ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 454–458

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ, ПРИГОТОВЛЕННОЙ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА)

© 2019 г. Е. Ю. Яковлева[a,b,*], Янь Шаньшань[a,b], Ю. В. Патрушев[a,b,]**

[a] *Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, Россия*

[b] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

** e-mail: yakovl@catalysis.ru*

*** e-mail: patrush@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

Проведена сравнительная оценка хроматографических параметров капиллярных колонок размером 30 м × 0.32 мм с разной толщиной слоя (0.5 и 0.8 мкм) функционализированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП/N_2O) и коммерческой колонки Rt-Q-BOND по отношению к продуктам каталитической реакции пиролиза этилбензола (легкие C_1–C_2 и ароматические углеводороды). Показано, что с увеличением толщины слоя ПТМСП/N_2O разрешение пиков возрастает. Отмечено, что измеренные параметры удерживания, разрешение и факторы асимметрии пиков компонентов на колонке с толщиной пленки полимера 0.8 мкм не изменились в течение двух лет (~15 000 ч) эксплуатации колонки. Это свидетельствует о стабильности неподвижной фазы ПТМСП/N_2O. Сделан вывод, что два варианта исследуемых колонок селективно разделяют продукты реакции пиролиза этилбензола. При этом на колонке с функционализированным полимером компоненты элюируют с меньшими временами удерживания, а форма пиков близка к Гауссовой.

Ключевые слова: капиллярная колонка, функционализированный поли(1-триметилсилил-1-пропин), легкие и ароматические углеводороды

DOI: 10.1134/S0044453719030282

В последние годы большинство практических задач разделения органических веществ с низкой молекулярной массой решается с помощью капиллярных газохроматографических колонок. Причина популярности капиллярных колонок заключается в их высокой эффективности и скорости при проявительном анализе сложных смесей веществ различных химических классов. Ассортимент хроматографических материалов, используемых для приготовления неподвижных фаз капиллярных колонок, постоянно пополняется: сополимеры с различными функциональными группами [1], ионные жидкости [2], материалы с упорядоченными микропорами на основе металлоорганических решеток (MOF) [3, 4] и полиароматических структур [5], смешанный полимерный сорбент поли(1-триметилсилил-1-пропин) с поли(фенил-1-пропином) (ПФП) [6, 7]. Одним из перспективных хроматографических материалов является функционализированный поли(1-триметилсилил-1-пропин), который был получен окислением закисью азота исходного полимера. Этот сорбент может применяться для решения разных задач хроматографического разделения, в том числе в области катализа [8–10].

В работе [11] были изучены изменения параметров разделения и удерживания исходного ПТМСП, а также показана стабильность свойств смешанного сорбента ПТМСП/ПФП в процессе длительной эксплуатации [12].

Свойства функционализированного ПТМСП еще недостаточно изучены. В работе [10] исследована его термическая стабильность и было показано, что повышенное значение фонового сигнала детектора хроматографа для колонки с ПТМСП при увеличении температуры до 220°C, вероятно, обусловлено “рыхлостью” полимера, которая связана с наличием неполярных объемных заместителей в его структуре.

Цель данной работы заключалась в исследовании хроматографических свойств колонки с функционализированным поли(1-триметилсилил-1-пропином), а также в проведении сравнения ее разделительной способности с коммерче-

Таблица 1. Характеристики и загрузочная емкость (*m*) капиллярных колонок

Колонка	*T*, °C	*d*, мм	*l*, мкм	β [14]	*m*, нг
ПТМСП/N_2O	200	0.32	0.5	16	7–9
ПТМСП/N_2O	200	0.32	0.8	200	9–10
Rt-Q-BOND	200	0.32	10.0	320	22

Обозначения: *d* – диаметр колонки, *l* – толщина пленки, β – фазовое отношение.

ской колонкой на основе дивинилбензола, по отношению к продуктам каталитической реакции пиролиза этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы и колонки

В работе были использованы ПТМСП, синтезированный в нашей лаборатории [13], оксид азота (I) медицинской квалификации (ОАО Череповецкий “Азот”). Приготовление функционализированного ПТМСП описано в работе [8].

Две капиллярные колонки размером 30 м × × 0.32 мм с толщиной слоев 0.5 и 0.8 мкм ПТМСП/N_2O были приготовлены статическим методом высокого давления.

В качестве колонки сравнения была взята коммерческая капиллярная колонка Rt-Q-BOND (Restek, USA) с сорбентом на основе дивинилбензола размером (30 м × 0.32 мм × 10.0 мкм). Выбор колонки сравнения обусловлен тем, что пористый полимер на основе дивинилбензола и ПТМСП являются неполярными сорбентами, которые проявляют схожие хроматографические свойства [11, 12].

Приготовление модельной смеси

Хроматографические характеристики колонок были изучены при разделении модельной смеси, которая была приготовлена путем смешивания индивидуальных веществ: метан, ацетилен, этилен, этан, бензол, толуол, этилбензол и стирол (смесь 1).

Получение хроматограмм

Измерения проводили на хроматографе хроматограф “Agilent 7890” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Газ-носитель – гелий. Температуру термостата колонок поддерживали с точностью ±0.5°C. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение ”ChemStation” (Agilent).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [10] показано, что капиллярная колонка размером 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 0.5 мкм функционализированного ПТМСП позволяет разделять смеси близкие по составу к природному газу и анализ протекает в 1.5 раза быстрее по сравнению с коммерческой колонкой Rt-Q-BOND.

Для исследования хроматографических свойств и разделительной способности по отношению к продуктам каталитической реакции пиролиза этилбензола были приготовлены две колонки размером 30 м × 0.32 мм с толщиной слоев 0.5 и 0.8 мкм ПТМСП/N_2O.

В ранее опубликованных работах [1, 10] было показано, что загрузочная емкость (*m*) колонок с ПТМСП/N_2O примерно в 2.5 раза ниже соответствующего показателя для колонки Rt-Q-BOND. А также, что с увеличением толщины пленки значения величины предельной нагрузки увеличиваются, табл. 1.

Значения предельной величины нагрузки необходимы для того, чтобы оценить максимальное количество пробы (смесь газовых и жидких компонентов), которое можно ввести в хроматографическую колонку без перегрузки, и не ухудшить эффективность разделения.

Химическая инертность, термическая стабильность и механическая прочность являются основными требованиями, предъявляемыми к хроматографическим материалам (сорбентам и неподвижным фазам).

Было показано, что хроматографические характеристики сорбента, полученного пропиткой Хромосорба P NAW + 10 мас. % смешанной фазы (97% ПТМСП/3% ПФП) (первый способ модифицирования ПТМСП), измеренные при разделении алканов и аренов, стабильны в диапазоне температур от 30 до 220°C в течение не менее 1.5 лет непрерывной работы [12]. Этот сорбент эффективен для решения широкого спектра хроматографических задач, таких как одновременный анализ углеводородов и серосодержащих неорганических газов; анализ хлорзамещенных метанов в CCl_4; тиофена в бензоле; соединений с близкими температурами кипения [12]. Однако следует отметить низкую селективность разделения кислородсодержащих компонентов на данном сорбенте. Поэтому, был предложен второй способ модифицирования ПТМСП закисью азота, который изменил его полярность за счет образования кетоновой, карбонильной и гидроксильной групп. Увеличение полярности полимера привело к существенному увеличению селективности разделения кислородсодержащих соединений, не ухудшая значения данного показателя для веществ других классов [8].

Таблица 2. Хроматографические параметры компонентов смеси 1, измеренные на колонках с ПТМСП/N_2O

Компоненты	$k_{ср.}$		A_s [15]		R_s			
	а	б	а	б	Пары пиков	а	б	б[I]
Метан	–	–	1.03	1.03	Метан/ацетилен	1.5	1.4	1.4
Ацетилен	0.06	0.05	1.14	1.19	Ацетилен/этилен	1.4	1.3	1.2
Этилен	0.12	0.09	1.11	1.12	Этилен/этан	2.2	2.0	2.2
Этан	0.25	0.19	1.13	1.15	–	–	–	–
Бензол	8.81	8.42	1.13	1.22	Бензол/толуол	10.2	10.3	10.1
Толуол	11.75	11.29	1.15	1.20	Толуол/этилбензол	8.9	8.4	8.7
Этилбензол	14.06	13.50	0.8	1.04	Этилбензол/стирол	0.8	0.9	0.5
Стирол	14.19	13.68	0.9	1.12	–	–	–	–

Обозначения: $k_{ср.}$ – фактор удерживания, A_s – фактор асимметрии, R_s – разрешение пиков; а – колонка размером 30 м × 0.32 мм и толщиной слоя 0.8 мкм свежеприготовленного сорбента ПТМСП/N_2O, б – та же самая колонка после двух лет эксплуатации, б[I] – колонка размером 30 м × 0.32 мм и толщиной слоя 0.5 мкм ПТМСП/N_2O после двух лет эксплуатации.

При исследовании влияния толщины слоя функционализированного ПТМСП на разделительную способность по отношению к продуктам пиролиза этилбензола было отмечено, что значение показателя разрешения пиков для большинства пар компонентов отличается незначительно, за исключением R_s для пары этилбензол/стирол. На колонке с более тонким слоем полимера (0.5 мкм) пики этилбензола и стирола разделены менее чем наполовину, тогда как на колонке с пленкой 0.8 мкм ПТМСП/N_2O значение R_s для пары этилбензол/стирол равно 0.9, табл. 2. Поэтому, изменения хроматографических свойств и такую важную характеристику, как стабильность функционализированного ПТМСП/N_2O во времени, изучали на колонке размером 30 м × 0.32 мм × × 0.8 мкм.

Все исследования проводили на капиллярной колонке с свежеприготовленным поли(1-триметилсилил-1-пропином) и той же самой колонке, после эксплуатации в течение двух лет. Стабильность работы колонки оценивали по изменению времен удерживания (t_R), величин разрешения (R_s), факторов асимметрии (A_s) пиков компонентов модельной смеси (смесь 1) на колонке, заполненной свежеприготовленным ПТМСП/N_2O (а), и после двух лет (~15000 ч) работы (б), табл. 2, рис. 1а. А также исследовали хроматографическое поведение компонентов смеси 1 на коммерческой колонке Rt-Q-BOND (рис. 1б).

Исходя из полученных данных (табл. 2, рис. 1а) следует, что порядок выхода компонентов на колонке со свежеприготовленным ПТМСП/N_2O и на той же колонке после двух лет работы, сохранился прежний. Хроматографичекие параметры k, R_s, A_s изменились незначительно.

Величины разрешения R_s для пар компонентов метан/этилен, этилен/ацетилен, ацетилен/этан, этан/бензол, бензол/толуол, толуол/этилбензол на обеих колонках выше 1. Значение $R_s = 0.9$ наблюдали для пары этилбензол/стирол колонке с ПТМСП/N_2O. Вероятно, это связано с более тонкой пленкой функционализированного полимера (0.8 мкм), который был нанесен на стенки капиллярной колонки, по сравнению с 10.0 мкм на колонке с Rt-Q-BOND.

Время разделения компонентов реакции пиролиза этилбензола составило 23.5 мин на колонке ПТМСП/N_2O и 39 мин на колонке Rt-Q-BOND.

Порядок выхода компонентов на колонке Rt-Q-BOND определяется их температурой кипения [16] и отличается от колонки ПТМСП/N_2O тем, что ацетилен элюируется после этилена (рис. 1б).

Ранее было показано, что порядок выхода компонентов на неподвижной фазе ПТМСП определяется двумя параметрами – молекулярной массой и размером молекул. Зависимость выхода компонентов от размера молекул определяется самой структурой ПТМСП, в которой преобладают микропоры (диаметр 10–15 Å) и субмикропоры (3–5 Å), характерные для молекулярных сит [17].

Для характеризации показателя повторяемости (сходимости) при выполнении разделения смеси 1 на колонке с ПТМСП/N_2O после двух лет эксплуатации в одних и тех же условиях в течение небольшого промежутка времени рассчитывали величину относительного среднеквадратичного отклонения значений измеренных факторов удерживания для каждого определяемого компонента (ОСКО, %) по формуле:

$$\text{ОСКО} = 100 \times S/k_{ср},$$

где S – среднеквадратичное отклонение; $k_{ср}$ – среднее значение фактора удерживания; ОСКО – относительное среднеквадратичное отклонение.

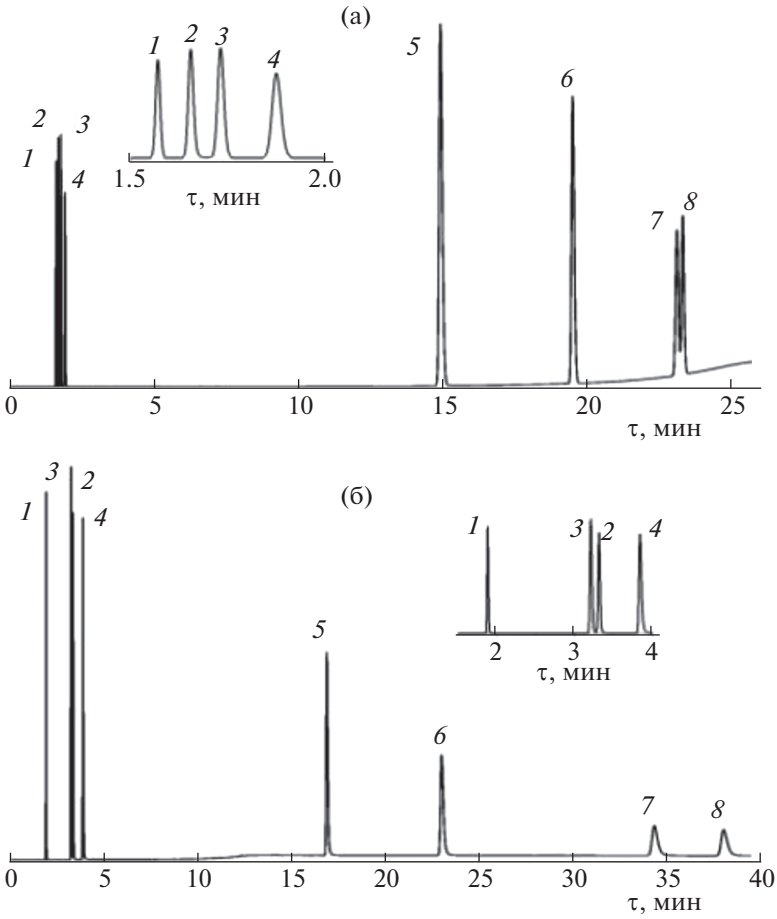

Рис. 1. Хроматограмма продуктов реакции каталитического пиролиза этилбензола: *1* – метан; *2* – ацетилен; *3* – этилен; *4* – этан; *5* – бензол; *6* – толуол; *7* – этилбензол; *8* – стирол; а – колонка ПТМСП/N_2O (30 м × 0.32 мм × 0.8 мкм). б – колонка Rt-Q-BOND (30 м × 0.32 мм × 10.0 мкм). Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий, P = 0.7 бар, температурная программа: 40°C – 2 мин – 7 K/мин (ПТМСП/N_2O) или 15 K/мин (Rt-Q-BOND) – 200°C – 20 мин.

Полученные величины показателя неопределенности в условиях повторяемости представлены в табл. 3, их среднее значение составляет 1.68%, что свидетельствует о хорошей сходимости результатов.

Таким образом, показано, что с увеличением толщины пленки функционализированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) значение величины разрешения пиков структурных изомеров ароматических соединений возрастает.

Таблица 3. Оценка показателя неопределенности в условиях повторяемости (n = 4, P = 0.95) [18]

Компоненты	ПТМСП/N_2O (30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм) (б)				
	k	$k_{ср}$	S^2	$S = \sqrt{S^2}$	ОСКО, %
Метан	–	–	–	–	–
Ацетилен	0.049, 0.049, 0.05, 0.05	0.05	0.0	0.001	2.00
Этилен	0.087, 0.086, 0.10, 0.11	0.09	0.0	0.002	2.22
Этан	0.19, 0.17, 0.19, 0.20	0.19	0.0001	0.008	4.21
Бензол	8.40, 8.33, 8.43, 8.50	8.42	0.0050	0.070	0.83
Толуол	11.25, 11.19, 11.32, 11.41	11.29	0.0090	0.095	0.84
Этилбензол	13.47, 13.37, 13.54, 13.63	13.50	0.0121	0.110	0.81
Стирол	13.63, 13.56, 13.73, 13.82	13.68	0.0130	0.114	0.83

Обозначения: S^2 – дисперсия, k – фактор удерживания.

Хроматографические параметры легких C_1–C_2- и ароматических углеводородов, измеренные на колонке с ПТМСП/N_2O стабильны, как минимум, в течение двух лет. Факторы асимметрии пиков близки к 1.

Сходимость результатов измерения факторов удерживания разделяемых компонентов составляет 1.68%.

Таким образом, колонка с ПТМСП/N_2O (30 м × × 0.32 мм × 0.8 мкм) может быть рекомендована для разработки методики определения количественного состава продуктов каталитической реакции пиролиза этилбензола.

Работа выполнена при поддержке Федеральным агентством научных организаций [проект № 17-117041710081-1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patrushev Y.V., Nikolaeva O.A., Sidelnikov V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 776. doi: 10.1134/S0036024417040203
2. *Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 262. doi: 10.1021/ac4035554
3. *Ma S., Meng L.* // Pure Appl. Chem. 2010. V. 83. P. 167–188. doi 10.1351/PAC-CON-10-09-20
4. *Yusuf K., Aqel A., ALOthman Z.* // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1348. P. 1. doi .10.1016/j.chroma.2014.04.095
5. *Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N.* // Dokl. Phys. Chem. 2013. V. 449. P. 75. doi: 10.1134/S0012501613040064
6. *Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y.* // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. P. 646. doi: 10.1134/S1061934813070125
7. *Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Belotserkovskaya V.Y.* // Katal. v Promyshlennosti. 2015. № 6. P. 15. doi: 10.18412/1816-0387-2015-2-15-19
8. *Patrushev Y.V., Yakovleva E.Y., Shundrina I.K. et al.* // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291. doi: 10.1016/j.chroma.2015.06.013
9. *Yakovleva E.Y., Patrushev V.Y., Pai Z.P.* // Katal. v Promyshlennosti. 2017. V. 17. P. 460. doi: 10.18412/1816-0387-2017-6-460-464
10. *Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Pai Z.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 1018. doi: 10.1134/S0036024418050357
11. *Belotserkovskaya V.Y., Yakovleva E.Y.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. P. 851. doi: 10.1134/S0036024411050049
12. *Belotserkovskaya V., Yakovleva E.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1298. P. 109. doi: 10.1016/j.chroma.2013.05.017
13. *Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y., Fadeeva V.P. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 849. doi: 10.1134/S003602440905029X
14. *Ettre L.S.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 819. doi: 10.1351/pac199365040819
15. *Cazes J.* // ENCYCLOPEDIA OF CHROMATOGRAPHY. Taylor and Francis Group. LLC. 2010. 2457 p.
16. *Sakodinskiy K.I., Panina L.I.* // Polymer sorbents for molecular chromatography. M.: Nauka, 1977. 164 p.
17. *Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. P. 151. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00333-3
18. РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.