

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Чернышев

Проведены испытания термостойкости отечественных кремнийорганических неподвижных фаз в условиях, приближенных к обычным условиям работы хроматографических колонн. Показано, что значения верхнего температурного предела большинства кремнийорганических неподвижных фаз были завышены. Определены значения верхнего температурного предела этих неподвижных фаз, соответствующие современным требованиям.

Введение

Кремнийорганические жидкости нашли широкое применение в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. Главным их достоинством является высокая термостойкость. Расхождение данных о температурном пределе их применения объясняется отсутствием стандартной методики определения максимально допустимой рабочей температуры (МДРТ).

МДРТ определяется упругостью пара (концентрацией неподвижной фазы в газе-носителе) и термической устойчивостью (отсутствием химических изменений в кремнийорганической жидкости).

К неподвижным фазам предъявляются следующие основные требования: отсутствие дрейфа нулевой линии в режиме программирования температуры при работе с чувствительными детекторами, необходимость длительной работы колонки. Практически во всех этих случаях МДРТ определяется концентрацией неподвижной фазы в газе-носителе [1].

В литературе наблюдается широкий разброс данных по МДРТ ряда кремнийорганических неподвижных фаз [2–5]. Некоторые авторы работают с этими фазами при температуре 430 °С [4] и даже 500 °С [5]. Одновременно для отечественных кремнийорганических жидкостей близкого состава приводятся значения 200 °С и даже 150 °С [2].

Целью данной работы явилось определение МДРТ ряда отечественных кремнийорганических неподвижных фаз с учетом современных требований к работе газохроматографических колонок.

Обсуждение результатов

Свойства, получение и применение крем-

нийорганических жидкостей подробно описаны в монографии [6]. Некоторые характеристики кремнийорганических жидкостей представлены в табл. 1. Значения относительной полярности были взяты или рассчитаны по методике работы [7]. Выбор МДРТ может быть сделан на основе значений весовой концентрации. Значения весовой концентрации рассчитаны из отношения потерь массы неподвижной фазы к объему пропущенного газа-носителя за время испытания.

Ранее [7] было предложено считать, что колонка при МДРТ за 500 ч непрерывной работы должна терять не более 1/3 первоначального количества неподвижной фазы. В работе [7] для колонки диаметром 4 мм использовалась скорость газа-носителя 20 мл/мин. В 1969 г. такую скорость применяли многие исследователи [7, 8]. Современные газохроматографические колонки работают со значительно более высокими скоростями [9]. Сегодня скорость газа-носителя для колонки диаметром 4 мм составляет около 100 мл/мин [10]. В этом случае значение весовой концентрации будет в пять раз меньше (0.0003 г/л). Таким образом, зная величину потерь и количество пропущенного газа-носителя, можно рассчитать концентрацию неподвижной фазы и сравнить ее с предельно допустимой.

Выбор МДРТ может быть проиллюстрирован на основе графика зависимости потери неподвижной фазы от времени испытания (рис. 1). Сорбент приготовлен на хромосорбе W-AW с 5% карборансилоксановой фазой дексил 300. Из рисунка видно, что при 450 °С карборансилоксановая неподвижная фаза улетела за 23 ч, при 410 °С – за 78 ч, при 390 °С – за 150 ч. Потери карборансилоксановой фазы за 150 ч испытания при

370 °С составили менее 19%. Концентрация этой неподвижной фазы в газе-носителе составляет около 0.0003 г/л. Поэтому максимально допустимая рабочая температура

ее равна 370 °С. В работе [10] нами было показано, что МДРТ карборансилоксановых фаз различных марок (отечественных и зарубежных) не превышает 370 °С.

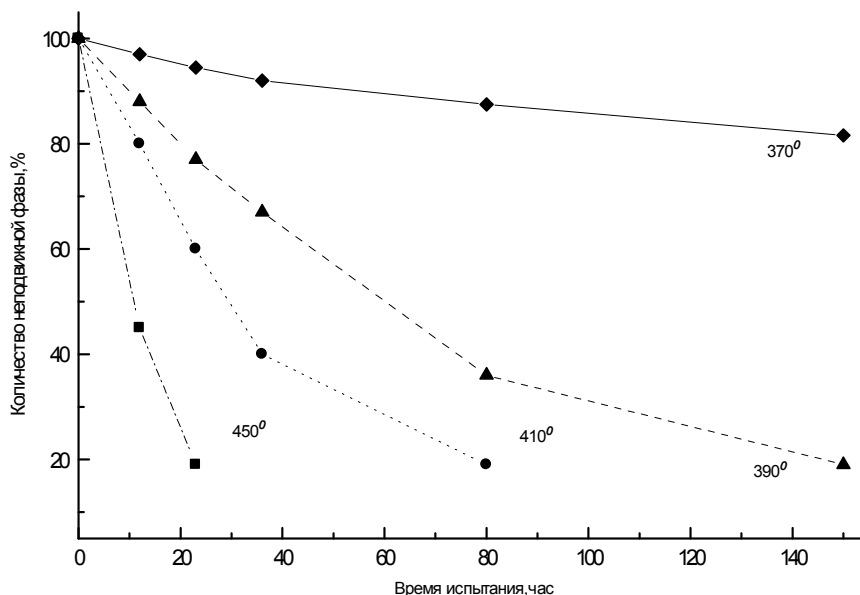


Рис. 1. Изменение количества карборансилоксановой неподвижной фазы дексил 300 в колонке во время испытаний при различных температурах.

Из рис. 1 видно, что за точку полного уноса неподвижной фазы принято значение, равное приблизительно 1% от массы сорбента. Это составляет 18-20% от первоначальной массы неподвижной фазы, которая была помещена в колонку. Если продолжить испытание, то время удерживания парафинов не только не уменьшится, но и будет расти. Сорбент был высыпан из колонки, затем его взвесили на аналитических весах и убедились, что неподвижная фаза улетела.

Из графика зависимости потери неподвижной фазы от времени испытания видно небольшое, но непрерывное изменение наклона кривых. Это связано, по-видимому, с полидисперсным составом исследуемых продуктов. При анализе многих из этих жидкостей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии это было доказано [11]. На первых стадиях испытания отгоняется большая часть низкомолекулярных полимергомологов. Учитывая эту особенность отечественных кремнийорганических неподвижных фаз, мы предложили ввести предварительный этап — кондиционирование.

Испытание термостойкости всех неподвижных фаз проводили в два этапа: предварительная термообработка (кондицио-

нирование) и собственно испытание. Для всех этих жидкостей стадия предварительной термообработки при максимальной температуре составляла 6 ч. Это время было выбрано эмпирически на основании графиков, подобных представленным на рис. 1. Из этих графиков следует, что увеличение времени кондиционирования с 6 до 12 час. (например) не изменит значений МДРТ.

Помимо отгонки наиболее низкомолекулярных полимергомологов отгоняются и продукты, образующиеся в результате деструкции в ходе испытания. На скорость термодеструкции оказывают влияние многие факторы, особенно природа твердого носителя и его последующая обработка.

Из табл. 1 видно, что МДРТ изученных кремнийорганических жидкостей составляет от 150 до 400 °С, а относительная полярность от 9 до 62 (62% от полярности β, β' -оксидипропионитрила). При сравнении значений МДРТ, полученных в данной работе, с результатами, приведенными в работе [7], следует, что ранее полученные значения были завышены. Исключением является жидкость ПФМС-6, высокая термостойкость которой обусловлена химическими изменениями, происходящими при кондиционировании [10].

Таблица 1. Отечественные кремнийорганические неподвижные фазы.

№	Марка жидкости*	МДРТ, °С	Относительная полярность Р	Среднечисловая молекулярная масса M_n	Коэффициент преломления при 20°С n_D	Плотность ρ_0 , кг/м ³	Вязкость кинематическая ν_{20} , мм ² /с
1	ПФМС-4	280	24	1200-1500	1.5400	1100	600-1000
2	ПФМС-5	300	30	1100-1300	1.5750	1120	>1000
3	ПФМС-6	400	33	1300-1600	1.5850	1150	>1000
4	ПМС-100	270	9	5000	1.4000	970	1000
5	ПМС-5000	280	9	—	1.4700	976	1000
6	ФС-328	270	20	2300	1.3800	1180	1000
7	ФС-303	240	42	1600	1.3910	1320	1000
8	ФС-169	250	17	1600	1.3900	1170	1000
9	ФС-56	250	19	1200	1.3900	1150	720
10	ФС-16	130	26	980	1.3860	1120	35
11	НПС-25	220	22	1500	1.4220	1000	1000
12	НПС-50	220	37	1200	1.4390	1050	1000
13	НПС-100	200	62	1300	1.4660	—	1000
14	НПС-50ДФ	250	40	—	1.4680	—	580
15	НПС-50Ф	200	45	—	1.4250	—	850
16	НПС-100ДФ	200	64	—	1.4810	—	3780
17	ПМС-50В/В	280	9	5900	1.5850	1150	1000
18	ХС-2-1 В/В	300	9	1500-2500	1.4300	1030	40-47
19	ФМ-6 В/В	300	9	3000	1.4300	957	<50
20	ПМТС-2	300	9	5000	1.3400	1030	67
21	КБС-3	370	9	—	—	—	—

* Принятые обозначения для кремнийорганических жидкостей: ПФМС – полиметилфенил-силоксановые, ПМС – полиметилсилоксановые, НПС – полиметилнитрилсилоксановые, ФС – фторсилоксановые, ПМТС – полиметилтиенилсилоксановые, ХС – полиметилдихлорфенилсилоксановые, КБС – карборансилоксановые.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на хроматографе ЛХМ-7А, термостат которого был переделан для работы при температурах до 500 °С. Неподвижную фазу растворяли в хлороформе или серном эфире. Нанесение неподвижной фазы на твердый носитель проводили в фарфоровой чашке методом испарения [12]. Сорбент готовили на твердых носителях: хромосорб W-AW, хроматон N-AW, кирпич марки ИНЗ-600, обработанный диметилдихлорсиланом. Как правило, для исследуемых силоксановых жидкостей замена твердого носителя не приводила к изменению результатов. Представленные в табл. 1 расхождения примерно соответствуют значениям колебаний параллельных опытов.

Приготовленный сорбент засыпали в колонку. Количество засыпанного сорбента находили по разности исходного и оставшегося количества. Частое высыпание и засыпание сорбента приводит к измельчению

и потере твердого носителя, поэтому уменьшающееся количество неподвижной фазы определяли по времени удерживания стандартных веществ. Для этого предварительно готовили несколько порций сорбента с различным содержанием неподвижной фазы на твердом носителе. Затем строили график зависимости времени удерживания от количества неподвижной фазы для нескольких предельных углеводородов. Хроматографические колонки длиной 1 м, диаметром 4 мм, в которых проводилось испытание, подсоединяли к детектору. При температуре 110 °С определяли времена удерживания четырех углеводородов (от октана до ундекана) и рассчитывали оставшийся процент неподвижной фазы.

Во многих случаях мы наблюдали, что время удерживания проходило через минимум. Начиная с этого момента, пики стандартных углеводородов приобретали асимметрию. Если проводилось дальнейшее

испытание, то асимметрия увеличивалась. Затем, наряду с увеличением асимметрии, время удерживания стандартных веществ начинало быстро возрастать. Этот момент мы условились считать как практически полный унос неподвижной фазы. После этого колонку вынимали, сорбент высыпали и взвешивали. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Hawkes, S. J. Temperature limits of stationary phases in gas chromatography / S. J. Hawkes, E. F. Moonex // *Analyt. Chem.* – 1964. – Vol. 36, № 8. – P. 1473–1477.
2. Король, А. Б. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии / А. Б. Король – М. : Химия, 1985. – 240 с.
3. Тесаржик, К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / К. Тесаржик, К. Комарек – М. : Мир, 1987. – 222 с.
4. Automatic the simulated distillation of heavy petroleum fraction up to 800°C TBP by capillary gas chromatography / S. Trestiani [et al.] // *J. High Resolution Chromatogr. Chromatogr. Commun.* – 1985. – Vol. 8, № 1. – P. 771–781.
5. Проспект фирмы SUPELCO. Хроматографические продукты для анализа и очистки. – 2001. – 607 с.
6. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский [и др.] – М. : Химия, 1985. – 264 с.
7. Лускина, Б. М. Исследование кремнийорганических жидкостей в качестве неподвижных фаз для высокотемпературной хроматографии / Б. М. Лускина, Г. Н. Туркельтауб / *Зав. лаб.* – 1969. – Т. 35, № 2. – С.134–138.
8. Жуховицкий, А. А. Газовая хроматография. / А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб – М. : Гостоптехиздат, 1962. – 442 с.
9. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский [и др.] – М. : Химия, 1993. – 464 с.
10. Туркельтауб, Г. Н. Термостойкость кремнийорганических неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, А. Г. Кузнецова, Е. А. Чернышев // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 442–445.
11. Анализ кремнийорганических олигомеров методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, П. В. Иванов, А. Г. Кузнецова, Н. А. Попова, Е. А. Чернышев // *Высокомолек. соед.* – 1998. – Т. 40 (В), № 5. – С.891–896.
12. Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии / В. Супина. – М. : Мир, 1977. – 256 с.