



На правах рукописи

НИКОЛАЕВА Ольга Александровна

**ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ
СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ДЛЯ СВЕРХБЫСТРОГО
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

02.00.02 – аналитическая химия

- 8 ДЕК 2011

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук Сидельников Владимир Николаевич
Учреждение Российской академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Буряк Алексей Константинович
Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва)

доктор химических наук Шуваева Ольга Васильевна
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганической
химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва)

Защита состоится "23" декабря 2011 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
при Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН по адресу:
пр. Академика Лаврентьева, 3., Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Института неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.

Автореферат разослан "23" ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н.



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из направлений развития современной аналитической химии является разработка принципов, позволяющих уменьшить продолжительность любого вида анализа до величин реального времени. В значительной мере это относится и к хроматографии, в которой время анализа определено временем пребывания компонентов разделяемой смеси в хроматографической колонке.

Существенное ускорение (экспрессность) хроматографического разделения имеет большое значение при решении широкого круга задач, связанных с проведением массовых определений органических соединений, или задач, где требуется принятие экстренного решения по результату единичного анализа.

Одним из путей ускорения хроматографического процесса в газовой хроматографии является использование поликапиллярных колонок (ПКК), которые представляют собой пакет из нескольких тысяч параллельных капилляров микронного диаметра, работающих одновременно в качестве колонки. Высокая скорость разделения при относительно большом объеме вводимой пробы и небольшом перепаде давления на колонке являются основными свойствами ПКК, отличающими их от колонок других типов.

В настоящее время существуют способы приготовления поликапиллярных колонок с неподвижными жидкими фазами, которые позволяют успешно проводить сверхбыстрые разделения.

Недавно были разработаны методики получения ПКК с пористыми слоями на основе оксида алюминия, оксида кремния и политриметилсилилпропина (ПТМСП) для реализации газоадсорбционного варианта хроматографии. Однако область использования разработанных газоадсорбционных ПКК достаточно ограничена. ПКК на основе оксида алюминия имеют высокую селективность к углеводородам, однако не позволяют проводить разделения кислородсодержащих веществ и соединений других химических классов. На колонках с пористым слоем на основе диоксида кремния возможно разделение ограниченного круга некоторых иных, нежели углеводороды, соединений. Что касается органического сорбента ПТМСП, то в силу своей эксплуатационной нестабильности он имеет ограниченное использование в хроматографии.

Вместе с тем известно, что соединения самых различных химических классов можно успешно разделить с использованием сорбентов на основе пористых сополимеров дивинилбензола (ДВБ).

В настоящей работе приведены результаты, касающиеся разработки нового типа поликапиллярных газоадсорбционных колонок с пористым слоем на основе органических сополимеров дивинилбензола. Использование колонок данного типа позволяет существенным образом расширить возможности аналитического использования ПКК в области скоростной хроматографии.

Целью работы является разработка газоадсорбционных поликапиллярных колонок с пористым слоем сорбента на основе сополимеров дивинилбензола для сверхбыстрого разделения различных классов химических соединений, а также исследование хроматографических свойств приготовленных колонок.

В соответствии с поставленной целью **решались следующие задачи:**

- разработка синтеза пористого слоя сорбента на основе сополимеров дивинилбензола в капиллярной колонке;
- приготовление поликапиллярных колонок согласно разработанному методу синтеза;
- исследование хроматографических свойств приготовленных поликапиллярных колонок;
- поиск способов для дальнейшего сокращения времени разделения с использованием поликапиллярных колонок.

Научная новизна работы.

1. Впервые получены поликапиллярные газохроматографические колонки с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола. Колонки позволяют проводить сверхбыстрые разделения веществ, относящихся к широкому кругу органических соединений (углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, эфиров, ароматических и нитросоединений), за время до 20 секунд с эффективностью до 2000 теоретических тарелок при длине колонок 30 сантиметров.
2. Впервые в качестве хроматографического материала для капиллярных и поликапиллярных газоадсорбционных колонок был предложен органический сополимер ДВБ–винилимидазол. Показано, что ПКК с данным сорбентом обладают широким диапазоном оптимальных скоростей потока газаносителя и большими загрузочными способностями по сравнению с газоадсорбционными ПКК других типов.
3. Исследовано влияние соотношения и природы мономеров в полимеризационной смеси на селективность колонок и определены значения полярности полученных неподвижных фаз. Установлено, что приготовленные неподвижные фазы на основе ДВБ–стирола, ДВБ–винилимидазола, ДВБ–этиленгликольдиметакрилата относятся к неполярным хроматографическим материалам со значениями полярности от -3,5 до +6 по системе Роршайндера.
4. Проведено сравнение загрузочных свойств поликапиллярных и капиллярных газоадсорбционных колонок на основе органического сорбента. Показано, что в газоадсорбционном варианте хроматографии загрузочная ёмкость поликапиллярных колонок примерно на порядок выше, чем у капиллярных.
5. Впервые проведена оценка возможностей ускорения процессов разделения на сверхбыстрых ПКК с помощью программирования температуры и скорости потока газаносителя.

Практическая значимость. Разработанный метод приготовления поликапиллярных колонок с адсорбционным слоем на основе сополимеров дивинилбензола позволяет готовить колонки для экспрессного разделения различного класса химических соединений: легких углеводородов, альдегидов, кетонов, эфиров, спиртов, ароматических и нитросоединений, которые также являются устойчивыми к присутствию воды в анализируемой пробе. Использование в качестве неподвижной фазы сорбентов на основе сополимеров дивинилбензола различной полярности позволяет добиться высокой селективности колонок для решения широкого круга аналитических задач там, где необходим экспрессный метод газовой хроматографии. Поликапиллярные колонки на основе сополимеров дивинилбензола дают

предпосылки к созданию сверхбыстрой хроматографической аппаратуры нового поколения, с помощью которой могут быть реализованы новые подходы в газовом каротаже, поиске нефтяных и газовых месторождений «по запаху», диагностике заболеваний, основанной на определении летучих соединений в биологических субстанциях человека, а также для решения тех задач, для которых хроматография никогда ранее не применялась ввиду длительности процесса разделения.

На защиту выносятся следующие положения:

- метод создания поликапиллярных колонок с пористым слоем органического полимера на основе дивинилбензола путем синтеза сорбента внутри колонки;
- использование сополимера дивинилбензол–винилимидазол в качестве нового сорбента для капиллярной и поликапиллярной хроматографии;
- способ регулирования селективности поликапиллярных газоадсорбционных колонок на основе пористых полимеров путем:
 - изменения относительного количества мономеров в смеси,
 - использования сополимеров различной полярности;
- новые сведения о хроматографических свойствах пористослойных поликапиллярных колонок, в том числе: 1) зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (**ВЭТТ**) от скорости потока газа-носителя; 2) зависимость эффективности колонок от количества введенного компонента; 3) определение полярности неподвижных фаз на основе ДВБ различной химической природы;
- оценка возможностей дальнейшего ускорения процессов хроматографического разделения на поликапиллярной колонке путем программирования температуры, скорости потока и работы при высоких скоростях газа-носителя.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009), 1-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009), Всероссийской научно-практической конференции «Хроматография – народному хозяйству», (Дзержинск, 2010), на Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых журналах, 5 тезисов докладов.

Личный вклад автора.

Все результаты, представленные в работе, получены самим автором или при непосредственном его участии. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты, обрабатывал результаты, активно участвовал в интерпретации полученных данных, написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах, содержит 16 таблиц и 56 рисунков. Библиографический список включает 153 наименований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательской работы ИК СО РАН: по проекту V. 36.3.5. «Кинетика и механизм жидкофазных каталитических реакций: от детального исследования механизмов к поиску новых эффективных каталитических систем», а так же при под-

держке Интеграционного проекта № 85 «Создание новых физико-химических методов исследования закономерностей формирования поверхностных геохимических полей над залежами углеводородов» (2005-2008) и Интеграционного проекта № 94 «Сигнальное и диагностическое значение летучих продуктов метаболизма» (2009-2011).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, задачи, отражены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором в первую очередь рассмотрены возможности поликапиллярных колонок при проведении скоростного анализа. Особое внимание уделено уже разработанным ранее пористослойным ПКК с неорганическими сорбентами, существенным недостатком которых является анализ ограниченного круга веществ (преимущественно углеводородов C1–C4). Часть обзора посвящена разделительным возможностям материалов на основе сополимеров дивинилбензола. Такие колонки позволяют проводить анализ соединений различных химических классов: легких углеводородов, галогенуглеводородов, постоянных газов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов, спиртов и являются устойчивыми к присутствию воды в анализируемой пробе. В завершении литературного обзора рассмотрены способы получения пористых слоев как органического, так и неорганического происхождения, которые в настоящее время применяют для приготовления газоадсорбционных колонок. Сделан вывод о том, что для приготовления пористого слоя сорбента на основе дивинилбензола на стенках капилляров ПКК наиболее подходящим способом является метод химического синтеза сорбента внутри капилляра.

Вторая глава посвящена разработке методов приготовления капиллярных колонок на основе сополимеров дивинилбензола. Капиллярные колонки были взяты в качестве модели единичного капилляра ПКК для отработки деталей технологии синтеза и оценки качества приготовленного слоя сорбента.

Для получения капиллярных колонок с пористым слоем на основе сополимеров ДВБ был использован химический способ синтеза сорбента внутри капилляра. Этот синтез основан на радикальной полимеризации мономеров в среде инертных растворителей.

В работе рассмотрены основные принципы технологии получения пористых полимеров. Описан способ приготовления капиллярных колонок на основе следующих сополимеров: дивинилбензол–стирола (ДВБ–стирол), дивинилбензол–винилпирдина (ДВБ–ВП), дивинилбензол–этиленгликольдиметакрилата (ДВБ–ЭГДМА).

Для получения капиллярных колонок на основе сополимера ДВБ–стирола была разработана следующая схема синтеза пористого слоя. Мономеры (дивинилбензол и стирол) растворяют в среде растворителя *трет*-бутаноле и 2-этилбутаноле. Растворитель также является порообразователем, который формирует систему пор сорбента. К полученному раствору добавляют раствор перекиси бензоила является инициатора радикальной полимеризации. После перемешивания, полученным раствором заполняют кварцевый капилляр диаметром 0,32 мм с защитным покрытием на основе оксида алюминия, герметизируют его с обоих концов и помещают в термостат, нагретый до температуры 75°C±3°. По мере протекания радикальной полимеризации проис-

ходит образование полимерных цепочек и их сшивка. Наличие поперечных связей ограничивает движение цепей полимера относительно друг друга и приводит к увеличению молекулярной массы. В результате образования уже небольшого числа поперечных связей растворимость молекул полимера уменьшается. При дальнейшей полимеризации происходит укрупнение молекул полимера до тех пор, пока их растворение в среде растворителей становится невозможным. В результате происходит образование твердой фазы полимера. Полноту протекания реакции определяют по появлению крупных макрочастиц в прозрачном капилляре сравнения. Жидкую фазу растворителя с непрореагировавшими мономерами, удаляют путем продувания колонки инертным газом (аргоном). В результате, на стенках капилляра остается пористый слой сорбента.

Синтез сорбентов на основе ДВБ-ВП и ДВБ-ЭГДМА происходит по той же схеме с той лишь разницей, что в полимеризационный раствор к дивинилбензолу вместо стирола добавляют винилпиридин и этиленгликольдиметакрилат, соответственно. Растворителем для ДВБ-ВП является смесь октанола-1 и *n*-гептана. Для сополимера ДВБ-ЭГДМА используют додеканол и толуол. Все остальные реагенты и последовательность процедур остаются неизменными.

Условия проведения полимеризации для указанных сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия реакции полимеризации внутри капилляра для сорбентов:
ДВБ-стирол, ДВБ-ВП и ДВБ-ЭГДМ

Сополимер	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации, ч
Дивинилбензол-стирол	75±3	4
Дивинилбензол-винилпиридин	75±3	2
Дивинилбензол-этиленгликольдиметакрилат	75±3	2

Разработанный метод приготовления газoadсорбционных кварцевых капиллярных колонок позволяет получать колонки с эффективностью до 2500 теоретических тарелок на метр (т.т./м), которые позволяют проводить экспрессные разделения предельных и непредельных углеводородов С1-С8, а так же соединений других химических классов: спиртов, кетонов, альдегидов, простых и сложных эфиров, ароматических веществ. Предложенный способ позволяет готовить колонки с воспроизводимыми характеристиками по параметрам удерживания, эффективности и проницаемости. В среднем колонки обладают эффективностью в диапазоне 2390±120 т.т./м, значения индексов удерживания Ковача для веществ различных химических классов укладываются в диапазон ± 1-3 единиц индекса, а проницаемость колонок воспроизводима в пределах 6-7%.

Тестирование полученных колонок проводили на смеси углеводородов С1-С4. Типичный пример разделения тестовой смеси на колонках с ДВБ-ВП приведен на рис. 1. При анализе полученных хроматограмм тестовой смеси было показано, что в зависимости от природы сополимера изменяется селективность фазы и разделительные свойства колонок.

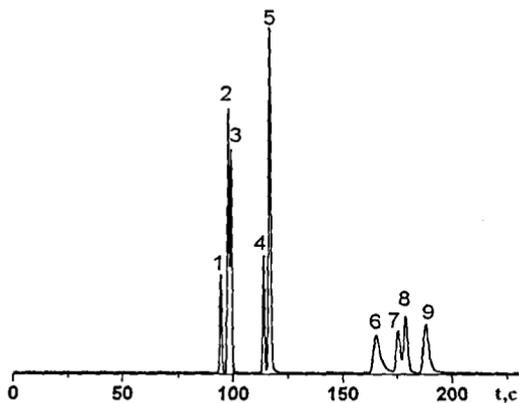


Рис. 1. Разделение углеводородов C1–C4 на колонке ДВБ-ВП L=15 м, D=0,32 мм, T=120°C, P=0,3 атм газ-носитель – аргон.; 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – пропилен, 5 – пропан, 6 – изобутан, 7 – бутadiен-1,2, 8 – бутен-1, 9 – бутан. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

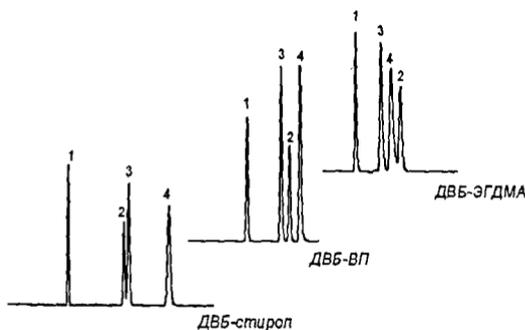


Рис. 2. Изменение порядка выхода легких углеводородов C1–C2 при их разделении на колонках с пористыми слоями на основе ДВБ различной природы:

1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан. T=40°C

Методика приготовления капиллярных колонок на основе ДВБ-ВИМ подобна той, что описана выше для колонок на основе ДВБ-стирол, ДВБ-ВП и ДВБ-ЭГДМА. На примере данного сополимера автором было показано, что получать колонки с различными разделительными способностями можно путем изменения относительного содержания мономеров (дивинилбензол и винилимидазол) в исходной полимеризационной смеси. Это можно наблюдать по изменению порядка выхода легких углеводородов C2 из колонки (рис. 3).

На рис. 2 можно увидеть, как изменяется селективность колонок по отношению к легким углеводородам C1–C2. Использование сополимера ДВБ-ЭГДМА приводит к более сильному удерживанию ацетилена по сравнению с остальными углеводородами C2. При использовании ДВБ-стирола ацетилен удерживается слабее, чем этилен и этан и выходит сразу после метана. Таким образом, селективность колонок на основе ДВБ можно регулировать добавлением мономеров различной природы на стадии приготовления полимеризационного раствора.

Поскольку наличие колонок с различной селективностью расширяет круг задач аналитического разделения, то для приготовления капиллярной колонки методом синтеза внутри капилляра в качестве неподвижной фазы автором был предложен сополимер дивинилбензол-винилимидазол (ДВБ-ВИМ), не используемый ранее в газодсорбционной хроматографии.

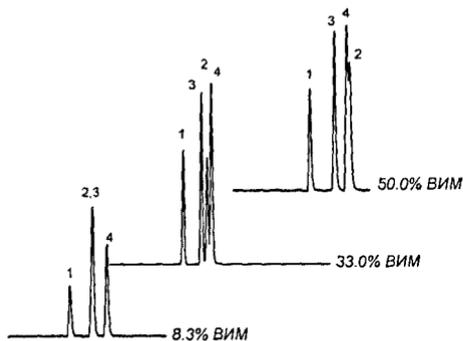


Рис. 3. Изменение порядка выхода легких углеводородов С1–С2 в зависимости от содержания винилимидазола в исходной реакционной смеси в % по объему.

1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан. $T=40^{\circ}\text{C}$

мидазола в полимере ~50% порядок выхода веществ меняется и ацетилен элюируется после этана. Аналогичный порядок элюирования данных веществ наблюдается на колонке с ДВБ–ЭГДМА (PoraPlot-U) в качестве неподвижной фазы. Таким образом, селективность колонок можно изменять, не только используя сополимеры различной химической природы, но и варьируя относительное содержание мономеров в исходной смеси.

Изменение селективности колонок связано с изменением полярности неподвижной фазы. Поскольку в литературе нет систематических исследований, касающихся данного вопроса, то газохроматографическую полярность определили для всех синтезированных нами неподвижных фаз. Определение значений полярности полученных неподвижных фаз проводили при использовании системы Роршнайдера. Она основана на определении разности индексов удерживания Ковача на исследуемой фазе и фазе с нулевой полярностью (сквалане) для пяти эталонных веществ (бензол, этанол, бутанон-2, нитрометан и пиридин). Индексы удерживания Ковача тестовых соединений и полученные на их основе значения полярности для исследуемых колонок приведены в табл. 2.

Таблица 2
Индексы удерживания тестовых соединений Роршнайдера и значения полярности для капиллярных колонок с ДВБ–стирол, ДВБ–ВП, ДВБ–ВИМ, ДВБ–ЭГДМА, $T=100^{\circ}\text{C}$

	ДВБ–стирол	ДВБ–ВП	ДВБ–ЭГДМА	ДВБ–ВИМ (17%)	ДВБ–ВИМ (25%)	ДВБ–ВИМ (33%)	ДВБ–ВИМ (50%)
Этанол	366	435	474	423	441	457	493
Нитрометан	434	485	565	467	483	496	524
Бутанон-2	529	563	594	547	561	572	589
Бензол	605	593	658	589	592	596	602
Пиридин	640	652	693	648	654	668	688
Полярность по системе Роршнайдера	-3,5	0	6,0	-1	0	1,5	4

Данные, приведенные в табл. 2, дают как качественную, так и количественную информацию о полярности исследуемых фаз. Из табл. 2 видно, насколько увеличивается полярность сорбентов в ряду ДВБ–стирол, ДВБ–ВП, ДВБ–ЭГДМА. Данное изменение полярности связано с полярностью мономера, добавляемого к дивинилбензолу на стадии полимеризации. Место, которое в этом ряду займут колонки на основе ДВБ–ВИМ, зависит от содержания полярной составляющей в исходной смеси. В области исследуемых концентраций было найдено, что полярность колонок ДВБ–ВИМ может варьироваться от -1 до 4 в зависимости от относительного содержания мономеров в смеси. С увеличением содержания ВИМ в полимере наблюдается увеличение индексов удерживания всех тестовых веществ, что приводит к увеличению полярности колонок. Таким образом, сорбенты на основе всех исследуемых сополимеров дивинилбензола относятся к неполярным сорбентам по шкале Роршайндера. Однако чем полярнее фаза, тем сильнее она будет удерживать полярные компоненты смеси, что необходимо учитывать при выборе колонки для решения той или иной аналитической задачи.

Для приготовленных капиллярных колонок были получены данные о зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя и определены оптимальные значения скоростей. Оказалось, что при использовании в качестве газа-носителя аргона область оптимальных скоростей находится в диапазоне 4-9 см/с.

Исследования текстурных характеристик сорбентов (удельной площади поверхности и пористости, табл. 3) показали, что приготовленные сорбенты на основе сополимеров дивинилбензола в зависимости химического состава или соотношения мономеров в исходной реакционной смеси могут существенно отличаться друг от друга. Из таблицы видно, что регулировать пористость материалов можно путем изменения относительного содержания мономеров в смеси. Таким образом, разработанные способы синтеза позволяют готовить сорбенты с относительно высоким значением удельной поверхности и получать материалы с необходимым размером пор, варьируя условия синтеза.

Т а б л и ц а 3

Текстурные характеристики исследованных ДВБ сорбентов

	ДВБ– стирол	ДВБ– ЭГДМА	ДВБ–ВИМ (17%)	ДВБ–ВИМ (25%)	ДВБ–ВИМ (33%)	ДВБ–ВИМ (50%)
Удельная площадь поверхности, м ² /г	370	350	710	690	670	620
Объем микропор (менее 1 нм), см ³ /г	0,1	0	0	0	0	0
Объем микропор (от 1 до 2 нм), см ³ /г	0,16	0,16	0,33	0,24	0,16	0,1
Средний диаметр пор, А	>20	30	29	39	47	57

Завершает главу раздел, в котором приведены примеры разделения на приготовленных колонках, отражающие их аналитические возможности. Важным свойством колонок на основе сополимеров ДВБ является возможность одновременного анализа легких углеводородов и кислородсодержащих соединений (рис. 4). В отличие от колонок с неорганическими сорбентами приготовленные колонки на основе органических сорбентов являются устойчивыми к присутствию воды в анализируемой пробе. Это позволяет использовать их для работы с анализируемыми смесями, содержащими воду (рис. 5).

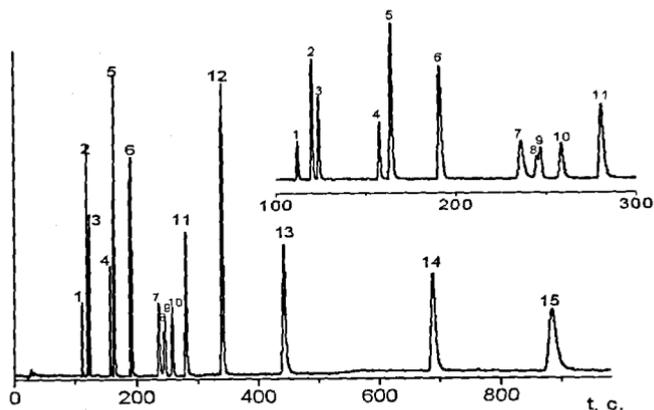


Рис. 4. Разделение органических веществ на капиллярной колонке ДВБ-ВИМ (17%), $L = 30$ м, $D = 0,32$ мм, $P = 0,7$ атм, $T = 90^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}/\text{мин} - 140^\circ\text{C}$
 Детектор ПИД. 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – пропилен, 5 – пропан, 6 – метанол, 7 – изобутан, 8 – бутадиев, 9 – бутен-1, 10 – бутан, 11 – этанол, 12 – ацетон, 13 – пентан, 14 – этилацетат, 15 – гексан

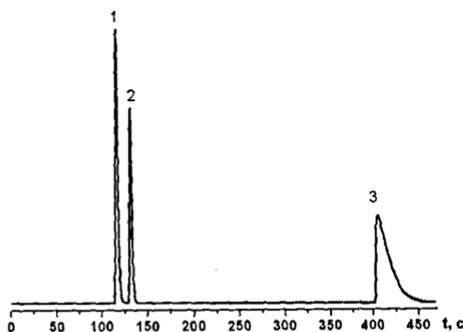


Рис. 5. Разделение диоксида углерода и воздуха в присутствии воды на капиллярной колонке ДВБ-ВИМ (17%), $L = 30$ м, $D = 0,32$ мм, $P = 0,7$ атм, $T = 40^\circ\text{C}$, детектор по теплопроводности;
 1 – воздух, 2 – углекислый газ, 3 – вода

изготовленные из свинцовых легкоплавких стекол марки 6Ва-4. Число капилляров в трубке составляет приблизительно 1400, средний диаметр одного капилляра равен $40,0 \pm 1,3$ мкм.

Приготовленные ПКК были протестированы на разделение как легких углеводородов, так и кислородсодержащих соединений.

На рис. 6 приведен пример разделения смеси легких углеводородов C1–C4 на ПКК с сополимером ДВБ-стирол.

Третья глава посвящена поликапиллярным колонкам со слоем сорбента на основе сополимеров дивинилбензола на внутренней поверхности капилляра. Синтез слоя сорбента выполнен по методике, разработанной для капиллярных колонок и описанной в предыдущей главе.

Приготовленные ПКК с пористым слоем на основе следующих сополимеров дивинилбензола: ДВБ-стирол, ДВБ-ВИМ, ДВБ-ЭГДМА. Для приготовления ПКК были использованы многоканальные трубки (МКТ),

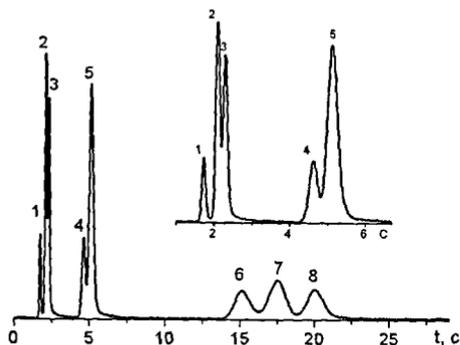


Рис. 6. Разделение углеводородов С1-С4 на ПКК ДВБ-стирол $L=0,32$ м, $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=0,6$ атм, газ-носитель (азот). Детектор – ПИД; 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – пропилен, 5 – пропан, 6 – изобутан, 7 – бутен, 8 – бутан

охлаждения термостата. Поэтому, ПКК на основе дивинилбенола могут оказаться удобным инструментом для экспрессного разделения легких углеводородов при хроматографическом определении состава горючих газов или решении задач, связанных с газовым каротажем.

Максимальная общая эффективность по последнему пику хроматограммы (бутан) составляет примерно ~ 1800 т.т. при длине колонки 0,32 м. По сравнению с газожидкостными ПКК эффективность приготовленных колонок получается примерно вдвое ниже, поэтому чтобы расширить диапазон возможных применений сорбента на основе ДВБ, необходимо регулировать их селективность.

Как было показано в главе 2, существует два подхода к изменению селективности колонок с данным сорбентом. Оба этих способа осуществляются на стадии приготовления исходного раствора и могут быть применимы для приготовления ПКК. Один, заключается в использовании мономеров различной полярности в процессе полимеризации с ДВБ, а другой – в регулировании содержания полярной составляющей в полимеризационном растворе. На основе данных подходов были успешно приготовлены ПКК с различной селективностью.

На рис. 7 приведены хроматограммы, где показано изменение селективности колонок при использовании сополимеров с различной природой в качестве неподвижной фазы. Из рисунка видно, что в зависимости от типа используемого полимера изменяется положение пиков на хроматограмме и порядок выхода некоторых компонентов смеси, таких как, нитрометан и пентан, что напрямую свидетельствует об изменении селективности колонок. Как уже обсуждалось выше, изменение селективности колонок связано с изменением полярности неподвижных фаз. Поэтому, вполне очевидно, что на более полярной фазе с ДВБ-ЭГДМА удерживание полярного нитрометана происходит сильнее, чем на остальных фазах, что, собственно и приводит к описанному выше изменению расположения пиков.

Из рисунка видно, что колонка позволяет с высокой скоростью (за время порядка 20 секунд) разделять углеводороды С1-С4 при хорошем разрешении пиков метана и этана. При этом процесс разделения проходит при относительно высокой температуре 70°C , чего невозможно добиться на ПКК на основе оксида алюминия или оксида кремния. Для получения хорошо разделенных пиков на колонках с неорганическими сорбентами необходимо поддерживать рабочую температуру в пределах $25-30^{\circ}\text{C}$, что весьма затруднительно для хроматографического оборудования без

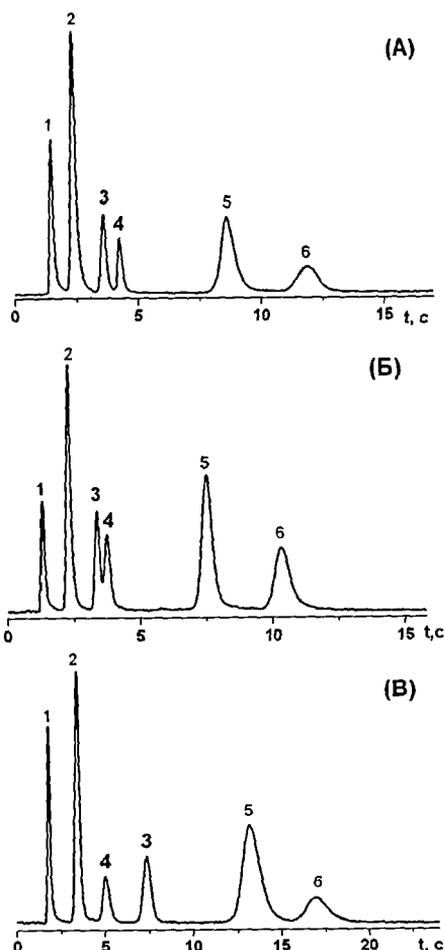


Рис. 7. Разделение тестовой смеси на газоадсорбционных ПКК с сополимером: (А) ДВБ-стирол ($P=1,34$ атм, $L=0,28$ см), (Б) ДВБ-ВИМ 25% ($P=1,55$ атм, $L=0,24$ см), (В) ДВБ-ЭГДМА ($P=1,85$ атм, $L=0,24$ см). $T=120^{\circ}\text{C}$, газ-носитель - азот, детектор: ПИД.

1 - метанол, 2 - этанол, 3 - нитрометан, 4 - пентан, 5 - бутанон-2, 6 - бензол.

Несколько иную зависимость мы наблюдаем для ПКК с сополимером ДВБ-ВИМ (рис. 9). Для этой колонки правая ветвь кривой является более пологой и колонка сохраняет высокие значения эффективности в более широком диапазоне скоростей. Такое поведение говорит о том, что равновесие на единице длины колонки устанавливается быстрее, чем для колонок с сорбентами на основе ДВБ-стирол.

Предложенный метод нанесения пористого слоя позволил впервые получить новый тип поликапиллярных колонок на основе сополимеров ДВБ для экспрессного газохроматографического анализа. Разработанные колонки в отличие от газоадсорбционных ПКК других типов позволяют с удовлетворительной эффективностью разделять не только легкие углеводороды, но и соединения других химических классов: спиртов, кетонов, сложных эфиров, ароматических соединений. Метод приготовления позволяет регулировать селективность ПКК и тем самым позволяет получать колонки с необходимыми разделительными свойствами для решения конкретной аналитической задачи.

Для приготовленных ПКК найдены зависимости эффективности от скорости потока газ-носителя и определены нагрузочные возможности колонок.

Пример зависимости ВЭТТ от потока газ-носителя для ПКК с неподвижной фазой на основе ДВБ-стирол приведен на рис. 8. Видно, что колонка имеет четкий минимум ВЭТТ в области потоков газ-носителя (азот) 60-80 мл/мин. При отклонении скорости потока газ-носителя от оптимальной скорости обе ветви графика поднимаются вверх. Увеличение значения ВЭТТ с повышением скорости потока говорит об увеличении сопротивления массопереносу в области больших потоков газ-носителя.

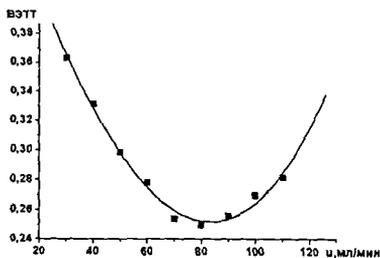


Рис. 8. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя для ПКК с ДВБ-стирол по бутану. Колонка: $L=32$ см, $T=100^{\circ}\text{C}$, газ-носитель — азот

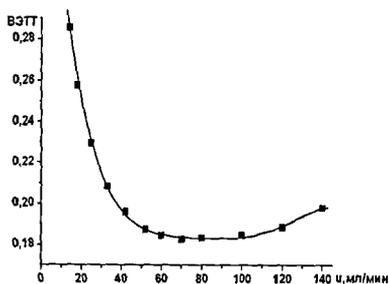


Рис. 9. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя для ПКК с ДВБ-ВИМ по бутану. Колонка: $L=24$ см, $T=100^{\circ}\text{C}$, газ-носитель — азот

ди поверхности сорбента. Чем больше поверхность, тем большее количество вещества можно ввести в колонку без изменения сорбционных свойств хроматографического материала. Данные по исследованию текстурных характеристик сорбентов (табл. 3), свидетельствуют о том, что сорбенты на основе сополимера ДВБ-ВИМ обладают большей удельной площадью поверхности, нежели сорбенты на основе ДВБ-стирол. Именно с этим связаны большие загрузочные возможности ПКК с ДВБ-ВИМ по сравнению с ПКК с ДВБ-стирол.

Причина такого поведения кроется в различной пористой структуре сорбентов. Средний размер пор для сорбента ДВБ-ВИМ почти вдвое больше, чем для ДВБ-стирол. Поры малого размера препятствуют быстрому установлению равновесия газ — сорбент. Для веществ, которые попали в такие поры, требуется некоторое время для того, чтобы покинуть их. И если скорость носителя велика, то молекулы выходящие из таких пор отстают от хроматографической полосы, тем самым, ухудшая эффективность колонки.

Для приготовленных колонок было проведено исследование зависимости эффективности колонки от величины вводимой пробы. Перегрузка колонки определяется как уменьшение эффективности на некоторый процент от максимальной эффективности колонки. Если считать, что колонка перегружена, когда ее максимальная эффективность снижается на 30%, то перегрузка ПКК с ДВБ-стирол происходит при введении в нее 0,15 мкг вещества, а для ДВБ-ВИМ при введении в нее 0,3 мкг вещества (рис. 10). Загрузочные свойства газoadсорбционных колонок зависят, прежде всего, от площа-

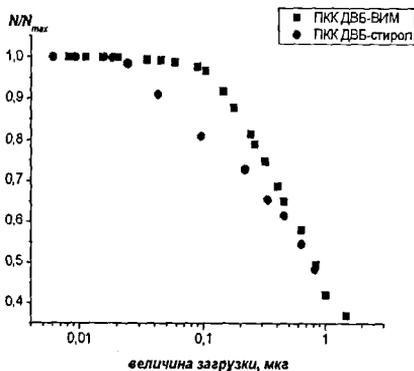


Рис. 10. Зависимость относительной эффективности от величины пробы для газoadсорбционных ПКК с сорбентом на основе ДВБ-стирол и ДВБ-ВИМ

Таблица 4
Значение максимальной величины пробы (мкг) для газодсорбционных ПКК с различными неподвижными фазами

ДВБ – стирол	ДВБ – ВИМ	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0,15	0,3	0,03	0,1

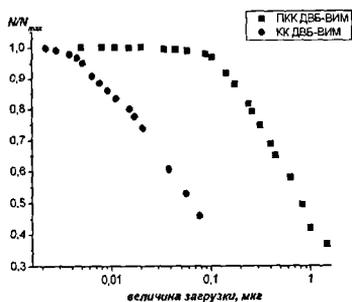


Рис. 11. Зависимость относительной эффективности от величины пробы для газодсорбционной капиллярной (КК) и поликапиллярной колонок. Капиллярная колонка: $L=15$ м, $D=0,32$ мм, НФ – ДВБ-ВИМ. Поликапиллярная колонка: $L=0,24$ м, НФ – ДВБ-ВИМ

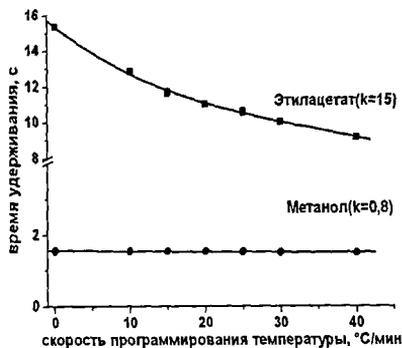


Рис. 12. Зависимость времени удерживания этилацетата ($k=15$) и метанола ($k=0,8$) от скорости программирования температуры. ПКК: $L=0,3$ м, НФ: ДВБ-стирол $P=0,6$ атм, $T_{\text{начальная}}=110^{\circ}\text{C}$

Теперь проведем сравнение газодсорбционных ПКК на основе органических сополимеров дивинилбензола с газодсорбционными ПКК других типов (табл. 4). Из таблицы видно, что колонки на основе органических сорбентов дивинилбензола обладают в 3–10 раз большими загрузочными способностями и по сравнению с ПКК на основе неорганических сорбентов (оксида алюминия и оксида кремния).

При сравнении загрузочных возможностей газодсорбционных капиллярных и поликапиллярных колонок (рис. 11), найдено, что для ПКК перегрузка наступает при величине пробы в 10 раз большей, нежели для капиллярной колонки той же химической природы.

Так же в данной главе рассмотрены вопросы по увеличению эффективности газодсорбционных ПКК и указаны возможные области практического применения разработанных ПКК на основе органических сорбентов ДВБ, такие как экспрессный анализ легких углеводородов при поиске месторождений газа и нефти и экспресс разделения клинических маркеров при диагностике заболеваний.

Четвертая глава посвящена поиску способов дальнейшего сокращения времени анализа с использованием поликапиллярных колонок. Рассмотрены подходы к уменьшению времени разделения на ПКК с использованием программирования температуры, скорости потока газа-носителя и работы при повышенных скоростях потока.

При программировании температуры на ПКК было показано, что скорость разделения зависит от фактора ёмкости разделяемых веществ. Чем выше фактор ёмкости (k), тем более значительное уменьшение времени элюирования можно получить (рис. 12). Для сильно удерживаемых веществ ($k>15$) можно

уменьшить время анализа более чем в два раза. Тем не менее, использование метода программирования температуры на ПКК не является удачным приёмом, позволяющим сократить время анализа. Это связано с тем, что для возвращения системы (термостата, а, следовательно, и колонки) к исходной температуре требуется время порядка 2-5 минут, что в десятки раз больше времени, необходимого для разделения на колонке анализируемой смеси.

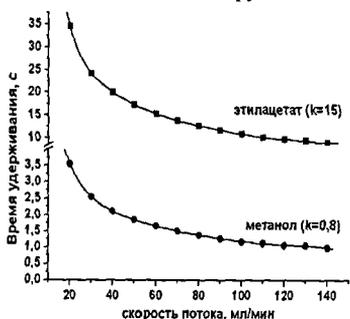


Рис. 13. Зависимость времени удерживания этилацетата и метанола от скорости потока газа-носителя (азот).

ПКК: НФ – ДВБ–стирол, $L = 30$ см

Работа при повышенных скоростях потока на ПКК приводит к изменению времени элюирования веществ в одинаковой степени как для веществ с малым значением фактора ёмкости, так и для веществ с более высоким значением фактора ёмкости (рис. 13). Применение данного способа для ПКК позволяет сократить процесс разделения примерно в 1,5 раза. Однако использование высоких скоростей приводит к проблемам связанных с вводом пробы в колонку и к плохому разрешению пиков вначале хроматограммы.

Программирование потока газа-носителя

по-разному влияет на времена удерживания веществ с различным фактором ёмкости. Чем выше фактор ёмкости компонентов смеси, тем более значительное уменьшение времени разделения можно получить. При использовании высоких скоростей программирования потока можно достигнуть ускорения процесса примерно в 1,5 раза. Программирование потока позволяет избежать проблем, связанных с вводом пробы в колонку, и получить хроматограммы с хорошим разделением всех компонентов смеси.

Наибольшая скорость разделения на поликапиллярных колонках может быть реализована через **одновременное программирование скорости по-**

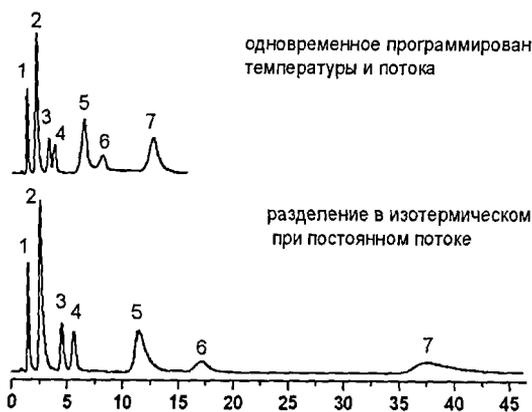


Рис. 14. Хроматограммы разделения смеси веществ:

- одновременное программирование температуры и потока: $T = 110-130^{\circ}\text{C}$, $U = 30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, программирование потока 60 – 240 мл/мин за 30 с;
 - разделение в изотермическом режиме при постоянном потоке: $T = 110^{\circ}\text{C}$, скорость потока 60 мл/мин.
- ПКК: $L = 30$ см, НФ – ДВБ–стирол
 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – нитрометан, 4 – пентан, 5 – бутанон-2, 6 – бензол, 7 – пиридин

тока и температуры. При сохранении хорошего разделения всех пиков на хроматограмме данный способ позволяет ускорить процесс разделения примерно в три раза (рис. 14). Следует заметить, что в полном объеме этот метод еще не может быть реализован в виду технических ограничений, связанных с программированием температуры. Однако, хроматограммы, приведенные на рис. 14, демонстрируют сверхскоростные возможности, которые могут быть реализованы с использованием поликапиллярных пористослойных колонок.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены поликапиллярные газохроматографические колонки (ПКК) с пористым слоем на основе сополимеров дивинилбензола. Колонки позволяют проводить сверхбыстрые разделения веществ, относящихся к широкому кругу органических соединений (углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, эфиров, ароматических и нитросоединений), за время до 20 секунд с эффективностью до 2000 теоретических тарелок при длине колонок 30 сантиметров.
2. Разработаны способы приготовления пористослойных ПКК основанные на синтезе сополимеров дивинилбензол-стирол, дивинилбензол-винилимидазол, дивинилбензол-этиленгликольдиметакрилат внутри капилляра. Показано, что селективность колонок определяется на стадии приготовления полимеризационного раствора путем изменения соотношения мономеров. Установлено, что приготовленные неподвижные фазы относятся к неполярным хроматографическим материалам со значениями полярности от -3,5 до +6 по системе Роршайндера.
3. Впервые в качестве хроматографического материала для капиллярных и поликапиллярных газоадсорбционных колонок был предложен органический сополимер дивинилбензол-винилимидазол (ДВБ-ВИМ). Исследованы хроматографические характеристики колонок с данным сорбентом.
4. Показано, что в газоадсорбционном варианте хроматографии загрузочная ёмкость поликапиллярных колонок примерно на порядок выше, чем у капиллярных. Перегрузка (30% уменьшение максимальной эффективности) ПКК с сополимером ДВБ-ВИМ наступит при введении в нее 0,3 микрограмм вещества, в то время как для капиллярной колонки с неподвижной фазой той же природы при 0,03 микрограмм. Найдено, что загрузочная ёмкость газоадсорбционных ПКК на основе органических сорбентов в 3-10 раз больше, загрузочной ёмкости ПКК на основе неорганических сорбентов (оксида алюминия и оксида кремния).
5. Впервые использованы методы программирования температуры и скорости потока газа-носителя на сверхбыстрых ПКК. Показано, что метод программирования скорости потока газа-носителя приводит к уменьшению времени разделения смесей в 1,5 раза. Найдено, что наибольшая скорость хроматографирования без ухудшения характеристик разделения на поликапиллярных колонках может быть реализована одновременным программированием скорости потока и температуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Патрушев Ю.В., Николаева О.А., Сидельников В.Н. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе дивинилбензольного сополимера. // Журн. физ. химии – 2010. – Т. 84, № 5. – С. 973-977.
2. Патрушев Ю.В., Николаева О.А., Сидельников В.Н. Исследование нагрузки поликапиллярных колонок для хроматографии. // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, №11. – С. 1155-1157.
3. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Исследование структуры и свойств пленок на основе сополимера дивинилбензол-стирол. // Журн. структур. химии – 2010. – Т. 51. – С. 167-170.
4. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Николаева О.А. Экспрессная газовая хроматография на поликапиллярных колонках и ее возможности. // Катализ в промышленности – 2010. – № 3. – С. 7-16.
5. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе сополимера дивинилбензол-винилимидазол. // Журн. физ. химии – 2011. – Т. 85, № 9. – С. 1769-1773.
6. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Поликапиллярные колонки с пористым слоем на основе дивинилбензольного сополимера. // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии», Самара, 2009. С.153.
7. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Исследование загрузочных возможностей поликапиллярных колонок для газовой хроматографии. // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии», Самара, 2009. С.152.
8. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Исследование структуры и свойств пористых пленок на основе сополимера дивинилбензол-стирол. // 1-ая всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2009. С. 324.
9. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Пористослойная капиллярная колонка на основе сополимера дивинилбензол-винилимидазол и ее свойства. // Всероссийская конференция «Хроматография – народному хозяйству», Дзержинск, 2010. С. 61.
10. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Пористослойные колонки на основе сополимера дивинилбензол-винилимидазол. // Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 2010. С. 26.

НИКОЛАЕВА Ольга Александровна

**ПОЛИАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ
СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ДЛЯ СВЕРХБЫСТРОГО
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 21.11.2011. Заказ №124. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5