

УДК 543.544

ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. Г. Березкин и Н. С. Никитина

Рассмотрены методы получения, хроматографические свойства и области применения поверхностно-слойных сорбентов. Хроматографические колонки с поверхностно-слойными сорбентами характеризуются малой величиной ВЭТТ (0,4—0,5 мм), слабой зависимостью ВЭТТ от скорости газаносителя и от диаметра зерна твердого носителя. Использование сорбентов нового типа позволяет по сравнению с обычными (объемными) сорбентами сократить время анализа (в 3—15 раз), уменьшить температуру опыта (на 30—100°) и расширить область анализируемых соединений.

Библиография — 35 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	927
II. Методы получения поверхностно-слойных сорбентов	929
III. Особенности газо-хроматографического разделения на поверхностно-слойных сорбентах	931
IV. Аналитическое использование поверхностно-слойных сорбентов	940
V. Применение поверхностно-слойных сорбентов в физико-химических исследованиях	940

I. ВВЕДЕНИЕ

Улучшение разделения соединений с близкими свойствами во многом определяется эффективностью используемых колонок, поэтому повышение эффективности колонок — одна из важных задач современной газовой хроматографии. Одной из основных причин расширения хроматографических зон, особенно при повышенных скоростях газаносителя, является сопротивление массопередаче, величина которого, как известно, зависит от диаметра зерна используемого сорбента.

Сорбенты, используемые в газовой хроматографии, представляют собой, обычно, или твердый носитель, покрытый более или менее равномерно во всем объеме зерна жидкой фазой (абсорбентом), или пористый адсорбент, адсорбционные свойства которого также приблизительно одинаковы по всему объему зерна. За последние годы в газовой хроматографии стали применять сорбенты, у которых активное вещество (сорбент) равномерно распределено не по всему объему зерна, а только по его «внешней» поверхности; в глубине зерна активного вещества нет и, следовательно, нет сорбции хроматографируемых соединений. Сорбционные процессы в таких сорбентах протекают только в поверхностном слое небольшой глубины, равной толщине слоя активного сорбента. Сопротивление массопередаче для такого типа сорбента по сравнению с объемными сорбентами уменьшается, так как уменьшается протяженность путей диффузии в глубь зерна. Следовательно, уменьшается и время диффузии (τ), которое будет определяться уже не диаметром зерна

(d) сорбента, а толщиной активного слоя (d_r). Оценим уменьшение времен и диффузии, полагая, что $d=0,3$ мм, а $d_r=0,05$ мм. В этом случае

$$\frac{\tau_{об}}{\tau_{пов}} \approx \frac{d^2}{d_r^2} \approx \frac{0,3^2}{0,05^2} \approx 30.$$

Таким образом, использование поверхностно-слойных сорбентов должно приводить к увеличению эффективности хроматографической колонки.

Сорбенты с поверхностным активным слоем в общем случае можно называть поверхностными сорбентами, в отличие от обычных объемных сорбентов.

Нам представляется целесообразным классифицировать поверхностные сорбенты на основе характеристики активного пористого слоя в соответствии со следующей схемой (рис. 1). Рассматриваемые здесь по-

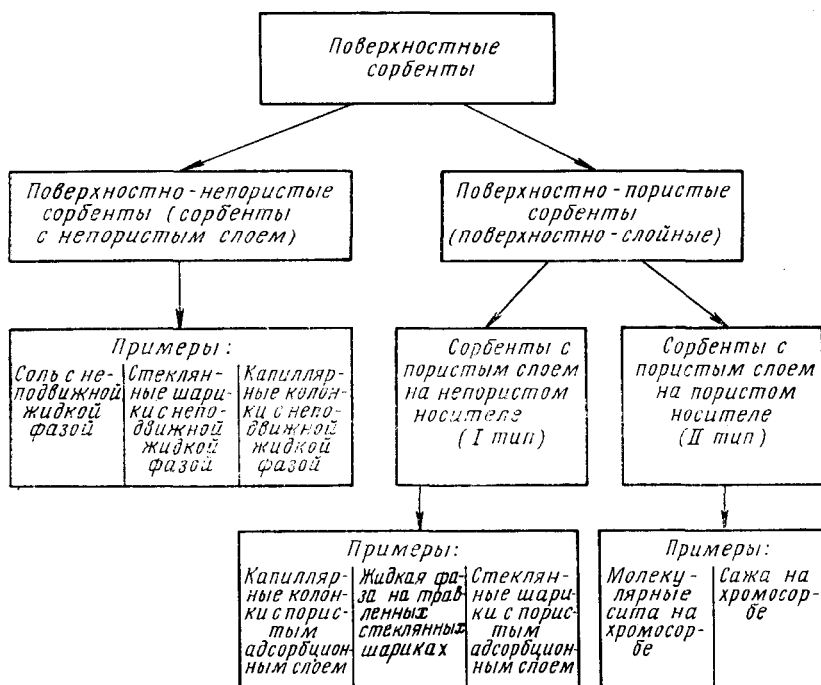


Рис. 1. Схема классификации поверхностных сорбентов в газовой хроматографии

верхностно-слойные сорбенты подразделяются на два типа на основе типа используемого твердого носителя, который может быть или равномерно пористым, или иметь твердое непроницаемое ядро (например, пористые диатомитовые носители или стеклянные шарики). В зависимости от типа носителя способы получения и некоторые свойства сорбентов I и II типа будут отличаться друг от друга.

Поверхностно-слойные сорбенты I типа (с пористым активным слоем на поверхности твердого ядра) впервые предложили Халаш и Хорват в 1962 г.¹ Сорбенты II типа впервые получила Кремер в 1959 году, которая внесла в поры стерхамола сажу для измерения ее удельной поверхности² газо-хроматографическим методом. Гранулированные поверхно-

стно-пористые стекла из натрий-боросиликатного стекла получены в работе³, а протравленные стеклянные шарики из обычного стекла — в работе⁴.

О возможности использования порошкообразных адсорбентов, введенных в поры силикагеля, для газо-хроматографического анализа впервые сказано в работе⁵. Поверхностно-слойные сорбенты II типа для газо-хроматографического анализа впервые применил Бомбаух⁶ для разделения воздуха на молекулярных ситах, нанесенных на хромосорб, а затем этот метод использовал Кайзер⁷ для разделения бензинов на графитированной саже, нанесенной на хромосорб.

Поверхностно-слойный сорбент II типа в газо-жидкостном варианте хроматографии впервые получен в работе⁸. Использование поверхностно-слойных сорбентов открывает новые возможности в газо-хроматографическом анализе и в применении газовой хроматографии для измерения различных физико-химических характеристик. В данном обзоре рассмотрены методы получения, особенности газо-хроматографического разделения на поверхностно-слойных сорбентах и основные области их применения.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ

Поверхностно-слойные сорбенты могут быть использованы для реализации любого из известных видов хроматографии (газ — твердое тело, газ — жидкость, газ — жидкость — твердое тело и т. п.).

Для получения сорбентов I типа Халаш и Хорват¹¹ осаждали разнообразные адсорбционные материалы из растворов на поверхность непористых стеклянных или металлических шариков, металлических спиралей и других носителей. В качестве активных сорбентов применяли порошки окиси алюминия, аэросила, сажи или окислов металлов с неподвижной жидкой фазой (например, окись железа с полиэфирами). Величина частиц при образовании пористого слоя из окислов металлов, как найдено в работе⁹, должна быть меньше 0,1 мк. Для получения более прочного пористого адсорбционного слоя, стеклянные шарики иногда покрывали тонкой пленкой лака⁹.

В газо-жидкостном варианте хроматографии для получения пористого слоя на шариках используют или микростеклянные шарики (диаметр 1 мк), или диатомитовую землю (диаметр до 10 мк), которые наносят вместе с неподвижной жидкой фазой в растворителе. В этом случае пористый слой удерживается на шариках силой поверхностного натяжения жидкой фазы^{10, 11}.

Другой метод получения сорбентов I типа описан в работе¹², где получен пористый активный слой на поверхности полиэтиленовых шариков при нагревании их до 160—170° с графитированной сажей. Полиэтилен размягчается и сажа покрывает его поверхность. Для приготовления поверхностно-слойных сорбентов II типа используют мелкодисперсные сорбенты с величиной частиц до 10 мк и твердые крупнопористые носители с небольшой удельной поверхностью: хромосорб W, хромосорб G, целит-545. Мелкодисперсные адсорбенты (молекулярные сита, сажа, активированный уголь, аэросил и др.) при механическом встряхивании с твердыми носителями входят в макропоры этих носителей и удерживаются там силами адгезии, которые определяют прочность поверхностного слоя сорбента. Таким способом были получены поверхностно-слойные сорбенты в работах^{6, 7} при длительном механическом встряхивании.

Для определения времени, необходимого для получения поверхностно-слойного сорбента была изучена зависимость количества нанесенного

мелкодисперсного адсорбента на твердый носитель от времени механического встряхивания¹³. Это исследование было проведено на примере графитированной сажи (размер частиц меньше 1 мк) и хромосорбе W, взятых в соотношении 1 : 5. Количество нанесенной сажи определялось элементным анализом по содержанию углерода. Процесс нанесения мелкодисперсного адсорбента (сажи) в поры хромосорба W заканчивается в течение 10—15 мин (рис. 2). Таким образом, продолжительность приготовления поверхностно-слоистого сорбента, как правило, невелика.

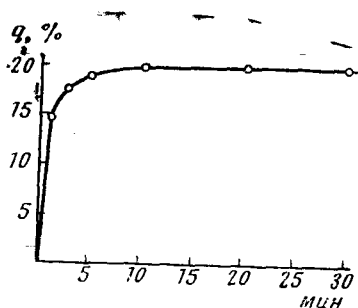


Рис. 2. Зависимость количества нанесенной графитированной сажи q на хромосорб W от времени при механическом встряхивании

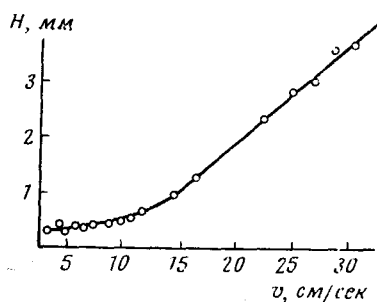


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ(H) от скорости газа-носителя (v) для 3-хлорпентана на поверхностно-слоистом сорбенте I типа. Условия опыта: колонка $100 \times 0,2$ см; температура 90° , газ-носитель — азот; детектор — пламенно-ионизационный

Для приготовления поверхностно-слоистого сорбента II типа в газожидкостном варианте хроматографии на мелкодисперсный твердый носитель с величиной частиц до 10 мк, который может быть получен седиментацией, наносят неподвижную жидкую фазу из легколетучего растворителя обычным способом. Затем полученный мелкодисперсный сорбент вводят в макропоры твердого инертного носителя путем механического встряхивания смеси в течение 10 мин¹⁴.

В качестве твердого инертного носителя может быть использован хромосорб W или G модифицированный диметилдихлорсиланом или гексаметилдисилазаном. Хотя эти носители инертны по отношению к углеводородам и другим неполярным соединениям, но для полярных соединений силанизированные хромосорбы рекомендуется дополнительно модифицировать небольшим количеством (0,1%) полярной жидкой фазы.

Микроскопическое изучение распределения мелкодисперсного сорбента в зернах твердого носителя показало, что мелкие частицы сорбента входят более или менее равномерно по всей «внешней» поверхности в макропоры твердых носителей, образуя поверхностный слой, глубиной $20\text{--}50 \text{ мкм} \sim 20\%$ сорбента¹³. Микроскопическое исследование, проведенное в работе⁷, также показало, что активный сорбент образует поверхностный слой, но глубина этого слоя, как было определено, равнялась 1—3 мк при содержании 5% активного сорбента на носителе. У поверхностно-слоистых сорбентов I типа толщина поверхностного слоя колеблется между 1—100 мк⁹.

Таким образом, в настоящее время разработан ряд вполне удовлетворительных простых методов получения поверхностно-слоистых сорбентов.

III. ОСОБЕННОСТИ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТАХ

1. Величины удерживания

В газовой хроматографии величина удерживания является одной из основных характеристик хроматографируемого вещества.

Удерживание на поверхностно-слойных сорбентах в общем случае обусловлено удерживанием на активном сорбенте и на твердом носителе. Поэтому приведенный удерживаемый объем V_N для хроматографируемых соединений на поверхностно-слойных сорбентах может быть представлен следующим уравнением для газоадсорбционной хроматографии:

$$V_N = K_a S_a + K_n S_n \quad (1)$$

или для газо-жидкостной хроматографии

$$V_N = K_l V_l + K_n S_n \quad (2)$$

где K_a — коэффициент распределения: газ — твердый активный адсорбент; S_a — поверхность активного адсорбента в колонке, K_n — коэффициент распределения газ — твердый носитель; S_n — поверхность твердого носителя в колонке; K_l — коэффициент распределения газ — неподвижная жидкая фаза; V_l — количество жидкой фазы в колонке.

Как следует из приведенных уравнений, адсорбция на твердом носителе может дать определенный вклад в удерживаемый объем (в случае необходимости этот вклад может быть рассчитан по приведенным уравнениям). Поэтому для приготовления поверхностно-слойных сорбентов целесообразно использовать инертные твердые носители, для которых величина $K_n S_n \ll K_a S_a$ ($K_l V_l$).

Сравнение относительных времен удерживания на сорбентах I типа и объемных сорбентах проведено в работах ^{9, 15}, в которых отмечено некое небольшое различие во временах удерживания.

При малом вкладе адсорбции на твердом носителе относительные объемы удерживания неполярных и слабополярных компонентов на поверхностно-слойных сорбентах II типа соответствуют относительным объемам удерживания на объемных сорбентах (табл. 1). Это является основанием для применения всех зависимостей, известных для идентифи-

ТАБЛИЦА 1

Относительные объемы удерживания углеводородов на объемных и поверхностно-слойных сорбентах II типа

Анализируемое вещество	Сорбент: сквалан на хромосорбе W				Анализируемое соединение	Сорбент: молекуляр- ные сита СаА	
	5% сквалана		10% сквалана			объемный	поверхност- ный (СаА на целите)
	объемн.	поверхн.*	объемн.	поверхн.*			
Бензол	0,18	0,19	0,18	0,18	Кислород	0,31	0,32
Толуол	0,54	0,60	0,53	0,53	Азот	1,00	1,00
n-Октан	1,00	1,00	1,00	1,00	Метан	1,81	1,75
n-Нонан	3,00	2,94	3,00	3,00	Окись угле- рода	5,30	5,60

* Поверхностно-слойный сорбент: мелкодисперсный хромсорб W с 5% (или 10%) сквалана, нанесенный на хромсорб W зернением 0,4—0,25 мм.

кации хроматографируемых соединений при использовании объемных сорбентов и известных табличных данных по относительным величинам удерживания, также для поверхностно-слойных сорбентов.

Однако в случае полярных соединений или для сорбционно-активных носителей при проведении идентификации необходимо оценивать вклад адсорбции хроматографируемых веществ на твердом носителе в величину удерживаемого объема.

2. Эффективность хроматографических колонок

Эффективность хроматографических колонок характеризуется величиной высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), которая также определяется типом используемого сорбента.

Применение поверхностно-слойных сорбентов позволяет уменьшить ВЭТТ, т. е. увеличить эффективность колонки по сравнению с объемными сорбентами.

Во всех работах, посвященных поверхностно-слойным сорбентам I типа, показана высокая эффективность заполненных ими колонок. Так, Халаш с сотр. получили минимальное значение ВЭТТ на колонке со стеклянными шариками с пористым адсорбционным слоем, равное 0,4—0,5 мм¹⁶. В работе¹⁵ приведена зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя для 3-хлорпентана на сорбенте этого типа (рис. 3). Как следует из приведенных данных, ВЭТТ незначительно увеличивается при возрастании скорости до 15 см/сек, минимальное значение ВЭТТ составляет 0,38 мм. Эффективность колонки с полиэтиленовыми шариками с графитированной сажей была очень высокой (ВЭТТ=0,5—0,6 мм)¹².

Колонки, заполненные стеклянными шариками, на поверхность которых нанесена диатомитовая земля с неподвижной жидкой фазой, характеризовались минимальной ВЭТТ 0,8—1 мм^{10, 11}. В работе⁴ показано, что колонка с протравленными стеклянными шариками (глубина пор 0,4 мк) имела эффективность выше, чем с непротравленными стеклянными шариками (рис. 4).

Эффективность колонки с поверхностно-слойным сорбентом I типа сравнивалась с объемным сорбентом только для пористых стекол^{3, 17, 18}, где показано, что для колонок с поверхностно-пористым стеклом число теоретических тарелок увеличивается в 2,6—7,5 раз по сравнению с объемно-пористым стеклом при сокращении времени анализа для углеводородных газов в 8 раз.

Зависимость ВЭТТ от средней линейной скорости газа-носителя была изучена для колонок с поверхностно-слойными сорбентами II типа и для соответствующих им колонок с объемными сорбентами в работах^{14, 19—21}. Типичные зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя для газов на молекулярных ситах СаА, нанесенных на целит; для углеводородов на саже, нанесенной на хромосорб W и для углеводородов на мелкодисперсном хромосорбе W со скваланом, нанесенным на хромосорб W, приведены на рис. 5. Минимальное значение ВЭТТ в этих опытах на колонке диаметром 4 мм составляло 0,45—0,50 мм (при использовании пламенно-ионизационного детектора) и 0,8—1,00 (при использовании ката-рометра).

При изучении зависимостей ВЭТТ от скорости было установлено, что для колонок с поверхностно-слойными сорбентами: 1) ВЭТТ ниже в 1,2—1,8 раза при оптимальной скорости газа-носителя и в 1,7—3 раза в области повышенных скоростей по сравнению с объемными сорбентами, 2) оптимальная скорость газа-носителя наблюдается в области больших

скоростей, особенно при использовании поверхностно-слойных сорбентов в газо-адсорбционном варианте, 3) зависимость эффективности от скорости менее резко выражена, чем в случае использования объемных сорбентов.

В работах ^{14, 19} было исследовано влияние диаметра зерна твердого носителя на эффективность хроматографической колонки. При использовании поверхностно-слойных сорбентов II типа небольшое изменение эффективности в зависимости от скорости газа-носителя для сорбентов различного диаметра наблюдается только при малых скоростях газа-носителя, а при больших, где размывание определяется кинетикой массообмена, — это различие в эффективности сглаживается. Эффективность колонок с объемными сорбентами при измерении в тех же условиях

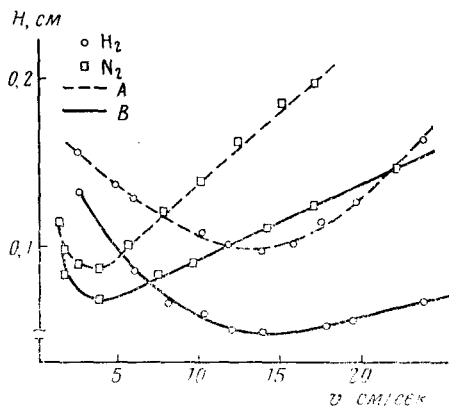


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ (H) от скорости газа-носителя для n -нонана ⁵. А — колонка с непористыми (нетравленными) стеклянными шариками; В — колонка с травленными стеклянными шариками

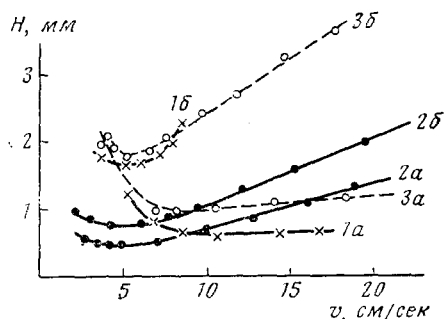


Рис. 5. Зависимости ВЭТТ (H) от скорости газа-носителя (v) для: n -октана (1) на графитированной саже, толуола (2) на хромосорбе W с 10% сквалана и метана (3) на молекулярных ситах CaA; а — поверхностно-слойный сорбент; б — объемный сорбент

уменьшается с уменьшением диаметра зерна (рис. 6). Это объясняется тем, что в процессе массообмена участвует не все зерно, а только поверхностный слой, толщина которого определяется глубиной пор твердого носителя и поэтому она не изменяется при изменении диаметра зерна твердого носителя.

Следовательно, при использовании поверхностно-слойных сорбентов II типа можно применять достаточно крупные зерна твердого носителя, что слабо влияет на эффективность колонки, но приводит к уменьшению сопротивления потоку газа-носителя и позволяет работать в области больших скоростей потока и при больших длинах колонок при малых перепадах давления.

Исследование влияния на эффективность колонки количества активного сорбента, нанесенного на твердый носитель, показало, что с увеличением содержания мелкодисперсного сорбента на носителе эффективность колонок быстро увеличивается вплоть до 8—10% содержания активного сорбента на носителе, а затем изменяется незначительно (рис. 7).

Аналогичное влияние количества активного сорбента на эффективность колонки с поверхностно-слойным сорбентом I типа было показано в работе ¹², где исследована зависимость числа теоретических тарелок

от количества прибавленной сажи на полиэтиленовые шарики (рис. 8). Эта зависимость показывает, что в области малого содержания сажи число теоретических тарелок растет быстро, а начиная с 20% существенно медленнее. Таким образом, зависимость ВЭТТ от количества активного сорбента для поверхностно-слойных сорбентов имеет тот же харак-

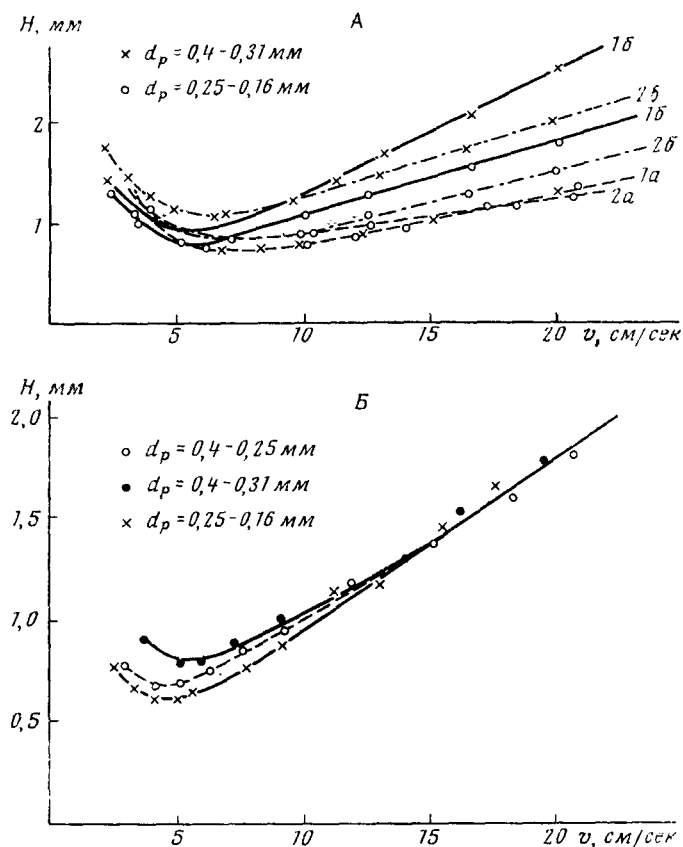


Рис. 6. Зависимость ВЭТТ (H) от скорости газа-носителя для n -октана (1) и толуола (2) на сорбентах различного диаметра. А — поверхностно-слойный сорбент (а) и объемный (б), детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Б — поверхностно-слойный сорбент; n -октан, газ-носитель — азот; детектор — пламенно-ионизационный («хром-2»)

тер, что и зависимость коэффициента сопротивления массопередачи (в уравнении ВЭТТ для обычных сорбентов) от коэффициента извлечения²².

При исследовании эффективности колонок с поверхностно-слойными сорбентами интересно оценить вклады различных процессов в размывание хроматографических зон. Для этого целесообразно воспользоваться уравнением Гиддингса²³, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными:

$$H = \frac{1}{1/A + 1/c_m v} + \frac{B}{v} + cv \quad (3)$$

Первый член этого уравнения описывает сопряженную вихревую диффузию, второй — молекулярную продольную диффузию, третий — кинетику массообмена.

Коэффициенты уравнения Гиддингса, определенные из экспериментальных зависимостей $H = H(v)$ графическим методом²⁴, для поверхностно-слойных сорбентов II типа и соответствующих объемных сорбентов в газо-адсорбционном и в газо-жидкостном варианте хроматографии

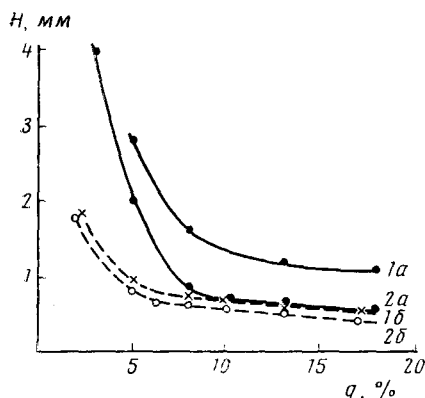


Рис. 7. Зависимость ВЭТТ (H) для толуола (1) и n -октана (2) на поверхностно-слойных сорбентах от содержания активного сорбента (g); а — колонка с графитированной сажой на хромосорбе W. б — хромосорб W с мелкодисперсным хромосорбом W, на которой нанесено 10% сквалана

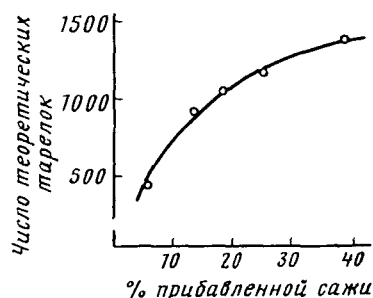


Рис. 8. Зависимость числа теоретических тарелок для n -гексана от содержания сажи на полиэтиленовых шариках¹⁷

представлены в табл. 2, из которой видно, что закономерные изменения между коэффициентами уравнения ВЭТТ при использовании поверхностно-слойных и объемных сорбентов наблюдаются, в основном, для коэффициента сопротивления массопередаче C , причем для поверхностно-слойных сорбентов C уменьшается в 3—4 раза в газо-адсорбционной хроматографии и в 1,8 раза в газо-жидкостной.

В табл. 2 приведен общий коэффициент уравнения Гиддингса C , отражающий сопротивление массопередаче, которое включает сопротивление массопередаче в газовой (подвижной) и неподвижной фазах. При определении отдельных вкладов в массообмен был использован метод Перретта — Пернелла, основанный на измерении коэффициента C для двух газ-носителей различной природы²⁵. Раздельное определение этих вкладов проведено для метана на молекулярных ситах CaA и для n -октана на хромосорбе W с 10% сквалана. Полученные данные представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, сопротивление массопередаче в газовой фазе уменьшается на порядок для метана на молекулярных ситах и в 1,7 раза для n -октана в газо-жидкостной хроматографии. Это объясняется тем, что массообмен в газовой фазе для поверхностно-слойных сорбентов II типа зависит не от диаметра зерна, а от толщины слоя активного сорбента, которая по микроскопическим измерениям составляет 20—50 мк, т. е. значительно меньше диаметра зерна. Следовательно, происходит сокращение путей диффузии молекул в глубь зерна, так как активный сорбент находится в поверхностном слое, в непосредственной близости

ТАБЛИЦА 2

Значения коэффициентов в уравнении Гиддингса для объемных и поверхностно-слоистых сорбентов II типа

Сорбент	Хроматографируемое соединение	Условия опыта		А, см	Б ₂ , см/сек	С _т , сек	С, сек
		колонка, м	темпер., °С				
Молекулярные сита, объемный сорбент	Метан	1	20	0,080	0,37	0,0120	0,0160
Молекулярные сита на целите, поверхностно-слоистый сорбент	Метан	1	20	0,060	0,60	0,0020	0,0038
Аэросилогель, объемный сорбент	n-Декан	1	120	0,070	0,78	0,0010	0,0173
Аэросил на хромосорбе, поверхностно-слоистый сорбент	n-Декан	1	120	0,060	0,55	0,0020	0,0053
Сажа на хромосорбе, поверхностно-слоистый сорбент	n-Гексан	1	80	0,014	0,12	0,0006	0,0050
Хромосорб W с 5% сквалана, объемный сорбент	n-Октан	0,8	60	0,020	0,15	0,0020	0,0110
Хромосорб W с 5% сквалана, поверхностно-слоистый сорбент	n-Октан	0,8	30	0,024	0,10	0,0030	0,0061

ТАБЛИЦА 3

Значения коэффициентов сопротивления массопередаче в газовой и неподвижной (жидкой) фазах

Вариант хроматографии	Сорбент	Хроматографируемое соединение	Сопротивление массопередаче	
			газовая фаза	неподвижная фаза
Газо-адсорбционный	СаА на целите (пов. - сл. сорб.)	Метан	0,0002	0,0036
	СаА, объемный	Метан	0,0020	0,0140
Газо-жидкостный	Хромосорб W с 10% скв. пов.	n-Октан	0,0013	0,0022
	Хромосорб W с 10% сквалана, объемный	n-Октан	0,0022	0,0029

к газовому потоку, что ускоряет массообмен и позволяет проводить анализ в области повышенных скоростей, т. е. сокращает время анализа.

Увеличением коэффициента массопередачи объясняется меньшая минимальная величина ВЭТТ, более слабая зависимость ВЭТТ от скорости, а, следовательно, значительное уменьшение ВЭТТ в области больших скоростей газа-носителя для поверхностно-слоистых сорбентов и целесообразность использования этих сорбентов для быстрого анализа.

3. Критерий разделения

Реальное улучшение разделения определяется не только числом теоретических тарелок, но и критерием разделения, который является одной из основных характеристик, определяющих целесообразность использования различных сорбентов в газовой хроматографии. Критерий разделения (K_1) определяется следующим уравнением²⁶

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{N} \quad (4)$$

где K_s — коэффициент селективности, N — число теоретических тарелок.

В работах, посвященных поверхностно-слойным сорбентам I типа, критерий разделения как характеристика колонок с сорбентом, как правило, не рассматривался. Только при использовании поверхностно-пористых стекол было показано, что критерий разделения для углеводородных газов увеличивается в 1,3 раза по сравнению с объемно-пористыми стеклами³.

Экспериментальное сравнение критерия разделения для пары толуол — октан на поверхностно-слойных сорбентах II типа и объемных сорбентах проведено в работе¹⁴ при условии постоянного времени анализа.

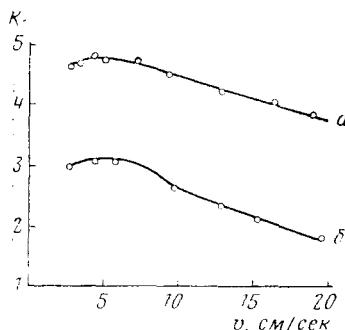


Рис. 9. Изменение коэффициента разделения K_1 (толуол — октан) от скорости газа-носителя (v) для поверхностно-слойного сорбента (a) и объемного ($б$)

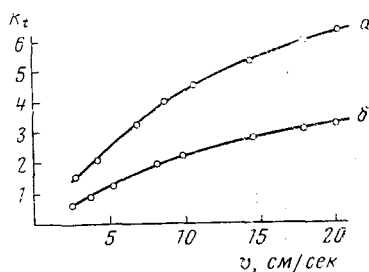


Рис. 10. Изменение величины K_t в зависимости от скорости газа-носителя на молекулярных ситах СаА: a — поверхностно-слойный сорбент, $б$ — объемный сорбент

На рис. 9 представлены зависимости критерия разделения от скорости для этого условия. Во всех случаях критерий разделения при использовании поверхностно-слойного сорбента был выше в 1,2—1,5 раза по сравнению с объемным сорбентом.

При других условиях сравнения (например, при одинаковых объемах сорбентов) для оценки разделительной способности поверхностно-слойных и объемных сорбентов удобно использовать временную характеристику величины критерия разделения (K_t):

$$K_t = K_1/t_R \quad (5)$$

где K_1 — критерий разделения, t_R — среднее время выхода компонентов для двух близлежащих пиков.

Разделительная способность колонок с молекулярными ситами в поверхностно-слойном и объемном вариантах была оценена авторами зависимостью K_t для пары азот — метан от скорости потока (рис. 10). Рисунок 10 показывает, что применение поверхностно-слойного сорбента молекулярные сита СаА на целите сокращает время разделения газов в 3 раза при одном и том же критерии разделения по сравнению с объемным сорбентом. Сокращение времени анализа является, несомненно, ценным преимуществом поверхностно-слойных сорбентов.

Таким образом, поверхностно-слойные сорбенты характеризуются обычно по сравнению с объемными, большим значением коэффициента разделения и уменьшением времени анализа; они могут быть использованы при более низких температурах, что расширяет область анализируемых соединений.

ТАБЛИЦА 4

Примеры использования поверхностно-слойных сорбентов для разделения смесей

Анализируемая смесь	Характеристика сорбента	Время анализа, мин.	Условия анализа				Ссылки на литературу
			колонка, см	темп., °C	скорость газа-носителя	детектор	
I. Газовые смеси							
H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; CO	Молекулярные сита СаА на целите-545, 20 вес. %	0,2	100×0,4	20	50 см/сек	катар.	19, 20
CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; C ₂ H ₄	Поверхностно-пористое стекло	3	100×0,4	40	7 см/сек		3
C ₃ H ₈ ; C ₃ H ₆	Объемно-пористое стекло	24	100×0,4	40	7 см/сек		3
Углеводородные газы C ₁ —C ₄	Молекулярные сита NaX на целите-545, 20 вес. %	18	100×0,3	30—160		ПИД	19, 20
II. Углеводороды							
n-алканы C ₁₅ —C ₃₅	90% стеклянных шариков, 9% окиси железа, 0,9% карбовакса 4000 (моностеарата), 0,1% гидрата окиси калия	11	200×0,2	190	прогр. давл.	ПИД	27
n-Алканы C ₉ —C ₁₆	Аэросил на хромосорбе G 5 вес. %	6,5	80×0,4	150	50 мл/мин	ПИД	21
	Аэросил, объемн. сорбент	52	80×0,4	150	50 мл/мин	ПИД	21
n-Алканы C ₉ —C ₂₆	Аэросил на хромосорбе G 5 вес. %	15	100×0,3	120—300		ПИД	21
n-Алканы C ₆ —C ₁₃	Графитированная сажа на хромосорбе R 5 вес. %	5,5	400×0,2	30—350		ПИД	7
Ароматические углеводороды: триметилбензолы, тетрагидронафталин, метилнафталины	90% стеклянных шариков, 9% окиси железа, 0,9% карбовакс 4000, 0,1% гидрата окиси калия		200×0,2	190		ПИД	15
Изомеры терфенилов	Графитированная сажа на хромосорбе W 20 вес. %	4	20×0,4	290	10 см/сек	ПИД	13
	Гранулированная графитированная сажа (объемный сорбент)	5,5	20×0,2	360	30 мл/мин	ПИД	28
цис-, транс-Декалины	Графитированная сажа на хромосорбе W 20 вес. %	2	100×0,3	120	10 см/сек	ПИД	13
	Гранулированная графитир. сажа (объемн. сорбент)	6	200×0,3	210	50 мл/мин	ПИД	29, 30
α-, β-Изопропилнафталины	Графитир. сажа на хромосорбе W 20 вес. %	6	100×0,3	240	12 см/сек	ПИД	13
Этилтолуол и изомеры ксилола	Мелкодисперсный хромосорб импрегнированный 15% смеси силиконового масла ДС-550 и бентона-245 (60:40) на хромосорбе (16 вес. %)	10	200×0,3	45	60 мл/мин	ПИД	14

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Анализируемая смесь	Характеристика сорбента	Время анализа, мин.	Условия анализа				Ссылки на литературу
			колонка, см	темп., °C	скорость газа-носителя	детектор	
Циклические углеводороды C_9-C_{12} III. Кислородсодержащие и другие соединения	То же	11	200×0,3	80—100		ПИД	14
Терпены	90% стеклянных шариков, 9% окиси железа, 0,9% карбовакс 4000, 0,1 % гидрата окиси калия	0,5		180	16 см/сек	ПИД	15
Метиловые эфиры жирных кислот	Мелкодисперсный сфероохром-1 с 7 % ПЭГА на хромосорбе G	6,5	200×0,4	175	120 мл/мин	катар.	14
	Сфероохром-1 с 12 % ПЭГА (объемный сорбент)	34	200×0,4	200	120	катар.	31
Метиловые эфиры жирных кислот C_8-C_{19} n-Спирты C_1-C_8	93 % стеклянных шариков, 6,3 % окиси железа, 0,7 % верзамида	3	200×0,2	245	прогр. давл.	ПИД	27
	Графитированная сажа на пористом тефлоне	8	100×0,3	60—200		ПИД	32
Изомеры циклогексилхлорбензола	Графитированная сажа на хромосорбе W 20 вес. %	5	100×0,3	210	14 см/сек	ПИД	
Бутилфенолы	Мелкодисперсный W с 2% неопентилгликольсукцината, нанесенный на хромосорб G	5,5	100×0,3	100—150	12 см/сек	ПИД	13
2,6-дибутилфенол, o-бутилфенол, n-бутилфенол, 2,4-дибутилфенол							
Изомеры крезола (орто, мета, пара)	Мелкодисперсный хромосорб W с 6% смеси пентафенилового эфира и бентона-245 (1:1), нанесенный на хромосорб (15 вес. %)	8	200×0,3	110	7	ПИД	13
Изомеры нитротолуола (орто, мета, пара)	Мелкодисперсный сфероохром-1 с 7 % ПЭГА на хромосорбе G (15 вес. %)	7	200×0,4	140	6	катар.	13

IV. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ

Поверхностно-слойные сорбенты могут быть использованы при разделении различных конкретных систем во всех известных вариантах газовой хроматографии. Как уже отмечалось выше, применение поверхностно-слойного сорбента дает ряд преимуществ при разделении смесей по сравнению с обычными сорбентами. Дополнительно следует отметить, что они характеризуются с достаточной механической прочностью. Это позволяет применять программирование температуры и давления. В табл. 4 приведены примеры практического применения поверхностно-слойных сорбентов для разделения различных классов соединений. В некоторых случаях приведен для сравнения анализ этих же соединений на объемных сорбентах.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Поверхностно-слойные сорбенты II типа могут быть использованы не только для аналитических целей, но для измерения физико-химических характеристик методом газовой хроматографии.

Впервые поверхностно-слойный сорбент II типа, как уже отмечалось, применила Кремер² для определения удельной поверхности сажи, которая была внесена в поры стерхамола, т. е. первым применением поверхностно-слойного сорбента в газовой хроматографии было использование его для физико-химических исследований. Действительно, в исследовании высокодисперсных адсорбентов хроматографическим методом при непосредственном заполнении ими хроматографической колонки необходимо применять очень высокие давления, чтобы получить требуемую скорость газа-носителя. Поэтому, как правило, в качестве насадки используют не исходный порошок, а гранулы. Гранулы получают прессованием порошков или используют связующий материал, введение которого в состав сорбента, однако, изменяет в общем случае их свойства. Поэтому исследовать дисперсные адсорбенты, внесенные в поры твердых носителей, представляется нам более простым, универсальным и удобным методом по сравнению с использованием специально приготовленных гранул. Следует отметить, что для приготовления колонки той же длины требуется меньшее количество адсорбента, что важно при исследовании новых адсорбентов.

В работах Киселева с соотр. поверхностно-слойный сорбент II типа употребляли для исследования объемов удерживания, теплот адсорбции углеводородов на графитированной³³ и ацетиленовой саже³⁴, а также для определения удельной поверхности сажи. В качестве твердого носителя использовался макропористый силикагель с удельной поверхностью ($9 \text{ м}^2/\text{г}$).

В соответствии с уравнением (1), интерпретация хроматографических результатов наиболее проста и точна в том случае, когда вклад твердого носителя в удерживаемый объем мал. Поэтому можно рекомендовать в качестве твердых носителей применение макропористых тел с малой удельной поверхностью (существенно меньше поверхности дисперсного адсорбента), на которых практически не происходит адсорбции исследуемых компонентов. Применение поверхностно-слойных сорбентов имеет ряд преимуществ даже в тех случаях, когда приготовление гранулированного материала не вызывает затруднений. Сопоставление обоих методов было проведено при определении теплот адсорбции *n*-алканов на поверхностно-слойном сорбенте: молекулярные сита NaX³⁵. Значения

теплот адсорбции, полученные при использовании различных типов сорбента, практически совпадают. В этой работе отмечается также, что применение поверхностно-слойного сорбента по сравнению с объемным дает возможность: 1) уменьшить количество адсорбента и использовать для измерений очень мелкодисперсные порошки; 2) снизить температуру опытов (в среднем на 100°); 3) расширить область исследуемых соединений, используя более высококипящие вещества; 4) проводить измерения в условиях более близких к равновесным за счет ускорения массопередачи. Следует отметить, что поверхностно-слойные сорбенты можно применять для измерения и других характеристик, в частности для изучения кинетики в импульсном режиме.

* * *

В заключение отметим, что преимущества, которые открываются в ряде областей газовой хроматографии при использовании поверхностно-слойных сорбентов, и положительный опыт по их применению позволяет рекомендовать поверхностно-слойные сорбенты для широкого использования в хроматографической практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Halasz, C. Horvath, Пат. ФРГ 1183715 (1962).
2. E. Cremer, *Angew. Chem.*, **71**, 512 (1959).
3. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Л. И. Яшин, *ЖФХ*, **37**, 1432 (1963).
4. R. W. Ohline, R. Yoyola, *Analyt. Chem.*, **36**, 1681 (1964).
5. В. С. Васильева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, *ЖФХ*, **35**, 1889 (1961).
6. K. Bombaugh, *Nature*, **197**, 1102 (1963).
7. R. Keiser, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **69**, 826 (1965).
8. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, Авт. свид. СССР 137101 (1967); бюлл. изобр., 1969, № 8, от 25.2.
9. I. Halasz, C. Horvath, *Analyt. Chem.*, **36**, 1178 (1964).
10. R. A. Dewar, V. E. Maier, *J. Chromatog.*, **11**, 295 (1963).
11. J. J. Kirkland, *Analyt. chem.*, **37**, 1458 (1965).
12. С. Г. Роре, Там же, **35**, 654 (1963).
13. Н. С. Никитина, Кандид. диссерт. Институт нефтехимического синтеза АН СССР, М., 1970.
14. Н. С. Никитина, В. Г. Березкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 585.
15. I. Halasz, F. Holdinghausen, *J. Gas. Chromatog.*, **5**, 385 (1967).
16. I. Halasz, C. Horvath, *Analyt. Chem.*, **36**, 2226 (1964).
17. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., вып. 1, 1964, стр. 5.
18. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, «Наука», М., 1967.
19. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, *ЖФХ*, **42**, 2942 (1968).
20. W. G. Bereskin, N. S. Nikitina, *Gas-Chromatographie*, Berlin, Akademie Verlag, 1968, стр. 89.
21. В. Г. Березкин, А. В. Киселев, Н. С. Никитина, Ю. С. Никитин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1385.
22. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газо-жидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966, стр. 117.
23. G. C. Giddings, *Dynamics of chromatography, Part I, Principles and Theory*, E. Arnold, Ltd. London, M. Dekker, N. Y., 1965.
24. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, Зав. лаб. **36**, 518 (1970).
25. R. H. Perrett, G. H. Purnell, *Analyt. Chem.*, **34**, 1336 (1962).
26. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостехиздат, М., 1962.
27. F. Holdinghausen, I. Halasz, см²⁰, стр. 311.

28. А. Киселев, Ф. Онушка, К. Д. Щербакова, И. А. Мигунова. Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1967, вып. 6, стр. 75.
29. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, ЖФХ, 40, 429 (1966).
30. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Там же, 40, 603 (1966).
31. О. А. Хазанова, Е. П. Тарадай, В. Н. Проворов, В. И. Трубников, Производство шин, резинотехнических и асботехнических изделий, 3, 22 (1969).
32. А. В. Киселев, И. А. Мигунова, Я. И. Яшин. Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1967, вып. 6, стр. 84.
33. А. В. Киселев, Е. А. Пасконова, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, ЖФХ, 38, 161 (1964).
34. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Р. С. Петрова, Коллоид. ж., 27, 822 (1965).
35. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, ЖФХ, 44, 537 (1970).

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

Статья А. Нормана «Гексаметилфосфортриамид в органической химии», опубликованная в № 6 за 1970 г. ж-ла «Успехи химии», переведена Л. В. Савиных под ред. И. П. Белецкой с французского из журнала Bulletin de la Société chimique de France, № 2, 1968 г.