

PŮVODNÉ OZNÁMENIA**JEDNODUCHÁ METÓDA NA SKÚŠANIE TEPELNEJ STÁLOSTI
ZAKOTVENÝCH FÁZ PRE CHROMATOGRAFIU PLYN—KVAPALINA**

O. MLEJNEK, H. SEČKÁŘOVÁ

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Hlavnou požiadavkou, kladenou na zakotvené fázy používané pri chromatografii plyn—kvapalina, je vedľa ich vhodnej selektivity a účinnosti predovšetkým dostatočná tepelná stálosť. Pod tepelnou stálosťou rozumie sa tu jednak stabilita oproti tepelnému rozkladu, jednak neprechavosť, t. j. nízky tlak pár za vyšších teplôt.

V literatúre [1—3] bol pre tento účel opísaný veľký počet zakotvených fáz, často s uvedením maximálnej teploty ich použitia. Určovanie hraničných teplôt sa zväčša deje čiste empiricky a kritériom použiteľnej teploty býva chovanie počas prevádzky, resp. posun základnej čiary registračného záznamu. Tento spôsob však vyžaduje prípravu náplne kolóny (napojenie nosiča zakotvenou fázou a naplnenie kolóny), ako aj inštalovanie kompletného zariadenia a vykonanie pokusných analýz. Tým sa stáva tento spôsob veľmi prácny a ťažkopádny.

My sme použili pre tento účel metódu vypracovanú na sledovanie tepelnej a tepelno-oxydačnej deštrukcie makromolekulových látok [4], založenú na meraní váhových úbytkov vzoriek vystavených vyšším teplotám v prúde definovaných permanentných plynov.

Experimentálna časť

Použitie zariadenie pozostávalo z horizontálnej pece z koncentrických sklenených rúr, vyhrievanej elektrickým odporovým kúrením. Skúmané vzorky (5 g) sa vkladali do pece v porcelánových lodičkách o povrchu 20 cm². Okolo vzoriek sa viedol konštantný prúd dusíka (3 l za hodinu), starostlivo zbavený kyslíka medenými stružlinami pri 500—550 °C a vysušený nad kyselinou sírovou.

Vzorky sa pred skúšaním 16 hodín sušili v sušiarňi pri 105 °C. Pokusy sa robili v časových intervaloch 20—100 hodín, na konci ktorých sa lodičky nechali vychladnúť v exsikkátore a vážili sa na bežných analytických váhach. Pokusy sa robili pri teplotách 150, 200 a 250 °C.

Prehľad látok podrobených uvedeným skúškam je v tab. 1.

Za účelom overenia získaných výsledkov na chromatografických kolónach sa niektoré z látok uvedených v tab. 1 naniesli na nosič (Rysorb pôvodný, ako aj Rysorb praný kyselinou solnou, resp. lúčavkou kráľovskou a žihaný pri 900 °C tri hodiny a nato presievaný) v množstvách 5—20 % a takto sa plnili do kolón o dĺžke 2,20 m a o svetlosti 4—6 mm. Kolóny boli zabudované do bežného chromatografického zariadenia opatreného tepelne-vodivostnými celami, ako aj ionizačným mikroplameňovým detektorom.

Tabuľka 1
Prehľad látok podrobených skúškam tepelnej stálosti

Číslo	Druh zakotvenej fázy	Poznámka
1	Phenoclor D. C. (chlórovaný difenyl)	mäkčidlo pre PVC
2	destilovaná kolofónia (kyselina abietová)	pre vvn káble
3	trikrezylfosfát	mäkčidlo pre PVC
4	didecylftalát	mäkčidlo pre PVC
5	polymérny sebakát	mäkčidlo pre PVC
6	di- <i>n</i> -dodecyltereftalát	laboratórne pripravený
7	metylfenylsiloxánový kaučuk	1,8 % vinylových + 1,8 % fenylových skupín
8	metylsiloxánový kaučuk	
9	polyetylén glykol (tekutý)	produkt n. p. CHZWP Nováky
10	vákuový tuk 7	Kolínska rafinérie minerálnych olejů, n. p. Kolín
11	polyetylén glykol (tuhý)	produkt n. p. CHZWP Nováky
12	vákuový tmel (asfalt)	Kolínska rafinérie minerálnych olejů, n. p. Kolín
13	alkatén 7 (polyetylén)	molekulová váha 28 000
14	vákuový tuk	fy Leybold

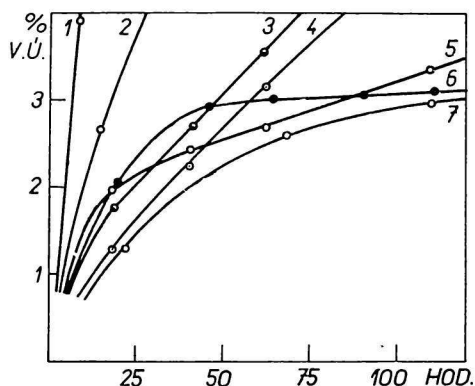
Ako nosný plyn sme v každom prípade používali dusík v množstve 20—40 ml/min. Takýmto spôsobom sa preverili tieto látky: trikrezylfosfát, metylsiloxánový kaučuk, di-*n*-dodecyltereftalát, didecylftalát, polymérny sebakát, alkatén a vákuový tuk fy Leybold.

Výsledky a diskusia

Výsledky pokusov, zostavené do grafov ako závislosti váhových úbytkov od času, sú uvedené na obr. 1 až 4. Vidíme, že krivky majú v zásade dva základné tvary. Pri prvom je narastanie váhových úbytkov pomerne rovnomerné a závislosť váhových úbytkov od času je takmer lineárna. V tomto prípade ide predovšetkým o odparovanie, t. j. destiláciu vzoriek. V druhom prípade možno na krivkách pozorovať dve štádiá. V prvom štádiu je narastanie váhových úbytkov pomerne prudké, v druhom štádiu naopak pozvolné a v mnohých prípadoch sa blíži rovnobežke s osou *x*. Príčinou takéhoto priebehu môže byť prítomnosť nižších, ľahšie prchavých zložiek v skúmaných látkach, ako aj tepelná deštrukcia, pre ktorú je charakteristická veľká rýchlosť v prvom štádiu reakcie.

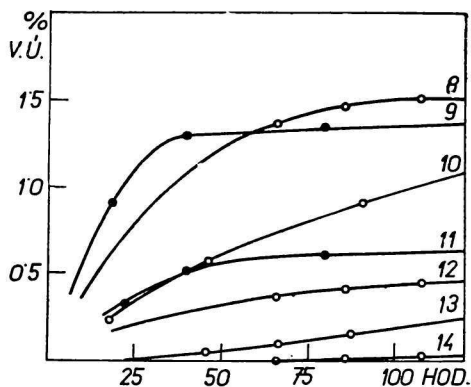
Prvé vysvetlenie je pravdepodobnejšie, pretože uvedený priebeh je charak-

teristický predovšetkým pri teplotách 150 °C. Pri vzorkách vystavených vyšším teplotám, keď sa ľahšie prchavé podiely už z hlavnej časti odstránili pri teplote 150 °C, je prvé štádium pozvoľnejšie. Pri použití týchto látok ako zakotvených fáz je preto potrebné chromatografickú kolónu pred použitím určitý čas kondicionovať za účelom odstránenia prchavých podielov pri teplotách niečo vyšších, ako sú pracovné teploty.



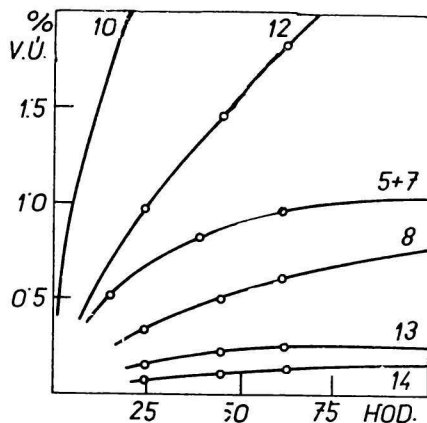
Obr. 1. Sledovanie váhových úbytkov pri 150 °C.

1. chlórovaný difenyl, 2. destilovaná kolo-fónia, 3. trikrezylfosfát, 4. didecylftalát, 5. polymérny sebakát, 6. di-*n*-dodecyltereftalát, 7. metylfenylsiloxánový kaučuk.



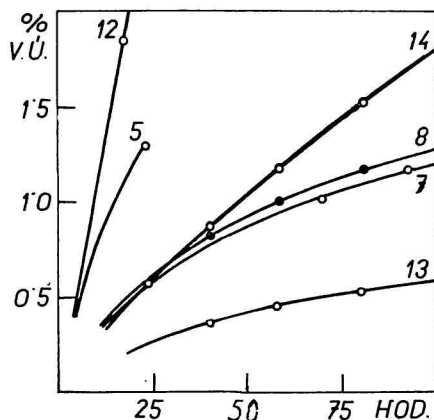
Obr. 2. Sledovanie váhových úbytkov pri 150 °C.

8. metylsiloxánový kaučuk, 9. polyetylén-glykol (tekutý), 10. vákuový tuk 7, 11. polyetylén-glykol (tuhý), 12. vákuový tmel, 13. polyetylén, 14. vákuový tuk Leybold.



Obr. 3. Sledovanie váhových úbytkov pri 200 °C.

5. polymérny sebakát, 8. metylsiloxánový kaučuk, 7. metylfenylsiloxánový kaučuk, 10. vákuový tuk 7, 12. vákuový tmel, 13. polyetylén, 14. Leyboldov vákuový tuk.



Obr. 4. Sledovanie váhových úbytkov pri 250 °C.

5. polymérny sebakát, 7. metylfenylsiloxánový kaučuk, 8. metylsiloxánový kaučuk, 12. vákuový tmel, 13. polyetylén, 14. Leyboldov vákuový tuk.

Z výsledkov možno zhrnúť tieto závery: Navrhovaná metóda má predovšetkým význam orientačného výberu látok použiteľných ako zakotvené fázy pri daných teplotách. Pritom je smerodajné predovšetkým relatívne porovnanie jednotlivých skúmaných fáz s fázami o známej tepelnej stálosti. Absolútne posúdenie vyžaduje empirické zvolenie vhodného kritéria použiteľnosti, t. j. výšky váhového úbytku, pri ktorom fázu možno ešte pri danej teplote používať.

Z prehľadu skúšaných materiálov možno ako zakotvené fázy používať pre teploty do 150 °C di-*n*-dodecyltereftalát, pre teploty 150—200 °C Leyboldov vákuový tuk, polymérny sebakát a tuhý Carbowax, zatiaľ čo teplotám 200 až 250 °C vyhovujú iba siloxánové kaučuky a predovšetkým polyetylén.

Tieto závery sa potvrdili aj prakticky na chromatografických kolónach; všetky odporúčané látky s výnimkou siloxánových kaučukov spoľahlivo plnili svoju funkciu ako zakotvené fázy a pri udaných teplotách nevykázali nijaké prechádzanie z kolóny ani za použitia citlivého ionizačného mikroplameňového detektora. Podobne sa choval aj polymérny sebakát nanesený na inertný nosič z teflónového prášku. Iba siloxánový kaučuk vykazoval na kyselinou nepranom nosiči pri teplotách okolo 200 °C posun základnej čiary a spôsobil pokrývanie stien ionizačného detektora kyslíčnikom kremičitým. Je pravdepodobné, že šlo o nepriaznivý vplyv železa prítomného v nosiči, ktoré spôsobuje katalytický rozklad tejto látky.

Súhrn

Opisuje sa metóda pre zisťovanie tepelnej stability zakotvených fáz používaných pri chromatografii plyn—kvapalina. Uvádza sa výsledky hodnotenia 14 zakotvených fáz, získané touto metódou, a porovnávajú sa s praktickými výsledkami na chromatografických kolónach. Na podklade týchto pokusov teplotám do 150 °C vyhovuje di-*n*-dodecyltereftalát, teplotám 150—200 °C Leyboldov vákuový tuk, polymérny sebakát a tuhý Carbowax a teplotám 200—250 °C iba siloxánové kaučuky a polyetylén.

ПРОСТЫЙ МЕТОД НА ИСПЫТАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОСТОЯНСТВА НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ ГАЗ—ЖИДКОСТЬ

О. МЛЕЙНЕК, Г. СЕЧКАРЖОВА

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

Выводы

Описан метод для определения температурной стабильности неподвижных фаз, применяемых при хроматографии газ—жидкость. Приведенные результаты оценки

14 неподвижных фаз, приобретенных этим методом и сравнены с практическими результатами на хроматографических колонках. На основании этих экспериментов температурам до 150° удовлетворяет ди-*n*-додецилтерефталат, температурам 150—200° вакуумная смазка Лейбольда, полимерный себакат и твердый Карбовакс и температурам 200—250° только силиконовый каучук и полиэтилен.

Поступило в редакцию 23. 11. 1960 г.

EINFACHE METHODE ZUR PRÜFUNG DER WÄRMEBESTÄNDIGKEIT VON STATIONÄREN PHASEN FÜR DIE CHROMATOGRAPHIE GAS—FLÜSSIGKEIT

O. MLEJNEK, H. SEČKÁŘOVÁ

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Methode zur Ermittlung der Wärmestabilität von stationären Phasen, welche bei der Chromatographie Gas—Flüssigkeit benutzt werden. Die Ergebnisse der Bewertung von 14 stationären Phasen, welche nach dieser Methode erhalten wurden, werden angeführt, und diese mit den praktischen Ergebnissen auf chromatographischen Kolonnen verglichen. Auf der Grundlage dieser Versuche entspricht Temperaturen bis zu 150 °C das Di-*n*-dodecylterephthalat, Temperaturen von 150—200 °C das Leyboldsche Vakuumfett, polymeres Sebacat und festes Carbowax, und Temperaturen von 200—250 °C nur Siliconkautschuk und Polyäthylen.

In die Redaktion eingelangt den 23. 11. 1960

LITERATÚRA

1. Šingliar M., *Plynová chromatografia v praxi*, Bratislava 1961. — 2. Schay G., *Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie*, Berlin 1960. — 3. Kaiser R., *Gas-Chromatographie*, Leipzig 1960. — 4. Gömöry I., Mlejnek O., Štímel J., *Zpráva Výskumného ústavu káblov a izolantov*, č. 323, Bratislava 1959.

Do redakcie došlo 23. 11. 1960

Adresa autorov:

Inž. Otakar Mlejnek, C. Sc., Helena Sečkářová, Bratislava, Výskumný ústav káblov a izolantov, Továrnská 12.