

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЯ В ПОТОКЕ ВОДЯНОГО ПАРА***М. С. Вигдергауз и Ш. М. Рахманкулов***

Рассмотрены методы газовой хроматографии с использованием в качестве газа-носителя водяного пара, различные варианты генерирования водяного пара и его смесей с другими газами, а также целесообразность применения различных детектирующих систем.

Подробно анализируется влияние водяного пара на величины удерживания и форму хроматографических зон. Показана перспективность использования парового элюента в препаративной газовой хроматографии.

Библиография — 64 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	377
II. Получение подвижной фазы	382
III. Детектирование	385
IV. Влияние водяного пара на величины удерживания и форму зон хроматографируемых соединений	386
V. Препаративная газовая хроматография	388

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений развития газовой хроматографии является разработка и усовершенствование методов управления сорбционными свойствами колонок. К этим методам относятся: 1) модифицирование твердых носителей с целью устранения влияния адсорбции на форму элюионных зон сорбатов (особенно — сильно полярных); 2) модифицирование адсорбентов с целью изменения формы (обычно спрямления) изотерм сорбции разделяемых соединений, а также уменьшения величин коэффициентов сорбции высококипящих веществ; 3) увеличение растворимости в газовой фазе сорбатов и, следовательно, уменьшение коэффициентов распределения их между неподвижной и подвижной фазами; 4) использование смешанных неподвижных жидкостей с целью регулирования степени разделения компонентов сложных смесей.

Использование в качестве подвижной фазы водяного пара является весьма эффективным приемом, с помощью которого могут быть реализованы перечисленные выше варианты управления сорбционными характеристиками. В случае газо-жидкостной хроматографии водяной пар взаимодействует с активными центрами твердого носителя, а также может образовывать с неподвижными жидкостями бинарные системы, состав которых регулируется путем использования смешанных элюентов. В случае газо-адсорбционной хроматографии блокирование адсорбционных центров молекулами воды обеспечивает получение более симметричных пиков сорбатов, а также существенное ускорение анализа. Могут быть подобраны и такие условия, когда на адсорбенте (или инертном носителе) образуется водный слой, являющийся сорбентом в хроматографическом процессе. Наконец, растворимость сорбатов в подвижной паровой фазе может быть в определенной степени повышена путем увеличения давления в колонке.

Кроме того, следует отметить и другие преимущества парового элюента: 1) возможность работы как с рядом обычных для газовой хроматографии детектирующих систем (катарометр, пламенно-ионизационный детектор и т. д.), так и с такими, которые осуществляют детектирование в жидкой фазе; 2) дешевизну, позволяющую использовать этот элюент в препаративных установках повышенной производительности и заводских хроматографических установках; 3) возможность полной конденсации элюата без применения низких температур, что практически полностью устраняет потери веществ, улавливаемых в ловушках хроматографических установок.

Разумеется, существенное ограничение использования водяного пара связано с невозможностью анализа легко гидролизующихся веществ. Кроме того, имеется и температурное ограничение, заключающееся в опасности конденсации.

Преимущества водяного пара как подвижной фазы, связанные с возможностью модифицирования твердого носителя, были реализованы в 1958 г. Найтом¹, который, насыщая газ-носитель — гелий — водяным паром, наблюдал увеличение симметрии и хроматографических зон спиртов, аминов и воды. Аналогично в 1964 г. Колесникова и др.² работали с увлажненным гелием и получали симметричные пики воды. Было отмечено, в частности, что при увлажнении гелия изменяется порядок элюирования воды и бутанола. Еще раньше, в 1957 г. Туркельтауб с сотр.³ насыщали газ-носитель воздух водяным паром для изучения влияния влажности силикагеля на хроматографическое разделение газов. Непосредственно в качестве элюента водяной пар впервые применен в 1960 г.⁴ (эта работа была продолжением более ранней⁵, где элюентом служили пары спирта). Детектирование осуществлялось фотоколориметрически. Одновременно в 1960 г. был взят японский патент⁶ на использование водяного пара в качестве подвижной фазы, позже аналогичный вариант описан в работе⁷.

Дэвис и др.⁸ в 1964 г., используя в качестве подвижной фазы смесь гелия с водяным паром, работали с пламенно-ионизационным детектором и достигли чувствительности по этандиолу $2 \cdot 10^{-6}\%$. Аналогично авторы⁹ применяли смесь азота с водяным паром для анализа водных растворов органических кислот. Как видно из работ¹⁰⁻¹², в которых также использовались смеси водяного пара с гелием, понижение температуры колонки приводит к образованию на твердом носителе слоя воды, который служит неподвижной фазой при разделении как полярных, так и неполярных веществ. Нонака, начиная с 1967 г., опубликовал ряд исследований, посвященных хроматографии в парах воды с использованием пламенно-ионизационного детектора¹³⁻²². Были проведены анализы смесей *n*-парафинов, ароматических углеводородов, спиртов, аминов, альдегидов, кислот и т. д., в том числе в виде водных эмульсий и суспензий при концентрации 10^{-2} — $10^{-4}\%$. Некоторые из полученных в этих работах хроматограмм приведены на рис. 1. Аналогичные объекты анализировал Руденко с сотрудниками^{23, 24}.

В последней работе Нонака²¹ с целью более полного блокирования адсорбционных центров твердого носителя при анализе жирных кислот и алкиламинов добавлял к водяному пару муравьиную кислоту и гидразингидрат (по аналогии с принципом, предложенным в работе Найта¹). Жуховицкий с сотр.^{26, 27} показали пригодность водяного пара для определения примесей в воде и в солевых растворах. Они разработали двухступенчатый метод, включающий использование колонок, на первой из которых водяной пар сорбируется лучше, а во второй хуже, чем определяемые примеси. Работа с пламенно-ионизационным детек-

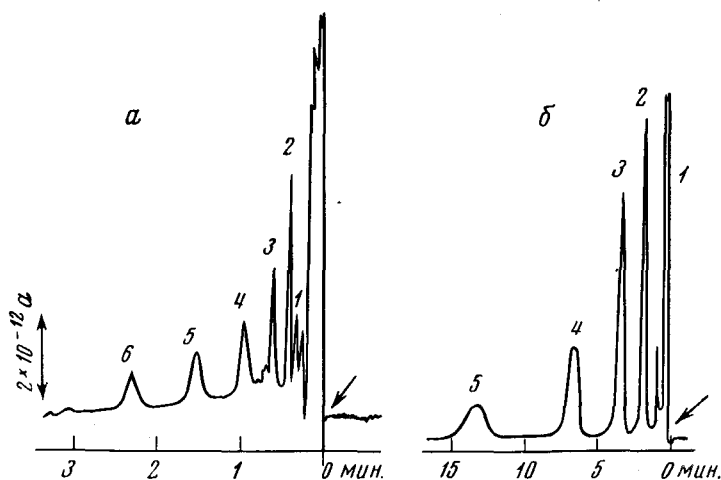


Рис. 1. Хроматограммы растворов полярных соединений, полученные в потоке водяного пара²⁰. а. Стекло́нная колонка длиной 2,6 м, внутренним диаметром 2,2 мм, заполненная огнеупорным кирпичом (LBK—28), модифицированным HF; температура колонки 130°. Расход пара 71 мл/мин: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — *n*-пропанол, 4 — *n*-бутанол, 5 — *n*-пентанол, 6 — гексанол. б. Стекло́нная колонка длиной 2,6 м, внутренним диаметром 1,8 мм, заполненная хромосорбом PAW с 3% H_3PO_4 , температура колонки 170°. Расход пара 42 мл/мин: 1 — растворитель (CCl_4), 2 — лауриновая кислота, 3 — миристиновая кислота, 4 — пальмитиновая кислота, 5 — стеариновая кислота

тором позволяет достичь чувствительности $5 \cdot 10^{-7}\%$. Авторы настоящего обзора²⁸ проводили исследование хроматографического разделения веществ при давлении водяного пара в колонке от атмосферного до 8 атм. Повышение давления способствовало как ускорению анализа, так и получению более симметричных пиков полярных сорбатов (см. рис. 2).

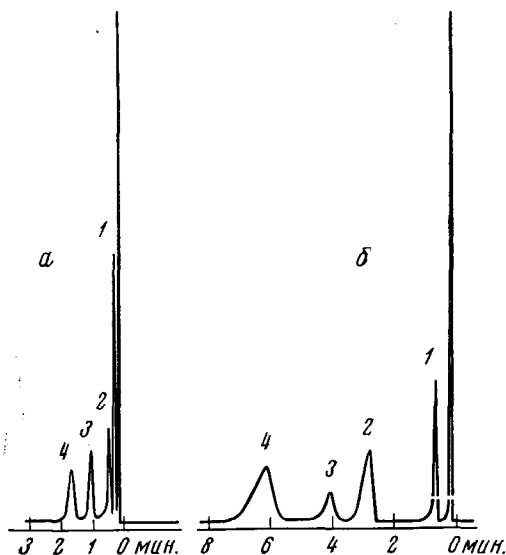


Рис. 2. а. Хроматограмма смеси *n*-спиртов и анилина. Колонка длиной 0,7 м и внутренним диаметром 2,9 мм, заполненная высоковакуумной силиконовой смазкой, нанесенной на хромосорб W. Температура колонки 125°. 1 — гексиловый спирт, 2 — анилин, 3 — дециловый спирт, 4 — дециловый спирт. б. Хроматограмма смеси диалкилфталатов. Колонка длиной 0,7 м и внутренним диаметром 2,9 мм, заполненная высоковакуумной силиконовой смазкой, нанесенной на хромосорб W. Температура колонки 170°. 1 — диметилфталат, 2 — диизобутилфталат, 3 — дибутилфталат, 4 — диизоамилфталат

Условия разделения веществ в потоке водяного пара или его смесей

Анализируемые соединения	Элюент	Сорбент	Температура колонки, С°	Детектор	Ссылки на литературу
Спирты, вода, алки- мины	Гелий, насы- щенный водой; гелий, насыщен- ный смесью во- ды с амином	Диизодecilфталат, трикрезилфос- фат, триэтиленгли- коль, β , β -оксиди- пропионитрил на огнеупорном кирпи- че; 10% полипропи- ленгликоля на огне- упорном кирпиче; 10—40% силикона ДС-550 на огне- упорном кирпиче	60	Катаро- метр	1
Фенол, крезолы, 2,4- ксиленол, тимол, кар- вакрол, гваякол, эвге- нол	Водяной пар	Глицерин, холе- стерин, силиконо- вая смазка на кир- пиче	115, 120, 150	Фотоколо- риметр	4,33
<i>n</i> -Спирты C_{12} , C_{14} , C_{16} ; N, N-диметилбензила- мин	Водяной пар	5% силикона SE- 30 на диатомите	200	—	34
Спирты C_1 — C_6 , вода	Гелий, насы- щенный водой	30% полиэтилен- гликоля — 600 на кирпиче	100	Катаро- метр	2
Водные растворы гликолей	Смесь гелия с водяным паром	Рексафениловый эфир на тефлоне	110, 150	Пламенно- ионизацион- ный	8
<i>n</i> -Спирты C_1 — C_6 , гли- коли, ментол (экстра- гированный спиртом из сигаретного дыма)	Смесь азота с водяным паром	Вода на газ-хро- ме CLZ и на сили- низированном хро- мосорбе W	70—94	То же	10
<i>n</i> -Парафины, формиа- ты, альдегиды, амины, спирты (изучение тер- модинамики растворе- ния в воде)	Гелий, насы- щенный водой	Вода на хромо- сорбе	20, 30, 40	То же	54
Водные растворы спиртов, альдегидов, кетонів и сложных эфи- ров при концентрации 0,01%	Водяной пар	Огнеупорный кирпич, модифици- рованный HF; изо- лит (содержит 50% SiO ₂)	110—210	То же	13
Полиспирты, органи- ческие кислоты, фено- лы, амины	То же	Кирпич, модифи- цированный KF или H ₃ PO ₄ ; хромосорб P с 3% H ₃ PO ₄ ; окись магния	100—270	То же	14
Жирные кислоты C_2 — C_{18} ; разбавленные водные растворы бен- зойной, салициловой и молочной кислот	То же	Хромосорб P с 3% H ₃ PO ₄	135—230	То же	15
Фенол, крезолы, 2,4- демитилфенол, <i>p</i> -этил- фенол, <i>p</i> -третбутилфе- нол (разбавленные вод- ные растворы)	То же	Хромосорб PAW с 3% H ₃ PO ₄	135—205	То же	16, 20
<i>n</i> -Парафины C_{10} — C_{14} , растворенные в пентане	Гелий, насы- щенный водяным паром при 20°	46% воды на хромосорбе P	20	То же	11
<i>n</i> -Парафины C_{10} — C_{18} , C_{24} , изомеры октана	Гелий, насы- щенный водяным паром при тем- пературе колон- ки	4—46% воды на хромосорбе P; 10% воды на порасиле C, обработанном сме- сью HNO ₃ и H ₂ SO ₄ и промытом до нейтральной реак- ции	20—85	То же	12

(продолжение табл.)

Анализируемые соединения	Элюент	Сорбент	Температура колонки, С°	Детектор	Ссылки на литературу
<i>n</i> -Парафины C_1-C_6 , бензол, толуол (примеси в воде и в солевых растворах при концентрации до $5 \cdot 10^{-7}\%$)	Водяной пар	Гидрофобный силикагель: активированный уголь БАУ; апиезон L на целлюлозе 545	110—180 (программирование)	То же	25, 26, 27
Жирные кислоты C_8-C_{18} , дикарбоновые алифатические кислоты, изофталевая и терефталевая кислоты, лимонная кислота (водные растворы при концентрации $0,5-0,02\%$)	Смесь азота с водяным паром	Диатомитовый твердый носитель (шималит AW), обработанный $1,5\% H_3PO_4$	230—290	То же	9
<i>n</i> -Алканы C_5-C_8 , бензол, толуол, изомеры ксилола, лигроин (в виде водной эмульсии при концентрации от $0,1$ до $10^{-4}\%$)	Водяной пар	Оксид алюминия	110—260	То же	17, 19, 20
Нафталин, α - и β -метилнафталины, антрацен, хризен, трифенил, трифенилен, дифенил, тетрафенил (в виде водной эмульсии или суспензии с концентрацией от $0,01$ до $10^{-4}\%$)	Водяной пар	Хромосорб PAW	130—260	Пламенно-ионизационный	18, 20
<i>n</i> -Спирты C_1-C_8 , альдегиды, кетоны, эфиры, алкиламины, пиридин, анилин, толуидин, гликоли, жирные кислоты C_2-C_{18} и их эфиры, дикарбоновые кислоты	То же	Диатомитовый кирпич, модифицированный HF; диатомитовый кирпич, модифицированный KF или KHF_2 ; диатомитовый кирпич, прокаленный после добавления H_3PO_4 ; прокаленная окись магния	110—260	То же	20
Жирные кислоты C_2-C_{18} , алкиламины C_3-C_{18} , этилендиамин, этаноламин	Смесь водяного пара с 10% муравьиной кислоты; смесь водяного пара с 20% гидразингидрата	Пористые стеклянные шарики Corning GLC-100; хромосорб GAW	125—200	То же	21
<i>n</i> -Спирты C_8-C_{10} , диизоалкиламины, анилин, бензиламин, диметиланилин, этиланилин, диэтиланилин, жирные кислоты C_2-C_8 (в том числе водные растворы при концентрации $0,05\%$)	Водяной пар	10% полиэтиленгликоля-4000 на хроматоне; 10% полиметилсилоксана СКТВ-1 на хроматоне	150	То же	24
<i>n</i> -Парафины $C_{10}-C_{15}$, диизоалкиламины, бензиламин, метилбензиламин, диметилбензиламин, этилбензиламин, диэтилбензиламин (препаративное выделение)	То же	Полидиметилсилоксан СКТВ-1 на хроматоне; полиэтиленгликоль-адипинат на хромосорбе А	130—210	То же	30, 31

(окончание табл.)

Анализируемые соединения	Элюент	Сорбент	Температура колонки, С°	Детектор	Ссылки на литературу
Парафины, алкилбензолы (препаративное выделение)	Водяной пар	25% полиэтиленгликольадипината на сферохроме-1	120—140	То же	29
Угольная и каменноугольная смола (препаративное разделение)	смесь азота с водяным паром Водяной пар	21% апиезона L на рисорбе С (поток из ректификационной колонны)	Программирование со скоростью 20—55°/час.		32

В 1973 г. Марьяхин и один из авторов настоящего обзора²⁹, Руденко с сотр.^{30, 31}, а также Клесмент³² применили водяной пар в качестве элюента в препаративной газовой хроматографии.

Условия разделения веществ в потоке водяного пара или его смесей приведены в таблице.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

Генерирование смешанного элюента может осуществляться путем насыщения газа водяными парами, путем пропускания его либо через зернистый слой увлажненного материала¹, либо над поверхностью воды⁹. Смешанный элюент может быть получен и путем барботирования через термостатированный слой воды¹⁰. В работе¹ гелий пропусклся через погруженную в водяную баню трубку длиной 0,6 м и диаметром 6 мм. Трубка была заполнена увлажненным носителем С-22. В результате относительная влажность газа на выходе из колонки составляла ~50% при комнатной температуре.

В работе¹⁰ поток азота поступал в нижнюю часть стальной термостатируемой емкости и барботировал через слой находившейся в ней воды. Температура емкости составляла 70—95° ($\pm 0,1^\circ$), температура трубки, соединяющей ее с дозатором хроматографа, была равна 100°.

На рис. 3, а изображена система получения смешанного элюента, использованная в работе⁹. Парогенератор представляет собой горизонтально расположенный термостатируемый цилиндр, наполовину заполненный водой. Азот проходил над поверхностью воды и увлекал находящиеся над ней пары.

Установка, генерирующая чистый водяной пар, была описана в работе⁴ (рис. 3, б). Вода из резервуара 1 с помощью насоса 2 со скоростью 0,075—0,05 мл/мин подавалась в микронагреватель 3, который представляет собой U-образную трубку из нержавеющей стали длиной 30 см и диаметром 4 мм, помещенную в металлический цилиндр. Снаружи колонка по всей длине покрыта асбестовым шнуром, на который наматывается нихромовая проволока. Из микронагревателя пар поступает в стеклянную хроматографическую колонку, на выходе из которой он конденсируется и направляется в детектор.

Схема установки, использованной в работах Нонаки^{13—21}, изображена на рис. 3, в. Здесь одной из стадий подготовки элюента является очистка пара над окисью меди при 500—600°. Авторы обзора, исследуя хроматографическое поведение веществ при повышенном давлении водяного пара, применяли следующую схему хроматографической установки (рис. 3, г). Азот из баллона поступает в верхнюю часть емкости, напо-

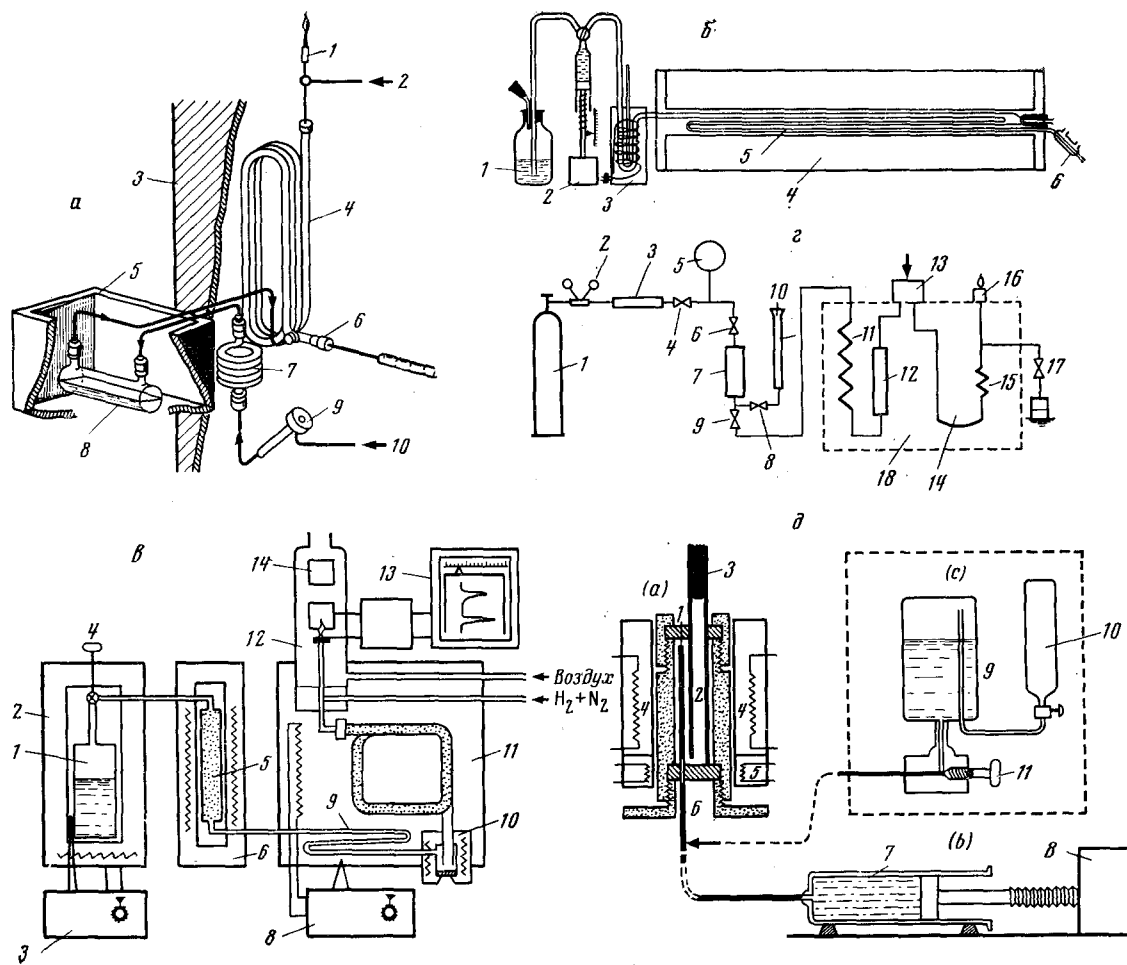


Рис. 3. Схемы хроматографических установок *а.* Схема установки для работы со смешанным элюентом: 1 — пламенно-ионизационный детектор, 2 — водород, 3 — термостат колонок, 4 — стеклянная колонка, 5 — термостат парогенератора, 6 — ввод пробы, 7 — спиральная трубка, 8 — парогенератор, 9 — узел ввода газа-носителя, 10 — газ-носитель. *б.* Схема установки для хроматографии в потоке водяного пара: 1 — емкость с водой, 2 — насос, 3 — микрогенератор пара, 4 — термостат, 5 — стеклянная колонка, 6 — холодильник. *в.* Схема установки для хроматографии в потоке водяного пара¹³⁻²⁰: 1 — генератор пара, 2 — электронагрев генератора, 3 — терморегулятор генератора, 4 — игольчатый вентиль, 5 — колонка с CuO , 6 — обогрев колонки в CuO , 7 — воздушный термостат, 8 — терморегулятор термостата, 9 — буфер для паров воды, 10 — ввод пробы, 11 — аналитическая колонка, 12 — пламенно-ионизационный детектор, 13 — регистратор, 14 — гигрометр. *г.* Установка, применяемая авторами обзора: 1 — баллон с азотом, 2 — редуктор высокого давления, 3 — фильтр, 4, 6, 8, 9, 17 — игольчатые вентили, 5 — образцовый манометр, 7 — емкость с дистиллированной водой, 10 — воронка для заполнения емкости, 11 — предварительная колонка, заполненная металлической стружкой, 12 — буферная емкость, 13 — ввод пробы, 14 — хроматографическая колонка, 15 — капилляр, 16 — пламенно-ионизационный детектор, 18 — термостат. *д.* Установка для генерирования смесей водяного пара с муравьиной кислотой и гидразингидратом²¹: (а) — испаритель, (б) — жидкостный насос, (с) — другой вариант системы подачи раствора. 1 — испаритель элюента, 2 — точка ввода пробы, 3 — аналитическая колонка, 4 — электрические нагреватели, 5 — электрообогрев мембраны, 6 — капилляр для подачи элюента, 7 — стеклянный шприц, 8 — механизм привода, 9 — емкость с водой или раствором, 10 — газовый баллон, 11 — игольчатый вентиль

ловину заполненной дистиллированной водой. Из емкости под давлением азота вода поступает в находящуюся в термостате прибора трубку, заполненную металлической стружкой для увеличения поверхности испарения. Образующийся здесь водяной пар проходит через буферную емкость, служащую для уменьшения колебаний расхода, и поступает в хроматографическую колонку. На выходе из колонки находится капилляр для создания в колонке необходимого давления. Далее основная часть водяного пара выбрасывается в атмосферу и лишь небольшое количество подается в пламенно-ионизационный детектор. Расход водяного пара через колонку может регулироваться путем изменения давления азота, поступающего в емкость 7.

В 1962 г. рекламировалось стандартное оборудование для генерирования водяного пара, используемого в газовой хроматографии³⁴. Приставка представляла собой стальной кипятильник, внутри которого расположен электрический нагреватель. Кипятильник снабжен предохранительным клапаном. Производительность по пару достигает 1 л/мин при давлении до 3 кг/см². Возможно также получение смесей водяного пара с азотом регулируемого состава.

Нонака²¹ для испарения смесей воды с муравьиной кислотой и гидразингидратом использовал модифицированный испаритель хроматографа (рис. 3, д). Авторы обзора изменяли величину рН водяного пара, помещая в емкость 7, изображенную на рис. 3, г, водные растворы муравьиной кислоты и аммиака различных концентраций.

Непосредственное измерение расхода парового элюента в колонке сопряжено с существенными трудностями, поэтому в ряде работ такие измерения не делались. Нонака²⁰ для определения расхода водяного пара применял гигрометр специальной конструкции. В работе²⁹ измерялось весовое количество сконденсированной на выходе из колонки воды G г/мин и далее расход пара вычислялся по уравнению

$$V_a = \frac{G \cdot P \cdot v}{P_0} \quad (1)$$

где v — удельный объем пара при давлении в колонке P и температуре колонки, P_0 — атмосферное давление.

Авторы обзора предварительно, используя обычный газ-носитель, измеряли величину

$$C = \frac{V_a j t_{0i}}{g} \quad (2)$$

где V_a — скорость газа на выходе из колонки при температуре колонки, t_{0i} — время удерживания несорбирующегося вещества, g — вес неподвижной жидкости или адсорбента (г), j — фактор градиента давления.

Далее удельный удерживаемый объем при использовании парового элюента рассчитывался по формуле:

$$V_g^T = \left(\frac{t_R}{t_0} - 1 \right) \cdot C \quad (3)$$

где времена удерживания сорбата t_R и несорбирующегося вещества t_0 измерены в потоке водяного пара. В качестве несорбирующегося вещества в обоих случаях использовался метан.

III. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Ряд обычных хроматографических детекторов вполне пригоден для работы с водяным паром. Найт¹ для детектирования веществ в потоке насыщенного водой гелия применял катарометр. Сравнение теплопроводности водяного пара с теплопроводностью других веществ позволяет полагать, что катарометр можно использовать при хроматографии в парах воды при условии достаточно точной стабилизации расхода во избежание флуктуаций. По-видимому, при работе с водяным паром можно применять и плотномер. Разумеется, температура детекторов должна быть такой, чтобы исключить возможность конденсации пара.

Аргоновый детектор, очевидно, неприменим при работе с водяным паром^{35, 36}. Авторы³⁷ показали, что увеличение концентрации воды в аргоне в 10 раз (от 10^{-5} до 10^{-4} об. %) уменьшает чувствительность детектора в 4 раза. В работе³⁸ показано, что для гелиевого детектора допустимая концентрация влаги в газе составляет 10^{-4} %. При увеличении концентрации воды уменьшается область линейности показаний детектора.

Наиболее пригодным при хроматографии в парах воды является пламенно-ионизационный детектор, так как он слабо чувствителен к воде. Этот детектор применялся почти во всех работах с использованием водяного пара. Авторы работы³⁹ считают, что хотя сигнал пламенно-ионизационного детектора на воду очень мал, однако он имеет место. В работе⁴⁰ показано, что вода, присутствующая в пробе, влияет на чувствительность пламенно-ионизационного детектора к веществам, элюирующимся вместе с ней. Однако Амиров и др.⁴¹ нашли, что чувствительность пламенно-ионизационного детектора к воде на 4—5 порядков ниже, чем к бензолу. Этот вывод был подтвержден в работе⁴². Как видно из данных⁴³, фоновый ток пламенно-ионизационного детектора увеличивается в 2 раза с ростом концентрации воды в аргоне от 10^{-4} до 1 %. Вместе с тем, увеличение концентрации воды в аргоне в 10^4 раз (от 10^{-8} до 10^{-2} об. %) уменьшает чувствительность пламенно-ионизационного детектора к эфиру лишь в 1,4 раза. В работе⁴⁴ кислород, подаваемый в горелку детектора, насыщался водой при различных температурах. Насыщение до 12,2 мол. % понизило чувствительность пламенно-ионизационного детектора на 18,7 %. В работе⁴⁵ показано, что, используя в пламенно-ионизационном детекторе окись углерода вместо водорода, можно определять воду. Добавка небольших количеств воды или водорода к окиси углерода повышает чувствительность детектора. Таким образом, перечисленные работы обосновывают применение пламенно-ионизационного детектора в хроматографии с использованием в качестве элюента водяных паров. Уменьшение чувствительности пламенно-ионизационного детектора в присутствии паров воды настолько мало, что позволяет анализировать очень разбавленные растворы органических веществ (10^{-6} — $5 \cdot 10^{-7}$ %)^{20, 26}. Следует отметить, что Нонака²⁰ во избежание конденсации паров воды в горелке дополнительно подогревал детектор. В работе²⁴ использовался пламенно-ионизационный детектор, выполненный из стекла⁴⁶. Кроме того, для работы с паровым элюентом, по-видимому, могут быть пригодны детекторы, основанные на автоматическом титровании элюата⁴⁷.

IV. ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА ВЕЛИЧИНЫ УДЕРЖИВАНИЯ И ФОРМУ ЗОН ХРОМАТОГРАФИРУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

До настоящего времени в литературе еще нет работ, в которых была бы исчерпывающим образом изложена теория, описывающая влияние водяного пара на удерживание и размывание хроматографических зон. Однако из имеющихся данных видно, что водяной пар может с успехом служить подвижной фазой как в газо-адсорбционной, так и в газо-жидкостной хроматографии. При газо-адсорбционной хроматографии вода блокирует некоторые активные центры адсорбента, способствуя выпрямлению изотерм сорбции анализируемых веществ. При газо-жидкостной хроматографии, если неподвижная жидкость не растворяет воду, дейст-

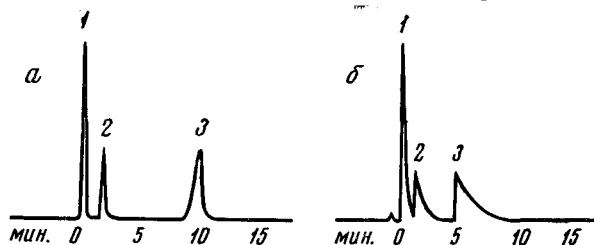


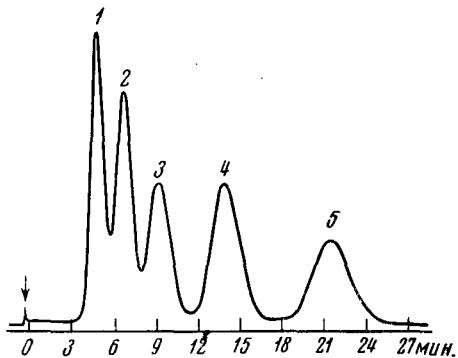
Рис. 4. Хроматограммы *n*-спиртов, полученные с использованием в качестве газа-носителя водяного пара (а) и азота (б)³⁴. Колонка с 5% силикона SE-30 на диатомите, температура 200°, давление на входе 1,4 кг/см²: 1 — додециловый спирт, 2 — тетрадециловый спирт, 3 — цетиловый спирт

вие водяного пара сводится к модифицированию твердого носителя. В указанных случаях имеет место конкурентная адсорбция водяного пара и анализируемых сорбатов, и, поскольку, как правило, водяной пар адсорбируется сильнее, элюиционный процесс здесь сопровождается вытеснительным эффектом. В качестве примера на рис. 4 показаны приведенные в³⁴ хроматограммы смесей спиртов, полученные при использовании в качестве элюента водяного пара и азота. Если носителем или адсорбентом служит гидрофобное вещество, это явление, естественно, не наблюдается. Растворение воды в неподвижной жидкости ведет к образованию бинарной неподвижной фазы, сорбционная способность которой по отношению к анализируемым веществам может регулироваться путем изменения содержания воды (вследствие изменения температуры, содержания водяного пара в смешанном элюенте, давления). В лаборатории авторов обзора²⁹ проводили измерения линейного индекса удерживания ароматических углеводородов на колонке с 25% полиэтиленгликольадипината на сферохроме-1 при различных температурах в случае использования азотного и парового элюентов и показали, что переход к водяному пару вызывает существенное увеличение индексов удерживания, особенно при более низких температурах. При 130° индексы ароматических углеводородов в среде водяного пара на 1—1,5 единицы выше, чем в среде азота, что соответствует 100—150 единицам логарифмического индекса Ковача. Это увеличение происходит за счет уменьшения времен удерживания *n*-парафинов, используемых в качестве стандартов.

Аналогичное увеличение логарифмических индексов удерживания полярных соединений при 150° в парах воды отмечено в работе²⁴, причем для органических кислот сдвиг составляет 50—80 единиц.

В работе²⁹ исследовали также закономерность изменения линейных индексов удерживания для смешанного элюента (азот+водяной пар) при изменении его состава, причем соответствующая связь оказалась практически линейной. Изучалось также влияние использования водяного пара на форму получаемых хроматографических пиков. Было установлено, что замена азота на водяной пар и растворение последнего в неподвижной фазе приводит к изменению формы изотерм сорбции. Если при использовании азота пики ароматических углеводов характеризовались как правило, преимущественным размытием тыла (при условии, что пробы достаточно велики), то в случае водяного пара наблю-

Рис. 5. Разделение *n*-спиртов C_1 — C_5 в потоке смеси азота с водяным паром¹⁰. Температура колонки 70°; 1 — пентанол, 2 — бутанол, 3 — пропанол, 4 — этанол, 5 — метанол



далось преимущественное размытие фронта. Пики *n*-парафинов, которым было присуще размытие фронта, при переходе к водяному пару становились еще более асимметричными. Таким образом, изменение состава элюента позволяет регулировать форму получаемых хроматографических пиков.

При малых пробах эффективность колонки, работающей с паровым элементом, достаточно высока. По данным Нонаки²⁰, высота эквивалентная теоретической тарелке, может составлять 1—2 мм, причем оптимальные скорости подвижной фазы практически такие же, как и в случае обычных элюентов.

Когда колонка заполнена твердым носителем, а температура ее меньше точки росы, то на носителе образуется слой воды, который служит мобильной «неподвижной» фазой для разделения анализируемых смесей. Следует отметить, что впервые летучие растворители в качестве «неподвижных» фаз были использованы в 1958 г.⁴⁸. Портер и Джонсон⁴⁹ изучали поведение летучих растворителей в качестве подвижной и жидкой фаз в режиме циркуляционной хроматографии. Детальное изучение поведения мобильных жидких органических фаз в газовой хроматографии было проведено в работах^{50, 51}, где гептан, бензол, этанол и другие соединения одновременно служили и газовой и жидкой фазами. Эти же соединения в качестве подвижных фаз недавно были использованы в работах^{52, 53}. Использованию воды одновременно в качестве паровой и жидкой фаз посвящены работы^{10-12, 54}. Фифер и Пламмер¹⁰ анализировали полярные соединения, хорошо растворимые в воде, что обеспечивало значительное их удерживание в колонке.

Интересно отметить, что поскольку взаимодействие между водой и анализируемыми спиртами осуществляется за счет водородных связей, здесь наблюдается последовательность элюирования, обратная обычно наблюдаемой (рис. 5). Каргер и др.^{11, 12} исследовали поведение неполярных сорбатов, которые, практически не растворяясь в воде, очень быстро элюировались из колонки. Было показано, что элюирование

парафинов на колонке с водой происходит в 30 000 раз быстрее, чем на колонке с апиэзоном, и в 67 раз быстрее, чем на колонке с полиэтиленгликолем. *n*-Тетракозан на колонке с водой элюируется даже при 85°, что на 306° ниже его точки кипения (давление пара *n*-тетракозана при 85° составляет $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). Исследования показали, что для разделения *n*-парафинов отношение степени разделения к времени анализа на колонке с водой при 20° в 12 раз выше, чем на колонке со скваланом. Это является подтверждением сделанного в работах^{55, 56} вывода об увеличении экспрессности анализа неполярных соединений при переходе к полярным неподвижным фазам. Как показано Каргером и др., коэффициенты активности *n*-парафинов в воде имеют порядок 10^6 . По данным Пексара и Мартина⁵⁴, для *n*-парафинов C_5-C_7 эти величины составляют при 20° $(1 \div 8) \cdot 10^3$. Эти авторы изучали также термодинамику растворения в воде различных других органических соединений, включая спирты, альдегиды и хлорпроизводные метана.

Воду в качестве неподвижной жидкости применяли и в более ранних работах^{57, 58} для разделения хлорпроизводных метана при 20°. Однако здесь в качестве исходного использовался сухой газ-носитель. Было показано, что изменение процента пропитки кизельгура водой ведет к изменению порядка элюирования сорбатов.

Гиддингс и др.^{59, 60} изучали влияние поверхностно-активных добавок на эффективность колонки с водой, нанесенной на стеклянные шарики. Газом-носителем служил увлажненный гелий. Опыты, проведенные при 2° показали, что небольшая добавка к воде поверхностно-активных веществ, в частности цетилового спирта, ведет к резкому расширению пика сорбата вследствие дополнительного сопротивления массопередаче на поверхности.

V. ПРЕПАРАТИВНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Весьма перспективным представляется применение водяного пара и его смесей в препаративной газовой хроматографии, поскольку это позволяет снизить экономические затраты, получить возможность регулирования селективности колонки, а также обеспечить полноту улавливания разделенных веществ. В частности, применение водяного пара или его смесей с парами органических веществ позволяет обеспечить полную конденсацию элюата после колонки даже при обычных температурах, используя в качестве хладоагента проточную воду²⁹. Такой вариант позволяет практически устранить потери выделяемых веществ и, естественно, более предпочтителен, чем описанные в литературе⁶¹⁻⁶³ методы низкотемпературной конденсации выходящих из колонки аргона и двуокиси углерода.

Интересно отметить, что если элюентом служит смесь водяного пара и пара органического соединения, нерастворимого в воде, то после конденсации элюента в ловушке происходит экстракция выделяемого вещества, и оно конденсируется в одной из фаз (водной или органической). Таким образом, в зависимости от природы выделяемых веществ должно подбираться соотношение между количествами компонентов подвижной фазы (водяного пара и органического элюента), обеспечивающее необходимое концентрирование выделяемых веществ.

В работе²⁹ проведено препаративное выделение индивидуальных ароматических углеводородов на колонке с внутренним диаметром 20 мм, длиной 3,2 м с 25% полиэтиленгликольадипината на сферохроме с применением в качестве газа-носителя водяного пара и его смесей.

Углеводороды и полярные соединения выделялись в работе^{30, 31} в потоке водяного пара на колонках с силиконом и полиэтиленгликольадипинатом. Имеются также сведения о том, что в проектируемой промышленной хроматографической установке предусматривается возможность применения водяного пара. В этом случае исключается система рециркуляции и тонкой очистки элюента³⁴.

Оригинальный метод препаративного разделения сложных смесей путем сочетания ректификации и хроматографии в потоке водяного пара предложил Клесмент³². Разделяемая смесь (угольная или сланцевая смола) заливалась в куб ректификационной колонны. Проводилась перегонка с водяным паром, причем поток из верхней части ректификационной колонны (высота 40 см, эффективность 7—10 теоретических тарелок) непрерывно поступал в хроматографическую колонку длиной 2,8 м, внутренним диаметром 12 мм с 21% апиезона L на рисорбе С, работающую при программировании температуры. В вакуумные приемники (остаточное давление 50 мм рт. ст.) через равные промежутки времени отбирались узкие фракции 0,2—1 мл. С помощью разработанного метода могут быть выделены фракции, выкипающие до 400°.

Таким образом, применение водяного пара в качестве подвижной фазы представляет собой определенный этап в развитии газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Knight, Anal. Chem., 20, 2030 (1958).
2. Л. П. Колесникова, В. Т. Гуревич, Л. Л. Старобинец, Нефтехимия, 4, 340 (1964).
3. Н. М. Туркельтауб, А. И. Колубякина, М. С. Селенкина, ЖАХ, 12, 302 (1957).
4. Ch. Dumazert, C. Ghiglione, Bull. Soc. Chim. France, 1960, 1770.
5. Ch. Dumazert, C. Ghiglione, Там же, 1959, 615.
6. И. Мазада, И. Хасимото, Японск. пат. 18097 (1960); РЖХим, 1962, 8Б550.
7. С. В. Абма, Gulf Coast Spectroscopic Group 33rd Meeting, October 12, 1962. Corpus Christi, Texas. Цит. по¹⁰.
8. A. Davis, A. Roaldi, L. E. Tufts, J. Gas Chromatogr., 2, 306 (1964).
9. Т. Мории, Х. Аримото, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 18, 900 (1970).
10. L. H. Pifer, H. K. Plummer, Anal. Chem., 38, 1652 (1966).
11. B. L. Karger, A. Hartkopf, Там же, 40, 215 (1968).
12. B. L. Karger, A. Hartkopf, H. Posmanter, J. Chromatogr. Sci., 7, 315 (1969).
13. А. Нонака, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 16, 1166 (1967).
14. А. Нонака, Там же, 17, 91 (1968).
15. А. Нонака, Там же, 17, 944 (1968).
16. А. Нонака, Там же, 17, 1215 (1968).
17. А. Нонака, Там же, 20, 416 (1971).
18. А. Нонака, Там же, 20, 422 (1971).
19. А. Нонака, Сэкио гаккайси, J. Japan Petrol. Inst., 14, 86 (1971).
20. А. Нонака, Anal. Chem., 44, 271 (1972).
21. А. Нонака, Там же, 45, 483 (1973).
22. А. Нонака, Бунсэки кики, Anal. Instrum., 11, 236 (1973).
23. Б. А. Руденко, М. А. Байдаровцева, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2634.
24. Б. А. Руденко, М. А. Байдаровцева, В. Ф. Кучеров, Там же, 1973, 1773.
25. В. В. Наумова, Н. И. Ракита, М. Л. Сазонов, А. А. Жуховицкий, Авт. свид. СССР 258713 (13.08.1968); Бюлл. изобр., 1970, № 1, стр. 124.
26. М. Л. Сазонов, А. А. Жуховицкий, Н. И. Ракита, В. В. Наумова, В сб.: Газовая хроматография и ее применение в геохимических исследованиях, Тр. ВНИГНИ, М., 1973, вып. 112, стр. 11—18.
27. М. Л. Сазонов, А. А. Жуховицкий, В. В. Наумова, Н. И. Ракита, Тезисы докладов VI Всес. научно-технич. конф. «Состояние и перспективы развития газовой хроматографии», 16—18 октября 1973 г., г. Баку. М., 1973, стр. 92—93.
28. В. А. Езрец, Ш. М. Рахманкулов, М. С. Вигдергауз, Там же, стр. 20.
29. Р. Х. Марьяхин, М. С. Вигдергауз, Там же, стр. 106—107.
30. В. А. Кузовкин, Б. А. Руденко, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2354.
31. Б. А. Руденко, М. А. Байдаровцева, В. А. Кузовкин, В. Ф. Кучеров, См.²⁵, стр. 7—8.
32. I. Klesment, J. Chromatogr., 87, 401 (1973).
33. Ch. Dumazert, C. Ghiglione, Bull. pharm., Marseille, 11, 26 (1962).

34. Chem. Eng. News, 40, № 29, 50 (1962).
35. R. S. Evans, P. G. W. Scott, Nature, 190, 710 (1961).
36. J. L. Martin, Analyst, 88, 326 (1963).
37. D. W. Hill, H. A. Newell, Nature, 205, 593 (1965).
38. W. A. Wiseman, Nature, 192, 964 (1961).
39. U. Schwenk, H. Hachenberg, M. Förderreuther, Brennstoff-Chemie, 42, 194 (1961).
40. J. S. Foster, J. W. Murfin, Analyst, 90, 118 (1965).
41. К. М. Амиров, В. В. Помазанов, М. С. Вигдергауз, В сб.: Успехи газовой хроматографии, Казань, 1973, вып. 3, стр. 158—163.
42. А. И. Голуб, См. ²⁷, стр. 48, 49.
43. D. W. Hill, H. A. Newell, Nature, 206, 708 (1965).
44. D. P. Lucero, J. Chromatogr. Sci., 10, 463 (1972).
45. W. S. Galloway, R. A. Foster, J. C. Sternberg, R. A. Dora, Пат. США 3140919 (1961); РЖХим., 1966, 2Д841П.
46. Б. А. Руденко, В. Ф. Кучеров, С. С. Юфит, Зав. лаб., 36, 109 (1970).
47. H. Thielmann, U. Behrens, E. Leibnitz, Chem. Technik, 13, 737 (1961); 14, 162 (1962).
48. А. Квантес, Г. Рейндерс, В сб. Газовая хроматография. Сб. докладов на II междунар. симп. в Амстердаме и конф.-ции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. Перев. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба, ИЛ, М., 1961, стр. 120—133.
49. R. S. Porter, J. F. Johnson, Nature, 183, 391 (1959); 184, 978 (1959); Ind. Eng. Chem., 52, 691 (1960).
50. А. И. Бельфер, В. С. Гавричев, В сб. Успехи газовой хроматографии, Казань, 1970, вып. 2, стр. 106—114.
51. А. И. Бельфер, Нефтехимия, 12, 435 (1972).
52. В. Г. Березкин, Э. А. Кязимов, М. Н. Агаева, Азерб. хим. ж., 1973, № 1, 69.
53. Э. А. Кязимов, М. Н. Агаева, См. ²⁵, стр. 89.
54. R. E. Pecsar, J. J. Martin, Anal. Chem., 38, 1661 (1966).
55. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХим, М 1967, вып. 5, стр. 37—46.
56. М. С. Вигдергауз, Усп. химии, 36, 1810 (1967).
57. J. H. Purnell, M. S. Spencer, Nature, 175, 988 (1955).
58. F. H. Pollard, C. J. Hardy, Vapour phase chromatography. Ed. D. H. Desty. London, Butterworths, 1957, стр. 115—126.
59. J. C. Giddings, M. R. James, H. Eyring, Anal. Chem., 37, 612 (1965).
60. M. R. James, J. C. Giddings, H. Eyring, J. Phys. Chem., 69, 2351 (1965).
61. P. A. T. Swoboda, Nature, 199, 31 (1963).
62. В. Г. Аракелян, К. И. Сакодынский, см. ⁴¹, 1969, вып. 1, стр. 190.
63. В. В. Постнов, Н. И. Лулова, Нефтепереработка и нефтехимия, 1971, № 11, стр. 26.
64. Ю. А. Кованько, Л. Н. Асланова, См. ²⁷, стр. 55—56.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова, КФ АН СССР,
Казань