

АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕТАНОЛА В *n*-БУТАНЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ С ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНОМ)

© 2022 г. Е. Ю. Яковлева^{1, 2, *}, Ю. В. Патрушев^{1, 2, **}

¹ ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090 Россия

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: yakovl@catalysis.ru; **E-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 6 июля 2021 г.

После доработки 27 сентября 2021 г.

Принята к публикации 2 декабря 2021 г.

В данной работе исследована селективность разделения более 99%-ного *n*-бутана от сопутствующих примесей ароматических, насыщенных и ненасыщенных алифатических углеводородов C₁–C₁₀ и метанола. Показано, что разрешающая способность для пиков углеводородов C₁–C₂ и структурных изомеров *o*-, *m*-, *p*-ксилолов на пористослойной капиллярной колонке размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 1.55 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) существенно выше, чем для коммерческой колонки Rt-Q-BOND размером 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя полидивинилбензола 10 мкм.

Разработан способ газохроматографического анализа с использованием колонки ПТМСП032, который позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки быстро и точно определять сопутствующие примеси углеводородов и метанола в парогазовой пробе *n*-бутана. Рассчитанные пределы детектирования с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) находятся в диапазоне (3.21–6.68) × 10⁻¹² г/с для углеводородов и 2.78 × 10⁻¹¹ г/с для метанола. Сравнительная оценка прецизионности измерений в условиях повторяемости, характеризующаяся величиной среднеквадратичного отклонения (СКО) для площадей пиков углеводородов, составляет 4.20%, а для метанола в диапазоне концентраций от 0.06 × 10⁻³ до 1.01 × 10⁻² мг/мл изменяется от 4.96 до 0.29%, соответственно.

Ключевые слова: поли(1-триметилсилил-1-пропин), остаточные углеводороды и метанол в *n*-бутане, прецизионность в условиях повторяемости, предел обнаружения (предел детектирования)

DOI: 10.31857/S0028242122010075

В связи с быстрым развитием химической и нефтехимической промышленности потребность в нефти увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но с целью получения ценного сырья для производства синтетических каучуков, волокон, пластмасс, ПАВ, моющих средств, пластификаторов, присадок, красителей и др. Среди получаемых из нефти исходных веществ для этих производств наибольшее применение нашли углеводороды: парафиновые – метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны; нафтеновые – циклогексан; ароматические – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол;олефиновые и диолефиновые – этилен, пропилен, бутадиен; ацетилен.

Одним из ценных продуктов является *n*-бутан. Он используется как сырье в химической и нефтехимической промышленности для получения бутилена, синтеза бутиловых спиртов, метилэтилкетона, бутадиена-1,3 для производства синтетического каучука; в смеси с пропаном – в качестве топлива для бытовых печей, транспортных средств; в качестве хладагента в холодильных установках (как более безопасный для окружающей среды газ, чем фреоны). Бензин с высоким октановым числом (мера детонационной стойкости, то есть, способности вещества при сжатии противостоять самовоспламенению) также не обходится без применения *n*-бутана [1, 2].

n-Бутан выделяют при очистке и сепарации из природного газа и попутного нефтяного газа (ПНГ), при перегонке нефти и крекинге нефтепродуктов. В товарном (целевом и техническом) продукте в качестве примесей могут присутствовать ароматические, насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды C_1 – C_{10} , а также метанол, добавляемый в качестве ингибитора для предотвращения процесса гидратообразования при добыче и подготовке природного газа. Поэтому, определение качества *n*-бутана является важным условием для его дальнейшего эффективного использования. Так, например, примесь изобутана в бутане увеличивает выход малоценных продуктов — ацетона и метилацетата, а примесь бутенов и пропена снижает выход уксусной кислоты [3].

Контроль содержания сопутствующих примесей (ароматических углеводородов, метанола) в *n*-бутане также необходим, чтобы предотвратить химическое загрязнение атмосферного воздуха и негативное влияние на здоровье человека [4, 5].

В настоящее время существуют различные методические подходы к определению состава используемого сырья и продуктов газо- и нефтепереработки. При разработке способов анализа таких объектов авторы широко применяют метод газовой хроматографии. Определение состава анализируемого исходного сырья и готовых продуктов проводится на насадочных колонках, приготовленных на основе пористых полимеров, силикагеля, оксида алюминия, модифицированного разными неподвижными фазами диатомитового носителя Хромосорб Р (Хромосорб Р NAW) или капиллярных пористослойных колонках с слоем оксида алюминия [7], пористых органических полимеров [7], силикагеля [8, 9].

Определение углеводородов и метанола в сырье и продуктах газо- и нефтепереработки, в том числе и в *n*-бутане, согласно нормативным документам (межгосударственным стандартам) проводят с использованием двух или трех хроматографических (насадочных или капиллярных) колонок [6–13].

Метанол в сжиженных углеводородных газах, газовом конденсате и широкой фракции легких углеводородов определяют как с предварительной пробоподготовкой газовых образцов [10], так и без этой стадии [11]. Пробоподготовка включает концентрирование метанола экстрагированием водой

из углеводородных газов с последующим вводом пробы шприцем в испаритель хроматографа [10]. Если состав сжиженных углеводородных газов (СУГ) определяют без предварительной пробоподготовки (концентрирования), то ввод пробы в колонку осуществляют с помощью крана-дозатора из трубопровода, пробоотборника или баллона. При этом определяется полный углеводородный состав СУГ, включая предельные углеводороды, непредельные углеводороды с одной или с двумя двойными связями, на капиллярных колонках PLOT Al_2O_3/S и HP PLOT Q [7] или на пористослойной PoragPLOT U с сорбентом дивинилбензол/этиленгликольдиметакрилат и с неполярной метилсиликоновой неподвижной жидкой фазой [13]. Следует отметить, что ни на одной из вышеперечисленных колонок не удается достигнуть полного разделения структурных изомеров *o*-, *m*-, *p*-ксилолов. Содержание метанола определяют на капиллярной хроматографической колонке с органическим сорбентом HP PLOT Q или аналогичных [7].

В последние годы в качестве хроматографического сорбента для различных задач разделения применяется пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), изначально использовавшийся как материал для мембранной технологии. На основе данного полимера, обладающего высокой газопроницаемостью, изготавливают капиллярные [14], насадочные (в виде сорбента Хромосорб W + 10 мас. % ПТМСП) [15] и поликапиллярные [16] колонки. ПТМСП оказался перспективным хроматографическим сорбентом благодаря аномально большому свободному объему, а также относительно высокой растворимости в органических растворителях (например, в толуоле, хлороформе) [17–21]. Исследования ПТМСП в качестве хроматографической неподвижной фазы показали, что этот материал хорошо подходит для решения таких аналитических задач, как определение гидридов кремния, фосфора, германия, мышьяка [22], тиофена в целевом бензоле [23], структурных изомеров углеводородов, хлорсодержащих соединений [24], продуктов каталитического восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом, продуктов каталитической реакции дегидрирования изобутана, продуктов реакции каталитического пиролиза этилбензола [25–28]. Также была продемонстрирована перспективность

применения капиллярных колонок диаметром 0.32 и 0.53 мм с разной толщиной пленки ПТМСП для анализа модельной смеси близкой по составу к природному газу [29].

Высокая селективность разделения разных классов соединений на капиллярных колонках, приготовленных на основе ПТМСП, позволила высказать предположение о возможности усовершенствования способа анализа углеводородного состава (товарные пропан и бутан) [19], который на сегодняшний день проводят с использованием одновременно а двух или трех насадочных или капиллярных колонок [7–13].

Поэтому целью данной работы является разработка способа газохроматографического анализа остаточных ароматических, алифатических углеводородов C_1 – C_{10} и метанола при совместном присутствии в *n*-бутане на одной капиллярной колонке с пористым слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. В работе был использован поли(1-триметилсилил-1-пропин), синтезированный в Институте катализа СО РАН по методике, описанной в работах [30, 31].

Приготовление колонки. Капиллярную колонку диаметром 0.32 мм готовили статическим методом высокого давления. Для этого кварцевый капилляр диаметром 0.32 мм заполняли 2.1%-ным раствором ПТМСП в толуоле. После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в воздушный термостат при температуре 200°C [29, 32]. Приготовленная капиллярная колонка имела длину 30 м, диаметр 0.32 мм и толщину пленки полимера на внутренней поверхности капилляра 1.55 мкм (ПТМСП032).

В качестве колонки сравнения использовали коммерческую капиллярную колонку Rt-Q-BOND (Restek, USA) размером 30 м × 0.32 мм × 10 мкм с полидивинилбензольным сорбентом. Выбор колонки сравнения обусловлен тем, что полидивинилбензол является неполярной неподвижной фазой, также как и ПТМСП. Обе колонки проявляют схожие хроматографические свойства [25–29, 33].

Приготовление модельных смесей. Смесь I: градуировочная газовая смесь алифатических угле-

водородов C_1 – C_{10} , приготовленная в баллоне объемом 10 л в ООО «ПГС-сервис» г. Заречный (Свердловская область). Состав смеси представлен в табл. 1.

Смесь II : *n*-бутан (>99%, ООО «Чистые газы» г. Новосибирск) + Смесь I + метанол, бензол, толуол, *o*-, *m*-, *p*-ксилолы, приготовленная в газоплотном шприце, объемом 500 мл (Hamilton, USA). Основной состав модельной смеси II был приготовлен согласно ГОСТу 33012-2014 [9]. В ее состав добавлены ароматические углеводороды и метанол.

Шприцем объемом 1 мл (SGE, Australia) отбирали смесь II и вводили в испаритель хроматографа, затем определяли времена удерживания и площади пиков анализируемых компонентов.

Получение хроматограмм. следили за разделительную способность капиллярных колонок ПТМСП032 и Rt-Q-BOND. Разработку способа анализа, определение пределов обнаружения, оценку прецизионности измерений времен удерживания и площадей пиков компонентов модельной смеси II проводили с использованием капиллярной колонки ПТМСП032 в условиях программирования температуры на хроматографе Кристалл 2000 с ПИД (производство ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол», Ижевск). Температура испарителя – 250°C, детектора – 230°C, газ-носитель – азот. Температуру термостата колонки поддерживали с точностью ±0.5°C. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение NetChrom (Мета-хром).

Приготовление парогазовой смеси метанола в азоте. Для приготовления парогазовой смеси использовали метанол фирмы Fluka с содержанием основного компонента 99.9%, азот технический с содержанием основного компонента 99.6%, кислорода 0.4% и влаги 0.009% (производитель АО «Сибтехгаз» г. Новосибирск), микрошприц объемом 1 мкл (SGE Australia), газовые шприцы объемом 50 мл (Hamilton, USA).

Градуировочную парогазовую смесь с содержанием метанола 1.01×10^{-2} мг/мл готовили следующим образом: из баллона через короткий соединительный шланг отбирали азот газовым шприцем объемом 50 мл, шланг герметично обжимали и затем вводили 0.64 мкл метанола ($P = 760$ мм рт. ст., $T = 22^\circ\text{C}$). После 5 мин, требуемых для полного

Таблица 1. Составы смеси I и смеси II

Смесь I	Молярная доля, %	Смесь II	Молярная доля, %	Предел обнаружения, 10^{-12} г/с
Метан	0.0097	Метан	0.0097	3.21
Этилен	0.0098	Этилен	0.0098	5.82
Этан	0.0097	Этан	0.0097	6.05
Ацетилен	0.0101	Ацетилен	0.0101	5.95
Пропан	0.0099	Пропан	0.0099	6.46
Пропилен	0.0097	Пропилен	0.0097	6.54
Изобутан	0.0100	Изобутан	0.0100	6.68
<i>n</i> -Бутан	0.0100	<i>n</i> -Бутан	>99	6.37
Бутен-1	0.0099	Бутен-1	0.0124	6.52
<i>транс</i> -Бутен-2	0.0098	<i>транс</i> -Бутен-2	0.0099	6.63
<i>цис</i> -Бутен-2	0.0010	<i>цис</i> -Бутен-2	0.0010	4.92
Неопентан	0.0099	Неопентан	0.0099	6.20
Изопентан	0.0099	Изопентан	0.0099	6.39
<i>n</i> -Пентан	0.0101	<i>n</i> -Пентан	0.0101	6.46
<i>n</i> -Гексан	0.0119	<i>n</i> -Гексан	0.0119	4.27
<i>n</i> -Гептан	0.0108	<i>n</i> -Гептан	0.00108	4.56
<i>n</i> -Октан	0.0030	<i>n</i> -Октан	0.00030	4.10
<i>n</i> -Нонан	0.0030	<i>n</i> -Нонан	0.00301	5.13
<i>n</i> -Декан	0.0020	<i>n</i> -Декан	0.0020	4.63
Азот	Остальное	Бензол	0.00060	3.65
–	–	Толуол	0.00100	4.79
–	–	<i>о</i> -Ксилол	0.00020	4.85
–	–	<i>м</i> -Ксилол	0.00035	4.54
–	–	<i>n</i> -Ксилол	0.00013	5.48
–	–	Метанол	0.00130	2.78

испарения и перемешивания метанола и азота, газовым шприцем объемом 1 мл отбирали приготовленную парогазовую смесь и вводили в испаритель газового хроматографа.

Для градуировки детектора хроматографа аналогичным способом были приготовлены градуировочные парогазовые смеси с концентрациями метанола в азоте 1.01×10^{-2} ; 5.05×10^{-3} ; 2.50×10^{-3} ; 1.25×10^{-3} ; 0.06×10^{-3} мг/мл. Для каждой свежеприготовленной градуировочной парогазовой смеси проводили по пять параллельных измерений. Расчеты показателя прецизионности измерений в условиях повторяемости для времен удерживания и площадей пиков анализируемых компонентов смеси II проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61-2010 [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделительные способности капиллярных колонок ПТМСП032 и Rt-Q-BOND. Выше было отмечено, что для определения качественного и количественного состава природного и попутного нефтяного газов, газовых конденсатов, примесей углеводородов и метанола в продуктах газо- и нефтеперерабатывающей промышленности чаще всего применяют метод газовой хроматографии с использованием хроматографических колонок, приготовленных на основе селективных сорбентов таких как оксид алюминия, силикагель, пористые полимеры [6, 7, 9, 10]. Качество товарного *n*-бутана определяют по двум методикам согласно межгосударственному стандарту [6]. Первая методика предназначена для анализа пропана, бутана и их товарных смесей, содержащих предельные и непредельные углеводороды C_2-C_5 , за исключе-

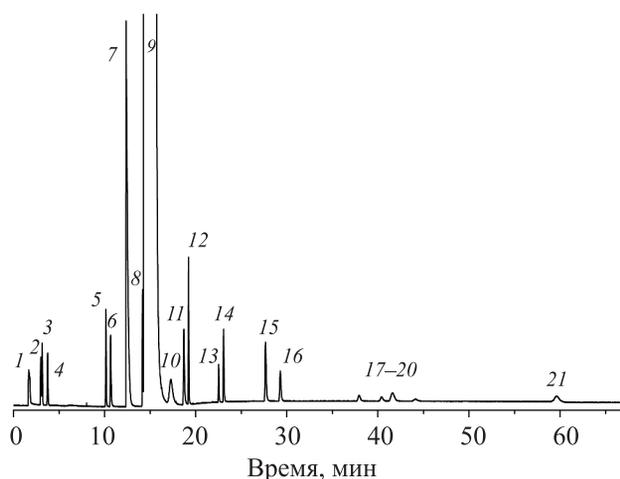


Рис. 1. Хроматограмма компонентов смеси II на колонке Rt-Q-BOND. Программирование температуры: 35°C – 3 мин, затем нагрев со скоростью 7°C/мин до 180°C. При температуре 180°C выдерживали до полного элюирования всех компонентов. Газ-носитель – азот: 1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 – пропилен, 6 – пропан, 7 – метанол, 8 – изобутан, 9 – *n*-бутан + бутен-1 + *транс*-бутен-2 + *цис*-бутен-2, 10 – неопентан, 11 – изопентан, 12 – *n*-пентан, 13 – *n*-гексан, 14 – бензол, 15 – *n*-гептан, 16 – толуол, 17 – *n*-октан, 18 – *n*-килол, 19 – *m*, *o*-килолы, 20 – *n*-нонан, 21 – *n*-декан.

нием компонентов, концентрация которых менее 0.1 мас. %, с использованием насадочных хроматографических колонок, приготовленных на основе хромосорба Р и неподвижной фазы ди-*n*-бутил-малеата (либо 1,8-дицианооктана либо вазелинового масла). Вторую методику применяют для определения массовой доли метана, предельных и непредельных углеводородов C₂–C₅ и группы углеводородов C₆, содержание которых более 0.001 мас. % с использованием пористослойной капиллярной колонки длиной 30 м и внутренним диаметром 0.53 мм, приготовленной на основе Al₂O₃/KCl. Анализ ароматических углеводородов и метанола в данном нормативном документе не предусмотрен [6]. В национальном стандарте [7] углеводороды анализируют на двух колонках: углеводороды группы C₁–C₅ на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0.53 мм с сорбентом Al₂O₃/S, а углеводороды C₁–C₄ и метанол – на колонке HP PLOT Q длиной 30 м, диаметром 0.53 мм с полидивинилбензольным сорбентом. Тестовый метод испытаний охватывает определение углеводородов C₁–C₄ и метанола методом многомерной

газовой хроматографии также на двух капиллярных колонках: HP-INNOWax и Alumina HP-PLOT M [35].

С использованием метода многомерной газовой хроматографии [36] метанол в сырой нефти определяют в диапазоне концентраций от 15 ppm до 900 ppm. Объединенный предел количественной оценки составляет 15 ppm. Усовершенствованный способ анализа с использованием низкотемпературного ввода пробы, предколонки CP-Sil 5 CB и обратной продувки позволяет определять метанол с концентрацией до 0.8 ppm в сырой нефти. При этом углеводороды анализируют на капиллярной колонке 60 м × 0.53 мм × 5 мкм с диметилполисилоксаном, а метанол – на колонке 10 м × 0.53 мм × 10 мкм Varian CP-Lowox [36, 37]. Удовлетворительное разделение при близких значениях концентраций углеводородов группы C₁–C₅ было продемонстрировано на колонке Rt-QPLOT [38].

В ранее опубликованной работе [29] мы наблюдали селективное разделение углеводородов модельной смеси, близкой по составу к природному газу (содержание метана более 90%), на капиллярной колонке с пористым слоем ПТМСР. Поэтому для определения сопутствующих примесей в *n*-бутане предварительно были подобраны условия анализа и проведено сравнение разделительной способности двух типов колонок – ПТМСР032 и Rt-Q-BOND, которые проявляют схожие хроматографические свойства. Смесь II в объеме 1 мл вводили в испаритель хроматографа и анализировали в условиях программирования температуры (см. рис. 1, 2).

Из представленной на рис. 1 хроматограммы видно, что на колонке Rt-Q-BOND изомеры бутен-1, *транс*-бутен-2 и *цис*-бутен-2 не отделяются от макрозоны *n*-бутана, содержание которого более 99%, и *m/o*-килолы элюируются одним пиком. На колонке ПТМСР032 удалось достичь полного разделения компонентов смеси II, в том числе структурных изомеров *n*-бутана, *n*-пентана, *o*-, *m*-, *n*-килолов. При этом разрешение пиков R_s для пар *n*-бутан/*транс*-бутен-2 и *транс*-бутен-2/*цис*-бутен-2, *n/m*-килолов и *m/o*-килолов близко или больше 1 (рис. 2).

На колонке ПТМСР032 асимметричный пик метанола элюируется до базовой линии и на его

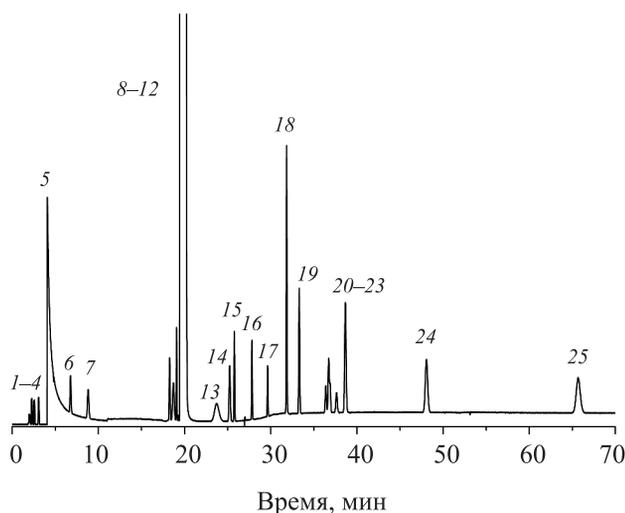


Рис. 2. Хроматограмма компонентов смеси II на колонке ПТМСП032. Программирование температуры: 40°C – 11 мин, затем нагрев со скоростью 7°C/мин до 85°C, выдерживали 0.5 мин, затем нагрев со скоростью 10°C/мин до 220°C. При температуре 220°C выдерживали до полного элюирования всех компонентов. Газ-носитель – азот: 1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 – метанол, 6 – пропилен, 7 – пропан, 8 – бутен-1, 9 – изобутан, 10 – транс-бутен-2, 11 – цис-бутен-2, 12 – *n*-бутан, 13 – неопентан, 14 – изопентан, 15 – *n*-пентан, 16 – *n*-гексан, 17 – бензол, 18 – *n*-гептан, 19 – толуол, 20 – *n*-ксилол, 21 – *m*-ксилол, 22 – *o*-ксилол, 23 – *n*-октан, 24 – *n*-нонан, 25 – *n*-декан.

затянутом тыловом участке находятся хорошо разрешенные пики пропилена и *n*-пропана. Форма данных пиков близка к гауссовой. Следует отметить, что большое количество метанола в анализируемой пробе не мешает определению пропилена и *n*-пропана. При концентрации 0.06×10^{-3} мг/мл метанол элюируется отдельным пиком после пропана (рис. 4). На колонке ПТМСП032 такие вещества, как бутен-1, изобутан, транс-бутен-2 и цис-бутен-2, а также неопентан, изопентан и *n*-пентан хорошо отделяются от макрозоны *n*-бутана, что говорит о высокой селективности данной колонки. Поэтому, для разработки способа определения остаточных углеводородов и метанола в *n*-бутане (>99%) была использована капиллярная колонка ПТМСП032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 1.55 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропана) на внутренней поверхности капилляра.

Определение примесей углеводородов и метанола в *n*-бутане с содержанием более 99%. Смесь II многократно и последовательно вводили в испаритель хроматографа. На рис. 2 представлена хроматограмма компонентов модельной смеси II. Среднеквадратичное отклонение (СКО) для времен удерживания и площадей пиков углеводородов смеси II составляет не более 0.3 и 4.2%, соответственно (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной сходимости результатов экспериментов, а также стабильной работы данной колонки.

Таблица 2. Хроматографические характеристики (среднее значение времен удерживания ($\langle t_R \rangle$, мин); площадей пиков ($\langle S \rangle$, мВ·мин) и прецизионность измерений в условиях повторяемости (СКО, %) для компонентов смеси II (содержание *n*-бутана >99%) ($n = 6, P = 0.95$)

Компоненты смесей	Колонка ПТМСП032	
	$\langle t_R \rangle$, мин	$\langle S \rangle$, мВ·мин
Метан	2.06	6.78
Ацетилен	2.32	3.42
Этилен	2.63	3.60
Этан	3.14	3.56
Метанол	5.53	45.65
Пропилен	6.91	18.21
Пропан	8.99	16.32
Бутен-1	18.53	10.81
Изобутан	19.03	11.61
транс-Бутен-2	19.42	6.01
цис-Бутен-2	19.68	0.42
<i>n</i> -Бутан	20.34	2076.13
Неопентан	23.99	8.83
Изопентан	25.46	7.89
<i>n</i> -Пентан	26.01	7.69
Бензол	28.11	2.57
<i>n</i> -Гексан	29.96	1.66
Толуол	32.13	7.71
<i>n</i> -Гептан	33.45	4.37
<i>n</i> -Ксилол	36.20	1.40
<i>m</i> -Ксилол	36.49	2.66
<i>o</i> -Ксилол	37.28	0.82
<i>n</i> -Октан	38.16	4.49
<i>n</i> -Нонан	46.04	3.22
<i>n</i> -Декан	60.28	3.14
СКО, %		
$\langle t_R \rangle$ и $\langle S \rangle$	0.3	4.2

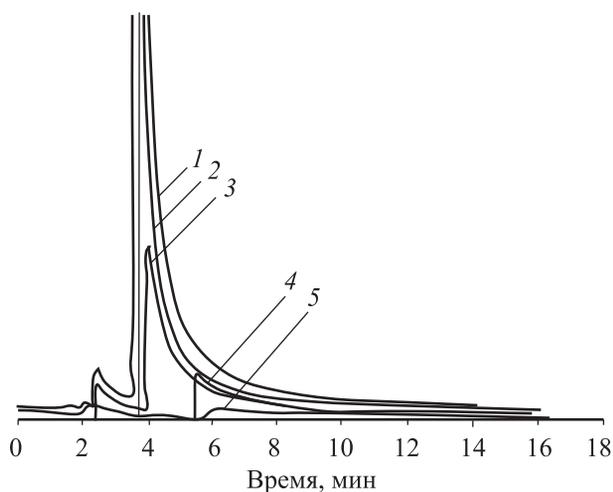


Рис. 3. Хроматограммы градуировочных парогазовых смесей на колонке ПТМСР032 с концентрациями метанола (1) 1.01×10^{-2} ; (2) 5.05×10^{-3} ; (3) 2.50×10^{-3} ; (4) 1.25×10^{-3} ; (5) 0.06×10^{-3} мг/мл. Температура колонки – 50°C . Газ-носитель – азот.

Пределы обнаружения (пределы детектирования) C_{\min} (г/с) углеводородов и метанола, анализируемых на колонке ПТМСР032 и детектируемые пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (см. табл. 1) рассчитывали по формуле (1), описанной в национальном стандарте [39]:

$$C_{\min} = \frac{2\sigma G}{\langle S \rangle}, \quad (1)$$

где σ – фоновый сигнал детектора (мВ); $\sigma_{\text{ср}} = 0.152$ мВ; $\langle S \rangle$ – среднее значение площадей пиков компонента (мВ·с); G – содержание компонента (г), которое при использовании капиллярной колонки вычисляют с учетом коэффициента деления пробы в испарителе хроматографа в соответствии с ГОСТом [39]:

$$G = \frac{0.01PMYV_r}{KR(T+273)}, \quad (2)$$

где V_r – объем пробы (мл); P – атмосферное давление (Па); M – молекулярная масса компонента (г/моль); Y – объемная доля компонента в газовой пробе (%); R – газовая постоянная; T – температура окружающей среды ($^\circ\text{C}$); K – коэффициент деления пробы в испарителе (в данном случае $K = 20$).

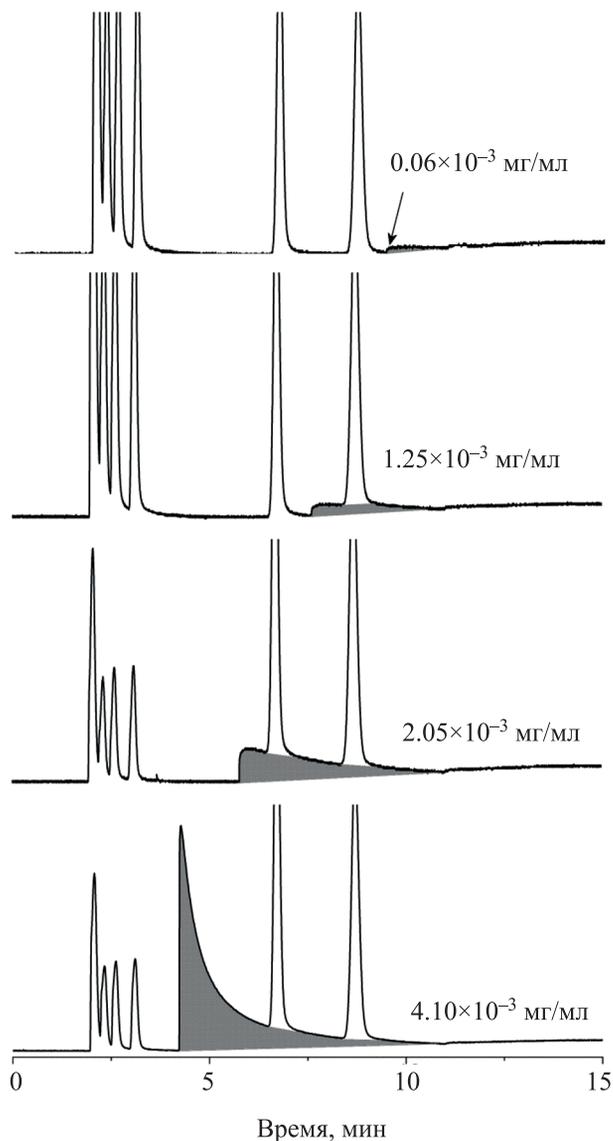


Рис. 4. Миграция метанола в зависимости от его содержания в анализируемой смеси II на колонке ПТМСР032. Объем вводимой пробы 1 мл. Программирование температуры: 40°C – 11 мин, затем нагрев со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 85°C , изотерма 0.5 мин, затем нагрев со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 220°C . При температуре 220°C выдерживали до полной элюции всех компонентов. Газ-носитель – азот.

В нашей работе для градуировки ПИД использовали статический способ приготовления парогазовой смеси метанола в азоте (см. выше). На рис. 3, 4 показано изменение времени удерживания, площади и формы пика в зависимости от концентрации метанола в градуировочных смесях и пробе модельной смеси II.

Таблица 3. Хроматографические характеристики (среднее значение времен удерживания ($\langle t_R \rangle$, мин); площадей пиков ($\langle S \rangle$, мВ·мин) и прецизионность измерений в условиях повторяемости (СКО, %) для метанола ($n = 5$, $P = 0.95$)

Проба	Концентрация метанола, мг/мл									
	1.01×10^{-2}		5.5×10^{-3}		2.05×10^{-3}		1.25×10^{-3}		0.06×10^{-3}	
	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S	t_R	S
1	3.58	107.48	3.75	47.50	4.05	22.59	4.62	8.01	5.97	1.80
2	3.60	107.64	3.75	47.52	3.99	22.41	4.59	8.6	6.06	1.79
3	3.59	107.61	3.75	47.49	4.02	21.66	4.65	8.29	6.13	1.77
4	3.60	107.80	3.74	48.01	4.03	21.77	4.66	8.41	6.08	1.63
5	3.59	108.28	3.72	47.15	4.01	21.61	4.60	8.08	6.15	1.60
$\langle t_R \rangle$ и $\langle S \rangle$	3.59	107.76	3.74	47.53	4.02	22.01	4.62	8.28	6.08	1.72
СКО, %	0.16	0.29	0.33	0.65	0.56	2.08	0.66	2.91	1.04	4.96

С увеличением концентрации метанола в градуировочной смеси от 1.01×10^{-2} до 0.06×10^{-3} мг/мл, максимум пика на хроматограмме сдвигается в сторону меньших времен удерживания (рис. 3, 4 и табл. 3). Тыл пика затянут и заканчивается примерно на 10 минуте. Поскольку программирование температуры начинается с 11 минуты, то, несмотря на значительную асимметрию пика метанола, его количественное определение можно провести с удовлетворительной погрешностью измерений.

По полученным результатам была построена градуировочная зависимость первого порядка. Коэффициент регрессии зависимости, построенной с использованием метода наименьших квадратов, составил 0.9987 (рис. 5, табл. 3).

Если калибровку проводить при $T_{\text{кол.}} = 40^\circ\text{C}$, то значения площадей пиков могут отличаться приблизительно на 2%.

В табл. 3 представлены рассчитанные значения прецизионности по пяти параллельным измерениям площадей пиков и времен удерживания метанола в диапазоне концентраций от 1.01×10^{-2} до 0.06×10^{-3} мг/мл для градуировочных парогазовых смесей.

Среднеквадратичное отклонение площадей пиков в анализируемых градуировочных парогазовых смесях метанола равно 4.96% для концентрации 0.06×10^{-3} мг/мл. Для более высоких концентраций метанола в смеси величина среднеквадратичного отклонения несколько ниже.

Таким образом, простота приготовления градуировочной смеси и градуировки прибора, высокая селективность разделения капиллярной колонки размером $30 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$ и толщиной пленки 1.55 мкм поли(1триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки быстро и точно анализировать примеси углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_{10}$, в том числе структурных изомеров основного компонента, а также *o*-, *m*-, *n*-ксилолов и метанола в пробе *n*-бутана с содержанием более 99%.

Установленные значения погрешности измерений площадей пиков углеводородов составляют 6.4%. Для метанола в диапазоне концентраций от 0.06×10^{-3} до 1.01×10^{-2} мг/мл погрешности из-

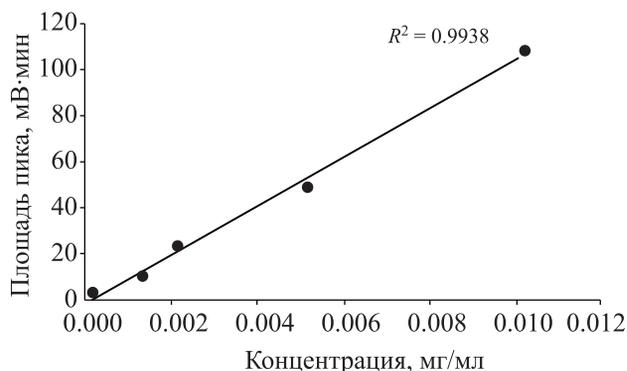


Рис. 5. Зависимость площади пика от концентрации метанола в парогазовой смеси, $T_{\text{кол.}} = 50^\circ\text{C}$.

мерений площадей пиков изменяются от 4.96 до 0.29%, что не превышает величин неопределенности измерений существующих методов газохроматографического определения содержания компонентов в *n*-бутане или в иных газовых средах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СОРАН (проекты АААА-А21-121011390007-7, АААА-А21-121011390053-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковлева Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8284-7832>

Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2078-5488>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик : практическое руководство – 4-е изд. (эл.). М. : Бином. Лаборатория знаний. 2015. 896 с. <https://www.books-up.ru/ru/book/monitoring-organicheskikh-zagryaznenij-prirodnoj-sredy-500-metodik-3709861>.
2. *Molchanov S.A., Samakaeva T.O.* Complex preparation and processing of multicomponent natural gases at gas-chemical complexes. М.: Nedra. 2013. 515 p.
3. *Chemist's Handbook 21. Chemistry and chemical technology.* <https://www.chem21.info/info/1159614>.
4. http://chemanalytica.com/book/novyj_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/
5. *Истомин В.А., Квон В.Г.* Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром». 2004. 509 с.
6. ГОСТ 33012-2014 ПРОПАН И БУТАН ТОВАРНЫЕ. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии.
7. Russian national standard GOST R 54484-2011 Liquefied petroleum gases. Methods for determining the hydrocarbon composition.
8. *Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu., Kotkov A.P., Pushkarev G.V.* Chromato-mass-spectrometric determination of impurities in high-purity phosphine using capillary adsorption chromatographic columns // *Analytics and control*. 2013. № 17. P. 452–458.
9. *Yuzhakova T., Kovács T., Rédey Á., Scurtu R., Kovács Z., Somogyi V., Domokos E., Ráduly I., Ráduly L.* PtPd-CeO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts for VOC treatment of exhaust gases // *Environmental Engineering and Management J.* 2012. № 11. P. 1963–1968. <https://doi.org/10.30638/eemj.2012.245>
10. Russian national standard GOST R 55997-2014 Stable gas condensate, broad fraction of light hydrocarbons, liquefied petroleum gases. Determination of methanol by gas chromatography.
11. Russian national standard GOST 31371.6-2008 (ISO 6974-4:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns.
12. Russian national standard GOST 31371.5-2008 (ISO 6974-5:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 5. Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns.
13. Russian national standard GOST 31371.6-2008 (ISO 6974-6:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 6. Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns.
14. *Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryayeva V.E., Kozlov S.P., Vlasenko E.V.* On some features of the separation of inorganic and organic gases on a new polymer adsorbent polytrimethylsilylpropine // *Diagnostika materialov*. 2004. № 69. P. 3–7.
15. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Popova T.P.* Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as chromatographic adsorbent and prospects of its application in packed and capillary columns // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 960. № 1–2. P. 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00333-3)
16. *Berezkin V.G., Khotimsky V.S., Sidel'nikov V.S., Patrushev Yu.V.* A gas-adsorption multicapillary column and its application to the separation of light hydrocarbons // *Russ. J. of Phys. Chem. A*. 2004. V. 78. № 3. P. 432–435.
17. *Vasilyev G.B., Mironova M.V., Litvinova E.G., Volkov V.V., Khotimsky V.V., Kulichikhin V.G.* Rheological properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) solutions //

- Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. № 8. P. 510–517. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13070067>
18. *Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N.* Poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne] and poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with various geometries: Their synthesis and properties // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133–2155. <https://doi.org/10.1002/pola.10757>
 19. *Sato S., Suzuki M., Kanehashi S., Nagai N.* Permeability, diffusivity, and solubility of benzene vapor and water vapor in high free volume silicon- or fluorine-containing polymer membranes // J. Memb. Sci. 2010. V. 360. № 1–2. P. 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.029>
 20. *Starannikova L.E., Teplyakov V.V.* Gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: Evaluation of experimental data and calculation methods // Polym. Sci. – Ser. A. 1997. V. 39. № 10. P. 1142–1147.
 21. *Baschetti M., Ghisellini M., Quinzi M., Doghieri F., Stagnaro P., Costa G., Sartri G.C.* Effects on sorption and diffusion in PTMSP and TMSP/TMSE copolymers of free volume changes due to polymer ageing // J. Mol. Struct. 2005. V. 739. № 1–3. P. 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.08.027>
 22. *Krylov V.A., Berezkin V.G., Korolev A.A., Chernova O.Yu., Salganskii Yu.M.* Gas-adsorption chromatography of reactive compounds on poen-tubular columns with poly(trimethylsilylpropyne) // J. of Anal. Chem. 2003. V. 58. № 4. P. 372–374.
 23. *Berezkin V.G., Muhina V.P., Korolev A.A., Faktullina A.F., Seroshtan V.A.* Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) – a new porous polymer sorbent for capillary gas chromatography of hydrocarbon raw materials // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2004. №. 5. P. 9–13 (in Russian).
 24. *Belotserkovskaya V.Yu., Yakovleva E.Yu.* Chromatographic properties of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 5. P. 939–934.
 25. *Yakovleva E.Yu., Belotserkovskaya V.Yu.* Separation of hydrocarbon and sulfur-containing gases on a new poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly-(1-phenyl-1-propyne) mixed stationary phase in the presence of water // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 7. P. 646–651. <https://doi.org/10.1134/S1061934813070125>
 26. *Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Belotserkovskaya V.Yu.* Determination of the composition of the reaction products of the catalytic synthesis of pentafluoroethane by hydrofluorination of perchloroethylene in the mixed stationary phase of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly-(1-phenyl-1-propyne) by gas chromatography // Kataliz v promyshlennosti. 2015. V. 15. № 2. P. 15–19.
 27. *Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Белоцерковская В.Ю.* Определение состава продуктов реакции каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена на смешанной неподвижной фазе поли-(1-триметилсилил-1-пропин/поли-(1-фенил-1-пропин) методом газовой хроматографии // Катализ в промышленности. 2015. V. 15. № 5. С. 15–19. [*Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V.* Analysis of light hydrocarbons and sulfur compounds on porous layer capillary columns with a nonpolar phase // Catalysis in Industry. 2020. V. 12. № 4. P. 280–286. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040108>].
 28. *Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Пай З.П.* Анализ продуктов реакции каталитического дегидрирования изобутана методом газовой хроматографии // Катализ в промышленности. 2017. V. 17. № 6. С. 460–464 [*Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P.* Analysis of isobutane dehydrogenation products by gas chromatographic method // Kataliz v promyshlennosti. 2017. V. 17. № 6. P. 460–464. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-460-464>].
 29. *Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Пай З.П.* // Капиллярные колонки с сорбентом на основе функционализированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) для проявительного анализа природного газа // Журн. Физ. Химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 824–830 [*Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P.* Capillary columns with a sorbent based on functionalized poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) for the elution analysis of natural gas // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 1018–1024. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050357>].
 30. *Masuda T., Isobe T., Higashimura T., Takada K.* Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473–7474. <https://doi.org/10.1021/ja00363a061>
 31. *Masuda T., Isobe E., Hamano T.* Synthesis of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with extremely high molecular weight by using tantalum pentachloride-triphenylbismuth (1:1) catalyst // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2448–2450. <https://doi.org/10.1021/ma00163a020>.
 32. *Patrushev Yu.V., Yakovleva E.Yu., Shundrina I.K., Ivanov D.P., Glasneva T.S.* The properties of capillary columns with sorbents based on poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with nitrous oxide // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.013>.
 33. *Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V.* Effect of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) film thickness on chromatographic characteristics of the LC capillary column // J. of Phys. Chem. 2021. V. 95. № 7. P. 1485–1491. <https://doi.org/10.1134/S0036024421070281>

34. RMG (Interstate Standardization Recommendations) 61-2010: State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Accuracy, Trueness, and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis. Methods of Evaluation, 2012.
35. <https://www.agilent.com/en/technology/multidimensional-gas-chromatography>
36. ASTM D7059-09(2017) Standard Test Method for Determination of Methanol in Crude Oils by Multidimensional Gas Chromatography.
37. *Tipler A., Marotta L, DiSanzo F., Grecsek H.* Determination of low levels of methanol in crude oils by multidimensional gas chromatography (MDGC) using novel micro channel flow technology // *J. of Chromatographic Science*. 2012. V. 50. № 3. P. 184–189. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmr045>
38. <https://www.restek.com/row/products/columns/gc-columns/plot-columns/8435/>
39. ГОСТ Р 8.919-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.