

*Ю. И. Холькин, Г. С. Грідюшко, А. К. Потапович*

## НОВОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОТБОРА ФРАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Важной положительной особенностью газовой хроматографии является возможность отбора проб отдельных компонентов после разделения смеси на хроматографической колонке для целей их идентификации химическими и физическими методами.

Отбор фракций разделенных компонентов применяется в основном в препаративной хроматографии. В аналитической хроматографии в связи с малыми объемами проб анализируемых смесей отбор фракций затруднен.

В литературе описаны ловушки различного типа для отбора фракций в газовой хроматографии. В качестве ловушек предлагалось применять стеклянные запаянные трубки с узким концом [1], U-образные [2] или зигзагообразные [3] стеклянные трубки, тонкие стальные полые иглы [4] или спиральные трубки [5], полиэтиленовые капилляры [6] и другие устройства. Конденсацию фракций можно также проводить в трубке, заполненной бромистым калием [7], или непосредственно на таблетке из этого материала [8], подготовленной для снятия ИК-спектров.

Для подключения ловушек используются соединительные системы различного типа, включающие распределительные гребенки с системой кранов, стеклянные или металлические шлифы и т. п. Подобные системы вызывают потери и загрязнения компонентов. Кроме того, не всегда обеспечивается полная конденсация проб в ловушках. Число отбираемых компонентов обычно ограничено.

В настоящей работе предлагается [9] простое и надежное устройство, позволяющее количественно собирать практически любое число компонентов смеси. Оно может применяться как в препаративной, так и в аналитической хроматографии.

В предлагаемом устройстве пробы компонентов, разделенных на хроматографической колонке, отбираются не в отдельные пробоотборники, а последовательно конденсируются в капиллярной трубке, опущенной или пропущенной через охлаждающую ячейку. В зависимости от физических свойств компонентов и температуры охлаждающего агента отобранные пробы остаются на стенках капилляра в жидком или твердом состоянии. После конденсации одного из компонентов трубка перемещается на определенную длину, после чего происходит конденсация последующей фракции.

На рис. 1 приведены два варианта предлагаемого устройства.

На фракционирование поступает весь поток газа-носителя, прошедший детектор по теплопроводности, или часть потока, отобранная до пламенно-ионизационного детектора.

По гибкой трубке из термостойкой силиконовой резины 1 газ-носитель из детектора поступает в тонкостенную капиллярную трубку 2. Длина трубки прямо пропорциональна числу компонентов в смеси, ее

диаметр выбирается в зависимости от количества введенной для разделения смеси: чем меньше проба, тем тоньше диаметр капилляра. Сконденсированная фракция располагается тонким слоем на внутренних стенках капилляра; нельзя допускать заполнения всего поперечного сечения капилляра выделяемым веществом, так как при этом будет нарушаться ток газа-носителя (направление газа-носителя показано стрелками со значком «А»). Нарушение тока газа-носителя определяется по резкому смещению пера потенциометра.

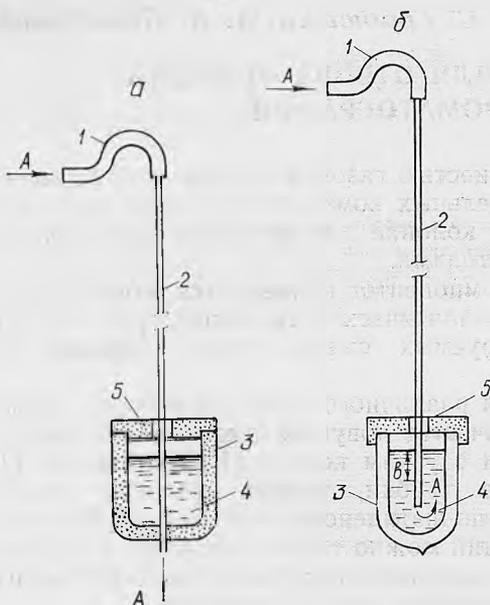


Рис. 1. Два варианта (а, б) схемы устройства для отбора фракций:

1 — гибкий шланг; 2 — капилляр; 3 — сосуд из теплоизолирующего материала; 4 — охлаждающий агент; 5 — крышка; А — подача и вывод газа-носителя; в — зона конденсации компонента.

с жидкой или твердой фракцией обламывается и запаивается с двух концов. При проведении этих операций капиллярную трубку рекомендуется держать специальными щипчиками с концами из теплоизоляционного материала для предотвращения испарения фракции в результате нагрева. На капилляре перед обламыванием можно делать маленькую засечку.

Аналогичным образом отбирается фракция второго и последующих компонентов.

На рис. 1, б приведен второй вариант устройства, в котором капиллярная трубка периодически погружается в холодильник со сжиженным газом на период конденсации каждого из компонентов смеси.

В этом случае конденсация пробы происходит в верхней части отрезка трубки (зона в), опущенного в охлаждающий агент 4. При отборе проб высококипящих компонентов их конденсация начинается выше уровня охлаждающего агента. Сконденсированная проба располагается тонким слоем на внутренних стенках капиллярных трубок.

В качестве холодильника 3, помимо пенопластового сосуда, в этом варианте можно использовать стеклянный сосуд Дьюара.

По окончании конденсации первого компонента участок капилляра

В пенопластовой холодильной камере 3 помещается охлаждающий агент 4 (жидкий  $N_2$ , твердый  $CO_2$  или различные охлаждающие смеси). Для уменьшения скорости испарения сжиженных газов сосуд 3 закрывается крышкой 5.

Капилляр пропускается (рис. 1, а) через дно холодильника 3. Тонкое пенопластовое дно или стенки сосуда легко прокалываются капиллярной трубкой. Утечка сжиженного газа при этом не наблюдается. В охлажденной части капилляра 2 происходит конденсация компонентов. Полнота их конденсации зависит от температуры охлаждающего агента в сосуде 3.

После окончания конденсатор по потенциометру хроматографа первого компонента (хроматограф) капиллярная трубка 2 пропускается через холодильник 3 на длину, превышающую высоту слоя охлаждающего агента 4. Участок капилляра

с пробой обламывают, не вынимая из холодильника. Обломанный отрезок капиллярной трубки запаивается с двух концов. Ввиду конденсации компонента только в верхней зоне опущенного в охлаждающий агент капилляра (зона *в*) в процессе запаивания отрезка капилляра потери компонента не происходит.

Для отбора фракций второго и последующих компонентов капиллярная трубка 2 снова погружается в холодильник, и проводятся описанные выше операции.

При отборе проб высококипящих веществ для предотвращения их конденсации на стенках капилляра до охлаждаемой зоны рекомендуется подогревать капилляр выше охладителя примерно до температуры хроматографической колонки. Этот подогрев может быть осуществлен вентилятором с подогревом воздуха (типа фена) или газовыми горелками. Температуру в зоне капилляра контролируют по термометру. При работе с достаточно летучими компонентами конденсация на стенках капилляра до зоны охлаждения не наблюдается.

Высокая степень чистоты отобранных по описанному методу фракций доказана методом их повторного хроматографирования.

Отобранные по описанному методу фракции исследуемых веществ могут храниться в запаиваемых капиллярах продолжительное время без каких-либо изменений. Для идентификации этих компонентов можно применять ИК-спектроскопию, элементный анализ, химические реакции, а также повторное хроматографирование различными методами.

Для получения достаточного для идентификации количества компонентов возможно последовательное накопление образцов при выполнении нескольких хроматографических анализов смеси.

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты разделения модельной смеси, содержащей ацетон, метилэтилкетон и хлороформ (1 : 1 : 2).

Хроматографическое разделение проводилось на колонке (180 × 0,6 см) с 10% полиэтиленгликоля 15 000 на целите-545 (30—60 меш.) при температуре колонки и детектора 110°C расход газа-носителя (N<sub>2</sub>) — 50 мл/мин хроматограф ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. Хроматограмма разделения модельной смеси получена при одновременном отборе фракций разделенных компонентов.

Для препаративного отбора исследуемых компонентов были применены стеклянные капилляры различного внутреннего диаметра (0,5—2,0 мм), соединенные гибкой трубкой с обогреваемым выходом газа-носителя. Капилляр проходил через сосуд из пенопласта (внутренний диаметр 85 мм, высота 55, толщина стенки 20 мм) с жидким N<sub>2</sub> (*t<sub>K</sub>* = —195,8°C).

Исследуемая модельная смесь вводилась в испарительную камеру хроматографа с помощью микрошприца, который взвешивался до и после введения пробы.

Выход компонентов контролировался по потенциометру. В момент

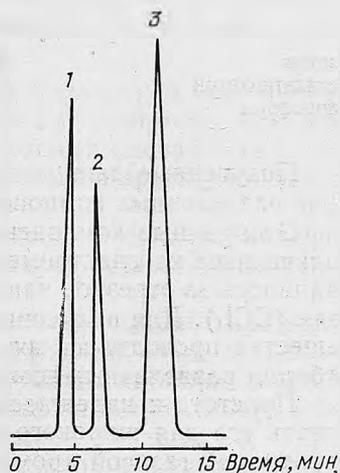


Рис. 2. Пример хроматографического разделения модельной смеси с одновременным отбором фракций:

1 — ацетон; 2 — метилэтилкетон;  
3 — хлороформ.

окончания выхода хроматографического пика капилляр с твердой пробой выдвигался из охлаждающей камеры, обламывался, запаивался и взвешивался на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Абсолютное весовое содержание компонента в капилляре определялось по разности масс заполненного и пустого капилляра. Данные баланса фракционирования модельной смеси приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фракционирование модельной смеси

Компонент	Состав модельной смеси, %	Введено в хроматограф, г	Масса капилляра с веществом, г	Масса капилляра без вещества, г	Масса компонента в капилляре, г	Потери, г
Ацетон	26,17	0,0025	0,1275	0,1255	0,0020	0,0005
Метилэтилкетон	24,63	0,0024	0,3339	0,3318	0,0021	0,0003
Хлороформ	49,20	0,0046	0,2839	0,2800	0,0039	0,0007

Полученные данные показывают высокую эффективность отбора проб разделенных компонентов по описанному методу.

Отобранные компоненты были идентифицированы по ИК-спектрам, полученным на спектрометре UR-20 фирмы К. Zeiss (Jena). Вещество удалялось из отрезков капилляра с помощью индифферентного растворителя ( $CCl_4$ ). Для получения достаточного для снятия спектра количества вещества проводилось пять параллельных анализов модельной смеси с отбором разделенных компонентов.

Простота и надежность предлагаемого метода позволяют рекомендовать его для широкого применения в практике аналитической и препаративной газовой хроматографии. Хроматографы, выпускаемые промышленностью, рекомендуется снабжать устройством для отбора проб, основанными на изложенном выше принципе.

Литература

- [1] H. E. Bellis, E. J. Slowinsky, J. chem. Phys, 25 (1956). [2] J. Haslam, A. R. Jeffs, H. A. Wills. Analyst, 86 (1961). [3] H. T. Badings, J. G. Wassink, J. Chrom., 18, 1 (1965). [4] R. A. Edwards, I. S. Fagerson, Anal. Chem., 37 (1965). [5] D. E. Willis, Anal. Chem. 40, 10 (1968). [6] W. S. Molnar, V. A. Yarborough. Appl. Spectroscopy, 12 (1958). [7] H. W. Leggon, Anal. Chem., 33, 1295 (1961), [8] K. H. Kubieszka, Naturwissenschaften, 52, (1965). [9] Ю. И. Холькин, А. К. Потапович, Г. С. Грдиюшко. Авт. св. СССР № 247606, 23/IV 1968 г.—22/IV 1969 г. Бюлл. изобр., № 22, 1969.