

Ю. И. ХОЛЬКИН, Г. С. ГРИДЮШКО, В. Л. КОЛЕСНИКОВ

НОВАЯ НЕПОДВИЖНАЯ ЖИДКАЯ ФАЗА ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Основное условие успешного разделения сложных смесей веществ методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) — выбор эффективной неподвижной жидкой фазы, которая должна обладать высокой селективностью, термической стойкостью, химической инертностью и нелетучестью в условиях анализа. В настоящее время в качестве неподвижных жидких фаз используются вещества самого разнообразного строения [1], причем список их непрерывно расширяется. Однако ни одна из применяемых фаз не может претендовать на универсальность, поэтому в каждом конкретном случае приходится подбирать неподвижную жидкую фазу, отвечающую требованиям эксперимента.

Нами предлагается использовать в ГЖХ в качестве неподвижной жидкой фазы дифильное неионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) полиэфирного типа марки ТНМ Шкопау W—OF (производственный стандарт ВН-Р7506, фирмы Буна Шкопау, ГДР). Химическое строение этого продукта может быть выражено следующей формулой:



Этот технический продукт широко применяется в отечественной текстильной промышленности в качестве импрегнирующего вещества. Плотность технического продукта — 0,998 г/см³, содержание воды — 0,4%.

Предварительная подготовка ПАВ заключалась в его термообработке при 200°C в течение 6 час. для удаления легколетучих фракций и воды. Для нанесения рассчитанного количества ПАВ на твердый носитель в качестве растворителя рекомендуется применять ацетон. Приготовленную хроматографическую колонку помещают в термостат хроматографа и продувают газом-носителем (He или N₂) при температуре 150—200°C в течение суток для удаления оставшегося растворителя и низкомолекулярных примесей. Предварительный прогрев свежеприготовленной колонки позволяет повысить верхний температурный предел работы жидкой неподвижной фазы и обеспечивает стабильность нулевой линии.

Очень важным показателем любой жидкой неподвижной фазы является максимальный температурный предел, при котором может работать эта фаза.

Для оценки термической устойчивости исследуемого продукта проведена его разгонка по Энглеру (рис. 1). Из приведенных данных видно, что при температуре 100—250°C отгоняются в основном вода и легколетучие фракции; при температуре более 250°C происходит перегонка основного продукта. Полученные данные показывают, что предлагаемая фаза сопоставима с полисилоксанами, которые имеют сходные кривые уноса [2].

Для определения максимальной рабочей температуры проверяли также стабильность нулевой линии на хроматографе ХЛ-7 при различных значениях температуры колонки и при максимальной чувствительности прибора. Проведенные эксперименты показали, что стабильный режим работы колонки сохраняется при температуре до 150°C, при более высокой температуре наблюдается некоторое смещение нулевой линии, вызванное испарением жидкой фазы.

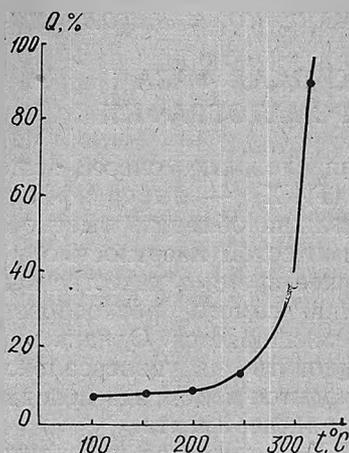


Рис. 1. Фракционная разгонка предлагаемой жидкой неподвижной фазы по Энглеру.

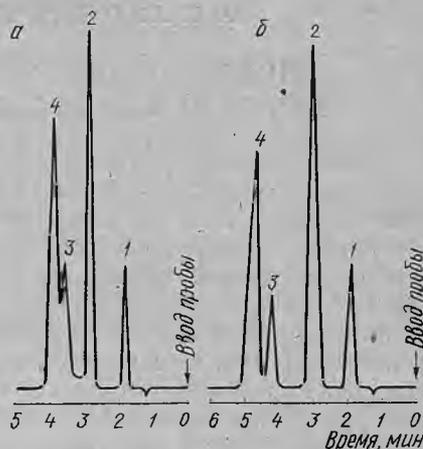


Рис. 2. Хроматографическое разделение модельной смеси: а — колонка (200×0,6 см) с 15% ПЭГ-6000 на хромосорбе Р (80—100 меш.); б — колонка (200×0,6 см) с 15% ПАВ на целите-545 (45—100 меш.). 1 — диэтиловый эфир; 2 — ацетон; 3 — этилацетат; 4 — метилэтилкетон.

Полнота разделения компонентов смеси зависит от эффективности колонки, которую выражают числом теоретических тарелок (n) или величиной, эквивалентной высоте теоретической тарелки (h). На эффективность хроматографической колонки в первую очередь влияет природа применяемой жидкой неподвижной фазы, а также строение разделяемых компонентов, скорость газа-носителя, геометрические размеры колонки, величина анализируемой пробы и другие факторы.

Величины n и h рассчитывали по формулам

$$n = 5,54 \left(\frac{H}{\mu_{0,5}} \right)^2,$$

где H — расстояние на основной линии хроматограммы от пика несорбируемого газа до максимума пика исследуемого компонента, см;

$\mu_{0,5}$ — ширина пика на половине его высоты, см;

$$h = \frac{l}{n},$$

где l — эффективная длина хроматографической колонки, см.

Степень разделения компонентов (δ) рассчитывали по формуле

$$\delta = \frac{2(V_{R_1} - V_{R_2})}{a_1 + a_2},$$

где $V_{R_1} - V_{R_2}$ — разность удерживаемых объемов компонентов 1 и 2;
 a_1 и a_2 — ширина пиков компонентов 1 и 2 на нулевой линии.

Для сравнительной оценки эффективности предлагаемой фазы проведены опыты по разделению модельных смесей и некоторых технических продуктов на колонках с различными жидкими фазами.

В качестве примера приводим результаты разделения модельной смеси на колонках с двумя жидкими неподвижными фазами: 15% полиэтиленгликоля-6000 на хромсорбе Р (80—100 меш.) и 15% ПАВ на целите-545 (45—100 меш.). Все остальные параметры, влияющие на эффективность разделения смеси, сохранялись строго постоянными (расход газа-носителя (N_2) 50 мл/мин, температура колонки и детектора 110°C, объем пробы 1 мкл, чувствительность 1 мв на всю шкалу, ток детектора 105 ма).

Таблица 1

Сравнение эффективности различных неподвижных фаз

Компоненты модельной смеси	Содержание, %	ПАВ			ПЭГ-6000		
		n	h	δ	n	h	δ
Эфир	15	161	12,4	4,00	144	13,8	4,66
Ацетон	45	416	4,8	3,10	400	5,0	1,93
Этилацетат	10	656	3,0	0,87	502	4,0	0,82
Метилэтилкетон	30	739	2,7		784	2,5	

Взятая для сравнения жидкая фаза (ПЭГ-6000) — одна из лучших фаз для хроматографического разделения кислородсодержащих производных углеводов. В результате проведенного сравнения (табл. 1, рис. 2) показано, что при данных условиях анализа предлагаемая неподвижная фаза обеспечивает лучшее разделение компонентов смеси по сравнению с полиэтиленгликолем.

Предложенная жидкая неподвижная фаза применена при исследовании технического лигнина [3] и при количественном определении каучука (наирит Л-7) в бумаге [4] методом пиролитической ГЖХ.

Выводы

1. Предложено применение технического поверхностно-активного вещества полиэфирного типа в качестве новой жидкой неподвижной фазы в ГЖХ.

2. Показана высокая эффективность новой фазы при разделении модельных смесей кислородсодержащих производных углеводов, а также в пиролитической ГЖХ продуктов химической переработки древесины.

Литература

[1] А. Н. Король. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев, 1969. [2] Б. А. Руденко, Л. Г. Потапова, В. Ф. Кучеров. ЖАХ, 19, 8, 917 (1964). [3] Ю. И. Холькин, Г. С. Гридюшко, А. Г. Полетаева. Сб.: Современные методы исследования в химии лигнина. Архангельск, 1970, 28. [4] Г. С. Гридюшко, Ю. И. Холькин, В. Л. Колесников. Общая и прикладная химия, 2, 19 (1970).