

Анализ полупродуктов синтеза присадок парофазной хроматографией, содержащей жидкие кристаллы

**В.М. Фарзалиев, д.х.н.,
М.Н. Алиева, д.х.н.**
Институт химии присадок

Ключевые слова: неподвижная жидкая фаза, газ-носитель, пламенно-ионизационный детектор, парофазная хроматография, капиллярная колонка.

e-mail: aki05@mail.ru

DOI.10.37474/0365-8554/2021-6-7-49-52

Aşcar sintezinin yarı-məhsullarının özündə maye kristallar saxlayan buxar fazalı xromatografiya üsulu ilə analiz

V.M. Fərzəliyev, k.e.d., M.N. Əliyeva, k.e.d.
Aşqarlar Kimyası İnstitutu

Açar sözlər: hərəkətsiz maye faza, qaz-aparıcı, alov ionlaşma detektoru, buxar fazalı xromatografiya, kapilyar kolonka.

Tiofeniol və fərdi ksantogenat törəmələrinin qarışıqlarını buxar fazalı xromatografiya üsulu ilə analiz etmək üçün şüşə kapilyar kolonkaya çökdürülmüş maye kristallardan istifadə edilmişdir. Həmçinin yüksək dərəcədə qaynayan karbohidrogenlərin izomerləri də su buxarında analiz edilmişdir. Qaz-aparıcı azot əvəzinə su buxarından istifadə etdikdə, analiz üçün müddəti azalmış, kolonkanın effektivliyi artmış və tam bölünmə alınmışdır.

Stock analysis of additives synthesis via vapor-phase chromatography containing liquid crystals

V.M. Farzaliev, Dr. in Ch. Sc., M.N. Alieva, Dr. in Ch. Sc.
Institute for Chemistry of Additives

Keywords: liquid stationary phase, gas-carrier, flame-ionization detector, vapor-phase chromatography, capillary column.

Via vapor-phase chromatography 2-tiophenol and the mixtures of individual xanthogenates, which are the stock of additive synthesis have been analyzed. Isomeric composition of high boiling aromatic hydrocarbons has been separated through vapor-phase chromatography. *n,n'*-dyetoxiazoxybenzol and dygeptylphenyl ethers of phenylidcarbon acids, which are applied to the glass capillary columns have been used as a liquid stationary phase. The water vapor of moving carrier was used instead of the gas-carrier of nitrogen, which allowed to reduce the durability of the analysis and to improve the separation efficiency. The main parameters of vapor-phase chromatography have been studied during the stock analysis as well. The retention time, the height of theoretic trays and rates of assimetry of analyzed compounds have been calculated.

Развитие методов анализа, основанных на сочетании способов разделения и конечного определения аналитов, отражает тенденции развития аналитической химии и нефтехимии [1]. Одним из методов химического анализа остается газовая хроматография. Как известно парофазный анализ – гибридный метод, основанный на газоэкстракционном выделении аналитов из жидких и твердофазных сред с их последующим определением [2–7]. Газохроматографический парофазный анализ, базирующийся на газовой экстракции летучих веществ, содержащихся в конденсированных фазах, является эффективным методом получения информации о составе и состоянии жидких и твердых образцов [8]. Для этого метода характерны простота аппаратного оформления, экспрессность, высокая чувствительность и широкая область применения при решении аналитических и физико-химических задач.

Исследования жидких кристаллов (ЖК) в хроматографии показали их перспективность, в частности, в газовой хроматографии. Использование ЖК в качестве сорбентов обеспечивает четкое разделение ароматических изомеров C_8 , винилтолуолов, диметилнафталинов. ЖК представляют собой вещества с хорошими оптическими свойствами, такими как двойное лучепреломление. В зависимости от химической структуры ЖК могут существовать в нескольких фазах: смектической, нематической и холестерической [9]. Интересной особенностью ЖК является то, что при их использовании в качестве растворителей возникают ориентационные эффекты и избирательное упорядочение

молекул растворенных веществ.

Изучение хроматографические характеристики сорбентов, включающих жидкокристаллические ингредиенты, позволяют регулировать групповой и структурный состав фаз.

При анализе малолетучих и высокополярных компонентов методом газо-жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы ранее применяли вредные пары органических растворителей [10–12]. Однако использование ЖК в качестве сорбентов позволяет резко ускорить процессы хроматографического разделения, улучшить симметрию пиков полярных соединений, повысить эффективность колонок и ускорить достигаемое разделение.

Цель исследования – расширить возможности использования ЖК как неподвижной фазы в парофазной хроматографии при анализе полупродуктов синтеза присадок. С этой целью нами использованы ЖК п, п' - диэтоксиназоксibenзола и дигептилфенилового эфира фенилдикарбоновой кислоты. Известно, что п, п'- диэтоксиназоксibenзол имеет температурную область существования в мезофазном состоянии в пределах 136,6–167,6 °С, а дигептилфениловый эфир фенилдикарбоновой кислоты – в пределах 121–195 °С, что дает возможность работать с ними в широких температурных пределах.

Для проведения парофазной хроматографии мы использовали эффективные стеклянные капиллярные колонки. Для заполнения капиллярных колонок длиной 50 и 30 м и диаметром 0,25 мм использовали 10 %-ные растворы п, п' - диэтоксиназоксibenзола и дигептилового эфира фенилдикарбоновой кислоты в хлороформе. Условия анализа были следующие: колонка, заполненная ЖК термостатировалась при температуре 120–140 °С, и продувалась газом – носителем парами воды со скоростью 25–80 мл/мин. Детектор пламенно – ионизационный, хроматограф – цвет -4.

Результаты анализа приведены ниже. Методом парофазной хроматографии с применением стеклянных капиллярных колонок, содержащих ЖК в потоке водяного пара анализирована и разделена на смеси производных 2-тиофентилола, которые рекомендованы как противознозные и противозадирные присадки к маслам (рис. 1).

Таким же способом анализирована и разделена смесь индивидуальных этилксантогенатов, которые могут быть использованы в

качестве стабилизатора в производстве полиэтилена (рис. 2).

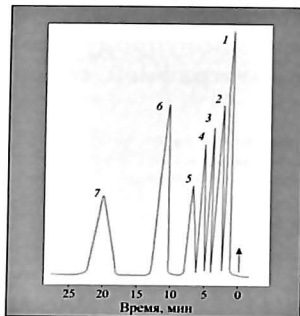


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси производных 2-тиофентилол

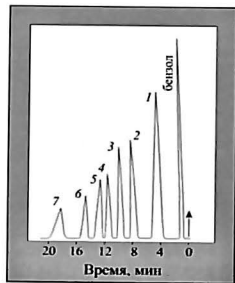
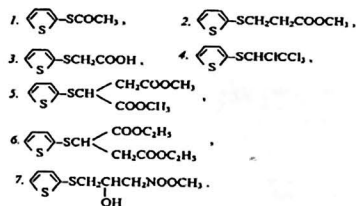


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси индивидуальных этилксантогенатов

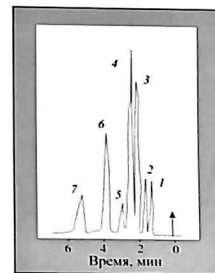
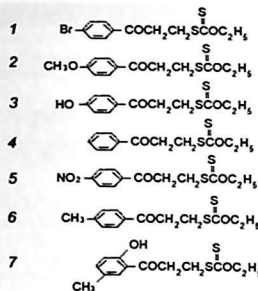


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси изомерного состава ароматических углеводородов: 1 – п-кислота, 2 – м-кислота, 3 – о-кислота, 4 – стирол, 5 – изопропибензол, 6 – 1,4-диэтилбензол, 7 – метилбензол

Также анализирован и разделен изомерный состав высокополярных ароматических углеводородов в потоке водяного пара (рис. 3). Как видно из приведенных хроматограмм анализируемых компонентов, полученные пики разделения четкие и симметричные. Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать применение ЖК в парофазной хро-

матографии для анализа полупродуктов синтеза присадок и разделения изомерного состава ароматических углеводородов.

Список литературы

1. Стахов Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография – СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1998, 610 с.
2. Родичкова О.В., Бусайченко А.С., Москвина Л.Н. Статический парофазный анализ и его современное состояние // Журнал аналитической химии, 2020, т. 75, № 1, с. 3-23.
3. Moskvina L.N. A classification of separation methods // Separation & Purification Reviews, 2016, vol. 45, No 1, pp. 1-7.
4. Poole C., Mester Z., Miró M., Pedersen-Bjergaard S., Pawliszyn J. Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2016, v. 88, № 7, pp. 649-53.
5. Urbanowicz M., Zabiegala B., Namiesnik J. Solventless sample preparation techniques based on solid- and vapor-phase extraction // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, vol. 399, pp. 277-84.
6. Ioffe B.V., Vitenberg A.G. Head-space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography. – N.-Y.: Wiley Interscience, 1984, 276 p.
7. Snow N.H., Bullock G.P. Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography // Journal of Chromatography A, 2010, vol. 1217, pp. 2726-31.
8. Soria A.C., Garcia-Sarrió M.J., Sanz M.L. Volatile sampling by headspace techniques // Trends in Analytical Chemistry, 2015, vol. 71, pp. 85-91.
9. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезомерных полимерных систем. – М.: Наука, 1981, с. 38.
10. Алиева М.Н. Парофазная хроматография – как метод анализа высококипящих органических соединений // Азербайджанский химический журнал, 2003, № 1, с. 117-129.
11. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Влияние характеристики адсорбента на разделение и размывание хроматографических полос углеводородов // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2017, № 9, с. 46-49.
12. Фарзалиев В.М., Алиева М.Н. Анализ особенностей парофазной хроматографии высококипящих органических соединений // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2020, № 4, с. 40-47.

References

1. *Stolyarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G. i dr.* Prakticheskaya gazovaya i zhidkostnaya khromatografiya – SPb.: Izd-vo S.-Peterburgskogo un-ta, 1998, 610 s.
2. *Rodinkova O.V., Bugaychenkova A.S., Moskvina L.N.* Sticheskiy parofazniy analiz i yego sovremennoe sostoyanie // Zhurnal analiticheskoy khimii, 2020, t.75, No 1, s. 3-23.
3. *Moskvina L.N.* A classification of separation methods // Separation & Purification Reviews, 2016, vol. 45, No 1, pp. 1-7.
4. *Poole C., Mester Z., Miró M., Pedersen-Bjerggaard S., Pawliszyn J.* Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2016, vol. 88, No 7, pp. 649-53.
5. *Urbanowicz M., Zabiegała B., Namiesnik J.* Solventless sample preparation techniques based on solid- and vapor-phase extraction // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, vol. 399, pp. 277-284.
6. *Ioffe B.V., Vitenberg A.G.* Head-space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography. – N.-Y.: Wiley Interscience, 1984, 276 p.
7. *Snow N.H., Bullock G.P.* Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography // Journal of Chromatography A. 2010, vol. 1217, pp. 2726-31.
8. *Soria A.C., Garcia-Sarrió M.J., Sanz M.L.* Volatile sampling by headspace techniques // Trends in Analytical Chemistry, 2015, vol. 71, pp. 85-91.
9. *Amerik U.B., Krentsel' B.A.* Khimiya zhidkikh kristallov i mezomernykh polimernykh sistem. – M.: Nauka, 1981, 38 s.
10. *Alieva M.N.* Parofaznaya khromatografiya – kak metod analiza vysokokipyashikh organicheskikh soedineniy // Azerbaidzhanskiy khimicheskiy zhurnal, 2003, No 1, s. 117-129.
11. *Farzaliev V.M., Alieva M.N.* Vliyaniye kharakteristiki adsorbenta na razdeleniye i razmyvaniye khromatographicheskikh polos uglevodorodov // Azerbaidzhanskoe neflyanoe khozaystvo, 2017, No 9, s. 46-49.
12. *Farzaliev V.M., Alieva M.N.* Analiz osobennostey parofaznoy khromatographii vysokokipyashikh organicheskikh soedineniy // Azerbaidzhanskoe neflyanoe khozaystvo, 2020, No 4, s. 40-47.