

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

Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Чернышев

**Пр**оведены 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 превышены. 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.

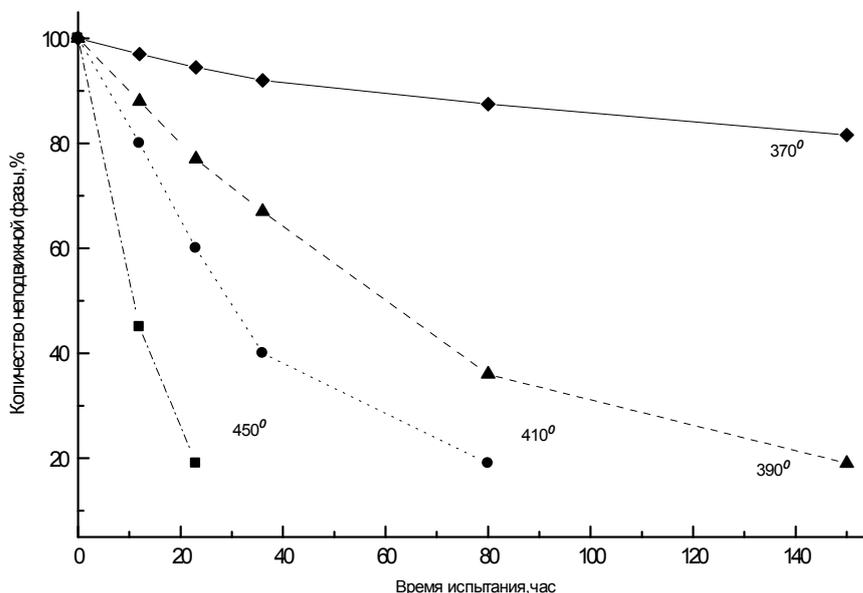


Рис. 1. Изменение количества карборансилоксановой неподвижной фазы дексил 300 в колонке во время испытаний при различных температурах.

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  $\beta, \beta'$ -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 $\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	Вязкость кинематическая $\nu_{20}$ , мм <sup>2</sup> /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.