

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Н. А. Малафеев, И. П. Юдина и Н. М. Жаворонков

В настоящее время наметились два направления в газовой хроматографии высококипящих веществ. Первое из них основано на применении умеренных рабочих температур, но связано с использованием чувствительных детекторов с низким уровнем шумов.

Второе направление базируется на использовании факторов, приводящих к уменьшению удерживаемых объемов: т. е. на увеличении рабочих температур, применении вакуума, уменьшении процента содержания неподвижной фазы и т. д.

Естественно, что будущее газовой хроматографии зависит от прогресса и синтеза обоих направлений.

В настоящем обзоре рассмотрены вопросы, относящиеся к проведению разделения при высоких рабочих температурах. Причина выделения высокотемпературной методики заключается не только в особой перспективности этого метода в смысле дальнейшего расширения границ газовой хроматографии, но и в том, что высокотемпературная газовая хроматография требует использования специальных материалов и применения особых принципов конструирования приборов.

Джеймс и Мартин¹ еще в 1952 г. высказали мысль о том, что метод газожидкостной хроматографии может быть применен для анализа смесей веществ, имеющих высокую температуру кипения.

Применение газожидкостной хроматографии при температурах выше 200° впервые было описано в 1953 г. Кроппером и Хейвудом^{2,3} применительно к анализу метиловых эфиров жирных кислот с числом атомов углерода до 22. В последующие годы был опубликован ряд работ по применению газожидкостной хроматографии при температурах до 260°^{4,5} и выше^{6,7,8}.

Распространение метода газожидкостной хроматографии на область высоких температур связано с рядом значительных трудностей. Большинство растворителей, применяемых в качестве неподвижных фаз, при высоких температурах слишком летучи или нестабильны, а чаще всего обладают этими свойствами одновременно. Кроме того, увеличение температуры приводит к уменьшению коэффициента разделения.

Осуществление газожидкостной хроматографии при температурах порядка 250—350° представляет собой специальную проблему, связанную с конструированием аппаратуры, выбором материалов, уплотнений и т. д. При соединении отдельных узлов аппаратуры через спай стекло — металл различные коэффициенты расширения могут привести к появлению течей в аппаратуре, что обычно не происходит при низких температурах.

Однако наиболее трудной проблемой, по-видимому, является подбор соответствующей жидкости для неподвижной фазы, обладающей термической стабильностью и минимальной летучестью.

До сих пор еще нет определенных, общепризнанных технических условий, которыми должна удовлетворять жидкость неподвижной фазы при испытании ее на летучесть. По некоторым рекомендациям⁹ требо-

валось, чтобы при работе хроматографической колонны в течение 3 месяцев удерживаемый объем какого-нибудь вещества при сравнимых условиях не изменялся более чем на 2%. Но этот критерий, по-видимому, не совсем точен, так как удерживаемый объем может изменяться и от других трудно учитываемых причин, не связанных с летучестью неподвижной фазы.

Тьюн (см.⁸) в качестве предельной температуры принимает такую, при которой колонка теряет 50% неподвижной фазы за 1000 часов непрерывной работы при скорости газа-носителя 15 мл/мин. Испытание проводили в колонне, содержащей 2 г неподвижной фазы, поэтому легко рассчитать, что этот предел соответствует летучести приблизительно $1 \cdot 10^{-3}$ г/л газа.

Харвей и Чокли¹⁰ утверждают, что верхний температурный предел работы неподвижной фазы должен быть по крайней мере на 100° ниже ее температуры кипения. Во всяком случае, хотя это экспериментально и не доказано, давление пара жидкости неподвижной фазы не должно превышать 1 мм. рт. ст. при рабочей температуре, иначе колонна через короткое время выйдет из строя.

Несмотря на трудности, связанные с выбором неподвижной фазы для высокотемпературной хроматографии, был исследован ряд веществ, которые оказались пригодными для работы в интервале температур от 250 до 350°.

Кепплер и сотрудники¹¹ провели испытание некоторых веществ, которые нашли применение в качестве неподвижных фаз при повышенных температурах (политены, силиконовые высоковакуумные смазки и эластомеры, апиэзоновые смазки и др.). Эти вещества (нанесенные на целит 545) при скорости газового потока 15 мл/мин, в интервале температур 210—250° дали следующий унос из колонны (% неподвижной фазы был различен):

Силиконовый эластомер ДС № 123 (г/час)	3
Апиэзоновая смазка. М	5
Силастомер ДС № 156	8
Политен (средний молек. вес 30000)	8

Были высказаны различные мнения о механизме уноса (миграции) неподвижной фазы из хроматографической колонны.

Франц (см.¹²) предложил чисто механическую модель уноса неподвижной фазы и для продления времени работы колонны рекомендует оставлять при выходе из нее короткую секцию с твердым носителем без неподвижной фазы. По мысли автора, мигрирующая жидкость будет насыщать поверхность твердого носителя в этой секции и, таким образом, несколько замедлит выход ее из колонны.

Ван-де Краатс (см.¹²) считает, что унос неподвижной фазы из колонны происходит только благодаря ее испарению и нет никаких оснований считать, что неподвижная фаза будет задерживаться в участке колонны, заполненном сухим твердым носителем.

По-видимому, в уносе неподвижной фазы играет роль и эффект растворения в ней компонентов образца при высоких концентрациях его в газовой фазе, особенно в условиях перегруженной колонны. Это приводит к уменьшению вязкости неподвижной фазы и, следовательно, к увеличению ее подвижности.

Какой бы механизм не был предложен для объяснения уноса неподвижной фазы из хроматографической колонны, он несомненно включает в себя и чисто механический унос жидкости и цикл испарение — конденсация. Любое незначительное давление пара неподвижной фазы при данной температуре приводит к тому, что она будет переноситься газовой фазой, также как и компоненты образца.

При проведении газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах не стремятся работать с высоким процентом неподвижной фазы

на твердом носителе, а снижают его обычно до 10% и ниже. Расчеты показывают, что для полного покрытия поверхности твердого носителя достаточно уже нескольких процентов (по весу) жидкости, жидкость же, нанесенная на твердый носитель сверх этого количества и не связанная с носителем силами сцепления, все равно в течение некоторого времени при высоких температурах будет унесена из колонны.

Жерар и сотрудники⁹ изучали факторы, определяющие максимальную температуру, при которой данное вещество может быть использовано в качестве неподвижной фазы. Авторы утверждают, что при использовании в качестве неподвижной фазы полимерных веществ (полиокси-

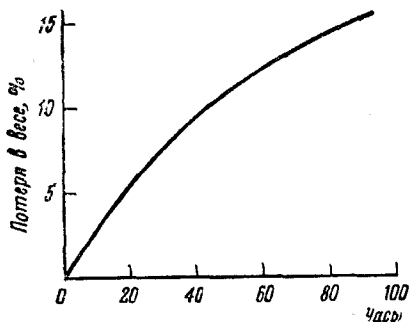


Рис. 1. Зависимость потери в весе образца силиконового масла от времени при 260°

пропиленсебацнат, силиконовые масла и др.) термическое разложение их имеет более важное значение, чем летучесть. Авторами было исследовано термическое разложение двух силиконовых масел, рекомендованных в качестве неподвижной фазы при повышенных температурах (240° и выше): силиконовое масло и эластомер Е-301, которые оказались стабильными до температур соответственно 260 и 300°. Зависимость потери в весе образца силиконового масла от времени при 260° представлена на рис. 1.

Аналогичные исследования неподвижных фаз для высоких температур провели Бакстер и Кин¹³, которые определили верхние темпера-

турные пределы применимости для следующих веществ: апиэзон L (350°), высоковакуумная силиконовая смазка (250°), полиэтилен (300°), асфальтены (300°), полифенильные смолы с молекулярным весом 800 и 2100 (400 и 450°, соответственно).

При проведении газо-жидкостной хроматографии в препаративных целях в колоннах большого диаметра требования, предъявляемые к выбору неподвижной фазы, более жесткие, чем при проведении процесса в аналитических колоннах. Жерар с сотрудниками предложили уравнение для расчета предельно допустимой летучести неподвижной фазы в препаративной колонне:

$$V = \frac{10 \cdot C \cdot \omega}{f \cdot t},$$

где V — летучесть, мг/л газа; C — минимально допустимый процент неподвижной фазы в отобранной фракции; ω — вес отобранной в ловушке фракции, мг; t — продолжительность отбора, мин.; f — скорость газового потока, мл/мин.

В температурном интервале 250—350° большинство исследователей в качестве неподвижной фазы обычно применяют высоковакуумную силиконовую смазку различных марок. Но оказалось, что разделительная способность колонн с такой неподвижной фазой в значительной степени зависит от качества смазки. Кроппер и Хейвуд³ отмечают, что при анализе эфиров жирных кислот значительного улучшения разделения удалось достигнуть предварительной обработкой силиконовой смазки этилацетатом, с последующим добавлением этилового спирта и декантацией растворителя. Такой обработкой удалось удалить из смазки масляные фракции.

Фелтон⁶ утверждает, что колонны, содержащие в качестве неподвижной фазы силиконовую смазку, должны быть до работы подвергну-

ты предварительной «доводке» («кондиционированию»). Такая доводка заключается в нагревании колонны при 400° в течение 2—3 часов с одновременным пропуском газа-носителя. Если такая предварительная доводка колонны не произведена, то обычно на хроматограмме, после введения в колонну образца, получается серия неустойчивых пиков, которые невозможно воспроизвести. По-видимому, причиной образования этих пиков является наличие в смазке каких-либо летучих веществ.

На необходимость предварительной обработки силиконовой смазки указывают Кезон и Миллер¹⁴.

Наряду с силиконовой и апиэзоновой смазками в качестве неподвижной фазы при высоких температурах были применены асфальтены для разделения нормальных парафинов до C_{38} при температуре до 320° ¹⁵ и анализа фенилалканов при 240° ¹⁶. Асфальтены оказались термически стабильными и достаточно нелетучими в области температур 300— 400° .

В последнее время наметилась тенденция применять в качестве неподвижной фазы при высоких температурах неорганические соли.

Хеннеман и сотрудники¹⁷ для разделения *n*-парафинов до C_{28} и полифенилов при температурах до 400° с успехом применили эвтектическую смесь нитратов натрия, калия и лития, нанесенную на кирпич. Де Бюер¹⁸ для разделения сплава кадмия и цинка при 620° применил в качестве неподвижной фазы расплавленный хлористый литий (точ. плавл. 606°), нанесенный в количестве 20% на морской песок. Джювет и Ваши¹⁹ для разделения металлических галлоидов титана и сурьмы при 520° применили эвтектическую смесь хлоридов висмута и свинца.

В процессе проведения газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах термическая стабильность образцов, подвергаемых разделению, обычно не имеет такого важного значения, как это ожидалось.

Киркланд (см.²⁰) утверждает, что многие органические соединения в парообразном состоянии имеют более высокую стабильность, чем в жидком. Кроме того, инертная среда при газовой хроматографии значительно снижает возможность разложения компонентов образца за счет окисления, которое обычно проявляется в более сильной степени, чем само термическое разложение.

Трудности, связанные с осуществлением газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах, заставили исследователей искать путей, дающих возможность снижать температуру процесса. Поэтому во многих случаях хроматографию при высоких температурах проводили при пониженных давлениях; ошибочно считая, что, по аналогии с вакуумной дистилляцией, скорость перемещения компонента с низкой летучестью в хроматографической колонне при низких давлениях возрастает. Позднее же было показано, что эта скорость только в очень небольшой степени зависит от абсолютного давления в колонне²¹, пропорциональна перепаду давления в колонне и в значительной степени зависит от коэффициента распределения этого компонента между газовой и жидкой фазами. Хотя в отношении увеличения эффективности колонны или ускорения анализа, работа при пониженных давлениях никаких улучшений не дает, однако при этих условиях имеются некоторые преимущества, из которых можно отметить следующие: 1) увеличение чувствительности катарометра за счет увеличения концентрации образца в газе-носителе при низких давлениях. На рис. 2 представлена зависимость фактора чувствительности (выраженного как отношение высоты пика в см, к весу соответствующего компонента образца в мг) от давления на выходе из колонны. Испытание катарометра проводилось по пику для метилпальмитата (стац. фаза — силиконовая смазка⁷); 2) если давление на входе в колонну ниже атмосферного, то легче осуществить быстрое испарение образца, что очень существенно для хорошего разделения; 3) по-видимому, катарометр дает более линейную зависимость ответной реакции при низких давлениях.

В колоннах с большим гидравлическим сопротивлением насадки при пониженном давлении за счет значительного увеличения градиента скорости газа неизбежна работа в неэффективном режиме. Поэтому понятна тенденция некоторых исследователей при проведении газо-жидкостной хроматографии при пониженных давлениях к снижению гидравлического сопротивления насадки колонны за счет выбора соответствующего твердого носителя.

Кропперу и Хейвуду³ при анализе смесей гексадеканол — октадеканол и бромированных технических метилолеатов заменой целита кри-

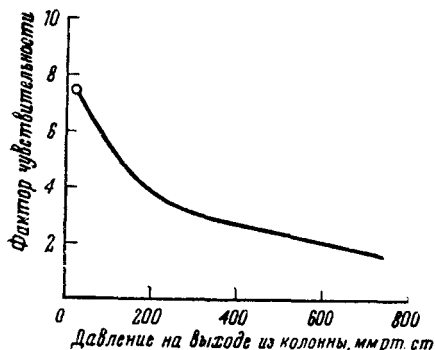


Рис. 2. Зависимость фактора чувствительности катарометра от давления.

сталлами NaCl (с 5% силиконовой смазки) удалось снизить давление на входе в колонну с 40 до 4, а на выходе с 20 до 2 мм. рт. ст. и соответственно уменьшить температуру процесса с 265 до 190—200° и тем самым избежать термического разложения образца.

Серенсен и Зольтофт²² для определения эфиров жирных кислот (до C₁₈) при пониженных давлениях применили в качестве твердого носителя также кристаллы NaCl и, кроме того, маленькие кольца из проволоочной сетки из нержавеющей стали (неподвижная фаза, силиконовое масло). В табл. 1 приведены данные по падению давления в колонне, полученные авторами.

Из табл. 1 ясно, что гидравлическое сопротивление колец из сетки, примерно в 12—13 раз меньше, чем сопротивление кристаллов NaCl.

Хишта и сотрудники²³ в небольшом сообщении отмечают, что им удалось провести процесс при температурах на 200—250° ниже точки кипения соединения. При таких температурах многие органические соединения имеют давление пара, еще достаточное для осуществления процесса газо-жидкостной хроматографии. Время удерживания соединений удалось значительно снизить за счет уменьшения количества неподвижной фазы на твердом носителе до 0,05—0,2%, вместо обычно применяемых 10—30%.

Адсорбционный эффект обычно применяемых твердых носителей (кирпич, целит) при таком незначительном количестве неподвижной фазы был сведен до минимума применением в качестве носителя стеклянных микробусинок диаметром 200 м. В связи со значительным уменьшением количества неподвижной фазы, необходимо было уменьшить величину образца до нескольких десятых долей мг, чтобы предотвратить насыщение газовой фазы парами образца. Образцы инъецировались в виде раствора в летучем растворителе. Для быстрого испарения образца был применен испаритель мгновенного действия (при 375°). Авторы получили хроматограммы для обширного ряда высококипящих веществ — применялась колонна длиной 2 м с насадкой: стеклянные микробусинки + 0,05% силиконового масла. В табл. 2 приведены некоторые из изученных соединений, точки плавления и кипения их и температуры, при которых проводился процесс. Как отмечают сами авторы, эффективность описанной колонны ниже, чем обычных аналитических колонн. Авторы

ТАБЛИЦА 1

Твердый носитель	NaCl	Кольца	Кольца
Длина колоны, м	2	2	2
Температура, °C	200	200	180
Скорость газа, мл/мин.	8	8	8
Давление на входе, мм рт. ст.	72	24,5	24
Давление на выходе, мм рт. ст.	20	20	20
Падение давления, мм. рт. ст.	52	4,5	4

приводят примеры получения хроматограмм только для чистых соединений и упоминают лишь один пример разделения смеси изомерных эйкозанов при 127° (для *n*-эйкозана, т. кип. 205° при 15 мм рт. ст.). К сожалению, авторы не сообщают никаких подробностей о своей работе. По-видимому, требуется дополнительный материал, чтобы можно было сделать заключение о ценности предлагаемого метода разделения высококипящих соединений.

ТАБЛИЦА 2

Соединение	Т. кип., °С	Тем-ра колонны, °С	Соединение	Т. кип., °С	Тем-ра колонны, °С
<i>n</i> -Октакозан	412	200	Октадекан	210	200
Антрацен	354	100		при 15 мм. рт. ст.	
Хризен	448	190	1,3-Дифенилбензол	363	200
Антрахинон	380	175	Метилолеат	216	148
<i>p</i> -Дибромбензол	218	106		при 20 мм. рт. ст.	

Для проведения газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах в качестве детекторов в абсолютном большинстве работ были использованы детекторы по теплопроводности — катарометры различной конструкции и только в нескольких работах другие детектирующие устройства: газовые весы Мартина^{5, 24}, детекторы с водородным пламенем^{25, 26}, эмиссионный детектор²⁷ и др. В качестве катарометров были предложены стеклянные и металлические конструкции. Стеклянные кондуктометрические ячейки применяли: Серенсен и Зольтофт²² (до 240°), Кепплер и сотрудники¹¹ (до 300°), Дал Ногар и Сафранский⁸ (до 300°) и др.²⁸ Металлические катарометры^{11, 29} с натянутой платиновой нитью сложны по устройству и обычно применялись в интервале более низких температур (до 250°). Фелтон и сотрудники^{6, 30} в своей конструкции катарометра использовали для изготовления чувствительных элементов запальные свечи от самолетного мотора. Авторы сообщают, что такие катарометры просты по своему устройству и удовлетворительно работают в области температур 400—500° с чувствительностью того же порядка, что и чувствительность обычных катарометров с натянутой платиновой проволокой.

Специальной задачей является сохранение высокой чувствительности катарометра при высоких температурах.

Было замечено, что при высоких температурах значительное число веществ (например, спирты) давало отрицательные пики. На рис. 3 представлена хроматограмма для метанола¹¹, из которой видно, что по мере повышения температуры проволоки чувствительного элемента катарометра начало и конец пиков становятся все более отрицательными до тех пор, пока положительный пик полностью не исчезает. Обычным объяснением инверсии пиков является то, что на поверхности горячей платиновой проволоки происходит дегидрирование соединения. Подобное дегидрирование, имеющее место на поверхности горячей платиновой проволоки, наблюдалось с большим числом соединений, в том числе с этанолом (при 186°), бутанолом (при 220°), гликолем (при 230°), циклогексаном (при 245°); эфиром (при 215°) и т. д.¹¹

При осуществлении газо-жидкостной хроматографии значительные трудности могут представить также вопросы ввода образцов в колонну³¹ и быстрого испарения их, термостатирование колонны и детектора и др. Так как компоненты образца с высокой температурой кипения обычно по своему агрегатному состоянию бывают или твердыми веществами, или жидкостями с высокой вязкостью, то при вводе их в колонну необходимо часто как сам образец, так и шприц, нагревать до такой темпе-

ратуры, чтобы образец мог легко проходить через иглу шприца. Другой способ ввода образцов, особенно твердых, заключается в инъекции их раствора в соответствующем растворителе. Этот способ часто бывает неудобен, так как выходной пик растворителя может усложнить расшифровку полученной хроматограммы, хотя иногда можно подобрать такой растворитель, который мог бы служить в качестве внутреннего стандарта при количественном анализе.

Дубский и Янак³² предложили для ввода жидких и твердых образцов при высоких температурах колонны (до 500°) использовать тонкостенные капилляры из сплава Вуда. Капилляр с образцом они помещали в

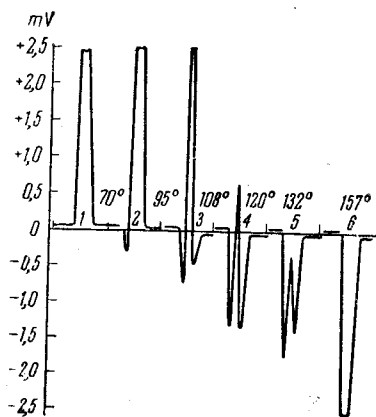


Рис. 3. Влияние температуры проволоки чувствительного элемента катарометра на инверсию пика

холодную часть колонны перед специальным краном. После поворота крана капилляр проваливался в зону высокой температуры, где оболочка капилляра расплавляется, и образец испаряется. При анализе высококипящих образцов обязательно наличие обогреваемой секции на входе в колонну, обычно заполняемой стеклянной ватой для быстрого испарения образца. Иногда для этой цели применяются специальной конструкции испарители, например, такой, как «листовой» испаритель мгновенного действия, описанный Тейлором^{33, 34} и работающий при температурах до 425°.

Регулирование температуры при высокотемпературной хроматографии имеет меньшее значение, чем при низкотемпературной хроматографии. Обычно точность поддержания температуры колонны не превышает $\pm 1^\circ$. Предпочтение

отдается разделному термостатированию колонны и детектора, так как это позволяет более гибко регулировать процесс и поддерживать температуру детектора на 50—70° выше температуры колонны, что необходимо для предотвращения конденсации компонентов в нем. Для термостатирования колонны при температурах выше 200° применение водяных, а также масляных термостатов исключено. Можно в некоторых случаях применять паровые рубашки, содержащие пары высококипящих жидкостей при определенном давлении. Однако выбор подходящих для этого и термостабильных жидкостей ограничен. Льюис и Паттон³⁵ и Хавкес²⁴ для термостатирования колонны применили паровую рубашку, содержащую пары диметилфталата (т. кип. 283°). Наибольшее же применение для термостатирования нашли воздушные термостаты с циркуляцией и без циркуляции. Воздушные термостаты с циркуляцией, позволяющие быстро изменять температуру и поддерживать ее постоянной с достаточной точностью описали Эшбери с сотрудниками²⁹, Дубский³⁶ и др.

В табл. 3 приведены некоторые, наиболее характерные работы по анализу различных веществ методом газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах с указанием условий работы и основных параметров, относящихся к колонке.

Метод газо-жидкостной хроматографии при высоких температурах разными исследователями был применен к анализу и разделению веществ, относящихся к различным классам органических соединений: метиловые эфиры жирных кислот (от C_6 до C_{34} ^{5, 7, 11, 29, 37-44}, алифатические одноосновные и двусосновные кислоты⁴⁵, высокомолекулярные и фтористые эфиры камфарной кислоты^{6, 34}, амины⁴⁶, аминокислоты⁴⁷, фенолы и крезолы^{24, 48, 49}, *n*-парафины и полифенилы¹⁷, фенил-

ТАБЛИЦА 3

Разделяемая смесь	Величина образца, мл	Размеры колонны		Насадка колонны		Газ-носитель		Температура колонны, °С	Ссылка на литературу
		диаметр, мм	длина, м	инертный твердый носитель	Неподвижная фаза	Природа газа-носителя	Скорость, мл/мин.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Метиловые эфиры жирных кислот ($C_{12}-C_{26}$)	0,006—0,014	4,0	1,13	Целит 545 20—30 меш	Апиезон L, силиконовое масло, силиконовая смазка, 17%	Азот	20—30	257	5
Метиловые эфиры жирных кислот	0,01	6,0	3,6	Целит 545 80—100 меш	Реоплекс, 400. 30%	Гелий	75	240	37
Метиловые эфиры жирных кислот	0,005	6,0	2,4	Хромосорб 30—60 меш	Поливинилацетат, 15%	Гелий	83	205	38
Метиловые эфиры жирных кислот ($C_{18}-C_{34}$)	0,021	6,0	0,86	Кирпич 52—85 меш	Силиконовая смазка Е-301	Азот	23	295	7
Метиловые эфиры жирных кислот (C_8-C_{22})	—	5,0	1,0	Стерхамол	Апиезон М, 25%	Водород	180	265	39
Фтористые эфиры камфарной кислоты	0,01	6,0	2,0	Целит 60—100 мм	Силиконовая смазка, 25%	Гелий	25	325	6
Метиловые эфиры смоляных кислот		4,0	3,7	Целит	Апиезоновая смазка, поли- эфиры, 28,4%	»	100	270 225	57
Метиловые эфиры жирных кислот ($C_{12}-C_{22}$)		5,0	0,9	Целит	Силиконовая смазка, 50%	Азот	8	230	2
Пластификаторы типа эфиров	0,01	5,0	0,6 1,2	Целит 545 50 меш	Апиезоновое масло, 30%	Гелий	50	285	35
Первичные жирные амины (C_8-C_{18})		4,0	1,37	Кристаллы NaCl 40—60 меш Хромосорб W 50—60 меш	Силиконовая смазка, 5%	»	23	330	46
			1,525		Силиконовое масло, 26%	»	45	340	

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>n</i> -Парафины (C ₁₈ —C ₂₈) <i>n</i> -Полифенилы (бифенил, <i>m</i> -тер- фенил и др.) Фенил- <i>m</i> -терфенилы	0,001—0,0015	6,0	15,0	Кирпич С—22 42—60 меш	Эвтектическая смесь нитра- тов Na, K, Li 28,6%	»	35	250—400	17
<i>n</i> -тетрадекан, <i>n</i> -гексадекан, <i>n</i> -октадекан	0,00175		1,2	Целит	Апиезоновая смазка, 20%	Водород	40	298	25
Изомеры фенилбензола	0,005		1,2		Апиезоновая смазка L	Гелий	90	300	33
Фенол, 2-оксифенил, 3-оксифенил, 4-оксифенил, дифенилсульфон				Целит 545	Апиезоновая смазка, 33%	Азот	18	290—295	24
Липониды	1	4,0	1,5	Кирпич 42—60 меш Стерхамол 80—100 меш	Силиконовый клей или смазка, 5—25%	Гелий	60—90	245—300	53
Стероиды	0,05	2,0	1,0	Целит 545	Полиэтиленгликольизофталат	Аргон	50—100	220—280	53
Фракции нефтяного воска: 1. <i>n</i> -парафины (C ₂₀ —C ₃₀) 2. <i>n</i> -парафины (C ₂₀ —C ₃₈)	0,1—0,05	9,5	7,0	Кирпич С—22 20—40 меш	Асфальтены, 10%	Гелий	42—50	282—320	15
Тяжелые фракции гудрона		6,0—8,0	2,5	Кирпич 60—80 меш	Силиконовая смазка, 23%	Гелий	50	на 40° вы- ше темпе- ратуры кипения образца	51
Сплав кадмия и цинка	0,18	13,0	0,5	Морской песок	ZnCl ₂ , 20%	Гелий	150	620	18
1. Очищенный легкоплавкий парафин	0,025	6,0	0,86	Стерхамол 52—86 меш	Силиконовая смазка	Азот	21	270	7
2. Сырой легкоплавкий парафин смазочные масла	0,025	6,0	0,86	Стерхамол 52—86 меш	Силиконовая смазка	Азот	21	270	—

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Фенилалканы ($C_{12}-C_{29}$)		6, 35	3, 66	Огнеупор. кирпич 42—60 меш	Асфальтены, 28,6%	Гелий	35	240 270 320	16
Дифенил и <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -терфенилы	—	—	2	Хромосорб 30—60 меш	Полифенильная смола (М-2100), 20%	»	48—125	375—445	13
Моно-, ди- и триэтилглюколи	—	—	2		Апиезон L	»		200	58
Бромированные эфиры стеариновой и олеиновой кислот	—	—	2, 44	Целит 545 60—80 меш	Полидиэтилглицерольный эфир глицероловой к-ты, 10%	Аргон	60	205	59
Определение дифенилового и хлорметилдифениловых эфиров в продуктах хлорметилирования	—	6	4, 58	Хромосорб 30—60 меш	Бис [α -(<i>x</i> -толил)- <i>p</i> -толил] эфир	Гелий	130	250	60

нафтиламины³⁴, изомеры фенилбензола³³ и тиодана⁵⁰, *n*-тетрадекан, гексадекан и октадекан²⁵ и др. Этот метод был успешно применен к анализу фракций нефтяных восков и смазочных масел^{7, 15}, каменноугольной смолы и продуктов ее переработки^{51, 52}, пластификаторов типа эфиров фталевой кислоты³⁵ и соединений сложного состава, относящихся к классу липоидов, стероидов стероидов^{53—56}.

Адлард и Уайтхем⁷ применили высокотемпературную хроматографию для анализа и разделения метиловых эфиров жирных кислот до C_{35} , парафиновых углеводородов до C_{40} , фракций газового масла $C_{10}-C_{19}$, воска $C_{19}-O_{36}$, смазочных масел и некоторых промышленных инсектицидов и антиоксидантов при температурах до 300°. При этом некоторые чистые вещества и близкокипящие фракции воска и смазочных масел были изолированы для дальнейшего исследования на масс-спектрометре. Большие трудности встретились при конденсации высокомолекулярных веществ из газа, выходящего из колонны, так как при этом легко образуются туманы. Удовлетворительной конденсации удалось достичь применением низкого давления (на выходе из колонны 40—200 мм рт. ст., на входе 360—645 мм рт. ст.) и применением ловушек, состоящих из большого числа концентрических трубок.

Авторы также проанализировали некоторые жидкости, рекомендуемые для применения в качестве неподвижных фаз при температурах до 150°, а именно: бензилдифенил (при 200°), динонилфталат (при 254°) и сквалан (при 290°). При анализе во всех случаях в качестве неподвижной фазы применялась силиконовая смазка Е-301 (на стерхамоле). Апиезоновая смазка L для смесей углеводородов при температурах до 270° давала лучшее разделение, но недостатком ее являлось то, что на ней легкие фракции или продукты разложения часто с большим трудом отделялись от основных компонентов образца и загрязняли фракции, предназначенные для дальнейшего спектрального анализа. На

рис. 4 в качестве примера представлена хроматограмма для очищенного легкоплавкого парафина, полученная при 270°.

Огильви и сотрудники¹⁵ при анализе фракций нефтяного воска (*n*-парафины от C₂₀ до C₃₈) при 320° в качестве неподвижной фазы исполь-

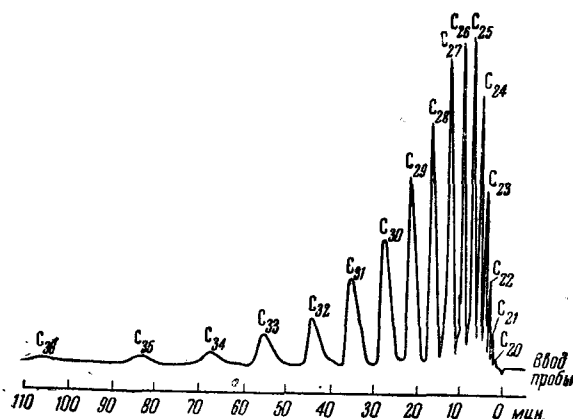


Рис. 4. Хроматограмма для очищенного легкоплавкого парафина. Величина образца 25 мкл; колонна: длина 0,86 м, диаметр 6 мм; насадка: Стерхамол (52—85 меш) + силиконовая смазка E=301). Скорость азота 22 мл/мин. Давление на выходе 63 мм рт. ст., на входе 383 мм рт. ст.

зовали асфальтены, применив для нанесения их на твердый носитель (кирпич) специальную методику. Стальную колонну длиной 0,7 м после заполнения кирпичом (фракции 20—40 меш) свертывали в спираль и вместе с предколонным нагревателем и катарометром заправляли в алюминиевый блок, имеющий электрообогрев. Рассчитанное количество асфальтена (10 вес.%) растворяли в таком объеме диэтилового эфира, чтобы раствора хватило заполнить свободный объем колонны. Раствор под давлением азота вводили в колонну.

Затем аппарат слегка нагревали с одновременным пропусканием через колонну гелия и, наконец, в колонну вводили в небольшом количестве пентан и эфир для удаления летучих веществ. При анализе образцы воска инъецировали в колонну шприцем в подогретом состоянии или в виде раствора в летучем растворителе. Идентификацию компонентов воска производили путем сравнения времени удерживания с известными *n*-парафинами и при помощи масс-спектрометра. Авторы утверждают, что установка может быть применена для анализа высококипящих веществ с молекулярным весом выше 500.

Тейлор и Фоусет^{33, 34} в фрактометре фирмы Фишер—Гульф (модель 300) проводили анализ высококипящих веществ (метилловые эфиры жирных кислот, фенилбензолы, α - и β -N-фенилнафталины) при 250—400°. Неподвижные фазы: силиконовая смазка и апиэзон L. Для быстрого испарения образцов применен так называемый «листовой» испаритель мгновенного действия, позволяющий испарять образцы с т. кип. до 400°. Газ-носитель — гелий.

Фелтон⁶, анализировал фтористые эфиры камфарной кислоты (т. кип. 320—460°), изомеры N-фенилнафталина (т. кип. 400°) и изоцианаты толуола в интервале температур от 250 до 370°. Автор установил, что лучшее разделение получено в колонке с силиконовой смазкой (20%), предварительно подвергнутой «доводке» при 400° в течение 2—3 часов с одновременным пропусканием гелия (25 мл/мин). В катарометре для изготовления чувствительных элементов использовались запальные свечи от самолетного мотора.

Кроппер и Хейвуд^{2, 3} анализировали при 230° и пониженном давлении (на входе в колонну 40, на выходе 20 мм рт. ст.) смесь метиловых эфиров жирных кислот (C₁₂—C₂₂ в колонне длиной 0,9 м с насадкой из равных количеств целита и силиконовой смазки (внутренний стандарт — нафталин). В этих условиях эфиры разделялись хорошо, за исключением эфиров олеиновой и стеариновой кислот. В дальнейшем при анализе технических бромированных метиловых эфиров олеиновой кислоты и смесей гексадеканол — октадеканол встретились трудности,

связанные с термическим разложением образцов в колонне. Авторы, заменив целит на кристаллы NaCl (с 5% силиконовой смазки) смогли значительно понизить гидравлическое сопротивление насадки и тем

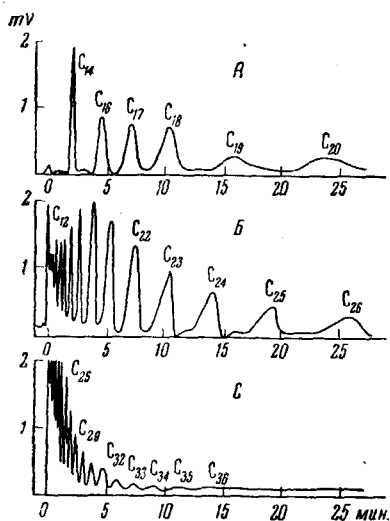


Рис. 5

Рис. 5. Хроматограммы для смесей углеводородов: А— C_{14} — C_{20} . Температура колонны 175° , детектора 265° . Гелий, 124 мл/мин. Б— C_{12} — C_{26} . Температура колонны 226° , детектора 302° . Гелий, 40 мл/мин. В— C_{12} — C_{36} . Температура колонны 285° , детектора 340° . Гелий, 56 мл/мин.

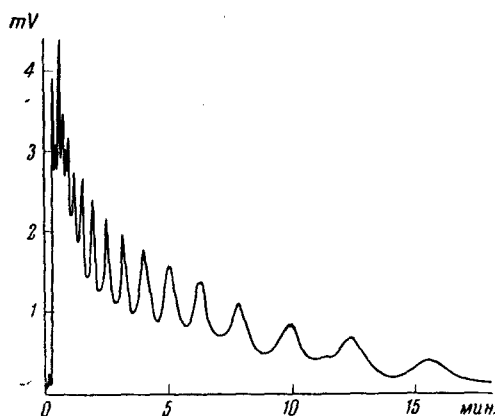


Рис. 6

Рис. 6. Хроматограмма для силиконового масла ДС-200

самым уменьшить температуру колонны (с 265 до 190 — 200°), причем достигнутое разделение в такой колонне было лучше, чем в колонне с целитом при более высокой температуре. Применялся катарометр с платиновой спиралью (заключенной в стеклянную капсулу — обмотку), который был в 5 раз чувствительнее катарометра с натянутой проволокой, применявшегося авторами в ранних работах.

Серенсен и Зольтофт²² при анализе метиловых эфиров жирных кислот (C_8 — C_{18}) в качестве твердого носителя применяли кристаллы NaCl и кольца Диксона из проволоочной сетки (неподвижная фаза — силиконовое масло), причем при работе такие колонны показали разную эффективность. Образцы вводили в запаянных ампулах. Был применен чувствительный элемент катарометра в виде двух платиновых спиралей на стеклянном держателе.

Дал Ногар и Сафранский⁸ описали аппарат, который без особых неполадок проработал в течение года при температурах до 350° . Авторы проанализировали смеси соединений с интервалом точек кипения от 150 до 350° (полиэтиленгликоли, эфиры фталевой и адипиновой кислот, углеводороды C_{10} — C_{18} и др.). Колонны и катарометр были изготовлены из стекла, неподвижные фазы: силиконовая смазка и полиэтилен. В качестве примера на рис. 5 показаны хроматограммы для смесей углеводородов.

Как видно из хроматограммы А, полученной для 4 мл жидкой смеси олефинов и парафинов C_{14} — C_{20} при 175° , достигнуто почти полное разделение. Увеличивая температуру и уменьшая скорость газа, удалось разделить ряд парафинов от C_{12} до C_{26} (рис. 5, В), но для высших членов ряда до C_{36} получается размазывание пиков (рис. 5, С). Авторы получили при 350° хроматограмму для силиконового масла ДС-200 (рис. 6). Большое число пиков, по-видимому, соответствует следующим друг за другом гомологам.

Дюпире⁵² разделял фракции каменноугольной смолы и продукты ее переработки в стеклянных колоннах длиной до 6 м с насадкой «силоцель» С-22-силиконовая смазка. При анализе сложных смесей, содержащих компоненты, кипящие в широком интервале температур (50—500°), приходилось проводить разделение при различных повышающихся температурах: 130, 185 и 260 и 360°. Идентификацию компонентов проводили по времени удерживания и по инфракрасным спектрам. В качестве внутреннего стандарта применяли инден, нафталин и антрацен.

Жулет и сотрудники⁶¹ разработали методику определения мономерного состава полимеров и сополимеров метакриловых эфиров. Исследуемый образец разлагается на раскаленной спирали у входа в хроматографическую колонну, и образовавшиеся мономеры анализировали при 255° в колонне с апиезоном L (на целите).

Франц и Вурст⁶² разработали методику анализа технической смеси, образующейся при производстве фенилхлорсиланов и содержащей бензол, хлорбензол, фенилдихлорсилан, дифенил и дифенилдихлорсилан при 240° в колонне с насадкой: хромосорб + 20% силиконового эластомера. Компоненты по выходе из колонны сжигаются до CO₂ и воды. Углекислота абсорбировалась, а вода восстанавливалась до водорода, который детектировался при 20° катарометром. Площади пиков для водорода пропорциональны числу H-атомов в молекуле соединения.

Какак и сотрудники⁶³ в колонне с апиезоном L при 400° проводили анализ высококипящих органических веществ, содержащих C¹⁴. По выходе из колонны компоненты сжигались до CO₂ и радиоактивность газа измерялась ионизационной камерой. Авторы получили хроматограммы для этилового эфира фенилуксусной кислоты, содержащей C¹⁴.

Гудзинович и Смит⁶⁴ изучали разделение высококипящих ароматических углеводородов, твердых при комнатной температуре, на модифицированном стандартном хроматографе с ионизационным детектором и радиевым источником. При 303° небольшие времена выхода были получены для *n*-кватерфенила (т. кип. 520°), коронена (т. кип. 577°) и гексафенилбензола (т. кип. 525°). Получены хроматограммы для высококипящей смолы, образующейся при облучении терфенилов (22 пика).

* * *

В настоящее время высокотемпературная газо-жидкостная хроматография представляет собой законченный метод анализа сложных смесей высококипящих органических веществ, применяемый при температурах до 500° и выше. Имеется стремление расширить этот верхний температурный предел. Наряду с этим ведутся работы по изучению новых условий, которые позволят проводить анализ высококипящих веществ при значительно более низких температурах, чем это имеет место в настоящее время. Применение высокотемпературной хроматографии в колоннах препаративного масштаба, хотя при осуществлении этого процесса встретятся значительные трудности, может сделать высокотемпературную хроматографию конкурентом лабораторной молекулярной дистилляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James, A. J. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
2. F. R. Cropper, A. Heywood, *Nature*, **172**, 1101 (1953).
3. F. R. Cropper, A. Heywood, *Nature*, **174**, 1063 (1954).
4. G. Dijkstra, J. G. Keppler, J. A. Schols, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **74**, 805 (1955).
5. R. K. Beerthuis, J. G. Keppler, *Nature*, **179**, 731 (1957).
6. H. R. Felton, *Gas Chromatography*, ed. by Coates. Academic Press INC Publishers, New York, 1958, стр. 131.
7. E. R. Adlard, B. T. Whitham, *Gas Chromatography*, ed. by Desty Butterworths. Scientific Publications, London, 1958, стр. 351.
8. S. Dal Nogare, L. W. Saffranski, *Anal. Chem.*, **30**, 894 (1958).

9. W. Gerrard, S. J. Hawkes, E. F. Mooney, 3-rd Simpos. Gas Chromatog. (Edinburgh), 1960, стр. 263.
10. D. Harvey, D. E. Chalkley, Fuel (London), **34**, 191 (1955).
11. J. G. Keppler, G. Dijkstra, J. A. Schols, Vapour Phase Chromatog., ed. by Desty, Butterworths Scientific Publications, London, 1957, стр. 222.
12. R. L. Pecsok, Principles and Practice of Gas Chromatography, Chapman and Hall, London, 1959.
13. R. A. Baxter, R. T. Keen, Anal. Chem., **31**, 475 (1959).
14. J. Cason, W. T. Miller, J. Org. Chem., **24**, 1814 (1959).
15. J. L. Ogilvie, M. C. Simmons, G. P. Hinds, Anal. Chem., **30**, 25 (1958).
16. C. F. Spencer, J. F. Johnson, J. Chromatography, **4**, 244 (1960).
17. W. W. Hanneman, C. F. Spencer, J. F. Johnson, Anal. Chem., **32**, 1386 (1960).
18. F. E. De Boer, Nature, **185**, 915 (1960).
19. R. S. Juvet, F. M. Wachi, Anal. Chem., **32**, 290 (1960).
20. W. W. Brandt, Там же, **32**, 339 (1960).
21. А. Кейлеманс, Хроматография газов, Москва, ИЛ, 1959, стр. 59, 212.
22. J. B. Sørensen, P. Söltoft, Acta Chem. Scand., **12**, 814 (1958).
23. C. Hista, J. P. Messerly, R. F. Reschke, Anal. Chem., **32**, 880 (1960).
24. J. C. Hawkes, см. ¹¹, стр. 266.
25. R. P. W. Scott, см. ¹¹, стр. 131.
26. E. C. Ormerod, R. P. W. Scott, J. Chromatography, **2**, 65 (1959).
27. D. W. Grant, см. ⁷, стр. 153.
28. R. L. Faley, J. E. Long, Anal. Chem., **32**, 302 (1960).
29. G. K. Ashbury, A. J. Davies, J. W. Drinkwater, Там же, **29**, 918 (1957).
30. H. R. Felton, A. A. Buchler, Там же, **30**, 1163 (1958).
31. P. G. Elsey, T. Rye, J. Chromatography, **5**, 88 (1961).
32. H. E. Dubsky, J. Janák, Там же, **4**, 1 (1960).
33. B. W. Taylor, J. S. Fawcett, см. ⁶, стр. 155.
34. B. W. Taylor, Chem. Age, **78**, 563 (1957).
35. J. S. Lewis, H. W. Patton, см. ⁶, стр. 145.
36. H. E. Dubsky, Chem. listv, **54**, 1183 (1960).
37. O. H. Orr, J. E. Callen, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 249 (1958).
38. J. Hornstein, L. F. Ellion, P. F. Crowe, Nature, **184**, 1710 (1959).
39. Jvo Zeman, Průmysl Potravín, **11**, 159 (1960).
40. R. K. Beerthuis, G. Dijkstra, J. G. Keppler, J. H. Recourt, Annals N. Y., Acad. Sci., **72**, 616 (1959).
41. J. C. Hawke, R. P. Hansen, F. B. Shorlang, J. Chromatography, **2**, 547 (1959).
42. J. Janák, M. Dobiasova, K. Veres, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 1566 (1960).
43. L. D. Metcalfe, Nature, **188**, 142 (1960).
44. Th. K. Miva, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, J. A. Wolff, Anal. Chem., **32**, 1739 (1960).
45. R. C. Barsch, F. D. Miller, F. M. Trent, Там же, **32**, 1001 (1960).
46. J. Nelson, A. Malun, Chem. a. Ind., **1960**, 663.
47. C. G. Youngs, Anal. Chem., **31**, 1019 (1959).
48. C. Karr, P. M. Brown, P. A. Ester, G. L. Humphrey, Fuel, **37**, 227 (1958).
49. J. S. Fitzgerald, Austr. J. Appl. Sci., **10**, 169 (1959).
50. G. Zweig, T. E. Archer, J. Agric and Food Chem., **8**, 190 (1960).
51. F. Dupire, G. Botquit, Anal. Chem. Acta, **18**, 982 (1958).
52. F. Dupire, Ztschr. Anal. Chem., **170**, 317 (1959).
53. N. Nicolaidis, J. Chromatography, **4**, 496 (1960).
54. C. C. Sweeley, E. C. Harning, Nature, **187**, 144 (1960).
55. R. K. Beerthuis, J. H. Recourt, Nature, **186**, 372 (1960).
56. W. J. A. Vanden-Heuvel, C. C. Sweeley, E. C. Harning, J. Am. Chem. Soc., **82**, 348 (1960).
57. J. O. Hudy, Anal. Chem., **31**, 1754 (1959).
58. L. Ginsburg, Там же, **31**, 1822 (1959).
59. R. A. Landowne, S. R. Lipsky, Nature, **182**, 1731 (1958).
60. W. B. Trapp, J. L. Pillepich, E. D. Ruby, Anal. Chem., **32**, 1737 (1960).
61. J. E. Guillet, W. C. Wooten, R. L. Combs, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 61 (1960).
62. J. Franc, M. Wurst, Collect Czechosl. Chem. Commun., **25**, 701 (1960).
63. F. Cacace, A. Guarino, Inam—UL—Haq., Anal. Chimica, **50**, 915 (1960).
64. B. J. Gudzinowicz, W. R. Smith, Anal. Chem., **32**, 1767 (1960).

Физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова