



УДК 543.544

Сорбционные и хроматографические свойства открытой капиллярной колонки с аэросилом, модифицированным смектико-нематическим 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенилом

Жосан А.И., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И.

ГОУ ВПО "Самарский государственный университет", Самара

Аннотация

В работе описан новый способ получения открытой капиллярной колонки типа SCOT, основанный на динамическом "аэрозоль-гель" переходе, представлены хроматографические свойства колонки этого типа, изготовленной на основе наночастиц диоксида кремния (аэросила) и смектико-нематического жидкого кристалла 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила. Показано, что с использованием короткой колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) (12 м × 0,25 мм) можно разделять смеси малополярных и полярных соединений, включающие изомеры.

Введение

Исследование жидкокристаллических (ЖК) сорбентов в газовой хроматографии (ГХ) ограничивается применением наполненных (насадочных) колонок [1] и открытых капиллярных колонок типа WCOT [2, 3]. Широкому практическому использованию ЖК сорбентов мешает их повышенная летучесть в условиях эксплуатации колонок. Открытые капиллярные колонки типа SCOT ("support coated open tubular columns") получают, модифицируя слой адсорбента-носителя, прикрепленного к стенкам капилляра, тонкими пленками неподвижной жидкой фазы [4, 5]. Наличие твердого слоя адсорбента-носителя увеличивает термостабильность колонки к действию повышенных температур, что особенно важно при использовании в качестве модификаторов ЖК неподвижных фаз.

Цель настоящей работы — изучение сорбционных и хроматографических свойств открытой капиллярной колонки с адсорбционным слоем высокодисперсного аморфного диоксида кремния (аэросила), модифицированного нематическим ЖК 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенилом, а также возможности ее использования для экспрессного разделения смесей малополярных и полярных соединений.

Эксперимент

Колонку SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) изготавливали в два этапа. Вначале получали колонку PLOT/SiO₂, используя высокодисперсный аморфный диоксид кремния (аэросил А-175, S_{уд}=175 м²/г, диаметр частиц d_p=10 нм) и капилляр из плавленного кварца (12 м×0,25 мм) фирмы Phenomenex®. Формирование адсорбционного слоя из агрегированных частиц аэросила, прикрепленного к внутренней поверхности капилляра, осуществляли методом динамического "аэрозоль-гель – перехода" путем периодического дозирования в колонку аэрозоля, получаемого барботированием инертного газа через золь аэросила в ацетоне. Модифицирование адсорбционного слоя жидким кристаллом также проводили динамическим методом, пропуская через колонку многократно малые порции (10 мкл) раствора 8 ОЦБ в ацетоне (1,64%) и вытесняя затем растворитель газообразным азотом при температуре 60⁰С. Расчетным методом установлено, что толщина слоя сорбента d_f=2.6 мкм.

Газохроматографический эксперимент проводили с использованием хроматографа "КРИСТАЛЛ 5000.2М" (ЗАО СКБ "Хроматэк", г. Йошкар-Ола) с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель азот. Среднюю линейную скорость в колонке оценивали из соотношения $\bar{u} = L/t_M$ (где L – длина колонки, t_M – мертвое время). Мертвое время t_M определяли расчетным методом, используя экспериментально найденные времена удерживания пяти n-алканов [6].

В качестве сорбатов использовали n-алканы, n-алканола, изоспирты, арены, эфиры, кетоны, а также ацетальдегид, нитрометан, пиридин, циклогексан. Все использованные стандартные сорбаты имели квалификацию х.ч.

Для исследованных сорбатов в изотермических условиях рассчитывали фактор удерживания (емкость) $k = t'_R/t_M$ (t'_R – приведенное время удерживания), логарифмический индекс удерживания (Ковача) I, фактор разделения изомеров $\alpha_{1/2} = \frac{t'_{R,1}}{t'_{R,2}}$.

Число разделений TZ рассчитывали по уравнению:

$$TZ = \frac{t_{R,Z+1} - t_{R,Z}}{\tau_{h,Z+1} + \tau_{h,Z}} - 1, \quad (1)$$

где t_{R,Z}, t_{R,Z+1}, τ_{h,Z}, τ_{h,Z+1} – времена удерживания n-спиртов с числом атомов Z и (Z + 1) и ширины их пиков на полувысоте, выраженные в единицах измерения (с).

Разрешение пиков рассчитывали по уравнению:

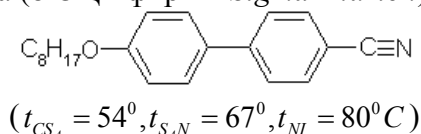
$$R_s = \frac{\Delta t}{w_{h,2} + w_{h,1}}, \quad (2)$$

где w_{h,2}, w_{h,1} – ширины на полувысоте соседних пиков, выраженные в единицах времени (с).

Константы Роршайдера x, y, z, u, s определяли известным методом, сопоставляя индексы удерживания стандартных сорбатов (бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин) на изготовленной колонке с литературными данными для колонки со скваланом при температуре T_c = 100 °С.

Обсуждение результатов

Хроматографические свойства смектико-нематического жидкого кристалла 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила (8 ОЦБ фирмы *Sigma-Aldrich*)



хорошо изучены с применением наполненных колонок [7, 8]. В отличие от большинства ранее использованных ЖК в газовой хроматографии 8 ОЦБ хорошо разделяет смеси не только аренов, но и полярных соединений. Микрогетерогенный сорбент в колонке SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) содержит агрегированные наночастицы диоксида кремния (аэросила), модифицированные тонкими фазовыми пленками 8 ОЦБ. Об этом свидетельствует типичное для большинства ЖК повышенное удерживание *para*-ксилола по сравнению с *meta*-ксилолом в температурных областях мезофаз использованного модификатора, таблица 1.

Таблица 1. *Para*-, *meta*-селективность (α_{n-m}) капиллярной и наполненной колонок с 8 ОЦБ при различных фазовых состояниях мезогена

Колонка	α_{n-m}		
	64 °C (<i>S_A</i>)	75 °C (<i>N</i>)	85 °C (<i>I</i>)
Колонка SCOT/(SiO ₂ + 8 ОЦБ)	1,043	1,023	1,000
Наполненная колонка с 8 ОЦБ [8]	1,058	1,038	1,000

Факторы разделения изомеров ксилола α_{n-m} на исследованной колонке типа SCOT оказались сопоставимыми с аналогичной величиной для наполненной колонки с 8 ОЦБ [8], что свидетельствует о достаточно гидрофобном характере поверхности частиц аэросила. Высокотемпературный синтез аэросила приводит к образованию на поверхности частиц преимущественно силоксановых групп, а не силанольных. Если бы на поверхности аэросила преобладали силанольные группы, то повышенный вклад адсорбции *meta*-ксилола по сравнению *para*-ксилолом в удерживание явился бы причиной резкого уменьшения α_{n-m} для колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ).

В таблице 2 представлены константы Роршнайдера x, y, z, u, s , определенные при температуре 100 °C (изотропная фаза 8 ОЦБ) для колонки SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) и для наполненной колонки с 8 ОЦБ на хроматоне N-AW зернением 0,125-0,160. Анализ таблицы 2 показывает, что "полярность" микрогетерогенного сорбента в колонке SCOT/(SiO₂+ 8 ОЦБ) мало отличается от полярности наполненной колонки с 8 ОЦБ. Для обеих колонок величины констант x, y, z, u, s близки к соответствующим величинам для среднеполярных неподвижных фаз, например фенилметилсилоксанов с содержанием фенильных групп в полимерной цепи свыше 50% [9]. Не слишком высокая "полярность" колонок с 8 ОЦБ, молекулы которого имеют большой дипольный момент ($\mu = 4,6 D$), обусловлена димеризацией его молекул как в мезофазах, так и в изотропной фазе [10].

Так как фазовое состояние ЖК сорбента влияет на интенсивность межмолекулярного притяжения сорбат-ЖК, то индексы удерживания I для 28 соединений разных классов определялись при температурах колонки, соответствующих смектическому (*S_A*), нематическому (*N*) и изотропному (*I*) состоянию ЖК модификатора. Эти данные представлены в таблице 3. Из представленных в таблице 3 данных видно, что величины I для ароматических углеводородов практически сохраняются постоянными при изменении фазового

состояния ЖК модификатора. Напротив, для полярных кислородсодержащих соединений величины I , как правило, возрастают при изменении типа мезофазы от смектической к нематической и при переходе в изотропное состояние. Это обусловлено тем, что в мезофазах вследствие наличия ЖК структуры осуществление диполь-дипольных и специфических взаимодействий сорбат-ЖК затруднено, тогда как в изотропной фазе такие взаимодействия усиливаются.

Таблица 2. Константы Роршнайдера для колонок с сорбентами на основе 8 ОЦБ (100°C)

сорбаты	Константы Роршнайдера	
	SCOT/(SiO ₂ + 8 ОЦБ)	8 ОЦБ (наполненная [8])
Бензол (x)	1.27	1.37
Этанол (y)	2.28	2.21
Метилэтилкетон (z)	2.05	2.16
Нитрометан (u)	3.16	3.30
Пиридин (s)	3.61	2.35

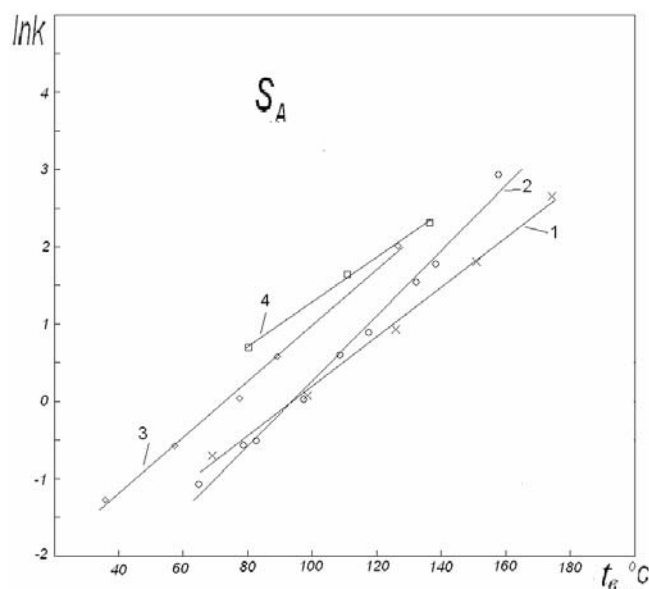


Рис.1. Зависимости логарифма фактора удерживания $\ln k$ от температуры кипения t_g ; колонка SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ), 64 °C, \bar{u} =39 см/с: 1 – *n*-алканы; 2 – алканола; 3 – эфиры; 4 – арены.

Сорбционную емкость колонки SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) оценивали с помощью фактора удерживания k . Эти данные представлены в таблице 3. На основании этих данных были построены зависимости $\ln k$ от температуры кипения t_g сорбатов. На рис.1 представлены зависимости $\ln k - t_g$ для сорбатов разных классов, полученные при температуре 64°C (S_A фаза 8 ОЦБ). Из анализа линий 1 и 2 (*n*-алканы и алканола) видно, что взаимодействие короткоцепочечных спиртов с молекулами 8 ОЦБ затруднено, очевидно, вследствие того, что структура слоистой смектической фазы, образованной димеризованными молекулами ЖК, препятствует осуществлению направленной водородной связи. Поэтому удерживание короткоцепочечных спиртов меньше, чем *n*-алканов с близкими значениями температуры кипения. В изотропной фазе (85°C) этот эффект отсутствует, вследствие чего зависимость $\ln k - t_g$ для алканола располагается выше аналогичной

зависимости для *n*-алканов, рис.2. В целом удерживание на колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) возрастает в ряду: алканы→алканолы→эфир→арены. Повышенное удерживание аренов типично для большинства ЖК и оно обусловлено тем, что ЖК сорбент проявляет сильное сродство к π-электронам аренов вследствие образования молекулярного π-комплекса.

Таблица 3. Физико-химические свойства сорбатов и их характеристики удерживания на колонке SCOT/(SiO₂+8ОЦБ)

Сорбат	<i>M_r</i> , г/моль	<i>t_г</i> , °C	<i>μ, D</i> [11]	<i>S_A</i>		<i>N</i>		<i>I</i>	
				<i>T_c</i> = 64 °C		<i>T_c</i> = 75 °C		<i>T_c</i> = 85 °C	
				<i>k</i>	<i>I</i>	<i>k</i>	<i>I</i>	<i>k</i>	<i>I</i>
<i>n</i> -Гексан	86.10	68.7	0	0.49	600	0.41	600	0.30	600
<i>n</i> -Гептан	100.10	98.4	0	1.05	700	0.88	700	0.68	700
<i>n</i> -Октан	114.00	125.7	0	2.55	800	1.91	800	1.50	800
<i>n</i> -Нонан	128.00	150.8	0	6.06	900	4.47	900	3.21	900
<i>n</i> -Декал	142.10	174.1	0	14.24	1000	10.01	1000	7.05	1000
Бензол	78.12	80.1	0	2.01	773	1.56	774	1.20	772
Толуол	92.14	110.6	0.36	5.17	882	3.79	881	2.86	885
Этилбензол	106.17	136.2	0.35	10.12	960	7.49	964	5.54	970
<i>m</i> -Ксилол	106.17	139.1	0.36	12.36	983	9.02	987	6.43	988
<i>n</i> -Ксилол	106.17	138.4	0.06	12.88	988	9.23	990	6.44	988
<i>o</i> -Ксилол	106.17	144.4	0.52	15.64	1011	11.55	1018	8.03	1016
Метанол	32.04	64.5	1.70	0.34	559	0.27	547	0.31	604
Этанол	46.07	78.4	1.69	0.57	619	0.48	621	0.47	654
Пропанол-1	60.09	97.2	1.68	1.03	698	0.92	706	0.91	737
Бутанол-1	74.12	117.3	1.66	2.44	795	2.26	820	2.09	844
Пентанол-1	88.15	138.0	1.72	5.94	898	5.56	927	4.54	944
Гексанол-1	102.18	157.5	1.72	18.89	1034	12.91	1032	9.75	1041
Пропанол-2	60.09	82.4	1.66	0.60	627	0.57	643	0.51	664
2-Метил-пропанол-1	74.12	108.4	1.60	1.82	762	1.67	783	1.38	789
3-Метил-бутанол-1	88.15	132.0	1.74	4.66	870	4.35	897	3.56	906
Метилацетат	74.08	57.1	1.72	0.56	619	0.54	636	0.51	665
Этилацетат	88.10	77.2	1.78	1.04	698	0.91	705	0.81	722
Изо-Пропилацетат	102.14	89.0	–	1.79	741	1.11	731	1.08	736
Бутилацетат	116.16	126.5	1.70	7.44	905	4.47	894	4.07	907
Диэтиловый эфир	74.12	35.6	1.15	0.28	535	0.26	546	0.30	599
Пропанон-2 (ацетон)	58.08	56.2	2.84	0.53	634	0.54	636	0.51	666
Бутанон-2	72.10	79.6	2.79	1.32	726	1.15	735	0.92	740
Ацетальдегид	44.05	20.8	2.69	1.33	727	1.09	727	1.02	751

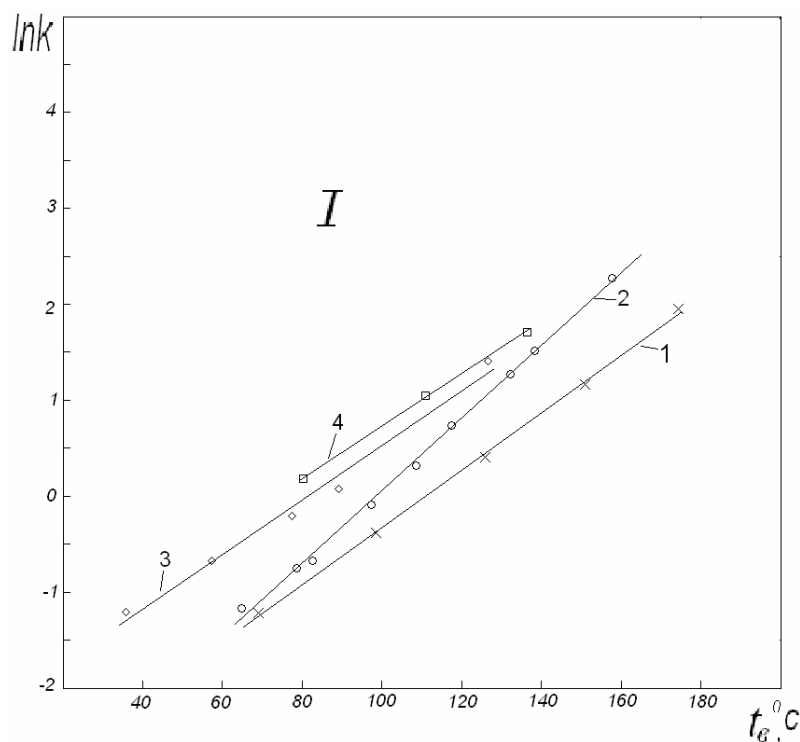


Рис.2. Зависимости логарифма фактора удерживания lnk от температуры кипения t_b ; колонка SCOT/($SiO_2 + 8$ ОЦБ), $85\text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{u}=30$ см/с: 1 – n -алканы; 2 – алканолаы; 3 – эфиры; 4 – арены

Обращает на себя внимание повышенное удерживание эфиров по сравнению со спиртами. Поэтому на колонке SCOT/(SiO_2+8 ОЦБ) удерживание метанола меньше, чем этилацетата, тогда как на коммерческой колонке с неподвижной фазой FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом [12]) наблюдается обратная закономерность.

Таким образом, изготовленная нами колонка по своей селективности отличается от коммерческих капиллярных колонок со среднеполярными фенилметилсилоксановыми неподвижными фазами и фазами на основе полиэтиленгликоля. В отличие от указанных коммерческих колонок она обладает умеренной *para*-, *meta*-селективностью в мезофазах S_A и N и переменной селективностью к разделению сорбатов, принадлежащих к разным гомологическим рядам. В зависимости от аналитической задачи, варьируя в небольших интервалах температуру колонки, можно изменять фазовое состояние в пленке ЖК модификатора и, тем самым, добиваться улучшения величины R_S для критической пары веществ в анализируемой смеси. Известно, что величина R_S зависит также от эффективности колонки. Рассчитанные величины H – высоты, эквивалентной теоретической тарелке, при использованных в экспериментах значениях линейной скорости газового элюента в колонке ($\bar{u}=3,5\div 40$ см/с) составили от 2 до 20 мм в зависимости от природы сорбата. Достаточно большие значения H , по-видимому, обусловлены как неравномерной толщиной пленки сорбента на внутренней поверхности капилляра, так и затруднением массообмена с микрогетерогенным сорбентом. Однако, разделительные свойства колонки SCOT/($SiO_2 + 8$ ОЦБ) оказались достаточно высокими ввиду ее высокой емкости и большей длины по сравнению с наполненными колонками. В таблице 4 представлены значения числа разделений TZ , показывающего максимальное число пиков, которые могут

регистрироваться на хроматограмме между пиками последовательных гомологов (*n*-алканов или *n*-алканолов). Для изготовленной колонки длиной 12 м параметр *TZ* имел значения от 3 до 5.

Таблица 4. Число разделений *TZ* для колонки SCOT/(SiO₂ + 8 ОЦБ) (12 м×0,25 мм)

Т, °С	\bar{u} , см/с	<i>TZ</i>			
		<i>n</i> -октан <i>n</i> -нонан	<i>n</i> -нонан <i>n</i> -декан	<i>n</i> -бутанол <i>n</i> -пентанол	<i>n</i> -пентанол <i>n</i> -гексанол
64	5,25	3,05	4,15	5,11	5,75
75	5,68	3,13	4,16	4,68	3,99
85	5,46	2,91	4,39	4,69	4,79

Хорошие разделительные свойства колонки демонстрируют хроматограммы, представленные на рис.3-5.

На рис.3 представлена хроматограмма коньяка, полученная в изотермических условиях (64°С, *S_A*). Пик примеси метанола выходит из колонки до основного компонента, что важно при проведении количественного анализа этого компонента в спиртосодержащих жидкостях. Время выхода последнего примесного пика (*n*-бутанола) составило 7 мин.

Другой пример представлен на рис. 4. Модельная семикомпонентная смесь спиртов разделена примерно за 20 мин в условиях линейного программирования температуры (10°С/мин) в течение первых 5 мин и последующего изотермического (100°С) режима хроматографирования. Наблюдается удовлетворительное разделение пары "метанол-этанол".

Наряду с разделением смеси полярных соединений изготовленная колонка хорошо разделяет смеси неполярных и малополярных соединений. Хроматограмма модельной семикомпонентной смеси углеводородов разных классов представлена на рис. 5. Она получена в изотермических условиях при температуре 85°С (изотропная фаза). Наблюдается хорошее разделение пары циклогексан-бензол с разрешением *R_S* = 1,7.

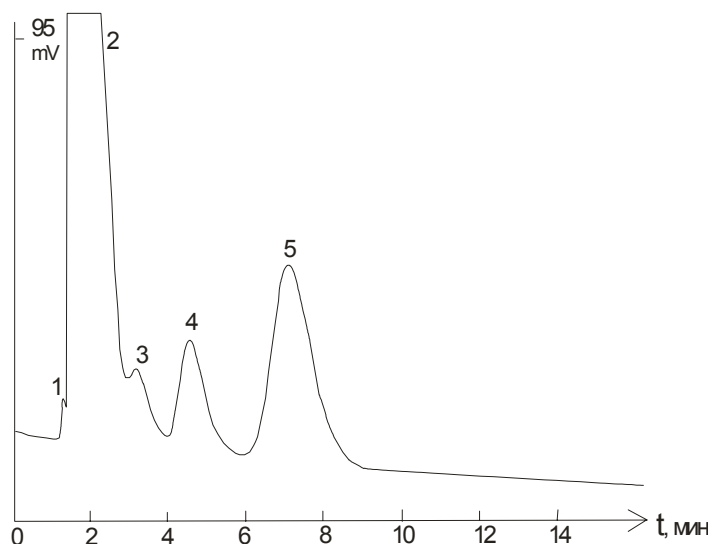


Рис. 3. Хроматограмма образца коньяка "Три звездочки" (производства "Дербенский коньячный комбинат") на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0,25 мм; 64 °С; делитель потока 1÷20; \bar{u} = 17 см/с: (1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол-1, 4 – 2-метил-пропанол-1, 5 – бутанол-1)

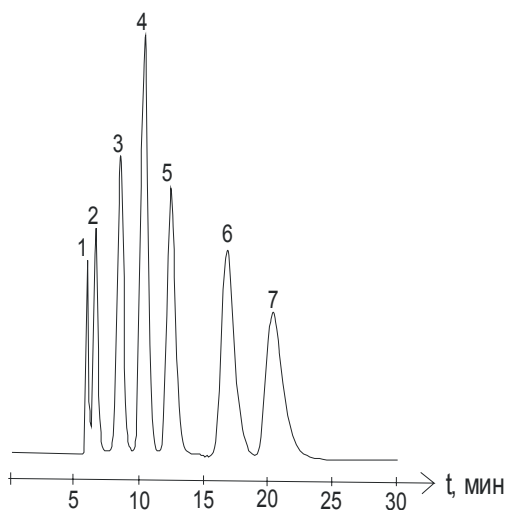


Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0.25 мм; линейное программирование температуры 54÷100 °С (10 °С/мин) в течение 5 мин, далее изотермический (100 °С) режим; делитель потока 1÷20; \bar{u} =3.5 см/с (1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол-1, 4 – 2-метил-пропанол-1, 5 – бутанол-1, 6 – 3-метил-бутанол-1, 7 – пентанол-1)

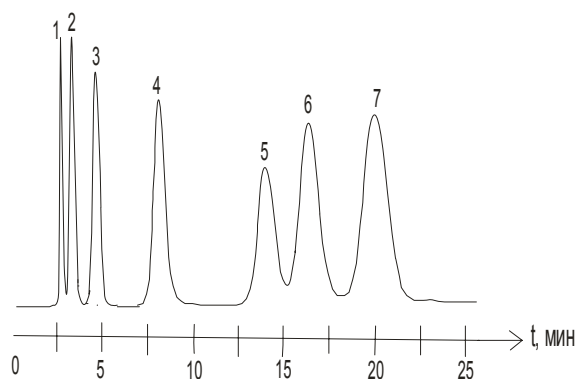


Рис. 5. Хроматограмма смеси углеводородов на капиллярной колонке SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) 12 м×0.25 мм; 85 °С; деление потока 1:30; \bar{u} =20 см/с: 1 – гексан, 2 – циклогексан, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – этилбензол, 6 – *m*-, *n*-ксилолы, 7 – *o*-ксилол

Таким образом, в работе описан новый способ получения открытой капиллярной колонки типа SCOT, основанный на динамическом "аэрозоль-гель" переходе, и представлены хроматографические свойства колонки данного типа, полученной на основе наночастиц диоксида кремния (аэросила) и смектико-нематического жидкого кристалла 8 ОЦБ. Показано, что короткая колонка SCOT/(SiO₂+8 ОЦБ) (12 м × 0,25 мм) обладает хорошими разделительными свойствами по отношению к смесям малополярных и полярных соединений, включающих изомеры. Варьируя режимы хроматографирования (изотермический, программирование температуры) и, соответственно, фазовое состояние ЖК модификатора, можно существенно улучшать разрешение пиков двух компонентов, образующих критическую для разделения пару. Преимуществами колонки типа SCOT с ЖК модификатором являются также высокая термостабильность, большой срок эксплуатации (изготовленная нами колонка не меняет своих разделительных свойств в течение двух лет).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (р-офи) №07-03-97618.

Список литературы

1. Witkiewitch Z., Oszczudlawski J., Repelewicz M. // J. Chromatogr. A. 2005. V.1062. P.155-174.
2. Guo-Ping Chang-Chien, Wei-Shan Lee, Jin-Lian Tsai, Shwu-Huney Jeng // J. Chromatogr. A. 2001. V.932. Issues 1-2, P.97-105.
3. D. Belaidi, S. Sebih, S. Boudah, M. H. Guermouche, J. P. Bayle // J. Chromatogr. A. 2005. V.1087. P.52-56.
4. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / Под ред. Березкина В. Г. М.: Мир, 1987. 342 с.
5. Руденко Б.А., Руденко Г. И. Высокоэффективные хроматографические процессы / Под ред. Зуева Б. К. М.: Наука. 2003. 425 с.
6. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
7. Gareth J. Price, Simon J. Hickling, Ian M. Shillcock // J. Chromatogr. A. 2002. V.969. P.193-205.
8. Степанова Р.Ф., Онучак Л.А. Газохроматографический анализ полярных соединений с использованием жидкокристаллической неподвижной фазы 4-н-октилокси-4'-цианобифенил // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. №5. С. 529-534.
9. Bruno Kolb. Gaschromatographie in Bildern. WILEY-VCH. Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / Пер. с нем. к.х.н. Кудряшова С.Ю. под ред. Онучак Л.А. Самара: Самарский университет, 2007. 248 с.
10. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
12. ГОСТ Р 51698-2000. "Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей".

Sorbition and chromatographic properties of an open capillary column with aerosil, modified by smectic-nematic 4-n-octyloxy-4'-biphenylcarbonitrile.

Zhosan A.I., Onuchak L.A., Arutyunov Yu.I.

Samara State University, Samara

In work the new reception method of an open capillary column of type SCOT, based on dynamic "aerosol-gel" transition is described, are presented chromatographic properties of a column of this type made on a basis nanoparticles of silica (aerosil) and smectic-nematic liquid crystal 4-n-octyloxy-4'-biphenylcarbonitrile. It is shown, that with use of short column SCOT / (SiO₂ + 8 OCB) (12 m x 0,25 mm) it is possible to divide mixes of a few polar and the polar compounds, including isomeres.

Ключевые слова: композиционные сорбенты, наночастицы диоксида кремния, жидкие кристаллы, газовая хроматография, технология получения капиллярных колонок, изомерселективность