

*Ю. И. Холькин,
В. М. Резников,
А. И. Чащина*

Разработка хроматографического метода анализа фурфурола

В течение 1958—59 гг. на кафедре химической технологии древесины был разработан хроматографический метод анализа фурфурола.

Необходимость проведения этих работ была вызвана тем, что в настоящее время промышленность не имеет достаточно надежного метода анализа технических образцов фурфурола. При определении содержания фурфурола в технических продуктах применяется бромид-броматный метод, который дает весьма неточные данные ввиду присутствия многих примесей, искажающих результаты опыта. Метод определения скипидара по отслаиванию при разбавлении фурфурола водой является еще менее точным и часто дает произвольные результаты.

Учитывая то, что в текущем семилетии в нашей стране будет создана мощная фурфурольная промышленность и в связи с началом широкого применения фурфурола в промышленности основного органического синтеза, вопросы качества товарной продукции приобретают первостепенное значение, и надежные методы анализа необходимы как для заводов, вырабатывающих фурфурол, так и для заводов-потребителей.

В последние годы в аналитической практике широкое применение находят хроматографические методы анализа, основанные на разделении смеси веществ на составные части; это разделение происходит, если имеют место количественные или качественные различия во взаимодействии компонентов смеси с адсорбентом, через слой которого производится пропускание исследуемого образца.

В практике анализа продуктов фурфурольного производства колоночные хроматографические методы до настоящего времени не применялись, в связи с чем публикуемая статья является первым опытом применения хроматографического метода для анализа многокомпонентных фурфуролсодержащих систем.

Во всех проведенных опытах применялась колоночная хроматография, которая имеет большие возможности для успешного разделения различных смесей ввиду широкого многообразия применяемых адсорбентов и позволяет производить точную интерпретацию опытных данных.

Процесс хроматографического анализа смеси веществ на колонке, заполненной адсорбентом, складывается из двух основных стадий: а) получение первичной хроматограммы; б) качественный и количественный анализ хроматограммы. Первичная хроматограмма получается при пропускании через колонку анализируемой смеси и состоит из ряда зон; нижняя зона содержит одно вещество из смеси веществ, присутствующих в исходном образце; вторая зона — два вещества и т. д. Верхняя зона содержит исходную смесь веществ.

При промывке первичной хроматограммы чистым растворителем происходит разделение зон отдельных веществ, входящих в исходную смесь и при достаточном различии в адсорбционной способности отдельных компонентов смеси может быть достигнуто их полное разделение. На этом принципе основан элюэнтный анализ. Если же промывку колонки проводить исходной анализируемой смесью, то первичная хроматограмма перейдет в фильтрат, отдельные фракции которого могут быть подвергнуты анализу. Этот метод получил название фронтального анализа.

Для анализа фурфурола нами первоначально был применен элюэнтный анализ. Предварительно была изучена адсорбция фурфурола из различных растворителей [1] на активной окиси алюминия.

В последующих опытах [2] было установлено, что при применении элюэнтного анализа возможно разделение на хроматографической колонке веществ, содержащихся в продуктах фурфурольного производства.

В то же время было установлено [3], что элюэнтный метод анализа не обеспечивает получение количественных данных при анализе технических образцов фурфурола, так как применение растворителей значительно уменьшает и без того низкую концентрацию примесей, кроме того имеет место размывание зон, которое происходит в процессе элюирования.

В связи с этим основные исследования [4] проводились с применением фронтального метода анализа, который не требует разбавления исследуемого образца органическим растворителем (функции растворителя выполняет фурфурол), и обеспечивает

получение количественных данных по содержанию важнейших примесей в технических образцах фурфурола.

Экспериментальная часть

При разработке хроматографического метода анализа были выяснены закономерности между количеством примесей, содержащихся в фурфуроле и формой выходной кривой фронтального анализа, взаимное влияние органических примесей на точность анализа; влияние температуры, геометрических размеров колонки, скорости фильтрации и других условий проведения опыта.

Исследования проводились на установке, схема которой изображена на рис. 1.

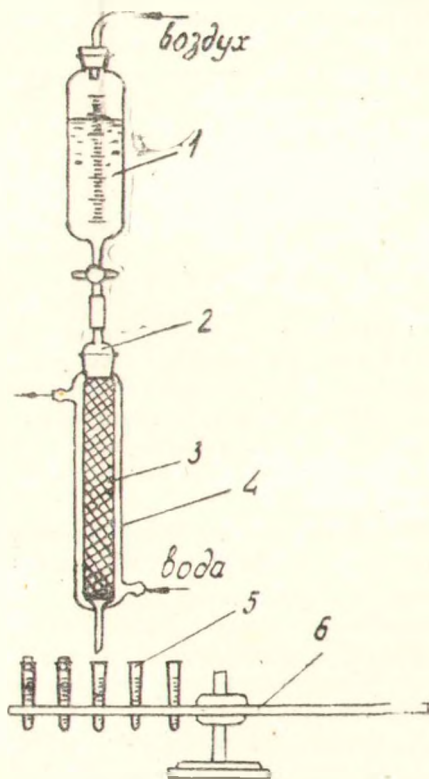


Рис. 1. Схема установки для хроматографического анализа фурфурола

Стеклянная хроматографическая колонка (3) заполнялась определенным количеством сухого гранулированного адсорбента.

в качестве которого применялась окись алюминия для хроматографии, активность II. Размеры зерен окиси алюминия (измерены микроскопическим методом) были в пределах 0,02—0,12 мм. Водяная рубашка (4) служит для термостатирования колонки. Колонка закрывалась шлифованной стеклянной пробкой (2).

Исследуемый фурфурол подавался в колонку из воронки (1), а полученный фильтрат собирался в градуированные приемники (5), укрепленные на дисковом вращающемся штативе (6).

Для регулирования скорости фильтрации применялось избыточное давление, создаваемое подачей воздуха в верхнюю часть воронки. Величина избыточного давления замерялась ртутным манометром. С помощью рефрактометра определялся показатель преломления каждой фракции; в случае необходимости определялось содержание скипидара, фурфурола и кислот по общепринятым методикам. По данным анализа строились выходные кривые в координатах: показатель преломления — объем фильтрата, отнесенный на 1 грамм адсорбента.

Термостатирование рефрактометра и хроматографической колонки осуществлялось с помощью универсального термостата типа Wobser U—8.

Предварительные исследования*) показали, что выходная кривая фронтального анализа фурфурола имеет две ступеньки. Высота которых зависит от содержания в фурфуроле скипидара и воды (рис. 8). Эти примеси являются основными в фурфуроле-сырце и техническом фурфуроле, получаемом из паров самоиспарения гидролизата. Знание содержания этих примесей является важным как для контроля технологического процесса, так и при анализе качества готовой продукции.

Изучение всех факторов, влияющих на данные фронтального анализа фурфурола, производилось с применением как модельных растворов, так и технических продуктов.

А. Разработка условий проведения хроматографического анализа фурфурола.

1. Температура проведения опыта.

При проведении хроматографических анализов обычно пренебрегают влиянием температуры опыта на данные анализа, выполняя работы при комнатной температуре без специального термостатирования хроматографической колонки.

При разработке количественного метода анализа, применимого в условиях лабораторий с широким интервалом колебаний комнатной температуры, представляло интерес выяснить влияние температуры на точность результатов анализа. В свя-

*) В проведении предварительных исследований участвовали А. С. Холькина и Г. Д. Понуров.

зи с этим проведена серия фронтальных анализов образцов технического фурфурола при различных температурах опыта. Температура менялась в пределах 10—50°C; для термостатирования хроматографических колонок устанавливался дополнительный термостат. За исключением температуры все остальные условия работы во всех опытах поддерживались строго постоянными.

В процессе анализа отбиралось 25—30 фракций фильтрата, в каждой фракции определялось значение показателя преломления при 25°C и по результатам определений строились выходные кривые (рис. 2). Из приведенных данных видно, что температура оказывает значительное влияние на высоту ступенек на выходной кривой фронтального анализа фурфурола. Кроме того, с увеличением температуры уменьшается величина удерживаемого объема компонентов, что ясно видно при сравнении кривых рисунка 2.

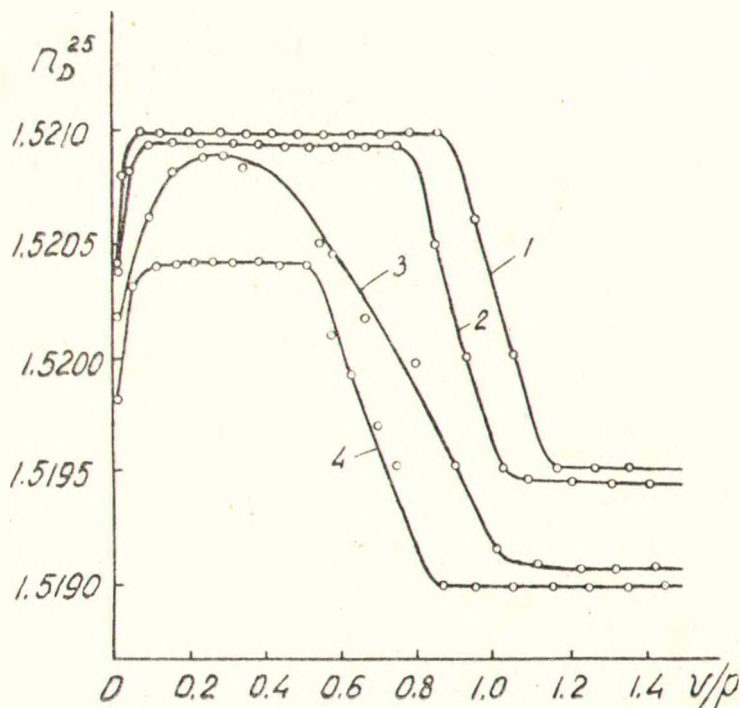


Рис. 2. Влияние температуры на выходные кривые хроматографического анализа технического фурфурола (1—10°C; 2—25°C; 3—40°C; 4—50°C).

Таким образом, для получения точных данных необходимо термостатирование колонки в процессе проведения анализа. Все последующие опыты проводились при постоянной температуре 25°C; эта температура является более удобной в связи с тем, что измерения показателя преломления производятся также при 25°C, что позволяет использовать в схеме установки только один термостат.

2. Влияние скорости фильтрации исследуемого образца.

Значительное изменение скорости фильтрации при проведении хроматографического анализа оказывает определенное влияние на установление адсорбционного равновесия в системе: поглощаемое вещество—адсорбент. В связи с этим форма выходной кривой, главным образом резкость фронта определяемого вещества, может меняться при значительном изменении скорости фильтрации исследуемого образца через столбик адсорбента.

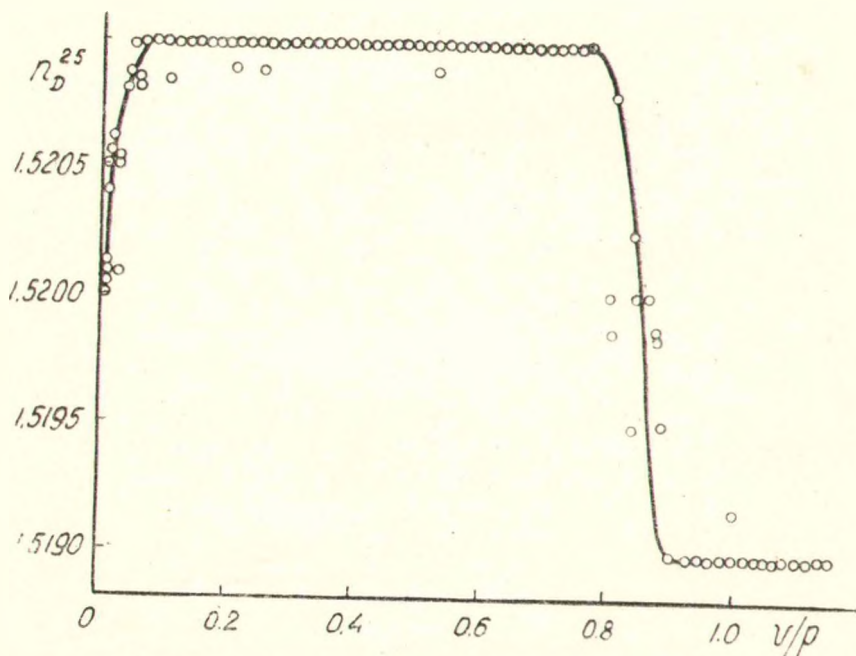


Рис. 3. Выходная кривая семи анализов технического фурфурола, проведенных при различных скоростях фильтрации.

С практической точки зрения более желательна высокая скорость фильтрации, при которой требуется меньшее время на проведение анализа.

Для изучения влияния скорости фильтрации на результаты опыта и на время, необходимое для анализа, проведена серия опытов, в которых скорость фильтрации менялась в пределах 0,06—1,25 мл в минуту. Скорость фильтрации образца фурфурола регулировалась путем изменения давления в системе.

Результаты семи фронтальных анализов технического образца фурфурола, проведенных при различных скоростях фильтрации, представлены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что результаты анализа практически не меняются при изменении скорости фильтрации образца и выбранном интервале и выходные кривые налагаются друг на друга. В связи с этим имеется возможность для регулирования в широких пределах времени, необходимого для проведения анализа, что иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Влияние скорости фильтрации на время проведения опыта*)

№№ п-п	Избыточное давление в системе мм рт. ст.	Скорость фильтрации (мл/мин)	Время проведения опыта (мин)
1	0	0,063	240
2	50	0,19	82
3	100	0,41	37
4	150	0,50	30
5	200	0,57	27
6	300	0,97	15
7	400	1,24	12

Как видно из таблицы 1 увеличение давления в системе позволяет уменьшить время, необходимое для проведения фронтального анализа. Наиболее удобной является скорость фильтрации 0,6—1 мл/мин, которая обеспечивается избыточным давлением 200—300 мм ртутного столба; при этом время анализа составляет 15—25 минут. При более высоком давлении затрудняется точный отбор фракций фильтрата в связи с высокой скоростью фильтрации.

3. Влияние геометрических размеров колонки.

Для выбора наиболее пригодной хроматографической колонки проведены исследования по фронтальному анализу тех-

*) На скорость фильтрации значительное влияние оказывают геометрические размеры колонки. Приведенные в таблице 1 результаты получены при фильтрации фурфурола через столбик окиси алюминия диаметром 11 мм и высотой 100 мм.

нического фурфурола на колонках, у которых отношение высоты столбика адсорбента к диаметру колонки колебалось в пределах 2,27—18,2, что достигалось изменением высоты столбика адсорбента от 25 до 200 мм.

Результаты опытов показали, что с увеличением высоты столбика адсорбента при постоянном значении диаметра колонки происходит пропорциональное увеличение величины удерживаемого объема воды, содержащейся в фурфуроле (рис. 4), что объясняется увеличением количества адсорбента, загружаемого в колонку. С повышением высоты столбика адсорбента происходит также размывание ступеньки; фронт зоны получается нерезким. При применении высоких колонок требуется большое количество образца для проведения анализа, что в ряде случаев бывает нежелательным.

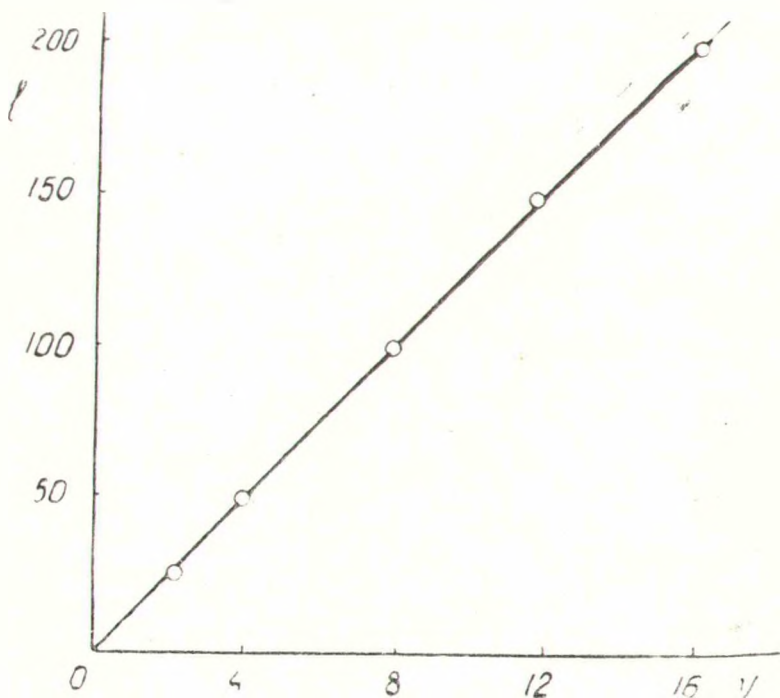


Рис. 4. Зависимость величины удерживаемого объема воды (V мл) от высоты столбика адсорбента (l , мм).

Высота ступенек изменяется незначительно при изменении геометрических размеров хроматографических колонок, однако при количественных определениях этим влиянием пренебрегать

нельзя, в связи с чем желательна применение колонок со стандартными геометрическими размерами. Практически наиболее удобной для анализа фурфурола является хроматографическая колонка с внутренним диаметром 11 мм и высотой столбика адсорбента 100 мм. В этом случае адсорбент занимает объем 9,5 мл; при применении сухого метода набивки колонки вес окиси алюминия составляет $10,38 \pm 0,002$ г, насыпной вес адсорбента колеблется в пределах 1,09—1,10 г/мл.

4. Выбор условий отбора фракций фильтрата.

Наиболее удобным и точным является непрерывный контроль за показателем преломления фильтрата, который обеспечивается при применении проточного рефрактометра с автоматической записью показаний. Однако, в связи с дефицитностью этих приборов в лабораторной практике обычно используются рефрактометры марок РЛУ, РПЛ, ИРФ и другие. Поэтому фильтрат необходимо отбирать в виде отдельных фракций. Объем и количество отбираемых фракций фильтрата влияет как на точность данных анализа, так и на время выполнения опыта.

Особая тщательность необходима при отборе первых фракций фильтрата, объем которых должен быть минимальным. Для рефрактометрического анализа достаточен объем 0,1 мл (3 капли жидкости), в связи с чем в большинстве опытов объем первой фракции принят равным 0,1 мл. При изменении объема первой фракции возникает погрешность в определении скинпидара; так например, если объем первой фракции будет составлять 0,5 мл и выше, первая ступенька на выходной кривой может вообще не появиться.

Следует отметить, что точность определений возрастает при увеличении числа отбираемых фракций и уменьшении их объема. Однако с увеличением числа фракций увеличивается время, необходимое для проведения рефрактометрического анализа фильтрата. Наиболее удобным является следующий порядок отбора фракций фильтра: объем 1-й фракции — 0,1 мл; 2-й фракции — 0,2 мл; 3-й фракции — 0,3 мл; 4—10 фракций — по 0,5 мл и объем последующих фракций по 1 мл.

При выполнении массовых анализов технических продуктов объем четвертой и последующих фракций может быть значительно увеличен без существенного снижения точности хроматографического анализа фурфурола. Число отбираемых фракций в этом случае составляет 10—12 для фурфурола-сырца и 15—17 для технического фурфурола.

Б. Изучение влияния органических примесей на данные хроматографического анализа фурфурола.

В процессе самоиспарения гидролизата, наряду с фурфуро-

лом, скипидаром и водой испаряются многочисленные летучие органические вещества, которые не удается полностью отделить от фурфурола при его дальнейшей очистке. В связи с этим в технических продуктах и полупродуктах могут находиться в небольших концентрациях различные примеси, такие как органические кислоты, спирты, кетоны, эфиры, альдегиды и др.

Несмотря на то, что концентрация этих веществ в технических продуктах не превышает 0,1%, было необходимо изучить их влияние на данные хроматографического анализа.

Влияние органических примесей изучалось путем проведения фронтальных анализов образцов чистого и технического фурфурола, содержащих в определенных концентрациях воду, скипидар и органические добавки.

Проведено две серии опытов. В первой серии опытов изучено хроматографическое поведение систем, содержащих значительные концентрации органических добавок (2% и выше). Проведение этой серии опытов предпринято для получения данных о влиянии больших концентраций органических примесей на выходную кривую анализа фурфурола; влияние примесей в этом случае проявляется довольно значительно. Результаты первой серии опытов позволили выявить местоположение ступенек примесей на выходных кривых, что необходимо для расшифровки кривых в последующих опытах.

Изучено влияние следующих органических веществ: уксусной и муравьиной кислот, этилового и метилового спиртов, этилацетата, уксусного и муравьиного альдегидов и ацетона. Для приготовления растворов применялась уксусная кислота реактив квалификации «хчт», ацетон квалификации «чда», уксусный альдегид с показателями по ТУ-2633—51, метанол с температурой кипения 64—65°C, этанол с температурой кипения 77—78°C, этилацетат с температурой кипения 77°C и муравьиная кислота реактив квалификации «чда».

Примесями, постоянно сопутствующими фурфуролу, являются органические кислоты, полностью не удаляемые при очистке фурфурола, вследствие их летучести, и образующиеся при автоокислении фурфурола. В связи с этим исследования с растворами органических кислот в фурфуроле проведены более подробно.

Исследовано поведение модельных растворов уксусной кислоты как в техническом, так и в чистом фурфуроле. Результаты фронтальных анализов приведены на рис. 5. Из приведенных данных видно, что при достаточно высокой концентрации кислоты на выходных кривых появляется характерный минимум, высота которого изменяется пропорционально изменению концентрации кислоты в фурфуроле. Аналогичный минимум образуется и на выходной кривой фронтального анализа раствора муравьиной кислоты в фурфуроле. Ступенька органиче-

ских кислот расположена примерно в том же месте, где находится ступенька воды; однако имеется существенное различие между ними, заключающееся в образовании минимума, который отсутствует на выходной кривой фронтального анализа фурфуrolа, содержащего только воду.

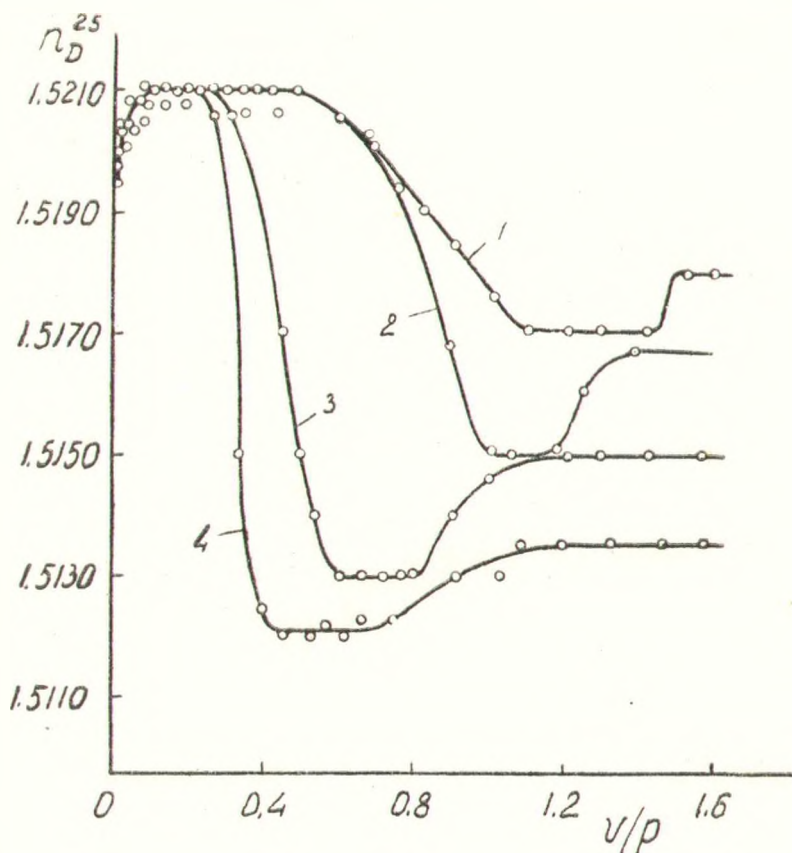


Рис. 5. Выходные кривые хроматографического анализа растворов уксусной кислоты в техническом фурфуроле. (1 — концентрация уксусной кислоты 0,5 %; 2—1 %; 3—3 %; 4—4 %).

При хроматографическом анализе растворов метилового и этилового спиртов в фурфуроле на выходных кривых также образуется минимум, появляющийся после отбора 4—5 мл фильтрата. В этом случае площадка чистого фурфуrolа, соответствующая первым фракциям фильтрата, значительно меньше, чем при анализе растворов органических кислот и воды в фурфуроле. Действие спиртов, также как и действие органиче-

ских кислот, должно проявляться в зоне второй ступеньки выходной кривой фронтального анализа фурфурола, высота которой характеризует содержание воды в исследуемом образце.

Совершенно иная картина наблюдается при фронтальном анализе фурфуrolьного раствора этилацетата (концентрации 1,95%), присутствие которого сказывается на высоте первой ступеньки выходной кривой, высота которой характеризует содержание скипидара.

Более сложное действие оказывают уксусный и муравьиный альдегиды, которые при достаточно высокой концентрации (1—2%) могут значительно изменить форму выходной кривой фронтального анализа фурфурола.

Хроматографический анализ 2% раствора ацетона в фурфуролe показал, что ацетон образует ступеньку на выходной кривой при отборе 12—13 мл фильтрата, т. е. примерно в зоне ступеньки, образуемой водой.

Во второй серии опытов проведено изучение влияния малых количеств органических примесей на точность хроматографического анализа модельных растворов фурфурола, содержащих определенное количество воды и скипидара. Исследования проводились с образцами фурфурола, содержащими органические добавки в количестве 3—5 граммов на литр, что в несколько раз превышает концентрацию этих примесей в технических продуктах. Найдено, что при концентрации органических кислот ниже 0,5% их присутствие практически не сказывается на результатах анализа. Так, например, высота второй ступеньки исходного модельного раствора $\Delta n D^{25} \cdot 10^4 = 40$ ед.; при прибавлении к раствору 0,502% муравьиной кислоты высота ступеньки сохраняется равной 40. При прибавлении 0,513% уксусной кислоты $\Delta n D^{25} \cdot 10^4 = 42$ ед., т. е. несколько увеличивается; при более низкой концентрации уксусной кислоты увеличения высоты ступеньки не происходит.

Подобным же образом исследовано влияние малых количеств других указанных выше органических веществ и установлено, что метанол при концентрации ниже 0,5%, этиловый спирт 0,1%, уксусный альдегид, формальдегид, ацетон и этилацетат 0,2% практически не оказывают влияния на точность хроматографического анализа технических образцов фурфурола.

В. Построение калибровочных кривых. Методика хроматографического анализа фурфурола-сырца и технического фурфурола.

Как упоминалось выше, выходная кривая хроматографического анализа фурфурола имеет две ступеньки; высота первой ступеньки пропорциональна концентрации скипидара в фурфуролe, высота второй ступеньки пропорциональна содержанию воды.

Для построения калибровочных кривых, выражающих зависимость высоты ступеньки от концентрации примесей в фурфуроле, проведено изучение трех систем: фурфурол-скипидар, фурфурол-вода и фурфурол-скипидар-вода.

1. Система фурфурол-вода. Построение калибровочной кривой для системы фурфурол—вода проводилось путем хроматографического анализа растворов воды в техническом фурфуроле.

Результаты анализов модельных растворов, содержащих различное количество воды, приведены на рис. 6.

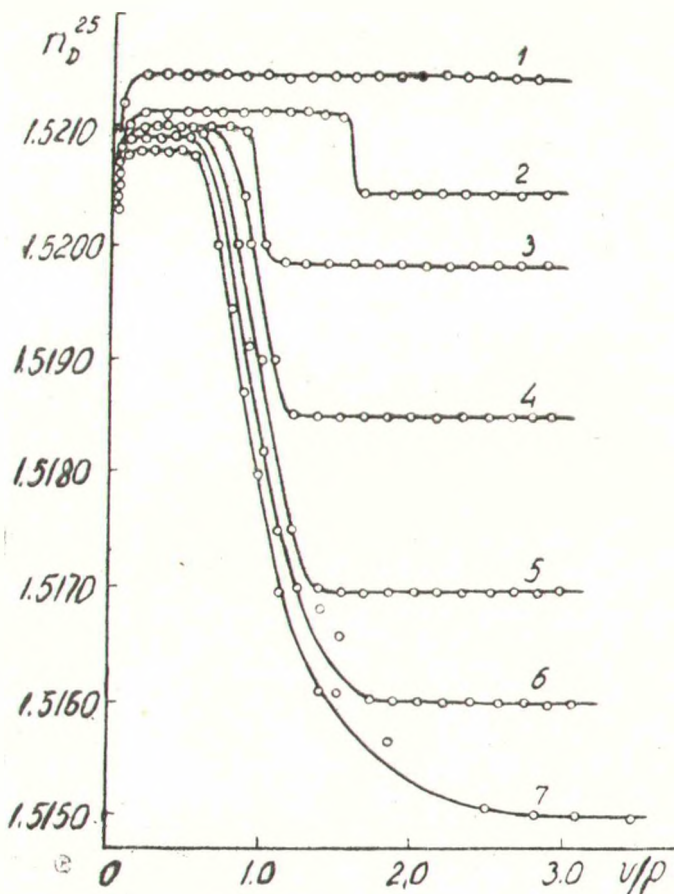


Рис 6. Выходные кривые фронтальных анализов фурфурола с различным содержанием воды (1 — исходный технический фурфурол; 2 — концентрация воды 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2%; 5 — 3%; 6 — 4%; 7 — 5%);

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации воды в фурфуроле происходит увеличение высоты второй ступеньки на выходной кривой фронтального анализа. При построении графика, выражающего зависимость между концентрацией воды в фурфуроле и высотой ступеньки $\Delta n^{26}D \cdot 10^4$ получается практически прямолинейная зависимость (рис. 7).

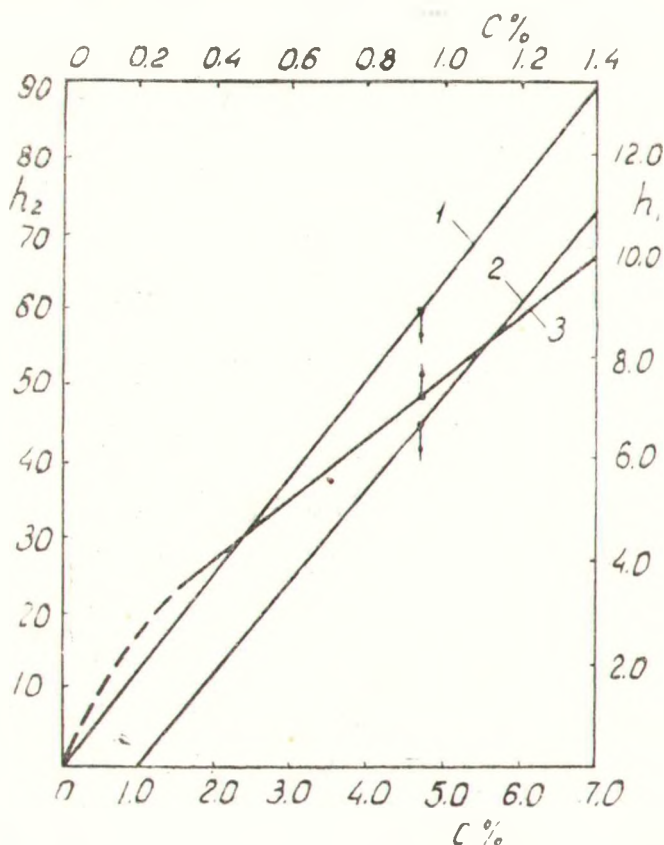


Рис. 7. Калибровочные кривые хроматографического анализа фурфуrolа-сырца и технического фурфуrolа. (1 — содержание воды в фурфуrolе-сырце и техническом фурфуrolе; 2 — содержание скипидара в сырце; 3 — содержание скипидара в техническом фурфуrolе; C — концентрация скипидара и воды в %).

Значительный интерес представляло изучение вопроса о взаимном влиянии определяемых компонентов при хроматографическом анализе фурфуrolа. Для выяснения влияния скипидара на результаты определения воды проведена серия опытов

по фронтальному анализу модельных растворов, приготовленных из технического фурфурола путем добавления 1,98% воды и различных количеств скипидара. На основании проведенных опытов установлено, что при увеличении содержания скипидара в фурфуроле высота первой ступеньки растет пропорционально увеличению содержания скипидара; высота второй ступеньки остается практически постоянной, колеблясь в пределах $\Delta n_{D}^{25} \cdot 10^4 = 23-25$.

Таким образом, присутствие скипидара практически не оказывает влияния на результаты определения содержания воды в фурфуроле, что позволяет использовать калибровочный график фурфурол-вода как при анализе технического фурфурола, так и при анализе фурфурола-сырца.

2. Система фурфурол-скипидар. Подобным же образом изучена зависимость между высотой первой ступеньки на выходной кривой и содержанием скипидара в фурфуроле. Для приготовления модельных растворов использовался гидролизный скипидар, методика приготовления которого описана ранее [5].

Хроматографическое изучение модельных растворов скипидара в фурфуроле с добавками различных количеств воды показало, что увеличение содержания воды несколько снижает высоту скипидарной ступеньки на выходной кривой. В связи с этим проведены работы по построению калибровочных кривых фурфурол-скипидар для зоны малых концентраций воды (технический фурфурол) и для зоны высокой концентрации воды (фурфурол-сырец). Проведенные опыты легли в основу построения калибровочных кривых для определения содержания скипидара в фурфуроле-сырце и техническом фурфуроле (рис. 7, кривая 2, 3). Из рис. 7 видно, что имеется практически прямолинейная зависимость между высотой ступеньки h_1 и содержанием скипидара в фурфуроле-сырце. В зоне небольших концентраций воды (технический фурфурол) прямолинейная зависимость наблюдается при содержании скипидара выше 0,5%; при более низких значениях концентрации скипидара прямолинейность несколько нарушается.

При проведении работ с фурфурольными растворами скипидара (всего было изучено 27 модельных растворов), была замечена интересная особенность. При анализе растворов с точно известным содержанием скипидара по методу отслаивания было найдено, что данные анализа на 20—40% превышают действительное содержание скипидара. Это может быть объяснено только тем, что скипидар извлекает из водного раствора часть фурфурола, растворимость которого в скипидаре во много раз выше, чем в воде. Дальнейшие работы по хроматографическому анализу технических образцов фурфурола подтвердили, что в большинстве случаев метод определения скипидара по

отслаиванию дает завышенные результаты, причем ошибка определения возрастает с увеличением концентрации скипидара в фурфуроле.

3. **Методика хроматографического анализа фурфурола-сырца и технического фурфуrolа.** На основании проведенных исследований разработано два варианта методики хроматографического анализа фурфуrolа. Первый вариант рекомендуется для применения в исследовательских целях и требует для своего выполнения несколько большего времени, чем второй вариант, рекомендуемый для применения в условиях заводской лаборатории. Схема установки и общая методика выполнения анализа приведены ранее.

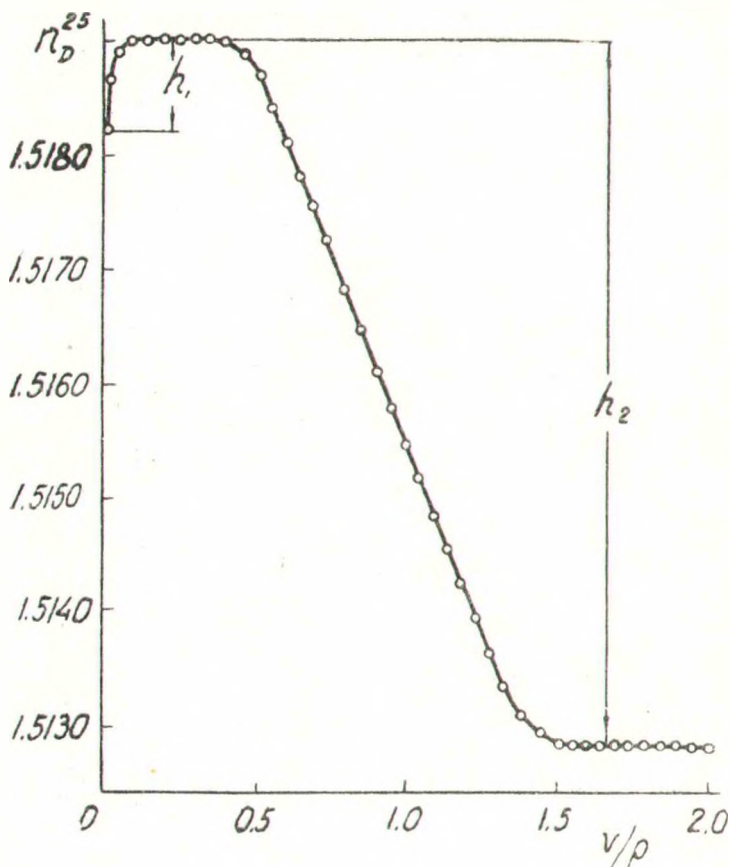


Рис. 8. Выходная кривая фронтального хроматографического анализа фурфурола-сырца.

Условия проведения анализа. Оба варианта разработанной методики имеют много общего. Как в том, так и в другом случае в качестве адсорбента используется окись алюминия для хроматографии второй степени активности (ТУ МХП 2962—54). Набивка адсорбента в колонку осуществляется сухим методом, при котором адсорбент насыпается в чистую сухую колонку из стеклянной воронки с узким носиком при непрерывном легком постукивании колонки о край деревянного стола. Степень уплотнения адсорбента в колонке должна быть по возможности постоянной во всех опытах. Размеры колонки: внутренний диаметр 11 мм; высота колонки 150 мм; высота столбика адсорбента 100 мм; объем, занимаемый адсорбентом — 9,5 мл. Температура проведения опыта 25°C.

Первый вариант. Количество адсорбента, набиваемого в хроматографическую колонку, взвешивается на аналитических весах. Порядок отбора фракций фильтрата: 1-я фракция 0,1 мл, 2-я фракция—0,2 мл, 3-я фракция—0,3 мл, последующие фракции по 0,5 мл. Количество отбираемых фракций 25—30; показатель преломления последних фракций должен равняться показателю преломления исходного образца. Показатель преломления фильтрата должен определяться с точностью до пятого знака после запятой. Объем первой фракции должен составлять точно 0,1 мл. Отбор фракций производится в чистые и совершенно сухие градуированные приемники. Избыточное давление в системе 200 мм ртутного столба. Данные рефрактометрического анализа фильтрата наносятся на график, по горизонтальной оси которого откладываются значения объема фильтрата, отнесенные на 1 г адсорбента; по вертикальной оси — значения показателя преломления фильтрата. На рис. 8 в качестве примера приводится кривая фронтального анализа фурфурола-сырца. Анализ выходной кривой производится следующим образом. Первая ступенька, образуемая скипидаром, имеет высоту h_1 . По калибровочной кривой, приведенной на рис. 7, находим, что $h_1 = \Delta n^{25}_D \cdot 10^4$ равной 8, соответствует содержание скипидара, равное 5,40%. Вторая ступенька на кривой, высота которой $h_2 = 62$, обусловлена присутствием воды в фурфуроле. По калибровочной кривой (рис. 7) находим, что высоте h_2 , равной 62, соответствует концентрация воды в фурфуроле 4,85%. Содержание фурфурола в этом случае будет равно $100 - (4,85 + 5,40) = 89,75$.

Второй вариант методики хроматографического анализа фурфурола предназначен для применения в условиях заводской лаборатории и значительно упрощен по сравнению с первым вариантом.

Количество адсорбента, загружаемого в колонку, контролируется не взвешиванием, а по метке, нанесенной на высоте 100

мм от нижней части колонки. Избыточное давление в системе 350 мм ртутного столба, при этом время, необходимое для отбора требуемого количества фракций фильтрата, составляет около 15 минут. Порядок отбора фракций: 1-я фракция 0,1 мл; 2-я фракция 0,3 мл; 3, 4 фракции по 0,5 мл; затем по 1 и 1,5 мл. Количество отбираемых фракций при анализе фурфурола технического 15, при анализе фурфурола-сырца — 10. Показатель преломления определяется с точностью до четвертого знака после запятой, например, на рефрактометре РЛУ. Данные рефрактометрического анализа фильтрата сводятся в таблицу. В табл. 2 в качестве примера приводятся данные анализа фурфурола-сырца.

Таблица 2

Хроматографический анализ фурфурола-сырца

№№ фракций	Объем фракций мл	n_D^{25}	№№ фракций	Объем фракций мл	n_D^{25}
1	0,1	1,5182	6	1,0	1,5190
2	0,3	1,5189	7	1,0	1,5190
3	0,5	1,5190	8	1,0	1,5182
4	0,5	1,5190	9	1,5	1,5172
5	1,0	1,5190	10	1,5	1,5161

Расчет содержания воды и скипидара по данным, приведенным в табл. 2, производится следующим образом. Для определения концентрации скипидара в фурфуроле находят разность между максимальной величиной показателя преломления фильтрата и показателем преломления первой фракции фильтрата. В данном случае $h_1 = (1,5190 - 1,5182) \cdot 10^4 = 8$. По калибровочной кривой (рис. 7) определяется содержание скипидара в фурфуроле-сырце, соответствующее полученной разности (в данном случае концентрация скипидара 5,40%).

Для определения концентрации воды находится высота второй ступеньки h_2 , которая равна разности между максимальной величиной показателя преломления фильтрата и показателем преломления исходного фурфурола-сырца. В рассматриваемом примере высота второй ступеньки $h_2 = (1,5190 - 1,5128) \times 10^4 = 62$ и по калибровочной кривой (рис. 7) находится концентрация воды (4,85%). Содержание фурфурола определяется по разности аналогично предыдущему. При анализе товарного фурфурола порядок выполнения опыта сохраняется таким же, как и при анализе фурфурола-сырца; однако количество отбираемых проб должно быть не ниже 15. Это обуславливается тем, что в то время как при анализе фурфурола-сырца опыт прекращается после достижения максимального значения показателя прелом-

ления фильтрата, при анализе технического фурфурола опыт необходимо доводить до получения в фильтрате исходного анализируемого образца фурфурола. В техническом фурфуроле скипидар и вода могут отсутствовать вообще. В этом случае выходная кривая хроматографического анализа может не иметь первой ступеньки (при отсутствии скипидара) или второй ступеньки (при отсутствии воды). При полном отсутствии примесей в фурфуроле показатель преломления фильтрата не меняется и выходная кривая имеет форму прямой линии, параллельной горизонтальной оси координат.

Разработанный метод хроматографического анализа фурфурола проверен путем анализа образцов фурфурола-сырца и технического фурфурола. Проверка первого варианта проводилась в лаборатории института; второго варианта — в лаборатории гидролизного завода Красноярского ЦБГК. Проведенная проверка показала, что разработанный метод обеспечивает получение более точных данных анализа по сравнению с бромид-броматным методом определения фурфурола и определением скипидара по отслаиванию, которые приняты в настоящее время в гидролизной промышленности в качестве стандартных.

Кроме того, хроматографический метод позволяет совмещать в одном опыте определение скипидара, воды и фурфурола; не требует расхода каких-либо реактивов и применим для анализа как фурфурола-сырца, так и технического фурфурола.

Разработанный метод внедрен в практику работы научно-исследовательской лаборатории гидролизного завода Красноярского ЦБГК и рекомендуется для применения на всех заводах, имеющих фурфурольные цеха.

Выводы

1. Разработан хроматографический метод анализа фурфурола-сырца и технического фурфурола, позволяющий определять содержание в технических продуктах скипидара, воды и фурфурола.

2. Изучено влияние различных факторов на результаты хроматографического анализа (температуры, высоты столбика адсорбента, скорости фильтрации образца и др.) и найдены оптимальные условия проведения анализа.

3. Изучено влияние различных органических примесей на результаты хроматографического анализа фурфурола. Показано, что органические кислоты, спирты, альдегиды, эфиры и кетоны, присутствующие в технических продуктах, практически не оказывают влияния на точность хроматографического анализа фурфурола.

4. Разработаны и проверены в лаборатории института и в заводской лаборатории два варианта методики хроматографиче-

ского анализа фурфурола. Показана применимость метода для анализа фурфурола-сырца и технического фурфурола и более высокая точность результатов анализа по сравнению со стандартными методиками.

5. Хроматографический метод анализа фурфурола рекомендуется для широкого применения в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

Литература

1. Холькин Ю. И., Резников В. М. Адсорбция фурфурола окисью алюминия из органических растворителей. Тр. СТИ, сб. 23, стр. 51—55. 1959.
2. Холькин Ю. И., Понуров Г. Д. Хроматографическое разделение веществ, содержащихся в продуктах фурфурольного производства. Тр. СТИ, сб. 23, стр. 71—73. 1959.
3. Резников В. М., Холькин Ю. И. Совершенствование технологии и разработка новых методов анализа для гидролизного производства. НИС СТИ, отчет по теме № 106 за 1958 г., стр. 65.
4. Резников В. М., Холькин Ю. И., Чащина А. И. Применение физико-химических методов для анализа продуктов химической переработки древесины. (Разработка хроматографического метода анализа фурфурола). НИС СТИ, отчет по теме № 106 за 1959 г.
5. Резников В. М., Холькин Ю. И. Адсорбция скипидара окисью алюминия из органических растворителей. Тр. СТИ, сб. 23, стр. 69—70. 1959.