

Влияние кислотной и щелочной обработки твердых носителей на эффективность колонок при разделении соединений различных полярностей

С. А. Мелконян и С. А. Вартанян

Исследовано влияние кислотной и щелочной обработки твердых носителей TA_1 , TA_2 и TA_3 на эффективность колонок при разделении соединений различных полярностей.

Показано, что при обработке носителей кислотой и щелочью наблюдается отрицательное ухудшение эффективности колонок при разделении неполярных соединений. При применении носителей TA_1 и TA_2 для разделения полярных соединений лучшие результаты получаются в их обработанном состоянии. Исключение составляет носитель TA_3 , который как в обработанном, так и в необработанном виде показывает высокий коэффициент разделения. Данный носитель не нуждается в специальной обработке и рекомендуется для разделения сильнополярных соединений.

Инертность твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии является одним из основных требований, предъявляемых к твердому носителю. Почти все общеизвестные твердые носители жидкой фазы, такие как шамотная мука (огнеупорный кирпич), стерхамол, кизельгур (целит 545) и т. д., в той или иной мере адсорбируют исследуемые вещества. Как показали исследования [1], эти носители даже сквозь слабополярные жидкие фазы все еще адсорбируют сильнополярные вещества. Вследствие этого пики полярных веществ оказываются несимметричными. Для устранения этого недостатка различные авторы предлагают обрабатывать твердый носитель кислотой [2] или щелочью [3]. Другие авторы предлагают применять в качестве твердых носителей кристаллы $NaCl$ [4], спирали из стальной проволоки [5], тонкий стеклянный порошок [6] и т. д.

Нами в качестве твердых носителей были применены туфы Анийского (TA_1), Аванского (TA_2) и Артикского (TA_3) месторождений Армянской ССР, которые, как было показано [7], вполне инертны.

Интересно было выяснить, как влияют кислотная и щелочная обработки на разделение соединений различных полярностей, на колонках, заполненных этими тремя твердыми носителями.

Для исследования были взяты две смеси: 1. циклогексан, бензол, *n*-октан и толуол; 2. метанол, этанол и пропанол.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на ранее описанном приборе [7]. Измерения проводились при 50 и 75°C. Скорость газа-носителя — азота

80 мл/мин. В качестве неподвижной фазы применялся диоктилфталат.

Приготовление твердого носителя

Обработка кислотой. В круглодонной колбе взято 200 мл царской водки, в нее всыпали 50 г соответствующего носителя, при перемешивании нагревали на водяной бане в течение 4 часов, в интервале 40—50°, после чего вылили слой кислоты, а оставшуюся густую массу промыли водой (10—15 раз) до нейтральной реакции. Промытый носитель высушили при 300° в течение 4 часов. После этого отобрали нужную фракцию.

Обработка щелочью. Обработанный кислотой вышеописанным методом и высушенный носитель перед употреблением обработали 5%-ным раствором едкого натра в метаноле (200 мл) в течение 15 минут. Смесь перенесли на воронку из пористого стекла и отстаиванием удалили растворитель. После этого носитель высушили в течение 2 часов при 100°.

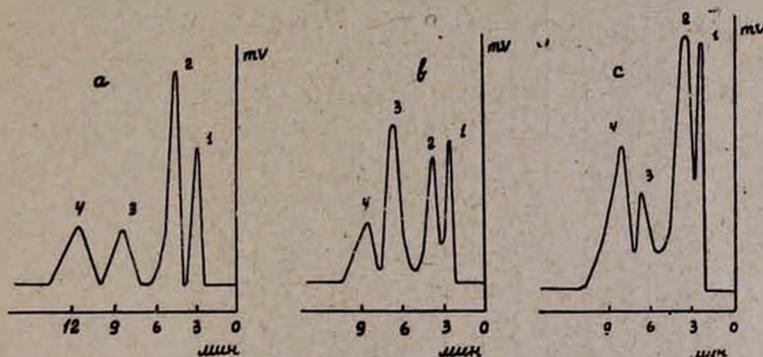


Рис. 1. Разделение углеводородной смеси. Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа носителя 80 мл/мин. 75°C. а — TA_1 (необработанный); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — *n*-октан, 4 — толуол. б — TA_1 (обр. кислотой); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол, с — TA_1 (обр. кислотой и щелочью); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол.

Во всех случаях отбиралось 40 г твердого носителя (фракция 0,1—0,2 мм), который пропитывался 2 г диоктилфталата.

Для сравнения характеристик колонок, наполненных обработанными и необработанными носителями, было измерено время удерживания (t_R), число теоретических тарелок (N), высота теоретической тарелки (H) и коэффициент разделения (β) для циклогексана, бензола, октана, толуола и нормальных спиртов C_1 — C_3 ; полученные данные суммированы в таблицах 1 и 2.

Результаты. Сравнение измеренных величин для необработанных и обработанных носителей показывает, что, хотя во всех случаях имеет место четкое разделение, обработка данных носителей кисло-

Таблица 1

Значения t_R , N , H и δ для циклогексана, бензола, *n*-октана и толуола 75°C

Носитель		Время удерживания, t_R сек.				Число теоретических тарелок, $N = 5,54 \cdot \left(\frac{L}{\omega^{1/2}}\right)^2$				Высота теоретической тарелки, см $H = \frac{l}{N}$				Коэффициент разделения, δ	
		цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -ок- тан	толуол	цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -октан	толуол	цикло- гексан	бензол	<i>n</i> -октан	толуол	цикло- гексан, бензол	<i>n</i> -октан, толуол
Не обрабо- танный	ТА ₁	180	306	522	720	152,7	155,12	234	180	1,30	1,25	0,85	1,11	0,58	0,72
	ТА ₂	178	288	478	650	180	188	200	280	1,10	1,06	1,0	0,71	0,61	0,73
	ТА ₃	296	486	810	1212	195,6	233	326	423	1,0	0,85	0,61	0,47	0,60	0,66
Обрабо- танный кисло- той	ТА ₁	162	234	414	522	199,5	234	325	199,5	1,0	0,85	0,59	1,0	0,69	0,79
	ТА ₂	180	252	414	576	182	220	210	227	1,20	0,90	0,95	0,87	0,71	0,71
	ТА ₃	288	450	792	1080	177,3	213	227	407	1,12	0,90	0,88	0,49	0,64	0,73
Обрабо- танный кисло- той и щелочью	ТА ₁	144	216	396	504	88,64	88,64	275	173,7	2,24	2,24	0,72	1,15	0,61	0,85
	ТА ₂	108	144	252	352	138,5	88,64	275,3	125	1,45	2,24	0,72	1,6	0,75	0,71
	ТА ₃	234	360	638	846	410	199,5	271,5	345	0,48	1,0	0,73	0,57	0,85	0,83

Таблица 9

Значения t_R , N , H и b для нормальных спиртов C_1-C_3 , $50^\circ C$

Носитель		Время выдерживания, t_R , сек.			Число теоретических тарелок, $N = 5,54 \left(\frac{L}{\omega^{1/4}} \right)^2$			Высота теоретической тарелки, см $H = \frac{l}{N}$			Кoeffициент разделения		
		CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	$\frac{CH_3OH}{C_2H_5OH}$	$\frac{C_2H_5OH}{C_3H_7OH}$	$\frac{CH_3OH}{C_3H_7OH}$
Необра- танный	ТА ₁	162	216	414	112	164,5	325	1,78	1,21	0,61	0,75	0,52	0,38
	ТА ₂	168	228	446	120	172	342	1,66	1,61	0,58	0,73	0,51	0,37
	ТА ₃	180	288	725	177	200	350	1,13	1,0	0,57	0,62	0,39	0,24
Обраба- нный кис- лотой	ТА ₁	120	168	372	115	165	330	1,74	1,66	0,60	0,71	0,45	0,32
	ТА ₂	135	185	436	136	185	335	1,47	1,08	0,58	0,72	0,42	0,30
	ТА ₃	180	288	648	177	227	356	1,13	0,88	0,56	0,62	0,44	0,27
Обраба- нный кисло- той и ще- лочью	ТА ₁	90	126	324	118	165	312	1,69	1,21	0,64	0,71	0,38	0,27
	ТА ₂	108	162	432	142	182	328	1,36	1,09	0,64	0,72	0,37	0,25
	ТА ₃	180	288	720	176	227	354,5	1,13	0,88	0,56	0,62	0,33	0,25

той или щелочью приводит к относительному ухудшению разделительной способности колонок при разделении неполярных углеводов (см. табл. 1 и рис. 1 а, б, с), что, вероятно, можно объяснить изменением поверхностных структур данных носителей.

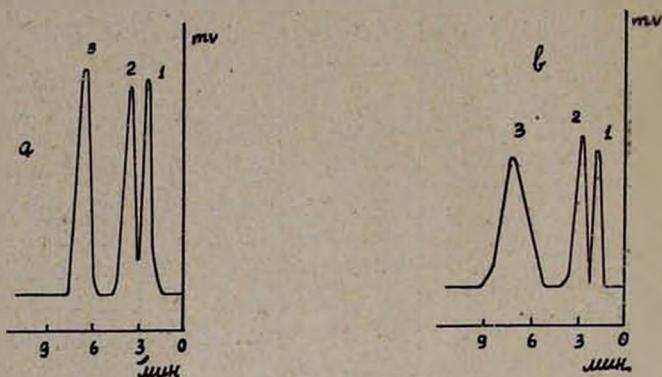


Рис. 2. Разделение нормальных спиртов C_1-C_3 . Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа-носителя 80 мл/мин. $75^\circ C$. а — TA_1 (необработанный); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол. б — TA_2 (обр. кислотой и щелочью); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол,

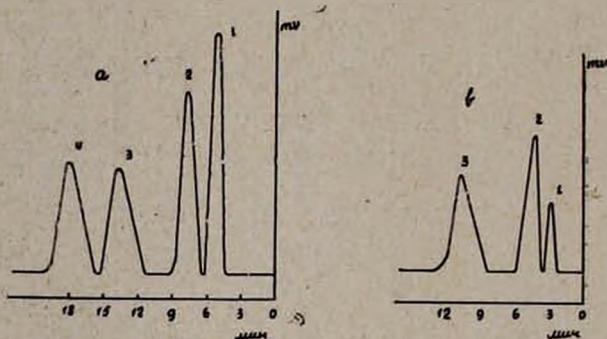


Рис. 3. Разделение углеводородных и спиртовых смесей. Колонка $200 \times 0,4$ см. Скорость газа-носителя 80 мл/мин. а — TA_3 (обр. кислотой); 1 — циклогексан, 2 — бензол, 3 — октан, 4 — толуол. б — TA_3 (обр. кислотой); 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — пропанол.

При разделении полярных соединений на колонках с обработанными носителями TA_1 и TA_2 , наблюдается обратное явление, т.е. относительное улучшение разделительной способности данных колонок (см. табл. 2 и рис. 2 а, в).

Особое место в этом ряду занимает носитель TA_3 . Заполненные им колонки, как обработанные так и необработанные, одинаково хорошо делят полярные соединения (см. табл. 2 и рис. 3 а, в), и, вероятно, нет необходимости в специальной обработке этого носителя.

Из приведенных таблиц и хроматограмм видно, что при разделении как углеводов, так и нормальных спиртов C_1-C_3 во всех случаях при небольшом числе теоретических тарелок наблюдается четкое разделение.

Как показывают данные таблиц 1 и 2, при применении обработанных носителей значительно уменьшается время удерживания всех анализируемых веществ.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1965

ՊԻՆԴ ԿՐՈՂԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ՇԻՄՆԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՍՅՈՒՆԱԿՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՊՈԼՅԱՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԱԺԱՆԵԼԻՍ

Ս. Ս. Մելիքյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Ուսումնասիրված է TA_1 , TA_2 և TA_3 պինդ կրողների թթվային և հիմնային մշակման ազդեցությունը նրանցով լցված քրոմատոգրաֆիական սյունակների էֆեկտիվության վրա, տարբեր աստիճանի պոլյարության միացություններ բաժանելիս:

Ցույց է տրված, որ մշակված պինդ կրողներով ոչ պոլյար միացություններ բաժանելիս նկատվում է սյունակների էֆեկտիվության հարաբերական նվազում: Մշակված TA_1 և TA_2 պինդ կրողների դեպքում, պոլյար միացություններ բաժանելիս, տեղի է ունենում էֆեկտիվության մեծացում:

Բացառություն է կազմում TA_3 պինդ կրողը, որը ինչպես չմշակված, այնպես էլ մշակված վիճակում հավասարապես բարձր էֆեկտիվությամբ բաժանում է և պոլյար և ոչ պոլյար միացությունները: Տվյալ կրողը կարիք չունի հատուկ մշակման և հանձնարարվում է ուժեղ պոլյարության միացություններ բաժանելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Дести, Ф. Годфрей, К. Харбон, Газовая хроматография. Сб. докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. ИЛ, 1961.
2. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
3. W. E. Link, R. A. Morrissette, A. D. Cooper, C. F. Smullin, J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 364 (1960).
4. F. R. Croppers, A. Heywood, Nature, 174, 1063 (1954).
5. J. B. Sorensen, P. Soltoft, Acta Chem. Scand., 10, 1673 (1956).
6. A. C. Calcar, R. J. Cvetanovic, Can. J. Chem., 33, 1256 (1955).
7. С. А. Вартамян, С. А. Мелконян, ЖПХ (в печати); Арм. хим. ж., 19, 31 (1966).