

пользоваться препаративными приставками к обычным хроматографам с колонками диаметром до 20 мм и производительностью несколько десятков граммов вещества в сутки. Для выделения соединений с целью исследования их свойств или использования в лабораторных синтезах применяют специальные препаративные хроматографы с колонками диаметром 100-200 мм и производительностью 1 кг в сутки и более. Для получения реагентов промышленного синтеза используют производственную хроматографию — колонны диаметром 1-3 м, имеющие производительность до 1000 т/год. Разработаны хроматографические колонны диаметром 52-120 см для производства 100-1200 т/год тиюфена, толуола и индола. Основные преимущества хроматографии перед ректификацией заключаются в меньших энергетических затратах при низких значениях коэффициентов относительной летучести разделяемых ключевых компонентов, отсутствии большого числа колонн и возможности селективного удаления примесей за одну операцию.

Основной недостаток препаративной хроматографии — сравнительно низкая производительность. Увеличение диаметра колонок приводит к снижению эффективности разделения из-за стеночного эффекта: плотность неподвижной фазы у стенок колонки при их набивке всегда меньше, чем в центре. Поэтому доля пустот и скорость потока у стенок больше, чем в центре, что приводит к размыванию хроматографических полос.

Повышение эффективности разделения возможно при применении циркуляционной хроматографии, позволяющей осуществить препаративное разделение смесей с коэффициентом относительной летучести $\alpha = 1,013-1,10$, например, разделение смеси этилбензола и п-ксилола.

Для повышения производительности возможно вместо обычного периодического процесса, при котором в каждый момент времени в разделении принимает участие только часть сорбента, применение непрерывной хроматографии с

противоточным движением сорбента и подвижной фазы. Наиболее перспективен вариант, в котором слой сорбента неподвижен относительно стенок вращающейся кольцевой колонны, а газ-носитель можно вводить в различные точки колонны.

6.4. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия впервые была использована для анализа легкокипящих нефтяных фракций в 1940 г. После появления в 1959 г. масс-спектрометров высокого разрешения, обеспечивающих разделение углеводородных и гетероатомных ионов с близкими массами, и создания систем прямого ввода образца в ионный источник, оказалось возможным использовать этот метод и для анализа средних и тяжёлых нефтяных фракций. Современный этап развития масс-спектрометрии характеризуется разнообразием способов ионизации вещества, быстродействием, сочетанием с газовой хроматографией, полной автоматизацией эксперимента и обработкой результатов с помощью ЭВМ.

Масс-спектрометр содержит следующие основные узлы: источник ионов, в котором происходит ионизация молекул анализируемого вещества; анализатор, осуществляющий разделение ионов; систему ввода вещества в ионный источник; систему регистрации масс-спектра; систему откачки, обеспечивающую необходимый вакуум.

Исследуемую фракцию в газообразном состоянии подают в камеру, где ионизация и диссоциация молекул исследуемых веществ происходят в результате электронного удара. Поток ионизирующих электронов испускается накалимым катодом. Притягиваясь к аноду, электроны приобретают кинетическую энергию, достаточную для ионизации молекул.

Образовавшиеся положительно заряженные ионы вытягиваются из зоны ионизации, формируются и ускоряются в электронно-оптической системе, состоящей из вытяги-