



УДК 543.544

Новое устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в стеклянную капиллярную колонку методом термической десорбции без криофокусирования пробы

Хабаров В.Б.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 25.03.2012 г.

Аннотация

В статье представлено разработанное устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на термостойком пористом полимерном сорбенте полифенилхиноксалине, в стеклянную капиллярную колонку (СКК) с SE-30 и NaCl методом термической десорбции. Приведены параметры и условия, которые обеспечивают компактный ввод пробы органических веществ в виде узкой зоны из патрона-концентратора в СКК.

Ключевые слова: газовая хроматография, устройство для ввода проб микропримесей органических веществ в капиллярную колонку, стеклянная капиллярная колонка, полифенилхиноксалин, термическая десорбция, патрон-концентратор.

This paper presents the developed device for sample injection of trace organic compounds, concentrated on the heat-resistant polymer sorbent polyphenylquinoxaline in a glass capillary column with SE-30 and NaCl by means of thermal desorption. The parameters and conditions, which provide a compact sample injection of organic matter in the form of a narrow zone from the cartridge-concentrator into a glass capillary column are offered.

Keywords: capillary column, concentrated, device, glass, injection, kryofocusing, method, new, organic substance, polyphenylquinoxaline, thermal desorption

Введение

Проведенные в последние годы исследования обеспечили существенное углубление наших представлений о явлениях, происходящих при вводе пробы в капиллярную колонку (КК). Необходимость использования различных вариантов ввода обусловлена, во-первых, тем, что хроматографирование определяется множеством параметров колонки – ее внутренним диаметром, толщиной пленки и природой неподвижной фазы, ёмкостью колонки, видом и линейной скоростью газаносителя. Во-вторых, современная капиллярная газовая хроматография позволяет анализировать соединения различной летучести и термической устойчивости в широком интервале концентраций. Универсальный оптимальный вариант ввода

пробы в КК до сих пор не разработан. Авторы [1] считают, что в настоящее время не существует и в будущем вряд ли появится устройство или методика, пригодная для ввода любых соединений в любых условиях. Сандра также считает, что универсальной системы ввода пробы до сих пор нет и, по-видимому, никогда не будет [1].

В монографиях [2, 3] подробно рассмотрены различные методы ввода пробы в КК. Обзор систем ввода пробы в КК представлен также в монографии [4].

Эффективное использование разделяющей способности КК возможно лишь при правильном конструктивном решении всех узлов газового хроматографа и, особенно, устройства ввода. Правильный ввод пробы в КК является одним из решающих факторов, от него зависит достоверность получаемых результатов, особенно если разделение проводится при малых вводимых объемах. Устройство ввода, соединяемое с КК, должно независимо от его типа удовлетворять требованиям, изложенным в [5].

Основным требованием к системе ввода пробы в КК является полное соответствие состава пробы, введенной в виде узкой зоны, исходному составу анализируемой смеси [1].

В обзоре [6] при концентрировании микропримесей летучих органических соединений из воздуха и воды использовали капиллярные ловушки (микроловушки) – капилляры из кварца или борсиликатного стекла длиной 5-100 см, внутренним диаметром 0,30-0,53 мм, внутренние стенки которых покрыты микрочастицами сорбентов (активного угля, углеродсодержащих и полимерных). Эти капиллярные ловушки применяются в комбинации с КК (в частности, в системе, обеспечивающей улавливание – термодесорбцию – криофокусирование – термодесорбцию – разделение на КК). Эту же технику используют и при работе с микроловушками, внутренние стенки которых покрыты толстым слоем (пленкой) силиконовых неподвижных фаз (100-150 мкм) [6].

В [7] отмечается, что способ криогенного перецентрирования микропримесей органических веществ из патрона-концентратора методом термической десорбции в охлаждаемый участок КК имеет следующие недостатки:

- мешает проводить анализ вода, содержащаяся в воздухе и других газовых средах, в связи с тем, что происходит замерзание паров воды с образованием пробок в КК;

- происходит образование конденсационного аэрозоля, что приводит к потере части пробы микропримесей органических веществ.

В [6, 8] отмечается, что при концентрировании микропримесей органических веществ в охлаждаемых жидким азотом или сухим льдом ловушках происходит образование аэрозолей и конденсация паров воды.

Для устранения вышеуказанных недостатков, разработано устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, в КК методом термической десорбции без криофокусирования пробы органических веществ в КК [9], которое использовали для исследования.

Цель исследования – изучение эффективности СКК с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) –SE-30 и NaCl при вводе пробы микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в СКК методом термической десорбции в зависимости от температуры десорбции, соотношения линейной скорости газа-носителя в испарительной камере и патроне-концентраторе, расстояния в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК при различных режимах программирования температуры колонки.

Эксперимент

В работе использовали оборудование:

1. Газовый хроматограф серии "3700", исполнение 01 с ПИД (Россия).
2. На газовом хроматографе для кварцевых и стеклянных КК установлен испаритель с делителем потока газа-носителя, изготовленный НИОКТ "Биоэкомониторинг".
3. На газовом хроматографе для нагревания испарителя КК и патрона-концентратора с сорбентом установлены электрические печи, обеспечивающие диапазон температуры от 50 до 400 °С с погрешностью поддержания температуры $\pm 1,5$ °С, из латуни марки ЛС-59-1-Т, изготовленные НИОКТ "Биоэкомониторинг".
4. На газовом хроматографе серии "3700" смонтировано устройство для ввода микропримесей органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, в капиллярную колонку методом термической десорбции [9] по схеме, изображённой на рис. 1 и 2.
5. Для термостатирования стеклянной ячейки, содержащей фторопластовые ампулы с органическими веществами, использовали баню марки ТБ-110, обеспечивающая диапазон температуры от 20 до 90 °С, с погрешностью поддержания температуры $\pm 0,1$ °С (Россия).
6. Ампулы из фторопласта Ф-4МБ (8 x 1 см) с бензолом, толуолом, этилбензолом, кумолом и псевдокумолем (ТУ 301-05-89-90 Россия).
7. Стеклянную ячейку из борсиликатного стекла марки "молибден" для термостатирования фторопластовых ампул с органическими веществами.
8. Регуляторы расхода газа-носителя из газового хроматографа "3700" для создания заданного потока азота через стеклянную ячейку с фторопластовыми ампулами, содержащие органические вещества.
9. СКК из борсиликатного стекла марки "молибден" с НЖФ - SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм), приготовленная в соответствии с [10]. Методика включает последовательную обработку внутренней поверхности капилляра: 5 мл 1 %-ного водного раствора плавиковой кислоты (30 мин), 3 мл дистиллированной воды (30 мин) и 3 мл метанола (20 мин). Затем капилляр заполняют 0,25 %-ным раствором SE-30 в системе растворителей: метанол-тетрагидрофуран (2:1), содержащей 5 мас. % NaCl от количества НЖФ. Наносят SE-30 и NaCl статическим методом высокого давления при температуре термостата 200 °С и температуре устройства предварительного нагрева 400 °С (70 мин).
10. Патроны-концентраторы из нержавеющей стали (длиной 120 мм, внутренним диаметром 1 и 1,5 мм) с термостойким пористым полимерным сорбентом полифенилхиноксалином, фр.0,10-0,16мм [11].

Работа устройства для ввода проб в капиллярную колонку (рис. 1). При проведении анализа кран-переключатель потоков 1 ставят в положение "отбор пробы", патрон-концентратор 2 соединяют с краном-переключателем потоков 1 и полый иглой 3 с помощью металлических бочонков 4 и упорных гаек 5. Патрон-концентратор 2 помещают в электрическую печь 6 для десорбции сконцентрированных органических веществ. При этом игла 3 вводится через мембрану 7 в стеклянную испарительную камеру 8 испарителя 9, а противоположный конец патрона-концентратора герметизируется краном-переключателем потоков. При этом газ-носитель от регуляторов расхода 10 и 11 объединяется и по каналам 12, 13 и 15 проступает в испаритель 9. По окончании термической десорбции кран-переключатель потоков 1 ставят в положение "анализ".

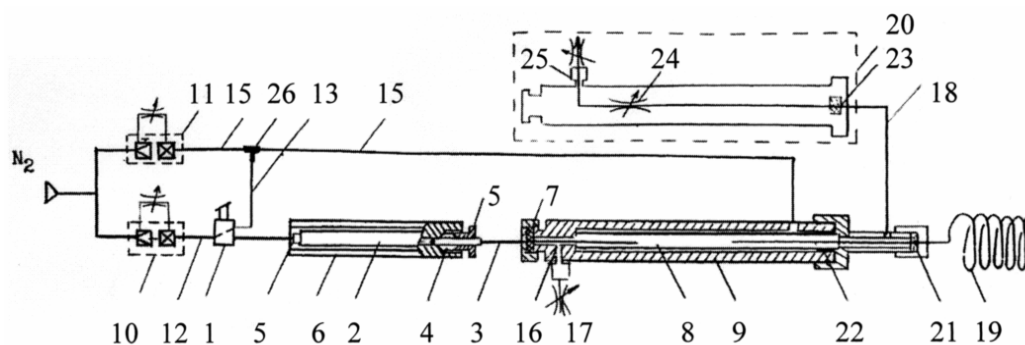


Рис. 1. Устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на сорбентах, в капиллярную колонку.

- 1 – кран-переключатель потоков; 2 – патрон-концентратор; 3 – полая игла;
 4 – металлический бочонок; 5 – упорная гайка; 6 – электрическая печь;
 7 – самоуплотняющаяся мембрана испарителя; 8 – испарительная камера из стекла;
 9 – испаритель; 10, 11 – регуляторы расхода; 12, 13, 15 – каналы газа-носителя в испаритель;
 16 – канал обдува мембраны испарителя; 17, 24, 25 – дроссели;
 18 – канал к делителю потока; 19 – стеклянная капиллярная колонка;
 20 – делитель потока газа-носителя; 21-23 – графитовые уплотнения

При этом газ-носитель от регулятора расхода 10 по каналу 12 поступает в патрон-концентратор 2 и с десорбированными органическими веществами через полую иглу 3 поступает в испарительную камеру 8. Поток газа-носителя от регулятора расхода 11 по каналу 15 поступает в испаритель 9 и часть потока газа-носителя обдувает мембрану 7 и сбрасывается по каналу 16 и дроссель 17 в атмосферу. Другая часть потока газа-носителя поступает в испарительную камеру 8 и продувает объём, образующийся между каналом 16 и отверстием иглы 3 патрона-концентратора 2. Далее поток газа-носителя от регулятора расхода 10, содержащий десорбированные органические вещества из патрона-концентратора 2, и поток газа-носителя от регулятора расхода 11 смешиваются в испарительной камере 8 и поступают в делитель потока 18 и СКК 19. По окончании газохроматографического анализа кран-переключатель потоков ставят в положение "отбор пробы". Одновременно патрон-концентратор вынимают из электрической печи и иглу из испарителя, противоположный конец патрона-концентратора отсоединяют от крана-переключателя потоков и используют для последующего концентрирования.

Создание динамическим методом в потоке азота градуировочных смесей органических веществ. Для этого использовали ампулы из фторопласта Ф-4МБ (8 x 1 см), в которые вводили по 1,5 мл бензола, толуола, этилбензола, кумола и псевдокумола. Ампулы запаивали и помещали в стеклянную ячейку при температуре 60 °С с погрешностью поддержания температуры $\pm 0,1$ °С, через которую подавали азот со скоростью 10 см³/мин. Динамическое равновесие выделения веществ из фторопластовых ампул устанавливалось в течение 3-х суток. После этого к выходу стеклянной ячейки подсоединяли патроны-концентраторы (длиной 120 мм, внутренним диаметром 1 и 1,5 мм) с термостойким пористым полимерным сорбентом полифенилхиноксалином, фр. 0,1-0,16 мм 7 [11] и прокачивали парогазовую пробу объёмом 10-40 см³.

Газохроматографический анализ смеси органических веществ, сконцентрированных из диффузионной ячейки в патроны-концентраторы с полифенилхиноксалином и термически десорбированных в СКК с НЖФ - SE-30 и NaCl проводили в изотермическом режиме и при программировании температуры

колонки с применением устройства [9], которое смонтировано на газовом хроматографе по схеме, изображённой на рис. 2.

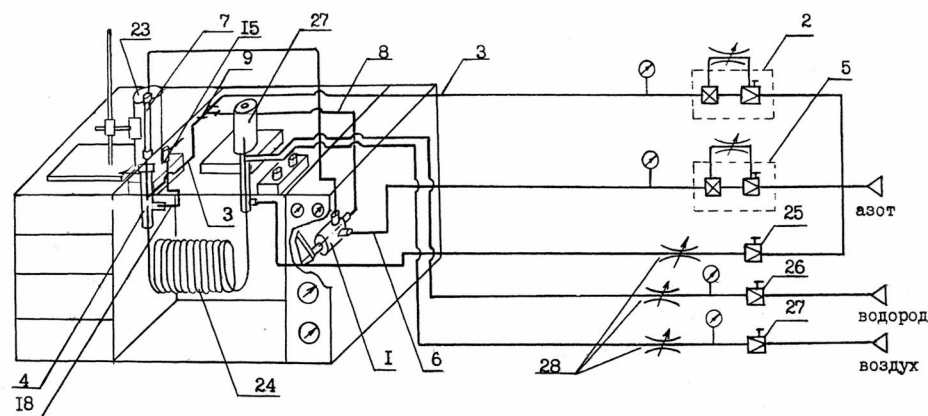


Рис. 2. Схема анализа сконцентрированных летучих органических веществ из патрона-концентратора на капиллярной колонке.

1 – кран-переключатель потоков; 2 и 5 – регуляторы расхода; 3 – канал газа-носителя в испаритель; 4 – испаритель; 6 – канал газа-носителя к крану-переключателю потоков; 7 – патрон-концентратор; 8 – канал газа-носителя в испаритель от регулятора расхода (5); 9 – тройник; 15 – делитель потока газа-носителя; 18 – канал газа-носителя от испарителя к делителю потока; 23 – электрическая печь; 24 – стеклянная капиллярная колонка; 25, 26 и 27 – регуляторы давления; 28 – игольчатые дроссели

Условия проведения анализа. Анализ на СКК с НЖФ - SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм) проводили в изотермическом режиме при температуре 80 °С и в режиме программирования температуры: 40 °С - 0,5-1 мин и 25 °С - 1 мин и программировании до 80 °С со скоростью 3 °С/мин. Температура: испарителя 190 °С, детектора 190 °С; расход газа-носителя азота через колонку 1,3 см³/мин; обдув самоуплотняющейся мембраны испарителя 1 см³/мин; расход водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; чувствительность на электрометре 2×10^{-11} (8-128) А. Патроны-концентраторы из нержавеющей стали (длиной 120 мм, внутренним диаметром 1 и 1,5 мм) с термостойким пористым полимерным сорбентом полифенилхиноксалином, фр.0,10-0,16мм; температура десорбции 220-250 °С, время десорбции 10 мин.

Для обеспечения высокой чувствительности анализа в ПИД газового хроматографа дополнительно подавали азот 28,5 см³/мин.

Расход газа-носителя азота:

– через патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) 6 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 1,05 см³/мин, при этом линейная скорость газа-носителя в испарительной камере составляет 50 % от линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе; через делитель потока испарителя на входе в колонку 5,75 см³/мин, при этом достигается соотношение деления потока газа-носителя на входе в колонку 1:4,42;

– через патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) 6 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 1,66 см³/мин, при этом линейная скорость газа-носителя в испарительной камере составляет 64,9 % от линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе; через делитель потока испарителя на входе в колонку 6,36 см³/мин;

– через патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) 6 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 0,45 см³/мин, при этом линейная скорость газа-носителя в испарительной камере составляет 45,7 % от линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе; через делитель потока испарителя на входе в колонку 5,15 см³/мин;

– через патрон-концентратор (120 x 1 мм) 2,67 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 4,38 см³/мин, при этом линейная скорость газа-носителя в испарительной камере составляет 50 % от линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе; через делитель потока испарителя на входе в колонку 5,75 см³/мин.

В табл. 1 приведены данные по эффективности СКК с SE-30 и NaCl органических веществ – бензола, толуола, этилбензола, кумола и псевдокумола, содержащихся в метилэтилкетоне при различных режимах температуры колонки .

В табл. 2-4 приведены данные по изменению эффективности СКК с SE-30 и NaCl при вводе пробы микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в СКК методом термической десорбции в зависимости от температуры десорбции, соотношения линейной скорости газа-носителя в испарительной камере и патроне-концентраторе, расстояния в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК при различных режимах программирования температуры колонки.

Обсуждение результатов

Методика приготовления для газожидкостной хроматографии СКК с НЖФ - SE-30, из раствора фазы, содержащей NaCl статическим методом высокого давления, обеспечивает равномерное покрытие солью адсорбционно активной стеклянной поверхности капилляра и обеспечивает готовить высокоэффективные колонки для анализа органических соединений [10], это подтверждают хроматограмма на рис. 3 и табл. 1.

В табл. 1 приведены данные эффективности СКК при анализе из шприца "Газохром-101" органических веществ – бензола, толуола, этилбензола, кумола и псевдокумола, содержащихся в метилэтилкетоне, на газовом хроматографе, в котором испарительная камера выполнена из стекла, внутренним диаметром 2,3 мм.

Из результатов табл. 1 следует, что при анализе шприцом эталонных органических веществ, содержащихся в метилэтилкетоне, при делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42 и расстоянии в испарительной камере между иглой шприца и СКК 8 см, обеспечивается высокая эффективность разделения ароматических соединений.

Высокая эффективность СКК при анализе органических веществ достигается при программировании температуры колонки 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин по сравнению с программированием температуры колонки 40 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин повышается по бензолу на 35 %, толуолу - 17 %, кумолу - 18 %, не изменяется по этилбензолу и псевдокумолу.

Эффективность СКК при программировании температуры колонки 25 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин по сравнению с программированием температуры колонки 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин повышается по бензолу на 6 %, толуолу - 22 %, этилбензолу - 32 %, кумолу - 25 % и

псевдокумолу - 30 %.

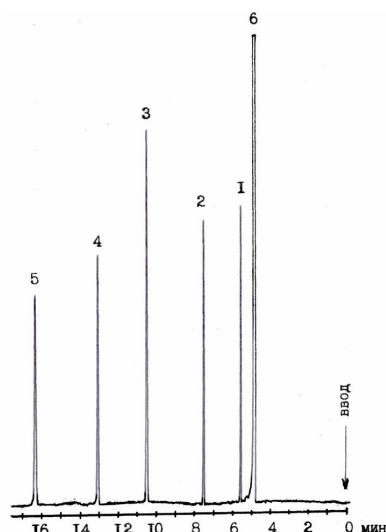


Рис. 3. Хроматограмма органических веществ – бензола 1, толуола 2, этилбензола 3, кумола 4 и псевдокумола 5, содержащихся в метилэтилкетоне 6, полученная при анализе на СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм). Расход азота через колонку 1,3 см³/мин, делитель потока испарителя на входе в колонку 5,75 см³/мин, деление потока азота 1:4,42; расход в ПИД водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин, азота 28,5 см³/мин; температура: колонки 40 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3°/мин, испарителя 190 °С, ПИД 190 °С; чувствительность на электрометре - 2 x 10⁻¹¹ (8 - 16) А.

Таблица 1. Эффективность СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм) при анализе из шприца "Газохром-101" органических веществ, содержащихся в метилэтилкетоне, при делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42 в изотермическом режиме и программировании температуры колонки, N - ЧТТ на 1 м и Н - ВЭТТ, мм

Определяемое вещество	Температура колонки, °С									
	80 °С		40 °С - 0,5 мин, до 80°С 3 °С/мин		40 °С - 1 мин, до 80 °С 3 °С/мин		25 °С - 1 мин, до 80 °С 3 °С/мин		Относительное изменение эффективности СКК, %	
	N	H	N	H	N	H	N	H	*N	**N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Бензол	912	1.20	1711	0.59	1269	0.79	1813	0.55	135	106
Толуол	1270	0.79	2322	0.43	1984	0.50	2824	0.35	117	122
Этилбензол	1752	0.57	3361	0.30	3395	0.30	4430	0.23	99	132
Кумол	2008	0.50	4646	0.22	3933	0.25	5794	0.17	118	125
Псевдокумол	2107	0.46	4851	0.21	4983	0.20	6314	0.16	98	130

$\% = \frac{N(n4) \cdot 100}{N(n6)}$ ** $\% = \frac{N(n8) \cdot 100}{N(n4)}$ Расстояние в испарительной камере между иглой шприца и СКК 8 см.

Термостойкий пористый полимерный сорбент полифенилхиноксалин для концентрирования органических веществ. Для определения органических веществ, выделяющихся из композиционных строительных материалов и из газовых сред, необходимы термостойкие пористые полимерные сорбенты, обеспечивающие неизменность состава определяемых веществ при концентрировании и термической десорбции при температурах 150-250 °С.

Для концентрирования из воздуха альдегидов, спиртов, ароматических, предельных, непредельных углеводородов и спиртов исследовались термостойкие пористые полимерные сорбенты – полифенилхиноксалин и тенакс GC, физические свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физические свойства термостойких пористых полимерных сорбентов

Сорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, Å	Объём пор, см ³ /г	Насыпная масса, г/см ³	Температурный предел использования, °С
Полифенилхиноксалин	68,1	1600	1,25	0,13	320
**Тенакс GC	18,6	1400	-	0,23	400

*Полифенилхиноксалин синтезирован взаимодействием эквимолекулярных количеств 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в растворе хлороформа и высажен из раствора в ацетон в форме регулярных частичек [11]. **Тенакс GC – поли-*n*-2,6-дифенилфениленоксид [12, с. 18].

Сорбционная емкость сорбентов оценивалась по величинам удельных объемов удерживания (V_g) сорбатов при температуре концентрирования 20 °С (табл. 3).

Таблица 3. Теплоты адсорбции (Q_a , кДж/моль) и удельные объемы удерживания (V_g , см³/г) сорбатов на полифенилхиноксалине и тенаксе GC при температуре 20 °С

Сорбаты	Температура кипения, °С	Полифенилхиноксалин		Тенакс GC	
		Q_a	$V_g \times 10^3$	Q_a	$V_g \times 10^3$
Формальдегид	-13.0	43.0	457	40.8	57
Метанол	+64.5	43.9	11345	40.9	231
Вода	+100.0	9.7	1377	-	-
Винилхлорид	-13.9	45.2	2.7	40.4	0.5
Бензол	+80.1	60.9	219.0	52.1	63
Гептен-1	+94.0	82.9	3286	65.0	74
Толуол	+110.6	81.8	10893	62.5	134
Этилбензол	+136.15	100.4	285420	71.1	762
Кумол	+152.39	98.8	345274	79.8	3143
Анизол	+155.0	94.7	206374	79.9	3819
Мезитилен	+164.7	106.5	1295990	81.1	4996
Циклогексанон	+155.0	89.9	94816	79.4	2752
Псевдокумол	+169.35	113.8	4878150	82.2	6859

Из табл. 3 видно, что полифенилхиноксалин по сравнению с тенаксом GC отличаются более высокой сорбционной емкостью и теплотами адсорбции по

отношению к приведенным органическим веществам, определяемым в воздухе при санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов – древесно-стружечных плит, древесно-волоконистых плит, фанеры на основе карбамидо-, меламино-, фенолоформальдегидных смол, поливинилхлорида, полистирола. Это позволяет накапливать в патроне-концентраторе значительные количества указанных компонентов и является преимуществом полифенилхиноксалина по сравнению с тенаксом GC.

В таб. 4 приведены данные по изменению эффективности СКК с SE-30 и NaCl от соотношения линейной скорости газа-носителя в испарительной камере и патроне-концентраторе при вводе пробы органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в СКК методом термической десорбции.

Таблица 4. Зависимость эффективности СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм) от соотношения линейных скоростей газа-носителя ($V_{л}$) в испарительной камере и патроне-концентраторе с полифенилхиноксалином, фр.0,10-0,16мм, при вводе пробы органических веществ методом термической десорбции, N - ЧТТ на 1 м и Н - ВЭТТ, мм

Определяемое вещество	Патрон-концентратор с полифенилхиноксалином								Относительное изменение эффективности СКК, %	
	120 x 1,5 мм				120 x 1 мм					
	V _л в испарительной камере составляет в % от V _л в патроне-концентраторе									
	46 %		50 %		62 %		50 %		46 %	62 %
	N	H	N	H	N	H	N	H	N	N
Бензол	503	2.0	518	1.9	506	2.0	542	1.9	97	98
Толуол	840	1.2	852	1.2	808	1.2	851	1.2	99	95
Этилбензол	933	1.1	1044	1.0	1007	1.0	1159	0.9	89	97
Кумол	982	1.0	1135	0.9	988	1.0	1160	0.9	87	87
Псевдокумол	963	1.0	1093	0.9	1076	0.9	1168	0.9	88	99

Температура: колонки 80 °С, десорбции 240 °С; время десорбции 10 мин. Расстояние в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК 8 см.

Из табл. 4 следует, что наиболее высокая эффективность разделения органических веществ на СКК достигается при создании линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и достигается такое соотношение линейных скоростей при соотношении внутренних диаметров патрона-концентратора и испарительной камеры равном 1:1,5 (см. рис. 4).

Использовать патрон-концентратор с внутренним диаметром более 1,5 мм для ввода проб в КК нецелесообразно в связи с тем, что невозможно обеспечить в испарительной камере (внутренним диаметром 2,3 мм) хроматографа линейную скорость газа-носителя, равную 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе.

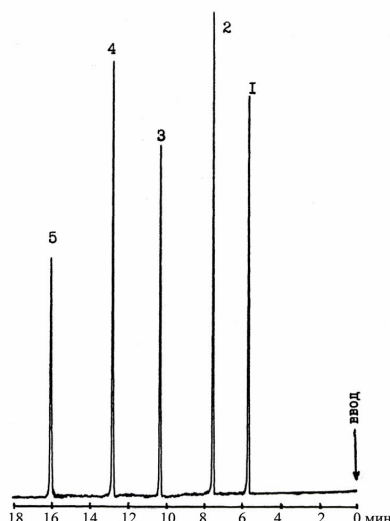


Рис. 4. Хроматограмма органических веществ – бензола 1, толуола 2, этилбензола 3, кумола 4 и псевдокумола 5, сконцентрированных в патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) с полифенилхиноксалином и десорбированных в СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм 0,19 мкм) при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50% линейной скорости газа-носителя в патрон-концентраторе и делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42. Расход азота: через колонку 1,3 см³/мин, патрон-концентратор 6 см³/мин, между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 1,05 см³/мин, делитель потока на входе в колонку 5,75 см³/мин; температура: колонки 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °/мин, испарителя 90 °С, ПИД 190 °С, десорбции 240 °С; время десорбции 10 мин.

В табл. 5 приведены данные по изменению эффективности СКК с SE-30 и NaCl при вводе методом термической десорбции из патрона-концентратора, сконцентрированной пробы органических веществ на полифенилхиноксалине, в СКК в зависимости от расстояния в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК.

Таблица 5. Зависимость эффективности СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм) от расстояния между иглой патрона-концентратора с полифенилхиноксалином и СКК в испарительной камере при вводе сконцентрированной пробы органических веществ методом термической десорбции при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патрон-концентраторе, N - ЧТТ на 1 м и Н - ВЭТТ, мм

Определяемое вещество	Расстояние между иглой патрона-концентратора и СКК в испарителе, см									
	10		8		5,5		3,5		1,5	
	N	H	N	H	N	H	N	H	N	H
Бензол	537	1,86	518	1,93	495	2,02	466	2,15	464	2,16
Толуол	907	1,10	852	1,17	685	1,46	551	1,82	553	1,81
Этилбензол	1160	0,86	1044	0,96	990	1,01	850	1,18	736	1,36
Кумол	1043	0,96	1135	0,88	968	1,03	852	1,17	805	1,24
Псевдокумол	1060	0,94	1093	0,92	1000	1,00	998	1,00	899	1,11

Патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) с полифенилхиноксалином, фр.0,10-0,16 мм. Температура: колонки 80 °С, десорбции 240 °С; время десорбции 10 мин.

Из табл. 5 следует, что при вводе методом термической десорбции сконцентрированной пробы органических веществ из патрона-концентратора с полифенилхиноксалином в СКК с SE-30 и NaCl при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42, эффективность СКК зависит от расстояния в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК. Наибольшая эффективность СКК при анализе бензола, толуола и этилбензола достигается при положении в испарительной камере иглы патрона-концентратора и СКК на расстоянии 10 см, а кумола и псевдокумола – 8 см. Из этого следует, что оптимальная эффективность СКК при анализе органических веществ, сконцентрированных на сорбенте в патроне-концентраторе и введенных в СКК методом термической десорбции, достигается при положении в испарительной камере иглы патрона-концентратора и СКК на расстоянии 8-10 см.

В табл. 6 приведены данные по изменению эффективности СКК с SE-30 и NaCl при вводе методом термической десорбции при температуре 220-250 °С из патрона-концентратора, сконцентрированной пробы органических веществ на полифенилхиноксалине, в СКК при различных режимах программирования температуры колонки.

Таблица 6. Зависимость эффективности СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм x 0,19 мкм) от температуры десорбции сконцентрированной пробы органических веществ из патрона-концентратора и режима программирования температуры СКК при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, N - ЧТТ на 1 м и Н - ВЭТТ, мм

Определяемое вещество	Температура десорбции сконцентрированной пробы, °С											
	220		230		240		250		240		240	
	Режимы программирования температуры колонки											
	40 °С - 0,5 мин, до 80 °С 3 °С/мин								40°С- 1 мин, до 80 °С 3 °С/мин		25°С- 1 мин, до 80 °С 3 °С/мин	
	N	Н	N	Н	N	Н	N	Н	N	Н	N	Н
Бензол	496	2.02	678	1.48	733	1.36	733	1.48	733	1.36	1064	0.94
Толуол	1272	0.71	1370	0.73	1560	0.64	1560	0.64	1511	0.66	2578	0.39
Этилбензол	2300	0.44	2583	0.39	2709	0.37	2709	0.37	2387	0.42	4892	0.20
Кумол	3167	0.32	3440	0.29	4052	0.25	4052	0.25	3393	0.30	5914	0.17
Псевдокумол	3672	0.27	3904	0.26	4441	0.23	4441	0.23	4371	0.23	6391	0.16

Патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) с полифенилхиноксалином, фр.0,10-0,16 мм. Расстояние в испарительной камере между иглой патрона-концентратора и СКК 8 см. Время десорбции 10 мин.

Из табл. 6 следует, что при вводе методом термической десорбции сконцентрированной пробы органических веществ из патрона-концентратора в СКК при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42, эффективность СКК зависит от температуры десорбции и колонки. При программировании температуры СКК 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин и десорбции сконцентрированной пробы органических веществ при температуре 240-250 °С, эффективность СКК не изменяется и является оптимальной.

При десорбции из патрона-концентратора сконцентрированной пробы органических веществ при температуре 240 °С и анализе при температуре колонки 25 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин, по сравнению с температурой колонки 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин, эффективность СКК повышается по бензолу на 45 %, толуолу - 62 %, этилбензолу - 81 %, кумолу - 46 % и псевдокумолу - 44 %.

На хроматограммах рис. 4 и 5 видно, что наименьшее размывание задней границы пиков определяемых органических веществ при газохроматографическом анализе на СКК достигается при программировании температуры колонки 40 °С - 0,5 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин.

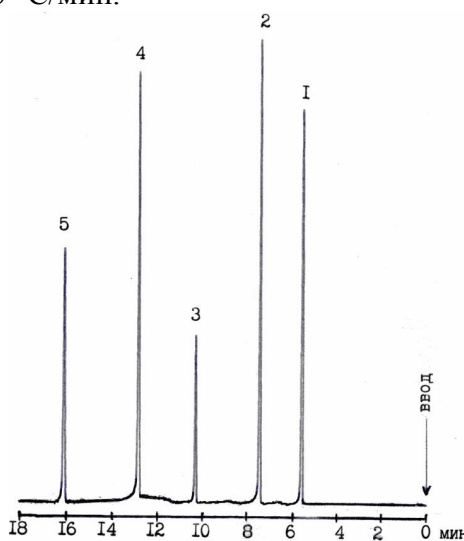


Рис. 5. Хроматограмма органических веществ – бензола 1, толуола 2, этилбензола 3, кумола 4 и псевдокумола 5, сконцентрированных в патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) с полифенилхиноксалином и десорбированных в СКК с SE-30 и NaCl (53 м x 0,32 мм 0,19 мкм) при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50% линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42. Расход азота: через колонку 1,3 см³/мин, патрон-концентратор 6 см³/мин, между иглой патрона-концентратора и каналом обдува мембраны испарителя 1,05 см³/мин, делитель потока на входе в колонку 5,75 см³/мин; температура: колонки 40 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин, испарителя 90 °С, ПИД 190 °С, десорбции 240 °С; время десорбции 10 мин.

При сравнении результатов анализа на СКК с SE-30 и NaCl органических веществ, сконцентрированных из диффузионной ячейки, в патрон-концентратор (120 x 1,5 мм) с полифенилхиноксалином, фр. 0,10-0,16 мм, и введенных в СКК методом термической десорбции при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50 % линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе при температуре колонки 25 °С - 1 мин, до 80 °С со скоростью 3 °С/мин (табл. 6) с результатами анализа шприцом органических веществ, содержащихся в метилэтилкетоне, при тех же условиях анализа (табл. 1), эффективность СКК снижается по бензолу на 70 % и толуолу – 9 % и не изменяется по кумолу и псевдокумолу.

Разработанное устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в СКК методом термической десорбции по сравнению с известными устройствами имеет следующие преимущества:

- обеспечивает использовать отечественные газовые хроматографы с кварцевыми и стеклянными КК для анализа микропримесей органических веществ из газов, что расширяет область их применения для анализа органических микропримесей;

- исключает криогенное фокусирование сконцентрированной пробы органических веществ в начальной части КК;

- позволяет проводить ввод сконцентрированной пробы из патрона-концентратора в СКК в виде узкой зоны в изотермическом режиме при плюсовой температуре;

- исключает влияние летучих веществ, выделяющихся из самоуплотняющейся мембраны испарителя на результаты анализа;

- обеспечивает герметизацию патрона-концентратора с краном-переключателем потоков и иглой с помощью металлических бочонков и, как следствие, повышает надежность работы устройства;

- обеспечивает высокую воспроизводимость ввода проб в капиллярную колонку при делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42, а также высокую чувствительность анализа за счёт уменьшения деления потока газа-носителя на входе в КК.

В [13-15] показано, что применение разработанного устройства для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в СКК с SE-30 и NaCl методом термической десорбции, обеспечило получить достоверные санитарно-химические характеристики в моделируемых условиях эксплуатации массива древесины сосны, берёзы и фанеры на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол.

В [15] показано, что санитарно-химические характеристики в моделируемых условиях эксплуатации фанеры из шпона берёзы на основе карбамидо- и фенолоформальдегидных смол зависят от вида теплоносителя при сушки шпона в паровой и газовой сушилке. Фанера из шпона берёзы, высушенного в паровой сушилке выделяет 18, высушенный в газовой сушилке – 26 (при сжигании природного газа) и 60 (при сжигании древесины) органических веществ.

Заключение

Разработанное устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на термостойком пористом полимерном сорбенте

полифенилхиноксалине, в СКК с НЖФ - SE-30 и NaCl методом термической десорбции при температуре 240 °С при линейной скорости газа-носителя в испарительной камере, равной 50% линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе и делении потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:4,42, обеспечивает определять микропримеси органические вещества в газовых средах и выделяющихся из композиционных строительных материалов в моделируемых условиях эксплуатации для решения проблемы разработки и производства нетоксичных материалов.

Термостойкий пористый полимерный сорбент полифенилхиноксалин по сравнению с тенаксом GC отличаются более высокой сорбционной емкостью и теплотами адсорбции по отношению органическим веществам, выделяющимся при санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов на основе карбамидо-, меламино-, фенолоформальдегидных смол, поливинилхлорида и полистирола. Это позволяет накапливать в патроне-концентраторе с полифенилхиноксалином значительные количества органических веществ, которые определяются при использовании разработанного устройства для ввода проб в СКК методом термической десорбции.

Методика приготовления для газожидкостной хроматографии СКК с НЖФ - SE-30 из раствора фазы, содержащей NaCl статическим методом высокого давления, обеспечивает равномерное покрытие солью адсорбционно активной стеклянной поверхности капилляра и позволяет готовить высокоэффективные СКК для анализа органических соединений.

Список литературы

1. Хайвер К., Ньютон Б., Сандра П., Уилсон М., Смит Э.Б., Снайдер У.Д., Гудли П., Лейбранд Р., Филипс Р.Дж., Гирхарт Р., Сандерс У.Дж. Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Мир, 1993. 288 с.
2. Grob K. Classical Split and Splitless Injector in Capillary GC. Heidelberg: Dr.A.Huethig, 1986.
3. Grob K. On-Column Injector in Capillary GC. Heidelberg: Dr.A.Huethig, 1987.
4. Sandra P. Sample Injection in Capillary Gas Chromatography, Vol. 1-2. Heidelberg: Dr.A.Huethig, 1985.
5. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 222 с.
6. Другов Ю.С. Успехи в газохроматографическом определении загрязнений воздуха // ЖАХ. 1994. Т. 49. N 12. С.1252-1278.
7. Bertsch W., Chang R.C., Zlatkis A. The Determination of Organic Volatiles in Air Pollution Studies: Characterization of Profiles // J. Chromatogr. Sci., 1974. V. 12. P.175-182.
8. Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии, том 10. Сб. науч. трудов Института геохимии и аналитической химии под ред. Кузьмина Н.М., М.: Наука, 1990. 280 с.
9. Хабаров В.Б., Ковба И.Т., Сакодынский К.И. Устройство для ввода проб в капиллярную колонку. А.С. СССР № 1341575. МКИ G01N 30/08. Бюл. 1987. № 36.
10. Самусенко А.Л., Головня Р.В., Хабаров В.Б., Аэров А.Ф. Способ приготовления стеклянных капиллярных колонок для газожидкостной хроматографии. А.С. СССР № 1111101. МКИ G01N 31/08. Бюл. 1984. № 32.

-
11. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И., Забельников Н.С. Сорбент для газовой хроматографии. А.С. СССР № 699422. Бюл. 1979. № 43.
 12. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977, 166 с.
 13. Хабаров В.Б. Использование метода газовой хроматографии для санитарно-химической оценки экспортной фанеры // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2008. № 4. С. 14-18.
 14. Хабаров В.Б., Панина Л.И. Особенности санитарно-химической оценки огнезащищённой фанеры методом газовой хроматографии // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2008. № 5. С. 8-11.
 15. Хабаров В.Б. Применение газовой хроматографии при контроле санитарно-химических характеристик древесины сосны, берёзы и фанеры из шпона берёзы // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2009. № 1. С. 14-18
-

Хабаров Виктор Борисович – к.х.н., ст. научный сотрудник, Федеральное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, тел.: 8(495)9554668

Khabarov Victor B. – Candidat of Chemistry, senior research worker, Federal State Budgetary Foundation of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: Khabarov@phyche.ac.ru