

Влияние некоторых факторов на эффективность колонок с тремя новыми носителями

С. А. Мелконян и С. А. Вартанян

В продолжение работы, в которой было показано, что туфы анийского (TA_1), аванского (TA_2) и арктического (TA_3) месторождений Армянской ССР с успехом могут применяться в газо-жидкостной хроматографии в качестве твердых носителей неподвижной фазы, исследовано влияние количества неподвижной фазы, размеров частиц и перепада давления на эффективность хроматографических колонок, заполненных тремя новыми носителями TA_1 , TA_2 , TA_3 . Показано, что эффективность данных колонок увеличивается при уменьшении количества неподвижной фазы и размера частиц и, что существенной разницы между тремя исследованными носителями нет и они с успехом могут быть применены в газо-хроматографической практике.

Недавно нами было показано [1], что туфы анийского (TA_1), аванского (TA_2) и арктического (TA_3) месторождений Армянской ССР с успехом могут быть применены в газо-жидкостной хроматографии в качестве носителей жидкой неподвижной фазы.

Детальное изучение этих материалов показало, что они соответствуют всем требованиям, которые предъявляются к твердому носителю в газо-хроматографической практике, т. е. они обладают достаточной макропористостью для обеспечения необходимой скорости поглощения адсорбируемого вещества, инертны и не вызывают каталитических изменений исследуемых соединений, легко поддаются обработке, сыпучи и т. д. Было необходимо дальнейшее изучение этих материалов с целью выявления различных факторов, таких как размер частиц, количество жидкой фазы, перепад давления и т. д. на эффективность колонок, заполненных этими тремя носителями.

В литературе известно достаточное число работ, в которых рассматривается эффективность колонок с различными твердыми носителями в различных условиях заполнения [2], в свете уравнения ван Деемтера, Зюйдервега, Клинкенберга [3] для высоты теоретической тарелки ВЭТТ(Н). Известен также ряд работ, в которых в качестве характеристики эффективности хроматографической колонки выбрана степень разделения (K_c) или коэффициент (α) разделения [4].

Нами, для оценки эффективности выбран второй способ. Как показывает практика газовой хроматографии, не всегда высокое значение числа теоретических тарелок (ЧТТ) обеспечивает достаточно четкое разделение пиков. В таких случаях более важными факторами являются коэффициент и степень разделения.

Экспериментальная часть

Работа проводилась при 70°C с пламенно-ионизационным детектором [5]. Регистрирующая система состояла из усилителя постоянного тока на лампе 6Н2П и самопишущего потенциометра ЭППО9-2М со шкалой на 10 *mV* (вся шкала за 1 сек.). В качестве газа-носителя применялся продажный азот. Давление на входе колонки регулировалось в несколько стадий; сначала вентилем баллона, затем регулятором давления. Скорость потока измерялась по выходе из колонки. Неподвижной фазой служил диоктилфталат из набора „Растворителей для хроматографии“.

Широкие по зернению фракции исследуемых туфов ТА₁, ТА₂ и ТА₃ приготавливались путем просеивания, тщательно промывались водой и высушивались при 300°C до постоянного веса.

Сорбент для заполнения колонки приготавливали, растворяя неподвижную фазу в таком количестве диэтилового эфира, чтобы полностью покрыть взятое количество твердого носителя. После стояния в течение ночи растворитель отгоняли при уменьшенном давлении, с встряхиванием через известные промежутки времени, чтобы жидкая фаза равномерно распределялась на поверхности носителя.

Таблица 1

Характеристика заполнения колонок

№ колонки	Вес. % неподвижной фазы	Носитель	Размер частиц, мм	Вес материала, заполняющего колонку, г	Плотность набивки г/мл
1ТА ₁	5	ТА ₁	0,1 — 0,25	22,0	0,807
2ТА ₁			0,25 — 0,5	20,8	0,80
3ТА ₁			0,5 — 1,0	20,5	0,78
1ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	27,3	1,12
2ТА ₂			0,25 — 0,5	27,0	1,0
3ТА ₂			0,5 — 1,0	22,55	0,95
1ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	28,0	1,016
2ТА ₃			0,25 — 0,5	25,3	1,0
3ТА ₃			0,5 — 1,0	23,0	0,97
11ТА ₁	10	ТА ₁	0,1 — 0,25	22,5	0,85
12ТА ₁			0,25 — 0,5	22,0	0,84
13ТА ₁			0,5 — 1,0	21,0	0,778
11ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	26,0	1,12
12ТА ₂			0,25 — 0,5	25,2	1,01
13ТА ₂			0,5 — 1,0	22,0	0,952
11ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	27,2	1,08
12ТА ₃			0,25 — 0,5	26,7	1,06
13ТА ₃			0,5 — 1,0	22,3	0,975
21ТА ₁	15	ТА ₁	0,1 — 0,25	23,8	0,853
22ТА ₁			0,25 — 0,5	22,7	0,842
23ТА ₁			0,5 — 1,0	20,6	0,796
21ТА ₂		ТА ₂	0,1 — 0,25	26,2	1,213
22ТА ₂			0,25 — 0,5	24,5	1,016
23ТА ₂			0,5 — 1,0	21,3	0,96
21ТА ₃		ТА ₃	0,1 — 0,25	25,7	1,113
22ТА ₃			0,25 — 0,5	24,0	1,092
23ТА ₃			0,5 — 1,0	22,0	0,946

Применялись стеклянные U-образные колонки размером $200 \times \times 0,4$ см. В таблице 1 приведены характеристики заполнения колонок. Как видно из этой таблицы, плотность набивки убывает с увеличением размера частиц.

Число теоретических тарелок (ЧТТ) определялось по общеизвестной формуле $N = 5,54 \left(\frac{L}{\omega^{1/2}} \right)^2$ (1), где L — длина от начала до максимума пика, $\omega^{1/2}$ — ширина пика на половине расстояния до вершины пика.

Коэффициент разделения (α) был вычислен из соотношения $\alpha = \frac{V_{g_1}}{V_{g_2}}$ (2), где V_{g_1} — удерживаемый объем первого компонента, V_{g_2} — удерживаемый объем второго компонента.

Значения ВЭТТ были получены делением общей длины колонки на ЧТТ (N), $\text{ВЭТТ} = \frac{l}{N}$ (3), где l — общая длина колонки, N — число теоретических тарелок.

Результаты

При описании результатов измерений эффективности приняты за основу коэффициенты разделения (α), полученные из уравнения (2), которые суммированы в таблице 2.

Таблица 2

Значение ВЭТТ, ЧТТ и α для различных условий заполнения

№ колонки	Время удерживания, сек.			Число теоретических тарелок, ЧТТ			Высота теоретических тарелок, ВЭТТ, см			Коэффициент разделения		
	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	$\frac{C_6H_{14}}{C_7H_{16}}$	$\frac{C_7H_{16}}{C_8H_{18}}$	$\frac{C_6H_{14}}{C_8H_{18}}$
A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1TA ₁	180	450	1206	99,5	277,7	319	2,0	0,72	0,62	0,4	0,373	0,15
2TA ₁	63	108	198	87,1	91,5	121	2,2	2,1	1,65	0,583	0,545	0,32
3TA ₁	18	38	72	64	109	113,6	3,25	1,83	1,76	0,431	0,527	0,25
1TA ₂	126	270	648	125,5	225,5	576	1,59	0,88	0,237	0,466	0,416	0,189
2TA ₂	54	126	297	58	64	87	3,44	3,12	2,37	0,43	0,424	0,181
3TA ₂	18	27	63	33,6	64	64	5,94	3,12	3,12	0,66	0,43	0,3
1TA ₃	234	522	1260	300	900	1600	0,666	0,222	0,126	0,44	0,415	0,18
2TA ₃	63	144	325	108	113	231	1,84	1,75	0,865	0,43	0,412	0,19
3TA ₃	26	64	128	58	64	66	3,44	3,12	3,0	0,4	0,5	0,2
11TA ₁	252	558	1440	196	427	1968	1,02	0,468	0,1	0,451	0,387	0,17
12TA ₁	72	162	360	64	64	72	3,12	3,12	2,78	0,44	0,45	0,2
13TA ₁	18	54	108	42,6	56,2	99,5	4,7	3,5	2,0	0,33	0,5	0,166
11TA ₂	198	450	1188	214,5	576	843	0,932	0,347	0,237	0,44	0,378	0,166
12TA ₂	72	144	324	64	68	77,5	3,12	2,95	2,52	0,5	0,444	0,22
13TA ₂	18	35	72	41	54	96	4,87	3,7	2,08	0,53	0,47	0,25

продолжение таблицы 2

A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11TA ₃	234	504	1296	175	347,5	784	1,14	0,575	0,255	0,464	0,38	0,18
12TA ₃	81	198	540	66	70	81	3,0	2,85	2,1	0,4	0,36	0,15
13TA ₃	29	81	139	44	58	98	4,5	3,44	2,02	0,358	0,58	0,2
21TA ₁	180	468	1242	79	119	463	2,5	1,18	0,431	0,384	0,376	0,145
22TA ₁	90	252	648	64	96	160	3,12	2,0	1,25	0,375	0,373	0,138
23TA ₁	18	62	123	44	58	97	4,5	3,44	2,0	0,3	0,504	0,146
21TA ₂	223	568	1316	80	162	456	2,5	1,23	0,438	0,392	0,431	0,168
22TA ₂	90	252	540	42	46	88	4,76	4,3	2,6	0,357	0,466	0,166
23TA ₂	22	45	86	29	56	94	6,86	3,57	2,12	0,5	0,52	0,25
21TA ₃	248	562	1312	88	162	460	2,2	1,23	0,435	0,441	0,42	0,18
22TA ₃	88	216	608	36	48	90	5,56	4,16	2,23	0,41	0,355	0,13
23TA ₃	29	99	146	38	56	55	5,23	3,57	2,05	0,3	0,77	0,2

Как видно из рисунка 1, где приведен график зависимости между ВЭТТ и количеством неподвижной фазы для TA₂ и TA₃, при увеличении количества жидкой фазы ВЭТТ увеличивается линейно. Несколько иная картина наблюдается при носителе TA₁. В этом случае при увеличении количества неподвижной фазы наблюдается более резкое увеличение значений ВЭТТ.

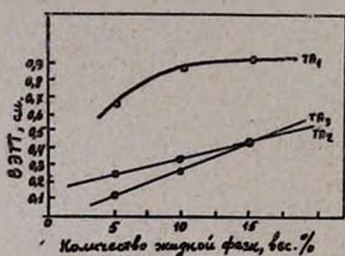


Рис. 1. Зависимость ВЭТТ от количества неподвижной фазы.

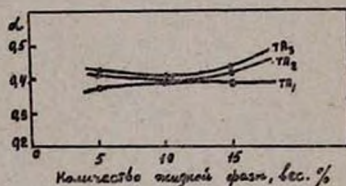


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения от количества жидкой фазы.

Из графика зависимости между коэффициентом разделения и количеством неподвижной фазы (рис. 2) видно, что эффективности колонок в случае всех трех носителей находятся почти в одинаковых областях и резкого различия между тремя носителями не наблюдается.

Влияние размера частиц носителей на эффективность наглядно видно из графика зависимости между коэффициентом разделения и размером частиц носителей (рис. 3). В отличие от случая увеличения количества неподвижной фазы при увеличении размеров частиц носителей при TA₂ и TA₃ эффективность падает линейно. При TA₁ опять наблюдается ухудшение эффективности.

На рисунке 4 приведены хроматограммы нормальных парафинов C₆—C₈ при применении TA₁, TA₂ и TA₃ в качестве твердых носителей. Как видно из хроматограмм, во всех случаях при небольшом

числе теоретических тарелок имеет место четкое разделение, т. е. высокие значения коэффициентов разделения.

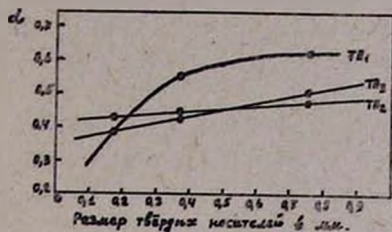


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения от размера частиц носителя.

По мнению ряда авторов [2], при конструировании колонок, кроме рассмотренных данных по эффективности, необходимо учесть

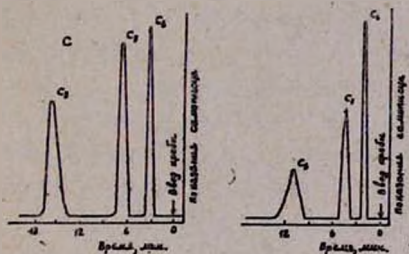
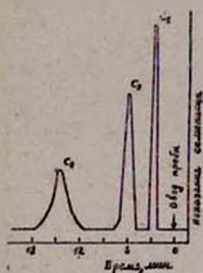


Рис. 4. Хроматограмма смесей нормальных парафинов на различных носителях. Неподвижная фаза диоктилфталат, колонка ($200 \times 0,4$ см). Скорость газа-носителя 80 мл/мин 70°C .
а — TA_1 ; в — TA_2 ; с — TA_3 .

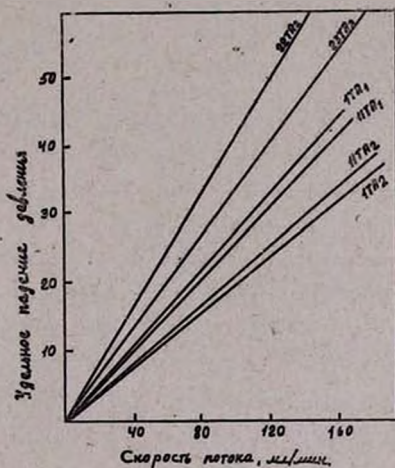


Рис. 5. Удельное падение давления в зависимости от скорости газа-носителя.

сопротивление, оказываемое потоку газа. Авторы под этим подразумевают удельное падение давления (УПД), которое может быть вычислено из экспериментальных данных, согласно формуле:

$$\text{УПД} = \frac{\text{Общее падение давления (мм рт. ст.)} \times \text{площадь поперечного сечения (мм}^2\text{)}}{\text{Длина колонки (мм)} \times \text{плотность набивки (г/мл)}}$$

Эти величины нанесены на график для всех трех носителей (рис. 5).

Как следует из сопоставления значений коэффициентов разделения, между тремя носителями существенной разницы по эффективности не наблюдается. Все три носителя при меньших значениях размеров частиц и количества неподвижной фазы показывают высокую разделительную способность.

Вероятно, при применении меньших частиц и более узких фракций данных носителей можно будет еще больше увеличить эффективность колонок, заполненных этими носителями.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 II 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐԵՔ ՆՈՐ ԿՐՈՂՆԵՐՈՎ ԼՑՎԱԾ ՔՐՈՍԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՍՅՈՒՆԱԿՆԵՐԻ ԷՖԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Ս. Մելիքոնյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ի շարունակություն նախորդ աշխատանքի, որտեղ ցույց էր տված, որ Անիի, Ավանի և Արթիկի հանքավայրերի տուֆերը հաջողությամբ կարող են կիրառվել զազա-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայում որպես անշարժ ֆազի կրողներ, ուսումնասիրված է պինդ կրողի մասնիկի չափսերի, անշարժ ֆազի քանակի և ճնշումների տարբերության ազդեցությունը երեք նոր կրողներով լցված քրոմատոգրաֆիական սյունակների էֆեկտիվության վրա:

Ցույց է տրված, որ պինդ կրողի մասնիկի չափսերի մեծությունը և հեղուկ ֆազի քանակի ավելացումը իջեցնում է սյունակի էֆեկտիվությունը, իսկ փոքր տրամագծի մասնիկներով լցված սյունակներն իրենց վրա կրելով քիչ քանակությամբ հեղուկ ֆազ, ցույց են տալիս բարձր էֆեկտիվություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. А. Мелкоян, ЖПХ (в печати).
2. I. D. Scott, *J. Inst. Petrol.*, 44, 74 (1958); P. Chovin, *Bull. soc. chim. France*, 1958, 905; W. I. De Wet, V. Pretorius, *Anal. Chem.* 30, 325 (1958); Газовая хроматография. Сб. докладов на 2-м Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке, Москва, ИЛ, 1961, 9—25, 25—39, 178—188, 188—202.
3. I. I. Van Deemter, F. I. Zuiderweg, A. Klippenberg, *Chem. Eng. Sci.*, 5, 271 (1956).
4. D. S. Davis, *Chem. and Process Eng.*, 41, 418 (1960). Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Газовая хроматография. Труды первой Всесоюзной конференции. Москва, АН СССР, 1960, 144.
5. I. Harley, W. Nel, V. Pretorius, *Nature*, 181, 760 (1958).