничители, а в другую колонку 2, однократно вводили смесь. Так, например, для разделения примесей нормальных алканов C_8 , C_9 , C_{13} и C_{15} в гептане при концентрациях 0,1 % об., первоначально в колонку 1 наносили ограничитель C_6 . Выделение ограничителя C_6 , основного компонента C_7 и примесей C_8 , C_9 , проходило при комнатной температуре. Затем в колонку 1, вторично вводили ограничитель с более низкой упругостью пара (додекан) и обе колонки нагревали до 90°C . При этой температуре вслед за C_{12} выделялся C_{13} . Для выделения примеси C_{15} вводили ограничитель C_{14} и колонки нагревали до 130°C .

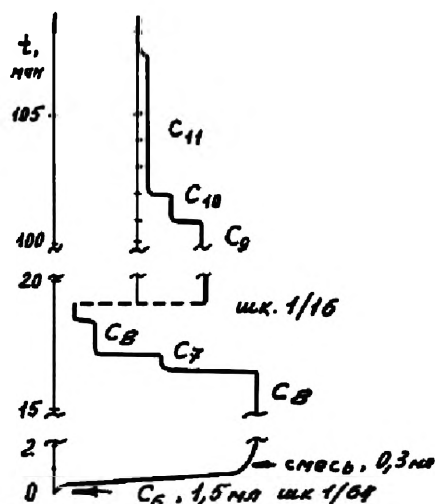


Рис. 4.2. ХДГ определения легких и тяжелых примесей в нонане. Ограничитель — гексан, доза — 1,5 мл, смесь: в 1,5 мл нонана введено 50 мкл гептана, 25 мкл октана и по 5 мкл декана и ундекана, доза смеси — 0,3 мл

Возможно также обогащение примесей в рассматриваемых углеводородных системах с помощью термического варианта ХД. На выходе ХД-колонки с градиентом температуры целесообразно применять хроматографическую колонку. Температурный режим эксперимента предусматривает наличие термического импульса, который осуществлялся погружением хроматографической колонки в сосуд Дьюара с нагретой водой. Фактически хроматографическая колонка работает в режиме ХПБН (см. главу 3), когда сказываются ограничительные явления при больших концентрациях основного компонента, вымываемого с неподвижной фазы. На рис. 4.3а представлена ХДГ определения примесей n -алканов C_9 , C_{10} и C_{11} в гептане. Пробу объемом 1 мл вводили в колонку три раза через каждые 45 мин. В указанные моменты времени на ХДГ изменяли температуру ХР-колонки до 40, 60 и 80 °С. На рис. 4.3б приведен градуировочный график для определения этим методом концентрации нонана в гептане, наименьшая определяемая концентрация составила $10^{-3}\%$ об. Предельно обнаруживаемая концентрация примесей при использовании описанного метода может быть снижена либо за счет увеличения дозы, либо путем применения более чувствительного детектора.

При определении примесей нефтепродуктов и углеводородов в воде хроматографическими методами возникают специфические трудности. Ранее описан стандартный метод анализа нефтепродуктов в воде, рекомендованный для стран — участников СЭВ в качестве унифицированного. Под нефтепродуктами, по определению, подразумеваются компоненты, экстрагируемые гексаном из воды. Возможно проведение экстракции четыреххлористым углеводородом или хлороформом. Анализу подвергается вся экстрагируемая органика,

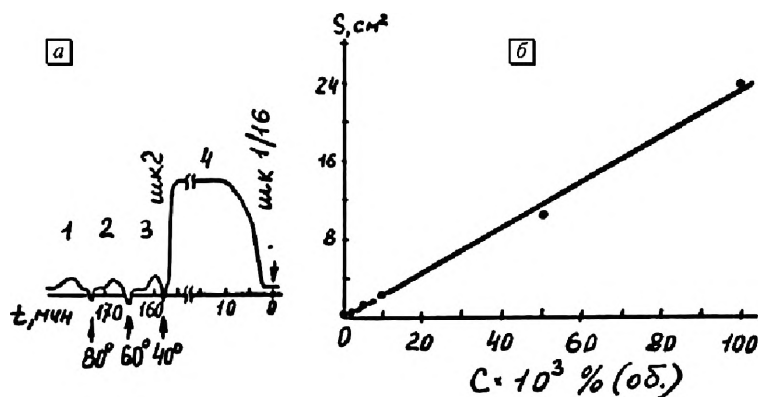


Рис. 4.3. *а* — хроматограмма опыта с использованием последовательно соединенных ХР и ХД колонок; *б* — калибровочная кривая для определения примесей нонана в гептане. 1 — ундекан, 2 — декан, 3 — нонан, 4 — гептан. ХД-колонка ($180 \times 0,4$ см) заполнена стальными шариками, градиент температуры — от 80 до 20°C , доза 3 мл; ХР-колонка ($20 \times 0,4$ см) заполнена целитом с 21 % дионилфталата

содержащаяся в воде в растворенном, капельном, пленочном виде, а также адсорбированная на твердых механических включениях. В соответствии со стандартным методом, после экстракции растворитель упаривают открытым способом под вентилятором либо в вакууме от водоструйного насоса. При высокой концентрации нефтепродукта, превышающей 1 мг/л, измеряют объем остатка после упаривания растворителя, а при концентрациях менее 0,1 мг/л экстракт подвергают хроматографическому анализу. Слабым звеном такого метода является стадия отгонки растворителя, поскольку во время этой операции теряются летучие компоненты. Метод, очевидно, пригоден лишь для анализа малолетучих соединений. В ряде работ предложено развитие указанного стандартного метода и приведены его применения для анализа примесей углеводородов до C_{36} в морской воде и сточных водах. Из табл. 4.1 видно, в каком направлении пошли авторы при модифицировании стандартной методики.

Если первоначально допустимым считалось отношение объема растворителя ($V_{\text{р}}$) к объему воды ($V_{\text{в}}$) 1 : 10, то в последующих работах стремились обойтись меньшим количеством растворителя. В результате обогащение на стадии экстракции ($O_{\text{э}}$) возросло с 10 до 100–200. При этом считается, что коэффициент распределения примесей между двумя фазами очень велик и происходит их полное извлечение. Окончательный объем экстракта после упаривания растворителя ($V_{\text{э}}$) также доводят до минимального значения (10–20 мкл), в результате обогащение на этой стадии ($O_{\text{уп}}$) достигало 1000. Таким образом, благодаря высокому обогащению, полученному на стадии подготовки пробы к хроматографическому анализу ($O = 10^5$), достигнута высокая чувствительность метода, составившая для отдельных компонентов $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Однако на стадии



Таблица 4.1. Сравнительные характеристики косвенных методов определения нефтепродуктов в воде

Автор, литературная ссылка на метод	Объем пробы воды, отбираемой на анализ, V_p , мл	Объем растворителя на одну экстракцию, мл	Число экстракций	Общий объем экстракта вместе со смывкой, V_{Σ} , мл	Объем экстракта после упаривания, $V_{\Sigma 2}$, мл	Коэффициент обогащения, О			Объем дозы экстракта, вводимой на анализ, V_d , мл	Количество вводимого в детектор вещества, $m = C_a O V_d$, мг	Концентрация примеси в воде, C_p , мг/л	Примечания
						в результате экстракции, $O_1 = V_p/V_{\Sigma 1}$	в результате упаривания, $O_{\Sigma 2} = V_{\Sigma 1}/V_{\Sigma 2}$	Общий, $O = O_1 O_{\Sigma 2} = V_p/V_{\Sigma 2}$				
Лурье Ю. Ю. 1) 2) 3)	3500	150 (гексан)	2	350	0,3	10	1200	12000	—	—	0,3-3	сумма индивид.
	3x1000	20 (CCl_4)	6	170	0,3	18	560	10000	—	—	0,3-3	
	3000	25 (гексан)	2	50	0,2	60	250	15000	0,005	75 C_p	0,1 0,005	
Смолянинов Г. А. 1) 2)	1000	5 30-50 (гексан)	2 3	10 90-150	— 1-2	100 10-6	— 45-150	100 300-1500	от 0,005 до 0,025	(0,5-2,5) C_p (1,5-37,5) C_p	более 1 0,05	сумма расчет
	4000	10 (пентан)	4	40	0,04	100	1000	100000	0,01	1000 C_p	0,02-0,1 $5 \cdot 10^{-5}$	сумма индивид.
Руденко Б. А.	1000	6 25 (гексан)	1 1	6 25	— —	170 40	— —	170 40	$3 \times 0,5 = 1,5$ 0,4	250 C_p 16 C_p	1 0,04	по ХД ступени

концентрирования наблюдаются значительные потери нефтепродуктов, вплоть до довольно тяжелых компонентов: в дизельном топливе, содержащем алканы C_9-C_{27} , потери составляют ~50 %, в топочном мазуте, содержащем $C_{14}-C_{38}$, потери составляют 5–10 %. Что касается легких нефтепродуктов бензинов и керосинов, то потери могут достигать 90 %. Низкую величину потерь (до 10 %) при извлечении примесей из морской воды можно отнести за счет процесса высаливания. К недостаткам метода концентрирования со стадией упаривания следует отнести: большие потери, изменение углеводородного состава, длительность процесса подготовки пробы (до 4 ч), большой расход экстрагента (до 100 мл на 1 л воды), необходимость предварительной очистки экстрагента. Предлагается уменьшить количество используемого экстрагента, а для интенсивно загрязненных вод исключить стадию упаривания. При анализе бензина целесообразно применять тяжелый растворитель (гексадекан). Для анализа слабо загрязненных сточных вод (менее 0,1 мг/л) нельзя обойтись без упаривания. Во всех вариантах разработанных методов предлагается вводить поправочные коэффициенты, учитывающие потери, в зависимости от типа анализируемого продукта, которые устанавливают по классификационной картотеке.

Более естественным представляется обеспечение таких условий проведения анализа, при которых исключались бы потери. Такая возможность реализуется при применении вместо упаривания стадии ХД-обогащения. В настоящем разделе было показано, что при ХД-анализе возможно по длительности ступени примеси (октана) на ХДГ определять концентрации примесей вплоть до 10^{-2} % (об.). Поскольку происходит полное выделение компонента из раствора от первоначальной его концентрации $N_{нач}$ до образования чистой жидкости ($N_{конечн} = 1$), то обогащение определяется $O = 1/N_{нач}$. Таким образом, в указанных опытах обогащение составляет $O \approx 10^4$. Необходимость отделения примесного компонента в виде ступени на ХДГ является излишней, так как в данном случае октан выделяется при высокой упругости пара (концентрации), которую можно было регистрировать катарометром. Выход малого количества примеси при высокой упругости снижает длительность ступени и, соответственно, чувствительность измерений. Кроме того, здесь не используются внутренние резервы методики, которые можно реализовать при работе с высокочувствительным детектором. Для последующих анализов экстрактов, полученных из водных проб, была собрана другая установка на базе хроматографа «Цвет-102» с хроматографическим окончанием после ХД-обогащения и с регистрацией сигнала с помощью ПИД. Схема установки приведена на рис. 4.4. Анализируемую смесь вводят в ХД-колонку (1), представляющую собой стандартную 3-метровую колонку от прибора, подсоединенную непосредственно к испарителю. Трубку, предварительно заполненную металлическими шариками, сгибали таким образом, что первая секция помешалась внутри керамической печи (2) с градиентной

обмоткой. Печь надвигалась на всю секцию, включая место подсоединения колонки к испарителю. На вторую секцию колонки можно было надвигать сосуд Дьюара (3) для поддержания постоянной температуры 0° или 20°С. Выделение из ХД-колонки основного компонента введенной смеси (растворителя) регистрируется в рабочей камере детектора по теплопроводности (4), который находится в отдельном термостате при 250°С. Растворитель выпускают через тройник (5) в атмосферу и одновременно, для сокращения времени опыта, устанавливают краном (14) максимальную скорость газа-носителя, а сосудом Дьюара (3), максимальную температуру на конце ХД-колонки. Потенциометр (15) регистрирует ступенчатую выходную кривую, получаемую в результате ХД-анализа (хроматодистограмма, ХДГ). При появлении замыкающего фронта растворителя производят переключение потоков. Когда измерения проводятся только по ХДГ, стремятся растянуть ступени примесных компонентов, для чего уменьшают скорость потока краном (14) и снижают температуру в сосуде Дьюара (3). Для исключения чрезмерного размывания фронтов примесей при дозировании и повышения эффективности разделения на хроматографической колонке поток после ХД-колонки переводят на ловушку (7), где концентрируют примеси при низкой температуре, а затем термически десорбируют и поглощают на хроматографической колонке (11) для последующего разделения.

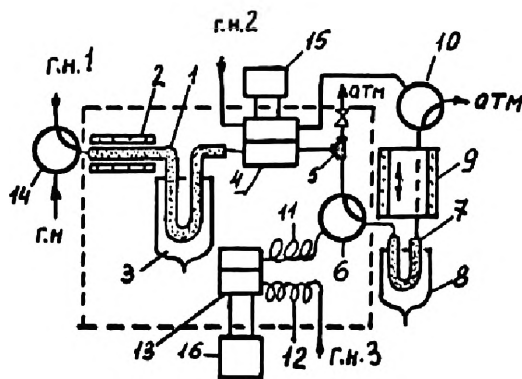


Рис. 4.4. Схема установки для косвенного определения примесей в воде. 1 — ХД-колонка; 2, 9 — печь; 3, 8 — холодильник; 4 — ДТП; 5 — тройник; 6, 10 — кран; 7 — ловушка; 11, 12 — ХР-колонка; 13 — ПИД; 14 — кран с электроприводом; 15, 16 — потенциометр

Во время отбора примесей (5–10 мин) температуру шкафа термостата (обозначен на схеме рис. 4.4 пунктиром) поднимают до 250°С, а ловушку (7) помещают в сосуд Дьюара при температуре 20° (или 0°С). Перед разделением накопленных примесей снижают температуру шкафа до комнатной, соединяют капилляром разделительную колонку (11) с ловушкой (7), удаляют холодильник (8), подсоединяют краном (10) поток газа-носителя (из сравнительной камеры ДТП) на продувание ловушки (7) в обратном направлении, и надвигают

на эту ловушку печь (9) с температурой 250°C. Таким образом, обеспечивается десорбция компонентов из ловушки и последующее их разделение на колонке (11) в режиме программирования температуры. Колонка (12) служит для компенсации дрейфа нулевой линии. Все три колонки (7, 11, 12) имели длину 1 м, диаметр 3 мм, были заполнены неподвижной фазой силикон SE-30 на Хроматоне N и предварительно кондиционированы потоком газа-носителя при максимальной температуре опыта.

В варианте анализа, выполненном только с помощью ХД, обычно проводили экстракцию октана из 1 л воды 6 мл гексана. На анализ вводили три раза по 0,5 мл экстракта при начальной температуре конца ХД-колонки 17°C и скорости 70 мл/мин. В конце опыта устанавливали температуру и скорость, соответственно, 0°C и 2 мл/мин. Была получена линейная калибровочная кривая, построенная в координатах: площадь примесного компонента на ХДГ от концентрации октана в воде. Минимальная концентрация октана в воде, определяемая по этому графику, составила $10^{-4}\%$ (об.) (или 1 мг/л), при этом, в отличие от опытов, приведенных на рис. 4.1, время анализа сокращено в пять раз. В аналогичных условиях получена ХДГ, приведенная на рис. 45а, анализировалась смесь углеводородов (3–6), взятых по 2 мкл в 1 л воды, а гептан (2) обогащен из растворителя. Ступени на ХДГ отвечают либо чистому компоненту, либо их смесям. Кривые такого рода позволяют получить разгонку примесных компонентов по $t_{\text{кпп}}$. Требования к условиям ХД разделения компонентов существенно упрощаются при последующем их хроматографическом разделении и регистрации с помощью ПИД. Для анализа такой смеси углеводородов (рис. 4.5б) экстракцию можно было проводить большим количеством гексана (25 мл), дозировали 0,4 мл экстракта, не нужно было снижать температуру и скорость в конце ХД-процесса концентрирования. Наименьшая определяемая в этих опытах концентрация в гексане составила 6 мг/л для суммы всех компонентов указанной смеси, что отвечает концентрации 0,03 мг/л в воде на каждый компонент, при коэффициенте обогащения за счет экстракции 40. Такая концентрация на порядок ниже предельно допустимой концентрации

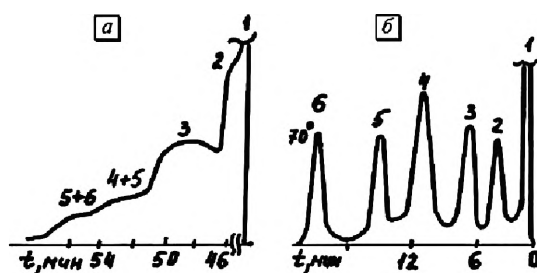


Рис. 4.5. Определение примесей углеводородов в воде после экстракции гексаном а — ХДГ; б — хроматограмма на шкале $20 \cdot 10^{-10}$ А. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — толуол, 4 — октан, 5 — этилбензол, 6 — нонан

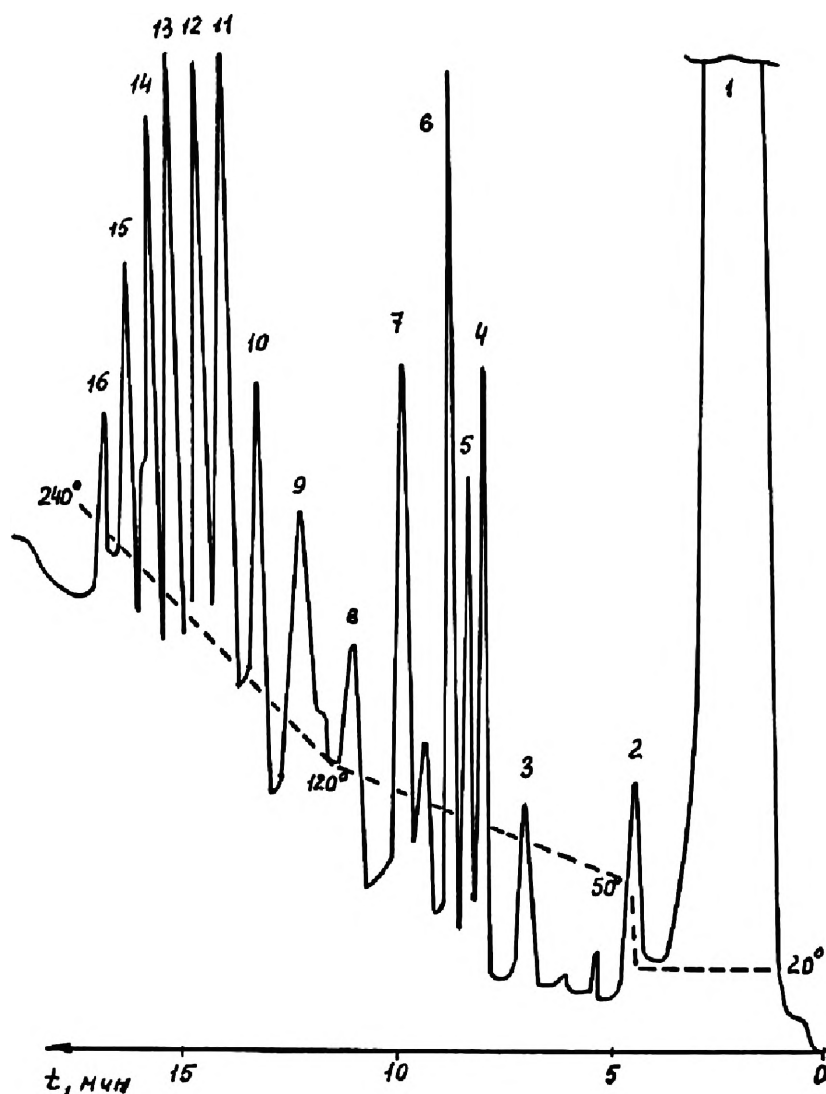


Рис. 4.6. Хромограмма алканов, экстрагированных из воды четыреххлористым углеродом 1 — CCl_4 ; 2 — 16 — алканы, соответственно, от C_7 до C_{21} , шкала $5 \cdot 10^{-10}$ А; скорость потока азота — 50 мл/мин

(0,3 мг/л) для содержания углеводородов в воде. Данный метод применялся также для определения n -алканов C_7 – C_{21} в экстракте четыреххлористого углерода (рис. 4.6). Чувствительность анализа по отдельным компонентам составляла около 0,1 мг/л и лимитировалась примесями, присутствующими в используемых растворителях.

Установка, аналогичная описанной выше, была собрана в ВОДГЕО¹ на базе хроматографа «Цвет-102» с обогатительной приставкой, в которой помещалась

¹ Работу проводили совместно с сотрудниками ВОДГЕО — В. А. Немцевым и А. Д. Хохловой.

колонка-ловушка (7) (см. рис. 4.4). Термостат ХД- и ХР-колонок соединяли с термостатом приставки с помощью обогреваемого перехода. Использовалась ХД-колонка ($300 \times 0,3$ см), заполненная стальными шариками (диаметром 0,5 мм). Температуру конца колонки в начале опыта задавали от -20 до $+50^\circ\text{C}$, температура десорбции составляла $+200^\circ\text{C}$, скорость потока азота — 40 мл/мин. Разделительная колонка и ловушка ($100 \times 0,3$ см) были заполнены 2% силикона SE-30 на целите 545. Разделение проводили в режиме программирования температуры от -5 до $+225^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Скорость потока газа-носителя — 35 мл/мин, величина дозы — 200 мкл. Были изучены вопросы, связанные с полнотой извлечения примесей и предельными возможностями ХД-метода.

Проведены опыты по извлечению гексадекана из его раствора в гексане. Использованы хроматографически чистые реактивы. На рис. 4.7 представлена калибровочная кривая, содержащая две оси абсцисс, соответствующих концентрации $n\text{-C}_{16}$ в гексане (верхняя) и количеству введенного $n\text{-C}_{16}$ с пробой. Этой же калибровке отвечает опыт с дозой в 1 мкл чистого гексадекана. Все точки находятся на одной прямой, что свидетельствует не только об одинаковом, но и полном (без потерь) извлечении примеси при ХД-обогащении. Как видно из рис. 4.7, можно измерять пик площадью 1 см^2 на шкале электрометра 10^{-10} А при концентрации $n\text{-C}_{16}$ в гексане около $10^{-4}\%$. Если использовать растворитель

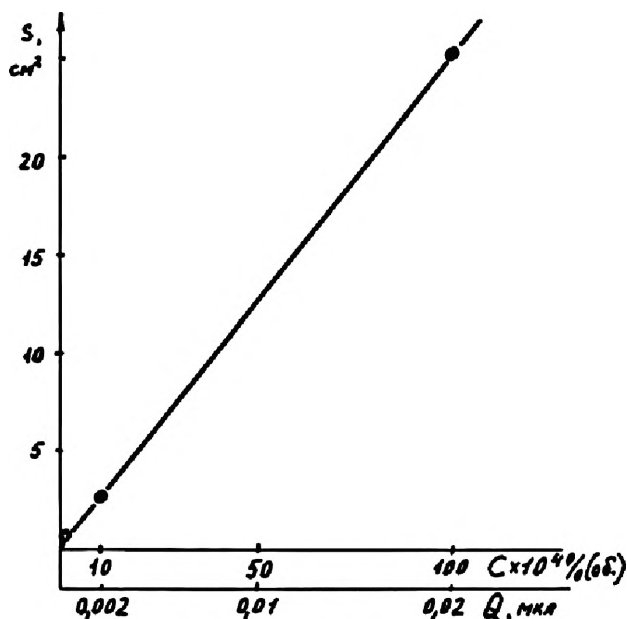


Рис. 4.7. Калибровочная зависимость площади пика гептадекана (S) от концентрации его в растворе с гексаном (C) или количества его в пробе (Q) при проведении термического варианта ХД-обогащения, шкала $10 \cdot 10^{-10}$ А



такой чистоты, то при обогащении за счет экстракции, равном примерно 40 можно определять в воде примеси при концентрации 0,025 мг/л. Этот предел можно значительно понизить, используя более чувствительные шкалы.

При анализе реальных водных объектов чувствительность измерений существенно ограничивалась примесями в растворителе. Так, используемый для экстракции гексан марки «Ч» даже после предварительной лабораторной перегонки содержал легкие примеси (гептан и октан), по результатам ХД-анализа — около $5 \cdot 10^{-3} \%$, а более тяжелые компоненты — на уровне $5 \cdot 10^{-4} \%$.

В дальнейшей работе проведено исследование возможности оценки потерь легких компонентов при упаривании в стандартном методе. В табл. 4.2 представлены результаты анализа двух смесей, содержащих в гексане две фракции C_7-C_{12} и $C_{13}-C_{19}$ в соотношениях 1:3 и 10:1. Получены результаты определения суммарного содержания этих примесей в исходном растворе ХД-методом и после упаривания гексана обычным ХР-методом. Из этих данных следует, что ошибки в определении общего содержания примесей не позволяют оценить величину потерь легких компонентов при упаривании гексана. Даже в пределах узких бензиновых и керосиновых нефтяных фракций, учитывать потери следует проводить дифференцированно по отдельным компонентам.

Для более детального изучения этого вопроса была приготовлена смесь на основе хроматографически чистых нормальных углеводородов C_7 , C_8 , C_9 , C_{12} и C_{13} (с содержанием этих компонентов в одинаковых объемных концентрациях). Смесь затем была разбавлена гексаном до суммарной концентрации 0,05 % (об.). Из результатов ХД-анализа следует (табл. 4.3), что в процессе ХД-обогащения примесей не происходит изменений во фракционном составе смеси C_7-C_{13} по сравнению с исходным составом. Это обстоятельство также свидетельствует о полном извлечении всех компонентов, в том числе и гептана, наиболее близкого к растворителю по летучести. Упаривание приготовленной смеси от объема 36 мл до 0,56, с последующим ХР-анализом показало, что доля фракции C_7-C_8 уменьшается (табл. 4.3, столбец 3).

Таблица 4.2. Суммарное содержание примесей алканов C_7-C_{19} в гексане до и после его упаривания

Соотношение фркций C_7-C_{12} и $C_{13}-C_{19}$	ХД-анализ			ХР-анализ		
	Концентрация, % об.	Стандартное отклонение, $\pm \sigma$, % об. $\times 10^2$	Относит. ошибка, %	Концентрация, % об.	Стандартное отклонение, $\pm \sigma$, % об. $\times 10^2$	Относит. ошибка, %
1:3	0,049	0,93	19	0,041	0,64	16
10:1	0,041	0,74	18	0,041	0,11	3

Таблица 4.3. Изучение потерь алканов C_7 и C_8 при упаривании гексанового раствора, содержащего смесь алканов C_7 – C_{13}

Приготовление	ХД-анализ исходного раствора	ХР-анализ раствора после упаривания	Расчет по теории перегонки
1	2	3	4
40	39	29	28

Величину потерь при упаривании можно оценить на основе теории однократной перегонки, которая описывается уравнением релеевской дистилляции [4]:

$$O = \frac{x}{x_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}, \quad (4.1)$$

где x_0, x — мольная доля примесного, менее летучего компонента I до и после упаривания раствора; V_0, V — объем растворителя до и после упаривания раствора, α — относительная летучесть компонентов (так называемый коэффициент разделения), определяемая $\alpha = P_2^0/P_1^0$. Уравнение (4.1) выведено в предположении, что концентрация примеси мала, это выражение характеризует обогащение (O) примесного компонента в растворе и позволяет оценить величину потерь (P_r) менее летучего компонента при упаривании растворителя:

$$P_r = \frac{V_0 x_0 - V x}{V_0 x_0} = 1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (4.2)$$

Из (4.1) и (4.2) следует, что коэффициент обогащения при упаривании и относительная величина потерь не зависят от исходной концентрации компонента в растворе, а определяются изменением объема раствора и относительной летучестью растворителя и примеси. В табл. 4.4 приведены примеры расчета O и P_r для ряда случаев, отвечающих нашим измерениям и опытам, проведенным в литературе. Значения V_0/V после обработки литературных данных взяты из табл. 4.1.

Как следует из табл. 4.4, теоретические потери легких компонентов (гептана и октана) при упаривании растворителя могут составлять примерно от 30 до 80 %, что согласуется с наблюдаемыми значениями потерь бензиновой фракции при анализе сточных вод. Фактические потери, в особенности тяжелых компонентов при анализе микроконцентраций, могут быть значительно выше из-за явлений адсорбции на поверхности сосудов, уноса плохо растворимых компонентов в капельном виде при экстракции и интенсивном испарении и т. д. Этим объясняются много более высокие потери тяжелых нефтепродуктов (керосин, дизельное топливо) при выделении из водной пробы, чем предсказывается по теории однократной перегонки (см. табл. 4.4, на примере декана). Из приведенных данных можно заключить, что наиболее вероятным источником потерь

легких компонентов при анализе вод стандартным методом является упаривание растворителя. В соответствии с теорией, в наших опытах доля оставшихся компонентов С7 и С8 в смеси должна составлять 28 %, что хорошо согласуется с полученной экспериментально цифрой (табл. 4.3). Применение вместо гексана в качестве растворителя четыреххлористого углерода, более близкого по летучести к гептану и октану, должно приводить к большим потерям этих компонентов при упаривании (табл. 4.4).

Таким образом, проведенный анализ возможностей косвенного метода определения примесей в воде показывает, что в стандартном варианте с упариванием необходимо делать дифференциально поправку на величину потерь каждого компонента примесей. ХД-вариант позволяет избежать потерь примесей и поэтом поднять чувствительность измерений. В обоих случаях необходимо учитывать чистоту используемого растворителя.

С учетом вышеприведенных требований были проведены сравнительные определения примесей нефтепродуктов в сточных водах московского НПЗ ХД-методом, стандартным хроматографическим методом с упариванием и ИК-методом. В первом методе в качестве экстрагента применяли гексан, в последних двух — четыреххлористый углерод.

Таблица 4.4. Обогащение примесей (O) и величина их потерь (P_r) при упаривании растворителя, рассчитанные по формуле релеевской дистилляции

Изменение объема при упаривании, V_0/V	Система			Коэф- фициент обогащения, O	Потери примеси, P_r , %
	Наименование компонентов		Относи- тельная летучесть, α		
	раствори- тель	примесь			
37 наши измерения	гексан	гептан	3,3	12,5	66
	гексан	октан	10,7	26,5	29
	гексан	декан	100	35,7	3,6
	CCl_4	октан	8,7	24,4	34
100	гексан	гептан	3,3	25,1	75
	гексан	октан	10,7	65	35
	гексан	декан	100	95,5	4,5
1000	гексан	гептан	3,3	126	87
	пентан	гептан	10,7	526	48
	гексан	октан	10,7	526	48
	гексан	декан	100	933	6,7

На рис. 4.8 представлена типичная хроматограмма примесей в такой воде, полученная после ХД-обогащения. Значения суммарного содержания примесей, найденные тремя методами, приведены в табл. 4.5, из которой видно, что ХД- и ИК-методы удовлетворительно согласуются, а стандартный метод дает

Таблица 4.5. Сопоставление определения состава водных стоков МНПЗ тремя методами

Метод анализа	Концентрация, мг/л		
ХД	12,3	25,6	25,6
ХР стандартный	2,9	1,5	1,9
ИК	22,6	23,7	23,8

заниженные на порядок значения. Фактические потери в последнем методе оказались ниже предсказываемых по теории простой перегонки по вышеуказанным причинам.

Как было показано выше, описанный ХД-косвенный метод определения примесей имеет достаточный запас по чувствительности. Поэтому представляется возможным упростить методику и аппаратное оформление ХД-установки так, чтобы проводить выделение примесей в изотермических условиях. Это дает возможность исключить градиентную печь, укоротить ХД-колонку и тем самым снизить длину коммуникаций, на которых примесные компоненты могут задерживаться и долго вымываться в последующих холостых опытах. Однако при таком режиме работы примеси, накапливаясь, как и раньше, на замыкающем фронте, могут частично теряться во время выхода первой зоны растворителя (см. 2.3.3). Величину таких потерь можно оценить и учесть.

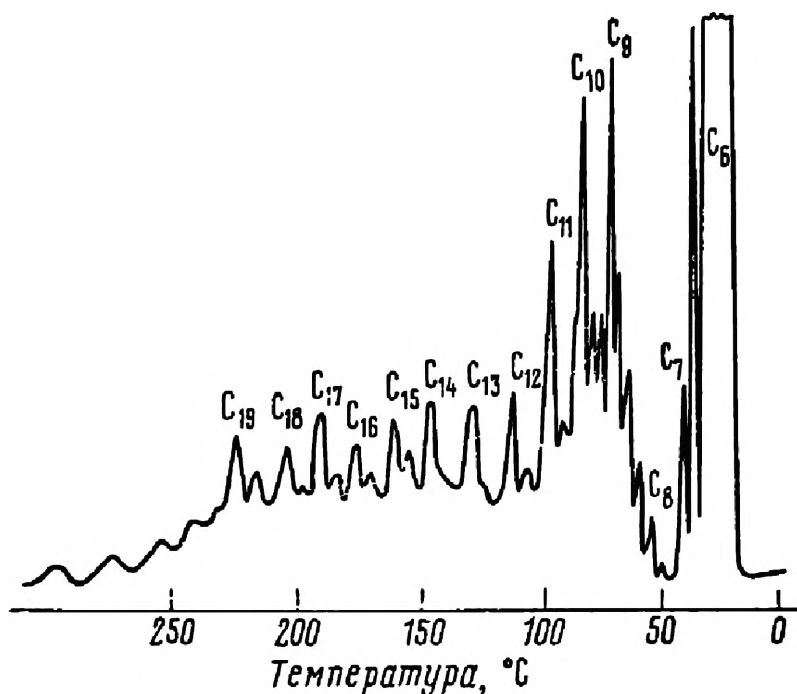


Рис. 4.8. Хроматограмма сточной воды московского нефтеперерабатывающего завода

Как было показано, формула (2.8) — зона наиболее летучего компонента (2 — растворителя) выделяется ступенью на ХДГ в объеме $V_2 = Q_{\text{см}}/C_2^0$, где $Q_{\text{см}}$ — количество нанесенной пробы, C_2^0 — концентрация, отвечающая насыщенному пару компонента (2). Если принять долю примесного компонента в исходном растворе равной N_1 , то доля потерь компонента (1) при выходе зоны растворителя составляет:

$$\frac{V_2 C_1^0 N_1}{Q_{\text{см}} N_1} = \frac{C_1^0 N_1 Q_{\text{см}} / C_2^0}{Q_{\text{см}} N_1} = \frac{C_1^0}{C_2^0} = \beta_{12}. \quad (4.3)$$

Таким образом, величина потерь примесей определяется отношением давлений насыщенного пара компонента и растворителя. Для соседних членов гомологического ряда алканов (гексана-гептана) потери составляют около 30 %. Такие потери автоматически учитываются при проведении калибровки метода. Для этого необходимо независимым методом определить состав смеси, используемой для калибровки. Загрязненность растворителя (гексана) не позволяет

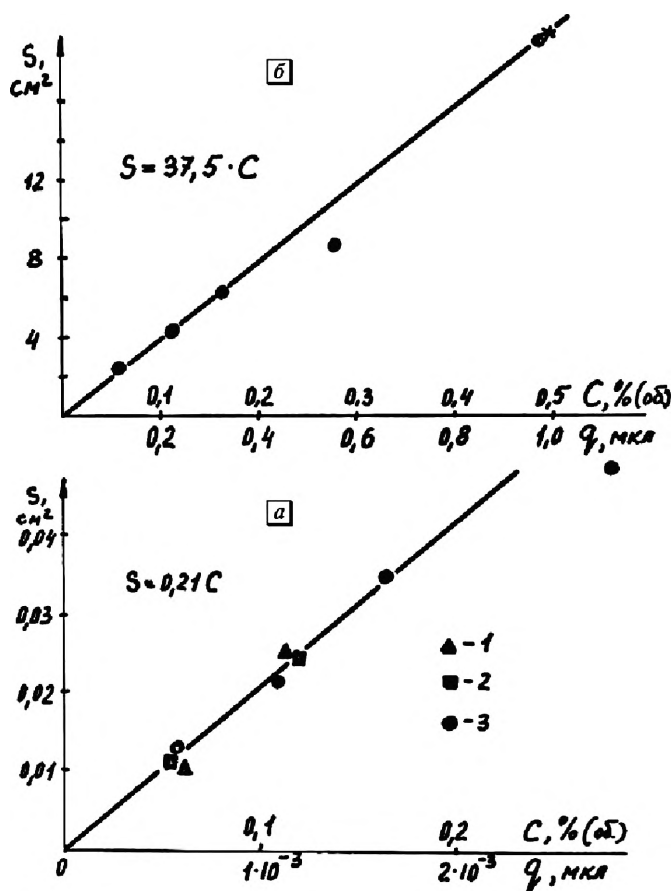


Рис. 4.9. Калибровка ПИД (а) и изотермического ХД-метода (б) по растворам алканов в гексане 1 — C_{13} , 2 — C_{12} , 3 — C_7 . Шкала $10 \cdot 10^{-8}$ А

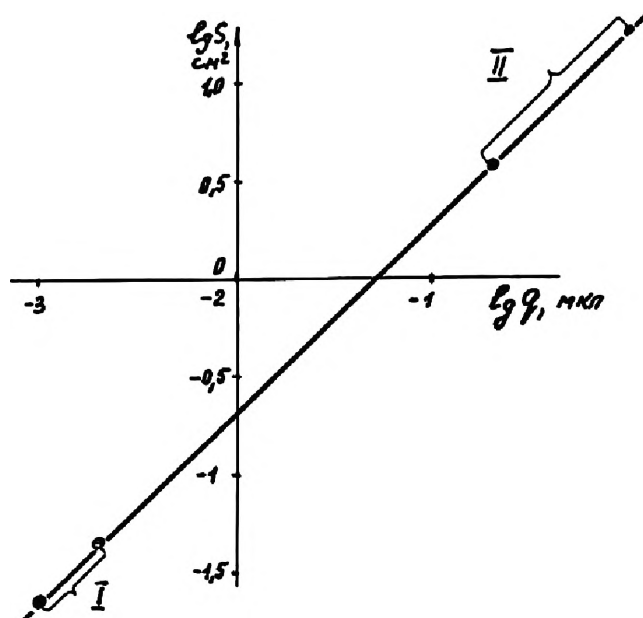


Рис. 4.10. Абсолютная калибровка установки при определении гептана в гексане изотермическим ХД-методом, шкала $10 \cdot 10^{-8}$ А. I — ХР-опыты; II — ХД-опыты

приготовить растворы при концентрациях алканов C_7 , C_{12} и C_{13} ниже 0,05%. Точность приготовления была проконтролирована хроматографически на той же разделительной колонке, которая использовалась в ХД-установке. Соответствующий калибровочный график детектора представлен на рис. 4.9а. Состав смесей найден нормированием площадей пиков на хроматограмме. С этими же растворами были проведены ХД-опыты и получена калибровка в целом всей ХД-методики (рис. 4.9б). Поскольку величины дозы смеси в хроматографических и ХД-опытах были, соответственно, 1 и 200 мкл, то во втором случае вводились во столько же раз большие количества примесного компонента (q), и регистрация проводилась на значительно более грубых шкалах электрометра. На графике рис. 4.9б можно было поместить контрольную точку, отвечающую площади пика при дозировании в хроматограф 1 мкл чистого гептана. Это свидетельствует о том, что с точностью проведенных наших измерений нельзя было уловить различия в площади пиков из-за потерь компонента с растворителем. Справедливость полученных данных по калибровке в широком диапазоне исследуемых доз, а также согласование графиков рис. 4.9а и б можно заметить из рис. 4.10, на котором в координатах $\lg S$ от $\lg q$ объединены результаты этих опытов. Видно, что данные ХР- и ХД-опытов лежат на одной прямой. Отношение наклонов графиков рис. 4.9а и б равно 180, что примерно отвечает отношению величин доз в этих опытах. Воспроизводимость ХР- и ХД-измерений проверялась на исходном гексане, который содержал 0,958% гептана, и составила,



по результатам 5–7 измерений, от 5 до 15 % (относит.). Если в ХР-опытах тяжелые компоненты в исходном гексане не были видны на шкале $5 \cdot 10^{-10}$ А, то применение ХД-анализа позволило обогатить их содержание до заметной величины на шкале $50 \cdot 10^{-10}$ А. Концентрация этих примесей колеблется от $2 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-2}$ %. Относительная ошибка воспроизводимости определения малых концентраций достигала 30 %. В пересчете на водный раствор при обогащении за счет экстракции, равном 40, была возможность в зависимости от определяемого компонента проводить измерения в диапазоне от 0,05 до 10 мг/л.

4.2. Прямые методы определения примесей в воде

В предыдущем разделе отмечено, что применение косвенных методов анализа примесей в воде связано с рядом трудностей, которые проявляются в особенности при определении сравнительно летучих компонентов, мало отличающихся по упругости паров от упругости паров растворителя. При этом происходят потери анализируемых веществ, поскольку более летучие компоненты, чем растворитель, этим методом невозможно определять. Искажения результатов возникают также из-за отсутствия чистых растворителей и присутствия в них примесей.

В прямом методе, излагаемом в настоящем разделе, указанные трудности исключаются, поскольку анализу подвергается исходная водная проба, которая вводится в хроматограф без растворителя. Правда, в отличие от косвенного метода, в прямом методе отсутствуют такие эффективные стадии концентрирования, как экстракция и упаривание, позволяющие достигнуть обогащения на несколько порядков. Однако в ряде случаев такое обогащение не нужно, поскольку за счет увеличения дозы на предварительной ХД-стадии выделения примесей достигается достаточная чувствительность. Основное достоинство прямого метода заключается в том, что анализу подвергается непосредственно исходный объект, благодаря чему исключается возможность искажения исходного состава. При операциях экстракции такое искажение состава является неизбежным хотя бы из-за различной растворимости компонентов. В отличие от многих вариантов парофазного анализа в ХД-анализе не нужно знать или определять коэффициенты распределения или поддерживать условия эксперимента, обеспечивающие их постоянство [5].

Прямой метод определения органических примесей в воде обладает следующими двумя особенностями, облегчающими анализ.

1. В разделе 7.2 при рассмотрении ХД-метода измерения коэффициентов активности растворов выведено уравнение для объема удерживания зоны бинарной смеси в случае реального раствора:

$$V_2 = \frac{Q}{C_2^0 \gamma_2}, \quad (4.4)$$

где Q — количество смеси, C_2^0 — концентрация насыщенного пара летучего компонента (2), γ_2 — его коэффициент активности в растворе. Как правило, вода с нефтяными углеводородами образует растворы с большими положительными отклонениями от закона Рауля и γ может быть много больше единицы. В соответствии с уравнением (4.4) это приводит к весьма малой величине V_2 , т.е. примесный компонент (в зоне 1, 2) выходит из колонки в небольшом объеме. Так как многие углеводороды плохо смешиваются с водой, можно записать уравнение для упругости пара (P_2) примеси над водным (I) и органическим (II) растворами:

$$P_2 = P_2^0 N_2^I \gamma_2 = P_2^0 N_2^{II}, \quad (4.5)$$

где N_2^I , N_2^{II} — мольная доля компонента (2) в водной и органической фазе, P_2^0 — давление его насыщенного пара. В водной фазе имеют место большие значения γ_2 , а в органической $\gamma_2 \approx 1$, поэтому:

$$\gamma_2 = 1/N_2^I, \quad (4.6)$$

где γ_2 — равно обратной величине растворимости компонента (2) в фазе I. Так, для октана при растворимости в воде 0,72 мг/л получаем $\gamma_2^I \approx 8,3 \cdot 10^6$. Высокое значение γ_2^I означает, что органические вещества стремятся покинуть водную фазу.

2. Другое обстоятельство, облегчающее прямое определение примесей в воде, связано с тем, что вода практически не детектируется применяемым пламенно-ионизационным детектором (ПИД), обладающим высокой чувствительностью к органическим веществам. В ряде прямых хроматографических методов анализа обычно также используют селективную нечувствительность ПИД к воде, однако опыт проводят при более высоких температурах (выше 70 °С), что существенно ухудшает режим работы этого детектора. В методе ХД в конце колонки поддерживается температура 20 °С, при этом упругость паров воды незначительна. Кроме того, в случае температурного градиента на ХД-колонке происходит концентрирование, а в обычной элюентной хроматографии полоса прогрессирующе размывается.

Прямой анализ воды проводили на приборе, собранном на базе хроматографа «Цвет-102» с ПИД. Принципиальная схема установки изображена на рис. 4.11. Хромадистилляционную (ХД-1) и хроматографическую (Хр-2) колонки соединяли через шестиходовый тефлоновый кран (3) последовательно либо так, чтобы вода из ХД-колонки не поступала в разделительную Хр-колонку в то время, когда на последней производится анализ. В первоначальном положении крана при последовательном соединении колонок жидкую пробу наносят через дозатор

(4) на ХД-колонку (1), где происходит ее распределение по слою. В результате ХД-процесса летучие примеси выделяются в течение нескольких минут и переводятся в Хр-колонку для последующего покомпонентного разделения с детектированием на ПИД (5). При другом положении крана газ-носитель, поступающий через второй дозатор (6), обеспечивает нормальную работу Хр-колонки. По окончании анализа (или после нескольких анализов) накопившуюся воду выдувают с ХД-колонки в атмосферу при 100 °С.

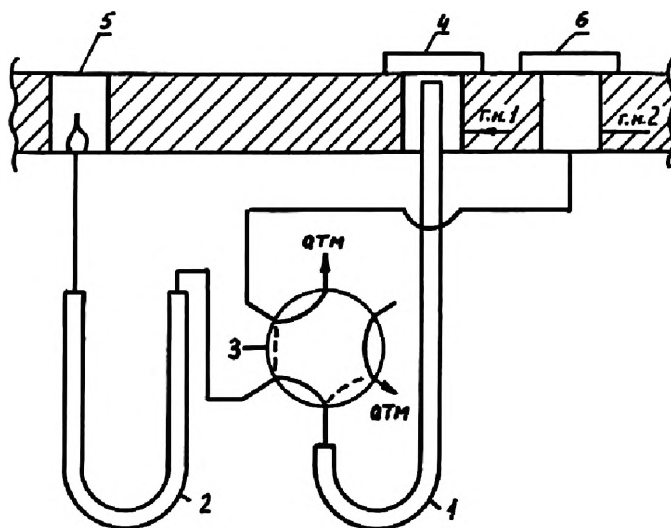


Рис. 4.11. Схема установки для прямого ХД-анализа воды: 1 — ХД-колонка, 2 — Хр-колонка, 3 — кран, 4, 6 — инжектор, 5 — ПИД

В зависимости от поставленной задачи применяли различные ХД- и Хр-колонки. В изотермических опытах, при выделении углеводородов, в качестве ХД-колонки применяли стеклянные спиральные колонки (300×0,3 см), поставляемые с хроматографом «Цвет», заполненные стеклянными шариками, диаметром 1 мм. Начальный участок колонки заходил примерно на 10 см в испаритель, где температура поддерживалась около 100 °С. Для деления спиртов применяли стальные и стеклянные U-образные трубки длиной от 30 до 70 см, диаметром 3×1 мм, заполненные либо металлическими, либо стеклянными шариками. Чтобы обеспечить лучшее удерживание жидкости на поверхности носителя и, соответственно, чтобы иметь возможность вводить большие количества пробы на колонку той же длины, стеклянные шарики протравливали плавиковой кислотой. Затем шарики промывали дистиллированной водой, высушивали в потоке газа-носителя в колонке и модифицировали метанолом. Для этого при температуре 130 °С, с интервалами в 2 мин, вводили 3–5 раз порции метанола по 10 мкл. Затем объемами воды по 0,5 мл колонку промывали 2–3 раза.

В опытах, проводимых в термическом варианте ХД, отрицательный градиент температуры вдоль колонки создавали двумя нагревателями: на участке длиной 13 см, расположенном в испарителе, с помощью встроенного терморегулятора устанавливали 100–130 °С, а на остальной части колонки устанавливалась гибкая печь с переменным шагом обмотки, с отрицательным градиентом от 150 до 20 °С. Выходной конец ХД-колонки был свободен от печи, и его температура определялась температурой шкафа термостата колонок (в зависимости от задачи ХД-выделения вещества программировали от 20 до 90 °С).

В первоначальном варианте ХД-анализа нами указывалась необходимость применения температурного поля с монотонным понижением температуры от входа колонки к ее выходу. Однако такое поле непригодно при анализе примесей, кипящих в широком интервале температур и содержащихся в летучем растворителе. Наличие в смеси высококипящих примесей требует применения высоких температур для обеспечения их движения по слою носителя и выделения из ХД-колонки. В то же время летучий растворитель, содержащийся в основном в анализируемой смеси, может оказаться на слое колонки при температуре выше его $t_{\text{кип}}^{\circ}$. В результате при дозировании смеси в колонке вблизи дозатора возрастает давление за счет быстрого испарения смеси, часть пробы попадает во входные коммуникации прибора перед дозатором, а затем долго испаряется при низких температурах, что существенно ухудшает эффективность разделения и приводит к потерям анализируемого вещества.

Ранее, в нашей работе, монотонно убывающее температурное поле обеспечивали, задавая в испарителе заведомо более высокую температуру, чем в верхней части печи. Кроме того, соединительную гайку на дозаторе нагревали дополнительной печью, во избежание в этом месте на температурном поле «провала». Такое поле необходимо при ХД-анализе небольших проб, содержащих сравнительно близкокипящие вещества. Однако при анализе проб, основным компонентом которых является летучий растворитель, такое поле оказывает вредное влияние на разделение. Растворитель, попадая сразу в самый горячий участок колонки, при температуре выше $t_{\text{кип}}^{\circ}$, стремительно испаряясь, может создать избыточное давление (более 2–3 атм) и расширяться в обе стороны по потоку газа-носителя. Наблюдалось даже появление жидкой пробы на входе в термостат прибора, что приводило к указанным выше последствиям.

Чтобы избавиться от описанных недостатков, перед основной частью колонки, на которой происходит ХД-разделение, необходимо создать участок слоя с температурой несколько ниже $t_{\text{кип}}^{\circ}$ основного компонента смеси. Так, при анализе водно-спиртовых смесей на участке колонки, находящемся в испарителе (длиной 13 см), задавали температуру 80–90 °С (рис. 4.12), а на участке вне испарителя была температура более высокая, определяемая градиентной печью. В этом случае при дозировании 0,5 мл пробы в ХД-колонку в начальный период

анализа основная масса жидкости растекалась по колонке на участке длиной до 30 см. В то же время вода и спирт, интенсивно испаряющиеся в температурном поле при температурах выше 100°C , при расширении в сторону дозатора конденсируются на более холодном входном участке слоя. В зависимости от задач анализа участок слоя с пониженной температурой на входе может быть выполнен в виде отдельной трубки с носителем. Таким образом, этот участок слоя служит своего рода затвором для жидкости, вводимой в колонку, и выполняет задачу предотвращения загрязнения входных коммуникаций, а также избавляет от необходимости включать в схему специальные запирающие клапана на входе в дозатор, закрывающиеся на период ввода больших доз анализируемой смеси.

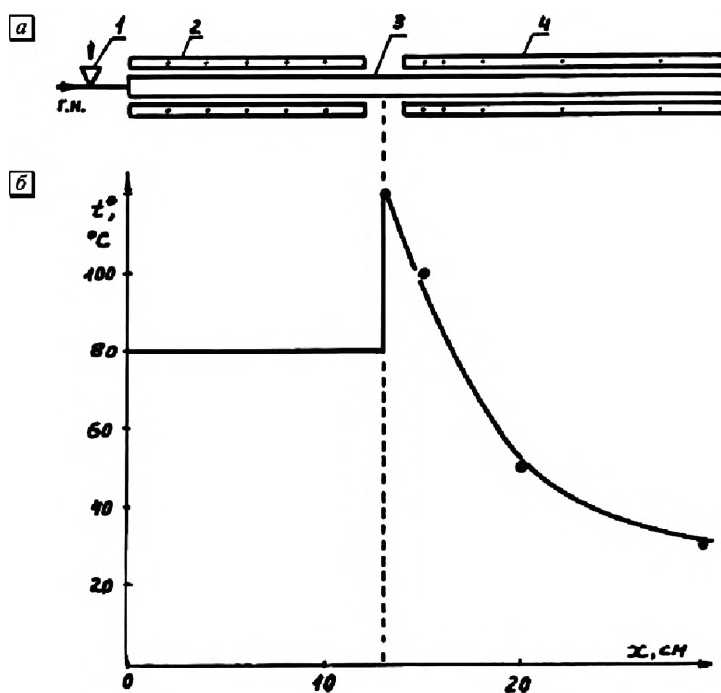


Рис. 4.12. Схема температурного поля ХД-колонки: а — схема колонки, б — график температурного поля. 1 — дозатор, 2 — печь испарителя, 3 — ХД-колонка, 4 — печь с градиентной обмоткой

При анализе полярных веществ (спирты, кислоты) в качестве ХД-колонки применяли тефлоновые капилляры длиной 1–3 м, внутренним диаметром 0,8 мм. Их подсоединение осуществляли иглой от шприца через резиновое уплотнение. Градиент температуры создавали наружной печью, намотанной на цилиндрический каркас.

Хроматографическое разделение, как правило, проводили на металлической колонке ($100 \times 0,3$ см), которую помещали в одном термостате с ХД-колонкой и краном, либо в отдельном термостате (используемом обычно в хроматографе

«Цвет-102» для катарометра). Тип сорбента указан в подписях к рисункам. Разделение проводили как в изотермических условиях, так и в режиме программирования температуры (ПТ) от 20 до 170 °С. Количественный анализ осуществляли, используя абсолютную калибровку прибора. По углеводородам калибровку проводили на основе газовых смесей, которые готовили в закрытой бутылки на один литр, либо в бюретке емкостью 100 мл с водяным солевым затвором. По разным углеводородам получены близкие калибровочные коэффициенты. Калибровку по спиртам проводили, используя свежие водные растворы. Водные пробы готовили в закрытых бутылках емкостью 200 и 1000 мл. Растворы спиртов готовили на основе смеси, в которую компоненты входили в соотношениях, отвечающих их предельно допустимой концентрации (ПДК) для питьевой воды, которая составляла в мг/л для: метанола — 1, изо- и н-пропанола — 0,25, изо- и н-бутанола — 1, изо- и н-амилового спирта — 0,1 мг/л. Исследовали растворы этих смесей в дистиллированной воде (однократной перегонки) при концентрациях этих компонентов, равных 1, 20 и 100 ПДК.

Характерной особенностью прямого ХД-определения примесей, плохо растворимых в воде, является их выделение в виде узкого пика на переднем фронте зоны воды. На рис. 4.13а приведены результаты опытов при прямом подключении выхода ХД-колонки к детектору. Видно, что примеси выделяются одним пиком, в котором содержатся все компоненты данной смеси, разделяемые затем на хроматографической колонке (см. рис. 4.13б). В соответствии с уравнениями (4.4) и (4.6), принимая значение γ_2 , приведенное выше для октана, и указанные параметры опыта, можно получить теоретическое значение для времени

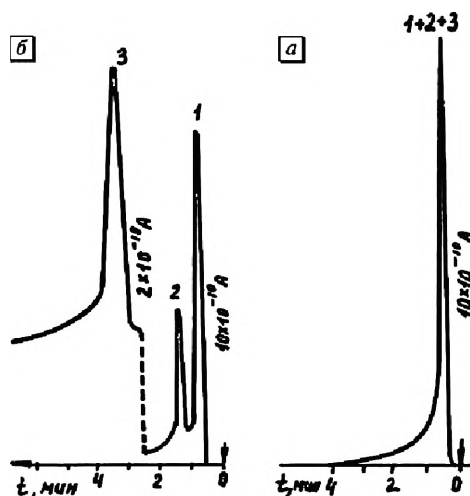


Рис. 4.13. Определение алканов C_6-C_8 в воде. ХД-колонка (300×0,3 см) заполнена стеклянными шариками (1–2 мм). ХР-колонка (100×0,3 см) заполнена 5% сквалана на целите 545. Скорость потока азота — 16 мл/мин, температура — 25 °С, доза — 0,4 мл; 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — октан

удерживания зоны примеси, равное $2 \cdot 10^{-5}$ с. Практически величина γ_2 определяется мертвым объемом системы. Из рис. 4.13а видно, что уже через 3–5 мин после выхода смеси примеси переводятся из ХД-колонки на Хр-колонку. Поэтому в дальнейшем не было необходимости наблюдать ХДГ и переход примеси контролировали не детектором, а по времени. В опытах, приведенных на рис. 4.13б, проводили измерение малых концентраций углеводородов. Так, при дозировании пробы 2 мл и использовании шкалы электрометра $(10-20) \cdot 10^{-12}$ А минимально определяемая концентрация по алканам C_6-C_8 составила 0,003–0,007 мг/л. Эта величина удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к методам анализа вод и намного ниже предельно допустимых значений для питьевых вод (0,3 мг/л) и рыбохозяйственных водоемов (0,05 мг/л).

В связи с приведенным выше значением минимальной концентрации, определяемой данным методом, представляло интерес оценить, каковы предельные возможности разрабатываемых ХД-методов (прямого и косвенного) по чувствительности и сравнить их со стандартным методом. Чтобы поставить все методы в равные условия, будем считать, что сконцентрированные примеси измеряются ПИД, чувствительность которого составляет примерно $C_{\text{пид}} \approx 10^{-4} \%$ (об.). Такую концентрацию с помощью рядового детектора можно зарегистрировать на шкалах электрометра $10^{-11}-10^{-12}$ А. От чувствительности ПИД перейдем к минимально определяемой концентрации в исходной пробе воды (C_v). Примем, что хроматографический пик выходит при скорости потока газа-носителя $v_0 \approx 50$ мл/мин за время ширины пика $t_u \approx 0,5$ мин. Эти значения примерно отвечают условиям наших экспериментов. Таким образом, чтобы реализовать максимальную чувствительность ПИД, минимальное количество вещества, которое должно попасть в детектор, для принятых значений параметров определяется выражением:

$$q = \frac{C_{\text{пид}} v_0 t_u M}{100 \cdot 22400} \approx 10^{-7} \text{ г}, \quad (4.7)$$

где M — молекулярный вес анализируемого вещества (≈ 100 , по гептану), 22,4 л — объем одного моля газа. Такое количество детектор ПИД способен зарегистрировать. Этому минимальному количеству вещества в детекторе должна соответствовать минимально определяемая методом концентрация (C_v), в водной пробе объемом $V_{\text{ан}}$ (мл), взятой на анализ:

$$C_v = \frac{q}{V_{\text{ан}}} 10^6 \text{ (мг/л)}. \quad (4.8)$$

Рассчитаем ориентировочные значения C_v для рассматриваемых методов. Расхождение полученных значений с фактическими свидетельствует либо

о неиспользованных возможностях метода, либо о приближенности цифр, принятых при оценке.

1) Прямой ХД-метод.

Из уравнений (4.7) и (4.8) для $V_{\text{ан}} = 2$ мл получаем расчетное значение $C_{\text{в}} = 0,05$ мг/л, фактическое значение составило примерно 0,005 мг/л.

2) Косвенный ХД-метод.

Так как анализируемое вещество переводится в косвенных методах из водной пробы ($V_{\text{ан}}$) в экстракт объемом $V_{\text{э}}$, из которого в хроматографическую колонку вводится только часть (доза $V_{\text{д}}$), то расчетная формула имеет вид:

$$C_{\text{в}} = \frac{q}{V_{\text{э}}} \frac{V_{\text{э}}}{V_{\text{д}}} 10^6 \text{ (мг/л)}. \quad (4.9)$$

Здесь $q/V_{\text{д}}$ характеризует концентрацию в пробе, вводимой в хроматограф, а $V_{\text{э}}/V_{\text{ан}}$ характеризует, во сколько раз меняется концентрация при экстракции. Для двух предложенных выше (см. раздел 4.1) ХД-вариантов косвенного метода получаем.

а) $V_{\text{ан}} = 1000$ мл, $V_{\text{э}} = 25$ мл, $V_{\text{д}} = 0,5$ мл, $C_{\text{в}} = 5 \cdot 10^{-3}$ мг/л, фактически измеряли концентрации менее 0,1 мг/л.

б) $V_{\text{ан}} = 1000$ мл, $V_{\text{э}} = 6$ мл, $V_{\text{д}} = 1,5$ мл, $C_{\text{в}} = 4 \cdot 10^{-4}$ мг/л, фактически измеряли концентрации менее 0,014 мг/л.

3) Стандартный метод с экстракцией и упариванием растворителя.

$V_{\text{ан}} = 4000$ мл, $V_{\text{э}} = 0,04$ мл, $V_{\text{д}} = 0,01$ мл, $C_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-4}$ мг/л, фактически измеряли концентрации менее $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Из сравнения косвенных методов следует, что теоретически ХД-метод не уступает по чувствительности стандартному методу. Экстракцию в обоих случаях проводили примерно в одинаковых условиях. Для ХД- и стандартного методов коэффициент обогащения при экстракции 170 и 100 соответственно (см. табл. 4.1). Доля пробы, отбираемой на хроматографическое разделение, также одинакова ($V_{\text{д}}:V_{\text{э}} = 1:4$). Отличие заключается в том, что в стандартном методе приходится для обеспечения нужных коэффициентов обогащения сильно упаривать растворитель (до нескольких десятков микролитров), а в ХД-методе, благодаря большей допустимой дозе ($V_{\text{д}}$), поступающей на ХД-обогащение, нет необходимости в этой операции. Прямой ХД-метод уступает косвенному ХД-методу по чувствительности, так как не включает экстракцию и, соответственно, не используется обогащение от этого процесса. Однако с помощью прямого ХД-метода проще решать задачи определения легких примесей, а также этот метод лишен недостатков, связанных с собственными примесями экстрагента.

Прямой ХД-метод позволяет определять небольшие значения растворимости компонентов в воде. Это относится в первую очередь к ряду углеводов. Так, в табл. 4.6 представлены результаты, полученные прямым ХД-методом,

а также заимствованные из литературы. Видно хорошее совпадение нашего метода с первыми двумя литературными, и наблюдается резкое отличие от данных справочника. Это указывает на трудности приготовления равновесных растворов (в особенности это касается алканов, плохо растворимых в воде). В наших опытах вводили избыточное количество органического компонента (до образования второго слоя) в одностороннюю бутылку с дистиллированной водой и выдерживали раствор несколько суток. По некоторым данным, иногда следует выдерживать смесь до 2–3 недель. При этом диаметр капли растворимого вещества не превышает 0,2 микрона. В справочнике использовали, видимо, устаревшие неверные данные из работ 1914 года. Ошибочные данные по растворимости приводят к ошибкам в вычислении коэффициентов распределения и, следовательно, неправильным конечным результатам измерений.

Таблица 4.6. Растворимость алканов в воде (мг/л)

Компонент	Найдено	Литературные данные		
		1	2	3
Гексан	10,2	9,47±0,3	9,50±1,3	140
Октан	0,72	0,43±0,04	0,66±0,06	15

При анализе сложных смесей летучих компонентов, растворимых в воде (например, бензинов), часто достаточной бывает информация в виде кривой разгонки по температурам кипения (см. главу 5). На рис. 4.14а представлена хроматограмма бытового бензина, полученная на неполярной фазе SE-300, на которой указаны времена выхода отдельных компонентов, определенные в опытах с искусственными смесями. В табл. 4.7 представлена кривая разгонки, полученная методом имитированной дистилляции в результате нормирования по площадям участков, указанных на хроматограмме. Был использован средний калибровочный коэффициент (по гексану). Видно, что можно определять содержание фракций примесей в воде на уровне концентраций в несколько мг/л. Применение разделительных Хр-колонок с неподвижной фазой разной полярности позволяет проводить групповой анализ компонентов сложной смеси. Так, на рис. 4.14б приведены результаты разделения бензина на колонке с полярной фазой ПЭГ-600. Видно, что при изотермических условиях выходят предельные углеводороды, а после нагрева колонки — ароматические. В описанной методике удачно сочетаются достоинства двух методов: ХД — для выделения примесей, и Хр — для их селективного разделения.

В ряде случаев вода неожиданно оказывается удобным экстрагентом при определении примесей в органических средах. Иллюстрацией этого может служить определение примесей бензола в октане. До проведения анализа соизмеримые объемы октана и воды встряхивали в колбе. Вследствие плохой растворимости углеводородов в воде создается небольшая их концентрация в водном слое,

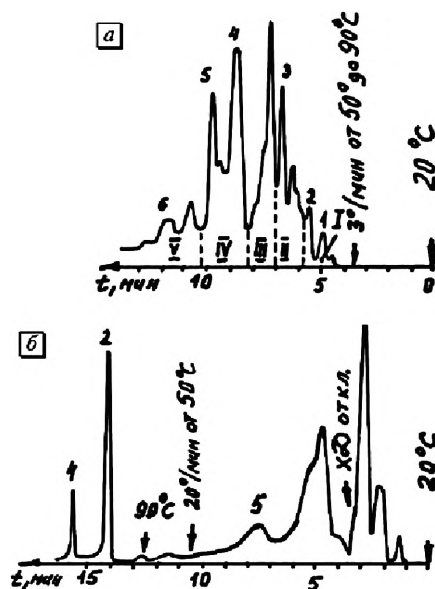


Рис. 4.14. Определение компонентов бензина в воде. 1 — гексан, 2 — бензол, 3 — гептан, 4 — толуол, 5 — октан, 6 — п-ксилол. а — ХД-колонка стеклянная (300×0,3 см) заполнена стеклянными шариками (1–2 мм), температура испарителя — 100 °С, колонки — 20 °С, доза — 0,4 мл, газ-носитель — азот, скорость потока — 16 мл/мин. ХР-колонка стальная (100×0,3 см), заполнена хроматоном N с 5 % силикона SE-30, шкала — $2 \cdot 10^{-10}$ А. б — ХД-колонка стеклянная U-образная (70×0,4 см), заполнена стеклянными шариками (1–2 мм), градиент температуры от 100 до 20 °С, газ-носитель азот, скорость потока — 17 мл/мин. ХР-колонка стальная (100×0,3 см), заполнена хромосорбом Р с 20 % ПЭГ-600, шкала $10 \cdot 10^{-10}$ А

Таблица 4.7. Кривая разгонки бытового бензина ТУ-6-15-788-75, растворенного в воде

Участок на хроматограмме	I	II	III	IV	V
Соответствующий алкан	гексан	гептан	—	октан	нонан
Температура кипения, °С	80	98	—	114	125
Содержание фракции указанного участка, мг/л	0,33	1,35	1,98	2,88	0,85

при этом соотношение концентраций изменяется в пользу лучше растворимой в воде примеси (бензола) (рис. 4.15). Благодаря высокой чувствительности предлагаемого метода удастся определять в исходном (октановом растворе) концентрацию бензола около 0,001 % (об.). Перевод, в данном случае, примесей в другую фазу (где они имеют меньшую растворимость) можно рассматривать как вариант хроматораспределительного метода [5], который имеет свои преимущества, перед обычным хроматографическим анализом. При этом исключается

перегрузка колонки в результате ввода большой пробы исходной смеси. Удаётся избежать трудностей проведения анализа на фоне основного компонента, который обычно приходится долго элюировать из колонки. Этим же методом анализировали примеси гексана, бензола и уксусной кислоты в октане при концентрациях 0,06, 0,01, 0,02 % соответственно (рис. 4.16). На рис. 4.16а — приведена хроматограмма анализа исходной жидкости, а на рис. 4.16б анализ равновесного водного раствора. Видно, что в последнем случае при малых концентрациях лучше делится первая пара бензол-гексан, а за счет изменения селективности (при ХД) на хроматограмме уксусная кислота отодвинута от октана, в то время как на хроматографической колонке эти компоненты не разделяются.

В приведенных опытах для выделения плохо растворимых примесей достаточно было бы использовать изотермическую ХД-колонку. При этом, как указывалось выше, хотя компоненты выделяются в виде узкого пика, не происходит их обогащение в газовой фазе. В изотермическом варианте ХД-метод можно рассматривать, как развитие метода парового анализа [5], поскольку анализу подвергается паровая фаза над жидкостью. В отличие от ПФА в ХД, на наш взгляд, более рационально осуществлена операция дозирования: вводят непосредственно жидкую пробу, из которой извлекается практически полностью анализируемое вещество, и о составе смеси не нужно судить косвенно

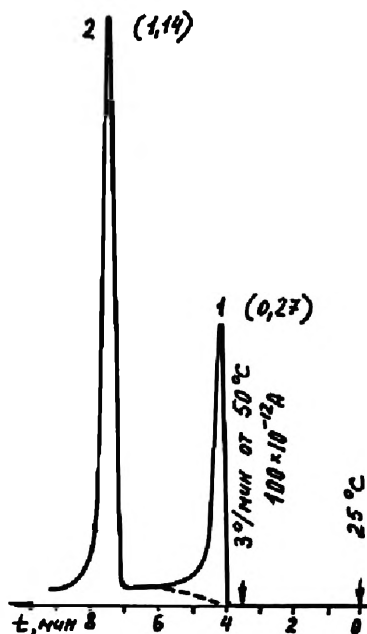


Рис. 4.15. Определение примесей бензола в октане с использованием в качестве экстрагента воды. Условия те же, что на рис. 4.14а. 1 — бензол, 2 — октан, в скобках указано значение концентрации в водном растворе, мг/л. Здесь на 10 мл октана, содержащего 1 мкл бензола, взято для экстракции 5 мл воды

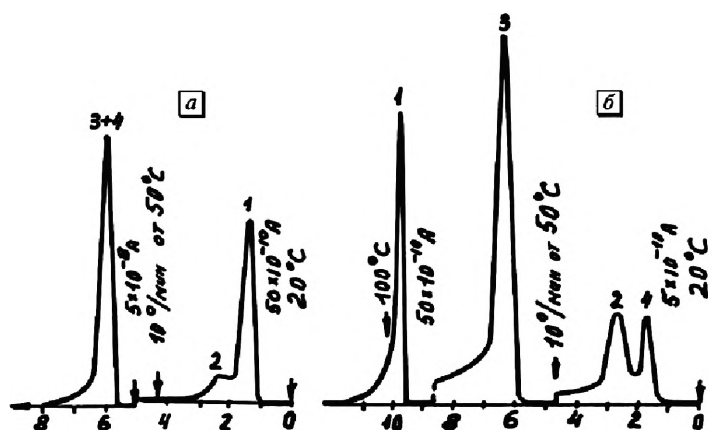


Рис. 4.16. Определение примесей в октано. 1 — гексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — уксусная кислота. *а* — прямой анализ октана, доза 0,2 мкл. *б* — анализ воды, после контакта с октаном, доза 10 мкл. ХД-колонка металлическая (30×0,3 см), заполнена стальными шариками диаметром 0,5 мм. ХР-колонка тefлоновая (30×0,3 см), заполнена целитом 545 с 10 % сквалана, газ-носитель азот, скорость потока — 16 мл/мин, температура испарителя — 100°C

по составу паровой фазы. Кроме того, ХД метод имеет перед ПФА и более существенные преимущества, благодаря возможности обогащать компоненты.

При определении хорошо растворимых примесей изотермические условия на ХД-колонке не обеспечивают быстрого извлечения компонентов. В этом случае следует применять термическую ХД с градиентом температуры. Характерным примером является система бутиловый спирт — вода, в которой бутанол обладает высокой растворимостью в воде — 9% (вес.). На рис. 4.17*а* показано, что в результате проведения опыта при полностью изотермической ХД-колонке наблюдается незначительное изменение нулевого сигнала. Вещество выходит растянутой ступенью. Наличие градиента температуры вызывает возникновение пика бутилового спирта (рис. 4.17*б*). Причем ввиду положительных отклонений от закона Рауля бутиловый спирт выходит на переднем фронте воды, и площадь под пиком отвечает его полному извлечению из пробы.

Уксусная кислота в ХД-процессе ведет себя иначе, чем бутанол. Без градиента уксусная кислота также плохо выделяется (рис. 4.18*а*). Когда ХД-колонка целиком находится при комнатной температуре, растворенные в воде углеводороды C_6-C_8 выходят впереди общим пиком, а уксусная кислота размывается вдоль всей зоны воды. Для уменьшения адсорбции уксусной кислоты на стенках трубки приходилось при работе с ней использовать тefлоновые капилляры. Применение градиента температуры позволяет концентрировать уксусную кислоту на замыкающем фронте воды и, в результате, приводит к ХД-разделению смеси на фракции легких и тяжелых компонентов по отношению к воде.

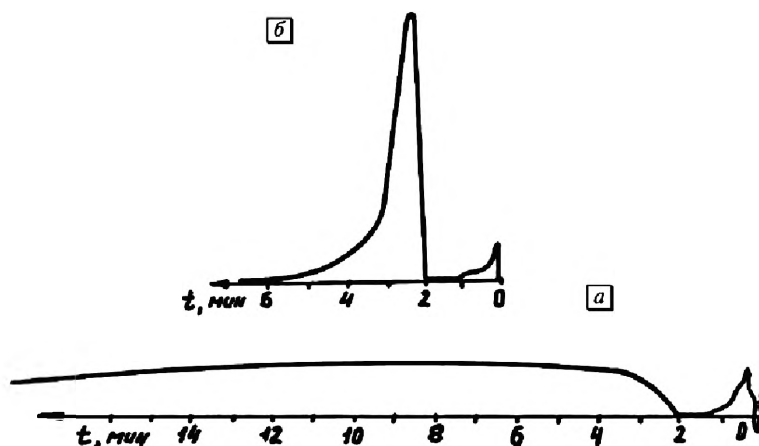


Рис. 4.17. ХДГ выделения бутанола из водного раствора ХД-колонка металлическая (60×0,4 см), заполнена стеклянными шариками (1–2 мм), доза 100 мкл, концентрация бутанола 45 мг/л, газ-носитель азот, скорость потока 16 мл/мин, шкала $100 \cdot 10^{-12}$ А, температура: а — 25°C, б — градиент от 100 до 25°C

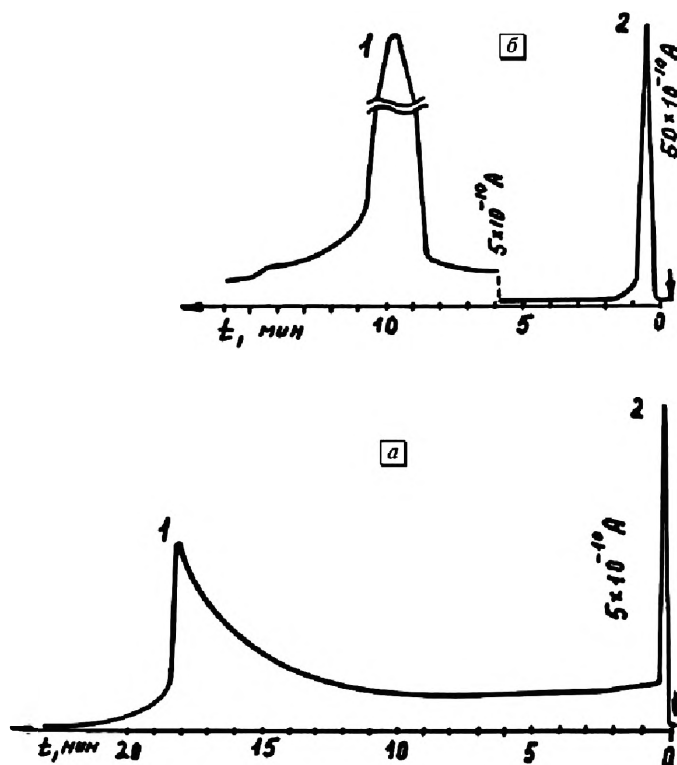


Рис. 4.18. ХДГ выделения уксусной кислоты из водного раствора. 1 — уксусная кислота, 2 — сумма углеводородов от гексана до октана. ХД-колонка тефлоновая (300×0,8 см), доза 10 мкл, температура: а — 25°C, б — градиент от 150 до 25°C

Как видно из рис. 4.19, дозируя водные пробы различного объема, можно управлять селективностью разделения. На рис. 4.19а и б показаны места выхода пиков бутанола и уксусной кислоты. Хроматограммы в, г, д показывают, что с увеличением дозы (от 1 до 3 мкл) расстояние между пиками увеличивается соответственно. Положение уксусной кислоты строго отвечает моменту окончания выхода воды. В этих опытах проводили измерение содержания уксусной кислоты в водных пробах (при концентрации $10^{-4}\%$, об.). На рис. 4.20 приведена калибровочная зависимость площади пика уксусной кислоты от величины дозы водной пробы, из которой следует, что дозирование 50 мкл раствора достаточно для определения в воде концентрации уксусной кислоты около $10^{-5}\%$, об.

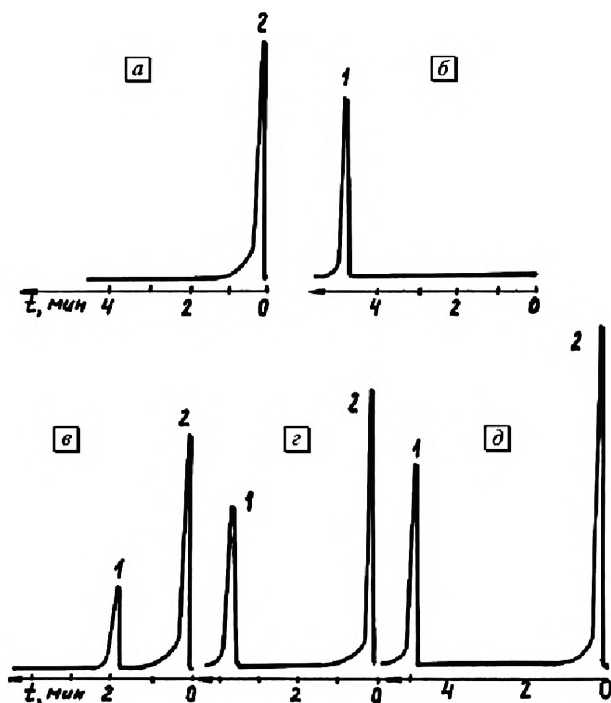


Рис. 4.19. Хроматистилляционное разделение уксусной кислоты (1) и бутилового спирта (2). Колонка из тефлонового капилляра ($80 \times 0,03$ см), температура — максимальная 90°C , минимальная 20°C , скорость потока азота $0,6$ мл/мин, сброс 2 мл/мин, концентрация компонентов в смеси — 5% , объем доз (мкл): а — 3 , б — 3 , в — 1 , г — 2 , д — 3

Изучение извлечения примесей компонентов и их обогащения, а также воспроизводимость анализа в термическом варианте ХД осуществлено на примере определения спиртов в воде. Использовали раствор бутанола известного состава в воде (45 мг/л). Калибровку ПИД в этом случае проводили по высоте ступени, отвечающей насыщенному пару над чистым бутанолом, в ХД опыте при минимальной температуре на колонке, равной 25°C . Следует отметить, что при ХД создаются благоприятные возможности для приготовления различных



Рис. 4.20. Калибровочная зависимость площади пика уксусной кислоты от дозы. Условия те же, что на рис. 4.19, концентрация $10^{-4}\%$ (об.)

постоянных концентраций насыщенных паров, необходимых для калибровки детекторов, благодаря развитой поверхности раздела между газом и распределенной жидкостью. Концентрация насыщенного пара (C^o) рассчитывалась по ХДГ бутанола из баланса его зоны по формуле:

$$Q = C^o v_o t, \quad (4.10)$$

где Q — доза бутанола (5 мкл), v_o — скорость потока газа-носителя (азота, 18 мл/мин), t — ширина ступени на выходной кривой (7,4 мин). Полученное значение C^o составило 0,41 ммоль/л, что близко к величине 0,38 ммоль/л, рассчитанной из уравнения состояния газов по табличному значению упругости насыщенного пара $P^o = 7$ мм при 25°C . Отношение величин сигналов в максимуме пика после его ХД-извлечения и на ступени калибровочного опыта позволило определить среднюю концентрацию вещества при выделении пика. Учитывая объем газа, из которого выделился компонент, получено значение концентрации в исходной пробе (45 мг/л), совпадающее со значением, отвечающим приготавлению. Таким образом, в данном опыте извлечение спирта из водной пробы было практически полным.

Об извлечении компонентов при анализе смесей спиртов C_1-C_3 в процессе ХД-выделения и последующего Хр-разделения можно судить по данным табл. 4.8. Приготовленная смесь была проанализирована хроматографически (доза 1 мкл), а затем проведен ХД-анализ ее водного раствора (концентрация 100 ПДК, доза 0,5 мл). Для сопоставления результатов анализов площади пиков пропорционально приведены к одинаковому количеству дозируемого вещества. Видно (табл. 4.8), что извлечение в ХД-методе в целом (с точностью измерений) является удовлетворительным.

Обогащение, получаемое в термическом варианте ХД-анализа, проверяли в специальных опытах, поставленными с водными растворами бутанола

Таблица 4.8. Сопоставление хроматографического и хромадистилляционного анализов проб спиртов C_1-C_5

Наименование спирта	Площадь пика на хроматограмме, см ²	
	ХД	ХР
Изо-пропанол	18,1	13,9
Пропанол	14,1	16,0
Изо-бутанол	52,5	64,0
Бутанол	53,4	56,0
Изо-амиловый	7,0	6,6
Амиловый	6,2	5,8

при концентрации 20 мг/л. Коэффициент обогащения (O) рассчитывали как отношение концентраций в газовой фазе в конце ХД-опыта к исходной концентрации ($C_{исх}$) над раствором при комнатной температуре. При этом необходимо было разграничивать обогащение, достигаемое за счет только одного ХД-процесса ($O_{хд}$), и термическое обогащение (O_T), получаемое хроматографически при ведении опыта в режиме программирования температуры. При определении $C_{исх}$ расчетным путем приходилось учитывать неидеальность системы бутанол-вода. Как отмечалось выше, коэффициент активности (γ) бутанола можно вычислить по формуле (4.6), принимая N_2^1 равным растворимости спирта в воде (N_p), выраженной в мольных долях и рассчитываемой по табличному значению растворимости ($G = 9\%$ (вес.)) по формуле: $N_p = G M_v / 100 M_{в.с.}$, где M_v и $M_{в.с.}$ молекулярный вес воды и бутанола соответственно. Значение γ составляет по расчету примерно 45, что близко к данным, представленным в справочнике. Величина $C_{исх}$ находилась по формуле:

$$C_{исх} = P^0 \gamma N_{ж} / RT, \quad (4.11)$$

где P^0 — давление насыщенного пара, 7 мм рт. ст., γ — 45, $N_{ж}$ — мольная доля бутанола в жидкой фазе, $4,9 \cdot 10^{-6}$, R — газовая постоянная, T — температура (298°K). Значение $C_{исх}$, рассчитанное по приведенным числовым данным, равно $8,3 \cdot 10^{-11}$ моль/см³.

Калибровку в этих опытах проводили по площади пика бутанола, получаемой при подключении к ПИД сначала ХД-колонки, а затем ХД- и Хр-колонок. По отношению концентрации в максимуме пика $C_{макс}$ к $C_{исх}$ можно рассчитать обогащение за счет одного лишь ХД-процесса, которое составляет $O_{хд} \approx 250$. Для определения обогащения за счет термического фактора при программировании температуры в режиме хроматографии были специально проведены изотермические опыты при двух температурах рассчитаны теплоты растворения бутанола в ПЭГ-600, а также определены коэффициенты Генри при комнатной температуре (начало опыта) и конечной температуре (90°С). Отношение

полученных значений позволяет вычислить термическое обогащение ($O_T = 27$). Таким образом, общее теоретическое обогащение в двух последовательных методах, ХД и хроматографии должно составлять: $O = O_{ХД} \times O_T = 6800$. Однако размывание полосы при элюентном анализе приводит к разбавлению концентрации под пиком, поэтому в результате проведения обеих стадий, выделения и разделения, общее обогащение составляет $O_{ХД,Хр} \approx 130$.

Воспроизводимость измерений проверяли на примере ХД-анализа спиртов C_3-C_5 , растворенных в водной смеси, содержащей фракцию спиртов $C_{10}-C_{13}$. Опыты на уровне 1 ПДК проводили в следующем порядке. После ввода пробы последовательно соединенные ХД- и Хр-колонки продували 3 мин при комнатной температуре для перевода примесей в разделительную колонку. Затем ХД-колонку отключали и 10 минут Хр-колонку продували при комнатной температуре для улучшения разделения легких компонентов C_1-C_3 . Переход от комнатной температуры к более высокой постоянной температуре (90°) осуществляли при отключенном потоке газа-носителя для предотвращения выхода компонентов на фоне сильно меняющейся нулевой линии прибора. Дальнейшее элюирование компонентов смеси происходило при стационарном фоне электрометра, на чувствительной шкале ($50 \cdot 10^{-12}$ А). На рис. 4.21 приведена типичная хроматограмма такого анализа фракции легких спиртов C_3-C_5 . Анализ

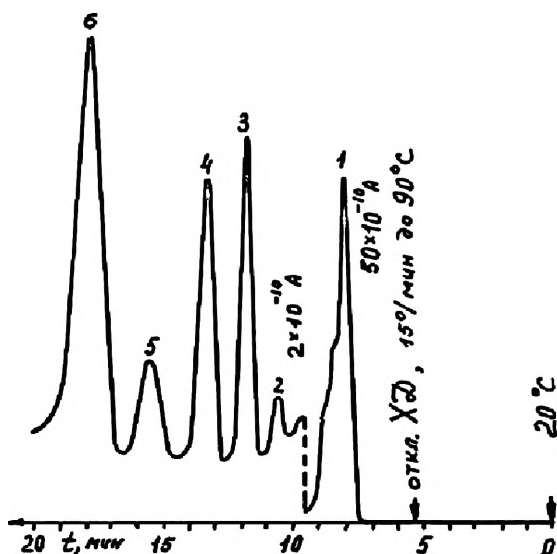


Рис. 4.21. Хроматограмма примесей спиртов C_3-C_5 , растворенных в водной смеси, содержащей фракцию спиртов $C_{10}-C_{13}$. 1 — этанол, 2 — пропанол (0,2), 3 — изобутанол (2), 4 — бутанол (2,3), 5 — изоамиловый (1,1) и амиловый (5) спирты, в скобках указана концентрация в воде, мг/л. ХД-колонка стеклянная ($70 \times 0,4$ см), заполнена стеклянными шариками диаметром 1 мм, градиент температуры от 130 до 20°C . Хр-колонка металлическая ($100 \times 0,3$ см), заполнена хромосорбом Р с 20% ПЭГ-600

проб при концентрациях 20–100 ПДК не требовал отключения газа-носителя и применения электрической компенсации.

Результаты анализов проб при разных концентрациях спиртов представлены на калибровочной прямой, в координатах площадь под пиком — концентрация (мг/л) (рис. 4.22). Характерно, что для свежеприготовленных растворов точки, отвечающие разным компонентам, находятся на одной прямой. Такие растворы можно разбавлять в нужной пропорции, соответствующие данные укладываются при этом на одну прямую. Как видно из части графика, увеличенной в области малых концентраций (рис. 4.22а), чувствительность анализа при указанных условиях опыта составляла 0,1 мг/л. Эта цифра могла бы быть существенно понижена (по крайней мере, на 2 порядка) путем увеличения дозы, вводимой в ХД-колону, при одновременном уменьшении фона прибора на чувствительных шкалах электрометра за счет использования дифференциальной схемы детектирования. Следует отметить, однако, что в растворах спиртов при концентрациях соответствующих приблизительно 1 ПДК содержание вещества уменьшается в течение нескольких часов на 20–30 %. Растворы, содержащие большее количество анализируемых веществ, меняют состав медленнее. Динамику изменения состава водных растворов спиртов C_3 – C_5 можно проследить на рис. 4.23.

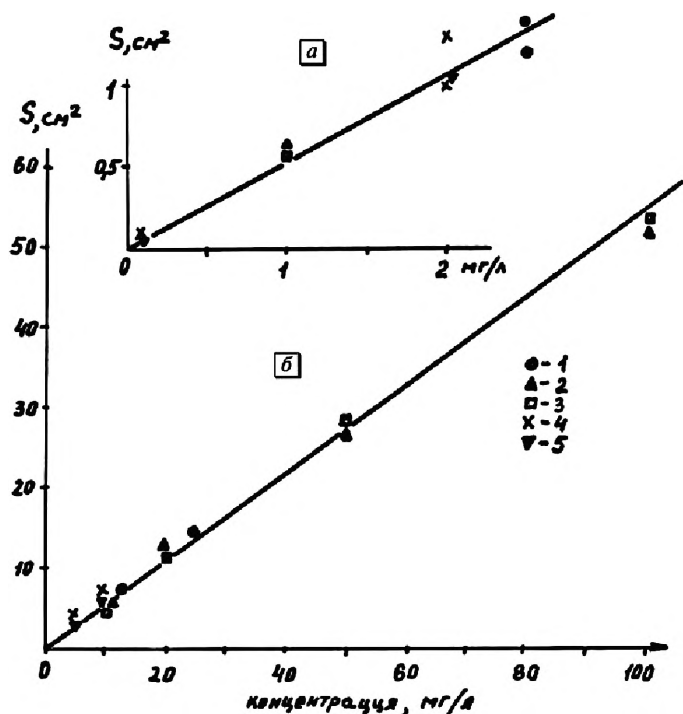


Рис. 4.22. Калибровочная кривая для определения спиртов в воде, шкала $10 \cdot 10^{-10}$ А. 1 — пропанол, 2 — изобутанол, 3 — бутанол, 4 — изоамиловый и 5 — амиловый спирты. Условия те же, что на рис. 4.21

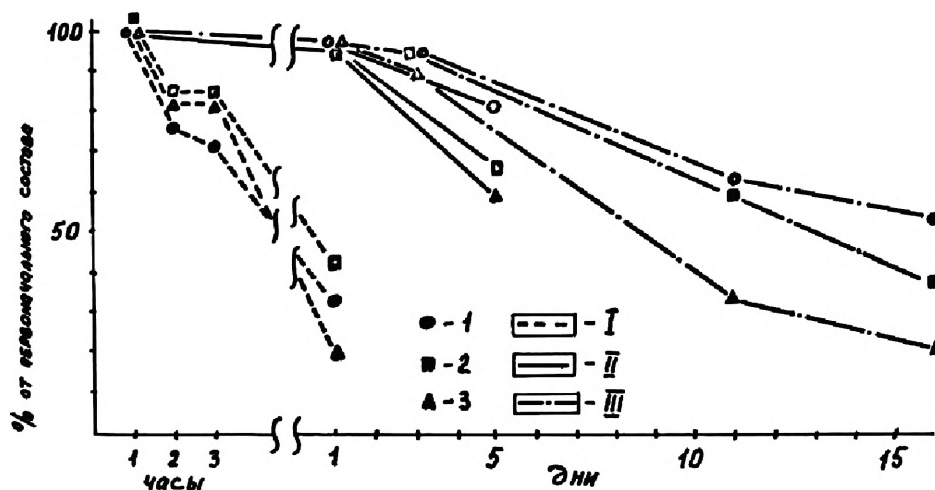


Рис. 4.23. Изменение концентрации н-спиртов в водных растворах со временем. 1 — пропанол, 2 — бутанол, 3 — пентанол. I — 1 ПДК, II — 20 ПДК, III — 100 ПДК. Условия те же, что на рис. 4.21

Отбор проб на анализ из газовой фазы, равновесной с раствором 100 ПДК при 25°C, не позволяет обнаружить содержащиеся в воде компоненты. Это позволяет проводить переливание и разбавление таких проб даже в открытом сосуде. Учитывая изложенное выше, ошибку метода следует оценивать лишь по результатам анализа свежеприготовленных растворов. Относительная среднеквадратическая ошибка в определении концентрации (по графику рис. 4.22) составляет 20–50 % в диапазоне концентраций от 10 до 100 мг/л при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Описанную методику можно использовать для контроля состава водных стоков производств, когда фракции тяжелых спиртов подвергают промывке. Для моделирования такого процесса готовили две смеси: в 30 мл воды вводили 10 мкл фракций спиртов C_7-C_{11} и $C_{10}-C_{13}$. Избыток нерастворимых тяжелых спиртов оставался плавать на поверхности, а в раствор переходили хорошо растворимые в воде легкие спирты. Результаты анализа легких спиртов был представлен на рис. 4.21. Значения концентраций приведены в подписях к рисунку (в скобках). Аналогичные опыты представлены на рис. 4.24. Анализ водного слоя указывает на наличие в воде легких, хорошо растворимых спиртов, при концентрациях в несколько раз превышающих их ПДК. Поэтому в реальных условиях необходимо предусматривать специальные методы последующей очистки или разбавления вод, применяемых для отмывки указанных фракций.

Одновременное наличие в водной пробе нефтепродуктов и спиртов не мешает их отдельному определению (рис. 4.25), поскольку алканы выходят на изотермическом участке хроматограммы, а спирты — после подъема температуры до 90°C. Отметим, что толуол выходит между н-пропанолом и изо-бутанолом.

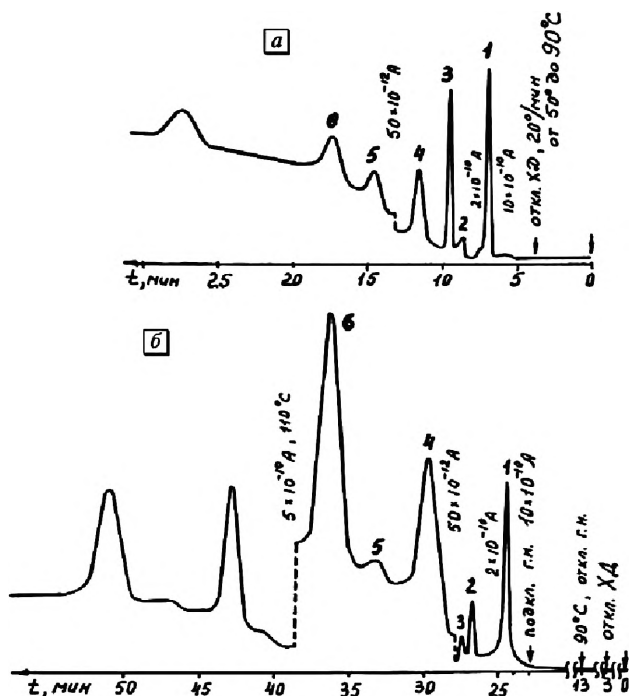


Рис. 4.24. Определение легких спиртов в сточных водах после отмывки фракций тяжелых спиртов: а — C₇–C₁₀, б — C₁₁–C₁₃. 1 — изопропанол, 2 — пропанол, 3 — изо-бутанол, 4 — бутанол, 5 — изопентанол, 6 — пентанол

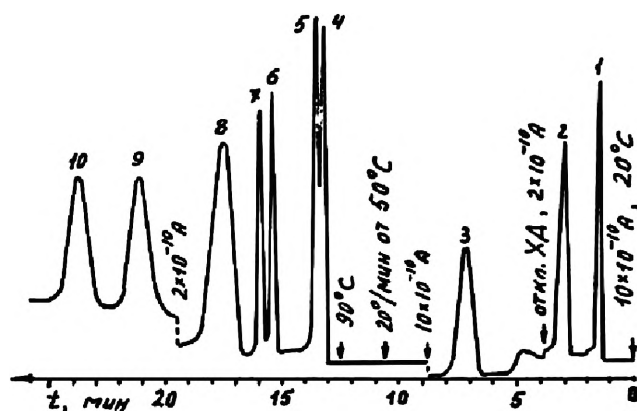


Рис. 4.25. Определение алканов и спиртов в воде. ХД-колонка стеклянная (70×04 см), заполнена стеклянными шариками (1–2 мм), градиент температуры от 100 до 20°С, скорость потока — 17 мл/мин, доза — 0,4 мл. ХР-колонка металлическая (100×0,3 см), заполнена хромосорбом Р с 20% ПЭГ-600. 1 — гексан (20), 2 — гептан (20), 3 — октан (6); спирты: 4 — метиловый (20), 5 — изопропиловый (6), 6 — пропиловый (5), 7 — изобутиловый (20), 8 — бутиловый (20), 9 — изопентанол (2), 10 — пентанол (2), в скобках указана концентрация, мг/л



Чувствительность измерений составила менее 0,1 мг/л, что соответствует ПДК по амиловым спиртам.

Анализ природных вод сложен из-за разнообразия форм органических веществ, содержащихся в воде: в растворенном виде, в виде пленки, капель или в сорбированном состоянии на механических включениях. Для практики представляет интерес выяснение вопросов о формах нахождения примесей в воде. Обычно желательно раздельное их определение, что позволяет судить об источниках загрязнений. При решении этой задачи возникают трудности, связанные с отбором представительной пробы на анализ.

Водная смесь, содержащая нерастворимые жидкие компоненты, является крайне неустойчивой системой, которая стремится сразу же после встряхивания расслоиться. Капли эмульсии прилипают к стенкам сосуда и шприца, для ввода пробы при этом трудно достигнуть воспроизводимости. Добавка вещества для стабилизации эмульсии является нежелательной операцией, загрязняющей колонку и искажающей состав смеси.

В описываемом прямом ХД-методе такие трудности преодолеваются применением растворителя, хорошо смешивающегося с водой и позволяющего растворять примеси. Для анализа спиртов таким удобным растворителем может быть этанол. В общем случае к растворителю предъявляются в некоторой степени противоречивые требования. С одной стороны, растворитель должен растворить в себе мельчайшие капли компонентов, находящихся в виде эмульсии и плохо растворимые в воде, а с другой стороны, такой растворитель должен полностью смешиваться с водой. Как правило, когда растворитель хорошо растворим в воде (например, этанол), он хуже растворяет тяжелые спирты (C_{10} и др.), чем более тяжелый спирт (например, бутанол). В свою очередь, уже бутанол ограниченно растворим в воде. Тем не менее варьируя соотношение воды и растворителя, можно подобрать условия полного растворения примесных компонентов и получения гомогенной системы.

Добавка растворителя не только обеспечивает надежный ввод пробы на анализ. Применение летучего растворителя существенно улучшает процесс ХД-обогащения. В условиях термической ХД в градиентном температурном поле этанол ведет себя как более летучий, хорошо растворимый в воде компонент. Поэтому в соответствии с закономерностями ХД (см. п. 2.3.11) этанол накапливается в колонке в виде чистой жидкости и выходит из нее при концентрации насыщенного пара перед выходом зоны воды (рис. 4.26а). Примеси, являющиеся менее летучими по отношению к этанолу, концентрируются как хорошо растворимые в нем вещества, на замыкающем фронте этанола. По отношению к воде примеси ведут себя как легкая примесь, поскольку они в ней плохо растворимы и стремятся пройти на передний фронт воды. Однако этанол препятствует их выходу из колонки (сказывается ограничительный эффект).

В результате примеси сосредотачиваются на границе между этанолом и водой. Пока не выйдет этанол из колонки, будет происходить сужение зоны примесей, в соответствии с законами ХД. Этот процесс препятствует размыванию зоны примесей. Из рис. 4.26б можно проследить момент выхода примесей из ХД-колонки при анализе легких спиртов C_3 – C_5 , растворимых в воде. В первых отборах пробы на хроматографический анализ (рис. 4.26А и Б) обнаруживается только этанол. В последующей пробе попадает замыкающий фронт этанола, поэтому на хроматограмме наблюдаются все примеси, содержащиеся в воде (рис. 4.26В). Последняя проба (рис. 4.26Г) показывает, что ХД-колонка свободна от спиртов. Следует отметить, что при содержании этанола 20–50 % в пробе момент окончания выхода зоны этанола со стеклянной ХД-колонки можно обнаружить визуально по интенсивности капель жидкости на холодной части колонки (см. главу 2, визуальный метод анализа).

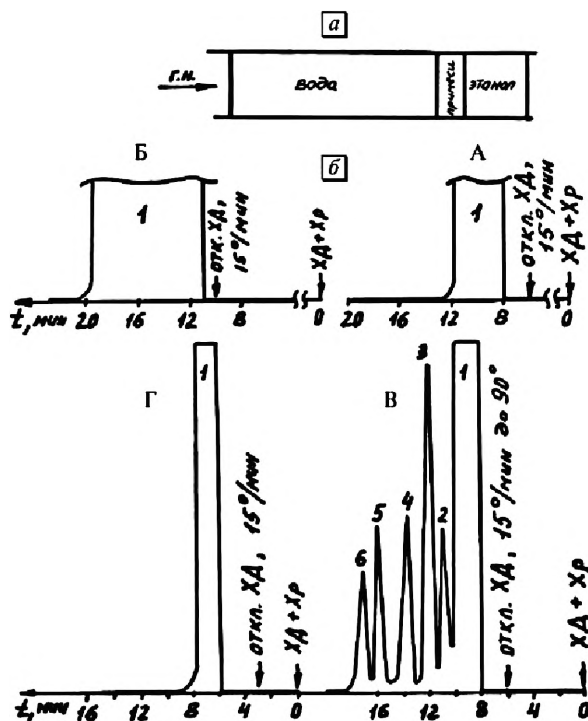


Рис. 4.26. Схема распределения компонентов на слое ХД-колонки при определении примесей в системе с двумя растворителями (а). б (А, Б, В, Г) — хроматограммы анализа проб, взятых на выходе ХД-колонки, в процессе анализа спиртов C_2 – C_5 в воде

Для доказательства концентрирования примесей на границе двух зон основных компонентов смеси были поставлены следующие опыты с системой, содержащей в качестве основных компонентов воду и этанол, а в качестве примеси — бутиловый спирт. На рис. 4.27а приведена выходная кривая, снятая на выходе

ХД-колонки (хромадистограмма, ХДГ) при выделении бутанола из водного раствора. Видно, что бутанол выходит пиком со значительным «хвостом», тянувшимся около 6 мин. Добавка этанола в смесь приводит к тому, что зона бутанола поджимается до ступени (рис. 4.27б), ширина которой не превышает 1,5 мин, а высота отвечает концентрации насыщенного пара. Опыты, проведенные с растворами бутанола, составившими 0,1 и 0,01 от предельной растворимости ($G_p = 9\%$ вес.), показали, что в рамках одного лишь ХД-эксперимента наблюдается пропорциональность площади ступени и величины дозы. Однако при меньших концентрациях эта пропорциональность нарушается из-за того, что количества бутанола не хватает для формирования ступени, и он распределяется вдоль замыкающего фронта этанола. Поэтому дальнейшие опыты проводили при сочетании ХД-колонки с разделительной хроматографической.

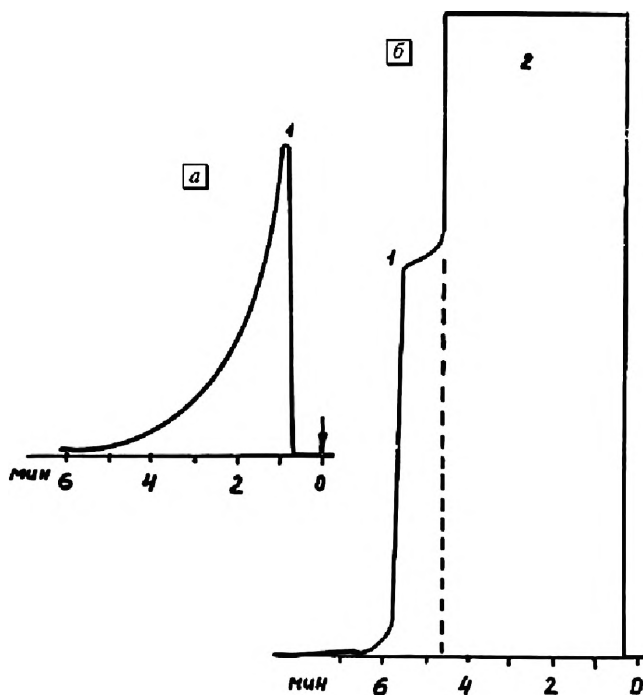


Рис. 4.27. Хромограммы выделения бутанола на ХД-колонке. *a* — водный раствор, *б* — водно-этанольный раствор. 1 — бутанол, 2 — этанол.

Полученные данные позволяют создать методику, в которой по результатам одного анализа (из одной пробы) определяются легкие (C_3-C_5) и тяжелые (C_7-C_{11}) спирты в воде (рис. 4.28). Опыт разбивается на две стадии. Первоначально (при комнатной температуре на конце ХД-колонки и на всей Хр-колонке) из пробы в течение 3 мин выделяют легкие примеси; их переводят на Хр-колонку, находящуюся в отдельном термостате. Затем переключают кран, отключают поток газа-носителя через ХД-колонку, чтобы сохранить в ней тяжелые примеси,

и проводят анализ легких спиртов при программировании температуры (ПТ) Хр-колонки (до 70 °С) (рис. 4.28а). Для проведения второй части анализа элюирование тяжелых малолетучих примесей проводят при более высокой температуре (при 70 °С, ХД и Хр-колонки включены последовательно). После трехминутного элюирования ХД-колонку отключают, чтобы не вводить излишнее количество паров воды в разделительную колонку. Анализ проводят при ПТ Хр-колонки в интервале температур от 70 до 175 °С, для выделения тяжелых спиртов C_7 – C_{11} (рис. 4.28б). Большой пик в начале второй части анализа отвечает не отогнанному на первой стадии растворителю (этанолу), присутствующему в исходной пробе в избытке.

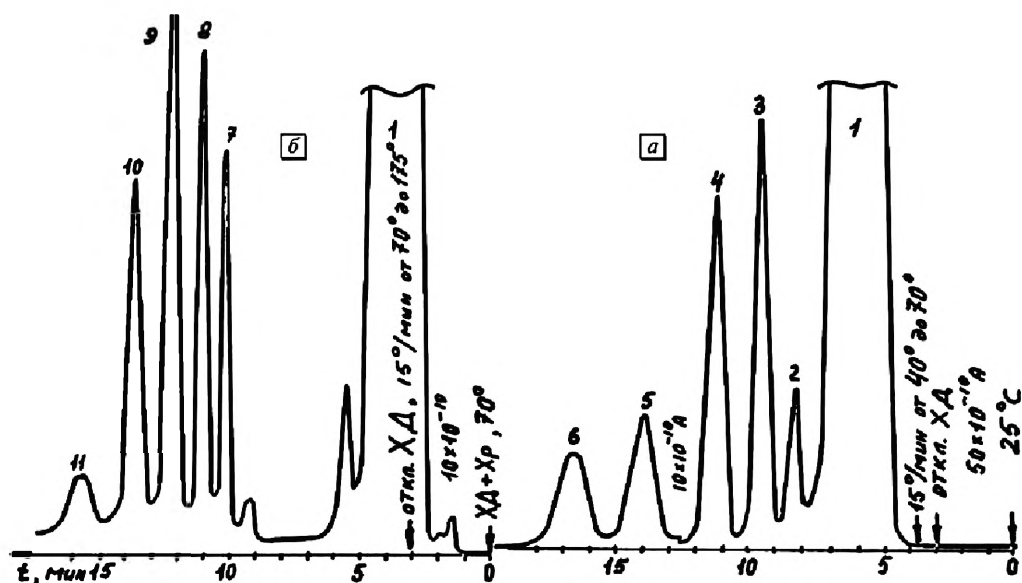


Рис. 4.28. Хроматограмма примесей спиртов C_1 – C_{11} , содержащихся в воде. ХД-колонка та же, что на рис. 4.25. ХР-колонка (100×0,3 см) заполнена инертном с 10 % карбовакса 20 М. 1 – $C_1 + C_2$, 2 – C_3 , 3 – i - C_4 , 4 – n - C_4 , 5 – i - C_5 , 6 – n - C_5 , 7 – C_7 , 8 – C_8 , 9 – C_9 , 10 – C_{10} , 11 – C_{11}

Описанный вариант ХД-анализа позволяет определять примеси, содержащиеся лишь в растворенном виде в пробе, если не применяется растворитель (этанол). При использовании растворителя метод позволяет найти также общее содержание примесей в растворенном и в капельном виде.

Типичными системами, содержащими большое количество плохо растворимых примесей в воде, которые хорошо растворимы в системе благодаря присутствию большого количества этанола (20–65 %) являются вина, коньяки, водки и другие напитки. Хроматограмма анализа виноматериала представлена на рис. 4.29. Опыт разбивается на три стадии. При комнатной температуре на выходе ХД-колонки выделяют легкие компоненты, сорбирующиеся на ПЭГ-600 слабее этанола (рис. 4.29а). Затем на колонне с карбоваксом, в режиме

ПТ разделяют легкие спирты (рис. 4.29б). В процессе анализа, протекающего на Хр-колонке, отключают газ-носитель в ХД-колонке, тем самым, задерживают в ней тяжелые спирты. Для их анализа поднимают температуру ХД-колонки до 70 °С и в течение 6 минут переводят примеси на Хр-колонку. Затем отключают ХД-колонку для предотвращения попадания воды на Хр-колонку и проводят

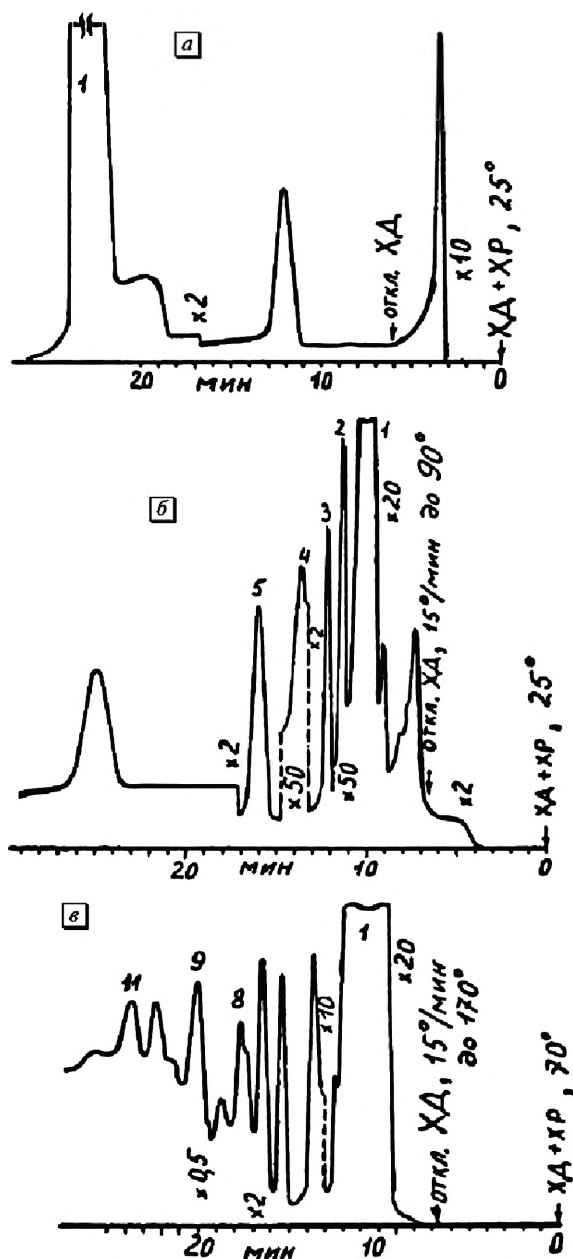


Рис. 4.29. Хроматограмма прямого ХД-анализа виноматериала. Условия и обозначения такие же, как на рис. 4.28

анализ в режиме ПТ до 170 °С (рис. 4.29в). Номера у пиков на хроматограмме отвечают удерживанию соответствующих тяжелых спиртов C_8-C_{11} . Наименьшим пикам отвечает концентрация около 0,01 мг/л.

Внедрение прямого ХД-метода для анализа водно-спиртовых смесей проводили совместно с кафедрой виноделия Всесоюзного заочного института пищевой промышленности (ВЗИПП) и всесоюзным институтом продуктов брожения на территории Московского ликеро-водочного завода¹.

Существенно расширить возможности метода позволяет сочетание ХД-обогащения с последующим разделением примесей на капиллярной хроматографической колонке. Однако при этом возникают методические трудности, связанные с необходимостью ввода в капиллярную колонку (КК) больших проб (по объему и количеству).

Традиционный метод ввода пробы в капиллярную колонку (КК) с делением потока [6] не всегда обеспечивает возможность корректного количественного анализа смесей (происходит фракционирование смеси в испарителе дозатора и искажение состава пробы, поступающей в КК). Кроме того, этим методом нельзя вводить в КК большие дозы проб, что необходимо для увеличения чувствительности определения примесей.

ХД-эффекты при концентрировании компонентов на границах зон могут использоваться как на стадии подготовки пробы к анализу (в ХД-колонке), так и во время процесса дозирования большой пробы жидкости на начальном участке КК.

Опыты проводили на установке, собранной по схеме (рис. 4.11) на базе двух хроматографов «Цвет-102» и «Биохром-01» с пламенно-ионизационными детекторами. В шкафу термостата прибора «Цвет-102» помещали ХД-колонку (100×0,4 см) с переключающим краном. В термостате прибора «Биохром-01» располагалась КК (длиной 50 м, диаметром 0,25 мм, заполненная фазой ХЕ-60). Обе колонки соединяли обогреваемым капилляром, выходной конец которого с помощью иглы вводился в дозатор прибора «Биохром-01». При последовательном соединении двух колонок скорость потока газа-носителя (гелия) составляла 3,1 мл/мин. Во время сброса воды из ХД-колонки скорость газа-носителя поднимали до 20 мл/мин.

Перед началом опыта на ХД-колонке с помощью испарителя дозатора и дополнительной обмотки нагревателя создавали температурное поле с отрицательным градиентом температуры от 80 до 20 °С. Через 1 мин после ввода пробы всю ХД-колонку нагревали до 70 °С и 11 минут осуществляли перевод этанола и примесей на КК. Затем отключали ХД-колонку и через минуту открывали линию сброса газа-носителя из дозатора КК для его очистки. В течение этого периода КК находилась при комнатных условиях. После выхода этанола шкаф КК

¹ Работа проводилась совместно со ст. н. сотр. Б. С. Чернягой и И. В. Филипповой.

нагревали в режиме программирования температуры со скоростью $6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 170°C . Одновременно проводилось освобождение ХД-колонки от воды.

Во время перевода примесей из одной колонки в другую необходимо соблюдать условия, обеспечивающие протекание ХД-процессов на начальном участке КК. При отсутствии этанола в смеси или при создании условий, исключающих его конденсацию (КК нагрета), полоса примеси (бутанола) переходит на КК в большом объеме (около 20 мл), и на хроматограмме наблюдается сильно размытый пик (рис. 4.30а). В следующем опыте (рис. 4.30б) при анализе водно-этанольного раствора во время перевода примеси поддерживалась разность температур (от 70 до 20°C) между ХД-колонкой и КК. При этом весь этанол смеси (20 мкл) попадает на КК и занимает первые несколько витков КК. Как следует из закономерностей хроматографии при вогнутых изотермах сорбции, замыкающий фронт этанола резко обрывается (рис. 4.30б). Образующийся на этом фронте узкий пик бутанола (в семь раз меньше по ширине, чем на ХД-колонке, рис. 4.30а) свидетельствует о малой первоначальной ширине полосы бутанола в КК. В данном случае бутанол дважды подвергался ХД-концентрированию: сначала в ХД-колонке, а затем в КК на замыкающем обрывистом фронте этанола. При прямом анализе на КК алкогольных напитков возникают нежелательные признаки влияния эффекта растворителя (см. раздел 4.4), видимо, из-за попадания больших количеств воды на колонку уже при дозах 1 мкл. В наших опытах вводилась в систему на анализ проба до 0,1 мл, при этом основная масса воды оставалась на ХД-колонке и затем сбрасывалась в атмосферу, а переводившийся на КК этанол только способствовал улучшению разделения.

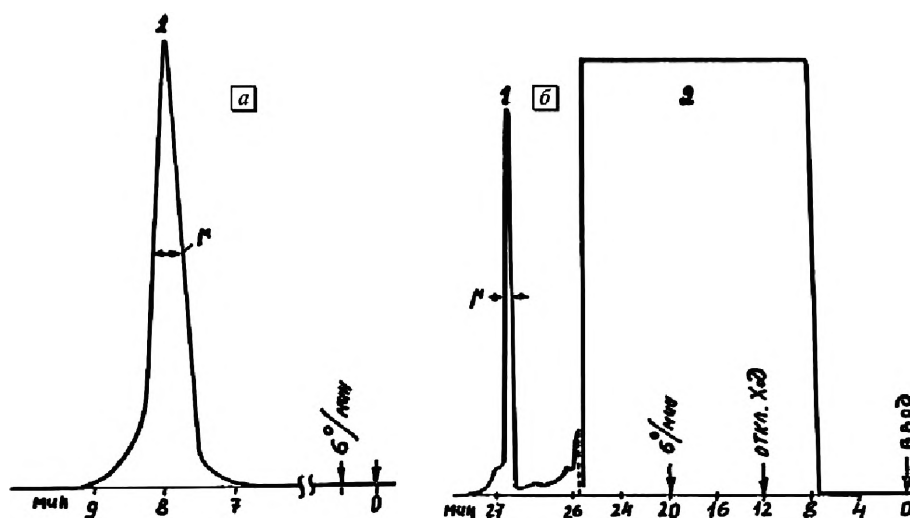


Рис. 4.30. Хроматограммы анализа бутанола при сочетании ХД- и капиллярной колонок. а — водный раствор, б — водно-этанольный раствор. 1 — бутанол (100 мг/л), 2 — этанол

На рис. 4.31 и 4.32 приведены, соответственно, хроматограммы анализа модельной смеси спиртов и коньяка. Минимально определяемая концентрация в этих опытах составляла 0,1 мг/л. В последнем опыте доза была уменьшена до 40 мкл из-за чрезмерно большого количества этанола, присутствующего в смеси (60 %). Чтобы сократить время выхода этанола, его можно сбрасывать после ХД-колонки, а на анализ посылать только часть пробы, примыкающую к границе между зонами этанола и воды. Компоненты хорошо растворимые в воде, но обладающие меньшей летучестью, можно отбирать на замыкающем фронте зоны воды.

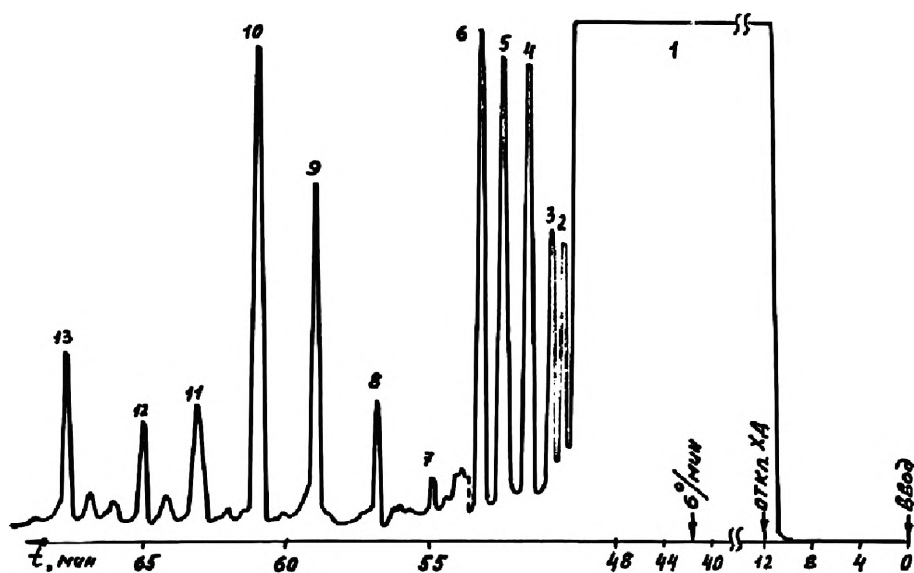


Рис. 4.31. Хроматограмма анализа водно-этанольного раствора спиртов C_3-C_{13}
1 — этанол, 2 — n-пропанол, 3 — изобутанол, 4 — n-бутанол, 5 — изопентанол, 6 — n-пентанол, 7–13 — n-спирты C_7-C_{13}

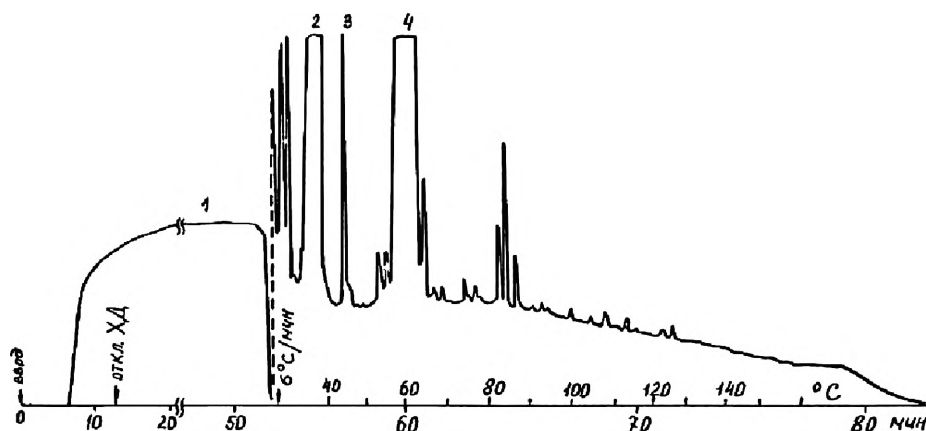


Рис. 4.32. Хроматограмма анализа коньяка. 1 — этанол, 2 — изобутанол (200 мг/л), 3 — n-бутанол (5,9 мг/л), 4 — изопентанол (380 мг/л)



4.3. Циркуляционная хромадистилляция

Большая, чем в хроматографии, чувствительность определения примесей в рамках хромадистилляции (ХД) достигается благодаря увеличению величины дозы, вводимой в колонку. Максимальный объем жидкой пробы, уместящейся в ХД-колонке, определяется ее геометрическими размерами и составляет, как было показано (см. п. 2.3.5), около одной десятой доли от свободного объема колонки, не занятого твердым носителем. При использовании одной колонки увеличение дозы возможно путем периодического ввода небольших порций исходной смеси через некоторые промежутки времени, достаточные для освобождения части слоя колонки от жидкости после ее испарения (см. п. 4.2). Таким способом достигнуто концентрирование на 4 порядка. Однако при этом происходит чрезмерное размывание определяемых компонентов. В циркуляционных вариантах газовой хроматографии [2], осуществляемых, как правило, на двух разделительных колонках, создаются условия для практически неограниченного увеличения дозы, вводимой на анализ. Представляло интерес расширить циркуляционную методику на случай ХД, что открывает новые возможности для дальнейшего увеличения чувствительности определения примесей.

Схема установки, собранной на базе хроматографов «Цвет-100» и «Биохром-01», представлена на рис. 4.33. Циркуляция пробы в потоке газа-носителя на двух ХД-колонках (ХДК-1 и ХДК-2) обеспечивалась с помощью 8-ходового крана КР-1, выпускаемого СКБ ИОХАН СССР. На входе каждой ХД-колонки установлены дозаторы Дз-1 и Дз-2 для ввода проб, а выходы ХД-колонок соединены с соответствующими камерами (I и II) детектора по теплопроводности (ДТП). В первом положении Кр-1 (сплошные линии) газ-носитель последовательно проходит все узлы, связанные с колонкой ХДК-1, а затем, после колонки ХДК-2, поступает на выход циркуляционной схемы для последующего проведения хроматографического анализа. При другом положении крана Кр-1 (пунктирные линии) газ-носитель первоначально проходит колонку ХДК-2, а затем колонку ХДК-1. С помощью крана Кр-2, размещенного в приборе «Цвет-100» (и применяемого для ввода газовых проб), можно было либо продукты ХД-обогащения направлять для разделения на хроматографическую колонку ХРК (при положении «а»), либо сбрасывать избыток растворителя в атмосферу (положение «б»). Циркуляционная часть установки собрана в термостате прибора «Цвет-100», разделительная колонка, с последующим детектированием на микропламенном ПИД, находилась в приборе «Биохром-01». В качестве ХД-колонок использовались стандартные стеклянные спиральные колонки (100×0,2 см), заполненные травленными стеклянными шариками диаметром 0,8 мм, промытых водой, растворителем и модифицированных метанолом. Хр-колонка представляла собой стальную трубку (100×0,3 см),

заполненную носителем Хроматон N, фракция 0,2–0,25 мм, пропитанным 5% силикона SE-30. Температуры основных узлов составляли: ХД-колонок — комнатная, катарометра и Хр-колонки — 70°C, испарителя и микроПИД — 100°C. Часть коммуникаций, проходивших вне термостатов приборов, изготовлена из стальной трубки 2×0,5 мм. На подвижную часть крана Кр-2 поступал газ-носитель, либо от ХД-колонок (ГН-1), либо от вспомогательного потока (ГН-2). Дросселями Др-1 и Др-2 уравнивали сопротивление линий. Скорость потока газа-носителя (гелия) составляла 30 мл/мин. Регистрацию хроматодиаграммы (ХДГ) на ДТП производили на потенциометре КСП-4 со шкалой 1 мВ; регистрацию хроматограммы, фиксируемой микроПИД — на потенциометре ЛКС-4. Площади пиков определяли либо по диаграммной ленте, либо с помощью интегратора ИО-2.

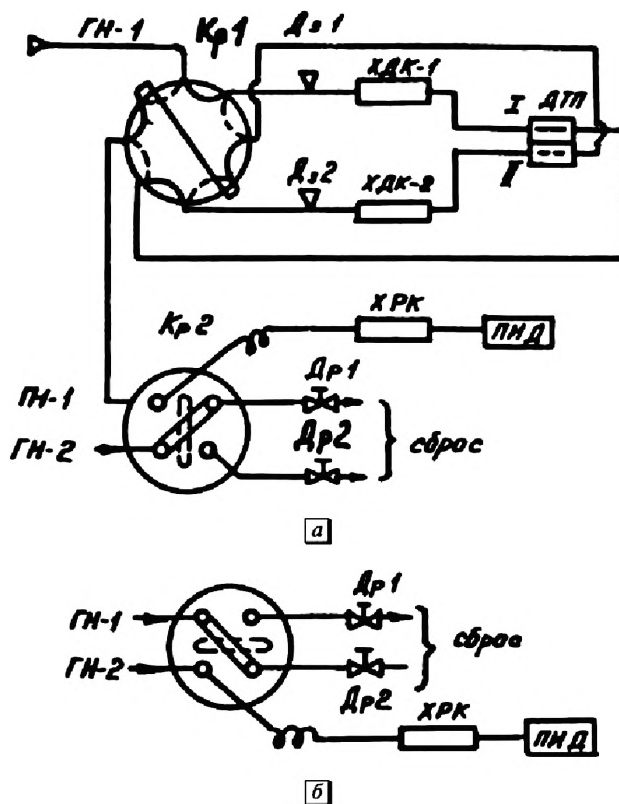


Рис. 4.33. Схема циркуляционной установки: а — анализ, б — сброс

Для проверки принципа циркуляционного ХД-накопления примесей приготовлена смесь, содержащая в гексане (марки «ХЧ») 0,1% (об.) октана. Процесс накопления октана на замыкающем фронте гексана достаточно хорошо виден на ХДГ (рис. 4.34). В начальный момент, при положении крана Кр-1 (сплошные линии), вводили пробу (0,2 мл) в первую колонку ХДК-1. Насыщенные

пары гексана, проходят последовательно первую камеру ДТП (I), затем колонку ХДК-2, вторую камеру ДТП (II) при положении крана Кр-2 «б» выходят в атмосферу. На ХДГ первоначально регистрируется пик, а затем сигнал компенсируется к нулевой линии (т. к. через обе камеры ДТП в этот период проходит насыщенный пар основного компонента). Через некоторое время от начала опыта на ХДК-1 визуально наблюдается уменьшение количества жидкости (гексана) до минимума. Чтобы предотвратить потери примесей, которые к этому моменту накопились на замыкающем фронте основного компонента в колонке ХДК-1, в колонку ХДК-2 вводят очередную пробу анализируемой смеси (0,2 мл). Теперь жидкость в колонке ХДК-2 выполняет функции ограничителя до тех пор, пока не кончится жидкость в колонке ХДК-1. К этому моменту примеси переводятся с первой на вторую ХД-колонку. Детектор ДТП регистрирует замыкающий фронт гексана, выходящего из колонки ХДК-1, и смещение нулевой линии. Пока выходит жидкость из колонки ХДК-2, проводят переключение крана Кр-1 (в положение II), и вторая колонка ХДК-2 становится первой по ходу газа-носителя. Насыщенный пар гексана, проходя через колонку ХДК-1 и соответствующее плечо I детектора ДТП, приводит к компенсации базовой линии на нуль. Когда кончается жидкость в колонке ХДК-2, что также фиксируется визуально, вводят очередную пробу в колонку ХДК-1. Через некоторое время детектор ДТП фиксирует замыкающий фронт гексана, прошедший через колонку ХДК-2.

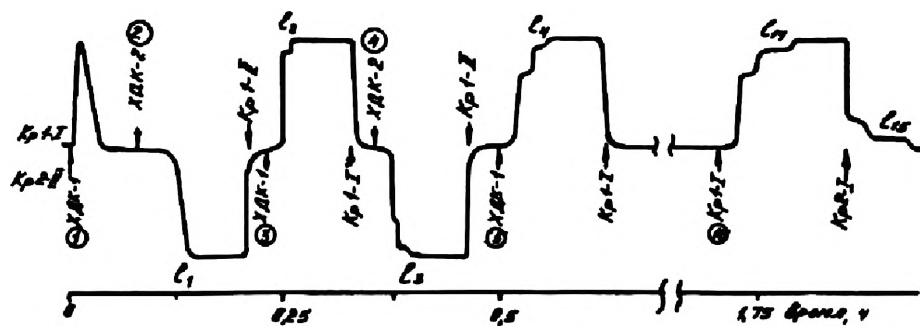


Рис. 4.34. Хроматограмма циркуляционного анализа октана в гексане на установке с ДТП

Уже на втором цикле анализа была видна ступень от накопленной примеси октана (длина I_2). Дальнейшие операции по вводу проб и переключению крана Кр-1 периодически повторяли с интервалом около 0,25 ч. Цифры в кружках на рис. 4.34 отвечают номеру вводимой пробы, длина ступени октана от соответствующего ввода обозначена I_i . Всего за 1,8 ч было осуществлено 15 дозирования проб по 0,2 мл, при общем объеме пробы, взятой на анализ, 3 мл. На ХДГ через несколько циклов анализа видны дополнительные, увеличивающиеся по мере циркуляции ступени гептана, выделяющегося за счет обогащения из исходного

растворителя. Перед выходом последней ступени проводят переключение крана Кр-2 в положение «а» для перевода накопленных примесей в Хр-колонку (ХРК).

Аддитивность накопленных примесей иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 4.35а. Измеряли зависимость площади ступени (S_i) октана, получаемой на каждом цикле анализа, от порядкового номера пробы (n), введенной в ту или иную колонку (дозировали по 0,2 мл). Для проведения количественного анализа по ХДГ строили градуировочный график по результатам ввода доз чистого октана в Хр колонку (рис. 4.35б). Поскольку максимальная длина ступени после ввода 3 мл гексана составила около 5 см (при скорости диаграммной ленты 4 см/мин), а минимальную измеряемую ширину приняли за 0,5 см (ей соответствовала площадь ступени около 0,5 см²), то можно было

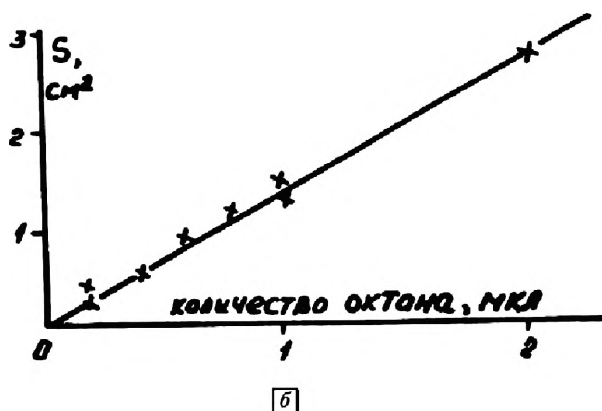
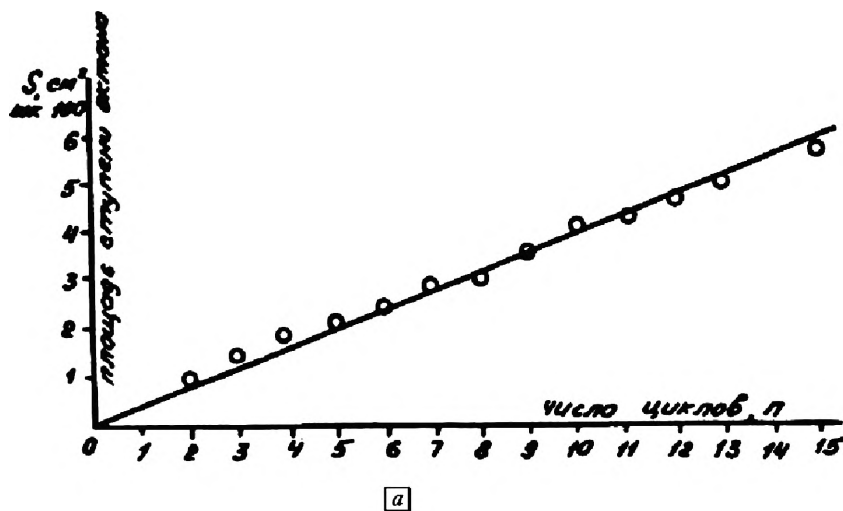


Рис. 4.35. Градуировка ХД-установки с ДТП. Зависимость площади ступени от: а — числа циклов циркуляции; б — количества введенного октана

оценить чувствительность измерений в этих опытах. Она составила 0,01 % октана в гексане за 15 циклов ввода пробы.

Дальнейшее увеличение чувствительности возможно было на основе использования после Хр-колонки детектирования на ПИД. Опыты проводили с исходным растворителем (гексаном марки «ХЧ»), взятым без каких-либо добавок в него примесей. На ХДГ, регистрируемой ДТП, никаких признаков ступени октана не наблюдалось. Его можно было обнаружить на ПИД после отбора проб на хроматографический анализ с помощью крана Кр-2. На рис. 4.36 приведена хроматограмма, полученная в результате отбора пробы на ХРК с применением ПИД после циркуляции 4 см³ гексана. На рисунке пик 1 отвечает растворителю (гексану), присутствующему на замыкающем фронте ХДГ и в отбираемой пробе в наибольшем количестве. На грубом масштабе, кроме гептана (пик 4), выходят и другие, неидентифицированные примеси. Октан (пик 5) и более тяжелые примеси присутствуют в растворителе в значительно меньших количествах. Абсолютная калибровка части установки, связанной с микроПИД по площадям пиков, измеренным на диаграммной ленте и с помощью интегратора, показывает, что содержание октана в гексане составляет $1 \cdot 10^{-4}$ % (об.). Поскольку при

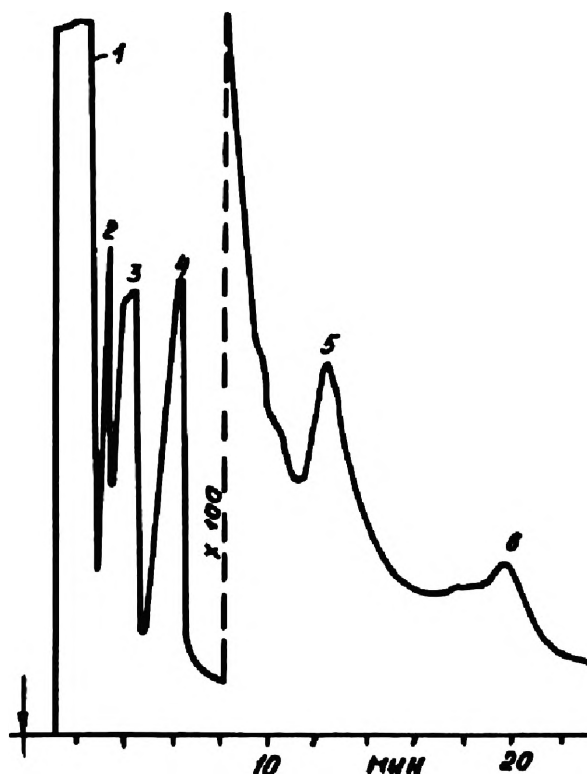


Рис. 4.36. Хроматограмма определения примесей в гексане на циркуляционной установке с ПИД

выбранных условиях анализа (с учетом дрейфа нулевой линии) максимально используемая шкала составляла $6 \cdot 10^{-10}$ А, то минимально определяемые концентрации в таком варианте способа измерений составляют $2,5 \cdot 10^{-6}$ %. Учитывая, что предельная чувствительность микроПВД составляет 10^{-5} %, а также имеет место размывание пиков в ХРК, предлагаемый метод анализа позволяет поднять чувствительность измерений по сравнению с традиционным прямым вводом больших проб в хроматографическую колонку, по крайней мере, на два порядка. Таким образом, применение циркуляции в хромадистилляции дает возможность при ограниченном объеме колонки использовать для анализа большие объемы пробы (несколько миллилитров), что приводит к существенному увеличению чувствительности определения примесей.

4.4. Сопоставление хромадистилляционных методов определения примесей с методами прямого ввода пробы в хроматографии

Как отдельное, частное применение хромадистилляции (ХД) для решения задачи определения примесей на капиллярной колонке можно рассматривать большую группу работ Гроба и других авторов по так называемому эффекту растворителя (ЭР), который проявляется при прямом (без деления потока) дозировании пробы в капиллярную колонку (КК). Сущность ЭР заключается в обострении пиков анализируемых компонентов, выделяющихся вслед за выходом растворителя — основного компонента смеси. Авторы ЭР подчеркивают необходимость создания условий для конденсации паров растворителя и возникновения его в виде жидкой пленки на начальном участке КК. С точки зрения классических представлений в газовой хроматографии [2], проба в 2 мкл превышает минимально допустимое значение для набивных колонок, по крайней мере, в 10 раз, а по оценкам [6] величина дозы, вводимой в КК, не должна быть больше, чем $2 \cdot 10^{-4}$ мкл. Однако величина пробы в работах по ЭР достигает 10 мкл, вводимых в КК, в то время как в работах по ХД на набивных колонках возможно введение даже нескольких миллилитров жидкости без ухудшения разделения. Резкое увеличение дозы приводит к качественно новым результатам. Наличие компонентов в жидком виде на колонке (в том числе и растворителя, как основного компонента смеси) создает условия для образования узких фронтов на границах между зонами разделяемых компонентов и, соответственно, для концентрирования примесных компонентов на этих границах. Растворитель следует рассматривать как важнейший фактор, определяющий эффективность анализа. Его наличие является необходимым при дозировании

и поэтому не нужно предпринимать меры для его удаления из системы, как это обычно принято в традиционных методах дозирования.

Прямое введение большой пробы в хроматографическую колонку, а также использование всей исходной пробы (без сброса) в одном цикле анализа открывает новое направление в области дозирования, так как дает возможность улучшить количественные показатели анализа. При этом повышается «представительность» компонентов пробы, поступающих на анализ, исключаются ошибки, связанные с делением потока и фракционированием компонентов при испарении, снижается вероятность термического разложения при анализе неустойчивых соединений, так как дозирование производится при более низких температурах. С увеличением дозы повышается чувствительность определения примесных компонентов. В связи с большими возможностями прямых методов ввода пробы в КК увеличилось число публикаций в этом направлении (в 1982 г. их было более 100), были организованы специальные симпозиумы и школы освоения новой техники дозирования.

Выбор системы дозирования (с делением или без деления потока) должен решаться в каждом случае в зависимости от конкретной аналитической задачи. Методы прямого ввода, с использованием ЭР, явились существенным шагом вперед в области дозирования. Однако рациональное развитие этих методов сдерживалось тем, что теория ЭР была ошибочной (см. ниже), поскольку процессы, протекающие на начальном участке колонки, рассматривались лишь как чисто хроматографические. Между тем эти процессы принадлежат в значительной степени к дистилляционным и охватываются различными вариантами хроматидистилляции (ХД). С нашей точки зрения, работы по ЭР можно рассматривать как важное применение ХД для определения примесей в растворителях. В этих методах сочетается высокая эффективность КК и возможность существенного увеличения чувствительности измерений. То, что развитие ХД и ЭР происходило в разных хроматографических школах независимым путем, можно объяснить чрезмерным потоком информации, когда даже в близких областях исследования могут протекать независимо. Оказалось возможным объяснить все результаты, полученные методом ЭР, с позиций теории ХД. Такое рассмотрение позволяет глубже понять механизм происходящих процессов во время прямого дозирования и указать дальнейшие пути совершенствования техники дозирования.

Для дальнейшего изложения необходимо установить определенное соответствие между терминами, применяемыми в ХД и в методах ЭР. Классификацию процессов, протекающих при дозировании больших проб, наиболее рационально провести в соответствии с характером изотерм сорбции (ИС) разделяемых веществ (см. п. 2.1).

ХД-процессы протекают в КК при всех вариантах дозирования пробы без деления потока (*splitless injection*). При прямом вводе (без предварительного испарения) непосредственно на охлажденную колонку (*direct, cold on-column*) процесс, протекающий на поверхности чистой КК, смоченной жидкостью (*flooded inlet*), соответствует основному варианту ХД. Ввод пробы с предварительным испарением (через испаряющий дозатор) и с последующей ее конденсацией на охлажденной колонке — соответствует термической ХД. Отчасти ХД-процессы также наблюдаются при вводе больших проб с малым коэффициентом деления потока (*split injection*). Если неподвижная фаза (НФ) в КК насыщена растворителем (*phase soaked*), то такие варианты, согласно нашим представлениям, следует относить к ХПБН (см. главу 3). Изотермический процесс при распределении пробы в виде пленки (*sample film*) соответствует изотермическому ХД-элюированию (ИЭ) (см. п. 2.3.3). Предварительное нанесение на слой чистого растворителя (*solvent film*) отвечает ограничительным вариантам хроматографии и ХД.

В зависимости от характера образующихся растворов примесных компонентов с основным компонентом смеси (растворителем) на выходной кривой (хроматограмме, ХДГ) наблюдается различный порядок выделения примесей. Если раствор совершенный, то все компоненты выходят в соответствии с увеличением их температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) — менее летучие примеси («тяжелые») на замыкающем фронте растворителя, более летучие («легкие») — на переднем фронте. В растворах с сильными положительными отклонениями от закона Рауля (существование азеотропа или наличие расслаивания в системе) порядок выделения примеси может не соответствовать $t_{\text{кип}}$ компонентов. В этом случае компоненты, выделяющиеся на переднем фронте основного компонента, следует относить к «легким» примесям. При изотермическом элюировании возможно выделение менее летучего примесного компонента вслед за растворителем (*solute lagging*), либо потеря легких компонентов с уходом зоны растворителя (*solute escape*). Сохраняя термин эффект растворителя (*solute effect*) как более общий за процессами, в которых большая проба может влиять на результаты дозирования, авторы вводят понятие «улавливание растворителем» (*solvent trapping*) по аналогии с низкотемпературным извлечением (*cold trapping*). В связи с этим предлагается подразделять примеси на полностью удерживаемые растворителем (*trapped*), частично или полностью неулавливаемые, что соответствует нашей классификации на тяжелые и легкие.

В настоящее время сложилось несколько подходов к изучению процессов формирования зоны примеси при дозировании большой пробы в колонку. В работах по ХД прежде всего (на основе уравнения баланса) рассматривалась теория процессов, протекающих на колонке с инертным заполнителем, для растворов при больших концентрациях компонентов в исходной смеси (см. главу 2). Выход

колонки подсоединяли непосредственно к детектору (рис. 4.37а), что позволяло регистрировать изменение концентраций компонентов в образующихся зонах. Дополнительную информацию о механизме распределения жидкости давали визуальные исследования смоченного участка колонки. Определение примесей можно рассматривать в рамках ХД как предельный случай, когда концентрация определяемых компонентов по сравнению с основным компонентом смеси мала. Для раздельного определения примесных компонентов часть пробы после предварительного обогащения на ХД-колонке направлялась на хроматографическую колонку (рис. 4.37б), при этом основную массу растворителя сбрасывали в атмосферу (см. п.п. 4.1 и 4.2).

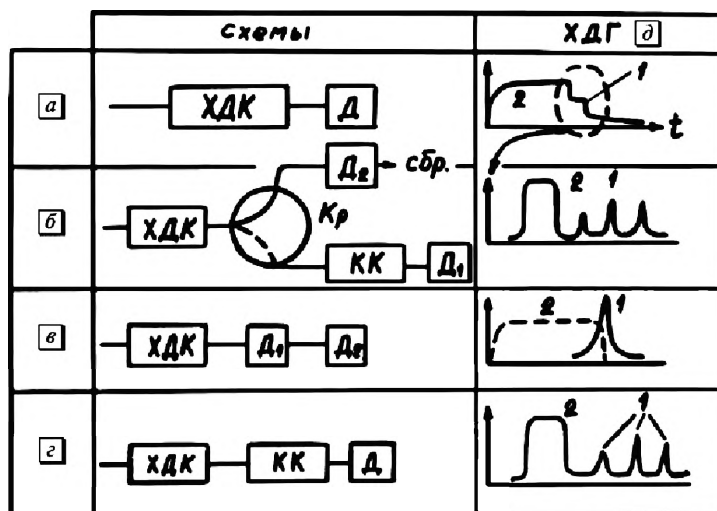


Рис. 4.37. Схемы экспериментальных установок для изучения ХД-процессов (а–г) и соответствующие выходные кривые (д); пояснения в тексте. Колонки: ХДК — хроматистилляционная, КК — капиллярная; Кр — кран, Д — детектор. 1 — примесь, 2 — растворитель

В работе Динса теоретически и экспериментально рассмотрен случай выделения примеси из растворителя. Чтобы выяснить местонахождение примеси на выходной кривой, автор применял дополнительный селективный детектор (рис. 4.37б).

Подход, наблюдаемый при разработке ЭР в работах Гроба, сугубо экспериментальный, и связан с определением примесей только на КК. Пробы наносят непосредственно в КК и о процессах, протекающих на ее начальном участке, судят лишь по результатам разделения компонентов на основной части КК, содержащей НФ. В более поздних работах к участку с распределенной пробой было приковано особое внимание (на рис. 4.37г этот участок нами выделен как ХД-колонка). Изучение протекающих процессов на этом участке проводилось как визуальными, так и хроматографическими методами (в результате

отбора проб). Основные данные были получены в результате тонких и трудоемких экспериментов, а трактовка ограничивалась рамками проявительной хроматографии.

В режиме изотермического элюирования (ИЭ) (рис. 4.38а–в) происходит частичное разделение смеси. В чистом виде менее летучий компонент выходит только в замыкающей зоне. Однако результат такого разделения нетривиален. Согласно теории обычной дистилляции, при испарении раствора из колбы состав выходящей смеси должен непрерывно изменяться, постепенно обогащаясь менее летучим компонентом 1, который будет выделяться в чистом виде только с последней каплей раствора. Наблюдаемая картина разделения при ИЭ обусловлена протеканием дистилляционных процессов в хроматографических условиях, когда при движении полос компонентов вдоль слоя достигается многократность актов конденсации и испарения смеси. Несмотря на то что в данном случае нет привычного для хроматографистов сорбента, к рассмотрению протекающих процессов можно подойти с позиции фронтально-десорбционной хроматографии [2], где, в данном случае, анализируемая смесь, перемещаясь по слою, делится «сама на себя». Если предположить, что компоненты 1 и 2 смеси сильно отличаются по упругости и компонент 1 практически нелетучий, то замыкающая граница зоны компонента 2 будет перемещаться вперед по колонке в соответствии с законами хроматографии (рис. 4.38б). Если же менее летучий компонент 1 обладает заметной летучестью, тогда его замыкающая граница также будет двигаться вдоль колонки (рис. 4.38в). Скорости перемещения границ зон (W_i), а также состав образующихся в зонах растворов в общем виде определяются уравнениями баланса вещества на границах зон (см. пп. 2.3.4–6). Такой подход эквивалентен рассмотрению теории равновесных процессов хроматографии в предположении равенства нулю высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ). Следует подчеркнуть, что в условиях быстрого установления равновесия между паром и жидкостью, для которых имеет смысл рассмотрение балансовых уравнений, зона компонента 1 образуется сразу же после ввода смеси. Действительно, из раздела 2 следует, что $W_1 < W_2$, поэтому как бы ни был мал промежуток времени Δt от начала опыта (при отсутствии условий размывания), между границами образуется некоторое расстояние Δx , которое по мере протекания процесса будет увеличиваться. Это поясняется рис. 4.38д, где приведены графики движения границ зон компонентов 1 и 2.

Нельзя считать, что более летучий компонент 2, как обычно в хроматографии, элюируется с участка, на котором он первоначально находился. Одновременно с летучим компонентом 2 из смеси испаряется менее летучий компонент 1. Компонент 1 конденсируется (растворяется) на границе между зонами и образует, соответственно, зону I (рис. 4.38г), с определенной толщиной пленки жидкости и концентрацией в паровой фазе выше, чем в исходной зоне.

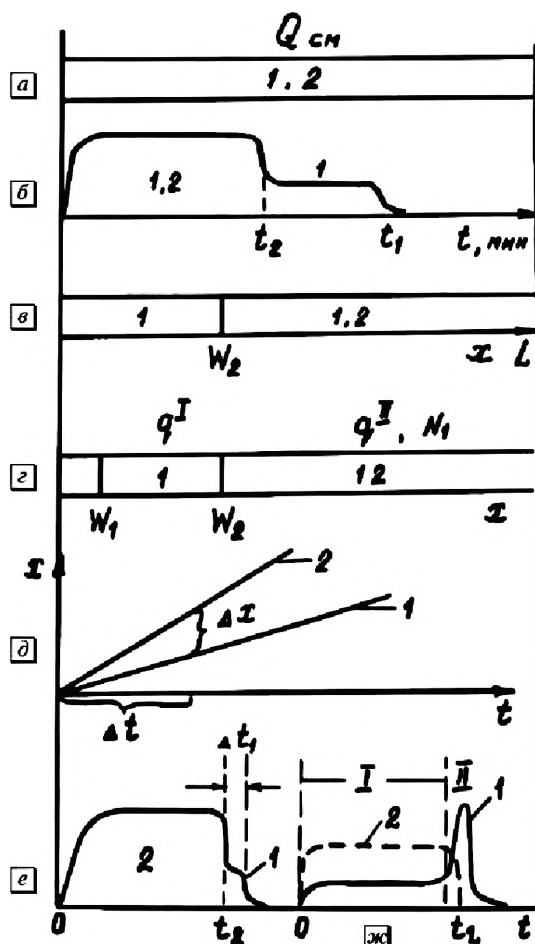


Рис. 4.38. Схемы изотермического элюирования — пояснения в тексте

В соответствии с балансом зона чистого компонента 1 должна возникать на за-
мыкающем крае полосы. Для образования такой зоны достаточно, чтобы два
фронта (компонентов 1 и 2, см. рис. 4.38г) прошли расстояние, равное ширине
(μ_2) размытой границы (между зонами I и II). В условиях отсутствия равнове-
сия, когда величина ВЭТТ не равна нулю, время релаксации, необходимое для
возникновения зоны компонента 1, составит:

$$t_{\text{рел}} = \mu_2 / (W_2 - W_1), \quad (4.12)$$

где μ_2 первоначальная ширина зоны смеси на слое после дозирования, W_2 и W_1 —
скорости движения границ зон.

Теория образования зоны компонента примеси при ИЭ непосредственно
вытекает из общей теории равновесной изотермической ХД (см. п.п. 2.3.4—6),
как частный случай, когда доля одного из компонентов в растворе стремится
к нулю.

1) При $N_1 \rightarrow 0$, примесь — менее летучий компонент. Поскольку количество жидкости в соседних зонах связано соотношением $q^I = \beta_{12} q^{II}$, и так как $\beta_{12} < 1$, то $q^I < q^{II}$. Во время элюирования смеси и выхода зоны летучего компонента смеси 2 также выходит и менее летучий компонент 1 в этой зоне. Его низкая упругость в газовой фазе и, соответственно, концентрация в паровой фазе определяются низкой концентрацией в растворе в соответствии с: $C_1 = C_1^0 N_1$. В результате на ХДГ при регистрации универсальным детектором на замыкающем фронте растворителя (2), при достаточном количестве накопленной примеси, будет наблюдаться ступенька, отвечающая насыщенному пару компонента 1 (рис. 4.38е). Если применяется селективный детектор (при анализе углеводов в воде с помощью ПИД), то наблюдаемая зона примеси компонента 1 должна иметь вытянутый низкий, ступенчатый участок (который может быть невидимым при низкой концентрации N_1), заканчивающийся узким пиком (см. рис. 4.38ж). Величина потерь компонента 1 зависит от соотношения концентраций насыщенного пара примеси и растворителя $\beta_{12} = C_1^0 / C_2^0$.

2) При $N_1 \rightarrow 1$ — компонент 1 является основным в смеси, а примесь 2 более летучая, чем растворитель. Тогда количество жидкости в зонах практически не меняется, $q^I = q^{II}$, компонент 2 выходит на переднем фронте растворителя. В отличие от тяжелой примеси, концентрация легкой примеси при ИЭ смеси не увеличивается по сравнению с концентрацией в исходной смеси. Концентрация компонента 2 в газовой фазе над раствором определяется в соответствии с законом равновесия для реальных растворов.

3) При $\beta_{12} \approx 1$ — упругости компонентов смеси близки, независимо от состава смеси выполняется $q^I = q^{II}$, скорости движения границ равны и ширина зоны примеси 1 стремится к нулю.

4) При $\beta_{12} \rightarrow 0$ — менее летучий компонент 1 обладает крайне низкой летучестью по сравнению с растворителем. Тогда количество жидкости в образующейся зоне компонента 1 зависит от его мольной доли N_1 в исходной смеси. Однако (для случаев 3 и 4) поскольку компонент 1 накапливается в чистом виде и концентрации насыщенного пара, при селективном детектировании на ХДГ будет наблюдаться узкий пик.

Выше рассмотрена ситуация совершенных растворов примеси и растворителя, для которых диаграмма равновесия пар-жидкость представлена на рис. 2.15а. В этом случае компоненты выделяются в соответствии с законами дистилляции — первоначально выделяется более летучий компонент 2, а затем менее летучий 1. Наличие азеотропии в системе, или расслаивания (рис. 2.15б–в), может привести к изменению порядка выхода зон на ХДГ. В этом случае азеотропная смесь, или расслаивающийся раствор, ведут себя как один наиболее летучий компонент (как в обычной дистилляции) (см. п. 2.3.11). В зависимости от состава взятой смеси (I или II на рис. 2.15б) по отношению к азеотропу (т. М) при ИЭ



на замыкающем фронте может образоваться зона одного из компонентов смеси. Таким образом, даже если примесь обладает меньшим давлением насыщенного пара, чем растворитель ($P_1^0 < P_2^0$), для азеотропных и расслаивающихся систем возможно выделение примесного компонента 1 на переднем фронте растворителя 2.

Следует подчеркнуть, что ХД-методы анализа, основанные на ИЭ, имеют некоторое сходство с широко применяемым парофазным анализом (ПФА) [5], так как в обоих методах не происходит обогащения компонентов в газовой фазе над раствором. Для совершенного раствора с уменьшением концентрации N_2 длительность ступени компонента 2 при распределении по слою (4. 38ж) будет сохраняться ($V_2 = \text{const}$), а высота ступени уменьшаться. В случае реального раствора коэффициент активности примеси (γ_2) существенно влияет на величину объема удерживания зоны примеси. Как правило, для растворов с сильными положительными отклонениями от закона Рауля по мере перехода к разбавленным растворам значение γ_2 резко увеличивается (величина γ_2 может составлять десятки и даже сотни единиц). Это может привести к значительному сокращению зоны примесного компонента. Расчеты и эксперимент показывают, что, например, при анализе примесей бутанола в воде (для которого $\gamma_2 = 45$) время выделения зоны бутанола сокращается с 50 до 1 мин, в сравнении с компонентом, имеющим $\gamma_2 = 1$.

В работах Преториуса и Гроба делается попытка объяснить ЭР и явления концентрирования примесей (так называемый провал в удерживании — retention gap) с позиций чисто хроматографических, как движение сорбата по растворителю. Однако наблюдающееся сужение полосы примеси при прохождении через границу зоны растворителя и при его распределении в виде капли, как следует из теории хроматермографии [2], не приводит к концентрированию компонента. Это возможно только при изменении коэффициента Генри с изменением температуры. В ИЭ, так же как и в термическом варианте ХД, повышение концентрации связано с конденсацией примеси, образованием жидкости и повышением упругости пара компонента. Эти вопросы подробно рассмотрены в обзорной статье в рамках вариантов ХД, описанных в предыдущих разделах книги.

Заклучение к разделу 4.4

Анализ большого количества публикаций по методам дозирования для определения примесей свидетельствует о том, что механизм протекающих процессов фактически основан на новом методе разделения — хромадистилляции (ХД), которая протекает на начальном участке колонки. При дозировании проб в КК находят применение все существующие методические варианты ХД: ИЭ,

ограничительные хроматография и ХД, ХПБН, термическая ХД. Авторы ЭР фактически пришли к необходимости использования принципов ХД. Работы по ЭР являются важным шагом вперед в области дозирования. Стало возможным вводить в капиллярные колонки пробы до 10 мкл, при этом улучшается точность результатов. Дальнейшее существенное (на два порядка) увеличение вводимой пробы (и соответствующее увеличение чувствительности измерений) возможно на основе использования специальных ХД-колонок или дозаторов. Теория ХД позволяет сформулировать основные требования, обеспечивающие оптимальные условия работы системы дозирования: пробу необходимо вводить непосредственно (без предварительного испарения) в колонку при тех же условиях, при которых находится анализируемая смесь и дозирующий шприц, место ввода должно иметь достаточный объем (0,2–1 мл) для распределения пробы; на участке распределения пробы необходимо создать условия для многократной конденсации компонентов смеси — градиент температуры (понижающейся от максимально близкой к $t_{кип}$ растворителя), либо вводить дополнительный растворитель. Вышеизложенное позволяет усовершенствовать конструкцию дозатора для капиллярных и набивных колонок.

ГЛАВА 5

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ, ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ РАЗГОНКА НЕФТЕПРОДУКТОВ

5.1. Высокотемпературная микрохромадистилляция

Продолжительность анализа метода ХД зависит от величины пробы. Поэтому анализ смесей высококипящих компонентов целесообразно осуществлять на капиллярных набивных колонках с микроколичествами разделяемых веществ. Температура, при которой осуществляется ХД, может быть существенно меньше, чем при перегонке, так как процесс основывается на испарении, поэтому давление пара может быть в сотни раз меньше атмосферного давления. Отсутствие неподвижной фазы в ХД позволяет в сравнении с хроматографией избежать осложнений, связанных с летучестью фазы и ее термической неустойчивостью (устраняется фон фазы). Как показывают расчеты и эксперимент, при дозе в десятые доли миллилитра время ХД-опыта составляет десятки минут, если давление пара компонента равно около 10 мм рт.ст. Однако для высококипящих веществ такое давление достигается при достаточно высоких температурах. Например, для сквалана эта температура близка к 200 °С. При высоких температурах протекают нежелательные процессы окисления, разложения и полимеризации, а также активированной адсорбции. В эксперименте стремятся снизить температуру, не увеличивая время опыта. Этого можно достигнуть за счет уменьшения вводимой дозы. Поэтому ХД высококипящих веществ осуществляют на микронабивных колонках или на обычных незаполненных капиллярных колонках (КК).

Сложность ХД-анализа веществ, кипящих в широком диапазоне температур, связана с их высокой вязкостью и малыми коэффициентами их взаимной диффузии. В соответствии с приведенной ранее теорией (см. раздел 2.4), размывание границ ХД-ступеней существенно определяет величину ВЭТТ. Медленность внутренней диффузии приводит в случае высококипящих веществ к увеличению размывания границ зон. Для уменьшения ВЭТТ следует понижать

скорость газа-носителя (так как при этом уменьшается вклад внутренней диффузии) и повышать температуру (для повышения коэффициента диффузии). Указанные особенности увеличивают роль градиента температуры при ХД высококипящих веществ.

Для проверки вышеуказанного были экспериментально исследованы особенности высокотемпературной микрохроматодистилляции и установлены зависимости, связывающие параметры опыта с результатами разделения. Опыты проводили на трех установках, собранных на базе хроматографа «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). На установке 1 (рис. 5.1а) применяли микронабивную колонку, которая представляла собой вертикальную стеклянную трубку (длиной 23 см и внутренним диаметром 1,9 мм) с Т-образным дозатором. Трубка, сверху вниз, проходила через градиентную печь (длиной 11 см, температура на которой менялась от 230 до 150 °С). Через внутренний объем испарителя прибора трубка входила в термостат прибора. Колонку соединяли с ПИД капилляром длиной 20 см, диаметром 0,2 мм. Минимальная температура в ХД-колонке определялась температурой испарителя T_1 . В шкафу термостата поддерживали температуру T_2 , несколько более высокую, чем T_1 . Это позволило исключить адсорбцию и конденсацию на капилляре. Оказалось необходимым осуществлять дополнительный обогрев ПИД с помощью нагревателя, предусмотренного в приборе «Цвет-102». ХД-колонку заполняли стеклянными шариками диаметром 0,5 мм, промытыми последовательно ацетоном, гексаном, четыреххлористым углеродом. После каждого опыта необходимо было нагревать колонку и все коммуникации до более высоких температур и добиваться удаления из системы тяжелых примесей, которые могут присутствовать в анализируемых смесях. Периодически приходилось для очистки ПИД от остатков тяжелых веществ осуществлять его работу на форсированных режимах. Для этого увеличивали в два раза скорости потоков водорода и воздуха.

На установке 2 (рис. 5.1б) были выбраны условия опыта для работы с капиллярной ХД-колонкой. Использован капилляр из нержавеющей стали длиной 78 см и диаметром 0,3 мм. Капилляр подсоединяли непосредственно к испарителю прибора, а вкладыш испарителя засыпали стеклянными шариками диаметром 0,5 мм. Колонку и вкладыш с шариками промывали указанными выше растворителями. Капилляр свивали в спираль диаметром 1,5 см и равномерно растягивали внутри градиентной печи длиной 12 см, плотно прижатой к испарителю. Небольшой участок капилляра (20 см) располагали в изотермических условиях вне печи при температуре шкафа термостата T_2 , которая в данном случае определяла минимальную температуру конденсации на капилляре. Отрицательный градиент температуры по колонке устанавливали между температурой испарителя T_1 и температурой шкафа T_2 .

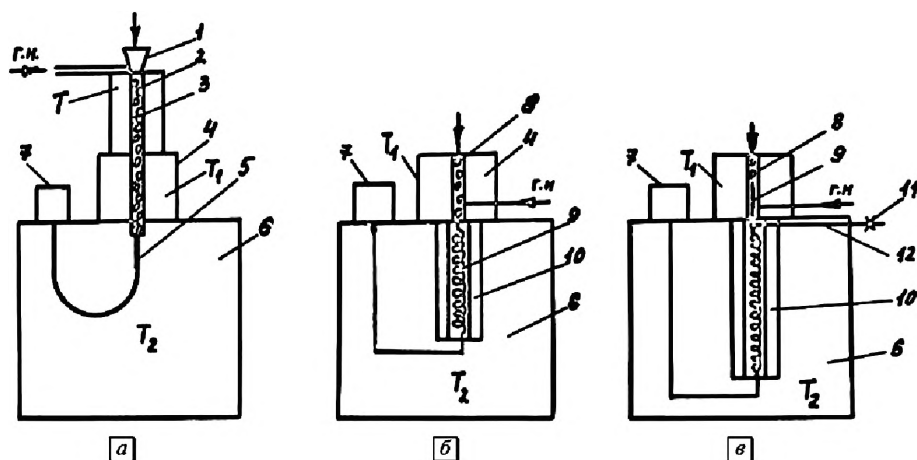


Рис. 5.1. Схемы микрохроматоdistillationных установок. *а* — с набивной колонкой, *б* — с капиллярной колонкой, *в* — с капиллярной колонкой и делителем потока. 1 — дозатор, 2 — набивная колонка, 3, 10 — печь с градиентной обмоткой, 4 — испаритель дозатора прибора, 5 — соединительный капилляр, 6 — шкаф термостата, 7 — ПИД, 8 — вкладыш дозатора, 9 — капиллярная колонка, 11 — дроссель, 12 — капилляр для сброса

Установка 3 (рис. 5.1в) отличалась от установки 2 использованием делителя потока. Входной конец капиллярной ХД-колонки был введен в середину испарителя, а сброс части газового потока осуществляли через капилляр из нижней части вкладыша испарителя. Заданное соотношение скоростей потока, через ХД-колонку и сброс, определялось сопротивлением дросселя на линии сброса. Для изготовления ХД-колонки использовали медный капилляр длиной 6 м и диаметром 0,2 мм. Градиентная печь имела длину 23 см.

Анализировали смеси алканов со скваланом. Смесь нормальных углеводородов от C_{18} до C_{24} готовили в следующем весовом соотношении компонентов 70:35:20:10:5:2:1 и разбавляли н-тетрадеканом (C_{14}) в соотношении 1,5:1. Смесь C_{11} – C_{17} готовили при соотношении компонентов 500:180:65:25:8:3:1. В смеси C_{22} – C_{24} соотношение компонентов составляло 5:2:1, а при добавке сквалана (C_{22} – C_{24} + сквалан) — 7:4:2:1. Обе смеси разбавляли C_{14} в соотношении 1:10. Общее количество дозируемой смеси колебалось от 0,1 до 1 мкл. В случае смеси C_{11} – C_{17} — от 1,4 до 2 мкл.

Отмеченные выше особенности ХД высококипящих веществ иллюстрируются опытами, представленными на рис. 5.2 (на установке 2). При условиях рис. 5.2а получено хорошее разделение смеси алканов C_{22} – C_{24} на капиллярной колонке. Добавка к этой смеси высококипящего компонента (сквалана) приводит при тех же условиях к резкому ухудшению разделения смеси (рис. 5.2б). Только повышение температуры конца колонки с 140 до 186 °С и снижение скорости потока с 3 до 0,5 мл/мин приводит к положительному результату — смесь

делится и четко выделяется ступень, отвечающая сквалану (рис. 5.2в). Каждый из этих факторов (температура и скорость потока) в отдельности приводит к аналогичным результатам. Видимо, как предполагалось выше, при более высоких температурах снижается вязкость смеси в целом, ускоряются процессы внутридиффузионного массообмена, облегчаются условия выделения легких компонентов из наиболее тяжелых, а также уменьшается общее время анализа. В результате восстанавливаются острые фронты между зонами компонентов, и последний компонент смеси не размазывается по внутренней поверхности колонки. Снижение скорости потока позволяет перейти к более благоприятным условиям разделения, в соответствии с уравнением Ван-Деемтера. Полученные выводы подтверждаются также результатами последующих экспериментов.

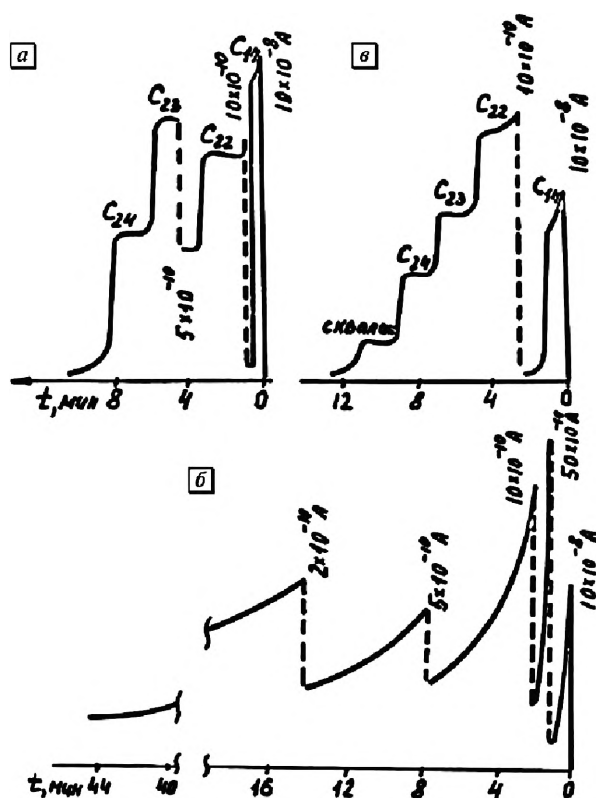


Рис. 5.2. ХДГ разделения смеси алканов $C_{22}-C_{24}$. а — без сквалана; б, в — с добавкой сквалана. Установка 2, капилляр КК длиной 78 см, диаметром 0,3 мм, газ-носитель — азот, температура — $T_1 = 270^\circ\text{C}$. Условия опытов:

Опыт	Температура, $T_2, ^\circ\text{C}$	Доза, Q , мкл	Скорость потока, мл/мин
а	140	0,4	3
б	140	0,5	3
в	186	0,6	0,5

На рис. 5.3 и 5.4 (установка I) представлены результаты разделения на микронабивной колонке смесей C_{11} – C_{17} и C_{18} – C_{24} соответственно. Видно, что повышение температуры конца колонки приводило к более отвесным фронтам, а также выделению самого тяжелого компонента смеси.

Из опытов, представленных на рис. 5.2–5.4, можно установить связь между разделением компонентов смеси и вязкостью последнего из них. Так, например, хорошее разделение в опытах наблюдается при температурах, при которых вязкости последних компонентов смесей (алканов C_{17} , C_{24} и сквалана) не превышают примерно 2,5 сантистокса. Следует отметить, что в данном случае определяющими факторами являются не упругость компонентов (разделение смеси C_{11} – C_{17} проводили при давлениях пара компонентов в 10 раз больших, чем в случае смеси C_{18} – C_{24}), а параметры, определяющие кинетику массообмена.

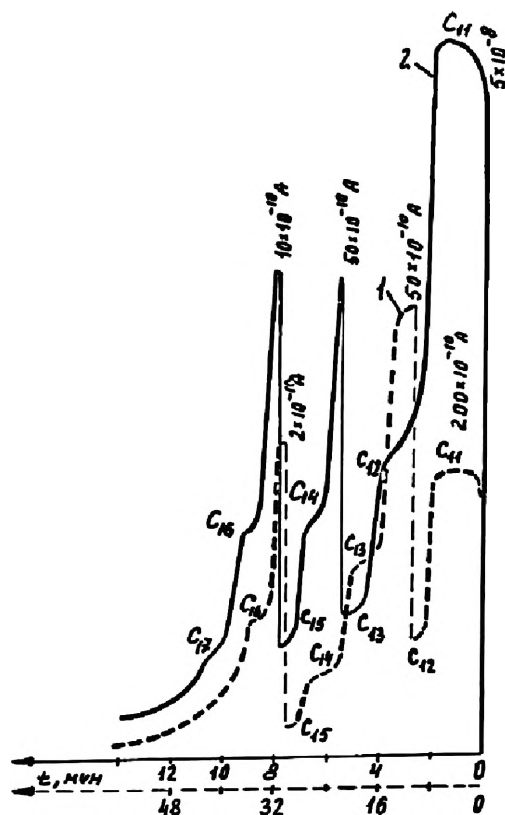


Рис. 5.3. ХДГ разделения смеси н-алканов C_{11} – C_{17} на набивной колонке, полученные на установке I. Колонка $23 \times 0,19$ см; скорость потока азота — 6 мл/мин, температура испарителя $T = 180^\circ\text{C}$, условия опыта:

Кривая	Температура, $^\circ\text{C}$		Диаметр шариков, мм	Доза, мкл
	T_1	T_2		
1	53	58	0,2	2
2	72	80	0,5	1,4

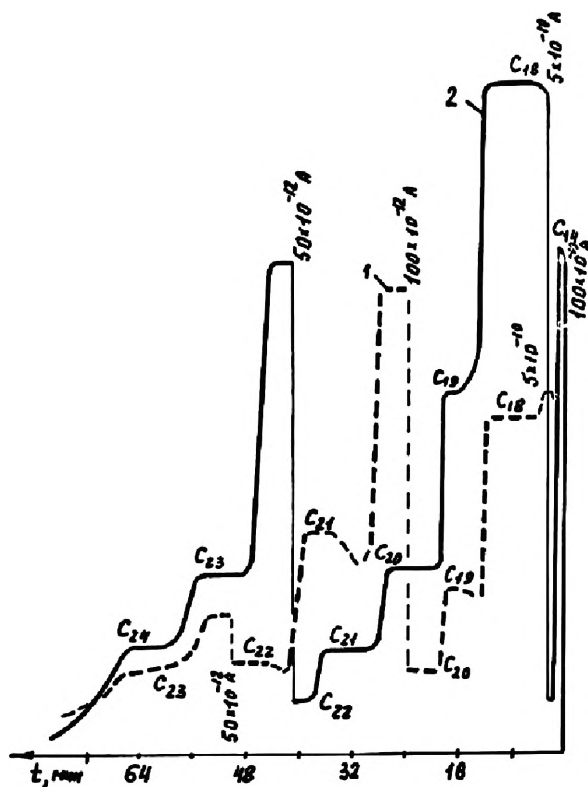


Рис. 5.4. ХДГ разделения смеси н-алканов C_{18} – C_{24} на набивной колонке, полученные на установке 1

Кривая	Температура, °C			Скорость потока, мл/мин	Доза, мкл
	T	T ₁	T ₂		
1	230	88	110	6	0,2
2	210	115	134	3	0,4

Увеличение потока до 33 мл/мин привело к тому, что полностью пропали какие-либо признаки разделения — на хроматограммах отсутствуют ступени, и наблюдалась монотонно убывающая кривая.

Качество разделения зависит не только от температуры конца колонки, но и от температуры начала колонки. Было замечено, что температура испарителя (T_1), определяющая температуру начального участка колонки, не должна превосходить температуру кипения легких компонентов. В противном случае ухудшается разделение легкой части смеси. Это может быть связано с заменой процесса испарения на кипение и увеличением начальной длины полосы жидкости.

Оптимальная доза анализируемой смеси, в наших условиях, составляет 0,5–2 мкл. Как увеличение, так и уменьшение дозы приводит к ухудшению разделения. Величина дозы приблизительно в 50 раз меньше объема колонки (изучение



влияния размера дозы на разделение проводилось на колонке длиной 80 см и внутренним диаметром 0,3 мм). Величина дозы определялась в основном объемом растворителя, н-тетрадекана, который составлял от 0,5 до 0,9 от всей дозы.

Анализ смесей, содержащих более тяжелые компоненты, требует увеличения эффективности колонки (увеличения числа теоретических тарелок) и изменения техники дозирования. Для этого на установке 2 был удлинен капилляр до 3 м, что позволило полностью разделить смесь алканов C_{22} — C_{24} со скваланом при условиях ($T_2 = 140^\circ\text{C}$, скорость потока 3 мл/мин), которые на капилляре длиной 80 см разделение смеси не обеспечивали. Для анализа парафинистой фракции самотлорской нефти длина капилляра была увеличена до 6 м, и кроме того, был установлен дозатор с делителем потока.

Увеличение длины капилляра на установке 2 не приводило к существенному улучшению разделения фракции самотлорской нефти. В этом случае, видимо, отрицательное влияние оказывало медленное вымывание пробы из «мертвых» объемов дозатора. Поэтому конструкция дозатора была переделана путем использования делителя потока со сбросом части пробы в атмосферу (установка 3). В отдельных опытах показана необходимость заполнения вкладыша дозатора стеклянными шариками, на которых происходит испарение пробы и деление на два потока. Такая конструкция дозатора обеспечивала уменьшение возможных «мертвых» объемов.

На описанной установке получено хорошее разделение приготовленных смесей алканов C_{18} — C_{24} (рис. 5.5а) и C_{22} — C_{24} со скваланом (рис. 5.5б), а также ХДГ разделения образца самотлорской нефти (рис. 5.5в), состоявшей главным образом из н-парафинов. Размытые фронты между ступенями отвечают смесям нафтеннов, кипящих в интервале температур, ограниченных алканами. Высоты четких ступеней углеводородов на хроматограмме нефти соответствуют высотам ступеней углеводородов в искусственной смеси. Однако несмотря на наличие в нефти более тяжелых углеводородов, ступеньки наблюдаются только лишь в случае углеводородов C_{18} — C_{24} . Дополнительное повышение температуры конца колонки приводит к выделению оставшихся веществ на колонке. Видимо, присутствующие тяжелые компоненты приводят к ухудшению разделения более легких компонентов, как это было в опытах с добавкой сквалана.

Результаты экспериментов показывают, что разделение тяжелых компонентов хуже воспроизводится и предъявляет большие требования к адсорбционным свойствам поверхностей. С адсорбционными свойствами, видимо, связано то, что на медном капилляре получено лучшее разделение тяжелой части самотлорской нефти, чем в опыте, приведенном на рис. 5.5в. На следующем этапе работа выполнялась на другой установке, собранной на базе хроматографа «Цвет-110» с ПИД. В камере испарителя прибора использован стеклянный вкладыш для уменьшения адсорбции на металлических стенках. Непосредственно

на выходе испарителя установлен обогреваемый делитель потока с регулируемым сбросом. Использовали предварительно промытые гексаном свернутые в спираль диаметром 15 мм медные капилляры внутренним диаметром 0,2 мм и длиной 5 м. Конец капилляра со стороны входа помещали внутрь испарителя. Градиент температуры по КК, монотонно убывающий к выходу, создавали с помощью испарителя прибора (190 °С), печи делителя потока и печи с градиентной обмоткой, выполненной на цилиндрическом каркасе длиной 27 см и диаметром 25 мм. Минимальная температура на КК определялась термостатом колонок прибора. Эту температуру можно было программировать либо устанавливать заданную величину в результате погружения последних витков КК (60–80 см) в сосуд из пенопласта с водой (при 0° или 20 °С).

На рис. 5.6а представлена ХДГ разделения бензина А-76. На ней можно отметить около 30 ступеней, которым соответствуют чистые вещества либо азеотропные смеси. Бытовой бензин (рис. 5.6б) характеризуется существенно

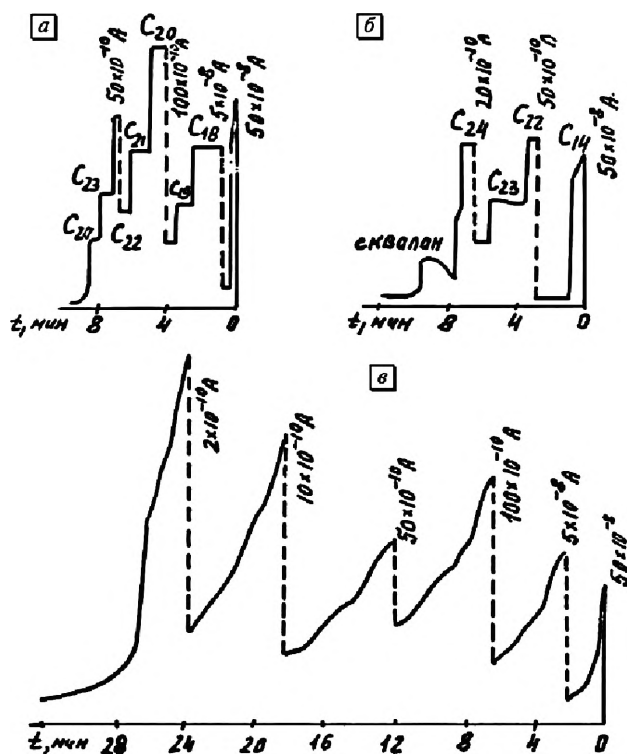


Рис. 5.5. ХДГ разделения смесей, полученные на установке 3. Колонка 600×0,02 см; температура $T_1 = 260^\circ\text{C}$, $T_2 = 165^\circ\text{C}$, скорость потока гелия — 2,6 мл/мин, сброс — 1,4 мл/мин

Кривая	Смесь	Доза, мкл
а	$C_{18}-C_{24}$	2
б	$C_{22}-C_{24}$	2
в	Фракция нефти	3

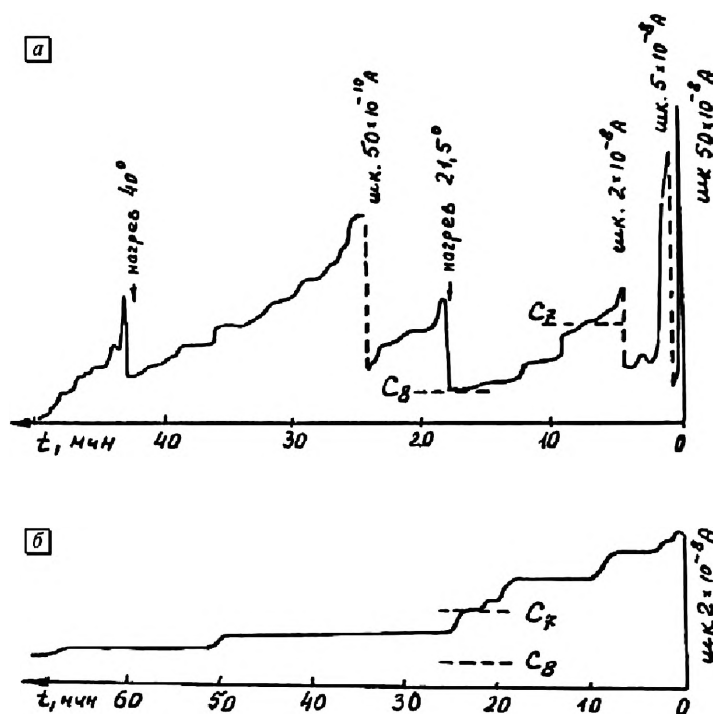


Рис. 5.6. ХДГ разделения бензинов. а — А-76; б — бытовой. Температура на конце колонки — 0°C , доза 10 мкл

Кривая	Скорость, мл/мин	
	через капилляр	на сброс
а	0,5	4,5
б	1,0	3,5

отличающейся ХДГ. Пунктиром указаны уровни сигнала детектора, отвечающие алканам.

В качестве сложной многокомпонентной смеси, содержащей компоненты в широком интервале температур кипения, была взята фракция самотлорской нефти. На рис. 5.7 приведены результаты хроматографического и ХД-разделения этой нефти на капиллярных колонках¹. Наблюдающиеся на ХДГ 15 ступеней соответствуют пикам алканов на хроматограмме, а отношение высот ступеней отвечает отношению упругости пара этих нормальных углеводородов (см. табл. 5.1). Размытый фронт между горизонтальными участками соседних ступеней соответствует выходу различных углеводородов, кипящих в интервале температур между указанными алканами. Этим углеводородам на хроматограмме соответствуют многочисленные пики около нулевой линии, расположенные между большими пиками алканов. Следует отметить, что хроматографический

¹ Данные хроматографического анализа фракции самотлорской нефти на КК любезно предоставлены ст. н. сотр. ВНИГНИ А. Ф. Шляховым.

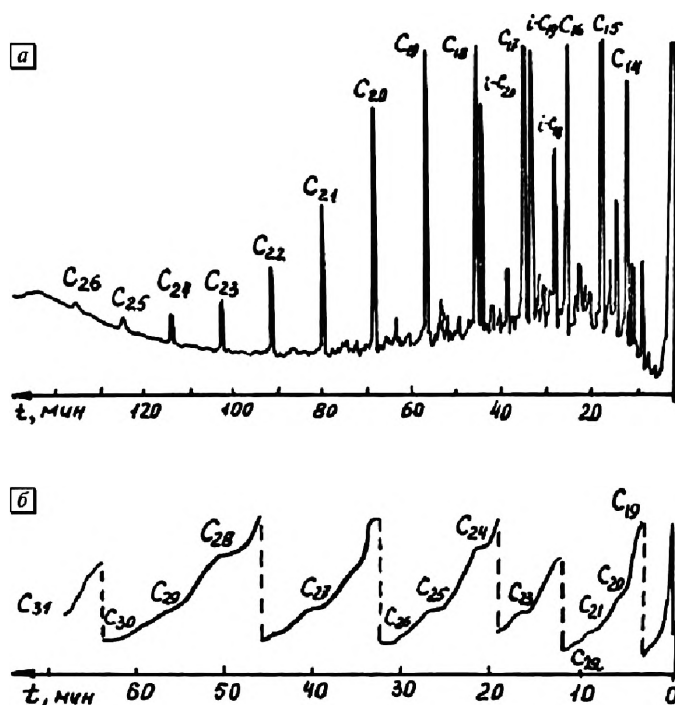


Рис. 5.7. Анализ фракции самотлорской нефти. *а* — хроматограмма, колонка (3,4 м × 0,2 мм) покрыта 5% апиезоном L, программирование температуры 1°C/мин, от 150 до 275°C, доза 1,4 мкл. *б* — хроматодистилляционная хроматограмма, температура 135°C, доза 1 мкл, скорость потока: через капилляр — 4, на сброс — 1,2 мл/мин

анализ заканчивается на компоненте $n\text{-C}_{26}$ через 2 ч при 275°C (наблюдается значительное смещение нулевой линии из-за фона неподвижной фазы). В то время как ХД-анализ протекает при более умеренной температуре (135°C) и заканчивается за 70 мин, при выделении соединений до компонента $n\text{-C}_{30}$.

Приведенные данные можно рассматривать в качестве варианта микро-дистилляции. Применение хроматографической аппаратуры и особенностей ХД привело к уменьшению необходимой дозы (миллиграммы и менее) и к увеличению числа фракций в результате разделения. Использование в условиях капиллярной ХД детектора с малым «мертвым» объемом (ПИД) существенно уменьшает размывание границ по сравнению с обычной ХД на набивных колонках. Наличие ступеней улучшает сканирование проб для последующего хроматографического и масс-спектрального анализа. ХД предъявляет специальные требования к технике ввода пробы в разделительную колонку. Ввод пробы с предварительным испарением и последующим делением потока не всегда является удовлетворительным, поскольку при этом возможно частичное фракционирование компонентов. В микроХД желательно анализируемую жидкую смесь



Таблица 5.1. Сопоставление высот ступеней на ХДГ самотлорской нефти и упругости паров алканов

Номер ступени на ХДГ, i	Наименование алкана, C_nH_{2n+2}	Отношение высот ступеней на ХДГ, h_i/h_{i+1}	Отношение упругости паров при 135 °С P_n^0/P_{n+1}^0
2	C_{18}	1,93	1,82
3	C_{19}	1,90	1,84
4	C_{20}	1,84	2,08
5	C_{21}	1,85	1,92
6	C_{22}	1,89	1,96
7	C_{23}	1,93	1,96
8	C_{24}	2,01	2,01
9	C_{25}	2,06	2,02
10	C_{26}	2,39	2,03
11	C_{27}	2,70	2,05
12	C_{28}	1,93	2,10
13	C_{29}	2,03	2,16
14	C_{30}	2,26	—
15	C_{31}	—	—

вводить непосредственно в капилляр; при этом процесс, протекающий в месте дозирования, может рассматриваться как естественное начало ХД-процесса.

Таким образом, из представленных опытов вытекает, что учет отмеченных особенностей ХД высококипящих веществ и выбор оптимальных параметров позволяют достичь хорошего разделения и анализировать вещества, которые в обычной газовой хроматографии используют в качестве неподвижных фаз. Это обстоятельство демонстрирует большие возможности ХД-анализа соединений с низкой летучестью при сравнительно умеренных температурах. Поскольку исходные смеси были разбавлены, для анализа требуются весьма малые количества (ступень сквалана на выходной кривой соответствует 0,004 мкл жидкости).

5.2. Хромадистилляционная разгонка смесей

5.2.1. ХДР при постоянной температуре

Практика часто выдвигает важную задачу определения так называемой кривой разгонки (КР) смеси. КР является наиболее распространенным способом выражения результатов периодической разгонки и представляет собой зависимость температуры кипения ($t_{\text{кип}}^0$), или некоторых других свойств дистиллята, от доли

отогнанной жидкости, выраженной в процентах от загрузки. Необходимость получения КР возникает в связи с задачами сравнительной оценки разделяющей способности ректификационных аппаратов, а также в связи с необходимостью оценки качества нефти и нефтепродуктов. Будем рассматривать КР, главным образом, в связи с со второй из поставленных задач.

Для того чтобы оценить место предлагаемого метода хромадистилляционной разгонки (ХДР) в ряду других существующих методов, кратко остановимся на основных характеристиках известных методов.

Температура ректификации, представленная на КР, получаемой дистилляционными методами, в какой-то мере является условной и зависит от типа применяемого аппарата. При исследовании химически однородных жидкостей не имеет значения, на каком аппарате их перегоняют, так как результат перегонки определяется не конструкцией аппарата, а свойствами индивидуального вещества. В этом случае температура соответствует $t_{\text{кип}}^{\circ}$ индивидуального вещества. Иначе обстоит дело с перегонкой сложных смесей, таких как нефть и нефтепродукты. В этом случае конструкция аппарата существенно влияет на КР. Поэтому в нефтяной практике принято вместе с результатами перегонки отмечать конструкцию прибора. Круг таких приборов достаточно ограниченный, а конструкция их строго стандартизована для того, чтобы иметь возможность получать сравнительные характеристики различных смесей. В СССР применяли аппарат для разгонки нефтепродуктов (АРН), который лежит в основе стандартного метода однократной разгонки по Энглеру. Прибор ЛАФС представляет собой автоматизированный вариант АРН. В методе Энглера температуру измеряют в паровой фазе над жидкостью. В этом случае температура отражает $t_{\text{кип}}^{\circ}$ смеси при непрерывном изменении ее состава во время перегонки.

Более четкую разгонку смесей проводят на установках периодического действия, в которых к кубу с разделяемой смесью пристроена насадочная колонка. Простейший прибор этого типа предложен Гадаскиным, последующие установки (ГрозНИИ, Баджера, ЦИАТИМ и др.) представляли его модификацию. В США аналогичные задачи выполняют соответствующие приборы стандартной системы ASTM. Разгонку ширококипящего продукта ведут первоначально при атмосферном давлении от комнатной температуры до максимальной, затем снижают температуру и оставшуюся часть жидкости разгоняют под вакуумом (около 2 мм рт.ст.). Применяемую в дальнейшем температуру измеряют, как правило, в верхней части колонки у дефлегматора. Значения $t_{\text{кип}}^{\circ}$, полученные в опытах под вакуумом, пересчитывают к атмосферному давлению по диаграмме АзНИИ. Максимальная температура опыта (в кубе) не должна превышать 350 °С, так как при этой температуре возможно разложение нефтепродуктов. Максимальная температура кипения, предсказываемая по диаграмме, 650 °С. Данные такой разгонки служат для построения так называемых



графиков истинных температур кипения (ИТК). Кривые ИТК и одновременно кривые свойств получаемых фракций в зависимости от процента отгона дают достаточно полную характеристику фракционного состава нефти с точки зрения ее технологических свойств. Часто разгонку при ректификации сочетают с разгонкой получаемых фракций по Энглеру, а результаты используют для построения кривых ИТК. В ректификационных приборах знание одной лишь $t_{\text{кип}}^0$ на верхней тарелке не может быть критерием качества продукта. Поэтому чтобы иметь возможность заранее рассчитывать размеры колонны и параметры ректификации, обеспечивающие заданную степень разделения, используют дополнительные показатели: количество промежуточных фракций, ограниченное двумя концентрациями дистиллята, наклон КР на промежуточном участке, выход дистиллята определенной чистоты и др. При технологическом анализе нефтепродуктов часто не требуется тщательное фракционирование смеси, и для получения экспрессной информации ограничиваются разгонкой по Энглеру. Более детальный анализ качества нефтепродукта и наиболее полную характеристику его фракционного состава дают аппараты с максимально развитой ректифицирующей способностью. Существуют высокоэффективные аналитические колонки и колонки четкой ректификации, позволяющие при числе теоретических тарелок 400–500 разделять смеси компонентов с разностью $t_{\text{кип}}^0$ всего лишь 0,05 °С.

Из вышеприведенного рассмотрения следует, что КР могут быть использованы для решения двух практически важных задач. Первая связана с моделированием в лабораторных условиях промышленных ректификационных колонн. КР эталонной бинарной смеси позволяет уточнить параметры конструкции и режима работы аппарата. Вторая задача связана с разгонкой смесей, и в лабораторных условиях является сугубо аналитической задачей. Интерес представляет состав нефтепродуктов сложной многокомпонентной системы. Первоначально ректификация являлась одним из основных методов разделения и анализа смесей. Результаты разделения представляли главным образом в виде КР, т. е. зависимости $t_{\text{кип}}^0$ образующихся фракций от доли отгона. Чем выше четкость разделения, тем ближе КР приближается к истинному распределению индивидуальных компонентов в данной смеси по $t_{\text{кип}}^0$, которое на графике должно иметь ступенчатую форму. Отклонения от этого предельного случая могут быть при условии образования азеотропных смесей, которые, как правило, в результате ректификации не делятся (если не использованы методы азеотропной и экстрактивной дистилляции). Азеотропы довольно часто образуются при делении многокомпонентных смесей, причем в девять раз чаще встречаются смеси с положительными отклонениями от закона Рауля (чем с отрицательными), которые будут приводить к снижению КР по сравнению с КР индивидуальных компонентов. Существенно более высокий уровень разделения может быть

достигнут с помощью газовой хроматографии, в особенности на основе ее высокоэффективного варианта капиллярной хроматографии. Применение селективных неподвижных фаз и сорбентов позволяет определять сотни компонентов во фракциях нефтепродуктов в интервале температур кипения 10°C . В этом плане ни традиционная ректификация, ни ее ближайший аналог хроматодистилляция (ХД), не могут соперничать с хроматографией. На практике достаточной бывает информация о сложной смеси, получаемая на ректификационных аппаратах различной эффективности в одну, десять или сто теоретических тарелок. Эти данные до сих пор широко применяются в нефтехимии. Однако для проведения аналитической четкой разгонки требуются значительные затраты времени. Так, например, для разделения нефтяной фракции с интервалом $t_{\text{кип}}^{\circ}$ от -30 до $+260^{\circ}\text{C}$ требуется 120 ч. В этой связи и возникает метод имитированной дистилляции (ИД), в которой осуществляют «моделирование» дистилляционного процесса на хроматографической колонке в условиях программирования температуры (ПТ). Метод позволяет анализировать как сырые нефти, так и нефтяные фракции соединений с числом атомов углерода от 1 до 40. Разработан автоматический прибор, позволяющий вышеуказанную фракцию (от -30 до $+260^{\circ}\text{C}$) проанализировать за 1 час.

ИД позволяет получать данные, сравнимые с результатами разделения на ректификационной колонке в 100 теоретических тарелок. Метод ИД заключается в следующем. На колонке с неполярной неподвижной фазой в режиме ПТ осуществляют хроматографический анализ смеси. Ввиду сложности состава не добиваются полного разделения всех компонентов. Предварительно в таких же условиях проводят калибровочный опыт со смесью n -алканов и по временам их удерживания устанавливают на хроматограмме промежутки выделения фракций с определенными $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Построение КР проводят путем нормализации площадей полученных участков выходной кривой.

Хроматодистилляционная разгонка (ХДР) занимает промежуточное место между дистилляционными и хроматографическими методами. ХДР осуществляют, как правило, в режиме термической ХД. При анализе сложной смеси выходной сигнал имеет обычно вид монотонно убывающей со временем кривой с отдельными ступенями, появление которых связано с наличием большого количества отдельных компонентов смеси или образованием азеотропов. Фактически такая кривая показывает изменение упругости пара над конденсатом системы при температуре на конце колонки (t°). Можно представить себе разгонку не по температурам кипения ($t_{\text{кип}}^{\circ}$), а по упругостям пара (P). Однако в настоящее время более принятыми являются кривые разгонки по $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Для расчета $t_{\text{кип}}^{\circ}$ по величине сигнала детектора (h) необходимо иметь соответствующую калибровку, устанавливающую связь между величиной сигнала, пропорциональной давлению пара ($h \sim P$), и $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса:



$$\lg P = -\frac{\lambda}{4,56T} + B, \quad (5.1)$$

где λ — теплота испарения, T — температура на конце колонки ($^{\circ}\text{K}$), B — константа, учитывая правило Трутона $\lambda/T_k \approx 21$ кал/моль град, можно получить:

$$\lg P = b(1 - T_k/T), \quad (5.2)$$

где T_k — температура кипения компонента ($^{\circ}\text{K}$), $b = 4,6$. Уравнение (5.2) позволяет рационально выбрать координаты для построения калибровочной зависимости.

Таким образом, в обоих методах, ИД и ХДР, обработка кривой сводится к решению двух задач: 1) установлению связи между $t_{\text{кип}}^{\circ}$ фракций и какой-либо экспериментальной характеристикой ($t_{y,d}$ или h); 2) определению фракционного состава продукта. Заключительный этап анализа в обоих методах проводится одинаково, путем нормирования площадей на выходной кривой, поэтому ошибки измерений, связанные с этой частью обработки, близки. Отнесение фракций к определенным $t_{\text{кип}}^{\circ}$ в ИД осуществляется по времени удерживания ($t_{y,d}$) алканов на неполярной фазе, которое в общем виде, для компонента произвольной полярности, определяется произведением $P_i^{\circ} \gamma_i$ (где P_i° — давление насыщенного пара i -го компонента, γ_i — коэффициент активности его в разбавленном растворе с неподвижной фазой). ИД требует подбора неподвижной фазы для каждой системы, обеспечивающей последовательность выделения компонентов в соответствии с их $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Если все компоненты смеси неполярные, то это требование автоматически выполняется при использовании неполярной неподвижной фазы. То же будет иметь место, если на неполярной фазе проявляют неполярные вещества одного гомологического ряда. Однако для одновременного анализа полярных и неполярных веществ, относящихся к разным гомологическим рядам, последовательность выхода по температурам кипения не будет соблюдаться. Вещество с высокой полярностью может выделяться раньше менее полярного соединения, имеющего более низкую $t_{\text{кип}}^{\circ}$. В ХДР отсутствует неподвижная фаза, идентификацию фракций по $t_{\text{кип}}^{\circ}$ проводят, измеряя высоты ступенек (h_i), отвечающих индивидуальным веществам и характеризующих давление их насыщенного пара (P_i°). В обоих методах величина P_i° связана $t_{\text{кип}}^{\circ}$ приближенной зависимостью (5.1).

Таким образом, при обосновании методов ИД и ХДР, сделаны допущения примерно одного характера. Поэтому ошибки методов, возникающие из-за неточности поддержания параметров опыта и при проведении обработки хроматограммы, должны быть близки. Однако поскольку ХДР основывается только на процессах конденсации и испарения, такая информация должна принципиально отличаться от данных ИД и приближаться к используемой в обычной разгонке.

На рис. 5.8а показана типичная выходная кривая ХДР, полученная для фракции нефти на установке, собранной на базе хроматографа «Газохром 3101» с использованием детектора по теплопроводности. В качестве ХД-колонки применялась медная трубка с U-образной петлей на конце, погруженной в сосуд Дьюара. В соответствии с уравнением (5.2) калибровку хроматостиллятора проводили при постоянной температуре на конце слоя по индивидуальным веществам в координатах $\lg h$ от T_k (рис. 5.9). Характерно, что на одной прямой находятся точки соединений разных классов (парафиновые и ароматические углеводороды). На рис. 5.8 приведено сопоставление КР, полученных ХД-методом и на приборе ЛАФС.

Было исследовано несколько нефтяных фракций, для которых ранее снимались кривые разгонки на аппарате ЛАФС. Результаты сопоставления двух методов разгонки, приведенные на рис. 5.10, являются вполне удовлетворительными. Расхождение кривых можно отнести за счет неполноты разделения на фракции при однократной перегонке, за счет неточности поддержания и определения параметров (температуры, калибровочных коэффициентов), а также за счет принятых допущений. Следует признать, что вывод формулы (5.2) является приближенным. Строго говоря, упругость пара при заданной температуре не определяет температуру кипения, так как в уточненное уравнение Клапейрона — Клаузиуса входит температурная зависимость теплоемкости

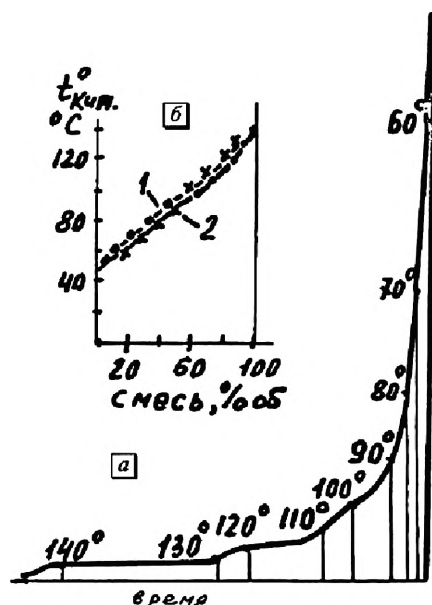


Рис. 5.8. ХДГ бензиновой фракции нефти (а) и кривая ее разгонки (б). 1 — ХДР, 2 — ЛАФС. Колонка (40×0,4 см) заполнена стеклянными шариками (фракция 0,3–0,4 мм), температурный градиент — от 100 до 10°С, скорость потока гелия — 80 мл/мин, доза — 0,1 мл жидкости

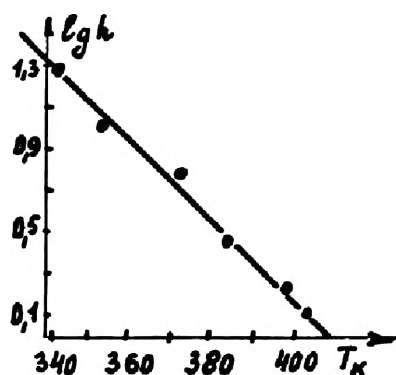


Рис. 5.9. Градуировочный график в координатах $\lg h$ от T_k (К), построенный по углеводородам: гексан, гептан, октан, бензол, толуол

пара и жидкости, а также химическая постоянная. Кроме того, правило Трутона неприменимо для ассоциированных жидкостей. Поэтому соотношение 3.2 целесообразно использовать лишь для выбора координат градуировочного графика.

Когда применяется детектор, обеспечивающий одинаковые калибровочные коэффициенты для всех компонентов смеси, можно для калибровки использовать одно вещество. При этом по формуле

$$\Delta T_k = T_{k,2} - T_{k,1} = \frac{T}{b} \lg \frac{h_1}{h_2}, \quad (5.3)$$

вытекающей из уравнения (5.2), рассчитывают температуру кипения фракции, соответствующую любой точке на выходной кривой. В нашем случае, зная, что для октана $T_k = 397$ К и $\lg h_{C_8} = 0,2304$, при температуре конца колонки $T = 283$ К, можно получить температуру кипения гексана $T_k = 332,5$ К (табличное значение

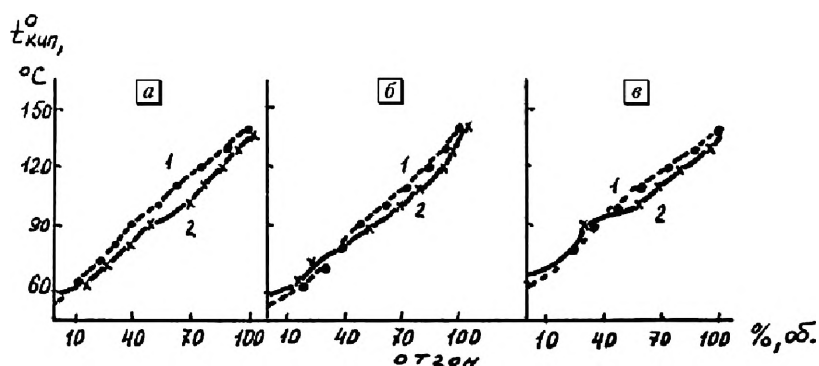


Рис. 5.10. Сопоставление кривых разгонки нефтяных продуктов. 1 — перегонка, 2 — хроматистилляция. а — Левкинское месторождение, скв. 136, проба 8006; б — месторождение «Асфальтовая гора», скв. 81, проба 8027; в — месторождение «Центральное поле», скв. 784, проба 8013

341,7 К). Аналогичные расчеты можно провести для определения разности $\Delta t_{\text{кип}}^0$ на кривой разгонки.

Представляется целесообразным установить, как сильно получаемая информация о распределении веществ по $t_{\text{кип}}^0$ зависит от условий опыта и степени разделения веществ. Для четырехкомпонентной смеси нормальных углеводородов C_6-C_9 была измерена КР при разных условиях опыта, обеспечивающих различную степень разделения. На рис. 5.11 показаны такие кривые. Изменение условий позволило охватить случаи как полного разделения (кривая 1), так и практически его отсутствия (кривая 4). На рис. 5.11б представлены результаты расчета КР из приведенных ХДГ. Как следует из табл. 5.2, информация о составе меняется несущественно, несмотря на резкое отличие в ХД-разделении.

В ряде случаев для калибровки хроматостиллятора при разделении смесей, встречающихся на производстве оказалось полезно применять отдельные десятиградусные фракции, выделенные из той же смеси на аппарате ЛАФС. При внедрении метода ХДР на объектах нефтехимии в г. Сумгаит широко применялась калибровка по фракциям. Проведено сопоставление метода ХДР со стандартным методом на приборе ЛАФС. Показана целесообразность замены производственных анализов, выполняемых на аппарате ЛАФС, на легче автоматизируемые, требующие меньшего количества пробы (0,1 мл вместо

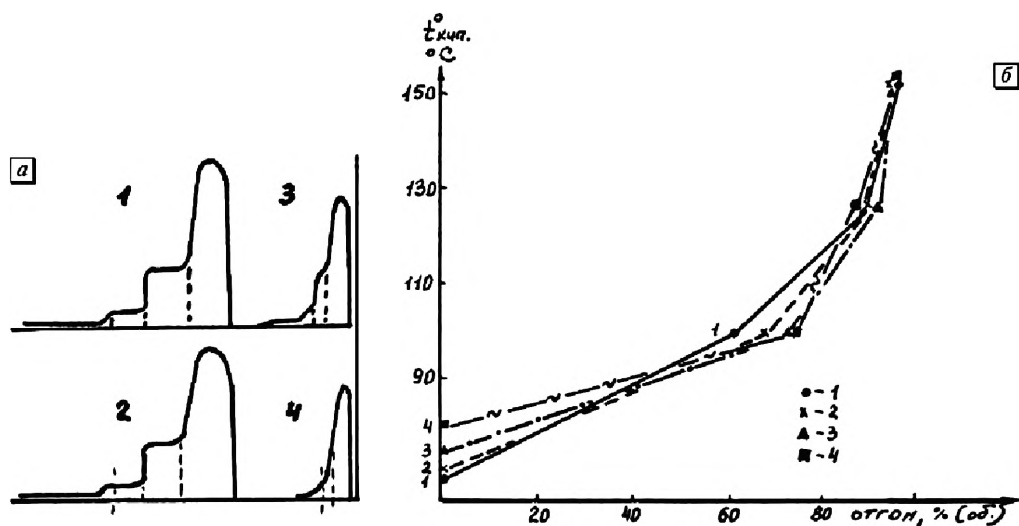


Рис. 5.11. Хроматодистогаммы (а) и кривые разгонки (б) смеси н-алканов C_6-C_9

Кривая	Температура, °С	Скорость потока, мл/мин	Доза, мл
1	120–22	33	0,1
2	22	33	0,1
3	22	88	0,1
4	22	88	0,05

Таблица 5.2. Влияние условий опыта на расчет кривой разгонки смеси алканов C_6-C_9 (Н.К. — начало кипения)

Конец температурного интервала, °C	Кривая на рис. 5.11							
	1		2		3		4	
	Н.К., °C	%, об.	Н.К., °C	%, об.	Н.К., °C	%, об.	Н.К., °C	%, об.
98	69	62	71	67	75	74	80	74
125	«	90	«	90	«	92	«	87
151	«	96	«	97	«	97	«	97

100 мл) и лучше удовлетворяющие технике безопасности приборы, работающие на принципе ХДР.

Из приведенного выше описания ХДР следует, что для обработки выходной кривой необходимо провести предварительную калибровку прибора — то есть связать величину сигнала на ХДГ с $t_{\text{кип}}^0$. Однако в рамках ХД можно так поставить эксперимент, что в такой калибровке не будет необходимости. Для определения на ХДГ точек, отвечающих определенным температурам кипения, в смесь вводят известные дополнительные вещества. Отдельные фракции исходной смеси выделяют между зонами этих компонентов. Разработано два варианта такого рода метода — с использованием так называемых калибровочных компонентов и веществ — меток. На рис. 5.12 представлена ХДГ, иллюстрирующая разгонку смеси из трех компонентов — бензола, толуола и п-ксилола (с $t_{\text{кип}}^0$ соответственно 80, 110 и 138 °C) с помощью калибровочных компонентов — гептана и октана ($t_{\text{кип}}^0$ равны 98,4 и 125 °C). В колонку вводят пробу, представляющую собой смесь анализируемой и калибровочных смесей. Калибровочные компоненты (2 и 4) присутствуют в смеси в количестве достаточном для образования ступеней на ХДГ. В результате ХДГ-разгонки компоненты анализируемой смеси (1, 3 и 5) отделяются друг от друга зонами из чистых калибровочных компонентов. Сечения I и II на ХДГ (рис. 5.12) позволяют выделить участки с $t_{\text{кип}}^0$ анализируемой смеси. Количественную обработку проводили по результатам вычитания ХДГ двух опытов с разной дозой анализируемой смеси (2,5 и 5 мкл), а затем нормированием площадей рассчитывали состав. В результате получен состав анализируемой смеси 58,5; 27,2; 14,3 % (об.). Анализ этой же смеси ХД-методом показал 53,8; 31,2; 15 % (об.) для бензола, толуола и п-ксилола соответственно. Описанный способ позволяет выделять в соответствии с $t_{\text{кип}}^0$ фракции сложных многокомпонентных смесей между калибровочными компонентами.

Задачу разгонки смесей по $t_{\text{кип}}^0$ с помощью ХД можно решать, добавляя в анализируемую смесь вещества — метки, которые не искажают ХДГ, но позволяют на ней получить отметки, фиксирующие выход фракций с определенной $t_{\text{кип}}^0$. На рис. 5.13 представлена ХДГ разгонки компонентов модельных смесей ($t_{\text{кип}}^0$ приведены в табл. 5.3), в которые добавлены микроколичества хлорсодержащих

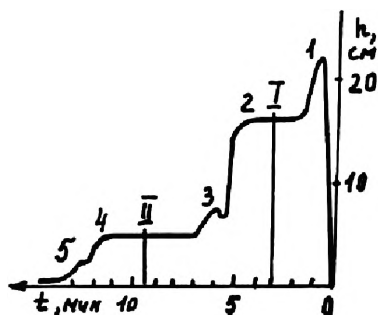


Рис. 5.12. ХДГ разгонки компонентов (1, 3, 5) смеси с использованием калибровочных компонентов (2, 4). 1 — бензол, 2 — гептан, 3 — толуол, 4 — октан, 5 — п-ксилол. Колонка (40×0,4 см) заполнена металлическими шариками (0,2–0,3 мм), градиент температуры — от 150 до 10 °С, скорость потока гелия — 40 мл/мин, доза смеси: калибровочной — 25 мкл, анализируемой — 5 мкл

компонентов (четырехлористый углерод и хлорбензол). Основная ХДГ регистрировалась катарометром, одновременно с помощью детектора по захвату электронов (ЭЗД) селективно фиксировали место выхода хлорсодержащих компонентов (на ХДГ показано пунктиром). Как следует из рис. 5.13 и табл. 5.3, компоненты анализируемых смесей выделяются в строгом соответствии с $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Количества бензола в смеси хватило на образование дополнительной ступени, диоксан с толуолом распределены между метками, разбивающими всю смесь на фракции. Варьируя тип детектора в зависимости от качественного состава смеси, можно подобрать такие вещества — метки, которые не будут образовывать с компонентами смеси азеотропы и будут строго фиксировать $t_{\text{кип}}^{\circ}$ фракций. В качестве меток могут быть использованы радиоактивные вещества.

Таблица 5.3. Температуры кипения компонентов смеси, ХДГ которой приведена на рис. 5.13

Компонент	Номер на ХДГ	$t_{\text{кип}}^{\circ}$ °С
Пентан	1	36
Гексан	2	69
Четырехлористый углерод	3	74
Бензол	4	80
Гептан	5	98
Диоксан	6	100
Толуол	7	110
Октан	8	125
Хлорбензол	9	132
Нонан	10	151
Декан	11	174

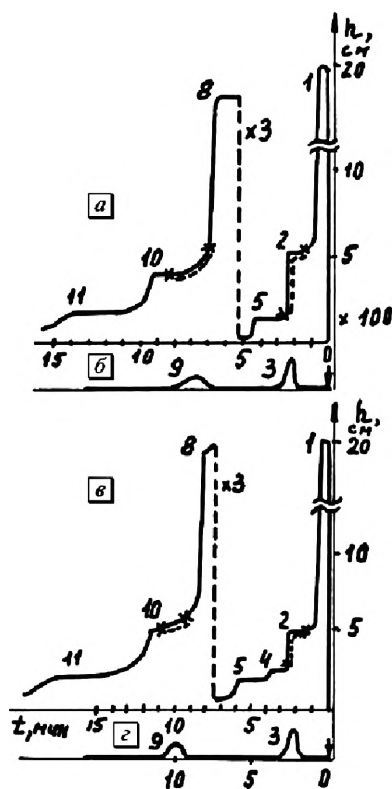


Рис. 5.13. Разгонка смесей с веществами — метками. а, в — катарометр; б, г — ЭЗД. Номера соответствуют компонентам табл. 5.3. Условия те же, что на рис. 5.12

Фракционный состав, получаемый методами ИД и ХДР, зависит от типа используемого детектора. При использовании катарометра, который является концентрационным детектором, получаем мольную долю компонента в смеси, так как его сигнал (h) пропорционален мольной (объемной) концентрации вещества ($C_{об}$) в газовом потоке, поступающем из колонки в детектор:

$$h = K C_{об}, \quad (5.4)$$

где K — калибровочный коэффициент.

Величина сигнала ПИД пропорциональна числу атомов углерода (n) вещества, попадающего в детектор:

$$h = K n C_{об}. \quad (5.5)$$

Поскольку в некотором приближении n пропорционально молекулярной массе ($n \sim M$), то из (5.5) следует, что сигнал ПИД характеризует концентрацию, выраженную в массовых процентах. При разгонке ширококипящих смесей, содержащих компоненты, сильно отличающиеся по M , возможны значительные расхождения в результатах, получаемых на ПИД и катарометре. Однако кривую

разгонки, снятую с помощью катарометра, можно пересчитать в зависимости от весовой доли в жидкости (при близкой плотности компонентов смеси весовая и объемные доли совпадают). Предположим, в некотором приближении, что $M \sim T_k$. Тогда, проводя нормирование площадей участков ХДГ катарометра (S_i) по формуле:

$$C_{мс} = \frac{S_i T_{ki}}{\sum S_i T_{ki}}, \quad (5.6)$$

можно рассчитать массовую долю ($C_{мс}$) данной фракции, кипящей при температуре T_{ki} .

На рис. 5.14 представлены экспериментальные КР, полученные методом ХДР искусственной смеси углеводородов C_6-C_9 при одновременной регистрации выходной кривой на двух детекторах: ПИД (1) и катарометре (2). Результаты, получаемые на ПИД, смещены влево от результатов, получаемых на катарометре. Такой сдвиг возникает в результате того, что в соответствии с (5.6) для легкокипящих компонентов, массовый процент меньше мольного. Однако точка, отвечающая 100 %, не должна сдвигаться. Поэтому вся кривая смешается не параллельно самой себе, а растягивается. На рис. 5.14 нанесены также данные (крестики), полученные на катарометре и пересчитанные на массовые проценты (по уравнению (5.6)). С учетом поправки КР, получаемая на катарометре, приближается к кривой, получаемой на ПИД.

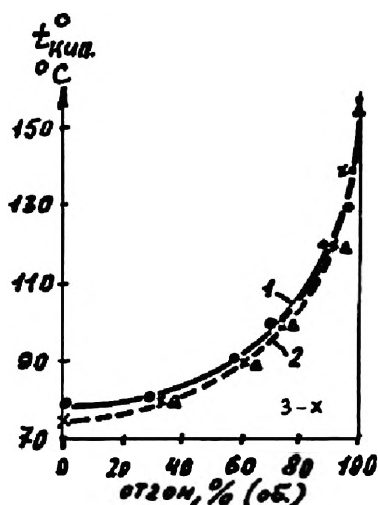


Рис. 5.14. Кривые разгонки смеси углеводородов: 39% гексана, 26% бензола, 18% гептана, 10% толуола, 5% октана, 2% нонана. Прибор ЛХМ-72, колонка (30×0,4 см) заполнена стальными шариками диаметром 0,5 мм; градиент температуры — от 100 до 20 °С, газ-носитель — гелий, скорость потока — 60 мл/мин, доза — 0,05 мл. 1 — ПИД, 2 — ДТП, 3 — расчет

Представляло интерес оценить воспроизводимость результатов ХДР. Анализ факторов, определяющих ошибку измерений, показывает, что большую роль играет точность поддержания температуры на холодном конце колонки (во время опыта и при калибровке). Так, например, при изменении температуры на 1°C давление паров октана (при 0°C) изменяется на 4 %, что приводит к такому же изменению сигнала детектора (h) и смещению калибровочного графика. Обеспечивая ошибку термостатирования холодного конца колонки в пределах $0,1^{\circ}\text{C}$ и снимая калибровочную зависимость после каждого опыта, можно достигнуть хорошей воспроизводимости результатов. На рис. 5.15 (кривая I) представлены данные разгонки бытового бензина (бензин для зажигалок, ТУ6-15-788-75), полученные в четырех опытах в разные дни (кривые 1–4). Сходимость результатов вполне удовлетворительная. Разброс точек по температуре

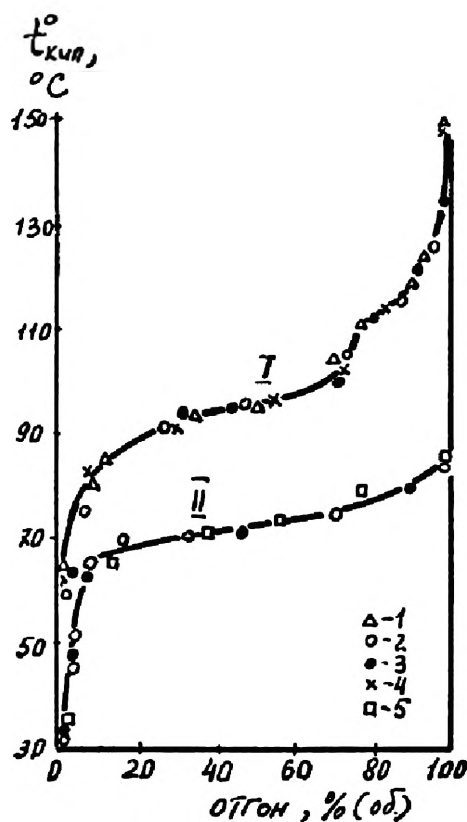


Рис. 5.15. Кривые разгонки бытового бензина. II — участок кривой I до $t_{\text{кип}}^{\circ} = 85^{\circ}\text{C}$. Прибор «Цвет-102» с ПИД, 1–4 — ХДР, 5 — ИД. ХД-колонка ($100 \times 0,3$ см) заполнена стальными шариками диаметром 0,5 мм, градиент температуры — от 100 до -22°C , скорость потока азота и доза, соответственно: I — 10 мл/мин и 15 мкл; II — 2 мл/мин и 60 мкл. ИД-колонка ($100 \times 0,3$ см) заполнена хроматоном N с 5% SE-30, ПТ от 22°C со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ через 3 мин от начала опыта, скорость потока — 45 мл/мин, доза — 2 мкл

на КР не превышает $1-2^{\circ}\text{C}$, что соответствует требованиям обычных методов по ГОСТ. Однако если строго постоянны температуры во время опыта и при снятии калибровочной зависимости, то оказывается, что кривая ХДР (для данного интервала $t_{\text{кип}}^{\circ}$) не зависит существенно от выбранной температуры холодного конца колонки. На рис. 5.16 точками (2) представлены результаты ХДР бытового бензина, полученные при температуре холодного конца колонки 0°C . Эти точки близки к кривой 1, отвечающей более низкой температуре холодного конца колонки (-22°C). На рис. 5.16 представлены также кривые разгонки того же бензина, полученные методом имитированной дистилляции при различных условиях опыта (кривая 3, точки (4)) и на приборе Энглера (кривая 5). Расхождение между температурами кипения по ХДР и ИД не превышает нескольких градусов. КР, полученная на приборе Энглера, сильно отклоняется от предыдущих кривых на концах кипения. Кривые, полученные методом ХДР, отличаются от кривых, получаемых методом ИД, наличием отдельных ступенек. Метод ИД принципиально не может передавать выделение чистого вещества или азеотропа в виде ступенек. Неподвижная фаза должна разбивать азеотропы. Несомненно, что характеристики, получаемые методом ХДР, гораздо ближе к дистилляционным характеристикам, чем данные ИД.

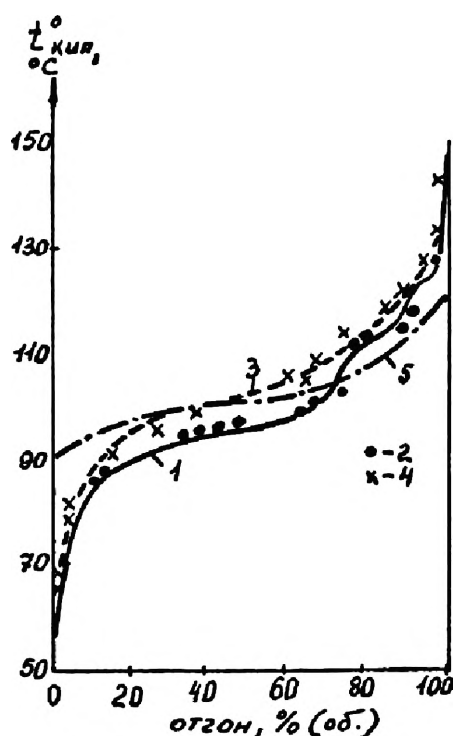


Рис. 5.16. Кривые разгонки бытового бензина (условия те же, что на рис. 5.15, кривая 1). 1 — ХДР, $t_{\text{мин}}^{\circ} = -22^{\circ}\text{C}$, 2 — ХДР, $t_{\text{мин}}^{\circ} = 0^{\circ}$, 3 — ИД, $t_{\text{нач}}^{\circ} = 22^{\circ}$, 4 — ИД, $t_{\text{нач}}^{\circ} = 44^{\circ}$, 5 — метод Энглера

Методом ИД проще получить температуру начала кипения смеси, так как хроматографический анализ на жидкой фазе позволяет легко отделять растворенные газы от высококипящих компонентов смеси. Правда, эта информация скорее свидетельствует о присутствии таких компонентов смеси, а не о протекании перегонки при низкой температуре. Чтобы уточнить информацию в ХДР о температуре начала кипения, в опытах со смесями, содержащими 1 % пентана, снижали скорость потока до 1 мл/мин и увеличивали дозу до 0,1 мл.

Введение в исходную смесь в качестве ограничителя компонента более летучего, чем все компоненты смеси (пентана), позволяет получить высоту ступени, соответствующую насыщенному пару C_6 , при его содержании в смеси с $n-C_9$ около 0,1 %. Для определения $n-C_5$ в 0,5 %-ном растворе с $n-C_9$, необходимо насытить раствор n -бутаном — необходимая доза 50 мкл, $t_{мин}^{\circ} = -20^{\circ}C$, скорость газа-носителя 2 мл/мин. В опытах с бензином введение бутана позволяет получить на выходной кривой ступень, отвечающую температуре начала кипения $\sim 33^{\circ}C$, что достаточно близко к истинному значению.

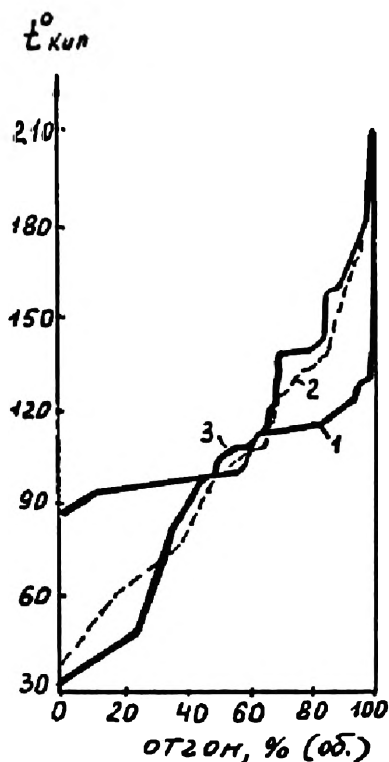


Рис. 5.17. Кривые разгонки бензинов разных марок на капиллярной колонке. 1 — бытовой бензин, 2 — А-76, 3 — АИ-93. Колонка (80 см x 0,3 мм), скорость потока азота — 1 мл/мин, температура от 130 до $-16^{\circ}C$, доза 1,6 мкл

На базе капиллярной ХДР можно осуществить микроэкспрессную разгонку смесей (см. раздел 5.1). ХДГ разгонки бытового бензина на капилляре была снята за 10 мин. Ступени на выходной кривой свидетельствуют о разделении смеси на более узкие фракции, кипящие при одной температуре. Вероятно, можно сочетать такую ХДР с хроматографией, позволяющей более подробно анализировать пробы, отобранные на каждой ступени. Для анализа методом капиллярной ХДР необходимо несколько микролитров пробы, из которой менее 0,1 попадает в капилляр. Однако этого достаточно для получения основной информации о фракционном составе разделяемой смеси (рис. 5.17). При необходимости получить более точные данные о температуре начала кипения смесей можно использовать представленные выше методические приемы.

5.2.2. ХДР при программировании температуры

Особый интерес представляет разгонка смесей, кипящих в широком интервале температур. При этом обычно желательно получение всей необходимой информации из одной пробы за один анализ. В этом случае описанный выше опыт с постоянной температурой на конце ХД-колонки не обеспечивает разделения за рациональное время анализа. При слишком низкой температуре на конце колонки, достаточной для деления легких фракций анализируемой смеси, чрезмерно удлиняется время анализа, поскольку тяжелые фракции будут выделяться при малой упругости пара. Постоянная, но более высокая температура приводит к ухудшению разделения легких фракций и, соответственно, неполной информации о КР. Тем не менее такой метод многоступенчатого ХД-анализа был проверен при определении фракционного состава продукта поджигу битуминозного пласта на мордово-кармальском месторождении ТАССР. На установке с катарометром получена удовлетворительная воспроизводимость для фракций, кипящих в интервале температур кипения алканов от C_{10} до C_{22} . Такой метод анализа связан с очевидным неудобством, поскольку необходимо многократно дозировать разделяемую смесь и освобождать в дальнейшем колонку от неопределяемых компонентов.

Одним из путей преодоления указанных трудностей в изотермическом ХД-опыте является использование двухстадийного хроматистиллятора с применением двух колонок, соединенных последовательно через кран. По длине двух колонок устанавливают монотонно падающее температурное поле. При проведении опыта легкую фракцию выдувают при низкой температуре на конце второй колонки. После переключения крана тяжелую фракцию выдувают при более высокой температуре на конце первой колонки. Так, из одной пробы удастся провести анализ ширококипящей смеси.

Более рационально, однако, использовать всю длину ХД-колонки, когда проводят опыт в режиме программирования температуры (ПТ). Это потребовало

дополнительной калибровки хроматодистиллятора. Как следует из уравнения (5.2), сигнал детектора (h) зависит от температуры кипения смеси (T_k , °К) и температуры на конце колонки (T , °К). Эти величины входят в указанную зависимость в виде отношения (T_k/T). Следовательно, во время выделения фракций при ПТ сигнал может изменяться как за счет выхода новых веществ, так и вследствие изменения температуры. Чтобы разделить оба этих фактора, необходимо достаточно точно знать минимальную температуру на слое, которая при ПТ, как правило, не совпадает с температурой в шкафу термостата прибора. Дополнительная калибровка сводится к построению по данным изотермических опытов с индивидуальными веществами при разных температурах суммарного графика в координатах $\ln h$ от T_k/T , а также к определению температуры на слое по изменению сигнала чистого компонента в опыте с ПТ.

Измерения проводили на ХД-установке, собранной на базе хроматографа «Цвет-102», с ПИД. ХД-колонка представляла собой прямую трубку из нержавеющей стали длиной 35 см, диаметром 6×1 мм, заполненную металлическими шариками 0,5–0,9 мм. Около 14 см трубки находилось в испарителе дозатора, а остальная часть находилась в шкафу термостата колонок прибора. Отрицательный градиент температуры создавался за счет разности температур испарителя ($T_{\text{и}}$) и термостата колонок (T). Нарастание температуры в шкафу колонок от 56 °С со скоростью 5 °/мин осуществляли с помощью программатора температуры прибора, температуру в испарителе поддерживали с помощью задатчика вручную на уровне, превышающем температуру в термостате примерно на 100 °С. Вводили дозу смеси объемом 14 мкл (жидкости), скорость газа-носителя (азота) составляла 6,8 мл/мин. Степень выделения смеси из колонки можно было проконтролировать из ХДГ, по результатам снижения сигнала детектора (до нуля на шкале $2 \cdot 10^{-8}$ А) при отдувании колонки с максимальной температурой ($T = 400$ °С). Результаты сопоставляли с данными разгонки по Энглеру на аппарате ЛАФС, с многотарелочной разгонкой на аппарате ЛПРН, с имитированной дистилляцией (ИД) на капиллярных и набивных колонках. Опыты по ИД проводили на том же приборе с колонкой 100×0,3 см, заполненной неподвижной фазой 5 % силикона SE-30 на хроматоне, при программировании температуры от 56 °С со скоростью 5 °/мин и скорости потока 25 мл/мин. Исходным материалом для построения в дальнейшем калибровочных графиков служили зависимости $\ln h$ от $1/T$, полученные по высотам ступеней на ХДГ индивидуальных алканов при различных постоянных температурах (T) опыта (рис. 5.18). Согласование этих данных между собой осуществлялось в соответствии со значениями теплоты испарения λ , определяемой по наклону кривых. Проверялись зависимости λ от числа атомов углерода алкана (n), и сравнивались величины λ с литературными данными (табл. 5.4). Индивидуальные вещества, доступные для использования в нашей работе, покрывали диапазон

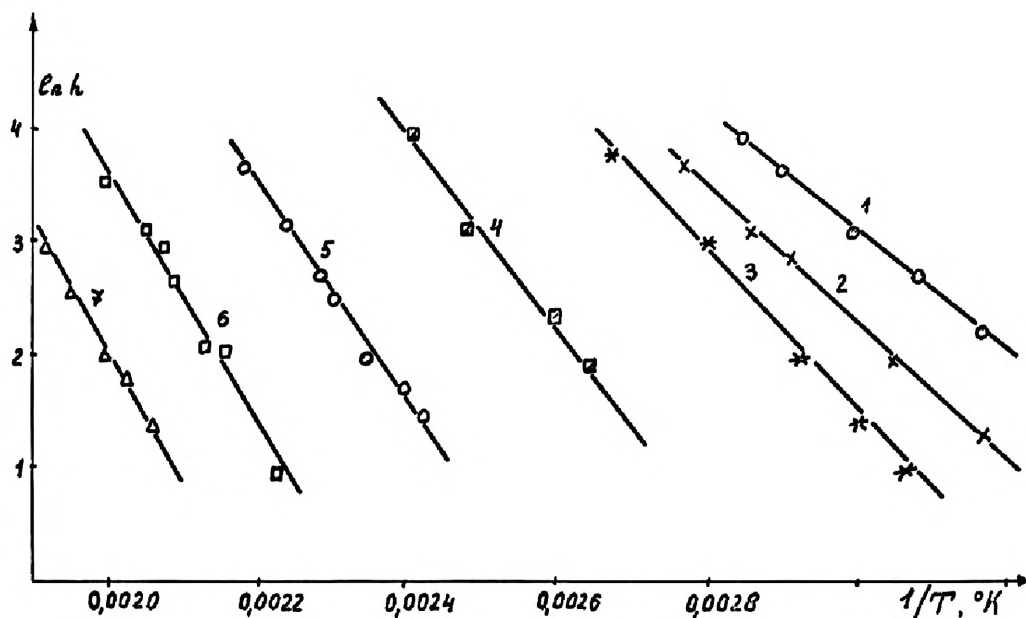


Рис. 5.18. Графики зависимости $\lg h$ от $1/T$ для алканов: 1 — C_9 , 2 — C_{10} , 3 — C_{11} , 4 — C_{14} , 5 — C_{17} , 6 — C_{20} , 7 — C_{24}

$t_{\text{кин}}^0$ вплоть до алкана C_{24} . Объединенный график (рис. 5.19) в координатах $\ln h$ от T_s/T , построенный по данным рис. 5.18 и по известным значениям T_s (°K) чистых веществ, свидетельствует об удовлетворительном выполнении сделанных предположений и позволяет проводить некоторую экстраполяцию для определения T_s вне диапазона выбранных веществ. Работая с имеющимися чистыми веществами при низких температурах на более чувствительных шкалах прибора, можно, до некоторой степени, прогнозировать сигнал для значительно более тяжелых веществ.

На основе данных рис. 5.18, проводя опыт в режиме ПТ с индивидуальными веществами, можно было для любого момента времени по величине h определить температуру на слое (t^0 , °C) (рис. 5.20). Точки, отвечающие разным веществам, перекрываются и находятся на одной градуировочной прямой. Из этих опытов следует, что температура на слое отстает примерно на постоянную величину в 10 °C от температуры в шкафу термостата в течение всего периода ПТ. Остановка программы в какой-то момент приводит к дальнейшему нарастанию сигнала на величину, соответствующую указанной разнице температур. В последующих опытах после достижения 300 °C ПТ останавливали, поскольку

Таблица 5.4. Значения теплоты испарения алканов, λ ккал/моль, при 50 °C

Данные	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{14}	C_{17}	C_{20}	C_{24}
Опытные	10,4	12,6	13,0	16,8	19,1	22,0	24,8
Литературные	10,6	11,8	—	—	—	—	—

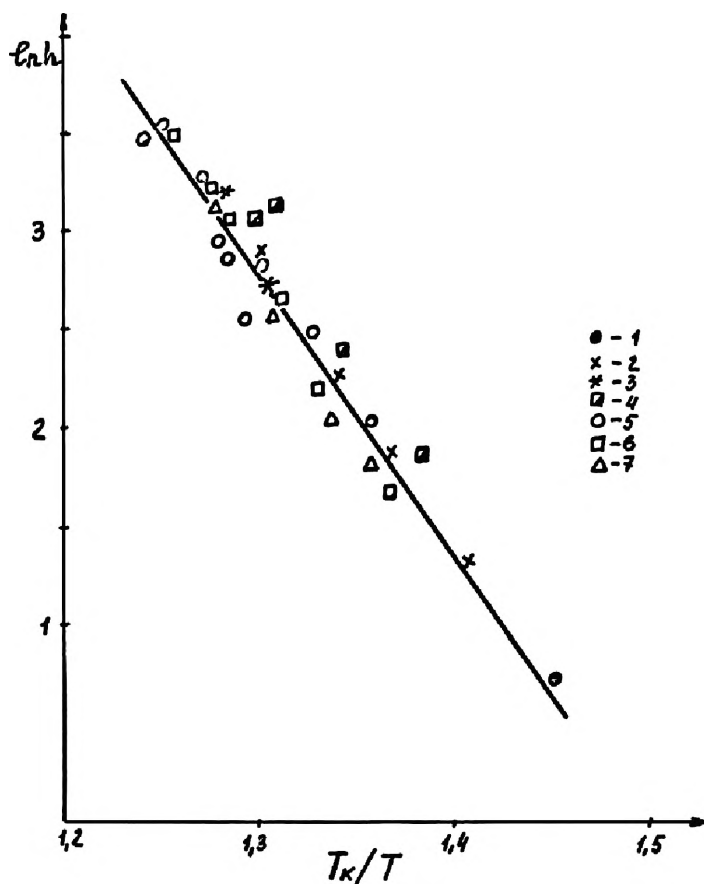


Рис. 5.19. Калибровочный график в координатах $\lg h$ от T_K/T для алканов C_9-C_{24} , обозначения те же, что на рис. 5.18

экстраполирование графика на рис. 5.20 далее было рискованно, а более тяжелых веществ для калибровки в нашем распоряжении не было. Выдувание с колонки остатка смеси проводили при 400°C . Проверку правильности построения калибровочных зависимостей проводили по индивидуальным веществам, не использованным в калибровке, а также по смесям алканов, разделяемых при ПТ, в табл. 5.5 приведены такие данные. На участках ХДГ нарастания сигнала в результате расчетов получали постоянное значение $t_{\text{хмп}}^0$, отвечающее выделению данного компонента. На границе зон из-за размывания фронтов наблюдается выход промежуточных фракций. Получено хорошее совпадение составов, найденных расчетом при ПТ с определенным по приготовлению.

На рис. 5.21 представлены для сравнения типичные выходные кривые при ХДР и ИД нефти, кипящей в интервале от 150 до 350°C , а на рис. 5.22 — построенные по ним КР вместе с КР более тяжелой нефти. Из хроматограммы видно, что нефть содержала алканы, выходящие на фоне нафтенного «горба». Начало и конец разгонки (взятый для 5% остатка) в случае легкой нефти хорошо

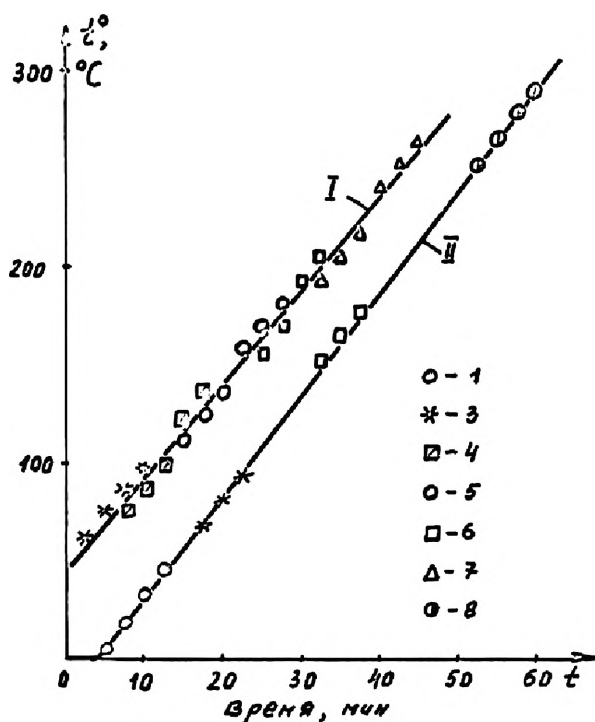


Рис. 5.20. Зависимости минимальной температуры на ХД-колонке от времени при двух программах нагрева термостата (I-II), полученные по n-алканам: 1 — C_9 , 3 — C_{11} , 4 — C_{14} , 5 — C_{17} , 6 — C_{20} , 7 — C_{24} , 8 — C_{32}

совпадают. КР, полученные для двух нефтей указанными методами, близки во всем диапазоне $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Отличия объясняются следующими обстоятельствами. При ИД происходит частичное разделение азеотропов. Температуры разгонки азеотропных смесей углеводородов ниже средней $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Поэтому кривая ХДР (1) проходит ниже кривой (2) для ИД. Аналогичное расположение кривых 3 и 4 (примерно до 70 %) наблюдается для более тяжелой нефти. Кроме того, величина сигнала в ХД отвечает насыщенному пару, а при ИД сигнал снижается, так как он соответствует упругости пара компонентов в растворе с неподвижной фазой, при этом происходит значительное размывание пиков. Особенно сильно проявляются эти факторы для высококипящих веществ, из-за чего происходит пересечение кривых 3 и 4, отвечающих более тяжелой нефти. Видно, что при выбранных условиях, вблизи конца кипения в ИД регистрируются вещества с $t_{\text{кип}}^{\circ}$ ниже 460°C , а в ХД это значение доходит до 510°C . Отметим, что оба эти значения можно было бы поднять, используя более чувствительную шкалу прибора.

Работы по сопоставлению ХДР с данными других стандартных методов проводились совместно с рядом организаций (ВНИИ НП (г. Москва), ИОФХ им. А.С. Арбузова (г. Казань), АзНИИ (г. Сумгаит)) на примере анализа

Таблица 5.5. Разделение смеси алканов C_{12} – C_{22} в режиме ПТ

Компонент и его $t_{\text{кип}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	Время, t , мин	$t_{\text{кип}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$, опыт	Фракционный состав, % (вес.)	
			опыт	приготовление
$C_{12}, 216^{\circ}$	5	212	22,5	24
	7	210		
	8	210		
	9	230		
$C_{15}, 270^{\circ}$	13	275	33	35
	14	273		
	15	271		
	16	280		
$C_{17}, 302^{\circ}$	20	301	58,4	60
	21	299		
	22	298		
	24	313		
$C_{19}, 330^{\circ}$	25,5	329	75	76
	26,5	326		
	28	350		
$C_{22}, 370^{\circ}$	31	371	100	100
	32	366		
	33	373		
	36	—		

различных объектов нефтепереработки. КР некоторых предоставленных нефтепродуктов характеризуются следующими особенностями.

1) Как правило, кривые ИД и ХД близки друг к другу, это указывает, что эффективность обоих методов мало отличается и соответствует многотарелочной дистилляционной аппаратуре.

2) Кривые ИД лежат несколько выше кривых ХД, это, как ранее объяснялось, связано с тем, что ИД фактически выходит за рамки дистилляции, так как приводит к разделению азеотропов.

3) Данные ЛАФС отличаются существенно более высокими значениями начала кипения и заниженными значениями конца кипения, так как аппарат не обеспечивает достаточного разделения смеси. В результате кривая, получаемая на ЛАФСе, пересекает кривые ХД и ИД. Поскольку данный аппарат не предусматривает подъем температуры выше 350°C , все кривые, получаемые по методу Энглера, обрываются при этой температуре.

4) ХД-метод позволяет расширить информацию о смесях вплоть до $t_{\text{кип}}^{\circ} 550^{\circ}\text{C}$, что отвечает веществам с числом углеродных атомов до 40.

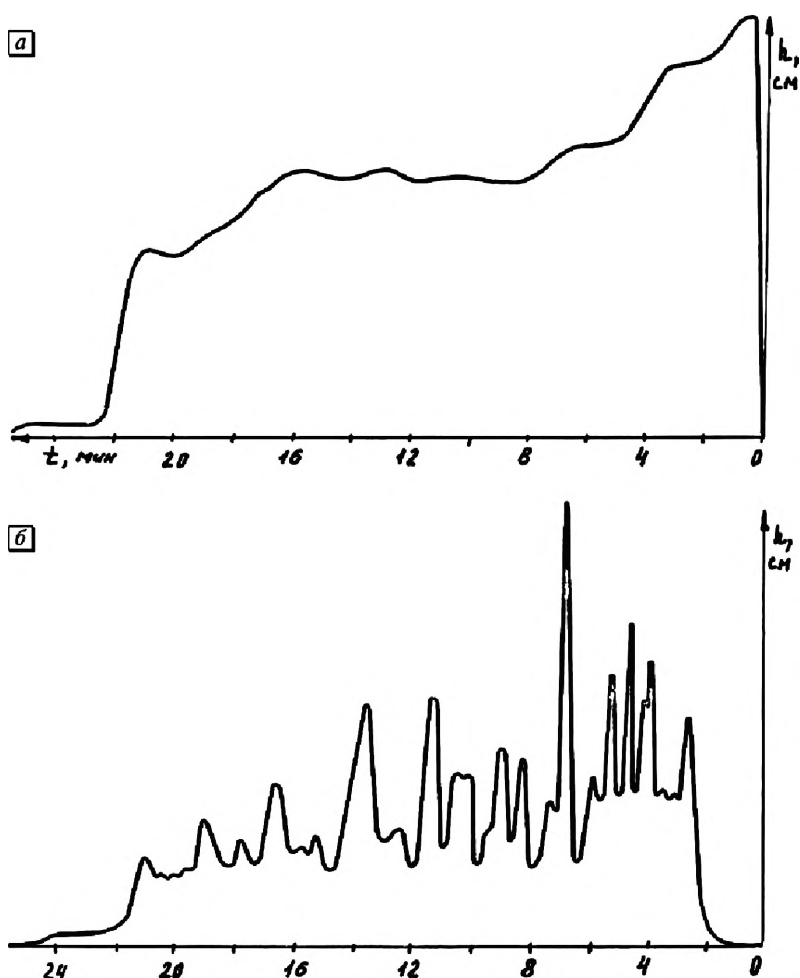


Рис. 5.21. Хроматистограмма (а) и хроматограмма (б) вангопуровской нефти, полученные, соответственно, методами ХДР и ИД. Шкала электрометра — $5 \cdot 10^{-8}$ А

5) В отличие от ИД, где приходится поднимать температуру до 400°C (работают, видимо, не на неподвижной фазе, а на тяжелых остатках анализируемой смеси на колонке), в ХД-методе выделение указанных соединений проходило при температуре на 100°C меньшей.

6) В ряде случаев на КР, получаемой методом ИД, имело место значительное (на 30 %) меньшее значение степени отгона вблизи конца кипения, так как метод не допускает выделение большей части тяжелых компонентов.

Чтобы поднять верхнюю границу определяемых значений $t_{\text{кип}}^0$, был разработан вариант ХДР с остановкой программы. Максимальная температура опыта в наших измерениях лимитировалась, как указывалось, прежде всего, отсутствием чистых индивидуальных веществ, необходимых для калибровки. Это в первую очередь относится к калибровочной кривой температура — время.

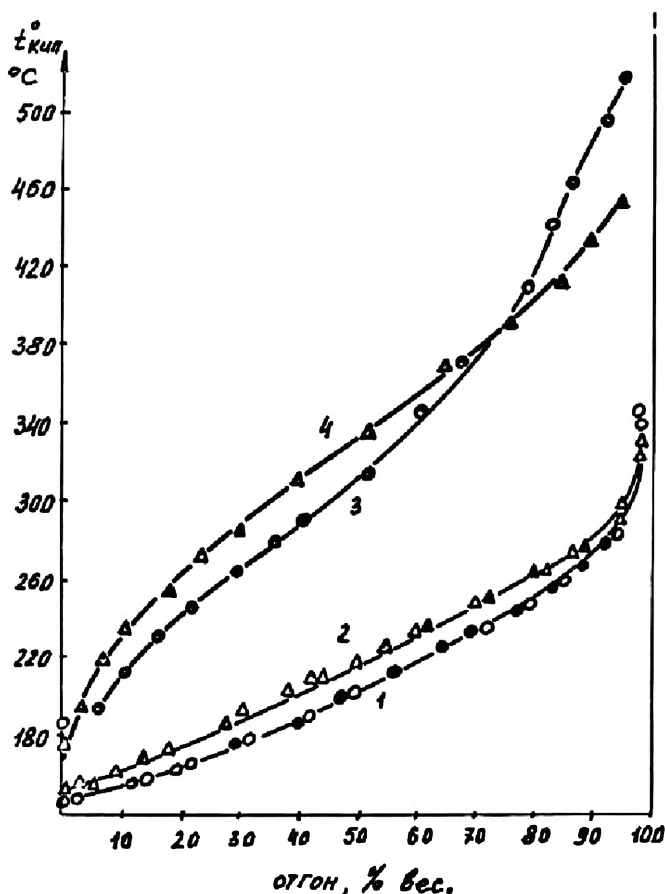


Рис. 5.22. Сравнение кривых разгонки вангопуровской (кривые 1 и 2) и семенцовской нефти (кривые 3 и 4), полученных методами ХД-разгонки (кривые 1 и 3) и ИД (кривые 2 и 4)

Останавливая программу при максимальной температуре, которую допускает блок терморегулятора прибора (400°C), можно было снять неопределенность, вызванную несовпадением температуры в шкафу и на слое. При необходимости проводить измерения при более высоких температурах возникает потребность в разработке для ХДР специальной программируемой градиентной печи. Расширение границы измерений в области высококипящих соединений (по второму калибровочному графику в координатах $\ln h$ от $T_{\text{к}}/T$) удалось осуществить после проведения дополнительных калибровочных опытов при низких температурах на чувствительных шкалах прибора, а также путем экстраполяции этих данных. Уточнение калибровочного графика f' от t было проведено в опыте с n -алканом C_{34} . Измеряли нарастающий сигнал от этого углеводорода в опыте с ПТ, а затем по экстраполированной зависимости $\ln h - T_{\text{к}}/T$, используя $T_{\text{к}}$ чистого C_{34} , находили f' $^{\circ}\text{C}$ на слое. Найденные значения f' удовлетворительно

согласуются с полученными значениями по n -алканам C_7-C_{24} (рис. 5.20, кривая II).

Справедливость интерпретации данных методом остановки температурной программы проверялась на примере легкой фракции ромашкинской нефти, кипящей в интервале $180-350^\circ\text{C}$. Построенные КР, в результате опытов с остановкой при 100° , 125° , 130° и 145°C , практически совпадают (рис. 5.23). На этом рисунке стрелками указаны места на КР, отвечающие остановке программы.

Используя весь ранее накопленный опыт по разгонке сложных смесей, удалось получить КР сырой ромашкинской нефти в широком интервале $t_{\text{кип}}^0$ (от 60 до 800°C , см. рис. 5.24). Для этого опыт начинали с 0°C , затем через 3 мин включали температурную программу со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ до ее остановки при 400°C (программа II на рис. 5.20). Далее опыт заканчивали в изотермическом режиме. При высоких температурах на выходной кривой неоднократно наблюдался

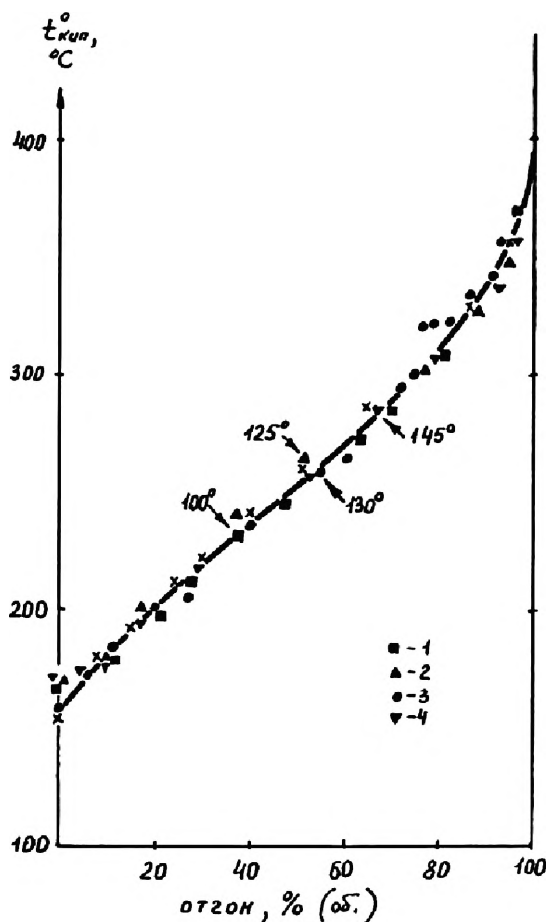


Рис. 5.23. Кривая разгонки фракции ромашкинской нефти, снятая в опытах с остановкой программы при температурах: 1 — 100° , 2 — 125° , 3 — 130° , 4 — 145°

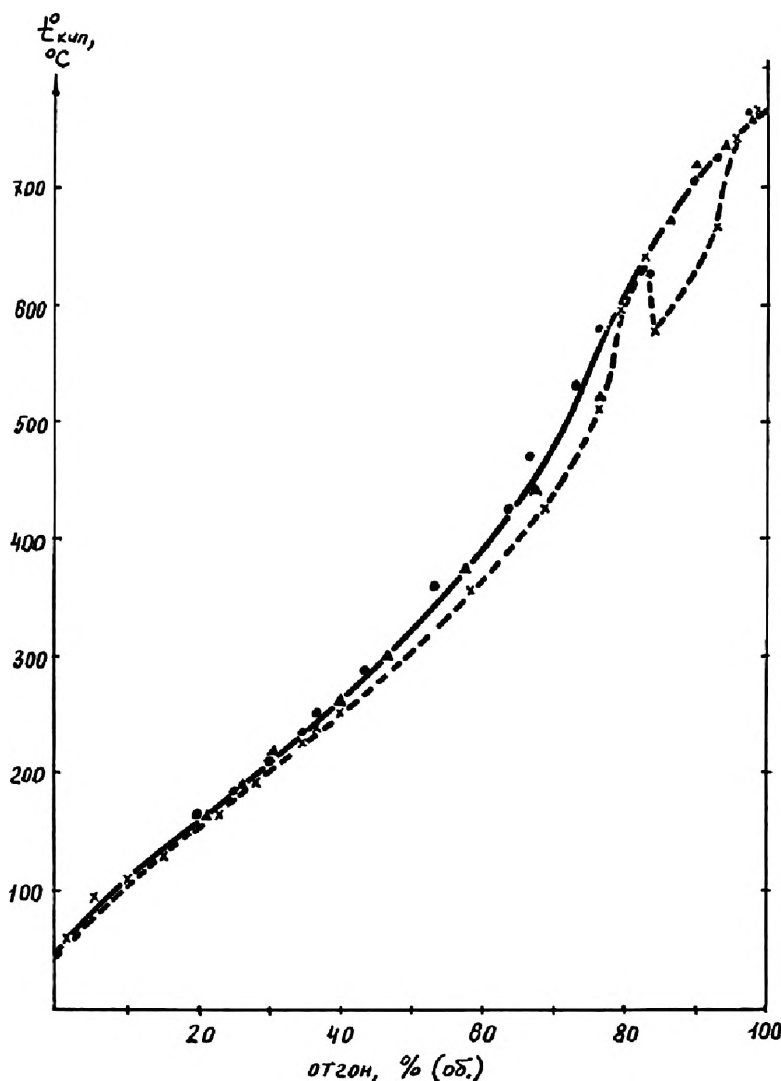


Рис. 5.24. Кривая разгонки сырой ромашкинской нефти

всплеск сигнала, который можно интерпретировать как термическое разложение части пробы при этих температурах и выделение более летучих компонентов. На КР этому отвечает понижение кривой вблизи $t_{кип}^{\circ} = 600^{\circ}C$.

На рис. 5.25 представлена КР славинской нефти, полученная ХД-методом и вакуумной разгонкой по Богданову¹. Как видно, вакуумная разгонка позволяет вести анализ до $580^{\circ}C$, при этом в остаток уходит 20% от исходного продукта. Метод ХДР позволяет выделять фракции, кипящие при $700^{\circ}C$, причем оставшиеся 10% смеси можно было выделить на ХДГ при достаточном времени продувания колонки. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ХДР

¹ Вакуумная разгонка по Богданову проведена во ВНИИ НП.

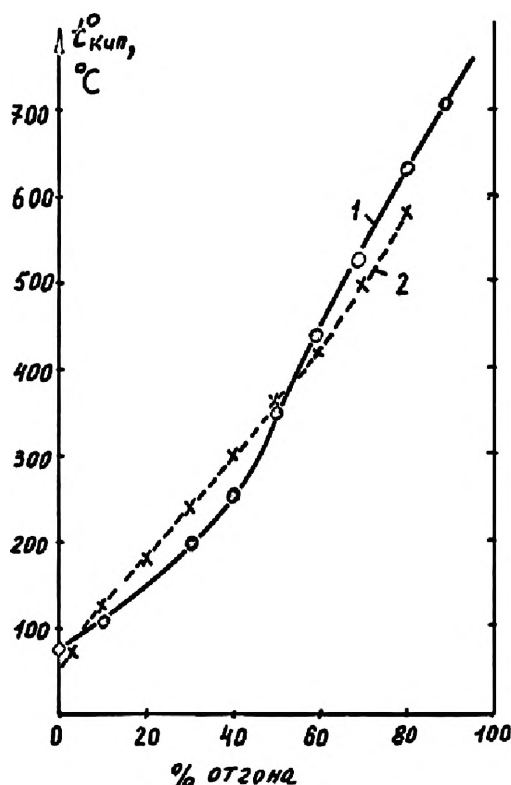


Рис. 5.25. Кривая разгонки славинской нефти, полученная методами: 1 — ХД, 2 — вакуумной разгонки по Богданову

открывает новые возможности не только для анализа высококипящих нефтепродуктов, но и для более полного их использования в сырье.

Дополнительная проверка ХДР и оценка эффективности деления компонентов сложной смеси возможны на основе разработанного метода «добавок». Метод заключается в том, что в разделяемую смесь добавляют индивидуальные вещества или фракции нефтепродуктов в различных соотношениях. Затем проводят сравнение КР, построенных по результатам анализа новых смесей с расчетными, полученными при использовании КР исходных продуктов. В результате проведения ХДР возможны два предельных случая: полное деление смеси на индивидуальные компоненты, каждый из которых выходит при своей $t_{\text{кип}}^{\circ}$; или отсутствие полного деления — в каждый момент выходит смесь, как это наблюдается в одатарелочной перегонке по Энглеру. Первой модели отвечает формула, соответствующая аддитивному вкладу добавки в долю отгона при каждой температуре:

$$x = \frac{Q_1 x_1 + Q_2 x_2}{Q_1 + Q_2}, \quad (5.7)$$

где x , x_1 , x_2 — доли отгона при одной температуре, Q_1 , Q_2 — количество продуктов, взятое при приготовлении смеси. По формуле (5.7) рассчитывается изменение КР при внесении добавок. На рис. 5.26 приведены КР, полученные добавкой к фракции ромашкинской нефти n -алканов C_{11} , C_{14} и C_{17} в соотношениях к исходной смеси 1:3, 1:5 и 1:9 соответственно. Как видно, экспериментальные кривые удовлетворительно совпадают с расчетными и свидетельствуют о том, что добавленные чистые компоненты выделяются при своих $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Вся КР изменяется в соответствии с разбавлением за счет внесенной добавки. Длина площадки, соответствующая чистому веществу, пропорциональна количеству внесенной добавки. Приведенные данные подтверждают высокую эффективность

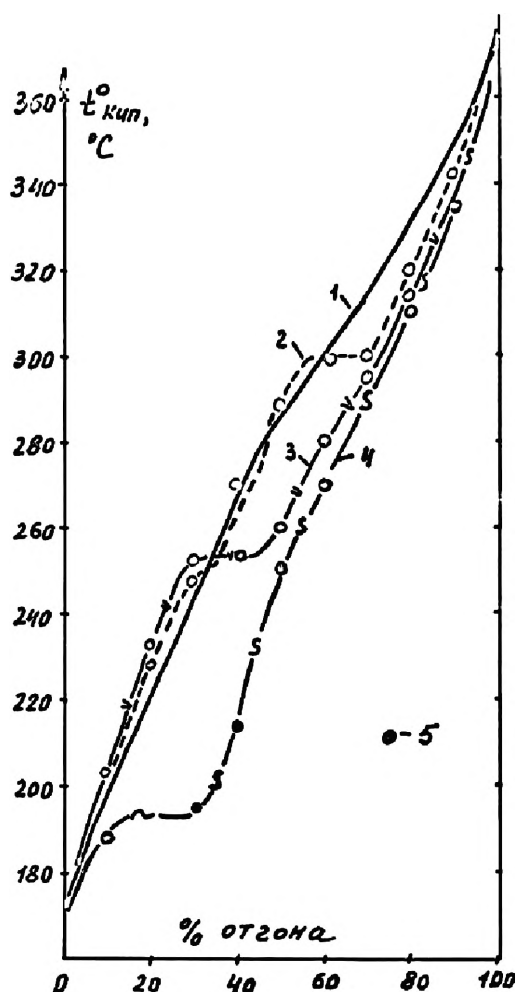


Рис. 5.26. Влияние добавок n -алканов на кривую разгонки. 1 — фракция ромашкинской нефти, эксперименты с добавками: 2 — C_{13} , 3 — C_{14} , 4 — C_{17} , 5 — расчет

разделения в ХДР (по крайней мере, на узкокипящие фракции), поскольку именно такой модели отвечает аддитивная формула (5.7).

Представляло интерес рассмотреть, как изменится вид КР при смешивании двух различных нефтепродуктов. На рис. 5.27 приведены такие данные, полученные на семенцовской нефти и фракции ромашкинской нефти. Как видно, теоретическая и экспериментальная КР примерно до 70 % отгона достаточно хорошо совпадают. При дальнейшей разгонке экспериментальная кривая идет несколько ниже, что можно объяснить образованием новых азеотропов при смешивании нефтепродуктов.

Задачу определения фракционного состава жидких нефтепродуктов решает термоэвапографический (ТЭГ) метод, предложенный в 1968 г. в институте нефти и химии им. М. Азизбекова. Вариант метода, с помощью которого проводят такие измерения, по существу представляет собой микроразгонку по Энглеру. Пробу объемом 0,8–3 мл помещают в обогреваемый сосуд, в верхней части которого расположена термopара, для измерения температуры омывающих ее паров и поступающих в отводную трубку. В эту трубку поступает газ-носитель,

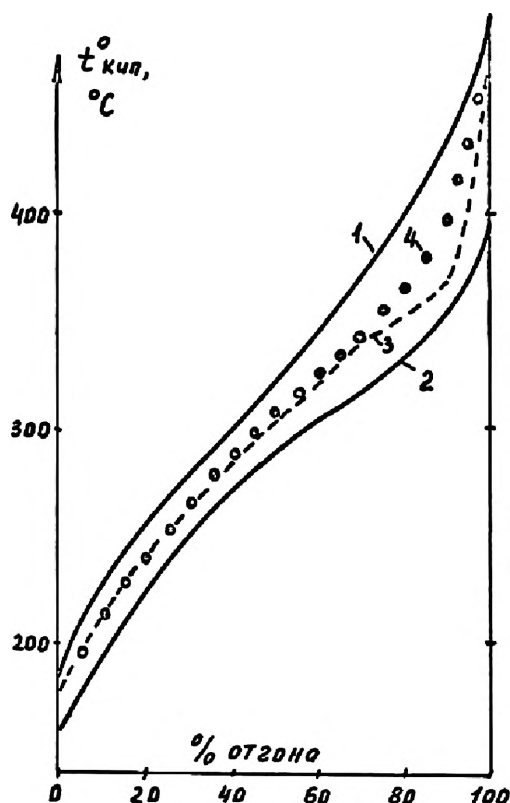


Рис. 5.27. Разгонка двух нефтепродуктов и их смеси. 1 — семенцовская нефть, 2 — фракция ромашкинской нефти, 3 — их смесь (1:1), эксперимент, 4 — смесь, расчет



транспортирующий пары выкипающих веществ в детектор. При испарении объем нефтепродуктов увеличивается в 120–450 раз, тем самым обеспечивается необходимая точность измерения количества отгоняемого вещества. В зависимости от типа используемого детектора (катарометр или плотномер) получают величину отгона в объемных или массовых долях. Как отмечают авторы, метод имеет преимущества перед стандартным, благодаря уменьшению объема используемой пробы и времени анализа (до 3–7 мин). Эти же достоинства сохраняются за ХДР, однако в принципе методы существенно отличаются. Во время проведения разгонки по ТЭГ-методу смесь доводят до температуры кипения. Происходит однократное испарение смеси в аппарате с эффективностью в одну теоретическую тарелку. Газ-носитель не заходит в колбу, а выполняет лишь функцию транспортировки образующихся насыщенных паров. В ХДР происходит многократное разделение анализируемой смеси, причем температура компонентов не достигает $t_{\text{кип}}^{\circ}$. Тем самым обеспечиваются главные преимущества ХД-метода анализа — более эффективное разделение смеси и определение веществ с существенно более высокими $t_{\text{кип}}^{\circ}$.

Описанный в настоящем разделе метод ХД-разгонки открывает целый ряд новых возможностей при анализе сложных смесей. В отличие от традиционных методов перегонки по Энглеру и ИТК, требующих на анализ пробы от 100 мл до 3 л, в ХД-методе достаточно 0,1 мл, а в микровариантах — и нескольких микролитров. Снижение количеств жидкости отбираемых на анализ (на 3–4 порядка) способствует не только улучшению санитарных условий работы, экономии материалов, а также приводит к увеличению экспрессности анализа. Разгонка нефти или тяжелого нефтепродукта на стандартном приборе является довольно трудоемкой операцией, которая может продолжаться несколько суток. Проведение таких измерений ХД-методом возможно на любом серийном хроматографе с ПТ и занимает не более 1–3 часов, в зависимости от качественного состава смеси. Метод ХД является достаточно гибким в том смысле, что варьируя условия опыта, можно проводить ХДР с различной четкостью разделения. Это позволяет с помощью ХД моделировать работу различных дистилляционных аппаратов. Так, если в заводской практике наиболее распространенным методом контроля качества продуктов является метод Энглера, то результаты ХДР можно подогнать под этот метод. Проводя измерения в строго определенных условиях в автоматизированном режиме, получают надежную информацию в виде КР при простой однократной перегонке. Однако для ХД доступна возможность получения данных, эквивалентных разгонке на аппаратах с большим числом теоретических тарелок (в 10 и 100 т.т.). В этом плане ХДР не уступает хроматографической ИД и дает отличную от нее информацию о перегонке смеси, более близкую к КР, получаемой на аппаратах четкой ректификации. Значительные преимущества имеет высокотемпературная ХДР перед существующими методами. По сравнению с ИД нет ограничений,

связанных с присутствием неподвижной фазы в хроматографической колонке. По сравнению с традиционной перегонкой смесь не доводят до кипения (процесс разделения основан на испарении и конденсации), исключается разложение нефтепродуктов при высоких температурах. Благодаря использованию чувствительных хроматографических детекторов и тому, что анализируемые высококипящие компоненты обладают при температурах опыта достаточной упругостью пара для перемещения вдоль колонки и последующего деления, удалось определять в смесях соединения с $t_{\text{кип}}^0$ вплоть до 800 °С. Необходимость измерения фракционного состава таких смесей диктуется современными потребностями нефтехимии для более полного и экономного использования нефтепродуктов.

5.3. Обоснование градуировочной зависимости хроматистилляционной разгонки

В связи с ХД-разгонкой тяжелых нефтепродуктов возникает определенный круг проблем, требующих более детального рассмотрения. Применение метода ХД-разгонки предполагает проведение предварительной градуировки прибора. Градуировка основывается на использовании правила Трутона и, в частности, на постоянстве коэффициента Трутона для углеводородов в широком диапазоне температур кипения. Поскольку отечественной промышленностью выпускаются *n*-алканы лишь до C_{24} , то до сих пор приходилось без достаточного обоснования распространять полученную градуировку на компоненты с числом углеродных атомов 100–120. Ниже будут рассмотрены, по литературным и экспериментальным данным, параметры (теплота испарения, коэффициент Трутона, коэффициент чувствительности) и выявлены закономерности их изменения от температуры кипения компонентов, а также будут рассмотрены более рациональные варианты градуировки прибора.

Следует отметить, что на практике температура кипения (T_k) как характеристика нефтепродукта (НП) в большинстве случаев является расчетной величиной и не может быть измерена при атмосферном давлении из-за неустойчивости большинства НП, их разложения, химических превращений. Обычно, как в методе разгонки по ИТК на аппаратуре АРН-2 (ГОСТ 11011-85), получают T_k при вакууме (около 1 мм рт. ст.), а затем по номограммам (или таблицам), полученным на основе большого экспериментального материала, находят T_k при 760 мм рт. ст. В этой связи представляют интерес способы получения информации о распределении каких-либо других параметров, характеризующих фракционный состав при температуре ниже критической. К таким параметрам следует отнести теплоту испарения (λ), молекулярный вес (M) и плотность (ρ).

Используемая ранее (п. 5.2) градуировка хроматостиллятора в координатах $\ln h$ от T_x/T (где h — величина сигнала детектора, T_x и T — температура кипения вещества и опыта °K) основывалась на уравнении Клапейрона — Клаузиуса [3]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}, \quad (5.8)$$

которое характеризует изменение энтропии при фазовом переходе вещества из жидкого состояния в парообразное и связывает упругость насыщенного пара P с температурой T , с изменением объема $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}$, занимаемого паром и жидкостью, количеством придаваемого системе тепла Q , которое называют теплотой испарения ($-\Delta H_{\text{исп}}$) (обычно обозначается λ).

В последующем выводе уравнения (для выбора координат градуировочного графика) делаются следующие допущения:

1. Объем жидкости мал по сравнению с объемом пара.
2. Пар ведет себя как идеальный газ, подчиняется уравнению состояния.
3. Теплота испарения постоянна и не зависит от температуры.
4. Выполняется правило Трутона.

5. Сигнал детектора пропорционален упругости пара, $h = k P$, тогда уравнение (5.8) после интегрирования приобретает форму:

$$y = \ln h = A + B T_x/T. \quad (5.9)$$

Для целого ряда задач, например когда качественный состав смеси известен, компоненты близки по температурам кипения и рассматривается не очень широкий диапазон температур, для всех компонентов можно построить экспериментальные графики $\ln h$ от $1/T$. Тогда уравнение (5.9) является вполне удовлетворительным, проблема идентификации компонентов и фракций (определяемых их T_x) сводится к задаче интерполяции в пределах сетки имеющихся графиков (рис. 5.18). Следует отметить, что ХД-опыт позволяет выделять значительно более тяжелые углеводороды, с T_x до 750–800 °C (соответствующие числу углеродных атомов до 120). Однако на практике для градуировки прибора имелся слишком узкий набор углеводородов (н-алканов) в диапазоне C_3 – C_{24} (с температурами кипения $T_x = 36$ – 386 °C), что осложняет метрологическое обеспечение метода. Возникает необходимость распространения градуировочного графика, построенного по ограниченному числу углеводородов (до C_{24}), на значительно более широкий диапазон температур кипения. Далее проанализируем обоснованность использования получаемого градуировочного графика. Из выше приведенных допущений первое не вызывает существенной критики, так как для температур, значительно ниже критических, величина объема, занимаемая жидкостью, на 2–3 порядка ниже объема пара.

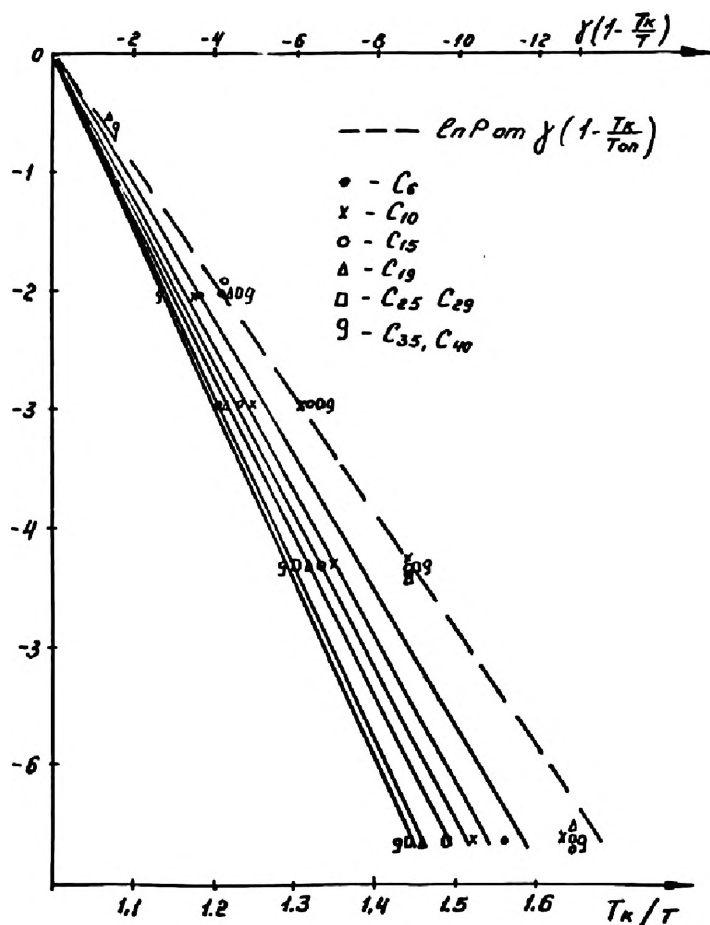


Рис. 5.28. Зависимость $\ln P$ от T_k/T — сплошные кривые, $\ln P$ от $\gamma(1 - T_k/T_{\text{оп}})$ — пунктирная кривая

Второе, третье и четвертое допущения проанализируем на основе доступных литературных (справочных) данных по упругости паров n -алканов от C_6 до C_{40} .

В табл. 5.6 приведены для ряда n -алканов ($C_6, C_{10}, C_{15}, C_{19}, C_{25}, C_{35}, C_{40}$), первичные данные по паровфазному равновесию и результаты их обработки в координатах $\ln P$ от $1/T$ и от T_k/T . Соответствующие графики приведены на рис. 5.28. Из уравнения (5.9) в первом приближении следует:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + i = \frac{\gamma}{R} \left(1 - \frac{T_k}{T} \right), \quad (5.10)$$

где P — давление насыщенного пара, ат; $i = \gamma/R$ — приближенная величина химической постоянной; $\gamma = \lambda/T_k$ — постоянная Трутона; $R = 1,97$ кал/град — газовая постоянная.

Таблица 5.6. Обработка данных по зависимости упругости пара n-алканов от температуры

P мм рт.ст.	P ат	ln P	C ₆ , T _к = 342 К			C ₁₀ , T _к = 447 К			C ₁₅ , T _к = 550 К			C ₁₉ , T _к = 603 К		
			t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T
1	0,0013	-6,63	-53,9	4,56	1,56	21	3,40	1,52	93	2,73	1,55	139	2,43	1,46
10	0,0010	-4,30	-25	4,03	1,38	58	3,02	1,35	136	2,45	1,33	185	2,18	1,32
40	0,053	-2,94	-2,3	3,69	1,26	86	2,79	1,25	169	2,26	1,23	221	2,03	1,22
100	0,130	-2,03	15,8	3,46	1,18	109	2,62	1,17	195	2,14	1,16	249	1,92	1,16
400	0,530	-0,64	49,6	3,10	1,06	151	2,36	1,06	243	1,94	1,05	302	1,74	1,05
760	1,0	0	68,7	2,93	1,00	174	2,24	1,0	271	1,84	1,0	330	1,66	1,0
r				-0,99	-0,99		-0,99	-0,99		0,99	0,99		-0,99	-0,99
κ				40,36	-11,8		-5677	-12,7		7411			-8567	-14,2
C				11,9	11,9		12,8	12,8		13,7			14,3	14,3
λ		ккал/моль		7,9	-		11,1	-		14,5			16,8	-
γ				23,2	23,1		24,9	24,9		26,7			27,9	27,8

P	P	ln P	C ₂₅ , T _к = 674 К			C ₂₈ , T _к = 714 К			C ₃₅ , T _к = 763 К			C ₄₀ , T _к = 798 К		
			t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T	t, °C	1/T 10 ³ K ⁻¹	T _в /T
1	0,0013	-6,63	196	2,13	1,44	237	2,00	1,43	265	1,86	1,42	291	1,77	1,42
10	0,0010	-4,30	245	1,93	1,30	277	1,82	1,30	317	1,70	1,29	344	1,62	1,29
40	0,053	-2,94	283	1,80	1,21	316	1,70	1,21	358	1,59	1,21	386	1,52	1,21
100	0,130	-2,03	313	1,71	1,15	348	1,61	1,15	391	1,51	1,15	420	1,44	1,15
400	0,530	-0,64	370	1,56	1,05	406	1,47	1,05	451	1,38	1,05	40	1,33	1,05
760	1,0	0	401	1,48	1,0	441	1,40	1,0	490	1,31	1,0	525	1,25	1,0
r				-0,99	-0,99		-0,99	-0,99		-0,99	-0,99		-0,99	-0,99
κ				-10164	-15,1		-11019	15,4		-12066			-12781	-16
C				15,2	15,2		15,5	15,6		16,0	16,0		16,3	16,3
λ		ккал/моль		19,9	-		21,6	-		23,7			25,1	-
γ				29,6	2,6		30,2	30,2		31,1			31,4	31,4

Статистическую обработку результатов по линейному уравнению регрессии (5.10) проводили методом наименьших квадратов (МНК). Определяли оба параметра уравнения — наклон k и отсекаемый отрезок C на оси ординат, коэффициент корреляции r . Из первого уравнения (5.10) находили теплоту испарения и коэффициент Трутона по формулам:

$$\lambda = -kR; \quad \gamma = \lambda/T_*$$

Из второго уравнения (5.10) коэффициент Трутона находят по формуле: $\gamma = kR$.

По результатам обработки экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Хотя уравнение (5.10) строго справедливо вблизи температуры кипения, однако с достаточной для практики точностью оно распространяется на более широкий интервал температур кипения, отвечающих всему диапазону упругостей пара от 1 до 760 мм рт. ст. Линейность уравнения выполняется вполне удовлетворительно, о чем свидетельствуют значения коэффициента корреляции r , близкие к единице. Однако можно отметить, что крайние точки при упругости 1 мм рт. ст. все же несколько занижены по сравнению с аппроксимирующей прямой. При более строгом рассмотрении зависимости давления пара от температуры необходимо учитывать, что теплоемкости жидкой фазы и пара ($C_{рж}$, C_{pn}) неодинаковы и зависят от температуры. Тогда, зная соответствующие зависимости, необходимо для определения теплоты испарения интегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{pn} - C_{рж}. \quad (5.11)$$

Во втором приближении, при постоянстве теплоемкостей, уравнение (5.10) принимает вид:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \frac{C_{pn} - C_{рж}}{K} \ln T + i \quad (5.12)$$

и включает дополнительный член с $\ln T$, учитывающий возможную нелинейность кривой (5.9) из-за температуры. Для проверки значимости фактора нелинейности в этих опытах (во всем диапазоне изменения сигнала детектора при снятии КР) экспериментальный материал, используемый для построения градуировочного графика, был статистически обработан следующими уравнениями:

$$y = b_0 + b_1x, \quad (5.13.1)$$

$$y = b_0 + b_1x + b_2x^2, \quad (5.13.2)$$

$$x = b_0 + b_1y, \quad (5.13.3)$$

$$x = b_0 + b_1 y + b_2 y^2, \quad (5.13.3)$$

где $x = T_k/T$; $y = \ln h$. Обработку проводили по стандартной программе методом МНК (рис. 5.29). По результатам расчетов можно сделать следующий вывод. Введение в градуировочный график квадратичного члена, если приводит к некоторому улучшению обработки, то существенным это улучшение считать нельзя. Поэтому в дальнейшей обработке данных пользовались линейной аппроксимацией от параметра T_k/T .

Из результатов обработки данных по упругости, взятых из справочников (табл. 5.6, рис. 5.28), следует, что кривые $\ln P$ от T_k/T для различных алканов не совпадают. Очевидно, не выполняется допущение о постоянстве коэффициента Трутона γ . Отмечалось, что коэффициент γ растет приблизительно на 0,6 % на каждый атом углерода парафина.

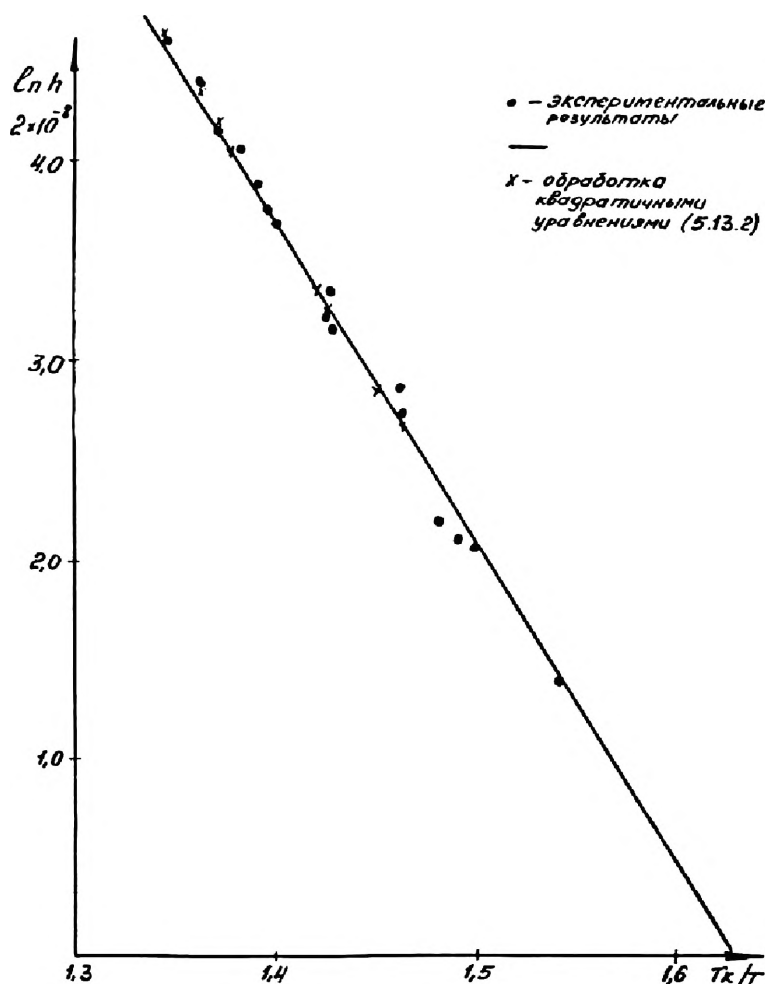


Рис. 5.29. Обработка экспериментальных данных в координатах $\ln h$ от T_k/T различными уравнениями методом наименьших квадратов

В табл. 5.7 приведены результаты обработки зависимости γ (а также λ и i) от T_* линейными уравнениями. На рис. 5.30–5.32 приведены графики зависимости этих параметров от T_* и n (n — число углеродных атомов в молекулах n -алканов). Видно, что все параметры (γ , λ , i) достаточно хорошо спрямляются от переменной T_* . Это объясняется тем, что величина, отражающая изменение энтропии при фазовом переходе, линейно зависит от $\ln n$. Такой результат следует из расчетов на основе статистической механики [3] и подтверждается тем, что величина T_* линейно связана с $\ln n$ (см. табл. 5.7 и рис. 5.33).

Для того, чтобы свести все табличные данные по упругости (табл. 5.6) в единое уравнение, проводили обработку в координатах $\ln P$ от $\gamma(1 - T_*/T)$ (см. табл. 5.8), с учетом γ найденного из линейного аппроксимирующего уравнения (параметры этого уравнения k и C приведены в табл. 5.7). После обработки данных среднее значение параметра k составило 0,493 и, таким образом, окончательное уравнение, аппроксимирующее весь табличный материал по упругости пара n -алканов, имеет вид:

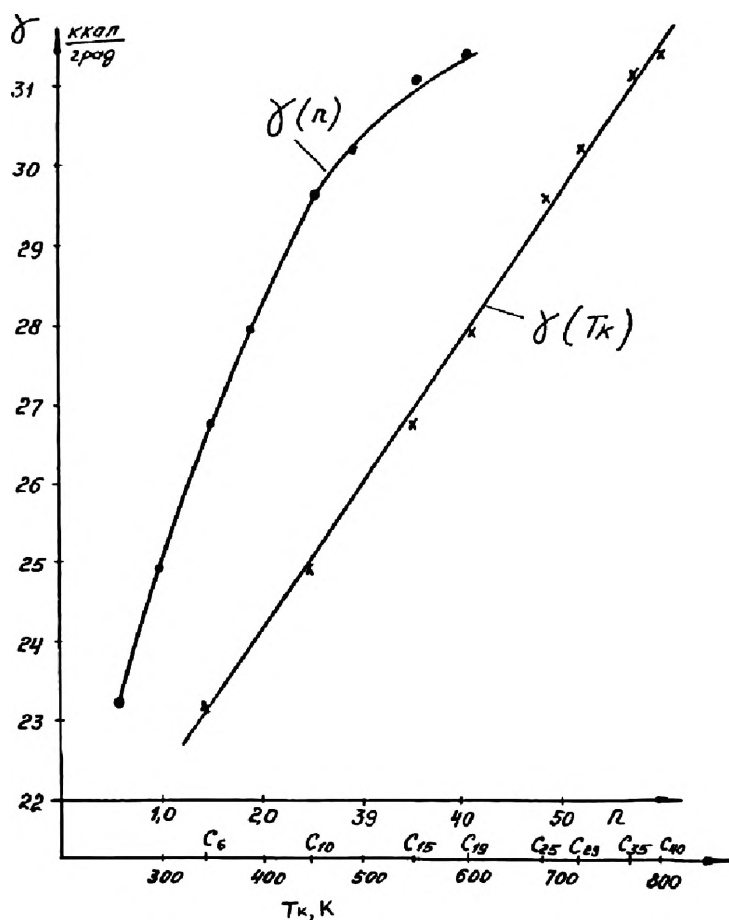
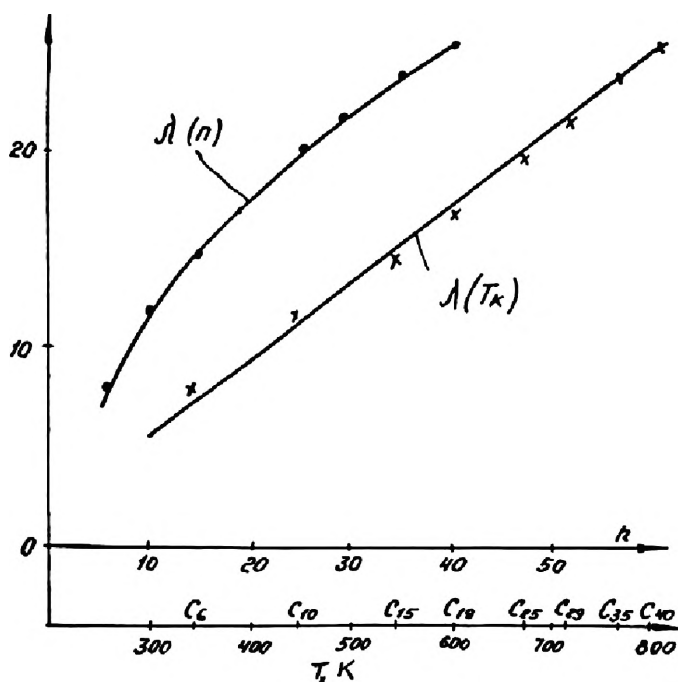
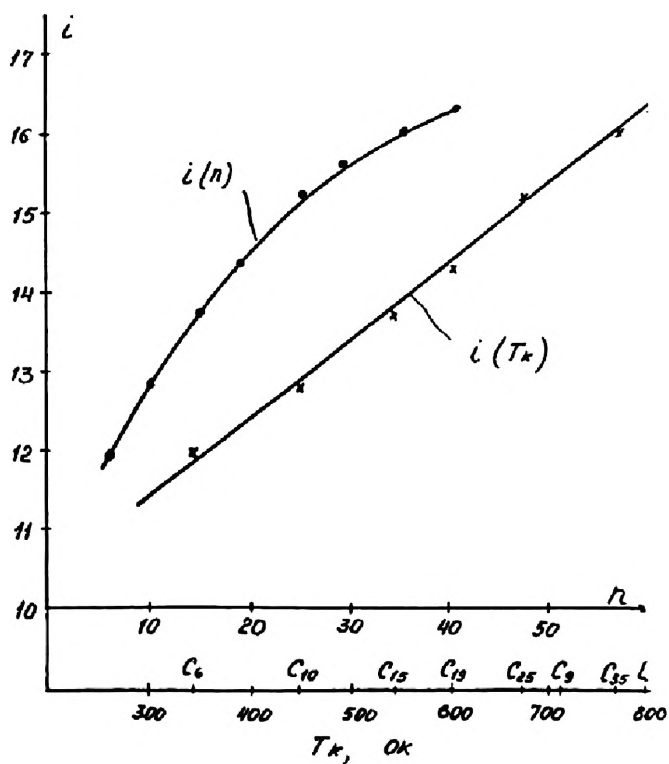
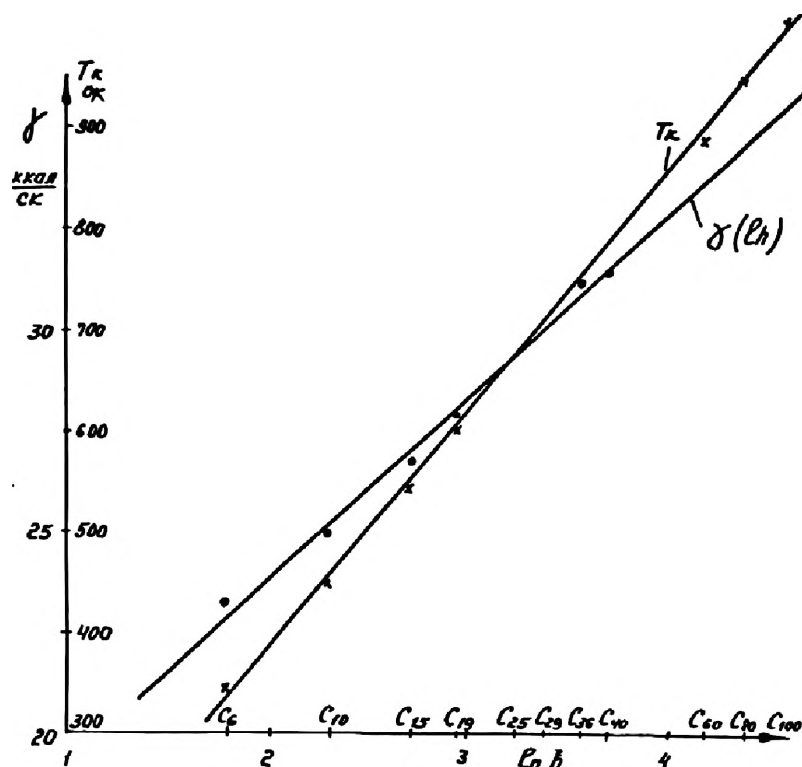


Рис. 5.30. Зависимость коэффициента Трутона γ от T_* и n

Рис. 5.31. Зависимость теплоты испарения λ от T_K и n Рис. 5.32. Зависимость химической постоянной i от T_K и n

Рис. 5.33. График зависимости γ и T_k от $\ln h$ Таблица 5.7. Спрявление данных γ , λ , i от T_k линейными уравнениями $y = kx + C$, где $y = \gamma$ (или λ , i); $x = T_k$ (или $\ln n$)

Ком- по- нент	T_k °К	$\ln n$	γ ккал/моль град			λ ккал/моль		i	
			Из табл. I	Расчет		Из табл. I	Расчет $x = T_k$	Из табл. I	Расчет $x = T_k$
				$x = T_k$	$x = \ln n$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_6	342	1,792	23,2	23,1	22,8	7,9	7,26	11,9	11,8
C_{10}	447	2,303	24,9	25,1	25,2	11,1	11,3	12,8	12,8
C_{15}	544	2,708	26,7	26,9	27,0	14,5	15,0	13,7	13,8
C_{19}	603	2,944	27,9	28,0	28,1	16,8	17,3	14,3	14,4
C_{25}	674	3,219	29,6	29,3	29,4	19,9	20,0	15,2	15,1
C_{29}	714	3,367	30,2	30,1	30,0	21,6	21,5	15,6	15,5
C_{35}	763	3,555	31,1	31,0	30,9	23,7	23,4	16,0	16,0
C_{40}	798	3,689	31,4	31,7	31,5	25,1	24,7	16,3	16,3
r				0,9981			0,9978		0,9985
k		4,575		$1,883 \cdot 10^{-2}$			$3,838 \cdot 10^{-2}$		$9,946 \cdot 10^{-3}$
C		14,641		16,63			-5,857		8,402



Таблица 5.8. Спрямление данных зависимости P от T_k и T в координатах $\ln P$ от $\gamma_i (1 - T_k/T)$, $y = kx$

	Значения $\gamma_i (1 - T_k/T)$							
	C_6	C_{10}	C_{15}	C_{19}	C_{25}	C_{29}	C_{35}	C_{40}
$\gamma_{\ln P}$	23,1	25,1	26,9	28	29,3	30,1	31	31,7
-6,63	-12,94	-13,05	-13,05	-13,0	-12,80	-12,88	-12,96	-13,15
-4,3	-8,78	-8,84	-8,85	-8,88	-8,82	-8,97	-9,09	-9,30
-2,94	-6,01	-6,15	-6,21	-6,19	-6,21	-6,38	-6,49	-6,69
-0,93	-4,16	-4,29	-4,36	-4,34	-4,40	-4,52	-4,62	-4,80
-0,64	-1,39	-1,41	-1,43	-1,37	-1,40	-1,57	-1,67	-1,90
0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,502	0,496	0,495	0,496	0,500	0,493	0,488	0,477

$$\ln P = 0,493 (1,883 \cdot 10^{-2} T_k + 16,63) (1 - T_k/T). \quad (5.14)$$

Подобное уравнение можно получить с параметром n , если заменить γ соответствующей зависимостью (см. табл. 5.7):

$$\gamma = 14,641 + 4,575 \ln n. \quad (5.15)$$

Как видно из рис. 5.28 (пунктирная прямая), все точки удовлетворительно укладываются на одну прямую, построенную по уравнению (5.14).

Таким образом, непостоянство коэффициента Трутона в градуировочном графике может быть учтено. Распространение этого результата на алканы более тяжелые, чем C_{40} , ограничивается пока отсутствием литературных данных по упругости. Вместе с тем, представляется, что предпочтительнее экстраполировать табличные (справочные) данные по упругости (P), чем проводить экстраполяцию данных по сигналу детектора (h), так как в последнем случае необходимо также учитывать уменьшение чувствительности с молекулярным весом.

При сопоставлении данных по физико-химическим характеристикам углеводородов, взятых из различных источников, наблюдается расхождение значений (см. сводную табл. 5.9). Рассматривая данные по λ , следует отметить, что справочные значения (столбцы 6 и 9 табл. 5.9) относятся к температуре кипения при атмосферном давлении. Величины λ (в столбцах 7 и 8), рассчитанные на основе данных по упругости параметра во всем диапазоне давлений насыщенных паров от 1 до 760 мм рт. ст.

Из вышеприведенных данных (рис. 5.28) следует, что несмотря на то, что зависимость упругости пара $\ln P$ от T_k/T меняется для различных компонентов в связи с различием коэффициентов Трутона, данные по сигналу детектора $\ln h$ (рис. 5.35) достаточно хорошо укладываются на одну прямую. Видимо,

существует дополнительный фактор, связанный с коэффициентом чувствительности детектора (ПИД), который приводит к единому градуировочному графику.

Из литературных данных известно, что для ПИД выполняется достаточно хорошо постоянство весового коэффициента чувствительности (K_p) [2]. Методами прямого ввода пробы показано, что относительная площадь пика, на дозирование 1 мкл пробы, остается неизменной для алканов от C_9 до C_{44} . Аналогичные данные представлены в литературе для алканов $C_{18}-C_{38}$ при нормировании площадей к $n-C_{24}$, а также для алканов C_9 до C_{40} . Этот результат подтверждается в при отсутствии дискриминации компонентов пробы во время ее прямого ввода в колонку. Соответственно, для мольного коэффициента чувствительности (K_m) соблюдается пропорциональность его молекулярному весу M (или числу углеродных атомов n в молекуле). По справочным данным, полученным для ряда индивидуальных алканов и фракций, в проведенных экспериментах также наблюдалось удовлетворительное постоянство K_p (см. табл. 5.10), определяемого как:

$$K_p = S/m, \quad (5.16)$$

где S — площадь под хроматограммой (ХДГ), cm^2 ; m — навеска введенного нефтепродукта (НП), мг. Величина среднего значения K_p , приведенного к шкале $2 \cdot 10^{-8}$ А, составила $90,6 \cdot 10^3 cm^2/г$.

Таблица 5.9. Значения физико-химических параметров n -алканов по различным литературным источникам

Компонент, C_n	Молек. вес, М	Температура кипения, °С			Теплота испарения, кал/моль			
		Справочник химика		Фирма «СЕ»	Спр. хим.	Спр. хим.	Спр. хим., расч. по упруг.	Спр. хим.
		Изд. 2	Изд. 3					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C5	72	36,1	36,1		6,17			
C6	86	68,7	68,7		6,90	7,91	7,91	6,90
C7	100	98,4	98,4		7,88			7,58
C8	114	124,7	125,7		8,27			8,22
C9	128	150,8	150,8		9,05			9,03
C10	142	174	174,1		9,50	10,8	11,1	9,39
C11	156	196	195,9		9,92			9,92
C12	170	216	216,3		10,4			10,43
C13	184	235,4	235,4		10,9			10,91
C14	198	253,5	253,6		11,4			11,38

Таблица 5.9. (Продолжение)

Компо- нент, C _n	Молек. вес, М	Температура кипения, °С			Теплота испарения, кал/моль			
		Справочник химика		Фирма «СЕ»	Спр. хим.	Спр. хим.	Спр. хим., расч. по упруг.	Спр. хим.
		Изд. 2	Изд. 3					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C15	212	270,6	270,6		11,8	14,4	14,5	11,82
C16	226	286,8	286,8		12,3			12,24
C17	240	302,7	302,1		12,7			12,64
C18	254	317,4	317		13,1			13,02
C19	268	330	330		13,5	16,2	16,8	13,39
C20	282	342,7	343	344	13,8			13,74
C21	296	358,4	356					
C22	310	376	370					
C23	324	366,5	380					
C24	338	386,4	394					
C25	352	390,3	401			20,5	19,9	
C26	366	399,8	412	412				
C27	380	410,6	422					
C28	394	412,5	432					
C29	408	421,8	441			24,4	21,6	
C30	422		450	449				
C32	450		467	466				
C34	478		482	481				
C35	492		490				23,7	
C36	506		497	496				
C38	534		511	509				
C40	560		525	521				
C42	590			534				
C44	618			544				
C46	646			556				
C48	674			566				
C50	702			575				
C60	842			615				
C70	982			647				
C80	1122			675				
C90	1252			700				
C100	1402			720				

Таблица 5.9. (Окончание)

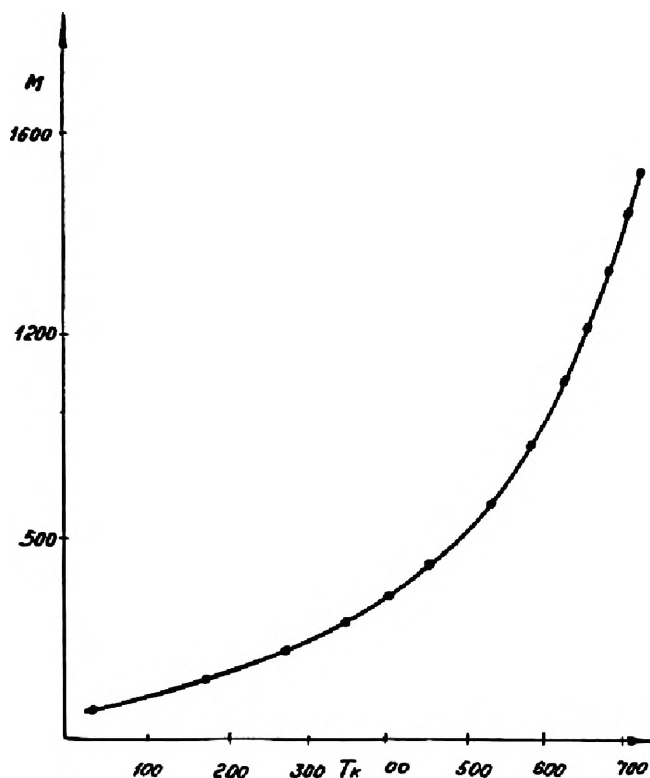
Компо- нент, C _n	Коэффициент Трутона				
	по данным 1	по данным 2	Справочник химика,		Спр. хим., расч. по упруг.
			Изд. 2 расч. по λ	Изд. 3 расч. по упруг.	
1	10	11	12	13	14
C5			20		
C6			20,2	23,1	23,2
C7			21,2		
C8			20,8		
C9	24,5		21,4		
C10	28,2		21,3	24,9	24,1
C11	27,7		21,2		
C12			21,4		
C13			21,4		
C14	31,9		21,7		
C15		33,5	21,7	26,7	26,5
C16			22,0		
C17	33,2	32,3	22,1		
C18		32,3	22,2		
C19			22,4	27,8	26,9
C20	35,7		22,4		
C21		38			
C22					
C23					
C24	37,6	37,6			
C25				30,2	30,9
C26					
C27					
C28					
C29					35,1
C30					
C32					
C34					
C35				31	
C36					
C38					
C40				25,1	31,4

Таблица 5.10. Определение весовых поправочных коэффициентов чувствительности K_s

Анализируемая смесь	Значения K_s , см ² /мг, шк. $5 \cdot 10^{-8}$ А
Нормальные алканы C_{13}	35,5
Нормальные алканы C_{15}	37,4
Нормальные алканы C_{16}	36,7
Нормальные алканы C_{17}	34,5
Фракции нефти «Адагту-море» (фр. 180–350 °С)	34,5
Калининградская нефть (фр. 122–150 °С)	37,3
Новопортовская нефть (фр. 300–350 °С)	36,4
Калининградская нефть (фр. 300–350 °С)	35,5
Нефть «Комсомольская» (фр. 400–450 °С)	38,2
Среднее значение K_s	36,25

Далее ограничимся кратким изложением материала, представленного в разделе.

Получена связь весового и мольного коэффициентов чувствительности. Рассмотрен коэффициент чувствительности ПИД в зависимости от числа углеродных атомов. Проведено сопоставление значений упругости пара, рассчитанных

Рис. 5.34. Зависимость $\ln M$ от T_k

по проведенной градуировке и полученных в результате аппроксимации значений P по уравнению (5.14). Сходимость данных для алканов C_8-C_{24} не превышала 20–50%, что для оценочных данных можно считать удовлетворительным. По данным табл. 5.9 проанализирована связь молекулярного веса M с температурой кипения T_k . Данные удовлетворительно спрямляются в координатах T_k от $\ln M$ во всем диапазоне определяемых T_k (для n от 5 до 100) (рис. 5.34).

Полученное аналитическое выражение градуировочной характеристики в координатах $\ln h$ от T_k/T позволяет рассмотреть ее изменение раздельно от параметров T_k и T . Результаты расчетов представлены в табл. 5.11 и 5.12 и на рис. 5.35 и 5.36.

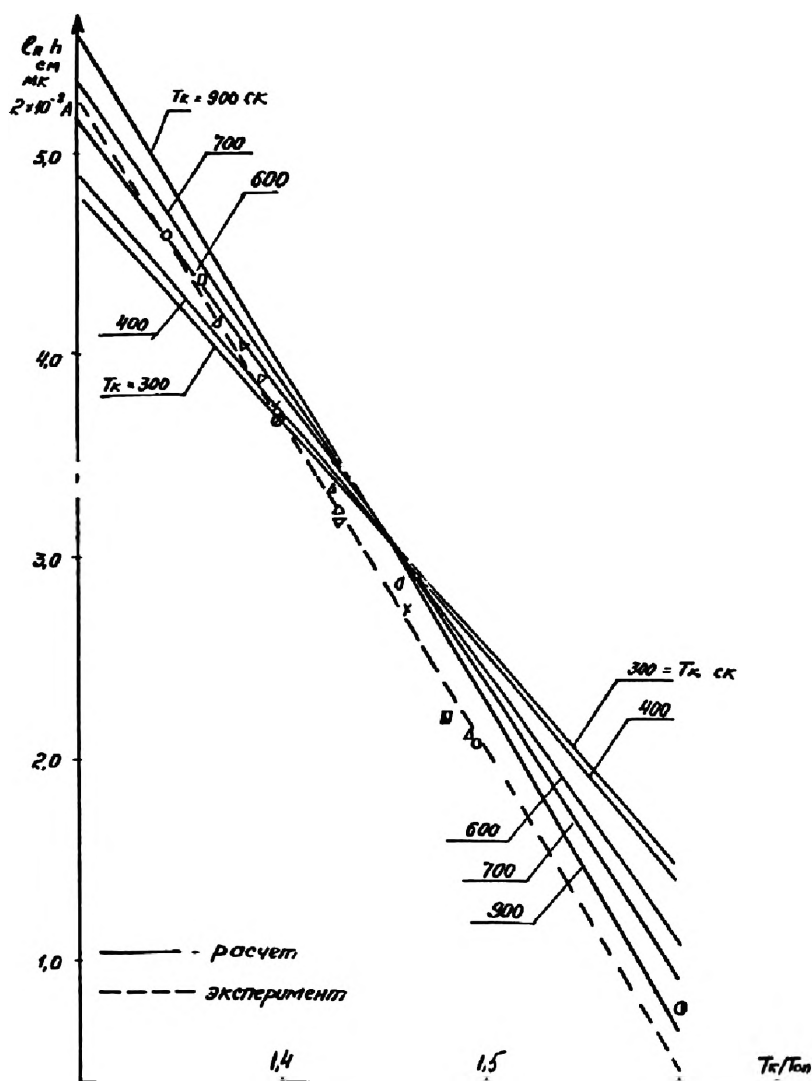
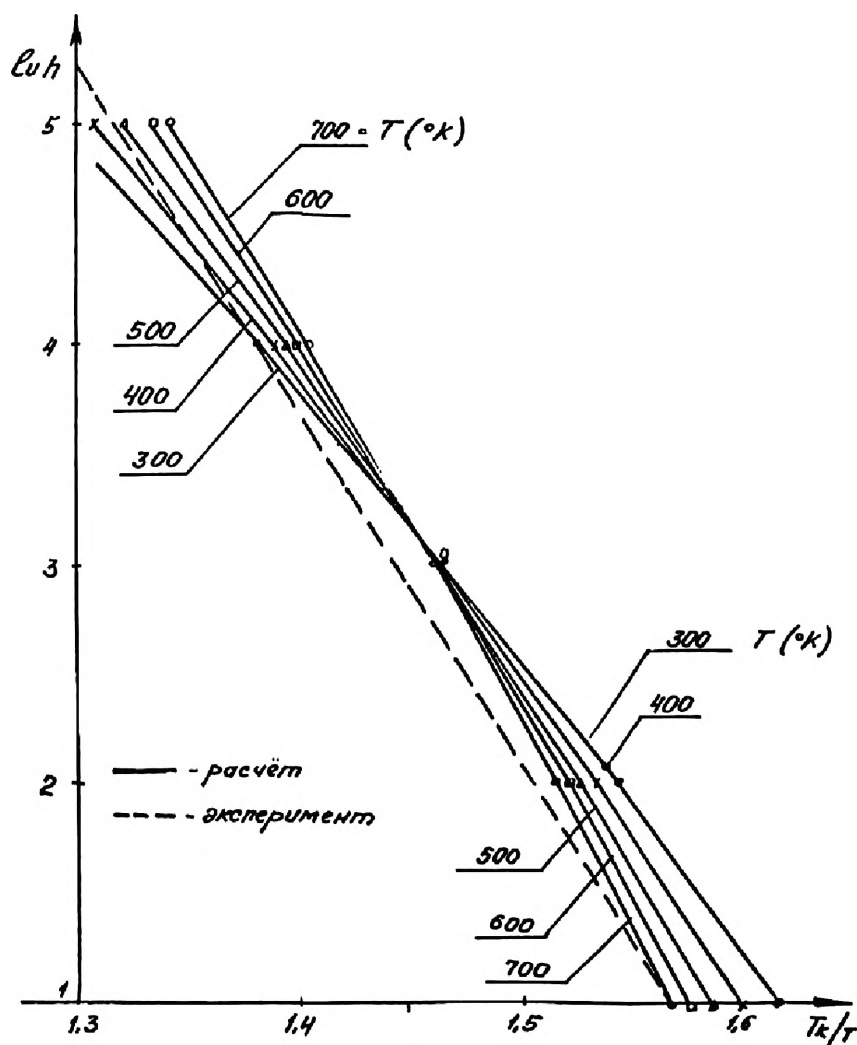


Рис. 5.35. График зависимости $\ln h$ от T_k/T для параметра T_k

Рис. 5.36. График зависимости $\ln h$ от T_k/T для параметра T Таблица 5.11. Расчет градуировочного графика $\ln h$ от T_k/T при параметре T_k

$T_k, ^\circ\text{K}$	T_k/T		
	1,30	1,45	1,60
300	4,8	3,1	1,5
400	4,9	3,1	1,4
500	5,1	3,1	1,2
600	5,2	3,1	1,1
700	5,4	3,1	0,95
800	5,5	3,1	0,81
900	5,6	3,1	0,68

Таблица 5.12. Расчет градуировочного графика $\ln h$ от T_x/T при параметре T

$T^{\circ}\text{C}$	T_x/T	$T_x^{\circ}\text{C}$	$\ln h$
27	1,3	117	4,919
	1,4	147	3,752
	1,5	177	2,529
	1,6	207	1,250
100	1,3	211,9	5,054
	1,4	249	3,802
	1,5	286,5	2,481
	1,6	323,8	1,091
200	1,3	341,9	5,239
	1,4	389,2	3,872
	1,5	436,5	2,416
	1,6	483,8	0,874
300	1,3	471,9	5,424
	1,4	529,2	3,941
	1,5	586,5	2,352
	1,6	643,8	0,656
400	1,3	601,9	5,609
	1,4	669,2	4,010
	1,5	736,5	2,287
	1,6	803,8	0,438
500	1,3	131,9	5,794
	1,4	809,2	4,080
	1,5	886,5	2,222
	1,6	963,8	0,220

Как видно из рисунков, семейство градуировочных графиков имеет специфический узел вблизи точки с координатой $T_x/T = 1,45$, отражающий влияние в разных направлениях T_x на чувствительность и упругость. Зависимость γ от T_x сказывается на наклоне градуировочных графиков, а зависимость чувствительности детектора от T_x приводит к сдвигу графика вдоль оси ординат.

Зная из эксперимента величину сигнала h и температуру T , отвечающую данной точке ХДГ, можно из рис. 5.35 однозначно найти значение T_x/T , а затем T_x . При существующей погрешности измерений следует использовать единый градуировочный график для всех веществ, а также проводить эксперимент вблизи узловых точки.

Метод ХД-разгонки, как и всякий другой метод получения аналитической информации, приводит к случайным и систематическим ошибкам измерений. Ошибки, нормируемые в стандартах (ГОСТ и ASTM), относятся к случайным



составляющим погрешности измерений и связаны с установлением сходимости по составу (или по температуре кипения) по результатам нескольких опытов. Проведен анализ общей погрешности ХД-метода, в случае полного выделения нефтепродуктов на ХДГ. Суммарную погрешность рассматривают как статистическую сумму частных погрешностей отдельных этапов реализации метода: погрешности получения и использования двух градуировочных графиков (δ_1 и δ_2) и погрешности получения процента отгона по ХДГ (δ_3). На основе полученного экспериментального материала частные погрешности составили: $\delta_1 = 3,5\%$; $\delta_2 = 5\%$; $\delta_3 = 9\%$, а общая погрешность метода, соответственно, $\delta = 11\%$.

Выводы

Проведенный анализ градуировочной характеристики хроматиллятора показал, что в ее построении можно выделить два независимых фактора. Первый из них основной, определяющий вид координат $\ln h$ от T_v/T , связан с упругостью пара используемых при градуировке веществ (н-алканов). Эта составляющая калибровочной кривой может быть найдена на основе только табличных (справочных) данных. Анализ литературных данных показывает, что при построении градуировочной кривой необходимо отказаться от постоянства коэффициента Трутона и учесть его изменение с температурой кипения веществ (или, теоретически более правильно, с числом углеродных атомов углеводорода). Надежность аппроксимации данных по упругости можно повысить, расширяя диапазон температур кипения, используя более тяжелые вещества.

Вторая часть градуировочного графика связана с коэффициентом чувствительности детектора, его линейной зависимостью от молекулярного веса или от числа углеродных атомов углеводорода. Этот факт находит многочисленные подтверждения в литературе для веществ в широком диапазоне температур кипения (вплоть до 750°C). Абсолютная градуировка дает дополнительные подтверждения того, что в ХД-опыте компоненты достигают концентрации насыщенного пара в потоке газа-носителя. Это проверено по всем н-алканам, по которым проводилась градуировка. В рамках одного опыта по ХД-разгонке на одном детекторе открывается возможность, наряду с получением информации о фракционном составе находить распределение компонентов по молекулярному весу, теплоте испарения и др.

Основным результатом проведенной работы следует считать обоснование существования теоретической сетки градуировочных графиков для веществ с различными температурами кипения. Однако с учетом погрешности измерений с достаточной для практики точностью можно ограничиться одним градуировочным графиком, в который сливается сетка теоретических графиков, в особенности вблизи узла теоретических кривых. Единый для практики градуировочный график получается в результате влияния с разным знаком

температуры кипения на два фактора — чувствительность и коэффициент Трутона. Изменение обоих факторов теоретически, качественно правильно предсказывается в зависимости от числа углеродных атомов n в молекуле анализируемого вещества, что приводит к нелинейным аппроксимирующим зависимостям от T_k . По молекулярному весу (и, соответственно, по коэффициенту чувствительности) имеются данные для интерполяции во всем интервале T_k , представляющих интерес (от 36 до 750 °С). Для коэффициента Трутона проверка основных закономерностей опирается на справочные данные, которые ограничиваются данными для углеводородов до C_{40} . Выявленную закономерность приходится экстраполировать до C_{100} . По мере поступления новых литературных данных эту зависимость можно корректировать. Проверка и уточнение градуировочного графика проведена по доступному числу n -алканов от C_6 до C_{24} . Характер кривой и численные значения точек близки к теоретическим. Экспериментальные значения удовлетворительно описываются уравнением одной прямой. Приведенный анализ физических факторов, заложенных в основу градуировочного графика, дает возможность с большой уверенностью его использовать для определения фракционного состава в широком интервале температур кипения по результатам ХД-опыта.

5.4. Определение нелетучего остатка в хромадистилляционной разгонке

ХД-разгонка ведется до температуры опыта 450–500 °С, что позволяет определять температуры кипения нефтепродуктов (НП) вплоть до 750 °С. Однако большинство НП содержат тяжелые компоненты, которые даже при максимальной температуре ХД-опыта имеют очень низкую упругость пара и практически не элюируются из колонки. Это приводит к тому, что площадь на выходной кривой не соответствует количеству нанесенного образца. Некоторые авторы определяют массу остатка взвешиванием колонки до и после анализа. При этом по окончании разгонки колонка должна охлаждаться до комнатной температуры, извлекаться из термостата, после чего ее масса определяется на аналитических весах. Предложенный весовой метод определения остатка не технологичен, требует использования больших доз (150 мкл) и дополнительного аналитического оборудования. Поэтому представлялось важным разработать инструментальный метод определения остатка.

Трудности с определением содержания нелетучего остатка возникают и в методе имитированной дистилляции (ИД). Для его нахождения применяют метод внутреннего стандарта, позволяющий по результатам двух опытов рассчитать количество не выделившегося из колонки остатка. Кроме того, остаток в ИД приводит к выходу из строя разделительной колонки.

Представляло интерес в рамках лишь хроматографической аппаратуры разработать вариант метода ХДР, позволяющий не только определять остаток НП, но и исключающий загрязнение колонки. Для решения указанной задачи предложен вариант ХД-метода, включающий конверсию тяжелых НП в диоксид углерода с последующим его количественным определением на катарометре. С этой целью по окончании ХД-разгонки через колонку при соответствующих условиях пропускают кислород, что позволяет добиться практически полного перевода углеводородного остатка в углекислый газ. При исследовании процесса конверсии остатка предстояло выяснить следующие вопросы:

- 1) какова степень превращения оставшихся НП в двуокись углерода;
- 2) каков механизм протекающих процессов при пропускании кислорода над слоем остатка;
- 3) какими математическими зависимостями эти процессы описываются.

Ответив на указанные вопросы, можно выбрать оптимальные параметры процесса: скорость кислорода, время и температуру окисления, температурные режимы улавливания и десорбции углекислого газа, тип сорбента и т. д.

Эксперименты проводили на установке, собранной на базе серийного хроматографа «Цвет-100», схема которой представлена на рис. 5.37. ХД-колонка представляла собой U-образную трубку ($30 \times 0,4$ см), подсоединенную к вкладышу испарителя, размером $14 \times 0,5$ см, образующих единую систему дозирования НП, заполненных стеклянными шариками, фракция $0,25-0,5$ мм. Поверхность шариков предварительно промыта в токе газа этиловым спиртом и н-гексаном. В режиме ХД-разгонки газ-носитель последовательно проходит расположенные в термостате хроматографа (1) испаритель (2), ХД-колонку (3) и поступает на ПИД (4). В режиме окисления при максимальной температуре

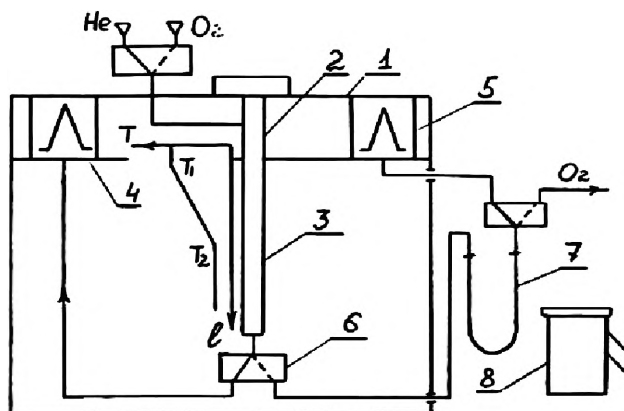


Рис. 5.37. Принципиальная схема установки для ХД-анализа тяжелых нефтепродуктов. 1 — термостат хроматографа, 2 — испаритель, 3 — ХД — колонка, 4 — ПИД, 5 — ДТП, 7 — ловушка, 8 — печь, 6, 9 — переключающие краны

опыта по линии газа-носителя поступает кислород, а выход колонки соединяют с ловушкой (7), заполненной сорбентом. При этом происходит конверсия остатка в диоксид углерода. Во время протекания сорбции CO_2 выход ловушки (с помощью крана (9)) соединяют с атмосферой. Для десорбции двуокиси углерода через ловушку пропускают гелий, выход ее соединяют с детектором по теплопроводности (5) и нагревают ловушку с помощью печи (8).

С целью определения полноты газификации НП проводился специальный эксперимент. Предварительно взвешиванием колонки на весах ВЛА-200 находили количество нанесенной нефти (около 200 мг). Затем колонку устанавливали в термостат прибора и проводили ХД-разгонку с программированием температуры (ПТ) до максимальных значений (500°C в испарителе и 400°C в термостате колонок). При этой же температуре через колонку пропускали кислород в течение 30 мин со скоростью $10\text{ см}^3/\text{мин}$. После этого взвешиванием определяли оставшуюся на колонке массу НП, по этой массе можно было судить о полноте окисления. Результаты представлены в табл. 5.18. Из представленных результатов видно, что независимо от типа нефти практически весь остаток переводится в газообразные продукты и удаляется из колонки.

Таблица 5.18. Определение полноты газификации остатка

Наименование нефти	Масса нанесенной нефти, мг	Оставшийся на колонке НП	
		Масса, мг	% остатка
Славянская	206,0	2,15	+ 1,04
Славянская	193,7	1,80	+ 0,93
Среднемакарихинская	215,4	2,25	+ 1,04
Среднемакарихинская	180,6	1,05	+ 0,58
Русская	210,7	1,95	+ 0,93
Русская	198,5	2,20	+ 1,10

Как следует из описания процесса анализа, образующийся диоксид углерода накапливают на сорбенте, а затем десорбируют при повышенной температуре. В качестве сорбента для улавливания CO_2 выбраны молекулярные сита типа СаА, на которых поглощают CO_2 при комнатной температуре. Образующиеся при окислении НП пары воды адсорбируются на молекулярных ситах значительно сильнее диоксида углерода, а при температуре десорбции CO_2 ($170\text{--}190^\circ\text{C}$) вода с молекулярных сит не удаляется. Количественно десорбирующийся с сит CO_2 определяется на детекторе по теплопроводности (ДТП). Предварительно снимается дополнительный градуировочный график, связывающий сигнал детектора (площадь пика, см^2) с объемом (см^3) или массой (мг) образующегося диоксида углерода. Детектор градуируют с помощью газового крана-дозатора со сменными дозами (в диапазоне $0,125\text{--}4\text{ см}^3$). Градуировку проводили в двух вариантах. Вначале чистый CO_2 из крана-дозатора

непосредственно направляли в детектор. Во втором варианте, имитирующем реальное поглощение, CO_2 дозировали в холодную ловушку, затем ловушку выдерживали 30 мин при комнатной температуре, после чего CO_2 десорбировали при 170°C . Результаты опытов представлены в табл. 5.19. Все данные приведены к единому масштабу детектора и одинаковой скорости диаграммной ленты (600 мм/ч). Скорость газа носителя составляла $12\text{ см}^3/\text{мин}$, ток детектора и температура 100 мА и 100°C . Из приведенных данных видно, что температура 170°C вполне достаточна для полной десорбции диоксида углерода (максимальное расхождение 4%). Кроме того, 30-минутная выдержка в токе газа показывает, что при комнатной температуре углекислый газ на данном типе молекулярных сит сорбируется необратимо. На рис. 5.38 приведен градуировочный график, построенный по описанной методике.

Таблица 5.19. Построение градуировки по диоксиду углерода

Номинальный объем дозы, см^3		0,125	0,25	0,5	1	2	3	4
Значение сигнала (см^2) при дозировании CO_2 в	детектор	0,99	1,66	3,15	6,5	13,5	19,6	27,6
	ловушку	1,03	1,75	3,2	6,6	13,9	20,1	27,9

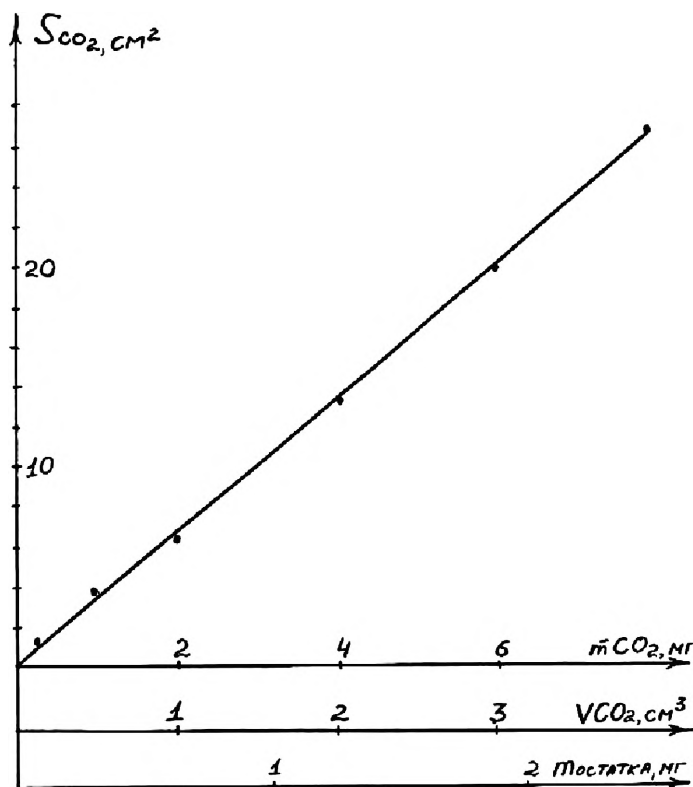


Рис. 5.38. Градуировочный график детектора по теплопроводности

Таким образом, связывается экспериментально наблюдаемый сигнал детектора с объемом (массой) диоксида углерода. Зная количество выделившегося CO_2 , можно определить массу оставшихся на колонке НП. Это возможно с помощью стехиометрического уравнения:



Следует отметить, что после ХД-разгонки на колонке остаются НП весьма сложного состава и строения. Поэтому формула C_nH_{2n} лишь приближенно отражает реальный элементный состав остатка. Однако имеет место окисление высокомолекулярных соединений. Известно, что с повышением молекулярной массы углеводородов всех гомологических рядов наблюдается постепенное снижение содержания водорода и выравнивание элементного состав. Так, например, для молекул углеводородов при числе атомов углерода 100 процентное содержание углерода в молекулах алканов и аренов равно 85,59 и 86,08 % соответственно. Поэтому состав углеводородов разных классов будем описывать одной условной формулой C_nH_{2n} . В рассматриваемом примере погрешность при использовании этой формулы не превышает 0,6 %. Объем диоксида углерода, образующегося при окислении остатка массой m мг, определяется как:

$$V_x = 22,4 \, m / 14, \quad (5.18)$$

где 14 н мг — масса углеводорода, состава C_nH_{2n} ; 22,4 н см^3 — объем диоксида углерода, образующегося в соответствии с уравнением (5.17).

Дополнительно проверяли возможность протекания вторичной реакции между образующимся CO_2 и углеродным остатком с выделением монооксида углерода. Для этого в колонку вводили известное количество n -алканов и фракций нефти, а по уравнению (5.18) определяли теоретически возможный объем CO_2 и по градуировочному графику (рис. 5.39) находили объем CO_2 , соответствующий полученному сигналу детектора по теплопроводности. Результаты эксперимента представлены в табл. 5.20. Температура окисления составляла 500 °С.

Как видно из табл. 5.20, происходит почти полная конверсия НП в диоксид углерода. Отсутствие монооксида углерода контролировалось в газе, выходящем из ловушки по стандартной методике на колонке с молекулярными ситами СаХ ($L = 1$ м, $t_{\text{хол}} = 50$ °С, $t_{\text{дет}} = 100$ °С, ток 80 А, г.н. — гелий). На уровне 0,1 % оксид углерода не обнаружен.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет точно определять массу углерода в остатке и приближенно, в рамках зависимостей (5.17) и (5.18), количество оставшихся на колонке углеводородов.

Рассмотрены теоретически и экспериментально вопросы кинетики выгорания остатка НП. Доказана возможность образования перемешивающегося



Таблица 5.20. Результаты окисления НП

NN пп	Анализируе- мый НП	Масса на- несенного в-ва, г	Объем CO ₂ по ур-нию (5.28), см ³	Сигнал детектора, см ²	Объем CO ₂ по рис. 5.46, см ³	Расхож- дение, %
1	2	3	4	5	6	7
1	C ₁₉	0,0024	3,84	19,5	3,6	6,2
2	C ₁₇	0,0032	5,25	28,2	5,1	2,8
3	Фр. нефти «Жанажал», 370–400 °С	0,0029	5,10	25,8	4,8	6,0
4	то же	0,0015	2,40	12,2	2,3	5,9

стационарного фронта распределения концентрации CO₂ вдоль слоя колонки, получено его аналитическое (экспоненциальное) выражение. На основании проведенных расчетов показано, что скорость процесса окисления лимитируется внешнEDIффузионной массопередачей, что подтверждается полученным значением энергии активации. Если после разгонки остаток по длине колонки был распределен равномерно, то к моменту начала его перемещения при выгорании его распределение аналогично профилю концентраций CO₂ (экспоненциальное). Получен закон линейного убывания остатка в ходе реакции в произвольном сечении колонки.

Проведенные исследования, представленные в данном разделе, позволили обосновать возможность определения нелетучего остатка при ХД-разгонке. В результате, по заданию ВНИИ НП, была проведена ОКР работа во ВНИИХроме, по схеме рис. 5.37 был разработан прибор, выпущена документация и изготовлен опытный образец — хроматистиллятора, который затем был поставлен заказчику. Прибор был создан на базе блоков серийных хроматографов «Агат» и «Цвет», прошел технические испытания и, при эксплуатации у заказчика, подтвердил преимущества метода ХДР перед существующими методами разгонки (хроматографической ИД и вакуумной разгонкой).

ГЛАВА 7

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ

7.1. Определение давления насыщенного пара¹

Знание термодинамических характеристик вещества в настоящее время приобретает все более важное значение. Решение вопросов строения вещества, механизма реакций, разработка оптимальных технологических режимов, целенаправленный синтез вещества — таковы некоторые аспекты применения термодинамических констант.

Важной термодинамической характеристикой вещества является давление насыщенного пара (упругость пара) $P_{\text{н}}^0$, которая тесно связана с другими физико-химическими свойствами и используется при расчете различных теплофизических параметров: теплоты испарения, температуры кипения, коэффициентов активности, параметров вещества в критической точке и т. п.

Знание давления насыщенного пара веществ необходимо для оценки их летучестей, при изучении процессов термического разложения, ассоциации в газовой фазе и др.

Другой важной термодинамической характеристикой является теплота (энтальпия) испарения. Знание этой величины необходимо при расчетах энергий связи, энергий внутри- и межмолекулярных взаимодействий, при изучении растворимости, при расчетах свойств молекул и при разработке технологии процессов получения различных веществ.

Измерение теплоты испарения тесно связано с измерением упругости пара, так как во многих случаях теплота испарения может быть определена на основе уравнения Клапейрона—Клаузиуса с использованием температурной зависимости давления насыщенного пара.

В связи с этим важное значение приобретает точность определения давления насыщенного пара в широком интервале величин и температур кипения.

В литературе данные по $P_{\text{н}}^0$ и теплоте испарения представлены сравнительно малым числом органических соединений, особенно в диапазоне температур

¹ В написании раздела 7.1 принимал участие Б. И. Зирко.



с низкими значениями давления пара. Кроме того, для некоторых веществ данные по давлению насыщенного пара, приведенные в различных источниках, значительно различаются между собой. Противоречивость в данных характерна и для величин теплоты испарения. Это положение связано со сложностью экспериментального определения $P_{\text{ж}}^0$ и теплоты испарения, особенно в области низких давлений, и, кроме того, с тем, что точность определения $P_{\text{ж}}^0$ и теплоты испарения при использовании наиболее распространенных и общепринятых методов определения давления насыщенного пара и теплоты испарения существенно зависит от содержания примесей и их природы.

Известные методы определения давления насыщенного пара ($P_{\text{ж}}^0$), включая и основанные на применении хроматографии, применимы, в принципе, только для чистых веществ. Для проведения определения требуется тщательная предварительная очистка исследуемых веществ и последующая характеристика их степени чистоты. Погрешность определения зависит от исследуемого вещества, его степени очистки, состава присутствующих примесей, величины $P_{\text{ж}}^0$ и способа определения. Погрешность определения $P_{\text{ж}}^0$ (в области $70\text{--}3 \cdot 10^4$ Па) такими общепринятыми методами, как манометрический и эбулиоскопический, составляет для тщательно очищенных веществ 6,6–13 Па. В области низких значений $P_{\text{ж}}^0$ (133–660 Па), определяемых этими методами, относительная погрешность определения составляет от 1 до 5 % (отн.), в зависимости от величины $P_{\text{ж}}^0$. Наименьшая погрешность определения при измерениях $P_{\text{ж}}^0$ в области 8–200 кПа (~0,01 % отн.) получена для бензола и гексафторбензола (степень чистоты ~99,99 % масс.).

Погрешность определения $P_{\text{ж}}^0$ в области низких величин ($10\text{--}10^{-2}$ Па) много больше, чем в области высоких величин и еще более существенно зависит от состава и содержания летучих примесей в исследуемом образце. Она может быть весьма значительной, когда концентрация этих примесей составляет $10^{-1}\text{--}10^{-2}$ % масс.

Очевидно, что глубокая очистка веществ, требующая больших затрат времени и средств, возможна лишь для небольшого числа химически стабильных веществ. В связи с этим высокая точность определения может быть получена только для ограниченного круга неизменных во времени эталонных веществ. Для очень многих веществ глубокая очистка общепринятыми методами практически неосуществима.

Еще большую проблему, чем сама очистка, представляет во многих случаях определение степени чистоты высокочистых органических веществ. Применяемый в ряде случаев криометрический метод определения степени чистоты не является абсолютным и однозначным, так как содержит ряд источников систематической погрешности.

Газо-хроматографическое определение степени чистоты, которое производится чаще всего вычитанием из 100 % суммы зарегистрированных на хроматограмме примесей, также не обеспечивает правильности результатов определения до тех пор, пока не проведена идентификация всех примесей, присутствующих в исследуемом образце и не доказана регистрация на хроматограмме всех примесей.

Решение же задачи определения всех примесей требует больших затрат времени и средств, связанных с необходимостью привлечения различных методов физико-химического анализа, таких как масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье, различные виды высокоэффективной хроматографии в сочетании с этими методами и др. Следует отметить также, что даже знание степени чистоты не гарантирует высокого уровня точности определения в области низких значений P_i^0 , так как легколетучие примеси могут оказывать существенное влияние на точность определения P_i^0 малолетучих веществ.

Определение давления насыщенного пара необходимо для большого числа веществ, выпускаемых промышленностью и вновь синтезируемых. Очевидно, что получение этих веществ общепринятыми методами со степенью чистоты на уровне 99 % (масс.) в большинстве случаев практически неосуществимо, не говоря уже об уровне 99,99 % (масс.). Поэтому погрешность определения P_{xi}^0 известными методами может существенно возрасти за счет систематической погрешности, связанной с наличием примесей, величина которой неизвестна. Эти методы фактически характеризуют воспроизводимость, а не правильность определения P_{xi}^0 . Расхождение между результатами определения низких значений P_{xi}^0 (10^{-1} – 10^{-2} Па) как, например, в случае нонадекана [5–7], может составлять 20–50 % (отн.) и более. В то же время не существует критерия оценки достоверности значений P_{xi}^0 , полученных в одинаковых условиях для одних и тех же веществ различными авторами.

Наблюдается различие и в теплотах испарения (вычисленных на основании температурной зависимости P_{xi}^0), приведенных в разных справочниках, которое возрастает с уменьшением летучести веществ и может быть весьма существенным [1].

В связи с этим представляет интерес исключение влияния примесей на точность измерения P_{xi}^0 и упрощение самого определения за счет исключения необходимости предварительной очистки исследуемого вещества и определения его степени очистки, а также обеспечение возможности оценки достоверности приведенных в литературе значений P_{xi}^0 .

Такая возможность может быть реализована, как показано в работах [8–10], при использовании метода хромадистилляции и регистрации паров исследуемых веществ в потоке газа-носителя с помощью детектора по плотности (или



другого детектора, не требующего калибровки). Метод хромадистилляции обеспечивает отделение примесей от исследуемого вещества и создание в потоке газа-носителя зоны («ступени») постоянной концентрации чистого вещества, соответствующей P_{xi}^0 .

Сигнал детектора по плотности пропорционален разности плотностей газа-носителя и паров исследуемого вещества. Коэффициенты чувствительности этого детектора к исследуемым веществам могут быть рассчитаны на основании молекулярных масс веществ и газа-носителя. В этих же работах рассмотрена противоречивость приведенных в литературе значений P_{xi}^0 и предложен способ оценки их достоверности.

С целью определения их в широком диапазоне величин и, соответственно, теплоты растворения, детектор по плотности использован в сочетании с другим высокочувствительным детектором, таким как пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Исследование возможности определения P_{xi}^0 при использовании хромадистилляции и детектора по плотности проводили в области $40\text{--}10^4$ Па и $10\text{--}10^{-2}$ Па. В последнем случае использовали также ПИД. Для осуществления ХД-метода (термический вариант) использовали пустую трубку из нержавеющей стали диаметром $3\times 0,5$ мм и длиной $40\text{--}70$ см (в зависимости от измеряемой величины P_{xi}^0). Градиент температуры вдоль колонки создавали за счет нагрева изолированной нихромовой проволоки, намотанной переменным шагом на колонку; ток через проволоку регулировали с помощью автотрансформатора. Температуру наиболее холодной части колонки, при которой производили насыщение газа-носителя паром исследуемого вещества и измерение P_{xi}^0 , поддерживали с помощью термостата колонок хроматографа (при температуре выше 50°C). Температура детектора составляла $150\text{--}220^\circ\text{C}$, испарителя — $150\text{--}250^\circ\text{C}$. Колебания температуры термостата колонок хроматографа были не более $0,2^\circ\text{K}$, жидкостного хроматографа — $0,05^\circ\text{K}$. Скорость газа-носителя через колонку составляла от 2 до 30 мл/мин (в зависимости от измеряемого значения P_{xi}^0).

В случае детектора по плотности скорость по измерительной линии детектора составляла 30 до 150 мл/мин, а по сравнительной линии детектора — от 100 до 250 мл/мин соответственно. Скорость потоков газа-носителя, водорода и воздуха через ПИД составляла, соответственно, 30, 30 и 300 мл/мин, объем дозируемой пробы составлял от 0,2 до 20 мкл (в зависимости от определяемой величины P_{xi}^0). В качестве модельных веществ использовали вещества (в основном углеводороды), степень чистоты которых составляла не менее 99 % (масс.). Для расчета измеряли высоты плато ступеней, зарегистрированных на диаграммной ленте, соответствующие насыщенному пару исследуемого вещества и стандарта. При определении P_{xi}^0 компонентов смесей использовали сочетание ХД и хроматографической колонок.

Таблица 7.1. Давление насыщенного пара ($P_{\text{н}}^0 \cdot 10^{-2}$ Па) изученных углеводородов и сопоставление с литературными данными [5–6, 14–17]

№ п/п	Соединение	Т-ра, t , °C	hi/гст	Опыт	1	2	3	4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	о-ксилол	20	0,80	6,57	6,51	6,51	6,71	6,61	6,53	6,51	—
		50	—	—	34,0	34,0	34,5	34,5	34,0	34,0	—
2.	п-ксилол	20	1,6	8,65	8,67	8,69	8,91	8,80	8,68	8,70	—
		50	—	—	43,3	43,4	44,0	43,5	43,4	43,4	—
3.	м-ксилол	20	—	—	8,19	8,21	8,33	8,31	8,32	8,19	—
		50	1,23	41,1	41,4	41,5	41,9	41,4	41,6	41,5	—
4.	этилбензол	50	1,36	46,4	46,9	46,9	47,9	46,9	46,9	46,8	—
5.	октан	50	2,22	68,4	67,1	67,2	67,2	67,1	—	67,1	—
6.	нонан	10	3,13	1,95	2,04	2,05	2,44	2,12	—	2,04	—
		20	2,85	3,95	4,11	4,12	4,68	4,21	—	4,11	—
		50	—	—	24,1	24,2	25,0	24,1	—	24,1	—
7.	декан	10	—	—	0,547	0,547	0,853	0,60	—	0,548	0,604
		20	—	—	1,20	1,20	1,69	1,20	—	1,20	1,29
		30	—	—	2,47	2,45	3,17	2,57	—	2,47	2,59
		40	—	—	4,75	4,75	5,73	4,87	—	4,75	4,02
		50	0,41	8,67	8,67	8,68	9,92	8,80	—	8,68	8,88
		100	1,98	97,3	95,6	95,7	95,8	96,2	—	95,6	95,5
8.	ундекан	20	0,32	0,347	0,347	0,347	0,560	0,387	0,349	—	—
		30	0,35	0,760	0,773	0,773	1,11	0,827	0,775	—	—
		40	0,38	1,60	1,60	1,60	2,11	1,68	1,61	—	—
		80	—	—	17,1	17,1	18,2	17,2	17,2	—	—
	додекан	80	0,48	7,43	7,24	7,29	8,21	7,33	7,24	—	—



Сигнал детектора по плотности пропорционален объему паров или количеству анализируемого вещества и зависит от молекулярной массы этого вещества и газа-носителя (при условии работы в линейном диапазоне детектора). Для обеспечения возможности измерения P_{xi}^0 в широком диапазоне величин выбраны скорости газа-носителя по измерительной и сравнительной линиям, обеспечивающие линейность сигнала этого детектора в широком диапазоне концентраций в газе-носителе (до 10 % (об.) и более). Величина P_{xi}^0 пропорциональна его объемной концентрации в газе-носителе.

При регистрации исследуемого вещества в режиме ХД с помощью детектора по плотности, учитывая зависимость сигнала этого детектора от объемной концентрации паров вещества, можно записать:

$$P_{xi}^0 = K h_i / (M_{xi} - M_n), \quad (7.1)$$

где P_{xi}^0 — давление насыщенного пара исследуемого вещества при температуре определения, Па; h_i — высота плато ступени, зарегистрированная с помощью детектора по плотности, соответствующая этому веществу; M_{xi} , M_n — молекулярные массы исследуемого вещества и газа-носителя соответственно; K — коэффициент, зависящий от геометрии детектора и его температуры, соотношения скоростей потока газа-носителя по обеим линиям и т. п.

При определении P_{xi}^0 предлагаемым способом используется вещество-стандарт с известной величиной P_{cm}^0 при температуре проводимого определения, близкое по летучести к исследуемому веществу.

Для этого вещества можно записать выражение, аналогичное (7.1):

$$P_{cm}^0 = K h_{cr} / (M_{cr} - M_n). \quad (7.2)$$

Из выражений (7.1) и (7.2) получаем:

$$P_{xi}^0 = P_{cm}^0 (h_{xi} / h_{cr}) (M_{cr} - M_n) / (M_{xi} - M_n). \quad (7.3)$$

При определении P_{xi}^0 рассматриваемым способом примеси, соответственно, в образцах исследуемого вещества и стандарта отделяются в процессе определения на ХД-колонке (более летучие примеси элюируются на переднем фронте ступени, а менее летучие — на замыкающем фронте). Регистрируются ступени, соответствующие чистым веществу-стандарту и исследуемому веществу. Измеряются высоты плато ступеней, соответствующие насыщенному пару данных веществ. При этом не требуется предварительной очистки исследуемых веществ от примесей, определения степени их чистоты после очистки, знания количеств веществ, прошедших через детектор, и точное измерение скорости газа-носителя. В качестве вещества-стандарта выбирается вещество, высота плато ступени которого при температуре определения близка к высоте плато ступени исследуемого вещества.

Данные измерения P_{xi}^0 ряда углеводородов приведены в табл. 7.1. В этой же таблице приведены соответствующие значения P_{xi}^0 для исследованных веществ и стандартов.

Из приведенных в табл. 7.1 данных видно, что в ряде случаев наблюдаются существенные различия в значениях P_{xi}^0 приведенных в литературе, даже для таких соединений, как *n*-алканы, которые предлагается использовать в качестве эталонных, особенно при низких значениях P_{xi}^0 (меньше 670 Па). Эти различия уменьшаются с увеличением P_{xi}^0 . Необходимо отметить также, что для различных соединений расхождение в величинах P_{xi}^0 различно. Так, например, для ксилолов оно не превышает 3 % (отн.), тогда как для нонана расхождение достигает 20 % (отн.), для декана — 30 % (отн.), и для ундекана — от 30 до 60 % (отн.), в зависимости от температуры.

В литературе приведены практически идентичные значения P_{xi}^0 для всех рассмотренных соединений и при всех температурах определения. Это свидетельствует о том, что в них использованы одни и те же первоисточники. Экспериментальные значения P_{xi}^0 , найденные по предлагаемому способу, наиболее близки к величинам, приведенным в указанных работах; в большинстве случаев расхождение не превышает 2 % (отн.). Следует отметить также, что в отдельных случаях экстраполяция экспериментальных данных по уравнениям, полученным для разных диапазонов температур, как это видно в случае *m*-ксилола, может приводить к расхождениям соответствующих значений P_{xi}^0 до 1,5 % (отн.).

Рассмотрим вероятную погрешность определения P_{xi}^0 . В отличие от известных методов в рассматриваемом способе проводится определение P_{xi}^0 над чистым веществом, и систематическая погрешность, связанная с наличием примесей, отсутствует. В общем случае, считая погрешность измерения P_{xi}^0 вещества-стандарта случайной величиной и принимая во внимание, что молекулярные массы M_x , $M_{ст}$ и M_n — точные величины и измерение проводится в линейном диапазоне детектора по плотности, на основании формулы (7.3) можно записать:

$$\delta(P_{xi}^0) = (\delta^2(h_{xi}) + \delta^2(h_{ст}) + \delta^2(P_{см}^0))^{1/2}, \quad (7.4)$$

где $\delta(P_{xi}^0)$, $\delta(h_{xi})$, $\delta(h_{ст})$, $\delta(P_{см}^0)$ — относительные погрешности при измерении давления насыщенного пара исследуемого вещества, вещества-стандарта и соответствующих высот ступеней.

Погрешность определения величины $h_{xi}/h_{ст}$, входящей в уравнение (7.3), обусловлена колебаниями температуры термостата колонок и детектора, тока детектора и скорости газа-носителя, а также погрешностью измерения высот ступеней. Выбор в качестве стандарта вещества, близкого по летучести к исследуемому, высота ступени которого к высоте ступени, соответствующей этому веществу, позволяет минимизировать погрешность измерения отношения $h_{xi}/h_{ст}$, как за счет уменьшения ошибки измерения самих высот ступеней, так



и ошибки, связанной с измерением температуры и ее колебаниями. Колебания температуры термостатов колонок и детектора в наших экспериментах не превышала 0,2 К, и точность измерения температуры была не хуже $\pm 0,5$ К.

Необходимо отметить, что использование стандарта, близкого по летучести к анализируемому веществу (о чем свидетельствует близость высот ступеней этих веществ), позволяет пренебречь погрешностью, связанной с измерением и поддержанием температуры, так как отношение P_i^0 для этих веществ, даже в диапазоне нескольких градусов, есть величина постоянная. Относительная погрешность измерения высот ступеней, регистрируемых самописцем, при высотах ступеней не менее 100 мм, как показал эксперимент, не превышает 1 % (отн.) и определяется фактически классом точности самописца и погрешностью измерения высоты ступени, т. е. $\delta(h_{xi}) = \delta(h_{ci}) = 1$ % (отн.). Если принять погрешность $\delta(P_{cm}^0)$ равной 1 % (отн.), то величина $\delta(P_{xi}^0)$ не должна превышать 2 % (отн.). В общем случае точность измерения P_{xi}^0 этим способом определяется точностью приводимых в литературе значений P_{xi}^0 для вещества-стандарта и точностью измерения высот ступеней.

Рассматриваемый способ определения P_{xi}^0 позволяет оценить достоверность приводимых в литературе значений. Преобразуя формулу (7.3), получим выражение для расчета молекулярной массы исследуемого соединения:

$$M_{xi} = \frac{P_{cm}^0}{P_{xi}^0} \frac{h_{xi}}{h_{cm}} (M_{cm} - M_n) + M_n. \quad (7.5)$$

Для оценки достоверности литературных значений P_{xi}^0 выбирают пары веществ, одно из которых принимают за анализируемое, а другое за вещество-стандарт и проводят измерения в соответствии с описанным способом. Подставляя в формулу (7.5) значения P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , соответствующие одной и той же температуре, взятые по очереди из различных источников, и одну и ту же величину отношения h_{xi}/h_{cm} , полученную экспериментально, получаем серию значений молекулярной массы вещества, принятого за анализируемое. Очевидно, что более точное значение молекулярной массы будет соответствовать более точным величинам P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , приведенным в литературном источнике.

Для иллюстрации возможности оценки достоверности литературных данных предлагаемым способом рассчитаны молекулярные массы изученных соединений. При расчете использованы величины соответствующих отношений h_{xi}/h_{cm} (табл. 7.1) и отношений P_{xi}^0/P_{cm}^0 , рассчитанных на основании величин P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , взятых из каждого литературного источника. Полученные данные приведены в табл. 7.2.

Сопоставление рассчитанных по формуле (7.5) и истинных молекулярных масс (табл. 7.2) позволяет заключить следующее. Для ксилолов и этилбензола погрешность определения рассчитанных молекулярных масс практически

Таблица 7.2. Разность молекулярных масс ($M_{\text{выч}} - M_{\text{ист}}$), рассчитанных по формуле (7.5) на основании литературных значений $P_{\text{ж}}^0$ и истинных значений $M_{\text{ист}}$

№ п/п	Соединение	t, °C	1	2	3	4	5	
1.	о-ксилол	20	0,92	1,14	0,03	0,92	1,52	0,50
2.	п-ксилол	20	0,10	0,18	-0,57	0,25	1,26	-0,19
3.	м-ксилол	50	0,92	0,79	1,22	0,75	0,51	0,65
4.	этилбензол	50	-0,89	-0,82	-1,27	3,98	-1,08	-0,99
5.	октан	50	1,54	1,55	2,91	1,68	1,81	1,75
6.	нонан	10	-4,76	-4,76	24,93	0,99	—	-4,04
		20	-5,12	-5,45	17,32	-0,95	—	-4,75
7.	декае	50	-1,47	-1,18	-12,01	-3,04	—	-0,21
		100	1,73	1,99	3,24	1,45	—	2,24
8.	ундекан	20	-1,23	-2,06	-17,56	-7,04	—	-2,11
		30	-2,32	-2,62	-15,34	-5,68	—	-1,06
		40	-0,49	-0,57	-10,94	-3,71	—	0,18
9.	додекан	80	2,2	1,39	-6,85	1,29	—	3,67

Примечание. В качестве веществ-стандартов использовали те же соединения, что и в табл. 7.1.

во всех случаях находится в пределах вероятной погрешности определения отношения высот ступеней, которая не превышает 1,4 %. Следовательно, можно считать, что литературные данные для этих соединений являются правильными и одинаковыми (в пределах погрешности эксперимента).

Можно также считать, что данные табл. 7.2 подтверждают правильность проведенной нами оценки вероятной погрешности определения предлагаемым способом. Следует отметить, что точность измерения $P_{\text{ж}}^0$ этим способом может быть увеличена при использовании для измерения высот плато ступеней современных электронных интеграторов либо микрокомпьютеров, применяемых для обработки сигналов в хроматографии. Кроме того, при оценке вероятной погрешности определения $P_{\text{ж}}^0$ предлагаемым способом мы приняли величину погрешности определения $P_{\text{см}}^0$ равной 1 %. Очевидно, что при использовании веществ-стандартов, значения $P_{\text{см}}^0$ которых определены с большей точностью, погрешность определения предлагаемым способом будет меньше приведенной нами вероятной оценки.

Таким образом, рассматриваемый способ позволяет не только существенно упростить определение $P_{\text{ж}}^0$ за счет исключения предварительной глубокой очистки исследуемых соединений и определения их степени чистоты после очистки, но и исключает влияние примесей на точность определения $P_{\text{ж}}^0$ для веществ, содержащих примеси.



Кроме того, способ открывает новые возможности для сопоставления и оценки достоверности значений P_{xi}^0 в области 40–10000 Па, приведенных в литературе. Способ может найти широкое применение в связи с существенным сокращением времени определения (которое для известных способов включает также время, необходимое для глубокой очистки вещества и определения степени его чистоты) и уменьшением количества исследуемого вещества, необходимого для определения.

Следует отметить, что рассматриваемый способ определения давления насыщенного пара может быть осуществлен при использовании других детекторов, не требующих калибровки, таких как детектор по сечению ионизации молекул и объемный детектор. Принцип работы последнего основан на регистрации такого свойства проявителя (газа-носителя), которым не обладают анализируемые вещества. Оба эти детекторы пригодны в принципе для измерения высоких концентраций паров веществ в газе-носителе (т. е. высоких значений P_{xi}^0).

В настоящее время известен ряд методов измерения P_{xi}^0 веществ в диапазоне низких значений (10^{-1} – 10^{-2} Па и ниже). Однако литературные данные по определению этой величины в этом диапазоне немногочисленны и противоречивы. Это связано с недостаточной точностью применяемых методов измерения P_{xi}^0 и значительными трудностями, связанными как с самим определением, так и получением чистого вещества, так как эти методы требуют тщательной очистки вещества.

Погрешность определения в области низких значений P_{xi}^0 зависит от исследуемого вещества, его чистоты, состава примесей и величины P_{xi}^0 . Как правило, для всех методов измерения очень трудно оценить вероятную погрешность определения P_{xi}^0 в этом диапазоне величин, так как эта погрешность сильно зависит от большого числа факторов (степень чистоты исследуемого вещества, состав присутствующих примесей, методическая систематическая погрешность, зависящая от свойств вещества, и т. п.).

Была изучена возможность использования метода ХД в сочетании с детекторами по плотности и ПИД для определения низких значений P_{xi}^0 . Детектор по плотности обеспечивает возможность определения P_{xi}^0 выше 40 Па. Низкие значения P_{xi}^0 измеряются с использованием ПИД. Сигнал этого детектора пропорционален концентрации паров веществ в газе-носителе и зависит от коэффициента чувствительности к данному веществу.

Величина P_{xi}^0 исследуемого вещества пропорциональна его объемной концентрации в газе-носителе.

При регистрации вещества в режиме ХД ионизационным детектором при постоянной скорости газа-носителя можно записать:

$$P_{xi}^0 = K_{xi} h_{\text{пл}}, \quad (7.6)$$

где P_{xi}^0 — давление насыщенного пара вещества при температуре (T) определения, Па; $h_{иД}$ — высота плато «ступени», зарегистрированной ионизационным детектором при температуре определения; K_{xi} — коэффициент чувствительности, зависящий от геометрии ионизационного детектора, анализируемого вещества и т. п.

При определении P_{xi}^0 рассматриваемым способом используется вещество-стандарт с известной величиной P_{cm}^0 при той же температуре T_j определения, для которого можно записать выражение, аналогичное (7.6).

$$P_{cm}^0 = K_{ct} \cdot h_{ctиД} \quad (7.7)$$

Из выражений (7.6) и (7.7) получаем для ионизационного детектора (ИД):

$$\left(\frac{P_{xi}^0}{P_{cm}^0} \right)_{иД} = \frac{K_{xi}}{K_{cm}} \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{иД} \quad (7.8)$$

Аналогично, при регистрации «ступеней» этих же веществ детектором по плотности при той же температуре определения имеем:

$$\left(\frac{P_{xi}^0}{P_{cm}^0} \right)_{пл} = \frac{M_{cm} - M_n}{M_{xi} - M_n} \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{пл} \quad (7.9)$$

где $h_{иД}$ и $h_{cmиД}$ — высоты «ступеней» исследуемого вещества и вещества стандарта, зарегистрированные детектором по плотности при температуре T_j , соответственно.

Температуру определения T_j выбирали таким образом, чтобы P_{xi}^0 находилось в пределах линейного динамического диапазона ионизационного детектора (до 0,5 % об.) и было не менее минимально определяемого P_{xi}^0 для детектора по плотности (0,05 % об.).

Приравнявая выражения (7.8) и (7.9) и преобразуя, получаем:

$$\frac{K_{xi}}{K_{cm}} = \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{иД} \left(\frac{h_{cm}}{h_i} \right)_{иД} \frac{M_{cm} - M_n}{M_{xi} - M_n} \quad (7.10)$$

Принимая во внимание, что при любых температурах измерения параметры ионизационного детектора остаются постоянными, т. е. $K_i/K_{ct} = \text{const}$, выражение для произвольной температуры определения T_{j+1} будет иметь вид:

$$\left(\frac{P_{xi}^0}{P_{cm}^0} \right)_{T_{j+1}} = \frac{K_{xi}}{K_{cm}} \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{иД, T_{j+1}} \quad (7.11)$$

После подстановки выражения (7.10) в (7.11) получим:

$$P_{xi, T_{j+1}} = \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{иД, T_j} \left(\frac{h_{cm}}{h_i} \right)_{иД, T_j} \left(\frac{h_i}{h_{cm}} \right)_{иД, T_{j+1}} \frac{M_{cm} - M_n}{M_{xi} - M_n} P_{cm, T_{j+1}}^0 \quad (7.12)$$

В рассматриваемом способе использование двух детекторов связано с тем, что чувствительность детектора, не требующего калибровки — детектора по плотности — мала в области низких концентраций, в связи с чем невозможно при его использовании определение P_{xi}^0 в области низких величин (менее 13 Па).

Чувствительность ионизационных детекторов, таких как ПИД, фотоионизационный, термоионный и др., достаточна для регистрации концентраций паров-веществ в газе-носителе, соответствующих P_{xi}^0 10^{-2} – 10^{-4} Па. Однако общим недостатком всех высокочувствительных ионизационных детекторов является необходимость их калибровки по чистым исследуемым веществам и наличие последних в распоряжении.

В связи с ограниченным числом данных по P_{xi}^0 веществ в области низких величин, с целью оценки точности определения P_{xi}^0 рассматриваемым способом было проведено определение P_{xi}^0 для ограниченного числа *n*-алканов в широком диапазоне температур. Углеводороды выбраны по двум причинам. Во-первых потому, что получаемые для них значения P_{xi}^0 считаются наиболее достоверными. Во-вторых, для этих веществ P_{xi}^0 измерялось рядом авторов, что позволяло провести более правильное сопоставление с значениями, полученными рассматриваемым способом.

Данные определения P_{xi}^0 в диапазоне 10^2 – 10^{-2} Па, полученные рассматриваемым способом, и соответствующие литературные данные приведены в табл. 7.3.

Из табл. 7.3 видно, что значения P_{xi}^0 в диапазоне 10^2 – 10^{-2} Па, приведенные в различных литературных источниках, в ряде случаев существенно различаются между собой, и это различие зависит как от диапазона измеряемого P_{xi}^0 , так и от исследуемого вещества. Различие возрастает в области низких значений P_{xi}^0 (10^{-1} – 10^{-2} Па) и уменьшается в области более высоких значений (10^2 –10 Па).

Рассмотрим вероятную погрешность определения P_{xi}^0 рассматриваемым способом. В отличие от известных, в этом способе проводится определение P_{xi}^0 над чистым веществом, и систематическая погрешность, связанная с наличием примесей, отсутствует.

Погрешность определения высот «ступеней» (h_i и h_{ct}), входящих в уравнение (7.12), обусловлена колебаниями температуры термостата колонок, скорости газа-носителя, изменением режима детектора и т. п. Использование стандарта, близкого по летучести к анализируемому веществу, позволяет пренебречь погрешностью, связанной с нелинейностью сигналов детекторов и точностью измерения температуры, при которой ведется измерение P_{xi}^0 , так как отношение h_i/h_{ct} , входящее в уравнение (7.12), сохраняется постоянным в пределах изменения температуры в несколько °С.

Погрешность измерения h_i и h_{ct} зависит, в основном, от колебаний температуры колонки и метода измерения этих высот. Колебания температуры термостатов колонок в наших экспериментах не превышали 0,2 °С. В этом случае

Таблица 7.3. Давления насыщенного пара ($P_{\text{ж}}^0$, Па) углеводородов, полученные экспериментально и сопоставленные с данными других работ

№ п/п	Вещество	Т-ра опыта, °C	Опыт	1	2	3	4
1	Гексадекан	50	1,65	1,59	1,36	2,0	1,5
2		60	4,23	4,15	3,75	5,1	3,9
3		70	9,98	9,96	9,33	11,5	9,2
4		80	$2,2 \cdot 10$	$2,23 \cdot 10$	$2,15 \cdot 10$	$2,47 \cdot 10$	$2,06 \cdot 10$
5		90	$4,57 \cdot 10$	$4,63 \cdot 10$	$4,56 \cdot 10$	$5,01 \cdot 10$	$4,35 \cdot 10$
6		100	$9,04 \cdot 10$	$9,12 \cdot 10$	$9,14 \cdot 10$	$9,66 \cdot 10$	$8,66 \cdot 10$
7	Гептадекан	50	$5,72 \cdot 10^{-1}$	$5,95 \cdot 10^{-1}$	—	$6,64 \cdot 10$	$8,18 \cdot 10^{-1}$
8		60	1,49	1,67	—	1,79	2,11
9		70	4,07	4,25	—	4,43	5,00
10		80	9,62	9,96	—	$1,01 \cdot 10$	$1,10 \cdot 10$
11		90	$2,13 \cdot 10$	$2,19 \cdot 10$	—	$2,19 \cdot 10$	$2,37 \cdot 10$
12		100	$4,43 \cdot 10$	$4,51 \cdot 10$	—	$4,43 \cdot 10$	$4,51 \cdot 10$
13		110	$8,72 \cdot 10$	$8,76 \cdot 10$	—	$8,53 \cdot 10$	$8,42 \cdot 10$
14	Нонадекан	50	$5,91 \cdot 10^{-2}$	$6,84 \cdot 10^{-2}$	—	$8,09 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$
15		60	$1,96 \cdot 10^{-1}$	$2,28 \cdot 10^{-1}$	—	$2,55 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^{-1}$
16		70	$6,24 \cdot 10^{-1}$	$6,73 \cdot 10^{-1}$	—	$7,20 \cdot 10^{-1}$	$8,58 \cdot 10^{-1}$
17		80	1,59	1,80	—	1,87	2,15
18		90	3,95	4,43	—	4,45	4,97
19		100	8,14	10,1	—	9,94	10,8
20		110	$1,99 \cdot 10$	$2,15 \cdot 10$	—	$2,09 \cdot 10$	$2,20 \cdot 10$
21	Пентадекан	50	—	4,79	5,88	5,36	5,63
22		60	—	$1,5 \cdot 10$	$1,37 \cdot 10$	$1,25 \cdot 10$	$1,28 \cdot 10$
23		70	—	$2,59 \cdot 10$	$3,00 \cdot 10$	$2,72 \cdot 10$	$2,73 \cdot 10$
24		80	—	$5,40 \cdot 10$	$6,13 \cdot 10$	$5,59 \cdot 10$	$5,48 \cdot 10$
25		90	—	$1,07 \cdot 10^2$	$1,19 \cdot 10^2$	$1,09 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^2$
26		100	—	$2,00 \cdot 10^2$	$2,19 \cdot 10^2$	$1,01 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^2$

Примечание: 1 — для гексадекана в качестве стандарта использовали пентадекан, для гептадекана — гексадекан, а для нонадекана — гептадекан; 2 — в столбце «опыт» приведены средние значения из трех параллельных определений; относительное стандартное отклонение среднего результата составляло не более 1 % (отн.).

относительная погрешность измерения высоты «ступеней», регистрируемых самописцем, когда их величина составляла не менее 100 мм, как показал эксперимент, не превышает 1 % (отн.).

Считая погрешность измерения $P_{\text{ст}}^0$ случайной величиной и принимая во внимание, что молекулярные массы M_{xi} , $M_{\text{ст}}$ и $M_{\text{н}}$ — точные величины, на основании формулы (7.12) можно записать:

$$\delta_{P_{\text{xi}}^0} = [(\delta_h^2 + \delta_{h_{\text{cm}}}^2)_{\text{ИЛТ}_j} + (\delta_h^2 + \delta_{h_{\text{cm}}}^2)_{\text{ИЛТ}_i} + (\delta_h^2 + \delta_{h_{\text{cm}}}^2)_{\text{ИЛТ}_{j-1}} + \delta_{P_{\text{cm}}^0}^2]^{1/2}, \quad (7.13)$$

где $\delta_{P_{\text{xi}}^0}$, $\delta_{P_{\text{cm}}^0}$, δ_h , $\delta_{h_{\text{cm}}}$ — относительные погрешности при измерении давления насыщенного пара исследуемого вещества, вещества-стандарта и соответствующих высот ступеней.

Принимая погрешность $\delta_{P_{\text{cm}}^0}$ равной 1 % (отн.), $\delta_h = \delta_{h_{\text{cm}}} = 1\%$, получим, что величина $\delta_{P_{\text{xi}}^0}$ не должна превышать 3 % (отн.).

Оценить вероятную погрешность определения давления насыщенного пара в области 10^2 – 10^{-2} Па при использовании общепринятых способов определения этой характеристики вещества не представляется возможным, так как эта погрешность сильно зависит от степени чистоты образцов исследуемых веществ и состава присутствующих примесей. В предложенном же способе примеси не влияют на точность определения, так как давление насыщенного пара измеряется над чистым веществом и нет необходимости в определении степени чистоты. Кроме того, общепринятым способам присуща систематическая погрешность, зависящая от свойств исследуемого вещества, в то время как в предлагаемом способе она отсутствует.

Предлагаемый способ определения P_{xi}^0 позволяет оценить достоверность в литературных данных. Преобразуя формулу (7.12), получим выражение для расчета молекулярной массы исследуемого вещества:

$$M_{\text{xi}} = \left(\frac{P_{\text{cm}}^0}{P_{\text{xi}}^0} \right)_{T_{j+1}} \left(\frac{h_i}{h_{\text{cm}}} \right)_{\text{ИЛТ}_j} \left(\frac{h_{\text{cm}}}{h_i} \right)_{\text{ИЛТ}_j} \left(\frac{h_i}{h_{\text{cm}}} \right)_{\text{ИЛТ}_{j-1}} (M_{\text{cm}} - M_{\text{n}}) + M_{\text{n}}. \quad (7.14)$$

Для оценки достоверности литературных данных P_{xi}^0 выбирают два вещества, близкие по давлению пара, одно из которых принимают за анализируемое, а другое — за вещество-стандарт, и проводят измерение в соответствии с описанным способом. Подставляя в выражение (7.14) значения P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , соответствующие одной и той же температуре, и соответствующие высоты ступеней, полученные экспериментально, получаем значения молекулярной массы вещества, принятого за анализируемое. Наиболее достоверными будут те значения P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , которым соответствует рассчитанная величина молекулярной массы, наиболее близкая к истинной величине в пределах погрешности эксперимента.

В табл. 7.4 приведены величины разности молекулярных масс, вычисленных по формуле (7.14) и истинных. Значения P_{xi}^0 и P_{cm}^0 , используемые для расчета, взяты из табл. 7.3.

Таблица 7.4. Разность молекулярных масс ($M_{\text{выч.}} - M_{\text{ист.}}$), рассчитанных по формуле (7.14) на основании литературных значений $P_{\text{ж}}^0$ и истинных величин $M_{\text{ист.}}$

№ п/п	Вещество	t, °C	1	2	3	4
1	Гексадекан	50	-13,8	66	-34,3	36,3
2		60	-12,5	46,4	-33,6	22,7
3		80	12,6	32,0	-10,3	15,9
4		100	12,9	32,7	2,4	13,4
5	Гептадекан	60	-31,2	—	-6,0	-78,6
6		70	-22,2	—	-2,1	-62,9
7		80	-23,1	—	-6,2	-53,5
8		90	-9,0	—	7,9	-30,2
9		100	-10,9	—	5,0	-20,8
10		110	-17,8	—	-4,4	-17,1
11	Нонадекан	60	-46,8	—	-54,2	-63,2
12		70	-46,2	—	-51,3	-61,3
13		80	-48,1	—	-52,0	-62,5
14		90	-58,1	—	-59,2	-70,2
15		100	-38,4	—	-39,1	-54,2
16		110	-35,6	—	-35,6	-48,3

Примечание: истинные молекулярные массы гексадекана, гептадекана и нонадекана, соответственно, равны: 226, 240 и 268.

Сопоставление рассчитанных и истинных молекулярных масс позволяет заключить, что точность литературных данных по давлению насыщенного пара уменьшается с уменьшением величины $P_{\text{ж}}^0$.

Рассматриваемый способ определения $P_{\text{ж}}^0$ позволяет увеличить точность за счет исключения влияния примесей, присутствующих в исследуемых веществах, упростить определение за счет исключения предварительной глубокой очистки веществ и определения их чистоты, а также дает возможность оценить достоверность различных литературных значений $P_{\text{ж}}^0$. Способ открывает возможности для быстрого и достаточно точного определения давления насыщенного пара различных классов веществ без предварительной их очистки. Нижняя граница диапазона определяемых величин давления насыщенного пара обусловлена чувствительностью применяемого ионизационного детектора. Так, например, применение фотоионизационного детектора вместо ПИД позволяет снизить нижнюю границу до 10^{-3} – 10^{-4} Па. Еще большее снижение границы определяемых величин возможно в случае фосфорсодержащих веществ при использовании термоионного детектора (до 10^{-5} – 10^{-6} Па).



Рассмотренные способы определения давления насыщенного пара веществ предназначены для использования в тех случаях, когда эта величина для исследуемого вещества совершенно неизвестна.

В тех случаях, когда давление насыщенного пара известно (либо определено одним из рассмотренных выше способов) хотя бы при одной температуре, возможно существенное увеличение скорости определения этой величины при использовании способа, описанного ранее. При осуществлении этого способа произвольную по величине пробу образца исследуемого вещества вводили в поток газа-носителя, отделяли исследуемое вещество от примесей, охлаждали газовый поток до температуры определения, насыщали газ-носитель при этой же температуре паром этого вещества и регистрировали высоту ступени, соответствующую насыщенному пару.

В отличие от этого, вводили пробу образца исследуемого вещества, необходимую и достаточную для насыщения газа-носителя паром исследуемого вещества во всем изучаемом диапазоне температур, насыщение газа-носителя производили при температуре определения, при которой давление насыщенного пара исследуемого вещества известно, регистрировали высоту ступени, соответствующую насыщенному пару этого вещества при этой температуре. Затем импульсно изменяли температуру, при которой производили насыщение, до следующей температуры определения, насыщали газ-носитель при этой температуре паром исследуемого вещества, регистрировали высоту ступени, соответствующей насыщенному пару этого вещества при этой температуре определения. После этого повторяли последовательность этих операций при каждой из последующих изучаемых температур определения через промежутки времени, соответствующие насыщению газа-носителя паром исследуемого вещества при каждой из последующих температур определения. Затем измеряли отношение высот зарегистрированных ступеней, соответствующих насыщенному пару при каждой из изученных температур определения, к высоте ступени, соответствующей насыщенному пару при температуре определения, при которой давление насыщенного пара известно, и рассчитывали P_{xi}^0 по формуле (7.15):

$$P_{xi}^0 = P_{x_{\text{изв}}}^0 \frac{h_{x_i}}{h_{\text{изв}}}, \quad (7.15)$$

где $P_{x_i}^0$ — давление насыщенного пара исследуемого вещества при i -й температуре определения; $P_{x_{\text{изв}}}^0$ — известная величина давления насыщенного пара исследуемого вещества при одной из температур определения.

Следует отметить, что изменение температуры определения возможно как в сторону увеличения, так и уменьшения, по сравнению с температурой определения, при которой давление насыщенного пара известно.

Кроме того, как показал эксперимент, возможно дополнительное расширение диапазона определяемой упругости пара при последовательном вводе пробы исследуемого вещества в поток газа-носителя в процессе его насыщения предыдущей пробой.

Ввод в поток газа-носителя пробы, величина которой необходима и достаточна для насыщения газа-носителя в изучаемом диапазоне температур, позволяет увеличить скорость определения зависимости упругости пара от температуры за счет сокращения числа вводов пробы. Импульсное изменение температуры при переходе к следующей температуре определения позволяет сократить время определения за счет уменьшения времени, необходимого для насыщения газа-носителя при каждой температуре определения и исключения необходимости регистрации протяженного во времени сигнала, соответствующего всему количеству введенной пробы.

Способ может быть осуществлен при использовании любого детектирующего устройства. Способ фактически не требует использования вещества-стандарта (либо стандарт требуется для определения давления насыщенного пара только при одной из температур).

В то же время для его осуществления необходимо измерение температуры определения с высокой точностью и использование малоинерционного термостата колонки в зоне насыщения. Кроме того, необходимо поддержание температуры в месте соединения колонки с детектором более высокой, чем наиболее высокая из температур определения.

С целью проверки точности определения P_x^0 по этому способу проводили определение этой величины для таких углеводородов, как пентадекан, гексадекан и гептадекан, при температуре от 60 до 90 °C.

Отделение примесей от основного компонента проводили при использовании метода термической ХД. Исследуемое вещество пропускали в потоке азота через пустую трубку, вдоль которой создавали отрицательный температурный градиент, длина которой составляла 30 см и внутренний диаметр — 0,5 мм. Температуру части трубки, находящейся в термостате колонок хроматографа, поддерживали равной температуре определения упругости пара и измеряли цифровым электронным термометром с точностью 0,1 °C. Температура испарителя хроматографа и ПИД составляла 200 и 170 °C соответственно. Объем вводимой пробы составлял не более 1 мкл. Регистрацию сигналов, соответствующих насыщенному пару исследуемого вещества при различных температурах определения производили при использовании самописца.

Данные, полученные при измерении P_x^0 углеводородов C_{15} – C_{17} при различных температурах по рассматриваемому способу, приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Определение P_{xi}^0 по способу, когда известна либо определена величина P_{xi}^0 вещества при одной из температур

№ п/п	Исследуемое вещество	Температура определения	Отношение h_{xi}/h_{xi}	Давление насыщенного пара, Па	
				найденно	литературные данные
1	Пентадекан	60	0,113	11,97	11,57
2		70	0,255	27,13	25,80
3		80	0,529	55,46	53,87
4		90	—	—	106,4
5	Гексадекан	60	0,092	4,26	4,12
6		70	0,219	10,11	9,98
7		80	0,481	22,21	22,21
8		90	—	—	46,3
9	Гептадекан	60	0,039	1,73	1,73
10		70	0,401	4,52	4,26
11		80	0,231	10,37	9,98
12		90	0,497	22,34	21,81
13		100	—	—	44,95

Примечание: 1 — в таблице приведены средние данные из пяти параллельных определений; 2 — относительное стандартное отклонение среднего результата составляло не более 1 % (отн.).

Как видно из приведенных в табл. 7.5 данных, расхождение между экспериментальными данными, полученными в соответствии с предлагаемым способом (P_{xi}^0 — взято из соответствующих литературных данных), и литературными значениями давления насыщенного пара не превышает 6 % (отн.) и составляет в среднем около 3 % (отн.), что находится в пределах ошибки эксперимента.

Этот способ позволяет, по сравнению с известными общепринятыми способами, увеличить точность и скорость измерения упругости пара в широком диапазоне величин (от 10^4 до 10^2 Па и ниже), в особенности в области низких значений P_{xi}^0 , и упростить само определение. Точность измерения этой величины этим способом определяется точностью измерения давления насыщенного пара $P_{x_{\text{вс}}}$ — при одной из температур определения, и точностью измерения каждой из температур определения, которая будет определять точность измерения h_i и $h_{x_{\text{вс}}}$.

Определение давления насыщенного пара компонентов смесей возможно при использовании как ХД, так и ее сочетания с газовой хроматографией. Исследование проводили с использованием в качестве модельных веществ n-алканов C_{14} – C_{16} , из которых готовили модельные смеси. При проведении опытов только с ХД колонкой ее помещали в термостат колонок хроматографа и подсоединяли

к испарителю. При сочетании ХД и хроматографии ХД-колонку включали между детектором и хроматографической колонкой, вход которой подключали к испарителю. Температуру зоны насыщения во втором случае задавали с помощью отдельного термостата.

Изучение возможности определения давления насыщенного пара компонентов смесей проводили с использованием модифицированных способов определения такой характеристики, предложенных для индивидуальных соединений, содержащих примеси в работах, включающих использование вещества-стандарта с летучестью, близкой к летучести исследуемого вещества, и регистрации веществ детектором, не требующим калибровки, таким как детектор по плотности, и ионизационным детектором.

С целью проверки степени насыщения газа-носителя парами каждого из компонентов смеси и подтверждения, в то же время, соответствия каждой из ступеней соответствующему чистому компоненту, как в режиме ХД, так и хромато-ХД, в хроматограф вводили, наряду с пробой смеси, пробы каждого из компонентов смеси и сравнивали высоты соответствующих ступеней компонентов смеси и чистого индивидуального вещества между собой. Полученные данные приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6. Отношение высот ступеней, соответствующих индивидуальному веществу ($h_{\text{инд.}}$) и тому же компоненту смеси ($h_{\text{комп.}}$), в зависимости от способа разделения

№ п/п	Исследуемый компонент	Отношение высот ступеней $h_{\text{инд.}}/h_{\text{комп.}}$		
		ХД	хромато-ХД	
			Полное разделение	Частичное разделение
1	Тетрадекан	1,02	1,01	1,01
2	Пентадекан	1,025	1,01	1,01
3	Гексадекан	0,99	1,01	1,00

Примечание: в столбцах 4 и 5 таблицы приведены данные, полученные при полном и частичном разделении компонентов смеси на хроматографической колонке.

Из данных, приведенных в табл. 7.6, видно, что при использовании как ХД, так и хромато-ХД, отношение высот соответствующих ступеней $h_{\text{инд.}}/h_{\text{комп.}}$ в пределах погрешности эксперимента равно единице, что свидетельствует о соответствии каждой ступени выходной кривой для смеси индивидуальному компоненту смеси и насыщению газа-носителя парами этого вещества.

При определении $P_{\text{ж}}^0$ использовали хромато-ХД компонентов смеси, в этом случае в испаритель хроматографа вводили произвольную по величине пробу исследуемой модельной смеси, разделяли смесь на хроматографической колонке, регистрировали хроматограмму смеси, охлаждали газовый поток



до температуры определения, насыщали газ-носитель при этой температуре парами каждого компонента смеси, измеряли высоты ступеней, зарегистрированных ПИД. После этого вводили в испаритель произвольную по величине пробу вещества-стандарта, пропускали его в потоке газа-носителя через хроматографическую колонку, отделяя от примесей, насыщали поток газа-носителя паром этого вещества и измеряли высоту соответствующей ступени, зарегистрированной тем же детектором и рассчитывали P_{xi}^0 компонентов смеси по формуле (7.11). При расчете упругости пара по этой формуле использовали величины отношений: $\left(\frac{K_{x(об.)}}{K_{ст(об.)}} \right)_{ил}$, рассчитанные на основании данных, полученных для индивидуальных веществ (C_{15} , C_{16} , C_{14} — стандарт) при сочетании детекторов по плотности с ПИД. В общем случае эти отношения должны быть определены соответствующим образом для компонентов смеси.

В табл. 7.7 приведены данные определения P_{xi}^0 компонентов смеси н-алканов при разных температурах.

Таблица 7.7. Определение P_{xi}^0 компонентов смеси углеводородов

№ п/п	Исследуемый компонент смеси	Температура определения, °C	Отноше- ние высот ступеней $h_i/h_{ст}$	Давление насыщенного пара, Па	
				найденное для компонента смеси	литературное значение
1	2	3	4	5	6
1	Тетрадекан	60	1,00	31,12	31,12
2	Пентадекан		0,414	12,10	11,57
3	Гексадекан		0,177	4,66	4,12
1	Тетрадекан	70	1,01	65,97	65,30
2	Пентадекан		0,443	26,73	25,80
3	Гексадекан		0,196	11,04	10,37
1	Тетрадекан	80	0,99	127,55	128,88
2	Пентадекан		0,473	56,39	53,87
3	Гексадекан		0,218	24,07	22,21

Примечание: 1 — в таблице приведены средние данные из трех параллельных определений; относительное стандартное отклонение среднего результата не превышало 1% (отн.). 2 — при определении использовали внешний стандарт (тетрадекан).

Из приведенных в табл. 7.7 данных видно, что расхождение между литературными величинами давления насыщенного пара для индивидуальных веществ и определенными для компонентов смеси при использовании рассматриваемого способа определения составляет в среднем около 5% (отн.), что находится в пределах погрешности эксперимента при определении P_{xi}^0 в области $10-10^{-2}$ Па. Из приведенных данных видно, что погрешность определения

возрастает с уменьшением величины отношения $h_i/h_{ст}$, что вполне естественно, так как с уменьшением высоты ступени h_i уменьшается точность ее измерения.

В общем случае, для повышения точности определения упругости пара компонентов многокомпонентных смесей целесообразно использовать не один, а два или более веществ-стандартов, и целесообразно при этом вводить их в хроматограф отдельно от исследуемой смеси, т.е. использовать метод внешнего стандарта.

Для случая, когда упругость пара каждого из исследуемых компонентов смеси известна или определена при какой-либо одной температуре (эти температуры могут быть неодинаковыми для всех компонентов смеси), предложен способ определения давления насыщенного пара компонентов смесей, являющийся модификацией изложенного выше способа определения этой характеристики индивидуальных веществ, содержащих примеси.

В соответствии с этим способом произвольную пробу исследуемой смеси вводили в испаритель хроматографа, разделяли смесь в потоке газа-носителя на хроматографической колонке на компоненты, регистрировали их детектирующим устройством, охлаждали газовый поток до температуры определения, равной температуре, при которой известно давление насыщенного пара одного или нескольких исследуемых компонентов, насыщали газ-носитель при этой температуре парами каждого из исследуемых компонентов, регистрировали высоты ступеней, соответствующие насыщенному пару этих веществ при этой температуре. Затем изменяли температуру колонки, при которой производится насыщение газа-носителя до следующей температуры определения, при которой известно давление насыщенного пара одного или нескольких других исследуемых компонентов смеси, повторяли операции ввода пробы смеси, разделения ее на колонке, регистрации компонентов, насыщения газа-носителя парами каждого из компонентов смеси при этой температуре определения, регистрировали высоты ступеней, соответствующих насыщенному пару исследуемых компонентов при этой температуре определения. После этого повторяли последовательность всех рассмотренных операций при каждой из следующих изучаемых температур, при этом диапазон этих температур включал все температуры, при которых известны давления насыщенного пара всех исследуемых компонентов смеси, измеряли отношения высот, зарегистрированных ступеней, соответствующих насыщенному пару каждого исследуемого компонента при каждой из изученных температур определения, к высоте ступени, соответствующей насыщенному пару при температуре определения, при которой давление насыщенного пара этого компонента известно, и рассчитывали эту характеристику по формуле (7.15).

Данные определения давления насыщенного пара компонентов искусственной смеси г-алканов в соответствии с рассматриваемым способом,



позволяющим исключить необходимость использования вещества-стандарта во всем диапазоне измерений, приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8. Определение $P_{x,i}^0$ компонентов смеси, когда известна эта характеристика компонентов при одной из температур определения

№ п/п	Компонент смеси	Температура определения, °С	Давление насыщенного пара, Па	
			найденное для компонента смеси	литературные данные
1	Тетрадекан	60	—	31,12
2	Пентадекан		11,44	11,57
3	Гексадекан		4,39	4,12
1	Тетрадекан	70	—	65,30
2	Пентадекан		25,54	25,80
3	Гексадекан		10,11	10,37
1	Тетрадекан	80	—	128,88
2	Пентадекан		54,53	53,87
3	Гексадекан		22,21	22,21

Примечание: 1 — в таблице приведены средние данные из трех параллельных определений; 2 — относительное стандартное отклонение среднего результата не превышало 1,5% (отн.).

Рассматриваемый способ может быть использован с любым детектирующим устройством как универсального, так и селективного типа, т.е. может быть использован для измерения давления насыщенного пара компонентов смесей в широком диапазоне величин (от 10^4 до 10^{-2} Па и ниже).

Точность измерения этих характеристик для смесей этим способом, так же как и в случае индивидуальных соединений, будет определяться точностью измерения каждой из температур определения и точностью измерения $P_{x_{\text{см}}}^0$ — для каждого компонента смеси.

Сочетание хроматографии с ХД наиболее целесообразно в случае веществ с близкой упругостью, когда возможности ХД недостаточны для разделения (в частности, разделение азеотропных смесей при использовании ХД в принципе невозможно). Такое сочетание особенно целесообразно при наличии в анализируемых веществах примесей, малолетучих при температуре определения. Накопление таких примесей в ХД-колонке приводит к резкому увеличению размывания фронтов ступеней даже в случае индивидуальных веществ и снижению точности определения давления насыщенного пара. В случае компонентов смесей накопление малолетучих примесей в колонке приводит к размыванию границ между ступенями, уменьшению либо к полному исчезновению зон насыщенного пара и трансформации ступеней в размытые пики, что практически исключает возможность определения этой характеристики.

Удаление малолетучих веществ из ХД-колонки требует ее прогрева при высоких температурах, что требует дополнительных затрат времени. В ряде случаев прогревание колонки является недостаточным, и удаление этих веществ возможно только после промывания колонки водой либо органическими растворителями.

Накопление реакционноспособных веществ, например, таких, как высококипящие кислоты, может приводить к частичному разложению анализируемых веществ в процессе эксперимента, в связи с чем может возрастать погрешность определения либо время, затрачиваемое на это определение.

Сочетание хроматографической колонки с ХД-колонкой позволяет исключить отрицательные последствия, связанные с присутствием в анализируемой смеси малолетучих примесей, благодаря исключению их накопления в ХД-колонке.

Необходимо отметить, при сочетании хроматографии с ХД реализуются совместно разделительные возможности обоих методов — в ряде случаев вещества, отличающиеся по давлению насыщенного пара, элюируются из хроматографической колонки одним пиком и в то же время хорошо разделяются на ХД-колонке, т. е. оба метода взаимно дополняют друг друга.

Теплота испарения является характеристикой веществ, связанной с зависимостью давления насыщенного пара веществ от температуры известным уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Одним из наиболее распространенных уравнений, описывающих температурную зависимость давления насыщенного пара с высокой точностью, является уравнение Антуана:

$$\lg P = a - \frac{b}{t + C}, \quad (7.16)$$

где t — температура, °С, C — величина, зависящая от природы анализируемого вещества и диапазона измеряемого давления насыщенного пара; b — константа уравнения при температуре t .

После подстановки в уравнение Клапейрона — Клаузиуса выражения для зависимости давления насыщенного пара от температуры в соответствии с формулой (7.16) и соответствующих преобразований может быть получено выражение для теплоты испарения от температуры:

$$\Delta H = \frac{4,57bT^2}{(t + C)^2}. \quad (7.17)$$

В табл. 7.9 приведены данные расчета теплоты испарения для двух углеводородов по формуле 7.17 на основании экспериментальных значений давления насыщенного пара, полученных в соответствии со способом (см. табл. 7.3) и соответствующие литературные данные.



Из приведенных в табл. 7.9 данных видно, что литературные данные по теплоте испарения даже для углеводородов различаются между собой в пределах от 5 % (отн.) и до 10 % (отн.), причем это различие возрастает с уменьшением давления насыщенного пара. Полученные значения теплоты испарения при различных температурах достоверны.

Таблица 7.9. Сопоставление теплоты испарения углеводородов, рассчитанных на основании найденных значений давления насыщенного пара, приведенных в табл. 7.3, с соответствующими литературными данными

№ п/п	Исследуемое вещество	Температура определе- ния, °С	Теплота испарения, ккал/моль				
			рассчитанная из эксперимен- тальных данных (табл. 7.3)	Литературные данные			
				1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Гексадекан	50	21,45	20,89	22,0	19,7	20,70
2		60	20,57	20,19	21,1	19,1	20,15
3		70	19,78	19,56	20,3	18,7	19,65
4		80	19,08	19,00	19,6	18,2	19,19
5		90	18,45	18,49	19,0	17,8	18,78
6		100	17,89	18,02	18,4	17,5	18,40
7	Гептадекан	50	24,70	24,47	—	21,51	20,53
8		60	23,19	21,65	—	20,87	16,91
9		70	21,90	20,92	—	20,28	19,35
10		80	20,77	20,27	—	19,75	18,85
11		90	19,79	19,68	—	19,27	18,39
12		100	18,90	19,14	—	18,83	17,97

Примечание: 1 — интерполяция данных по давлению насыщенного пара, как найденных, так и литературных, проведена при использовании уравнения Антуана; 2 — в случае отсутствия литературных значений $\Delta H_{\text{исп}}$ эти величины рассчитывали при использовании уравнения (7.16) на основании соответствующих литературных значений по давлению насыщенного пара.

Расчет теплоты испарения компонентов смесей на основании соответствующих $P_{\text{из}}^0$, приведенных в табл. 7.7 и 7.8 (данные расчета см. в табл. 7.10), показывает, что эти величины в пределах погрешности эксперимента совпадают со значениями теплоты испарения для соответствующих индивидуальных веществ.

Как уже рассматривалось в соответствующих разделах, вероятная погрешность определения давления насыщенного пара способами, предложенными в диапазоне $40\text{--}10^4$ Па и $10\text{--}10^{-2}$ Па и ниже, составляет не более 2 и 3 %, соответственно (при условии, что величина давления насыщенного пара вещества-стандарта — точная величина).

Для области низких давлений (примерно до 1 ат) можно считать, что насыщенный пар ведет себя как идеальный газ. В этом случае из уравнения Клапейрона — Клаузиуса (после соответствующих преобразований) может быть получено выражение для теплоты испарения:

$$\Delta H_{исп} = \frac{4,57 T_1 T_2 \lg \left(\frac{P_{x2}^0}{P_{x1}^0} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (7.18)$$

где P_{x1}^0 и P_{x2}^0 — давления насыщенного пара вещества при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Таблица 7.10. Расчет теплоты испарения компонентов смесей на основании данных по P_{xi}^0 , приведенных в табл. 7.7 и 7.8, и сопоставление с литературными значениями для индивидуальных веществ

№ п/п	Компонент смеси	Температура определения, °C	Теплота испарения, ккал/моль	
			найденное значение для компонента смеси	литературное значение для индивидуального вещества
1	тетрадекан	60	17,05	17,04
2		70	16,60	16,59
3		80	16,19	16,18
4	пентадекан	60	18,70	18,55
5		70	18,17	18,02
6		80	17,68	17,53
7	гексадекан	60	19,64	20,22
8		70	19,02	19,58
9		80	18,46	19,00

Расчет вероятной относительной погрешности определения теплоты испарения при расчете по формуле (7.18) показывает, что в диапазоне температур, соответствующих давлению насыщенного пара $40-10^4$ Па, эта погрешность должна составлять около 3 % (отн.), а в диапазоне $10-10^{-2}$ Па и ниже — около 6 % (отн.).

При определении зависимости давления насыщенного пара вещества от температуры вероятная относительная погрешность определения этой величины в диапазоне 10^4-10^{-2} Па и ниже должна быть одна и та же и не превышать 2 % (отн.). Соответствующая погрешность определения теплоты испарения в этом случае тоже должна быть одной и той же во всем диапазоне соответствующих температур и не превышать 4 % (отн.).

Следует отметить, что в этом случае в формуле (7.18) логарифм отношения давлений насыщенного пара заменяется на логарифм отношения соответствующих высот ступеней:



$$\Delta H'_{исп} = \frac{4,57T_1T_2 \lg\left(\frac{h_2}{h_1}\right)}{T_2 - T_1}. \quad (7.19)$$

При такой замене погрешность измерения теплоты испарения во всем диапазоне температур не зависит от погрешности измерения P_x^0 и не должна превышать 3 % (отн.), т. е. в этом случае достигается наибольшая точность определения, особенно если учесть, что определение производится для чистого вещества.

Очевидно, что такая же точность определения теплоты испарения в этом случае будет достижима и для компонентов смесей.

Проведение измерения зависимости давления насыщенного пара рассматриваемым способом позволяет проводить оценку достоверности литературных данных по давлению насыщенного пара и теплоте испарения, если она была рассчитана на основании соответствующих данных по давлению насыщенного пара.

Разделив уравнение (7.18) на уравнение (7.19), получим:

$$\frac{\Delta H_{исп}}{\Delta H'_{исп}} = \frac{\lg \frac{P_{x2}^0}{P_{x1}^0}}{\lg \frac{h_2}{h_1}}. \quad (7.20)$$

Проводя измерение высот ступеней при различных температурах для индивидуального вещества, содержащего примеси, либо компонента смеси, в соответствии со способом определения давления насыщенного пара, предложенным ранее, и подставляя в формулу (7.20) значения P_{xi}^0 этого вещества при соответствующих температурах, взятые из различных литературных источников, получим наборы величин $\Delta H_{исп}/\Delta H'_{исп}$. Те значения P_{x2}^0 и P_{x1}^0 , при которых величина этого отношения не будет в пределах погрешности определения h_2/h_1 отличаться от единицы, будут наиболее точными, так же, как и величина соответствующей теплоты испарения, рассчитанной на основании этих давлений насыщенного пара.

Оценка достоверности литературных данных по давлению насыщенного пара и теплоте испарения позволяет дополнительно увеличить точность определения давления насыщенного пара за счет выбора более правильного значения P_{x1}^0 .

В табл. 7.11 приведены величины отношений $\Delta H_{исп}/\Delta H'_{исп}$, рассчитанные на основании различных литературных данных по давлению насыщенного пара и отношений h_{x2}/h_1 , взятых из табл. 7.5.

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 7.11, можно заключить, что в случае пентадекана при 60°C наиболее достоверными данными по давлению насыщенного пара и теплоте испарения, являются результаты, приведенные

Таблица 7.11. Оценка достоверности литературных данных по упругости пара и теплоте испарения в соответствии с предлагаемыми способами

№ п/п	Исследуемое вещество	Температура определения, °C	Отношение $\Delta H_{исп} / \Delta H_{исп}^{лит.}$				Теплота испарения, ккал/моль				
			1	2	3	4	найден- ная	Литературные данные			
								5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Пентадекан	60	0,980	0,952	0,951	0,924	18,40	18,55	17,9	17,9	17,38
2		70	1,029	1,002	1,004	0,975	17,91	18,02	17,5	17,5	16,98
3		80	1,045	1,014	1,019	0,990	17,47	17,53	17,0	17,1	20,61
4		90	—	—	—	—	17,07	17,06	16,7	16,8	16,27
5	Гексадекан	60	1,021	1,055	0,944	1,002	19,87	20,22	21,1	19,1	20,15
6		70	1,017	1,055	0,886	1,028	19,30	19,58	20,3	18,7	19,65
7		80	1,00	1,037	0,970	1,017	18,78	19,00	19,6	18,2	19,19
8		90	—	—	—	—	18,31	18,54	19,0	17,8	18,78
9	Гептадекан	60	0,937	0,896	0,944	0,899	21,41	21,65	19,84	20,87	19,91
10		70	1,026	0,955	0,999	0,954	20,73	20,92	19,33	20,28	19,35
11		80	1,020	0,954	1,001	0,953	20,13	20,27	18,87	19,75	18,85
12		90	1,00	0,969	1,009	0,965	19,57	19,98	18,44	19,27	18,39
13		100	—	—	—	—	19,07	19,14	18,05	18,83	17,97

Примечание: 1 — найденная величина теплоты испарения рассчитана по формуле (7.19); 2 — литературные значения теплоты испарения в большинстве случаев рассчитаны по формуле (7.17).

в столбцах 4 и 9 табл.7.11. При 70°C и 80°C все литературные данные одинаково, в пределах погрешности эксперимента, достоверны. Таким образом, как видно из рассмотренных работ, ХД (либо в сочетании с хроматографией) при использовании соответствующих детекторов и вещества-стандарта, близкого по летучести к исследуемым веществам, обеспечивает возможность определения давления насыщенного пара с точностью, превышающей точность других известных методов определения этой характеристики веществ.

Следует отметить также возможность определения этой характеристики как для индивидуальных веществ (содержащих примеси), так и для компонентов смесей.

Увеличение точности определения давления насыщенного пара в широком диапазоне величин обеспечивает увеличение точности расчета соответствующих значений теплоты испарения в широком диапазоне температур.

Кроме того, несомненный практический интерес представляет возможность оценки достоверности литературных данных как по давлению насыщенного пара, так и по теплоте испарения.

7.2. Определение коэффициентов активности и молекулярной массы компонентов растворов

Обычная ГЖХ в принципе не позволяет непосредственно получать термодинамические характеристики растворов, так как в систему вводится дополнительно неподвижная фаза. В лучшем случае методом ГЖХ определяют термодинамические характеристики взаимодействия индивидуальных компонентов с неподвижной фазой при сильном разбавлении. В отличие от ГЖХ, ХД-методом можно исследовать взаимодействие компонентов друг с другом не только в разбавленных, но и в концентрированных растворах. В качестве жидкой фазы, обычно наносимой на инертный твердый носитель, в вариантах ХД используют исследуемый раствор, в котором содержатся летучие компоненты. В одной из ранних работ изучаемые жидкие смеси испаряли с инертного носителя потоком газа-носителя, а затем, по ступенчатым выходным кривым, снятым для смесей различных составов, устанавливали наличие в данной системе азеотропов. В таком виде метод годится для качественного изучения азеотропных смесей, состав азеотропной смеси удалось найти методом последовательных приближений, перебирая различные составы смесей.

Приведенные в главе 2 представления о механизме процессов при испарении и конденсации смеси в колонке позволяют определить коэффициенты активности (γ) компонентов, для чего используются объемы удерживания зон на ступенчатой выходной кривой. Из рассмотрения испарения бинарной смеси

следует выражение для скорости движения границы, соответствующей выходу из колонки более летучего компонента 2:

$$W_2 = \frac{\alpha C_2^0 \gamma_2}{q}, \quad (7.21)$$

где α — линейная скорость потока газа-носителя, C_2^0 — концентрация насыщенного пара компонента 2, q — количество наносимой жидкой бинарной смеси в единице объема колонки, γ_2 — коэффициент активности более летучего компонента, отвечающий концентрации в исходном растворе. Это выражение непосредственно вытекает из баланса по компоненту 2 на соответствующей границе:

$$\alpha C_2^0 N_2'' \gamma_2 = W_2 q'' N_2'' \quad (7.22)$$

здесь N_2'' — мольная доля компонента 2 в жидкой фазе. Смысл обозначений ясен из рис. 7.1.

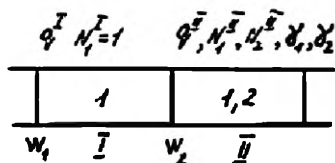


Рис. 7.1. Схема распределения зон в колонке при изотермическом выдувании бинарной смеси реального раствора

Используя уравнение (7.21), можно получить выражение для объема удерживания границы зоны II:

$$V_2 = t_2 \alpha S = \frac{L \alpha S}{W_2} = \frac{L S q'' \alpha}{\alpha C_2^0 \gamma_2} = \frac{Q_{см}}{C_2^0 \gamma_2}, \quad (7.23)$$

где L и S — длина и сечение колонки, $Q_{см}$ — общее количество вводимой смеси. Уравнение (7.23) является основным при экспериментальном определении γ_2 по объему удерживания первой выходной зоны наиболее летучего вещества смеси. Это же уравнение сохраняется при элюировании первой зоны многокомпонентной смеси. Для определения γ_1 менее летучего компонента бинарной смеси необходимо записать балансы по компоненту 1 на передней и замыкающей границах зоны I:

$$\alpha (C_1^0 N_1'' \gamma_1 - C_1^0 N_1') = W_2 (q'' N_1'' - q'), \quad (7.24)$$

$$\alpha C_1^0 = W_1 q' \quad (7.25)$$

После некоторых преобразований уравнений (7.24) и (7.25), с учетом:

$$W_1/W_2 = V_1/V_2; \quad Q_{см} = q'' S L; \quad t_2 = L/W_2; \quad V_2 = t_2 \alpha S$$

получим формулу для расчета γ_1 :

$$\gamma_1 = \frac{Q_{сн}}{C_1^0 V_2} - \frac{V_1/V_2 - 1}{V_1''}. \quad (7.26)$$

Экспериментальную проверку полученных выражений для γ_1 и γ_2 проводили на примере системы диоксан-циклогексан, для которой другим методом измерены коэффициенты активности компонентов.

Смесь вводили в ХД-колонку с инертным носителем (около 20 % от объема носителя) и элюировали через детектор (катарометр) в хроматографическую колонку, которая на первом этапе анализа использовалась как ловушка (при температуре 0 °С). После регистрации ступенчатой выходной кривой (ХДГ, рис. 7.2а) переключали потоки, смесь элюировали из хроматографической колонки при программировании температуры и результаты разделения смеси регистрировали с помощью того же детектора (рис. 7.2б).

Найденные значения γ_2 и литературные данные, приведенные на рис. 7.3, удовлетворительно совпадают во всем диапазоне концентраций. Анализ ошибки в определении γ_1 по формуле (7.26) показывает, что точность проводимых измерений была невелика, поскольку значение γ_1 определялось как разность двух больших величин.

Значения γ_1 можно было рассчитать, используя термодинамическую связь γ_1 и γ_2 по уравнению Гиббса—Дюгема [3]. Для графического интегрирования уравнение представлено в виде:

$$\frac{d \ln \gamma_1}{d N_1} = \frac{N_2}{N_1} \frac{d \ln \gamma_2}{d N_2} = f(N_1). \quad (7.27)$$

Результаты обработки данных по этому уравнению представлены в табл. 7.12 и на рис. 7.4. Из (7.27) следует, что первоначально необходимо было построить график функции $f(N_1)$, находящейся в правой части равенства. Для этого

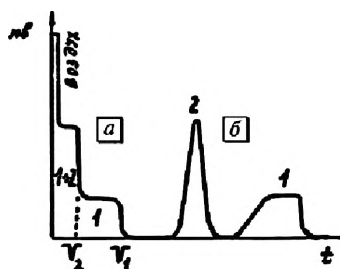


Рис. 7.2. Выходные кривые при определении коэффициентов активности: а — ХДГ фронтального выдувания смеси; б — хроматограмма проявительного анализа. 1 — диоксан, 2 — циклогексан. ХД-колонка (22×0,4 см) заполнена хроматом N, температура — 20 °С, газ-носитель — гелий. Хр-колонка (20×0,4 см) заполнена хроматом N с 75 % динонилфталата

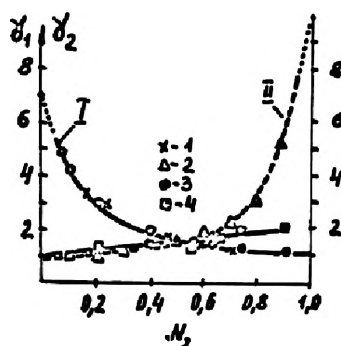


Рис. 7.3. Графики зависимости коэффициентов активности компонентов в системе циклогексан-диоксан, от состава. I — эксперимент, 2 — расчет; 3, 4 — литературные данные. I — γ_2 циклогексана, II — γ_1 диоксана

экспериментально найденные значения коэффициента активности циклогексана (γ_2) сглаживали плавной кривой (рис. 7.3, кривая 3), на которой были выбраны исходные точки для дальнейшего расчета (табл. 7.12, столбец 2). Значение γ_2 при $N_2 = 0$ найдено экстраполяцией. Затем сглаженную кривую $\ln \gamma_2$ от N_2 (рис. 7.4, кривая 1) графически (с помощью зеркала) дифференцировали в отдельных точках и строили плавную кривую $d \ln \gamma_2 / dN_2$ от N_2 (табл. 7.12, столбец 4, рис. 7.4, кривая 2). Последняя кривая является основной для вычисления выражения в первой части уравнения (7.27) (табл. 7.12, столбец 7, рис. 7.4, кривая 3). График последней кривой можно рассматривать как зависимость от координаты N_1 . Осталось проинтегрировать (7.27), в котором правая часть задана графически. Пределы интегрирования расставляются от стандартного состояния, отвечающего чистому компоненту ($N_{10} = 1$, где $\gamma_{10} = 1$), до произвольной точки, с координатами (N_1, γ_1):

$$\int_{\gamma_{10}}^{\gamma_1} d \ln \gamma_1 = \int_{N_{10}}^{N_1} f(N_1) dN_1. \quad (7.28)$$

Численное интегрирование проводили методом трапеций. Учитывая, что $\ln \gamma_{10} = 0$, значение $\ln \gamma_1$ находили из частных сумм (табл. 7.12, столбец 8) по формуле:

$$\ln \gamma_1(N_1) = \int_1^{N_1} f(N_1) dN_1 = \sum_{i=1}^n \Delta \ln \gamma_{1i}. \quad (7.29)$$

(столбец 9). По рассчитанным значениям γ_1 был построен график II на рис. 7.3. Значения γ_1 при предельном разбавлении ($N_1 \rightarrow 0$) найдено экстраполяцией.

Из сопоставления полученных нами результатов с табличными данными наблюдается значительное расхождение в значениях γ_1 . Для выявления возможных ошибок методов измерения те и другие данные были подвергнуты термодинамической проверке на выполнение правила Херингтона — Редлиха — Кистера [3]. Правильные данные должны обеспечивать равенство нулю суммы

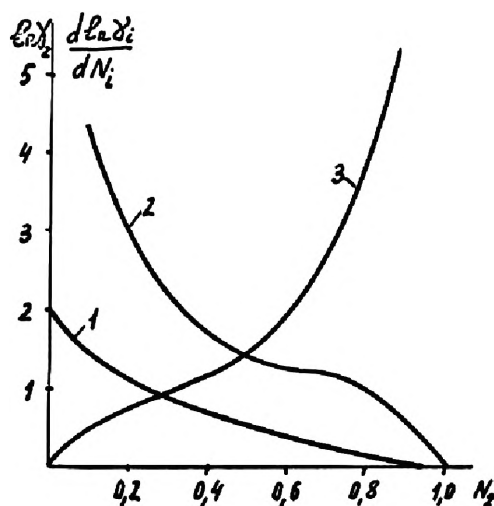


Рис. 7.4. Графики, необходимые для обработки данных по уравнению Гиббса—Дюгема, для системы циклогексан-диоксан. 1 — $\ln \gamma_2$; 2 — $d \ln \gamma_2 / d N_2$; 3 — $d \ln \gamma_1 / d N_2$

Таблица 7.12. Обработка данных по коэффициентам активности для системы циклогексан (2) — диоксан (1) по уравнению Гиббса — Дюгема

N_2	γ_2	$\ln \gamma_2$	$\frac{d \ln \gamma_2}{d N_2}$	N_1	N_2 / N_1	$\frac{N_2}{N_1} \frac{d \ln \gamma_2}{d N_2}$	$\Delta \ln \gamma_1$	$\ln \gamma_1$	γ_1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	7,0	1,946	—	1	0	0	—	0	1
0,1	4,17	1,428	4,3	0,9	0,11	0,48	0,024	0,024	1,025
0,2	3,04	1,112	2,81	0,8	0,25	0,70	0,064	0,088	1,095
0,3	2,42	0,884	2,17	0,7	0,43	0,93	0,082	0,170	1,185
0,4	1,91	0,647	1,73	0,6	0,67	1,16	0,105	0,275	1,315
0,5	1,68	0,519	1,42	0,5	1,0	1,42	0,129	0,404	1,495
0,6	1,49	0,399	1,25	0,4	1,5	1,88	0,165	0,569	1,765
0,7	1,31	0,270	1,23	0,3	2,33	2,87	0,238	0,807	2,235
0,8	1,16	0,148	1,05	0,2	4,0	4,20	0,354	1,159	3,19
0,9	1,09	0,058	0,63	0,1	9,0	5,63	0,492	1,651	5,21
1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	9,8

площадей ограниченных графиком $\ln \gamma_1 / \gamma_2$ от N_2 . Из рис. 7.5 хорошо видно, что литературные данные являются ошибочными.

Полученные нами значения коэффициентов активности компонентов системы циклогексан-диоксан во всем интервале изменения концентраций $[0, 1]$ позволяют сделать заключение о наличии в данной системе азеотропии. Найдем для этого связь между коэффициентами активности в азеотропной точке.

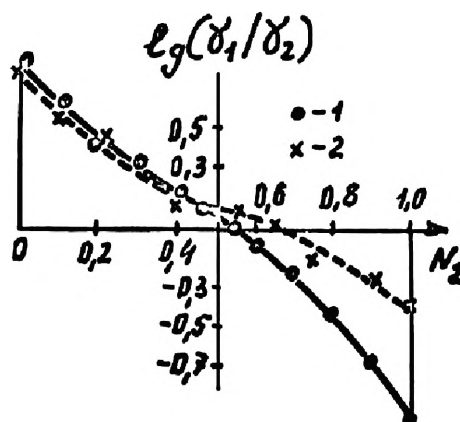


Рис. 7.5. Зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от N_2 . 1 — ХД, 2 — литературные данные

Вблизи этой точки общее давление над раствором (P) имеет максимальное значение, тогда:

$$\frac{dP}{dN_1} = \frac{d(P_1 + P_2)}{dN_1} = \frac{dP_1}{dN_1} - \frac{dP_2}{dN_2} = 0, \quad (7.30)$$

где P_1, P_2 — парциальные давления компонентов, определяемые для реальных растворов соотношениями:

$$P_1 = P_1^0 N_1 \gamma_1; P_2 = P_2^0 N_2 \gamma_2. \quad (7.31)$$

Подставляя результаты дифференцирования (7.31) по N_i в (7.30), получаем:

$$P_1^0 \gamma_1 \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1} \right) = P_2^0 \gamma_2 \left(1 + \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln N_2} \right), \quad (7.32)$$

откуда, с учетом (7.27), вытекает соотношение между значениями γ_i и давлениями насыщенного пара компонентов P_i^0 :

$$P_1^0 \gamma_1 = P_2^0 \gamma_2. \quad (7.33)$$

Чтобы рассчитать координаты азеотропной точки, необходимо полученные значения коэффициентов активности (табл. 7.12) спрямлять в координатах $\ln \gamma$ от N^2 (приближение регулярных растворов). Из рис. 7.6 видно, что точки удовлетворительно укладываются на прямую, наклон которой равен $\delta = 1,87$. Координата азеотропной точки для $\beta_{21} = 2,76$ соответствует $N_2 \approx 0,8$.

Дополнительным подтверждением существования азеотропии в данной системе явились опыты, проведенные в ограничительном режиме. В две последовательно соединенные одинаковые колонки, находящиеся при постоянной температуре, вводили отдельно циклогексан (в колонку, ближайшую к детектору) и диоксан (в другую). В табл. 7.13 приведены значения ширины зоны диоксана (I) в зависимости от дозы циклогексана (Q_{II}).

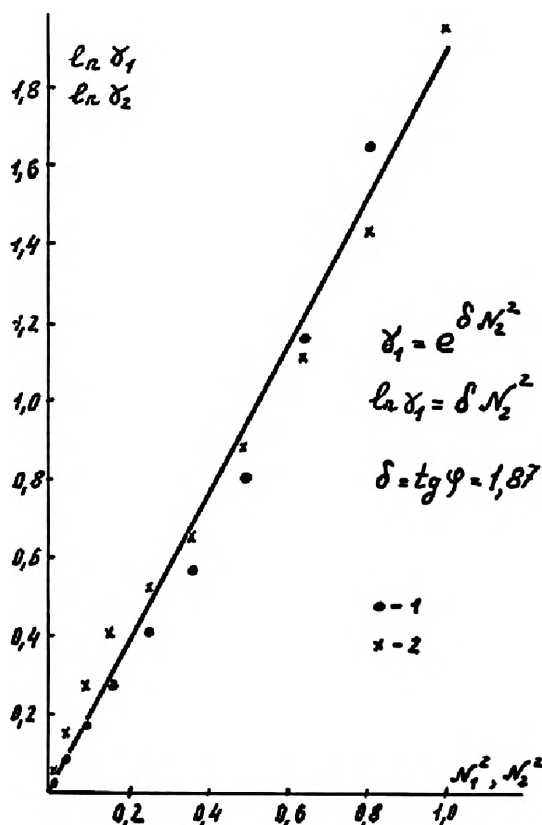


Рис. 7.6. Спрямление значений коэффициентов активности системы диоксана (1) — циклогексана (2) в координатах, отвечающих регулярным растворам

Видно, что с увеличением дозы циклогексана ширина ступени диоксана сокращается, поскольку на границе двух зон возникает азеотропная смесь, обладающая давлением пара выше наиболее летучего компонента смеси (циклогексана). При достаточном количестве циклогексана зона диоксана на ХДГ может полностью исчезнуть, а диоксан рассредоточится в зоне циклогексана.

В изотермическом опыте с элюированием смеси, расположенной по другую сторону от азеотропной точки ($0,8 < N_2 < 1$), наблюдается замыкающая ступень

Таблица 7.13. Зависимость ширины зоны диоксана (l) от дозы циклогексана ($Q_{\text{ц}}$). Колонка $80 \times 0,4$ см заполнена стеклянными шариками размером $0,5$ – $1,5$ мм, скорость потока гелия — 48 мл/мин, температура — $8,2^\circ\text{C}$, скорость диаграммной ленты — 4 см/мин, доза диоксана — 10 мкл

$Q_{\text{ц}}, \text{см}^3$	0	0,05	0,08	0,12	0,15	0,20	0,30	0,35	0,50
$l, \text{см}$	24,5	17,5	16	14,5	15	11,6	9,6	5	0,1

более летучего компонента (циклогексана); это является еще одним свидетельством наличия азеотропии в исследуемой системе.

Приведенное выше выражение (7.23) справедливо также для случая элюирования многокомпонентной смеси. В этом случае также просто определить коэффициент активности наиболее летучего компонента в многокомпонентном растворе (что другими методами, как правило, осуществить не удастся). Для иллюстрации мы определяли коэффициент активности циклогексана (γ_3) в трехкомпонентной смеси циклогексан-гептан-толуол. Результаты определения γ_3 и сопоставление с литературными данными приведено в табл. 7.14. Поскольку в литературе имелись сведения о коэффициентах активности указанной системы лишь при 100°C, а наша установка позволяла проводить опыты при температуре не выше комнатной, проведенное сравнение результатов можно считать удовлетворительным, учитывая положительные отклонения от закона Рауля и слабую зависимость γ от температуры.

Таблица 7.14. Значения коэффициента активности циклогексана в системе циклогексан-гептан-толуол

	Состав смеси, мольная доля			коэффициента активности, γ_3	Температура, °C
	N_3	N_2	N_1		
Опыт I	0,215	0,195	0,59	1,20	25
Опыт I	0,188	0,180	0,632	1,21	25
Опыт I	0,130	0,107	0,76	1,42	25
Литературные данные	0,199	0,185	0,616	1,07	100
Литературные данные	0,135	0,120	0,745	1,13	100

Описанный в разделе 2.6.4 весовой метод анализа можно применять также для определения из одного эксперимента двух коэффициентов активности компонентов смеси. Для этого опыт проводили в изотермических условиях и измеряли по выходной кривой изменение массы колонки, времена выхода зон и скорость изменения массы колонки.

Из рис. 7.7 следует, что при элюировании газом бинарной смеси (циклогексан-диоксан) до момента t_2 из колонки выходит смесь (1, 2) с постоянной скоростью ($dg/dt = \text{const}$). На участке от t_2 до t_1 выходит менее летучий компонент 1. С момента t_1 масса колонки не меняется — это значит, что вся смесь удалена из колонки. При анализе азеотропной смеси (для рассматриваемой смеси азеотроп находится вблизи $N_2 \approx 0,8$) на выходной кривой наблюдается лишь один излом графика.

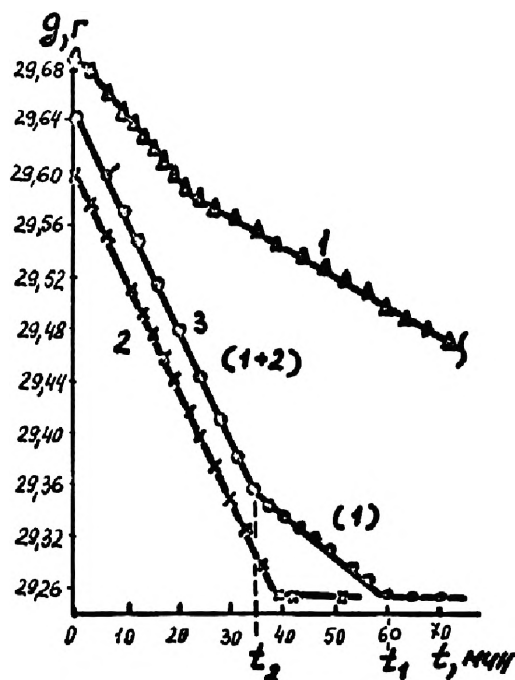


Рис. 7.7. Кривые зависимости g от t для системы циклогексан-диоксан. 1 — $N_2 = 0,16$; $v_0 = 15,4$ см³/мин; 2 — $N_2 = 0,87$; $v_0 = 16,7$ см³/мин; 3 — $N_2 = 0,62$; $v_0 = 22,5$ см³/мин. Колонка (26,5×0,4 см) заполнена металлическими шариками диаметром 0,5 мм; температура — комнатная, газ-носитель — азот, доза — 0,4 мл

Рассмотрение баланса вещества, выходящего из колонки, приводит к следующим выражениям для скорости изменения массы колонки (dg/dt) и общего количества введенной смеси (G):

$$G/(N_2 M_2 + N_1 M_1) = C_2^0 v_0 \gamma_2 t_2, \quad (7.34)$$

$$dg/dt = v_0 (C_1^0 M_1 \gamma_1 N_1 + C_2^0 M_2 \gamma_2 N_2). \quad (7.35)$$

Уравнение (7.34) вытекает из уравнения (7.23). Здесь G и g взяты в граммах, а C_1^0 , C_2^0 — мольные концентрации насыщенного пара компонентов 1 и 2 (моль/см³), определяемые по давлению насыщенного пара P_i^0 : $C_i^0 = P_i^0 / R T$ при температуре опыта T (°K); N_1 , N_2 — мольные доли компонентов в растворе; M_1 , M_2 — молекулярные массы компонентов (выражение в скобках уравнения (7.34) — средняя молекулярная масса); γ_1 , γ_2 коэффициенты активности; v_0 — объемная скорость потока газа-носителя (мл/мин).

Изучаемую жидкую смесь наносили в колонку (масса колонки ~29 г) и выдували азотом при комнатной температуре. Периодически, через интервалы времени Δt , колонку отсоединяли от установки и взвешивали на аналитических

весах с точностью 1 мг. Исследовалась модельная система диоксан (1) — циклогексан (2), для которой коэффициенты активности уже известны (см. рис. 7.3).

Для расчета γ_2 , в соответствии с (7.34), предварительно, в результате пересечения линейных участков выходной кривой (рис. 7.7), находили время выхода (t_2) зоны, содержащей компонент 2; величины G и N_i определяли взвешиванием при дозировании и приготовлении растворов. Вторым коэффициент активности γ_1 определяли из уравнения (7.35) с использованием уже найденного γ_2 . Измеряемым параметром в этом случае является наклон прямой (dg/dt), отвечающий выходу зоны (1, 2). Сопоставление коэффициентов активности, найденных описанным методом, с найденными ранее по объемам удерживания зон, представлено на рис. 7.8. Весовой метод позволяет, так же как описанный ранее метод, определять значение γ наиболее летучего компонента многокомпонентных смесей. Кроме того, по виду выходной кривой можно изучать азеотропные смеси. Осуществление непрерывного взвешивания в процессе вымывания смеси может существенно упростить методику измерений.

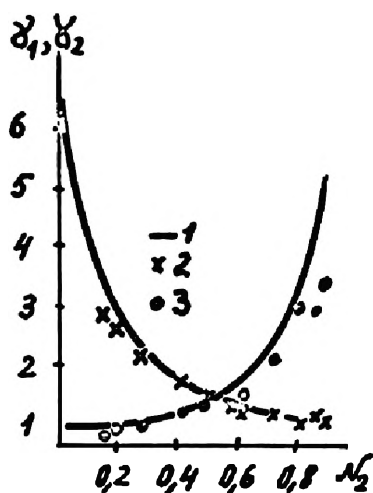


Рис. 7.8. Определение коэффициентов активности циклогексана (γ_2) и диоксана (γ_1) весовым способом. Графики 1 по данным рис. 7.3; 2 — γ_2 (эксперимент), 3 γ_1 (расчет)

Важной характеристикой вещества является его молекулярная масса (M), а для растворов — средняя молекулярная масса раствора. Весовой метод, с использованием дополнительного измерения с помощью концентрационного детектора, позволяет определять M по формуле:

$$M_i = \frac{dg/dt}{C_{iv}}, \quad (7.36)$$

где dg/dt — изменение веса колонки со временем, г/мин; M_i — молекулярная масса жидкой смеси, выходящей из колонки в данный момент, г-моль;

C_i — концентрация насыщенного пара, выходящего из колонки в данный момент, моль/см³; v_0 — скорость потока газа носителя на выходе колонки, см³/мин.

Опыты проводили на установке, схема которой представлена на рис. 7.9. Определение значения M смесей проводили следующим образом. На отдельной установке с дозатором (на рисунке не показанном) в ХД-колонку вводили анализируемую жидкость. При необходимости проведения разделения смеси, предварительно в колонку вводили ограничитель. После этого колонку взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,2$ мг и подсоединяли к установке на рис. 7.9. Затем переключали кран для пуска газа-носителя в ХД-колонку и включали секундомер для отсчета времени. Скорость потока в опытах составляла 20 мл/мин. Во времени регистрировали по детектору (катарометру) выходной сигнал $h(t)$. Через промежутки времени (Δt) колонку отсоединяли от установки и взвешивали. Определяли изменение массы колонки (Δg). Операции повторяли до постоянного веса колонки и падения сигнала детектора ниже заданного уровня, что свидетельствовало о практически полном выделении вещества из колонки.

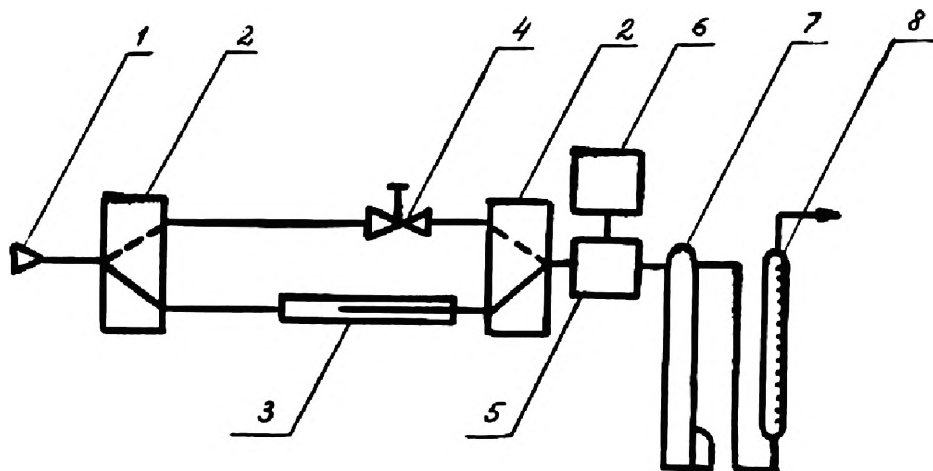


Рис. 7.9. Схема установки для определения молекулярной массы весовым методом. 1 — вход газа-носителя, 2 — кран, 3 — ХД-колонка, 4 — байпасная линия с дросселем, 5 — детектор, 6 — потенциометр, 7 — реометр, 8 — пенный измеритель расхода

Предварительно проводили калибровку детектора (катарометра) по индивидуальным веществам, позволяющую связать концентрацию насыщенного пара (C) с величиной сигнала детектора (h). На рис. 7.10 приведена такая калибровка, построенная по четырем углеводородам: гексан, гептан, октан, кумол. Концентрацию рассчитывали по табличным значениям давления насыщенного пара. В экспериментах с индивидуальными веществами снимали зависимость g от t , которая представляла собой наклонную прямую, изображенную на рис. 7.7,

а также определяли высоты ступенек (h) по катарометру. Результаты расчетов по формуле (7.36) представлены в табл. 7.15.

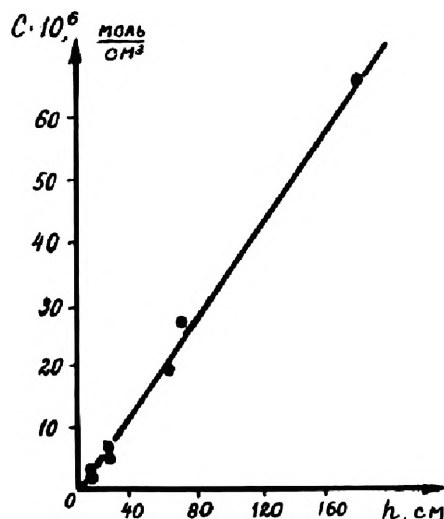


Рис. 7.10. Градуировочный график катарометра

Таблица 7.15. Значения молекулярной массы, найденные весовым методом

Наименование вещества	Значения M , г-моль		Погрешность, % (отн.)
	эксперимент	табличное	
Гептан	103,5	100,2	–3,3
Нонан	121,0	128,3	–5,7
Декан	146,6	42,3	3,0
Ундекан	151,4	156,3	–3,1
Этанол	44,1	46,1	–4,3
Пропанол	61,1	60,1	1,7
Кумол	111,1	120,2	–7,6

Примечание: Для гептана приведено среднее значение по результатам 16 измерений, относительное среднее квадратическое отклонение составило 5,3%.

Описанный метод позволяет получить кривую распределения по молекулярным массам в процессе ХД-разгонки. Опыт проводили в изотермических условиях в ограничительном режиме: первоначально в колонку вводили пентан — ограничитель, а затем анализируемую смесь — бензин. На рис. 7.11 представлены кривые $g(t)$, dg/dt и $C(t)$, полученные при анализе бензина А-76. Кривая dg/dt получена графическим дифференцированием кривой $g(t)$. Результаты расчета распределения молекулярной массы компонентов бензина, по мере его выделения из ХД-колонки представлены на рис. 7.12. Доля отгона определялась нормированием площадей по ХДГ $h(t)$. Кривая 1 свидетельствует о том,

что до 60 % отгона выделяются фракции с нарастающими значениями M . Затем, видимо, изменяется класс выделяющихся веществ, и происходит некоторое уменьшение M . Очевидно, в процессе разгонки не всегда рост температур кипения должен сопровождаться ростом молекулярной массы. Добавка в исходную смесь гептана (3:1) резко сказывается на характере кривой и приводит к первоначальному выделению фракций с большим средним значением M .

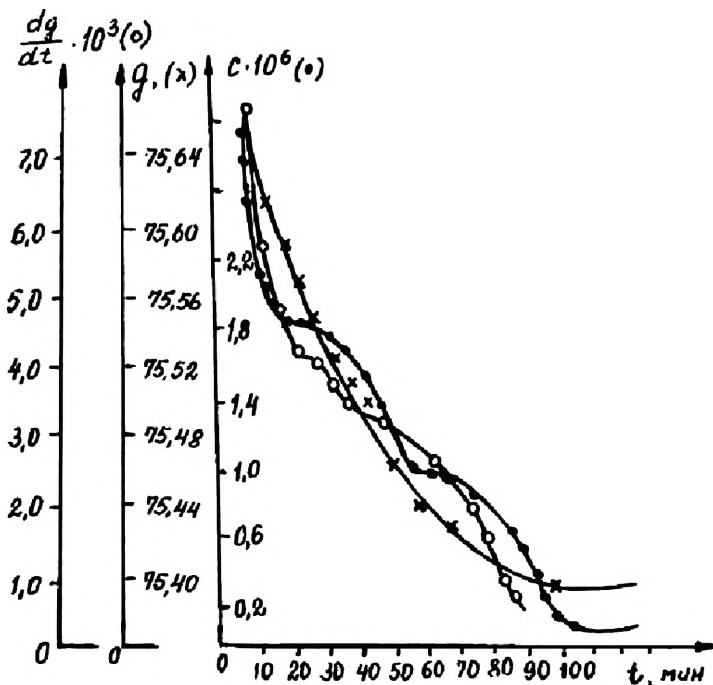


Рис. 7.11. Выходные кривые зависимости $g(x)$, $dg/dt(o)$ и $C(o)$ от t при разгонке бензина А-76

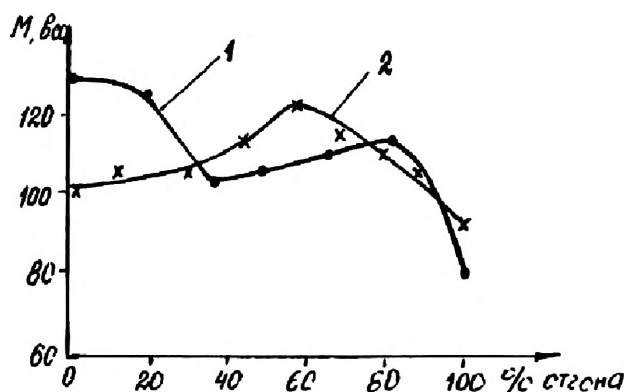


Рис. 7.12. Кривые распределения молекулярной массы при разгонке бензина. 1 — бензин А-76, 2 — гептан в бензине А-76 (3:1)

Молекулярная масса компонентов раствора (M) и их коэффициенты активности (γ) связаны с парциальным давлением пара компонентов (P) над жидким раствором. Поэтому определять M и γ можно, измеряя величину P , что, как правило, является непростой задачей, поскольку требует длительного времени установления равновесия. Известны статические методы измерения M и γ , основанные на определении состава паровой фазы. Кроме того, M и γ можно определить и по другим (равновесным) свойствам раствора: по понижению температуры замерзания, повышению температуры кипения, по растворимости, по осмотическому давлению и т. п. Однако для измерения этими методами необходимо использовать (или предварительно экспериментально определить) некоторые парциальные величины (энтальпии, мольный объем и т. п.). Хроматографические методы измерения M и γ , основанные на измерении объема удерживания летучего вещества на неподвижной фазе, справедливы лишь для разбавленных растворов и применимы лишь при условии, что один из компонентов является нелетучим [2]. Известен метод определения физико-химических свойств жидкостей, при котором поток газа-носителя насыщают парами компонентов над исследуемым раствором известного весового состава. Измеряют разницу давлений насыщенного пара над раствором и растворителем, по которой судят о физико-химических свойствах жидкостей. Недостатком метода является необходимость проводить насыщение газа-носителя парами растворителя и раствора по двум линиям. Насыщение в сатураторах барботажного типа приводит к длительному выходу прибора на стационарный режим, необходимости подгонять строго одинаковые условия в сравнительной и рабочей линиях.

Значения M и γ определяли, проводя опыт в изотермических условиях в ограничительном ХД-режиме. Высокая поверхность контакта между газовой и жидкой фазами в колонке с инертным носителем обеспечивает эффективное насыщение газа парами исследуемых веществ. В отличие от ранее описанных ХД-методов определения γ в растворах, такие определения можно осуществить на основании измерения концентрации паров, выходящих из колонки. Последовательно подавали дозу растворителя и раствора в поток газа-носителя, проходящего через колонку. Измеряли разницу давлений над растворителем, раствором и компонентами раствора по ступенчатой кривой, регистрируемой на выходе колонки. Для определения свойств реальных растворов, после измерения разницы давлений, дополнительно проводили хроматографический количественный анализ паровой фазы, выходящей из колонки с инертным наполнителем. Собрана установка, позволяющая проводить одновременную регистрацию ХДГ и результатов элюентного анализа (рис. 7.13). Обе ХД- и ХР-колонки находились в изотермических условиях. Газ-носитель последовательно проходит через дозатор, ХД-колонку с инертным наполнителем, рабочее плечо детектора. При этом потенциометр регистрирует ступенчатую выходную

кривую (рис. 7.13). Шестиходовый кран, с дозирующей петлей, позволяет осуществлять отбор пробы равновесной паровой фазы из газового потока на выходе ХД-колонки и вводить дозу для последующего элюентного анализа на ХР-колонке, которая устанавливается в сравнительной линии детектора. Таким образом, регистрация хроматограммы производится на фоне ступенчатой кривой (рис. 7.13). В ХД-колонку, заполненную металлическими шариками, вводили ограничитель (растворитель). После выхода сигнала на высоту H_2^0 , отвечающую упругости насыщенного пара растворителя, в ХД-колонку вводили смесь изучаемого вещества с растворителем. В соответствии с теорией ограничительной ХД (см. п. 2.3.7) всегда можно подобрать условия опыта так, чтобы на выходной кривой вслед за зоной растворителя (2), при неполном разделении смеси, выходила зона смеси (1, 2), отвечающая давлению пара над раствором. Таким образом, из одного опыта получаются все необходимые значения высот ступеней на выходной кривой (H_1^0 , H_2^0 , $H_{1,2}$), отвечающие насыщенным парам первого и второго компонентов и смеси. Кроме того, отбирая пробы из паровой фазы на выходе ХД-колонки с инертным наполнителем, можно измерять площади пиков, полученных в результате элюентного разделения: площади S_1^0 и S_2^0 отвечают отбору проб на ступенях с высотой H_1^0 и H_2^0 , а S_1 и S_2 — разделенным компонентам пробы, отобранной на ступени с высотой $H_{1,2}$.

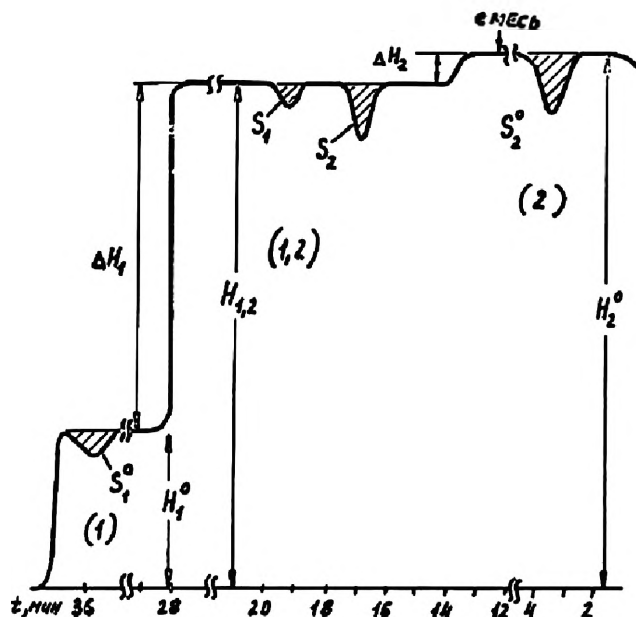


Рис. 7.13. Выходная кривая опыта с одновременной регистрацией ХДГ и хроматографического анализа

Задача измерений заключается в следующем. Пусть имеется какое-то вещество с неизвестным молекулярным весом M_1 . Для его определения смешивают

это вещество с каким-нибудь более летучим растворителем, молекулярный вес которого (M_2) известен. При смешивании этих компонентов, даже если известны массовые количества взятых компонентов (G_1 и G_2), образуется раствор, мольный состав которого будет неопределенным:

$$N_1 = \frac{G_1 / M_1}{\frac{G_1}{M_1} + \frac{G_2}{M_2}} = \frac{1}{1 + \frac{G_2 M_1}{G_1 M_2}} \quad (7.37)$$

так как неизвестна величина M_1 . Таким образом, задача нахождения M_1 сводится к определению мольной доли N_1 из эксперимента. Однако смешивание компонентов приводит к появлению еще двух неизвестных величин для данной системы — коэффициентов активности компонентов (γ_1 и γ_2). Хроматографический анализ паровой фазы позволяет экспериментально найти термодинамическую активность (a_i):

$$a_1 = \frac{S_1}{S_1^0} = \gamma_1 N_1; \quad a_2 = \frac{S_2}{S_2^0} = \gamma_2 N_2. \quad (7.38)$$

Два уравнения (7.38) содержат три неизвестные (γ_1 , γ_2 , N_1). Привлечение высот ступеней на ХДГ не дает новой информации, поскольку искомые величины входят в виде произведений ($\gamma_i N_i$):

$$H_{12} = H_1^0 a_1 + H_2^0 a_2. \quad (7.39)$$

Из данных по активностям (a_i) можно в принципе найти все три неизвестные величины, используя в качестве дополнительного уравнение Гиббса — Дюгема, связывающего γ_1 и γ_2 . Однако на практике часто встречаются такие конкретные случаи систем, определение физико-химических характеристик которых рациональнее проводить на основе уравнений (7.38) и (7.39). Способ расчета зависит от типа образующегося раствора; поэтому в дальнейшем разберем различные возможные варианты.

а. Совершенный раствор, оба компонента летучие.

Эксперимент можно построить по дифференциальной схеме, измеряя разность высот ступеней на ХДГ (ΔH_1 и ΔH_2). Учитывая, что в этом случае $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, получаем:

$$H_{12} = H_1^0 N_1 + H_2^0 N_2 = H_2^0 - (H_2^0 - H_1^0) N_1, \quad (7.40)$$

откуда (см. обозначения рис. 7.13):

$$\Delta H_1 = (H_2^0 - H_1^0)(1 - N_1), \quad \Delta H_2 = (H_2^0 - H_1^0) N_1. \quad (7.41)$$

Поделив одно из уравнений (7.41) на другое, после преобразований получаем формулу для N_1 :



$$N_1 = \frac{1}{1 + \Delta H_1 / \Delta H_2}. \quad (7.42)$$

Из (7.37) и (7.42) окончательное выражение для определения молекулярного веса одного из компонентов смеси имеет вид:

$$M_1 = \frac{\Delta H_1 G_1}{\Delta H_2 G_2} M_2. \quad (7.43)$$

В табл. 7.16 приведены результаты определения молекулярного веса октана при приготовлении его растворов с гептаном объемным способом (значения G_i рассчитывали с учетом плотности жидкостей). Опыты 1–7 проводили с ограничителем. При уменьшении доли октана в растворе ступень ΔH_2 на выходной кривой сильно размывалась, поэтому H_2^0 и H_{12} определяли в отдельных опытах. Для увеличения точности измеряли ΔH_2 на чувствительных шкалах. Из табл. 7.16 следует, что разброс результатов носит случайный характер, ошибка связана в основном с неточностью измерения ΔH_2 . Среднее значение $M_{1,ср} = 111$ отличается от истинного значения $M_1 = 114$ менее, чем на 3%.

Таблица 7.16. Определение молекулярного веса октана в системе гептан-октан. Колонка (20×0,4 см) заполнена стеклянными шариками, температура колонки — 16°C, скорость потока гелия — 30 мл/мин, отношение количества ограничителя и смеси — 1,5

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
G_2/G_1	2,80	2,73	2,73	2,73	4,86	4,86	4,86	19,5	32,4	97	
M_1	107	105	102	109	118	116	116	114	120	100	111

б. Один из компонентов раствора является нелетучим.

Рассмотрим вывод для случая, когда летучий компонент образует неидеальный раствор. При этом для нелетучего компонента (1) считаем $H_1^0 \approx 0$, тогда

$$H_{12} = H_2^0 \gamma_2 N_2 \text{ и } \Delta H_2 = H_2^0 [1 - (1 - N_1) \gamma_2]. \quad (7.44)$$

Определяя из второго уравнения (7.44) N_1 , с учетом (7.37), после преобразований получаем:

$$M_1 = M_2 \frac{G_1}{G_2} \left(\frac{H_2^0}{\Delta H_2} - 1 \right) \frac{1}{1 + (\gamma_2 - 1) \frac{H_2^0}{\Delta H_2}} \quad (7.45)$$

При $\gamma_2 = 1$ выражение (7.45) упрощается для определения молекулярного веса нелетучего компонента:

$$M_1 = M_2 \frac{G_1}{G_2} \left(\frac{H_2^0}{\Delta H_2} - 1 \right) = M_2 \frac{G_1}{G_2} \frac{H_{12}}{\Delta H_2}. \quad (7.46)$$

Этот же результат можно получить из (7.43), так как при $H_1^0 = 0$ $\Delta H_1 = H_{12}$.

В табл. 7.17 приведены значения молекулярного веса тетрадекана, найденные в опытах с системой гептан-тетрадекан. Опыты проводили в ограничительном режиме. Значения G_1 определяли во время приготовления смеси на аналитических весах. Разброс значений M_1 носит случайный характер, отклонение среднего значения $M_{1,ср} = 197$ от истинного молекулярного веса тетрадекана 198 составляет 0,5 %.

Таблица 7.17. Определение молекулярного веса тетрадекана в системе гептан-тетрадекан. Колонка (20×0,4 см) заполнена стеклянными шариками, температура колонки — 19 °С, скорость потока гелия — 17,2 мл/мин, отношение количества ограничителя и смеси — 1,5; $G_2/G_1 = 1,495$

№ опыта	1	2	3	4	5	6	Среднее значение
M_1	190	196	205	198	192	201	197

По формуле (7.46) проводили определение молекулярного веса сквалана в системе гептан-сквалан. Условия опыта совпадают с указанными для тетрадекана. Величина G_2/G_1 была 1,1; среднее значение по результатам трех измерений составило $M_{1,ср} = 381$, что отличается от истинного значения $M = 428$ более, чем на 10 %. Такое отклонение может быть связано не только с ошибками измерений, но и вызвано отличием γ_2 от 1. При образовании раствора из компонентов, сильно отличающихся по молекулярному весу, возможны отрицательные отклонения от закона Рауля. Формула (7.45) позволяет для веществ с известным молекулярным весом рассчитать γ_2 . Так, для одного из опытов получено $\gamma_2 = 0,965$. Полученные отклонения по знаку и величине соответствуют теории растворов углеводородов с молекулами различных объемов.

в. Оба компонента летучие, раствор реальный и разбавлен по одному из компонентов.

Предположим, что наиболее летучий компонент является основным в растворе; можно принять $\gamma_2 = 1$. В этом случае данных, получаемых из высот ступеней, недостаточно, так как приходится определять три независимые величины: M_1 , γ_1 и N_1 .

Используя результаты хроматографического анализа состава пара над раствором, получим еще одно уравнение для отношения площадей пиков:

$$S_{12} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{H_1^0 N_1 \gamma_1}{H_2^0 N_2} = \frac{H_1^0 N_1 \gamma_1}{H_2^0 (1 - N_1)}. \quad (7.47)$$

Уравнение для разности высот ступеней наиболее летучего компонента в этом случае имеет вид:

$$\Delta H_2 = H_2^0 - H_{12} = (H_2^0 - H_1^0 \gamma_1) N_1. \quad (7.48)$$

Подставляя γ_1 , найденное из (7.47) в (7.48), и решая это уравнение относительно N_1 , получаем:

$$N_1 = \frac{\Delta H_2 / H_2^0 + S_{12}}{1 + S_{12}}. \quad (7.49)$$

Определив из экспериментальных данных N_1 , можно по формулам (7.37) и (7.49) рассчитать M_1 и γ_1 . Таким образом, из одного опыта можно найти сразу две характеристики вещества — молекулярный вес и коэффициент активности. Иллюстрация подобных измерений для определения M_1 и γ_1 октана в растворах его с бензолом приведена на рис. 7.13. Использование отношения площадей пиков $S_{12} = S_1/S_2$ позволяет исключить из расчетов величину пробы, отбираемой на анализ. Поэтому ошибка дозирования на результатах не сказалась. В табл. 7.18 приведены найденные значения M_1 и γ_1 для растворов различного состава. Средняя величина молекулярного веса октана, найденная в этих опытах, составила $M_{1, \text{ср}} = 116$ и отличается от истинного M_1 менее, чем на 2 %.

Таблица 7.18. Определение молекулярного веса и коэффициента активности октана в системе бензол-октан. ХД-колонка (20×0,4 см) заполнена стеклянными шариками, температура — 14 °С, скорость потока гелия — 20 мл/мин. Разделительная колонка (15×0,4 см) заполнена целитом 545 с 5 % сквалана.

Номер опыта	1	2	3	4	5
G_2/G_1	5	4,67	4,74	7,15	4,94
S_{12}	0,06	0,098	0,053	0,052	0,062
N_1	0,121	0,152	0,116	0,095	0,114
M_1	114	94	126	105	123
γ_1	2,44	2,84	1,97	2,77	2,59

Измерение M_1 в реальных растворах в данном случае предполагает выполнение условия $\gamma_2 \approx 1$. Для этого приходится выполнять эксперимент при больших разбавлениях, что приводит к большим ошибкам при измерении ΔH_2 . Достигнуть удовлетворительной точности можно, предъявляя повышенные требования к термостатированию колонки и стабилизируя параметры опыта, чтобы исключить дрейф нулевой линии при работе на чувствительных шкалах.

г. Общий случай реального раствора.

Как уже отмечалось выше, двух уравнений относительно H_{12} и S_{12} недостаточно для определения трех неизвестных величин: γ_1 , γ_2 и N_1 . Поэтому предлагаемая ниже методика физико-химических измерений ХД-методом применима лишь для определения коэффициентов активности компонентов с известным качественным составом. Зная количества компонентов, взятых при приготовлении

смеси (G_i), с учетом известных M_i можно по (7.37) найти мольный состав смеси (N_i). Возможны две схемы измерений: на основании высот ступеней (H_{12}) и отношения площадей пиков в элюентном анализе (S_{12}), либо на основании только хроматографических пиков по формулам (7.38) с использованием S_1 , S_2 , S_1^0 , S_2^0 . При работе по второй схеме необходима хорошая воспроизводимость дозирования проб насыщенного пара над смесью и чистыми компонентами. Измерения можно проводить с использованием одной камеры детектора, при этом исключаются ошибки, связанные с различием калибровочных коэффициентов плеч катарометра.

Последний вариант метода позволяет определять γ_i всех компонентов в растворе с любым числом летучих компонентов смеси, которых можно разделить хроматографически.

В табл. 7.19 приведены результаты определения коэффициентов активности двух компонентов в системе диоксан (1) — циклогексан (2), путем измерения площадей хроматографических пиков. Табличные значения взяты из графиков на рис. 7.3, полученных для данной системы другим ХД-методом, который сопоставим с литературными и табличными данными. Расхождение экспериментальных и табличных значений γ_i соответствует точности рассматриваемых методов измерений и согласуются с данными табл. 7.12.

Таблица 7.19. Коэффициенты активности в системе диоксан-циклогексан

Мольная доля циклогексана, N_2	Диоксан, γ_1		Циклогексан, γ_2	
	эксперимент	табличное	эксперимент	табличное
0,23	0,93	1,15	2,76	2,75
0,32	1,19	1,25	2,35	2,25
0,43	1,53	1,35	1,75	1,80
0,49	1,56	1,45	1,51	1,68
0,50		1,50	1,39	1,70
0,65	1,95	1,95	1,25	1,40

Заключение

Возможности решения различных задач анализа сложных смесей органических соединений существенно расширяются, как показано в работе [68П], при сочетании хромадистилляции с хроматографией (хромато-хромадистилляция) и масс-спектрометрией. Особенно перспективным является сочетание хромадистилляции с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении (ФИАД), которое обеспечивает возможность регистрации масс-спектров аналитов, состоящих из пиков только молекулярного иона (M^+) либо протонированной молекулы (MH^+) [77П]. Кроме того, этот метод обеспечивает возможность регистрации масс-спектров смесей без разделения [78П], число ионов которых соответствует числу компонентов в смеси и каждый пик соответствует M^+ либо MH^+ соответствующего компонента.

Достоинством этого метода масс-спектрометрии по сравнению с методом с электронной ионизацией является то, что фотоионизация происходит внутри ионизационной камеры источника ионов, что позволяет изучать процесс хромадистилляции и оптимизировать его. В частности, в работе [68П] изучен эффект концентрирования более тяжелых примесей на замыкающем фронте основного компонента, выступающего в качестве ограничителя, и показано полное их выделение на этом фронте. Аналогичные исследования с использованием масс-спектрометрии с электронной ионизацией невозможны в связи с выключением катода на время выхода основного по концентрации компонента смеси.

Сочетание хромадистилляции с газовой хроматографией с масс-спектрометрией с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД) позволило проводить прямой анализ больших проб водных растворов (10 мл), 2, 3, 7, 8 тетрахлордифенилоксида (со сбросом воды после хромадистилляционной колонки) [71П]. Предел обнаружения составил около 10–16 %.

Разработан способ анализа больших проб (до 500 мл) органических и водных растворов на содержание следов среднетлетучих органических токсикантов (на уровне 10^{-7} – 10^{-10} %), основанный на сочетании хромадистилляции и капиллярной газовой хроматографии, исключающий попадание растворителя в разделительную колонку [72П].

Сочетание хроматографии и хромадистилляции обеспечивает возможность получения потока паров высокочистого вещества [1], что позволяет использовать в качестве веществ-реагентов в масс-спектрометрии с химической ионизацией пары всех веществ, которые могут быть проанализированы методом газовой хроматографии [79П]. Обычно это невозможно.

Следует отметить, что сочетание газовой хроматографии и хромадистилляции при использовании набивной колонки и пустой трубки обеспечивает возможность получения веществ высокой степени чистоты благодаря удерживанию

более тяжелых примесей на хроматографической и хромадистилляционной колонках. Это открывает новые возможности в получении высокочистых веществ в отличие от существующих подходов к препаративной газовой хроматографии.

Предложен способ анализа смесей, основанный на сочетании капиллярной хромадистилляции и масс-спектрометрии с электронной ионизацией, позволяющий проводить селективную регистрацию примесей в присутствии основного компонента в процессе капиллярной хромадистилляции [75П].

Прямое сочетание хромадистилляции с масс-спектрометрией с ФИАД позволяет, как показано в работе [73П], регистрировать примеси, элюируемые одновременно с основным компонентом, в фронтальной и замыкающей частях ступени и проводить сравнительную оценку качества образцов этанола при наличии эталонных образцов без разделения смеси на компоненты. Такое сочетание открывает новые возможности обнаружения числа неизвестных примесей в чистых веществах без разделения смесей на компоненты, что во многих случаях требует больших затрат времени либо практически невозможно.

Таким образом, развитие хромадистилляции в сочетании с хроматографией и масс-спектрометрией, особенно с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении, позволяет по-новому решать задачи анализа смесей неизвестного состава, особенно в случае высокочистых веществ, обнаружения примесей среднелетучих соединений в водных и органических растворах.

Литература

1. Ревельский И.А., Яновский С.М. Профессор А.А. Жуховицкий и отечественная хроматография // Журнал аналитич. химии, 2018. — Т. 73. — № 7. — С. 552.
2. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. — М.: Гостоптехиздат. — 1962. — 442 с.
3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. — М.: Металлургия. — Издание 4-е. — 1987. — 687 с.
4. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат. — 1960. — 438 с.
5. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. — Л.: Химия. — 1982. — 280 с.
6. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука. — 1958. — 221 с.

Приложение I. Список публикаций по ХД

1. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А. Хрома-
дистилляция // Журн. физ. химии. — 1975. — Т. 49. — С. 2954.
2. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Ревельский И.А., Милли
В. Э-В., Иоонсон В.А., Ахерма Х. Способ разделения и анализа смесей // А.с.
№ 536429 СССР. — 1976. — Б.и. 43. — С. 117.
3. Zhukhovitskii A.A., Yanovskii S.M., Shvarzman V.P. Chromadistillation // *J. Chromatogr.* — 1976. — V. 119. — P. 591.
4. Бурова М.О., Яновский С.М., Ильинская В.В., Зульфугарова Р.А. Хро-
мадистилляционная разгонка смеси // Заводская лаборатория. — 1976. —
Т. 42. — С. 1050–1054.
5. Бурова М.О. Влияние адсорбционных эффектов на характеристики удержи-
вания в газо-жидкостной хроматографии // Автореферат на соискание уч.
ст. к.х.н. — М.: ВНИГНИ. — 1976. — 153 с.
6. Жуховицкий А.А., Шварцман В.П., Яновский С.М. Ограничительная хрома-
тография и хромадистилляция // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 234 — № 1. —
С. 76.
7. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Алкснис О.Н., Соколов А.В. Капиллярная
хромадистилляция // Заводская лаборатория. — 1977. — Т. 43. — № 9. — С. 1053.
8. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. Хромадистилляция // Сб.
Хроматография (Итоги науки и техники). — М.: ВИНТИ. — 1978. — Т. 2. —
С. 49.
9. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Синельников А.В., Охот-
ников Б.П., Ревельский И.А. Способ разделения и анализа жидких смесей // *А.с. № 600441 СССР.* — 1978. — Б.и. № 12. — С. 168.
10. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. Ограничительная хрома-
дистилляция // Журн. физ. химии. — 1978. — Т. 52. — № 6. — С. 1442.
11. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П., Силаева И.А. Хромато-
графия при больших дозах (хромадистилляция) // Журн. физ. химии. — 1978. —
Т. 52. — № 4. — С. 817.
12. Яновский С.М., Силаева И.А., Алкснис О.Н., Бирун Г.С. Равновесная хрома-
дистилляция // Журн. физ. химии. — 1978. — Т. 52. — № 8. — С. 2051.
13. Яновский С.М., Бирун Г.С., Пасторе Г.Л. Неравновесная хромадистилля-
ция. — 1978. — Т. 52. — № 8. — С. 2057.
14. Кан Т.П., Яновский С.М., Жуховицкий А.А. Определение состава и физико-
химических свойств бинарных растворов по скорости движения фронта жид-
кости на слое носителя в токе газа // Заводская лаборатория. — 1978. — Т. 44. —
№ 8. — С. 1310.



15. Бурова М. О., Яновский С. М., Жуховицкий А. А. Устранение адсорбционных эффектов при хроматографическом измерении термодинамических характеристик растворов // Журн. физ. химии. — 1978. — Т. 52. — № 4. — С. 1017.
16. Яновский С. М., Шварцман В. П., Жуховицкий А. А. Хромадистилляция // Сб. Новые сорбенты для молекулярной хроматографии. Тр. По газовой хроматографии / Под ред. Сакодынского К. И. — М.: НИИТЭХИМ. — 1978. — № 2. — С. 49.
17. Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Яновский С. М., Ревельский И. А., Бирун Г. С. Способ определения физико-химических свойств жидкостей // А.с. № 699419 СССР. — 1979. — Б.и. № 43. — С. 182.
18. Кан Т. П., Силаева И. А., Шварцман В. П., Яновский С. М. Хромадистилляция растворов различных типов // Журн. физ. химии. — 1979. — Т. 53. — № 2. — С. 451.
19. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Бурова М. О., Яновский С. М., Малинов Я. И., Ротин В. А., Якутина С. И. Способ разделения и анализа смесей жидкостей // А.с. № 661330 СССР. — 1979. — Б.и. № 17. — С. 158.
20. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Новикова Л. Г., Яновский С. М., Похвиснев Ю. В., Григорьев Г. А. Способ анализа примесей в жидкостях // А.с. № 654895 СССР. — 1979. — Б.и. № 12. — С. 171.
21. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Яновский С. М., Новикова Л. Г. Хромадистилляционное обогащение и анализ примесей // Журн. аналит. химии. — 1979. — Т. 34. — № 3. — С. 545.
22. Яновский С. М., Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Алкснис О. Н. Хромадистилляционное определение примесей в воде // Журн. аналит. химии. — 1980. — Т. 35. — № 10. — С. 1965.
23. Жуховицкий А. А., Охотников Б. П., Яновский С. М., Бирун Г. С., Авгуль Т. В., Шварцман В. П. Хроматермодистилляционный способ определения примесей в жидкости // А.с. № 737828 СССР. — 1980. — Б.и. № 20. — С. 218.
24. Яновский С. М., Кан Т. П. Вакантная хроматография паров, близких к насыщенным // Журнал. физ. химии. — 1980. — Т. 54. — № 3. — С. 724.
25. Яновский С. М., Кан Т. П., Жуховицкий А. А. Весовой метод определения коэффициентов активности компонентов раствора // Журнал. физ. химии. — 1980. — Т. 54. — № 3. — С. 737.
26. Жуховицкий А. А., Хохлов В. Н., Кан Т. П., Яновский С. М. Способ определения состава жидких смесей и свойств жидкостей // А.с. № 708219 СССР. — 1980. — Б.и. № 1. — С. 169.
27. Жуховицкий А. А., Малинов Я. И., Зульфугарова Р. А., Яновский С. М. Устройство для создания температурного поля при разделении смесей // А.с. № 748242 СССР. — 1980. — Б.и. № 26.

28. Жуховицкий А.А., Кан Т.П., Яновский С.М., Корольков А.В., Калмановский В.И. Хромадистилляционный способ анализа смесей // А.с. № 787984 СССР. — 1980. — Б.и. № 46. — С. 212.
29. Жуховицкий А.А., Силаева И.А., Яновский С.М. Хромадистилляционный способ анализа смесей // А.с. № 742790 СССР. — 1980. — Б.и. № 23. — С. 217.
30. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Бурова М.О., Алкснис О.Н., Зульфугарова Р.А., Малинов Я.И // Химия и технология топлив и масел. — 1980. — Т. 1. — С. 57.
31. Жуховицкий А.А., Шварцман В.П., Яновский С.М., Малисова А.Д. Хромадистилляционный способ разделения жидких смесей // А.с. № 775689 СССР. — 1980. — Б.и. № 40. — С. 238.
32. Жуховицкий А.А., и др // Сб. Хроматография (Сер. Итоги науки и техники) / Под ред. Жуховицкого А.А. — М: Изд-во ВИНТИ. 1980. — Т. 3. — С. 29.
33. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Алкснис О.Н., Бирун Г.С // Сб.: Новые исследования и разработки в области АСУ в нефтяной и газовой промышленности. Киев: Киевский ин-т автоматики. — 1980. — С. 9.
34. Жуховицкий А.А., Малисова А.Д., Яновский С.М., Шварцман В.П. Хромадистилляционный способ разделения жидких смесей // А.с. № 868585 СССР. — 1981. — Б.и. № 36. — С. 195.
35. Жуховицкий А.А., Малисова А.Д., Яновский С.М., Шварцман В.П. Непрерывная хромадистилляция // Журн. физ. химии. — 1981. — Т. 55. — № 2. — С. 433.
36. Жуховицкий А.А., Яновский С.М. Применения хромадистилляции (обзор) // Заводская лаборатория. — 1981. — Т. 47. — № 2. — С. 7.
37. Яновский С.М., Бирун Г.С., Жуховицкий А.А. Хроматермодистилляция и перегруженная хроматермография // Журн. физ. химии. — 1981. — Т. 55. — № 7. — С. 1813.
38. Яновский С.М // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3. — № 4. — С. 332.
39. Кан Т.П., Яновский С.М., Жуховицкий А.А. Высокотемпературная микрохромадистилляция // Журн. физ. химии. — 1981. — Т. 55. — № 5. — С. 1232.
40. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Алкснис О.Н., Шварц И.А. Хромадистилляционный способ определения примесей в жидкостях // А.с. № 819715 СССР. — 1981. — Б.и. № 13. — С. 192.
41. Бурова М.О., Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Вигдергауз М.С., Зульфугарова Р.А // Сб.: Автоматизированные системы управления в нефтяной и газовой промышленности. — Киев. Киевский ин-т автоматики. — 1981. — С. 31.
42. Вигдергауз М.С., Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Усачёва Г.М., Яновский С.М // Сб.: Успехи газовой хроматографии / Под ред. Вигдергауза М.С. — Казань: ИОФХ АН СССР. — 1982. — № 6. — С. 79.



43. Яновский С. М., Жуховицкий А. А., Бурова М. О., Бирун Г. С., Алкснис О. Н. // В сб.: Хроматографические методы и их применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Тр. I международной конференции стран СЭВ. Братислава. — 1982. — С. 273.
44. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Авкянц С. П., Черняга Б. С., Бирун Г. С., Охотников Б. П., Жуховицкий А. А. Хромадистилляционный способ определения примесей в жидкостях // А. с. № 911328 СССР. — 1982. — Б. и. № 9. — С. 199.
45. Алкснис О. Н., Яновский С. М. Визуальная хромадистилляция // Журн. физ. химии. — 1982. — Т. 56. — № 3. — С. 681.
46. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Жуховицкий А. А., Охотников Б. П. // Журн. аналит. химии. — 1982. — Т. 37. — №. — С. 128.
47. Жуховицкий А. А., Малисова А. Д., Яновский С. М. Непрерывная ХД // Сб.: Новое в теории и практике хроматографии. Тезисы докладов областной межотраслевой научно-технической конференции. — Куйбышев. — 1982. — С. 5.
48. Яновский С. М., Алкснис О. Н., Жуховицкий А. А. Ввод больших проб в капиллярную колонку // Журн. аналит. химии. — 1983. — Т. 38. — № 10. — С. 1764.
49. Берман А. М., Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Хромадистилляционный способ анализа жидких смесей // А. с. № 1018010 СССР. — 1983. — Б. и. № 18. — С. 147.
50. Кан Т. П., Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Хромадистилляционный способ анализа жидких смесей // А. с. № 1037173 СССР. — 1983. — Б. и. — № 31. — С. 174.
51. Бурова М. О., Вигдергауз М. С., Жуховицкий А. А., Малинов Я. И., Смаль Л. И., Яновский С. М. Хромадистилляционная разгонка для определения высококипящих компонентов в нефтепродуктах // Заводская лаборатория. — 1983. — Т. 49. — № 12. — С. 3.
52. Бирун Г. С. Применение метода перегруженной хроматографии (хромадистилляции) для определения примесей в воде // Диссертации к. х. н. — 1983. — 150 с.
53. Жуховицкий А. А., Кан Т. П., Яновский С. М. Хромадистилляционный способ определения физико-химических свойств жидких смесей // А. с. № 1089513 СССР. — 1984. — Б. и. — № 16.
54. Жуховицкий А. А., Яновский С. М., Бурова М. О., Леонтьева С. А., Михайлов И. А., Никаноров Е. М., Юдович В. Б. Хромадистилляционный способ определения фракционного состава сложной смеси по температурам кипения // А. с. № 1109632 СССР. — 1984. — Б. и. — № 31.
55. Малисова А. Д. Непрерывный метод разделения жидких смесей на основе хромадистилляции // Дис. канд. хим. наук. — М: МГУ. — 1984. — 144 с.
56. Малисова А. Д., Аранович Г. Л., Жуховицкий А. А., Яновский С. М. Размывание границ зон и зависимость разделения от параметров в непрерывной ХД // Журн. физ. химии. — 1984. — Т. 58. — № 6. — С. 1495.

57. Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Берман А.М., Яновский С.М. и др. Высоко-температурная разгонка нефтепродуктов и сырых нефтей // Тезисы доклада на Всесоюзной конференции. — Тбилиси. — 1984. — С. 85.
58. Бирун Г.С., Немцев В.А., Бурова М.О., Хохлова А.Д., Яновский С.М. Комбинированный ХД метод определения нефтепродуктов в воде // Журн. аналит. химии. — 1985. — Т. 40. — № 4. — С. 731.
59. Яновский С.М., Жуховицкий А.А., Алкснис О.Н // Сб. Газовая хроматография в химии и нефтехимии. — М.: ИНХС АН СССР. — 1985. — С. 84.
60. Жуховицкий А.А., Бурова М.О., Яновский С.М., Берман А.М. Хромадистилляционная разгонка нефтепродуктов // Сб. Газовая хроматография в химии и нефтехимии. — М.: ИНХС АН СССР. — 1985. — С. 78.
61. Берман А.М., Золотарёв П.П., Яновский С.М. Размывание замыкающей границы зоны в хромадистилляции // Журн. физ. химии. — 1985. — Т. 59. — № 1. — С. 135.
62. Яновский С.М. Применение ХД для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей // Успехи химии. — 1986. — Т. 55. — № 7. — С. 1162.
63. Бугоркова Л.А., Квасова В.А., Леонтьева С.А., Берман А.М. Применение хромадистилляционной разгонки для построения кривой ИТК // Тезисы доклада на Всесоюзном совещании. Ярославль. — 1986. — С. 43.
64. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Берман А.М. и др. Хромадистилляционная разгонка нефтепродуктов с определением остатка // Тезисы доклада на IX Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. Куйбышев. — 1987. — С. 235.
65. Берман А.М., Жуховицкий А.А., Яновский С.М. Определение начала кипения и величины остатка при ХД разгонке нефтепродуктов, кипящих в широком интервале температур // Сб.: Разработка хроматографической аппаратуры и совершенствование методов хроматографического анализа. Киев. — 1988. — С. 63.
66. Гугля Е.Б. Жидкостная хроматография при ограниченной растворимости // Диссертация к.х.н. — 1988. — 1–80 с.
67. Ревельский И.А., Зирко Б.И., Жуховицкий И.А., Караваева В.Г., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. Определение парциального давления вещества и оценка достоверности литературных данных // Журн. физ. химии. — 1989. — Т. 63. — № 9. — С. 2308.
68. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. Сочетание хромадистилляции и хромато-хромадистилляции с масс-спектрометрией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 1990. — № 7. — С. 24–27.
69. Берман А.М. Хромадистилляционный метод определения фракционного состава нефтей и высококипящих нефтепродуктов // Дис. канд. хим. наук. М.: — ВЗИПП. — 1990. — 132 с.



70. Ревельский И. А., Митрошков А. В., Подсобляев А. П., Егоров В. В., Костяновский Р. Г. Разложение 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина в водно-метанольном растворе под действием г-излучения // Журн. физ. химии. — 1992. — Т. 66. — № 3. — С. 790.
71. Ревельский И. А., Яшин Ю. С., Жуховицкий А. А., Костяновский Р. Г., Курочкин В. К. // Обнаружение 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина в воде с использованием хромато-масс-спектрометрии в сочетании с хромадистилляцией // Заводская лаборатория. — Диагностика материалов. 1992. — Т. 58. — № 9. — С. 24–27.
72. Лазутин М. Г. Газохроматографическое определение следов органических токсикантов различной летучести в водных и органических растворах // Дис. канд. хим. наук. — М.: МГУ. — 1999.
73. Яшин Ю. С., Ревельский И. А., Глазков И. Н., Тихонова И. Н., Вулых П. П. Применение масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении в сочетании с хромадистилляцией для сравнительной оценки качества образцов этилового спирта // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2006. — Т. 72. — № 11. — С. 3–6.
74. Силаева И. А. Развитие теории и разработка методов применения высококонцентрационной хроматермографии // Диссертация к.х.н. М.: — ВНИГНИ — 1974. — 141 с.
75. Чепелянский Д. А. Новые подходы к анализу смесей летучих и средне летучих соединений методами ГХ и ГХ/МС, основанные на использовании хромадистилляции // Диссертация к.х.н. — М.: — МГУ Хим. фак. — 2014. — 120 с.
76. Кан Т. П. Исследование влияния адсорбции на эффективность и селективность хроматографического разделения на твердых и жидких фазах // Диссертация к.х.н. — М.: ВНИГНИ. — 1975. — 128 с.
77. Ревельский И. А., Яшин Ю. С., Вознесенский В. Н., Курочкин В. К., Костяновский Р. Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении n-алканов, спиртов, кетонов, сложных эфиров и аминов / Изв. АН СССР, Серия химическая, 1986. — № 9. — С. 1987–1992.
78. Ревельский И. А., Яшин Ю. С., Курочкин В. К., Костяновский Р. Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении и анализ многокомпонентных смесей без разделения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — Т. 57. — № 3. — С. 1–4 (1991).
79. Ревельский И. А., Яшин Ю. С., Володин В. Н., Костяновский Р. Г., Курочкин В. К. Хромато-масс-спектрометр. Авторское свидетельство № 1670597, 1991.
80. Гуляев И. В., Чепелянский Д. А., Ревельский И. А., Ревельский А. И. Капиллярная хромадистилляция в сочетании с масс-спектрометрией и определение примесей в органических растворах / Масс-спектрометрия, 2012. — Т. 9. — № 2. — С. 117–120.