

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXII

1963 г.

Выл. 6

УДК 543.27 : 543.54/544

АНАЛИЗ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

M. C. Вигдергауз, M. I. Афанасьев и K. A. Гольберт

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	754
2. Особенности хроматографического анализа микропримесей	754
3. Анализ микропримесей с использованием больших проб	760
4. Анализ микропримесей с использованием высокочувствительных детектирующих устройств	768
5. Определение микропримесей в сложных смесях	789

1. Введение

Широкое и разностороннее развитие газовой хроматографии позволяет особо рассматривать аналитические аспекты метода, первый из которых связан с определением состава сложных смесей компонентов, присутствующих в сравнимых количествах, тогда как второй включает анализ различных систем на содержание весьма малых примесей.

Решение этой последней задачи приобретает очень серьезное значение в связи с широким развитием производства полимерных материалов, для синтеза которых необходимы мономеры высокой чистоты. Даже ничтожные количества некоторых веществ, присутствующих в мономерах, в значительной степени нарушают режим полимеризации или ухудшают качество получаемых полимерных материалов.

Если в случае анализа сложных смесей основное условие заключается в высокой точности результатов, то при определении микропримесей наиболее важную роль играет чувствительность метода.

В настоящее время обычные серийно выпускаемые газовые хроматографы позволяют без использования специальных приемов анализировать компоненты, концентрация которых в пробе составляет сотые доли процента. Поэтому в дальнейшем под микропримесями будут подразумеваться соединения, присутствующие в пробе в тысячных долях процента и еще меньших количествах.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению хроматографических методов определения микропримесей, он является продолжением ранее опубликованного обзора одного из авторов¹, где рассматривались вопросы хроматографического анализа сложных органических систем.

2. Особенности хроматографического анализа микропримесей

Критерии разделения. Обычным критерием, характеризующим степень разделения хроматографических пиков, является величина

$$K = \frac{l_{(2)} - l_{(1)}}{\mu_{(1)} + \mu_{(2)}}, \quad (1)$$

где $l_{(1)} - l_{(2)}$ — расстояние между ординатами вершин пиков на хроматограмме, μ — ширина пика, измеренная как расстояние между точками кривой на высоте, являющейся определенной долей высоты максимума h^2 . Так, полуширина $\mu_{0,5}$ измеряется на высоте $0,5 h$, ширина μ_e — на высоте $\frac{1}{e} h$.

Было показано³, что данный критерий является вполне удовлетворительным лишь для хорошо разделяющихся пиков компонентов, концентрации которых в анализируемой пробе достаточно близки ($\varphi \approx 1$, где φ — отношение высот соседних пиков). В случае же анализа веществ, концентрации которых сильно различаются, предложено измерять ширину большего пика на той же высоте, что и ширину пика примеси. В этом случае

$$K = \frac{l_{(2)} - l_{(1)}}{\mu_{(1)} \sqrt{\ln \varphi + 1} + \mu_{(2)}}, \quad (2)$$

где индекс (1) относится к основному компоненту, а (2) — к примеси.

Такая модификация является более естественной характеристикой чистоты фракций, так как расчет по уравнению (1) для очень больших φ может дать $K=1$ при весьма слабом разделении между пиками.

Можно показать, что для достижения четкого разделения ($K=1$) двух приблизительно равных пиков необходимая длина сорбционного слоя

$$L = 44,36 \frac{\left(\frac{\mu}{\mu_1} + \Gamma\right)^2}{\Delta \Gamma^2} \frac{D\mu}{\alpha}, \quad (3)$$

где $\Delta \Gamma$ — разность между значениями коэффициента Генри для первого (Γ_1) и второго (Γ_2) компонентов, Γ — среднее значение указанного коэффициента, μ — доля свободного объема колонки, μ_1 — доля объема, занимаемая жидкой фазой, α — линейная скорость газа-носителя, D — эффективный коэффициент продольной диффузии, фактор 44,36 указывает, что для расчета были использованы полуширины пиков.

При анализе микропримесей полное разделение достигается на длине

$$L = 11,09 \left[\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_1} + \Gamma_2\right) + \left(\frac{\mu}{\mu_1} + \Gamma_1\right) \sqrt{1 + \ln \varphi}}{\Delta \Gamma} \right]^2 \frac{D\mu}{\alpha} \quad (4)$$

Таким образом, для разделения примесей требуются либо большие длины, либо более селективные сорбенты.

Во многих случаях, однако, полнота разделения не достигается и величины $\mu_{(2)0,5}$ (не говоря уже о $\mu_{(2)e}$) измерить невозможно. Поэтому были введены критерии, являющиеся характеристиками полноты разделения перекрывающихся пиков. Так, критерий θ^4 определяется соотношением:

$$\theta = \frac{f}{g} \cdot 100, \quad (5)$$

где f и g — длины отрезков, указанных на рис. 1 (f — расстояние по перпендикуляру к нулевой линии от точки минимума до точки пересечения с прямой, соединяющей максимумы, $g=f+h_{\min}$).

Однако при анализе микропримесей далеко не всегда может быть измерена высота пика основного компонента, что делает невозможным

расчет полноты разделения. В этом случае, очевидно, целесообразно использовать критерий

$$\Psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2} \quad (6)$$

Эта величина позволяет характеризовать степень разделения даже в тех случаях, когда пик основного компонента в огромное число раз превосходит пик примеси и не умещается на картограмме даже при соответствующем изменении масштаба (рис. 2).

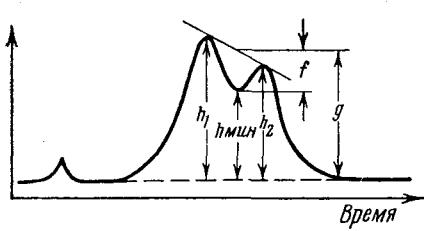


Рис. 1. Параметры хроматографических пиков при неполном разделении

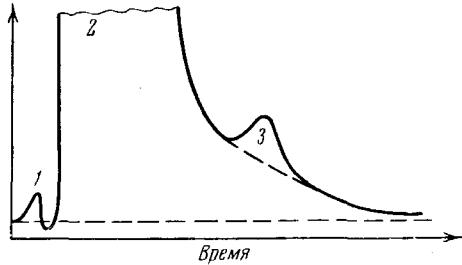


Рис. 2. Определение площади пика примеси при неполном разделении: 1 — воздух, 2 — основной компонент, 3 — примесь

Необходимо, однако, учитывать то обстоятельство, что при разделении микропримесей обычно используются пробы значительного объема, поэтому критерий разделения является функцией не только условий опыта, но и величины образца. Очевидно, следует полагать, что при использовании различных проб наиболее рационален критерий, являющийся произведением Ψ на функцию объема образца.

Величина пробы. Обычные размеры образцов, используемые в газовой хроматографии, колеблются в пределах 0,5 мкл — 0,1 мл жидкости и 0,1—20 мл газа. Увеличение объема пробы выше определенных величин ведет к возрастанию не только высоты пика, но и ширины его, что вызывает взаимное перекрывание пиков соседних компонентов. Ван-Деемтер, Цвидервег и Клинкенберг⁵ определили допустимый размер пробы v_n , при котором ширина пика не является функцией объема разделяемого вещества. Величина v_n оказалась равной половине произведения эффективного объема теоретической тарелки на квадратный корень из числа тарелок в колонке. В наших терминах это выражение приобретает вид:

$$v_n \leqslant 0,5 \frac{L \cdot s}{\sqrt{n}} (\kappa + \Gamma \kappa_1), \quad (7)$$

где s — сечение колонки, n — число теоретических тарелок. В результате элементарных преобразований можно показать, что

$$v_n \ll \frac{\omega_{0,5}}{4,7} \quad (8)$$

и

$$c_{\max} \leqslant \frac{c_n}{5} \quad (9)$$

Здесь $\omega_{0,5}$ — полуширина пика, выраженная в миллилитрах газа-носителя.

теля, c_{π} — концентрация компонента в пробе и c_{\max} — концентрация его в максимуме элюирируемого пика.

Из приведенных соотношений видно, что при анализе сильно сорбирующихся компонентов допустима большая проба, чем при анализе слабо сорбирующихся веществ. Кроме того, размер пробы может увеличиваться пропорционально сечению, а также корню из длины колонки.

Клинкенбергом⁶ было указано, что наряду с перегрузкой колонки объемом пробы, которая охарактеризована уравнением (7) и определяется объемом испаренного образца, включающим газ-носитель, может иметь место перегрузка, определяемая количеством пробы (объемом испаренного образца, не включающим газ-носитель). В последнем случае допустимое количество пробы может быть вычислено из уравнения (7) при замене фактора 0,5 на фактор 0,02.

Некоторая перегрузка колонки иногда позволяет повысить чувствительность метода без ухудшения качества разделения. При четырехкратном удлинении колонки допустимая величина пробы удваивается, удваиваются также ширины пиков и степень их разделения, а концентрации компонентов в максимумах остаются неизменными. Поэтому вполне может быть допущена перегрузка колонки, снижающая критерий разделения до 1 с повышением концентрации компонента в максимуме.

В настоящее время Жуховицким и Туркельтаубом⁷ разработана ступенчатая хроматография, основанная на использовании больших проб и получении элюционной кривой в виде ступеней, высоты которых характеризуют концентрации анализируемых компонентов.

В случае, если задано время анализа, при определяющей роли внутренне-диффузионной массопередачи ширина пика пропорциональна скорости газа-носителя. Поскольку

$$\mu_{0.5} = 3,33(\alpha + \Gamma\alpha_1) \sqrt{\frac{DL\alpha}{\alpha}}, \quad (10)$$

подстановка вместо $2 \frac{Dx}{\alpha}$ величины $C\alpha$ и вместо L величины $\frac{t\alpha}{\alpha + \Gamma\alpha_1}$, где t — время анализа и C — член, характеризующий внутренне-диффузионную массопередачу, дает $\mu \sim \alpha$. Это означает, что при увеличении скорости (и длины сорбционного слоя) допустима большая пробы. Если размер пробы увеличивать пропорционально скорости, то поскольку размытие также пропорционально скорости, концентрация компонента в максимуме пика остается постоянной. Так как на картограмме ширина пика пропорциональна времени, площади пиков и критерий разделения между ними не изменяются. Следовательно, в случае заданного времени анализа перегрузка колонки может привести к ухудшению качества разделения.

Концентрирование примесей. При введении пробы с концентрацией компонента c_{π} в хроматографическую колонку вследствие сорбции происходит уменьшение объема образца в $\Gamma_0 = \alpha + \Gamma\alpha_1$ раз с соответствующим повышением концентрации. В процессе элюирования вследствие размытия хроматографической полосы концентрация компонента в максимуме пика c_{\max} убывает обратно пропорционально корню из длины сорбционного слоя (при отсутствии перегрузки) и в конце колонки становится равной

$$c_{\max} = p \frac{c_{\pi} \Gamma_0}{\sqrt{L}}, \quad (11)$$

где p — коэффициент пропорциональности. В результате десорбции пробы из колонки происходит расширение пика в Γ_0 раз и соответствующее

уменьшение концентрации. Таким образом,

$$c_{\max} = p \frac{c_n}{\sqrt{L}} \quad (12)$$

При анализе примесей полученные концентрации очень часто недостаточны для их измерения даже в случае перегрузки колонки пробой, когда величина c_{\max} уменьшается с L весьма слабо. Поэтому используются различные способы концентрирования примесей. Так, в качестве наполнителя колонки целесообразно использовать вещество, сорбирующее основной компонент в гораздо более сильной степени, чем примесный ($\Gamma_0^1 > \Gamma_0$). В этом случае сжатие пробы при вводе ее в колонку происходит в Γ_0^1 раз с соответствующим повышением концентрации как основного компонента, так и примеси. Тогда для последней величина c_{\max} после элюирования станет равной

$$c_{\max} = p \frac{c_n}{\sqrt{L}} \frac{\Gamma_0^1}{\Gamma_0} \quad (13)$$

Этот способ был использован одним из авторов⁸ при анализе легких примесей в этилене.

При определении тяжелых примесей используется сорбция при низкой температуре T_1 , в результате чего происходит сжатие полосы в $\Gamma_0(T_1)$ раз, и после отдувки основного компонента — хроматографическое разделение при более высокой температуре T_2 . Здесь осуществляется увеличение концентрации в элюате в $\Gamma_0(T_1)/\Gamma_0(T_2)$ раз. Такая низкотемпературная сорбция может осуществляться как в предварительной секции, так и непосредственно в колонке.

В ряде случаев для концентрирования примесей производится полное или частичное удаление основного компонента путем конденсации в охлаждаемых ловушках (либо полых, либо заполненных твердой насадкой или жидкостью). При этом концентрация примеси увеличивается в

$\frac{1}{1 + mC}$ раз, где C — начальная концентрация основного компонента в пробе (в долях единицы), m — удаляемая часть его. Удаление основного компонента наряду с повышением концентрации приводит к увеличению четкости разделения вследствие уменьшения величины φ .

Отсутствие основного пика на хроматограмме может быть обеспечено также химическим связыванием его перед колонкой, непосредственно в колонке или после нее, использованием в качестве газа-носителя основного компонента или применением детектора, нечувствительного к последнему.

Указанные выше методы позволяют получить однократное обогащение пробы примесью. Методом многократного обогащения является хроматермография⁹⁻¹¹, дающая практически беспредельные возможности в части определения следовых количеств различных веществ. Кроме того, теплодинамический метод¹² позволяет вести практически непрерывный анализ технологического потока, причем в случае определения тяжелых примесей хроматографический процесс может быть осуществлен таким образом, что пики основных компонентов будут отсутствовать на хроматограмме.

Совершенно естественно, что при анализе микропримесей в сложных смесях следует использовать сочетание описанных способов с приемами анализа сложных систем.

Количественная интерпретация хроматограмм. Основной особенностью количественной интерпретации хроматограмм, полученных при анализе примесей, является то, что здесь в большинстве случаев может

быть использован лишь метод абсолютной калибровки (расчет на основании экспериментально найденной зависимости между количеством примеси и соответствующим значением параметра ее пика).

Метод внутреннего стандарта вряд ли может быть широко применен вследствие необходимости систематического приготовления стандартных смесей с малыми концентрациями компонентов, метод же внутренней нормализации, даже если на хроматограмме будет полностью записан основной пик, даст весьма малую точность.

При достаточно полном разделении пиков в качестве основного параметра используется высота h . При частичном разделении мерой концентрации является площадь пика, причем для определения ее строится искусственная нулевая линия как продолжение контура пика основного компонента (рис. 2) ¹³.

3. Анализ микропримесей с использованием больших проб

Изотермическое разделение больших проб. Как было показано выше, перегрузка колонки пробой в ряде случаев позволяет увеличить чувствительность метода. В связи с этим рядом авторов для анализа микропримесей осуществлялся непосредственный ввод в хроматографическую колонку проб значительного размера и элюирование их при изотермических условиях. Одними из первых в этом направлении были работы Пича ^{14, 15}, посвященные определению примесей кислорода, окиси углерода, азота и легких углеводородов в техническом и чистом этилене. В качестве детекторов здесь использовались обычный катарометр и в ряде случаев — даже нитрометр со щелочью.

Основные данные, относящиеся к работам по изотермическому разделению больших проб, приводятся в табл. 1. Из этих данных очевидно, что при использовании катарометров увеличение пробы позволяет достигнуть чувствительности до $10^{-4}\%$. Последняя величина является удовлетворительной для решения ряда практических задач. При более низких концентрациях катарометры не в состоянии реагировать на присутствие примесей даже при весьма значительном увеличении пробы.

Поскольку одним из факторов, лимитирующих увеличение пробы при анализе микропримесей, является снижение эффективности разделения, что особенно имеет место при больших ϕ (уравнение 2), весьма целесообразно применять в качестве газа-носителя основной компонент. В этом случае пик последнего отсутствует на хроматограмме, что ведет к получению отчетливых пиков примесей. Это было осуществлено Туркельтаубом ²¹ в работе, по-видимому, первой из посвященных хроматографическому анализу микропримесей. Автором разработана методика определения примесей метана и этана в воздухе при чувствительности порядка $10^{-5}\%$.

Вилкинс и Вильсон ²⁴, анализируя примеси кислорода, азота и других газов в гелии при использовании чистого гелия в качестве газа-носителя, достигли чувствительности $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Очевидно, что для «удаления» с хроматограммы пика основного компонента в ряде случаев (при использовании катарометра) можно применять газ-носитель (индивидуальный или смешанный), теплопроводность которого близка к теплопроводности основного вещества.

Удаление основного компонента. Если описанный выше прием позволяет лишь несколько увеличить четкость разделения пиков, то действительное удаление основного компонента из анализируемой пробы дает возможность значительно уменьшить объем последней, сконцентрировав таким образом присутствующие в ней примеси. Здесь, наряду с уменьшением величины ϕ , происходит сжатие пиков и, следовательно, увеличение

ТАБЛИЦА 1

Анализ микропримесей путем изотермического разделения больших проб

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки. Сорбент	Детектор	Газ-носитель	Температура, °C	Величина пробы	Чувствительность, %	Ссылка на литературу
Пропан, пропилен, углеводороды C_4	Этилен	8 м. Триизобутилен на целите	Катарометр	Водород	25	5 мл газа	$5 \cdot 10^{-3}$ вес. $5 \cdot 10^{-3}$ вес. 10^{-2} вес.	16
Водород, кислород, азот, метан, окись углерода	Этилен	2 м. Молекулярные сита 13Х	Катарометр	Гелий	25	25 мл газа	$5 \cdot 10^{-4}$ об. $4 \cdot 10^{-4}$ вес. $7 \cdot 10^{-4}$ вес. $7 \cdot 10^{-4}$ вес. 10^{-3} вес.	16
Углеводороды C_2-C_4 , двуокись углерода	Метан	Смесь триизобутилена и трансформаторного масла на носителе С-22	Катарометр с термисторами	Водород	0	—	$10^{-3}-5 \cdot 10^{-3}$	17
Метилацетилен, винил-ацетилен	Ацетилен	1—3,5 м. Дибутилфталат на инзенском кирпиче	Катарометр с термисторами, термохимический	Водород, воздух	20—50	50—100 мл газа	менее 10^{-2}	18
Пропадиен	Пропилен	2 м. Раствор нитрата серебра в гликоле на С-22	Катарометр	Гелий	25	25 мл газа	$5 \cdot 10^{-4}$	19
Изопропанол	Бензол	1,2—2 м. Найол на целите	Катарометр с термисторами	Гелий	64	10 мкл жидкости	менее 10^{-4} вес.	20
Бензол	Толуол	1,2—2 м. Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля на целите	Катарометр с термисторами	Гелий	64	20 мкл жидкости	менее 10^{-3} вес.	20
Циклогексанол	Толуол	1,2—2 м. Карбовакс и сорбитол на целите	Катарометр с термисторами	Гелий	155	10 мкл жидкости	$4 \cdot 10^{-4}$ вес.	20

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки, Сорбент	Детектор	Газоносытель	Температура, °С	Величина пробы	Чувствительность, %	Ссылка на литературу
Метанол	Вода	1,2—2 м. Карбовакс на цепите	Катарометр с термисторами	Гелий	80	10 мкл жидкости	2·10 ⁻⁴ вес.	20
Метан, этан	Воздух	Уголь	Интерферометр и термометрический газоанализатор	Воздух	20—30	—	6·10 ⁻⁵ об. в пересчете на CO ₂	21
Сероокись углерода	Природный газ	3,6 м. N,N-дилутил-ацетамид на спиральном носителе	Катарометр	Гелий	28	50 мл газа	2,5·10 ⁻³	22
Водород, азот, окись углерода, углеводороды C ₃ —C ₄	Этилен	Две колонки длиной 0,6 и 3 м. Силикагель КСМ. Система с переключением потока	Катарометр и термохимический	Воздух	Для легких компонентов комнатная, для тяжелых — программирование 250°	1 л газа	2·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻² 4·5·10 ⁻³ 1·5·10 ⁻³	23

чувствительности прибора.

В своей известной работе Рей^{25, 26} осуществлял концентрирование неолефиновых примесей в этилене путем удаления последнего непосредственно в первой секции хроматографической колонки с углем, пропитанным бромом.

В настоящее время разработаны эффективные методы удаления некоторых классов соединений, используемые при хроматографическом анализе сложных смесей. Так, непредельные соединения могут удаляться при элюировании через секцию с силикагелем, пропитанным серной кислотой²⁷, углеводороды нормального строения — через секцию с молекулярным ситом 5 Å^{28—30}, а спирты — через колонку с полиэфиром³¹. Естественно, что указанные методы могут быть использованы для анализа примесей.

Широко распространенным методом отделения примесей от основного компонента является использование охлаждаемых ловушек. Вымораживанию могут подвергаться как примеси^{32—34}, так и основные компоненты³⁵, в зависимости от того, какие вещества являются более тяжелыми.

Методика концентрирования примесей в воздухе при помощи ловушки с углем разработана Вестом и другими³⁶, получившими чувствительность 10⁻³—10⁻⁴% при использовании проб порядка 20 л. После вымораживания осуществляется резкое повышение температуры, после чего сконцентрированные компоненты в паровой фазе направляются в хроматографическую колонку.

ТАБЛИЦА 2

Анализ Микропримесей с предварительным удалением основного компонента

Анализируемые смеси	Основной компонент	Метод удаления	Длина колонки. Сорбент	Детектор	Газ-носитель	Температура конденсации, °C	Температура анализа, °C	Величина пробы	Чувствительность, %	Ссылка на литературу
Метан	Воздух	Удаление в атмосфере 99% воздуха после первой секции	0,6 м + 1,2 м. Уголь с 1,5% динонилфталата	Катарометр	Гелий	—	Комнатная	20 мл газа	5·10 ⁻⁴	32
Двуокись углерода, углеводорода до C ₄	Жидкий кислород	Вымораживание примесей	Бензиловый эфир и силиконовое масло на носителе	Катарометр		Жидкого кислорода	Комнатная		10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸	33
Углеводороды до C ₄	Синтез — газ	Вымораживание примесей в ловушке с углем	1,5 м. Триизобутилен на носителе «Мека». Раствор нитрата серебра в бензилицианиде на носителе «Мека»	Азотомер Катарометр	Двуокись углерода	75. Десорбция при 150°	Комнатная	до 10 л газа	10 ⁻³	34
Водород, кислород, метан, окись углерода	Двуокись углерода	Вымораживание основного компонента	Молекулярные сита 5A и 13X	Катарометр	Аргон, гелий	—196	50		10 ⁻⁴	35
Углеводороды C ₆ —C ₁₀	Пирогаз	Конденсация в ловушке циркуляционной установки. Из ловушки отбираются жидкие пробы	3,5 м. Силиконовый эластомер на целите	Катарометр	Водород	Сухого льда	86	6,6 л газа	0,1 мг/л	38
Альдегиды C ₁ —C ₄ , кетоны C ₃ —C ₄ , углеводороды C ₂ —C ₈	Белое медицинское масло	Вымораживание примесей, извлеченных из пробы при 60°	2 м. Смесь силикона с дициандизтилоксидом на носителе	Пламенно-ионизационный	Азот	Жидкого воздуха	20	10 г	10 ⁻⁷ вес.	43

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Анализируемые примеси	Основной компонент	Метод удаления	Длина колонки.	Сорбент	Детектор	Газоноситель	Температура конденсации, °C	Температура анализа, °C	Чувствительность, %	Величина пробы	Съемка на литературу
Метилэтилкетон, толуол	Воски, смазочные масла	Вымораживание примеси, выделенной при нагреве до 200° потоке гелия	3 м. Карбовакс на носителе C-22	Катарометр	Гелий	—50 Десорбция при 125°	100	10 г	5·10 ⁻² —10 ⁻³	44	
Цианистоводородная кислота	Вода	Создание равновесия 5,4 м. между водой и воздухом, вымораживание примеси из последнего	Динонилфталат на хромосорбре	Катарометр с термисторами	Гелий	Смеси сухого льда с ацетоном	57	до 10 л газа	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁶	45	
Двуокись углерода в карбонате натрия	Вода	Выделение двуокиси углерода соляной кислотой	30 см. Силикагель	Катарометр с термисторами	Гелий	—	Комната	30	2·10 ⁻⁵	46	
Углерод	Железо	Сожжение в токе кислорода	Силикататель, аллюсион	Фотометрическая кювета	Кислород	—	Комната	0,01 г	10 ⁻⁶	47	

Вопросы конденсации примесей были изучены Маккеем³⁷, сконструировавшим соответствующий прибор.

Вигдергауз и Гольберт^{38, 39} для анализа тяжелых примесей в пирогазе осуществляли низкотемпературную абсорбцию в ловушке с *n*-октаном, являющимся внутренним стандартом. После окончания циркуляции пирогаза через охлаждаемую ловушку из последней отбирали жидкую пробу, анализируемую на хроматографе. Методика позволила определять содержание углеводородов C₆—C₁₀ с чувствительностью порядка 0,1 мг/л.

Серpine⁴⁰, а также Вяхирев и другие⁴¹ для выделения примесей с целью их последующей идентификации и анализа использовали препаративную газовую хроматографию.

Определение легколетучих примесей в тяжелых веществах типа смазочных масел обычно производят путем испарения примесей из пробы, концентрирования их в ловушке и, после вторично-го испарения, анализа на хроматографической колонке.

Весьма интересен хроматографический метод определения примесей, снижающих температуру вспышки смазочных масел⁴². Этот метод гораздо более универсален и точен, чем обычное определение температуры вспышки.

Данные, характеризующие ряд методик анализа примесей при помо-

ТАБЛИЦА 3

Анализ микропримесей при использовании термического обогащения в хроматографической колонке

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки. Сорбент	Детектор	Температура сорбции пробы, °C	Температура анализа, °C	Величина пробы	Чувствительность, %	Газ-носитель	Ссылка на литературу
Метан	Воздух	1 секция 0,6 м; 2 секция 1,2 м. Уголь с 1,5% динонилфталата	Катарометр	-78	Комнатная	10 мл газа	менее 10^{-4}	Гелий	32
Углеводороды C_4 и выше, галоидопроизводные	Хлорэтилен	3 м. Масло найол на носителе C-22	То же	Жидкого азота	30	1 мл жидкости	менее 10^{-4}	Азот, гелий	48
Углеводороды C_2-C_5	Жидкий воздух	7,6 м. Диметилсульфолан на C-22	То же	Жидкого азота	0	до 10 л газа	до 10^{-6}	Гелий	49
Углеводороды C_2-C_5	Воздух, выхлопные газы	0,3 м + 7,6 м. Диметилсульфолан на кирпиче	» »	Жидкого азота	0	до 10 л газа	$5 \cdot 10^{-6}$	Гелий	50
Окись углерода, водород, углеводороды C_1-C_4	Этилен	5 м. Окись алюминия. 1 м. Дибутилфталат на диатомите	Термохимический	Комнатная с повышением до 130°	Температура второй секции комнатная	20 мл газа	$5 \cdot 10^{-3}$	Воздух	51
Легкие газы и углеводороды C_2-C_5		7,5 м. Уголь. 15 м. Диметилсульфолан на кирпиче	Катарометр	Жидкого азота	20	10 мл газа	$9 \cdot 10^{-3}$	Гелий	53
Двуокись углерода	Воздух	2 м. Силикагель	» »	-80		500 мл газа	$2 \cdot 10^{-5}$	Гелий	54
Ацетилен	Воздух, кислород	2 м. Силикагель	» »	-80	50	10 л газа	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Гелий	54
Азот, кислород, метан, окись углерода	Водород	Силикагель (50 см ³) 2 м. Молекулярные сита 5A	» »	-80	50	1 л газа	10^{-4}	Гелий	54
Метан, этан, двуокись углерода, этилен, углеводороды C_3	Водород	2 м. Силикагель	» »	-80	50	20 л газа	$5 \cdot 10^{-6}-10^{-5}$	Гелий	54

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки, Сорбент	Детектор	Температура сорбции пробы, °С	Температура анализа, °С	Величина пробы	Чувствительность, %	Газоанализатор	Ссылка на литературу
Углеводороды C ₃ —C ₆	Водород	Полиэтиленниколь на Катарометр хромосорбе (50 см ³) 4 м. Диметилсульфолан	Катарометр	—80	50		10 ⁻⁴	Гелий	54
Ацетилен	Этилен	То же	Катарометр	—80	—25	40 л газа	»	Гелий	54
Углеводороды C ₁ —C ₂ и выше	Воздух	Метан	Алюсил	50	60—120	200 мл газа	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁷	Кислород	56
Экись углерода	Водород	0,35 м. Уголь 0,3 м.	Катарометр, конверсия до CO ₂ между колонками	—75 —45	50	7 л газа	10 ⁻⁷	Азот	55

удаления основного компонента, приведены в табл. 2.

Обогащение при воздействии на хроматографическую колонку термического фактора. В первом разделе было показано, что термический фактор может быть весьма эффективным средством концентрирования примесей и, следовательно, увеличения чувствительности методов анализа.

В табл. 3 приводятся основные данные, относящиеся к ряду методик, в которых использована низкотемпературная сорбция пробы в колонке или предварительной секции с сорбентом с последующим нагревом и хроматографическим разделением. При достаточно больших пробах (порядка нескольких литров) может быть достигнута чувствительность порядка $10^{-7}\%$.

Имеется также работа⁵⁷ по разделению примесей в воздухе при низких температурах.

Ряд работ посвящен анализу микропримесей при помощи хроматомографии. Так, Вагин, Петухов и Железняк⁵⁸, используя детектор с весьма слабой чувствительностью (датчик прибора ГЭУК-21), разработали хроматографический метод анализа двуокиси углерода, присутствующей в кислороде в количестве до $2,5 \cdot 10^{-5}$ об. %. При этом величина пробы достигала 50 л.

Жуховицкий и Туркельтауб⁵⁹ сконструировали циркуляционную хроматермографическую установку, включающую детектор и две колонки. Такая система позволяет осуществлять практически беспрецедентное обогащение при использовании сколь угодно больших проб.

Петухов и Вагин⁶⁰ для определения примесей тяжелых редких газов и метана применили сконструированный ими теплодинамический прибор, позволяющий осуществлять непрерывный анализ содержания указанных веществ. В настоящее время промышленностью выпускается хроматтермограф ХТД, при помощи которого можно проводить непрерывный анализ как сложных смесей, так и микропримесей в различных продуктах.

ТАБЛИЦА 4

Анализ микропримесей с использованием высокочувствительных детекторов

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки. Сорбент	Детектор	Газ-носитель	Температура, °C	Величина пробы	Чувствительность, %	Ссылки на литературу
Ацетилен	Азот, этан, пропилен	6 или 12 м. Диметилсульфолан на кирпиче	Аргоновый ионизационный	Аргон	10—20	10—20 мл	$5 \cdot 10^{-4}$	69
Углеводороды	Выхлопные газы	0,2 м. Силикагель	Пламенно-ионизационный	Водород	Комнатная	1—10 мл	10^{-7}	70
Углеводороды C ₁ —C ₆	Воздух	2 параллельные колонки длиной по 4 м с диметилсульфоланом и дигидроцианфталатом на кирпиче	Пламенно-ионизационный	Смесь азота с водородом	25	1 мл	10^{-4}	71
Ацетилен	Этилен	1,6 м. Гексаметилфосфорамид на кирпиче	Пламенно-ионизационный		27	5 мл	$3 \cdot 10^{-6}$	72
Ацетилен	Этилен	2,7 м. Декалин на стерхамоле	Пламенно-ионизационный	Азот	0	25 мл	10^{-6}	73
Двуокись углерода, окись углерода	Этилен	1 м. Уголь	Пламенно-ионизационный (с предварительной конверсией до метана)	Водород	Комнатная	25 мл	10^{-4}	74
Пропилен	Этилен	Смесь этаноламина, нитрата аммония и оксида меди на стерхамоле	Пламенно-ионизационный	Водород	Комнатная	10 мл	$3 \cdot 10^{-3}$	74
Ароматические углеводороды C ₈ —C ₁₀	Стирол	Капилляры: 61 м с апизоном, 78 м с уконом	Аргоновый триодный	Аргон	70—100	0,005 мкл	$5 \cdot 10^{-4}$	75

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Анализируемые примеси	Основной компонент	Длина колонки. Сорбент	Детектор	Газ-носитель	Температура, °C	Величина пробы	Чувствительность, %	Ссылки на литературу
Сероокись углерода	Двуокись углерода	1,2 м. Силикагель	Аргоновый ионизационный	Аргон	25	115 мл	$3 \cdot 10^{-5}$	76
Аценафтен в кончиках корней луковиц		0,15 м. Силиконовое масло на кирпиче	Пламенно-ионизационный	Водород	183	20 мкл раствора в тетраглине	0,2%	77
Углеводороды C_2-C_6	Воздух и кислород	2 м. Алюсил или силикагель	Пламенно-ионизационный	Водород	Комнатная	1 мл	$5 \cdot 10^{-6}$	78
Бензол	Четыреххлористый кремний	2 м. Вазелиновое масло на инзенском кирпиче	Пламенно-ионизационный	Водород	25		$3 \cdot 10^{-4}$	79
Кислород, водород, азот, метан	—	Молекулярные сита МА	Аргоновый ионизационный	Аргон + 10^{-4} этилена или ацетилена	Комнатная		$10^{-4}-5 \cdot 10^{-6}$	83
Кислород, водород, метан, аргон, окись углерода	—	0,3 м. Молекулярные сита 5Å	Аргоновый ионизационный	Гелий	Комнатная, для разделения кислорода и аргона — 80°		10^{-12} моля на 1 мл газоносителя	82
Кислород, водород, азот, метан, окись углерода	—	Молекулярные сита 5Å	Аргоновый ионизационный	Аргон + трихлорэтилен	Комнатная		10^{-6} мл	84

4. Анализ микропримесей с использованием высокочувствительных детектирующих устройств

За последние пять лет широкое распространение в газовой хроматографии получили высокочувствительные детектирующие системы, принцип действия которых основан на измерении тока ионизации анализируемых веществ. Так, Ловлок⁶¹⁻⁶⁶ предложил различные модификации детектора, в котором ионизация осуществляется за счет использования радиоактивного источника. Мак-Вильям и Дьюар^{67, 68} сконструировали детектор, работа которого основана на ионизации анализируемых компонентов, сгорающих в водородном пламени. При использовании указанных детекторов может быть достигнута чувствительность порядка 10^{-12} — 10^{-14} моля.

Это выдающееся свойство новейших детектирующих устройств делает их весьма перспективными при разработке методов анализа микроконцентраций самых различных веществ. Приборы с детекторами ионизационного типа в настоящее время выпускаются различными фирмами США, Англии, ФРГ и других стран.

В табл. 4 приводятся данные, характеризующие методики анализа микропримесей с использованием детекторов ионизационного типа. Основной особенностью этих методик является то, что при сравнительно небольших пробах может быть достигнута чувствительность порядка 10^{-4} — $10^{-5}\%$.

Сочетание высокочувствительного детектора с описанными выше методиками обогащения дает возможность получить еще большую чувствительность. Так, в работе Теера⁷⁸ показано, что если при величине пробы воздуха 1 мл хроматограф с пламенно-ионизационным детектором может определять содержание примесей углеводородов в количестве до $5 \cdot 10^{-6}\%$, то при использовании пробы 50—100 мл и предварительном обогащении ее при -78° в колонке с силикагелем чувствительность повышается до $10^{-8}\%$.

Поскольку ионизационные детекторы могут быть нечувствительны или слабо чувствительны к некоторым веществам, в случае, когда последние являются основными компонентами анализируемой смеси, может быть достигнуто уменьшение величины φ (уравнение 2) и повышение четкости разделения. Это было использовано Туркельтаубом и другими⁷⁸, анализировавшими примеси бензола в четыреххлористом кремнии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, а также Шимой⁸⁰ и Эмери и Кернером⁸¹, производившими определение в водных растворах, соответственно фенолов и жирных кислот.

Для повышения чувствительности ионизационных детекторов при анализе перманентных газов предложен ряд методик, первая из которых⁸² предусматривает использование в качестве газа-носителя гелия вместо аргона. Это позволяет осуществить ионизацию в детекторе кислорода, аргона и других компонентов и определять их содержание с чувствительностью порядка $10^{-4}\%$. Другие методы⁸³⁻⁸⁵ предусматривают введение в аргоновый газ-носитель весьма малых количеств органических веществ, что также значительно повышает возможности ионизации различных молекул.

В настоящее время разработаны также селективные высокочувствительные детекторы, эмиссионный и детектор электронной афинности^{86, 87}. Их особенностью является значительная реакция на определенные классы соединений, в частности, на ароматические углеводороды, при умеренной чувствительности для других веществ. Поэтому весьма интересно применение таких селективных детекторов для анализа примесей, напри-

мер, ароматических веществ в алифатических углеводородах, поскольку здесь наряду с повышением чувствительности наблюдается уменьшение величины φ .

5. Определение микропримесей в сложных смесях

Анализ микропримесей в многокомпонентных смесях осложняется тем, что вследствие значительного перекрывания пиков примесных и основных компонентов здесь необходимо применять сочетание приемов, используемых для анализа сложных систем, с приемами анализа микро-концентраций.

Так, Хойшкель и другие⁸⁸ разработали хроматографический метод анализа весьма малых количеств (порядка $5 \cdot 10^{-4}\%$) пропадиена и метилацетилена в пропан-пропиленовой фракции, содержащей до 0,5% углеводородов C_4 . При этом использовалось двухступенчатое разделение на колонках с силиконовым маслом и диэтилформамидом, нанесенными на стерхамол. Выделенные на первой ступени фракции конденсировались в охлаждаемой ловушке, которая служила дозирующим объемом второй ступени.

Вигдергаузом, Гольбертом и другими^{89, 90} разработан метод определения ацетилена, метилацетилена, этилацетилена, пропадиена и дивинила в пирогазе и его фракциях. Здесь также осуществлялось двухступенчатое хроматографическое разделение на колонках с дизобутилфталатом и сульфоланом (или диметилсульфоланом) на кирпиче, причем узкие фракции, выделенные из колонки первой ступени, направлялись во вторую колонку без предварительного вымораживания.

В заключение следует указать, что наряду с использованием газовой хроматографии для лабораторных анализов микропримесей создаются приборы, которые могут быть включены в контур управления технологическим процессом⁹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вигдергауз, Усп. химии, **31**, 73 (1962).
2. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., **23**, 1023 (1957).
3. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Усп. химии, **30**, 877 (1961).
4. H. G. Stiglitz, Gas-Chromatographie. Vorträge und Material zum I Symposium über Gas-Chromatographie in Leipzig, Oktober, 1958, стр. 197.
5. J. J. van Deemter, F. J. Zuideweg, A. Klinkenberg, Chem. Engng. Sci., **5**, 271 (1956).
6. A. Klinkenberg, Gas Chromatography, 1960, ed. R. P. W. Scott, London, Butterworths, 1960, стр. 182.
7. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Тезисы докладов на 2 Всесоюзной научно-технической конференции по газовой хроматографии. Москва, 1962, стр. 12.
8. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, А. И. Фомина, Там же, стр. 13.
9. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, 3 (1951).
10. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. А. Соколов, Там же, **88**, 859 (1953).
11. Б. В. Айвазов, Д. А. Вяхирев, Журн. прикл. химии, **26**, 505 (1953).
12. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Т. В. Георгиевская, ДАН, **92**, 987 (1953).
13. R. L. Peacock, Principles & practice of gas chromatography, London, 1959, стр. 135.
14. H. Pietsch, Erdöl u. Kohle, **11**, 157 (1958).
15. H. Pietsch, Там же, **11**, 702 (1958).
16. G. Nodop, Ztschr. analyt. Chem., **164**, 120 (1958).
17. M. de Vita, G. Sargioli, E. Ravan, Chim. e ind., **41**, 292 (1959).
18. Л. М. Конторович, А. В. Иогансен, Г. Т. Левченко, Г. Н. Сёмина, В. П. Боброва, В. А. Степанова, Зав. лаб., **28**, 146 (1962).

19. Е. Виа, Р. Манареси, Л. Мотта, Anal. Chem., **31**, 1910 (1959).
20. С. Е. Веннетт, С. Дал Ногаре, Л. В. Сафрански, С. Д. Льюис, Anal. Chem., **30**, 898 (1958).
21. Н. М. Туркельтауб, Журн. анал. химии, **5**, 200 (1950).
22. І. А. Schols, Anal. Chem., **33**, 359 (1961).
23. Н. В. Строганова, Г. Н. Данциг, Д. В. Оречкин, Новости нефтяной техники, Нефтепереработка, **1960**, № 9, 31.
24. M. Wilkins, J. D. A. Wilson, Atomic Energy Res. Estab., **1959**, c/R 2809.
25. N. H. Ray, Analyst, **80**, 853 (1955).
26. N. H. Ray, Там же, **81**, 56 (1956).
27. R. L. Martin, Anal. Chem., **32**, 336 (1960).
28. N. Brenner, V. J. Coates, Nature, **181**, 1401 (1958).
29. B. T. Whitham, Там же, **182**, 391 (1958).
30. N. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ette, V. J. Coates, J. Chromatog. **3**, 230 (1960).
31. R. G. Ackman, R. D. Burgheg, Там же, **6**, 541 (1961).
32. D. M. G. Lawrey, C. C. Segato, Anal. Chem., **31**, 1011 (1959).
33. Синохара Такуми, Окуса Тадао, Окада Ютака, Бунсэки кагаку, **10**, 241 (1961); РЖХим, **22**, 1961, Д 118.
34. Н. Holzhausen, См.⁴, стр. 86.
35. R. Aigaeц, L. Champreix, Inds atom., **4**, № 11—12, 78 (1960); РЖХим., **16**, 1961, Д 143.
36. P. W. West, B. Sep, N. A. Gibson, Anal. Chem., **30**, 1390 (1958).
37. D. A. M. Mackay, См.⁶, стр. 357.
38. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Совещание по органическому анализу. Тезисы докладов, Москва, МГУ, 1961, стр. 87.
39. М. С. Вигдергауз, Промышленно-экономический бюллетень, Куйбышев, **1961**, № 12, 27.
40. J. Serpinet, Chim. analyt., **42**, 433 (1960).
41. Д. А. Вяхирев, З. С. Смолян, Л. Е. Решетникова, Н. Д. Дёмина, М. И. Власова, А. А. Карнишин, Труды по химии и хим. технологии, Горький, **4**, 490 (1961).
42. Petrol. Ref., **39**, 193 (1960). Реф. сб. Химия и переработка нефти. ГосИНИТИ, **1961**, вып. 1, 31.
43. С. G. Scott, См.⁶, стр. 372.
44. L. R. Durrett, Anal. Chem., **31**, 1824 (1959).
45. C. R. Schneider, H. Freund, Там же, **34**, 69 (1962).
46. F. G. Carpenter, Там же, **34**, 66 (1962).
47. J. Juránek, A. Atvárova, Coll. Czechosl. Chem. Communs, **25**, 2814 (1960).
48. J. D. Boggus, N. G. Adams, Anal. Chem., **30**, 1471 (1958).
49. С. A. Gaulin, E. R. Michaelson, A. B. Alexander, R. Sauer, Chem. Engng. Progress, **56**, N 9, 49 (1958).
50. F. T. Eggertsen, F. M. Nelsen, Anal. Chem., **30**, 1040 (1958).
51. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, Зав. лаб., **27**, 972 (1961).
52. П. И. Маркосов, В. Н. Зайченко, З. А. Литяева, Там же, **27**, 285 (1961).
53. J. J. Madison, Anal. Chem., **30**, 1859 (1958).
54. N. Веппел, L. S. Ette, Там же, **31**, 1815 (1959).
55. Г. Н. Данциг, Д. Б. Оречкин, Зав. лаб., **28**, 136 (1962).
56. Ю. Юрек, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Москва, Изд. АН СССР, стр. 323.
57. R. S. Porter, J. Johnson, Anal. Chem., **33**, 1152 (1961).
58. Е. В. Вагин, С. С. Петухов, В. И. Железняк, Зав. лаб., **28**, 140 (1962).
59. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Сб. Газовая хроматография. Москва, Изд. АН СССР, 1960, стр. 107.
60. С. С. Петухов, Е. В. Вагин, Газовая хроматография, ГосИНИТИ, **1960**, № 3, 27.
61. J. E. Lovelock, J. Chromatogr., **1**, 35 (1958).
62. J. E. Lovelock, Nature, **182**, 1663 (1958).
63. J. E. Lovelock, A. T. James, E. A. Piper, Ann. N. Y. Acad. Sci., **72**, 720 (1959).
64. J. E. Lovelock, Nature, **188**, 401 (1960).
65. J. E. Lovelock, См.⁶, стр. 16.
66. J. E. Lovelock, Anal. Chem., **33**, 162 (1961).
67. I. McWilliam, R. Dewar, Gas Chromatography 1958, ed. D. H. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 142.
68. I. McWilliam, R. Dewar, Nature, **181**, 730 (1930).
69. T. B. Kent, Chem. & Ind., **1960**, 1260.
70. A. J. Andreach, R. Feinland, Anal. Chem., **32**, 1021 (1960).
71. R. Feinland, A. J. Andreach, D. P. Cotrupe, Там же, **33**, 991 (1961).

72. R. A. L. Paylor, R. Feinland, Там же, 33, 808 (1961).
73. U. Schwenk, H. Hachenberg, M. Fördereggenthaler, Brennstoff-Chemie **42**, 196 (1961).
74. U. Schwenk, H. Hachenberg, M. Fördereggenthaler, Там же, 42, 295 (1961).
75. O. L. Hollis, Anal. Chem., 33, 352 (1961).
76. H. L. Hall, Там же, 34, 61 (1962).
77. W. G. H. Edwards, J. G. Clerke, A. G. Williamson, Nature, 190, 531 (1961).
78. J. Theer, Chem. Technik, 14, 164 (1962).
79. Н. М. Туркельтуб, С. А. Айнштейн, Б. В. Кузнецов, Химия и технол. топлив и масел, 1961, № 12, 44.
80. И. Шима, Сборник докладов на конференции по фенольным сточным водам, Прага — Москва, 1960, стр. 241.
81. E. M. Emege, W. E. Koegle, Anal. Chem., 33, 146 (1961).
82. V. Willis, Nature, 184, 894 (1959).
83. R. Berry, Там же, 188, 578 (1960).
84. R. Lesser, Angew. Chem., 72, 755 (1960).
85. Е. П. Фесенко и другие, Доклад на 2 Всесоюзной научно-технической конференции по газовой хроматографии, Москва, март, 1962.
86. D. W. Grant, См. 67.
87. J. E. Lovelock, S. R. Lipsky, J. Am. Chem. Soc., 82, 431 (1960).
88. G. Heuschkel, J. Wolny, S. Skoczowski, Erdöl u. Kohle, 13, 98 (1960).
89. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, И. М. Савина, М. И. Афанасьев, Р. А. Зимин, Н. И. Бахарева, Зав. лаб., 27, 149 (1962).
90. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Нефтехимия, 1, 706 (1961).
91. T. C. Whetton, Chem. Engng. Progress, 56, № 9, 49 (1960).

Научно-исследовательский институт
синтетических спиртов и органических продуктов
Новокуйбышевский филиал