



УДК 543.544

Нанесение неполярных силиконовых неподвижных фаз на поликапиллярные колонки с использованием золь-гель метода

© 2019 Науменко И.И.¹, Ефименко А.П.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

²ООО «Мультихром», Новосибирск

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2227

Высокоэффективные поликапиллярные колонки (ПКК) с иммобилизованными неподвижными фазами (НФ) получены нанесением на многоканальные трубки (МКТ) неполярных полисилоксанов PS 347.5 и SE-54 динамическим способом с использованием золь-гель технологий. При применении свежеприготовленного золь-геля степень иммобилизации НФ составляет более 86%. Полученные колонки демонстрируют повышенную термостойкость и пониженный уровень фона, вызванный уносом НФ

Ключевые слова: скоростная газовая хроматография, поликапиллярные колонки, нанесение неподвижных фаз, золь-гель метод, неполярные полисилоксаны.

Application of sol-gel method in unpolar polysiloxanes coating to multicapillary columns

© 2019 Naumenko I.I.¹, Efimenko A.P.²

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS)

²Multichrom Ltd., Novosibirsk

Due to their chemical inertness, wide operating temperature range, and low volatility, non-polar dimethyl- and methylphenyl polysiloxanes are some of the most frequently used stationary phases in gas chromatographic practice. Commercial multicapillary columns with polydimethylsiloxanes SE-30 (or OV-1) and phenyldimethylsiloxanes SE-54 (or OV-5) are well known, but their upper operating limit is 250°C, which is significantly lower than the stated thermal stability of the stationary phases themselves. The high-efficient multicapillary column preparation method using the polyethylene glycol stationary phase and the sol-gel technology was proposed earlier. This method allows to increase the thermal stability and to reduce the column bleed. The possibility of coating the multicapillary columns with non-polar silicone stationary phases using the sol-gel method was examined in order to prepare the columns with improved performance characteristics.

In the current study, straight multichannel hexagonal tubes with an apothem of 2.2 mm and a capillary diameter of ~40 μm were used as the source material. The precursor used for the application of polydimethylsiloxane was prepared from OH-terminated polysiloxane PS 347.5 and polymethylhydrosiloxane, with trimethoxymethylsilane as a crosslinking agent, and trifluoroacetic acid as a catalyst. The precursor composed of the stationary phase SE-54, trimethoxymethylsilane and trifluoroacetic acid and methylene chloride was used for the applying of SE-54. After adding all the components, the mixture was kept for a while for the sol-gel to be ready.

The static low-pressure application of the PS 347.5 stationary phase from a solution obtained by diluting of the corresponding precursor with hexane or chloroform led to an unsatisfactory result, due to capillary blockage during the solvent removal. Under similar conditions, the use of the SE-54 stationary phase based sol-gel provided for the smooth coating procedure, however the obtained columns lacked efficiency. The stationary phase immobilization degree for various columns ranged within 49-77%, which is less than is desirable for the stable work of the column. Since the static coating method did not allow to produce multicapillary columns with satisfactory characteristics, attempts were made to use the dynamic method of applying stationary phases to multicapillary columns.

It is theoretically shown that dynamic coating performed by moving a short plug of a stationary phase solution along a multicapillary is correlated, that is, the thickness of the resulting film in the capillary depends on its cross-section, and a thicker film of the stationary phase forms in the wider capillary.

It was established experimentally that with the speed of the undiluted precursor plug within 14-20 and 37-45 mm/s for the stationary phases PS 347.5 and SE-54, respectively, after dynamic coating and subsequent conditioning, multicapillary columns with high efficiency were obtained (3200-3500 theoretical plates on dodecane). In both cases, the process suffered from insufficient reproducibility, often inefficient columns were obtained, and the shape of chromatographic peaks also frequently differed from the Gaussian curve. A comparison of the commercial SE-30 column with one of the columns prepared with the PS 347.5 stationary phase showed the closeness of their chromatographic characteristics. However, the latter had slightly higher polarity.

Using a freshly prepared sol-gel, the immobilization degree of the stationary phase for the studied columns was 86-92 and 90-97% for silicones PS347.5 and SE-54, respectively. The prepared columns showed a slight activity to alcohols. This may be due to the presence of free silanol groups in the products of the hydrolysis and polycondensation of trimethoxymethylsilane.

It was shown that columns with both types of stationary phases withstand heating in an inert gas flow for several hours at 300°C without significant loss of efficiency. It was established that for the sol-gel multicapillary columns at 300°C the bleed level (caused by stationary phase breaking down) is about an order of magnitude lower than that of commercial columns with similar stationary phases. The increased thermal stability and lower bleed of the columns can be explained by the formation of a stable spatial organic-inorganic copolymer of polysilicic acid and polysiloxanes on the capillary surface.

Keywords: high speed gas chromatography, multicapillary columns, stationary phase coating, sol-gel method, unpolar polysiloxanes.

Введение

Неполярные диметил- и фенилметилполисилоксаны относятся к числу наиболее часто применяемых НФ в газовой хроматографии [1-3]. Это связано с их химической инертностью, широким диапазоном температуры эксплуатации, низкой летучестью по сравнению с другими НФ, что способствует их использованию в области высоких температур (до 350°C и выше), при программировании температуры колонки, для работы с высокочувствительными детекторами и в других приложениях. Выпускают и поликапиллярные колонки с НФ SE-30 или OV-1 (полидиметилсилоксаны) и с SE-54 или OV-5 (5%-фенил-95%-метилполисилоксаны), нанесенными на МКТ с различными типоразмерами [4]. Однако их производитель рекомендует работать с этими ПКТ до температуры 250°C [4], что существенно ниже верхнего предела эксплуатации нанесенных НФ [5]. В предыдущем сообщении [6] приведен способ приготовления прямых ПКТ со среднеполярной НФ полиэтиленгликоль с привлечением золь-гель технологий. Описанные колонки обладают повышенной термостойкостью и пониженным уровнем фона, что было связано с иммобилизацией пленок НФ. С целью получения колонок с улучшенными эксплуатационными характеристиками, исследована возможность нанесения на ПКТ неполярных силиконовых НФ с применением золь-гель метода.

Приготовление капиллярных колонок с неполярными силиконами с привлечением золь-гель технологий приведено в работах [7-9]. Для нанесения пленок НФ применяли прекурсоры, составленные из силиконовых полимеров, в частности, полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов со свободными ОН-группами; дезактиви-

рующих реагентов (полигидросилоксаны и гексаметилдисилазан), сшивающих реагентов (тетраэтоксисилан, триметоксиметилсилан (ТММС) и другие) и катализатора в подходящем растворителе. В процессе протекающих золь-гель реакций образовывался органо-неорганический полимер на основе поликремниевой кислоты, включающий в себя молекулы неподвижной фазы. При использовании этих прекурсоров на поверхности капилляров получали пленки неэкстрагируемой НФ, обладающей повышенной термостойкостью.

В наших исследованиях для приготовления колонок с НФ типа SE-30 применяли прекурсоры на базе полидиметилсилоксана PS 347.5 со свободными концевыми ОН-группами. Ввиду отсутствия доступных полифенилметилсилоксанов со свободными ОН-группами, для этих целей воспользовались силиконом SE-54.

Эксперимент

В работе использованы полидиметилсилоксан PS 347.5 производства фирмы «Fluka», силикон SE-54 («Supelco»), ТММС («Fluka»), поли(метилгидросилоксан) («Aldrich»), трифторуксусная кислота («Вектон») и растворители квалификации х.ч.

Нанесение проводили на предоставленные фирмой ООО «Мультихром» (Новосибирск) прямые МКТ длиной около 28-30 см с 40 мкм капиллярами, поверхность которых дезактивирована гексаметилдисилазаном.

Прекурсор для нанесения полидиметилсилоксана готовили следующим образом: во флакон с плотно завинчивающейся крышкой помещали 0.218 г силикона PS 347.5, 0.05 г поли(метилгидросилоксана), 100 мкл ТММС и 500 мкл хлористого метилена, флакон закрывали и погружали примерно на $\frac{1}{4}$ часть в ультразвуковую ванну с водой и включали ультразвуковую обработку на ~20 мин, затем добавляли 100 мкл 95% водного раствора трифторуксусной кислоты, после чего смесь становилась менее вязкой. Воздействие ультразвуком продолжали еще 20 мин.

Золь-гель на основе силикона SE-54 готовили аналогично из 0.109 г НФ SE-54 в 500 мкм хлористого метилена, 50 мкл ТММС и 50 мкл 95% водного раствора трифторуксусной кислоты. При подготовке растворов использовали ультразвуковую ванну Cole-Parmer 8891.

Тестирование и кондиционирование ПКК проводили на хроматографе Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором. После нанесения НФ колонки продували потоком инертного газа (~40 см³/мин, азот) в течение нескольких минут при комнатной температуре, кондиционировали в режиме повышения температуры от 40 до 250°C (10°C/мин), выдерживали при конечной температуре 1 ч и хроматографировали при 100°C как описано ранее [10]. Качество ПКК оценивали по эффективности пика n-додекана (в теоретических тарелках (т.т.)). Промывку колонок при определении степени иммобилизации осуществляли по методике [6].

Необходимые для проведения сравнительных испытаний ПКК с НФ SE-30 и SE-54, изготовленные по существующей технологии, были предоставлены ООО «Мультихром».

Обсуждение результатов

Перед применением прекурсоры выдерживали не менее 30 минут с момента добавления трифторуксусной кислоты. Следует отметить, что вязкость золь-геля на основе полидиметилсилоксана PS 347.5 после приготовления достаточно быстро возрастает, а через 2-3 ч он превращается в прозрачную студенистую массу и не подлежит дальнейшему использованию. Время жизни прекурсора, приготовленного

из полисилоксана SE-54 ограничено несколькими сутками, после чего из него выпадет белый объемный осадок.

Для нанесения НФ использовали статический метод низкого давления, позволяющий получать высокоэффективные короткие ПКК с различными полиметилфенилсилоксановыми НФ [10] и полиэтиленгликолем [6]. Рабочие растворы готовили путем разбавления золь-геля гексаном или хлороформом до концентрации НФ равной ~2.5% (масса/объем). МКТ заполняли рабочим раствором с помощью шприцевого насоса и далее проводили испарение растворителя, как указано в источнике [10]. Однако при работе с раствором, приготовленным из золь-геля с силиконом PS 347.5, процесс удаления растворителя останавливался, когда примерно 1/3-1/2 длины колонки еще оставалось заполненным раствором, что отслеживалось визуально. Такое явление мы наблюдали ранее при попытке нанесения на ПКК низкомолекулярных маловязких НФ, образующих на поверхности капилляров неустойчивые пленки, которые при разрушении свертываются в капли, перекрывающие сечение капилляров. В данном случае, по-видимому, происходят аналогичные процессы.

Напротив, в аналогичных условиях при применении золь-геля на основе НФ SE-54 испарение растворителя протекало гладко, в течение 20-30 мин. Однако последующее тестирование образцов колонок выявило их низкую эффективность, не превышающую 1800 т.т. Визуально сразу после удаления растворителя некоторые колонки выглядели матовыми, что свидетельствовало, о сворачивании пленки НФ в капли [10].

Степень иммобилизации α (степень «сшивки») НФ для полученных колонок с SE-54 оценивали из факторов удерживания по одному и тому же сорбату до и после промывки ПКК хлороформом (с целью удаления несвязанной НФ) по методике [6]. Для исследуемых колонок эта величина составляла 49-77%, что меньше, чем желательное для стабильной работы газохроматографической колонки. Таким образом, статический метод нанесения НФ SE-54 с использованием золь-гель технологий приводит к получению ПКК с недостаточной селективностью и степенью иммобилизации НФ.

Ввиду неудовлетворительных результатов применения статического метода, мы попытались воспользоваться динамическим методом нанесения НФ. Следует отметить, что динамический метод приготовления капиллярных колонок отличается меньшей воспроизводимостью, по сравнению со статическим, поскольку толщина и равномерность образующейся пленки зависит от ряда трудноконтролируемых факторов, таких как скорость продвижения пробки раствора, вязкость и поверхностное натяжение раствора [11].

Ранее было показано, что для получения высокоэффективных ПКК, ввиду разброса сечений капилляров МКТ, необходимо проводить нанесение НФ коррелированным методом, т.е. таким образом, чтобы толщина пленки в каждом капилляре зависела от его сечения и в более широком капилляре получалась более толстая пленка НФ [12,13]. Применение такого подхода уменьшает разброс скоростей движения хроматографических зон удерживаемых соединений в различных по диаметру капиллярах ПКК, тем самым повышая ее эффективность. Условием повышения эффективности ПКК является выполнение следующего соотношения [12]:

$$n = \frac{S}{V} \frac{\partial V}{\partial S} > 1,$$

где n – степень загрузки НФ, S – площадь поперечного сечения капилляра, V – объем НФ в капилляре.

Оценим значение величины n при использовании динамического способа применительно к ПКК. В данной работе процесс нанесения проводили путем про-

талкивания короткой пробки раствора НФ через МКТ давлением газа. Пробку формировали заполнением капилляров раствором на определенную длину за счет капиллярных сил. Заполнение происходит под действием капиллярного давления ΔP , равного:

$$\Delta P = 2\gamma / r$$

где γ – поверхностное натяжение, r – радиус капилляра.

Поскольку создаваемые пробки жидкости короткие, то гидростатическим перепадом давления можно пренебречь. Используя уравнение Пуазейля-Хагена для ламинарного течения жидкости в трубе под действием капиллярного давления, получим, что длина пробки НФ l_0 , образующейся в капилляре за время t , равна:

$$l_0 \sim S^{1/4} t^{1/2}$$

Далее сформированная пробка раствора под действием давления газа движется по капилляру, оставляя на стенках пленку жидкости, толщина которой h зависит от радиуса капилляра r и скорости движения жидкости u следующим образом [14]:

$$h = \frac{r}{2} \sqrt{\frac{\eta}{\gamma} u},$$

где η – вязкость, а γ – поверхностное натяжение раствора.

Объем раствора, остающегося на поверхности капилляра на длине dx , равен $dV' = 2\pi r h dx \sim S u^{1/2} dx$, следовательно, после выхода пробки жидкости из капилляра этот объем равен:

$$V' = AS \int_0^L \sqrt{u} dx = (l_0 - l_L) S$$

где A – коэффициент, не зависящий от сечения капилляра, L – длина капилляра, l_L – конечная длина пробки раствора (на выходе из капилляра).

Пренебрегая влиянием капиллярных сил по сравнению с силой давления газа и вязкостью газа, которая много меньше вязкости раствора НФ, и снова используя уравнение Пуазейля-Хагена, получим следующее выражение для l_L при условии, что $l_L \ll L$:

$$l_L \approx (l_0^{3/2} - AL\sqrt{S})^{2/3}$$

Путем несложных преобразований из уравнений для начальной и конечной длин пробок раствора получаем следующую оценку степени загрузки НФ n :

$$n = 1 + \frac{1}{4} \frac{1}{(1-x)} - \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{x}} \frac{1}{(1-x)} \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} (1-x\sqrt{x}) \right),$$

где $x = l_L/l_0$.

Графическая зависимость степени загрузки n от параметра x приведена на рисунке 1. Видно, всегда $n > 1$, т.е. выполняется условие коррелированного распределения НФ по капиллярам, причем величину n можно оценить из соотношения длин пробок раствора в начале и конце нанесения. Для достижения более высокой степени загрузки $n > 1.5$ необходимо формировать короткие пробки, так, чтобы они почти заканчивались к моменту выхода из капилляров. Экспериментально это осуществить достаточно сложно, учитывая зависимость скорости движения жидкости от ряда трудно контролируемых параметров, например, от вязкости раствора НФ в момент нанесения. По-видимому, практически можно получать только небольшие значения параметра n , в пределах 1.4-1.5, в то время как наибольшее увеличение эффективности ПКК с большим разбросом диаметров капилляров при коррелированном нанесении достигается при $n \approx 2$ [12]. Поэтому для приготовления эффективных ПКК динамическим методом желательно, чтобы исходные поликапилляры имели небольшой разброс диаметров капилляров.

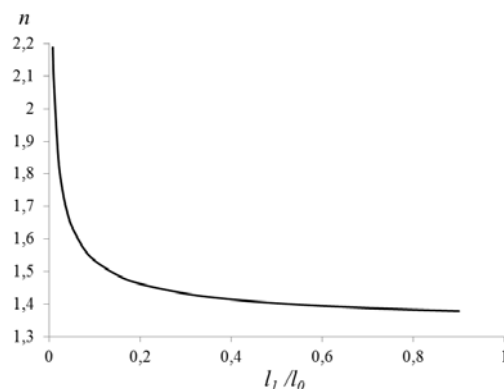


Рис. 1. Зависимость степени загрузки НФ n от соотношения длин пробки раствора НФ в начале и конце динамического нанесения на ПКК

Учитывая вышеизложенное, для динамического нанесения из партии МКТ отобрали поликапилляры с относительной дисперсией диаметров каналов менее 0.35%, измерение дисперсии проводили известным методом [15]. Покрытие пленкой НФ МКТ осуществляли, как описано выше, начальная длина пробки раствора НФ составляла 40-50 мм. Скорость движения пробки раствора НФ зависела от величины давления воздуха на входе в МКТ. Ввиду прозрачности оболочки трубки за продвижением жидкости можно было следить визуально. При использовании неразбавленного прекурсора на основе PS 347.5 при скорости движения пробки в пределах 14-20 мм/с после нанесения и последующего кондиционирования получены образцы поликапиллярных колонок с высокой эффективностью разделения (до 3500 т.т). Для визуально менее вязкого золь-геля с НФ SE-54 нанесение проводили при более высоких скоростях движения пробки жидкости (37-45 мм/с), при этом также получены высокоэффективные колонки с эффективностью до 3200 т.т. Однако, в обоих случаях часть приготовленных ПКК имела существенно более низкую эффективность, часто хроматографические пики были несимметричны и/или имели сильно затянутые фронты, что делало их непригодными для практики. При большей скорости движения пробки раствора получали малоэффективные колонки (менее 500 т.т.).

Таким образом, при динамическом нанесении неполярных полисилоксанов на поверхность капилляров МКТ удалось приготовить колонки с высокой эффективностью, однако процесс отличается плохой воспроизводимостью результатов.

Степень иммобилизации НФ α для полученных колонок при использовании прекурсора на основе диметилсилоксана составила 86-92 и 40-97% для силикона SE-54. Как и для пленок полиэтиленгликоля, нанесенных на ПКК с применением золь-гель технологий [6], степень «сшивки» НФ SE-54 сильно зависела от времени выдержки прекурсора. При времени созревания, равном 30-60 мин, величина α составляла 90-97%, а через сутки значение α падает до 40-67%. Таким образом, для достижения максимальной степени иммобилизации НФ необходимо использовать свежий прекурсор, его дальнейшее хранение не целесообразно.

Приготовленные ПКК обладали небольшой активностью к полярным веществам - при хроматографировании теста Гроба пики спиртов (2,3-бутандиол и 1-октанол) были слегка затянуты, что наблюдалось при вводе малых проб. Это может быть связано с наличием свободных силанольных групп в продуктах гидролиза и поликонденсации ТММС. С целью уменьшения активности сорбционного слоя мы исследовали возможность уменьшения концентрации ТММС в реакционной смеси на примере НФ SE-54, однако при уменьшении концентрации ТММС в прекурсоре на 30 и 60% степень иммобилизации НФ в получаемых колонках уменьшается соответственно до 48 и 39%.

Необходимо подчеркнуть, что иммобилизация НФ в данном случае происходит в результате поликонденсации силиконов и поликремниевых кислот, что приводит к образованию новых фаз, которые авторы обзора [16] охарактеризовали, как статические сополимеры исходных фаз и сшивающих реагентов. С целью проверки, насколько отличаются полученные в результате такой иммобилизации НФ от аналогичного по составу «чистого» полисилоксана, мы сравнили результаты хроматографирования в идентичных условиях теста Гроба на ПКК с НФ PS 347.5 (длина 255 мм) и коммерческой колонке с диметилсилоксаном SE-30 (длина 207 мм, толщина пленки 0.2 мкм). Соответствующие хроматограммы (рис.2) визуально имеют лишь небольшие отличия, а именно, на ПКК с PS 347.5 2,6-диметилфенол и н-ундекан выходят одним уширенным пиком. Для более детального сравнения рассчитаны факторы (k) и индексы (RI) удерживания для всех компонент смеси. Мертвое время оценивали по времени удерживания метана в этих же условиях, при расчете RI в качестве реперных веществ использовали н-декан и н-додекан. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица. Факторы (k) и индексы удерживания (RI) для веществ теста Гроба для ПКК с неподвижными фазами SE-30 и PS 347.5

Вещество	k		RI		RI , литературные данные [17]
	SE-30	PS 347.5	SE-30	PS 347.5	
2,3-Бутандиол	1.13	0.97	751	775	746-768
н-Декан	5.7	4.23	1000*	1000*	–
1-Октанол	8.22	6.57	1057	1067	1051-1060
2,6-Диметилфенол	9.99	7.89	1086	1095	1079-1087
н-Ундекан	10.96	8.16	1100	1100	–
2,6-Диметиланилин	14.2	11.15	1140	1148	1136-1143
н-Додекан	20.9	15.66	1200*	1200*	–

*реперные значения, по которым проводили расчет.

Для сравнения также представлены соответствующие индексы удерживания, измеренные для капиллярных колонок с силиконом SE-30 (или DB-1) при 100°C [17]. Видно, что для ПКК с SE-30 индексы удерживания близки к литературным, а для колонки, изготовленной по золь-гель технологии, RI полярных веществ слегка превосходят соответствующие величины для SE-30, что свидетельствует о большей полярности этой НФ. В дальнейшем, если ПКК найдут практическое применение, по-видимому, потребуется определение коэффициентов Роршнайдера для этих НФ. Сравнение хроматограмм, записанных в аналогичных условиях для коммерческих и исследуемых колонок с НФ SE-54, дает похожий результат: у последних наблюдаются повышенные значения факторов удерживания полярных соединений.

Из приведенных экспериментальных данных легко оценить толщину пленки НФ PS 347.5 из известной толщины пленки силикона SE-30. Можно считать, что факторы удерживания по одному и тому же неполярному сорбату для сравниваемых колонок в одинаковых условиях зависят только от толщины пленки НФ, поэтому толщину слоя НФ PS 347.5 h_x можно оценить по уравнению:

$$h_x = \frac{k_x}{k_{SE-30}} h_{SE-30},$$

где k_x , k_{SE-30} – факторы удерживания по одинаковому сорбату соответственно для колонок с НФ PS 347.5 и SE-30, h_{SE-30} – толщина пленки НФ SE-30.

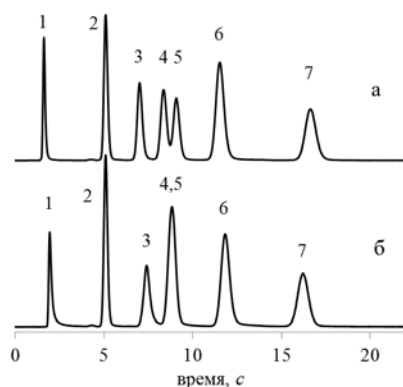


Рис. 2. Хроматограмма теста Гроба при 100°C на ПКК с SE-30 (а) и PS 347.5 (б), нанесенной с использованием золь-гель технологии. Цифрами обозначены пики: 1 – 2,3-бутандиол, 2 – н-декан, 3 – 1-октанол, 4– 2,6-диметилфенол, 5 – н-ундекан, 6 – 2,6-диметиланилин, 7 – н-додекан.

Оценка, выполненная в соответствии с этим уравнением (по факторам удерживания по н-додекану), для колонки с PS 347.5 дает величину $h=0.16$ мкм. Для других ПКК, приготовленных аналогично, расчетная толщина пленки колебалась в пределах 0.1-0.17 мкм. Как уже отмечалось, попытки приготовить ПКК с более толстыми пленками путем увеличения скорости продвижения пробки при нанесении НФ оказались неудачными. Это согласуется с тем, что при динамическом нанесении НФ на поверхность капилляров стабильные пленки удается получать лишь в ограниченном диапазоне скоростей перемещения пробки раствора [11].

В качестве примера хроматографического анализа на колонке, приготовленной с привлечением золь-гель метода, на рисунке 3 приведена хроматограмма разделения нормальных углеводородов C_{10} - C_{19} на ПКК с полидиметилсилоксаном.

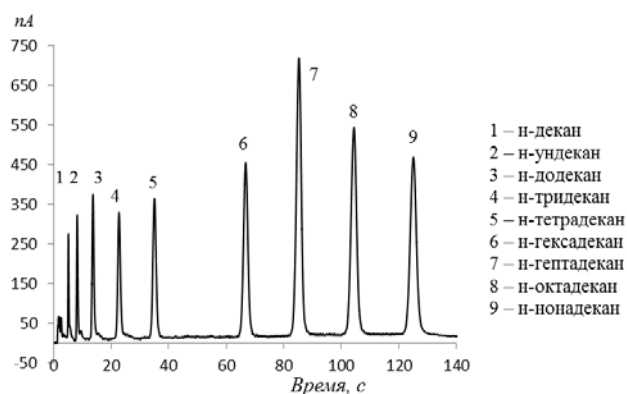


Рис. 3. Хроматограмма разделения углеводородов на ПКК с полидиметилсилоксаном PS 347.5, полученной по золь-гель технологии. Условия хроматографирования: температура колонки 120°C (10 с), далее нагрев до 170°C (25°C/мин), температура испарителя и детектора – 250 и 300°C соответственно, поток газа-носителя (азот) 40 см³/мин.

Были исследованы некоторые эксплуатационные характеристики полученных ПКК. Эксперименты показывали, что колонки выдерживают нагревание при температуре 300°C в потоке инертного газа в течение нескольких часов без существенной потери эффективности, в то время как максимальная температура эксплуатации аналогичных коммерческих ПКК на 50°C ниже [4]. Проведена сравнительная оценка уровня фона, вызванного уносом НФ, для образцов колонок с пленками PS 347.5 и

SE-54 и аналогичными коммерческими ПКК с силиконами SE-30 и SE-54 (0.2 мкм). Для этого каждую колонку кондиционировали в течение 1 ч при температуре 300°C, затем нагревали в хроматографе в потоке азота в условиях повышения температуры от 50 до 300°C и записывали полученную хроматограмму, которая отражала динамику изменения фона с ростом температуры. С целью уменьшения интерколоночного вклада в величину сигнала детектора, для уплотнения колонки и капилляров использовали специальные графитовые ферулы.

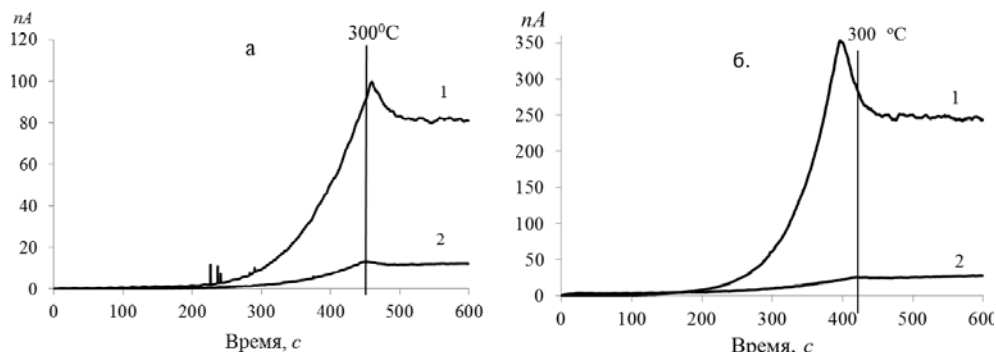


Рис. 4. Величина абсолютного фона ПКК с НФ PS 347.5 и SE-30 (а) и SE-54 (б) при нагревании колонок от 50 до 300°C в потоке азота (40 см³/мин); 1- изготовлены по базовой технологии, 2 – с применением золь-гель технологии.

Полученные хроматограммы приведены на рисунке 4. Видно, что для исследуемых колонок уровень фона (в nA), вызванный уносом НФ, при максимальной температуре меньше примерно на порядок, чем для ПКК, произведенных по базовой технологии. Повышенная термостойкость колонок и пониженный уровень фона способствует их применению для высокотемпературных разделений, а также улучшит совместимость с высокочувствительными детекторами. Кроме того, уменьшение фона колонок приводит к повышению чувствительности анализа.

Заключение

Теоретически обоснована и экспериментально показана возможность приготовления высокоэффективных ПКК динамическим нанесением неподвижных фаз на поликапилляр. Установлено, что при использовании золь-гель технологий при нанесении полисилоксанов PS 347.5 и SE-54 указанным способом получают колонки с неэкстрагируемыми НФ со степенью иммобилизации более 86%. Найдено, что приготовленные ПКК обладают повышенной термостойкостью и пониженным уровнем фона, по сравнению с коммерческими колонками. Недостатком технологии является ограниченная воспроизводимость результатов динамического метода нанесения.

Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ №0331-2019-0029 «Полевые химико-аналитические технологии для геологоразведки, геоэкологии и контроля техногенных объектов».

Список литературы

1. Haken J.K. // J. Chromatogr. A. 1984. Vol. 300. pp.1-27.
2. Rotzsche H. Stationary phases in gas chromatography. Amsterdam. Elsevier. 1991. pp. 186-301.
3. Руководство по газовой хроматографии. Часть 2. Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М. Мир. 1988. С. 129-135.

4. Assortment of multicapillary columns. URL: <http://mcc-chrom.com> (дата обращения: 11.03.2019)

5. SUPELCO catalog 2000: Chromatography Products for Analysis and Purification. Sigma-Aldrich Co. USA. 2000. p. 39.

6. Науменко И.И., Соболева В.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 4. С. 640-647.

7. Wang D., Chong S.L., Malik A. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69. pp. 4566-4576.

8. Gu X., Wang Y., Zhang X. // *Chromatogr.* 2005. Vol. 62. No 9/10. pp. 483-491.

9. Malik A., Kabir A., Shende C. Patent USA. No 8685240. 2014.

10. Науменко И.И., Соболева В.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 591-599.

11. Руденко Б.А., Руденко Г.И. Высокоэффективные хроматографические процессы.

Т. 1. Газовая хроматография. М. Наука. 2003. С. 124-134.

12. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 3. С. 1-5.

13. Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П. и др. А.с. СССР. № 1651200. 1986.

14. Novotny M., Bartle K.D. // *J. Chromatogr.* 1974. Vol. 93. Pp 405-411.

15. Науменко И.И., Ефименко А.П. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 4. С. 73-78.

16. Мухина В.П., Березкин В.Г., Левин Я.А. // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 12. С. 1164-1174.

17. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 11.03.2019)

References

1. Haken J.K. // *J. Chromatogr. A.* 1984. Vol. 300. pp.1-27.

2. Rotzsche H., *Stationary phases in gas chromatography*, Amsterdam, Elsevier, 1991, pp. 186-301.

3. *Handbuch der Gaschromatographie*. Herausgegeben von E. Leibnitz, G. Struppe. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1984, 828 p. (Russ. ed.: *Rukovodstvo po gazovoi khromatografii. Vol. 2*. Edit. E. Leibnitz, G. Struppe. Russ. edit. Berezkin V.G. M., Mir, 1988, pp. 129-135.

4. Assortment of Multicapillary Columns. URL: <http://mcc-chrom.com> (accessed 11 March 2019)

5. SUPELCO catalog 2000: Chromatography Products for Analysis and Purification. Sigma-Aldrich Co., USA, 2000, p. 39.

6. Naumenko I.I., Soboleva V.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy (Russ.)*, 2017, Vol. 17, No 4, pp. 640-647. [in Russian]

7. Wang D., Chong S.L., Malik A., *Anal. Chem.*, 1997, Vol. 69, pp. 4566-4576.

8. Gu X., Wang Y., Zhang X., *Chromatogr.*, 2005, Vol. 62, No 9/10, pp. 483-491.

9. Malik A., Kabir A., Shende C. Patent USA, No 8685240, 2014.

10. Naumenko I. I., Soboleva V. K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy (Russ.)*, 2016, Vol. 16, No 5, pp. 591-599. [in Russian]

11. Rudenko B.A., Rudenko G.I. *Vysokoeffektivnye khromatograficheskie protsessy, Vol. 1, Gazovaya khromatografiya*, M., Nauka, 2003, pp. 124-134. [in Russian]

12. Efimenko A. P., Naumenko I. I., Soboleva V. K., *Russian J. Phys. Chem.*, 2007, Vol. 81, No 3, pp. 1-5. [in Russian]

13. Soldatov V.P., Naumenko I.I., Efimenko A.P. et al. Pat. USSR No 1651200, 1986. [in Russian]

14. Novotny M., Bartle K.D., *J. Chromatogr.*, 1974, Vol. 93, pp.405-411.

15. Naumenko I. I., Efimenko A. P., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2016, Vol. 82, No 4, pp. 73-78. [in Russian]

16. Mukhina V.P., Berezkin V.G., Levin Ya.A., *Russian chemical reviews*, 1998, Vol. 67, No 12. pp. 1164-1174. [in Russian]

17. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 11 March 2019)

Науменко Иван Иванович - к.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

Ефименко Александр Павлович – ведущий инженер ООО «Мультихром», Новосибирск

Naumenko Ivan I., p.h.d., senior researcher of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS), Novosibirsk, E-mail: mail@mcc-chrom.com

Efimenko Aleksander P., lead engineer, Multichrom Ltd., Novosibirsk, E-mail: mail@mcc-chrom.com