

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ



УДК 543.544.25.

DOI:10.30724/1998-9903-2020-22-4-99-105

РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРСЕНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

А.В. Танеева, В.К. Ильин

Казанский государственный энергетический университет, Казань,
Россия

alinataneeva@mail.ru

Резюме: В работе рассмотрено применение арсенированных органических соединений в качестве селективных сорбентов для разделения и анализа сложных органических смесей. На основе хроматографических факторов полярности установлено, что исследуемый ряд сорбентов характеризуется высокой гидроксильной селективностью разделения анализируемых сорбатов, обусловленной наличием в структуре их молекулы арсенильного кислорода, обладающего неподеленной электронной парой. Показано, что функциональные заместители в структуре молекулы арсенированных сорбентов оказывают непосредственное влияние на хроматографические факторы полярности, значения которых увеличиваются при введении в структуру молекулы функциональных заместителей, находящихся в пара-положении фенильного кольца. Найдено, что для бензола наблюдаются относительно низкие значения хроматографического фактора полярности (x), который также повышается в пара-положении кольца.

На основе пятимерного пространства и проекции на плоскость, соответствующую хроматографическим факторам полярности, выявлены арсенированные сорбенты с экстремальными характеристиками, которые обладают более высокими хроматографическими факторами полярности (y) по сравнению с известными аналогами. На основе проведенных исследований выявлено, что арсенированные сорбенты показывают высокую селективность разделения алифатических спиртов от углеводов. Таким образом, при разработке конкретных методик анализа сложных спиртово-углеводородных смесей нами предлагается использовать арсенированные соединения в качестве селективных сорбентов, предназначенных для разделения и анализа веществ, способных в условиях газо-жидкостной хроматографии образовывать межмолекулярные водородные связи. При этом их времена удерживания являются более высокими, чем аналогичные характеристики неполярных соединений. Это позволяет разделять анализируемые компоненты с близкими временами удерживания.

Ключевые слова: сорбенты, сорбаты, арсенированные сорбенты, газо-жидкостная хроматография, хроматографические факторы полярности, индексы удерживания, треугольник Брауна.

Для цитирования: Танеева А.В., Ильин В.К. Разработка метода контроля органических объектов с использованием арсенированных сорбентов // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2020. Т.22. № 4. С. 99-105. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-4-99-105.

DEVELOPMENT OF METHODS FOR MONITORING ORGANIC OBJECTS USING ARSENATED SORBENTS

AV. Taneeva, VK. Ilyin

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

alinataneeva@mail.ru

Abstract: The paper considers the use of arsenic organic compounds as selective sorbents for the separation and analysis of complex organic mixtures. Based on the chromatographic factors of polarity, it was found that the studied sorbents range is characterized by high hydroxyl selectivity of the analyzed sorbates separation, due to the arsenyl oxygen presence in the structure of their molecule, which has an unshielded electron pair. It is shown that the functional substituents in the structure of the arsenic sorbents molecule have a direct effect on the chromatographic factors of polarity, the values of which increase when the functional substituents in the phenyl ring (para-position) are introduced into the structure of the molecule. It was found that relatively low values of the chromatographic polarity factor (x) are observed for benzene, which also increases in the para-position of the ring.

Based on the five-dimensional space and projection on the plane corresponding to the chromatographic factors of polarity, arsenic sorbents with extreme characteristics that have higher chromatographic factors of polarity (y) in comparison with known analogues were identified. Based on the conducted research, it was found that arsenic sorbents show high separation selectivity of aliphatic alcohols from hydrocarbons. Thus, when developing specific methods for the analysis of complex alcohol-hydrocarbon mixtures, we propose to use arsenic compounds as selective sorbents intended for the separation and analysis of substances capable of forming intermolecular hydrogen bonds under gas-liquid chromatography. At the same time, their retention times are higher than similar characteristics of non-polar compounds. This allows you to separate the analyzed components with close retention times.

Keywords: sorbents, sorbat, arsenic sorbents, gas-liquid chromatography, chromatographic factors of polarity, the retention indices, Brown's triangle.

For citation: Taneeva AV, Ilyin VK. Development of methods for monitoring organic objects using arsenated sorbents. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2020; 22(4):99-105. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-4-99-105.

Введение

В энергетической отрасли промышленности для контроля различных технологических процессов широко применяются хроматографические методы анализа, которые характеризуются экспрессностью и низкой погрешностью определяемых компонентов [1-2]. При этом большое внимание уделяется контролю маслonaполненного электрооборудования хроматографическими методами, результаты которых используются для диагностики развивающихся дефектов в силовых трансформаторах [3-5]. Для экспрессного контроля содержания продуктов деструкции бумажной изоляции и различных присадок в трансформаторном масле используют метод высокоэффективной тонкослойной хроматографии на пластинках «Sorbfill», импергированных люминофором, что позволяет проводить идентификацию компонентов в ультрафиолетовом свете.

При разработке методик хроматографического анализа органических веществ на первый план выступает проблема выбора оптимального по селективности сорбента, поскольку от его характеристик зависит последовательность выхода компонентов из хроматографической колонки, их селективность разделения, а также воспроизводимость получаемых результатов и их точность при количественных расчетах. В настоящее время для газо-жидкостной хроматографии применяется большое количество сорбентов с самыми разнообразными характеристиками. В частности, используются в качестве сорбента фторированные вещества, для которых разработан и описан механизм взаимодействия с анализируемыми сорбатами, ответственными за селективность разделения [6-9].

Были получены новые полимерные сорбенты на основе кремнезёма, покрытого полиэтиленгликолем и сшитого поликарбоновой кислотой [10], а также поли(метил-2-гидроксипенто-4-енил) силаном [11] и октадецилсиланом [12]. Для капиллярной газо-жидкостной хроматографии были получены поли[олиго(этиленгликоль) диакрилаты] и исследованы их свойства. Найдено, что в зависимости от молярной массы мономера

наблюдался переход стеклообразного состояния в кристаллическое. При этом в области перехода стеклообразования и температуры плавления наблюдается селективность разделения компонентов, близкая к полиэтиленгликолю [13].

Для классификации сорбентов для газожидкостной хроматографии предлагаются различные подходы, основанные, как правило, на хроматографических факторах полярности Роршайдера и Мак-Рейнольдса [14-16]. В работах [17-18] классификацию сорбентов для газовой хроматографии предлагается рассматривать на основе трехпараметрической модели межмолекулярных взаимодействий с теоретическим описанием характеристик полярности. К сожалению, в этих работах не приводится примерная классификация большого ассортимента сорбентов, широко используемых в газовой хроматографии для разделения и анализа органических соединений.

Методика исследования

Эксперимент проводили на газо-жидкостном хроматографемарки Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Насадочные колонки заполняли арсенированными сорбентами, которые готовили по стандартной методике. Растворяли необходимое количество арсенированных веществ в этиловом спирте, раствор заливали в емкость с твердым носителем и нагревали до температуры 100 °С. Полученный таким образом сорбент загружали в хроматографическую колонку и кондиционировали при температуре 120 °С в течение пяти часов.

Расчет хроматографических факторов полярности Роршайдера проводили на основе логарифмических индексов удерживания:

$$I = 100 \frac{\lg t'_R - \lg t'_z}{\lg t'_{z+1} - \lg t'_z} + 100z \quad (1)$$

где: t'_R – приведенное время удерживания сорбата; t'_z – приведенное время удерживания алкана с числом атомов углерода в молекуле (z); t'_{z+1} – приведенное время удерживания алкана с числом атомов углерода в молекуле (z+1).

Также были рассчитаны константы полярности Роршайдера:

$$J = J_n + ax + by + cz + du + es \quad (2)$$

где: J – логарифмические индексы удерживания сорбатана колонке с исследуемым сорбентом; J_n – логарифмические индексы удерживания на колонке, заполненной неполярным сорбентом (скваланом). a, b, c, d, e – характеристики сорбата; x, y, z, u, s – характеристики сорбента, которые учитывают различные типы межмолекулярных взаимодействий.

Известно, что Роршайдер предлагал применять следующие стандартные сорбаты: бензол (x), этанол (y), метилэтилкетон (z), нитрометан (u) и пиридин (s).

Факторы полярности исследуемых сорбентов рассчитывали как:

$$x = \frac{J - J_n}{100} \quad (3)$$

где J – логарифмический индекс удерживания сорбата на колонке с исследуемым сорбентом; J_n – логарифмический индекс удерживания сорбатана колонке со скваланом, который используется как неполярный сорбент.

В качестве объектов исследования использовали оксиды третичных арсинов, которые характеризуются достаточно сильной способностью к образованию межмолекулярной водородной связи, обусловленной наличием в структуре молекулы неподеленной электронной пары арсенильного кислорода [20-22].

Расчет долей удерживания осуществляли на основе факторов полярности по следующим формулам:

$$F_x = \frac{x}{x + y + z}; F_y = \frac{y}{x + y + z}; F_z = \frac{z}{x + y + z} \quad (4)$$

где F_x , F_y и F_z – доли удерживания из факторов полярности по бензолу, этанолу и метилэтилкетону, сумма которых составляет единицу:

$$F_x + F_y + F_z = 1 \quad (5)$$

Обсуждение результатов

В табл.1 приведены экспериментально полученные значения величин хроматографических факторов полярности Роршайндера для оксидов третичных асинов. Как видно из табл., все исследованные нами вещества имеют высокие значения факторов полярности (y). Это показывает их высокую способность образовывать межмолекулярную водородную связь в системе сорбат-сорбент между спиртами и асинами. Обнаружено, что в случае, когда функциональные заместители располагаются в пара-положении фенильного кольца, мы наблюдаем более высокие значения фактора полярности (y) для оксидов третичных асинов (табл.1, соед.4,5). Введение в молекулу третичного асина второй арсенильной группы не приводит к повышению значений хроматографических факторов полярности (табл.1, соед.11,12). Это можно объяснить тем, что межмолекулярное взаимодействие с образованием водородной связи протекает по одному реакционному центру.

Таблица 1

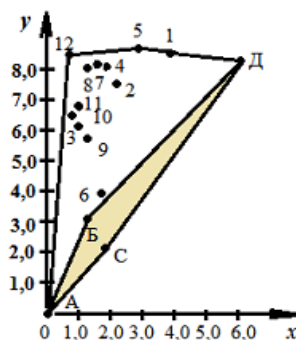
Хроматографические факторы полярности оксидов третичных асинов при температуре 100 °С

№п п	Структура оксидов третичных асинов	Хроматографические факторы полярности				
		x	y	z	u	s
1	$(C_6H_5)_2C_2H_5AsO$	3,41	8,65	4,39	7,32	5,31
2	$C_6H_5(C_2H_5)_2AsO$	2,18	7,73	3,14	5,96	3,34
3	$4-CH_3C_6H_4(C_2H_5)_2AsO$	1,03	6,17	1,91	4,09	2,07
4	$4-CH_3C_6H_4(C_3H_7)_2AsO$	1,96	8,06	2,82	5,19	3,10
5	$4-CH_3OC_6H_4(C_2H_5)_2AsO$	2,92	8,69	2,19	5,76	5,17
6	$(C_6H_5)_3AsO$	1,68	3,96	2,07	3,60	2,41
7	$(C_2H_5)_3AsO$	1,56	8,15	3,53	7,75	4,43
8	$(C_3H_7)_3AsO$	1,43	8,00	2,23	5,52	2,80
9	$(C_6H_{13})_3AsO$	1,49	5,82	3,34	5,00	3,15
10	$(C_8H_{17})_3AsO$	0,84	6,43	1,28	3,57	1,60
11	$(C_6H_5)_2(AsO)(CH_2)_2AsO(C_6H_5)_2$	1,10	6,87	5,27	4,85	3,88
12	$(C_6H_5)_2(AsO)(CH_2)_4AsO(C_6H_5)_2$	0,80	8,46	3,67	3,32	5,88

На рис.1. приведена проекция на плоскость (x) и (y) из пятимерного пространства известных сорбентов и арсенированных.

Как видно из рисунка, практически все арсенированные сорбенты выходят за границы контура, соответствующего известным материалам. Это показывает, что введение в практику хроматографического анализа арсенированных сорбентов расширяет диапазон селективных возможностей газо-жидкостной хроматографии в области более высоких значений удерживания алифатических спиртов. При этом экстремально высокими значениями из всех исследуемых сорбентов наблюдаются для соединения 1 (табл.1), содержащих в качестве заместителей фенильные и этильные группы.

При этом вклад в величины удерживания алифатических спиртов является наиболее высоким для оксидов третичных асинов.

Рис.1. Проекция на плоскость (x) и (y) из пятимерного пространства

А – сквалан, Б – полипропиленгликоль, С – Полифениловый эфир, Д – 1.2.3-Трис (β-циан-этокси) пропан. Заштрихованная область – литературные данные [19]. Номера арсенированных сорбентов соответствуют данным табл. 1.

На Рис.2 приведена относительная оценка вклада электронодонорных сорбатов в величины удерживания сорбентами, полученными на основе оксидов третичных арсинов с различными функциональными заместителями на основе треугольника Брауна.

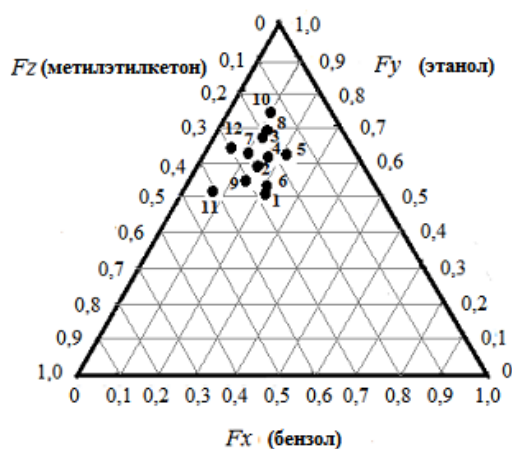


Рис.2. Относительная оценка вклада электронодонорных сорбатов в величины их удерживания сорбентами на основе оксидов третичных арсинов. Экспериментальные точки соответствуют данным табл. 1.

Из рис.2 видно, что точки, которые соответствуют электронодонорным сорбатам, смещены в область, соответствующую долям удерживания этанола, что свидетельствует об относительно высокой гидроксильной селективности арсенированных сорбентов. При этом, как видно из рис 2., этот вклад определяется природой функциональных заместителей у атома мышьяка и возможностью взаимодействия неподеленной электронной парой арсенильного кислорода с анализируемыми сорбатами.

Закключение и выводы

На основе проведенных экспериментальных исследований выявлены арсенированные сорбенты, которые являются более селективными при разделении алифатических спиртов от ароматических углеводородов, что можно рекомендовать при разработке методик анализа спиртово-углеводородных смесей с применением новых сорбционных материалов.

Литература

1. Авдеева А.А. Хроматография в энергетике. М.: Энергия, 1980. 272с.
2. Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В. Инструментальные методы анализа. Ч. III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике: монография. Казань: Казанский государственный энергетический университет. 2018. 328с.
3. Новиков В.Ф. Диагностика маслonaполненного электрооборудования хроматографическими методами. Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике В 3 т. / под общ. ред. Абдуллазянова Э.Ю., Шамсутдинова Э.В. Качество энергоснабжения, энергоэффективность и экология. Казань, 2018. Т. 3. С.139-160.
4. Танеева А.В. Новые сорбционные материалы для хроматографического контроля технологических процессов энергетических предприятий. / В кн.: Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике. В 3 т. / под общ.ред. Абдуллазянова Э.Ю., Шамсутдинова Э.В. Казань: Казанский государственный энергетический университет. 2018. Т. 2. С. 395-416.
5. Карташова А.А., Новиков В.Ф. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле газохроматографическим методом с использованием новых сорбентов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. №1-2. С.47-52.
6. Танеева А.В., Зиятдинова Р.В., Стойков И.И., и др. Влияние природы растворителей на сорбционные свойства тонкослойных пластинок «Sorbfil», модифицированных наночастицами тиакаликс[4]арен/SiO₂ // Сорбционные и хроматографические процессы, 2018. Т.18. №6. С.865-871.
7. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М: «Энергия», 1968. 528с.
8. Карташова А.А., Новиков В.Ф. Тонкослойная хроматография как метод контроля фурановых соединений в трансформаторном масле // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. №1-2. С.138-145.

9. Carmen T. Santasania, David S. Bell. Mechanism of Interaction Responsible for Alternative Selectivity of Fluorinated stationary Phases // LC/GC. 2016. V.29, I.2. pp. 86-92.
10. Vinca P. Babu, William J. Koros. The role of poly(vinylpyrrolidone) in forming open-porous, macrovoid-free mixed matrix sorbents from Torlon, a polyamide-imide polymer // Polymer Engineering Science. 2018. V.58. I.3. pp. 245-247.
11. Bernadette A. Higgins, Duane L. Simonsen, Eric J. Houser, et al. Synthesis and characterization of a hyper branched hydrogen bond acidic carbosilane sorbent polymer // J. of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. 2010. V.48. I.14/ pp. 3000-3009.
12. Huang Chen, Yu Yang, Zhenzhen Qiao, et al. A narrow open tubular column for high efficiency liquid chromatographic separation // Analyst. 2018. V.143. I.9. pp. 2008-2011. <https://doi.org/10.1039/C7AN02065A>.
13. Kurganov A., Kanateva A., Shiryaeva V., et al. Investigation of poly[oligo(ethylene glycol) diacrylates] as potential stationary phases in GC // J. of Separation Science. 2017. V.40. I.18. pp. 3675-3681
14. Rorschneider L. Zur. Polarität von stationären Phasen in der Gaschromatographie // Z. Analyt. Chemie. 1959. V.170. N1. pp. 6-22.
15. Rorschneider L. Method of characterization for gas chromatographic separation of liquids // G. Chromatogr. 1966. V.22. N1. pp. 6-22.
16. McReynolds W.O. Characterization of some liquid phases // Chromatogr. 1970. V.8. N12. pp. 337-345.
17. Зайцева Е.А., Долгонос А.М. Трехпараметрическая модель межмолекулярного взаимодействия как основа для классификации и выбора неподвижных фаз для газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т.19. №5. С. 525-541.
18. Долгонос А.М., Зайцева Е.А. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. II. Случай водородных связей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т.15. №3. С. 321-332.
19. Vigdergaus M.S., Bankovskaya T.R. Preferred stationary phases for Gas Chromatography // Chromatographia. 1976. V.9. pp. 548-553.
20. Новиков В.Ф. Органические производные фосфора и мышьяка в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии // Журнал физической химии. 1993. Т.67. №4. С. 848-853.
21. Чернокальский Б.Д., Гельфонд А.С., Камай Г.Х. Синтез некоторых арилдиэтиларсинов и их оксидов // Журнал общей химии. 1967. Т.37. С. 1396-1399.
22. Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.М., Гурьянова Е.Н., и др. Соотношение между энергией, длиной и распределением электронной плотности для межмолекулярной водородной связи // Докл. АН СССР. 1976. Т.226. С. 91-94.

Авторы публикации

Танеева Алина Вячеславовна — к.х.н., доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий», Казанский государственный энергетический университет.

Ильин Владимир Кузьмич — д-р. т.н., профессор, зав. Кафедрой «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий», Казанский государственный энергетический университет.

References

1. Avdeeva A.A. *Chromatography in power engineering*. M.: Energy. 1980. 272p.
2. Novikov V.F., Kartashova A.A., Taneeva A.V. Instrumental methods of analysis. In three parts. Part III. *Gas chromatographic control of production processes in power engineering: monograph*. Ed. by Prof. V. F. Novikov. Kazan: Kazan. State Power Engineering university. 2018; 328p.
3. Novikov V.F. Diagnostics of oil-filled electrical equipment by chromatographic methods. New technologies, materials and equipment in the energy sector In 3 vol. Edited by. Abdullajanov E.Yu., Shamsutdinov E.V. *The quality of energy supply, energy efficiency and the environment*. Kazan: Kazan. State Power Engineering university. 2018; 3:139-160.
4. Taneeva A.V. New sorption materials for chromatographic control of technological processes of power plants. *New technologies, materials and equipment in the energy sector*. In 3 vol. Ed. by Abdullazyanov E.Yu., Shamsutdinov E.V. Kazan: Kazan. State Power Engineering university. 2018; 2:395-416.
5. Kartashova A.A., Novikov V.F. Determination of furan compounds in transformer oil gas chromatography method with the use of new sorbents. *Problemy energetiki*. 2016; 1-2:47-52.

6. Taneeva AV, Ziyatdinova RV, Stoikov II, et al. Influence of the nature of solvents on the sorption properties of thin -layer plates Sorbfil modified by tiakalix nanoparticles [4]aren/SiO₂. *Sorption and chromatographic processes*. 2018;18(6):865-871.
7. Lipstein RA, Shakhnovich MI. *Transformer oil*. Moscow: Energiya. 1968. 528p.
8. Kartashova AA, Novikov VF. Thin-layer chromatography as a method of monitoring of furan compounds in transformer oil. *Problemy energetiki*. 2016;1-2:138-145.
9. Carmen T. Santasania, David S. Bell. *Mechanism of Interaction Responsible for Alternative Selectivity of Fluorinated stationary Phases*. LC/GC. 2016;29(2):86-92.
10. Vinca P. Babu , William J.Koros. The role of polyvinylpyrrolidone in forming open-porous, macrovoid-free mixed matrix sorbents from Torlen, a polyamide-imide polymer. *Polymer Engineering Science*. 2018;58(3):245-247.
11. Bernadette A. Higgins, Duare L. Simonsen, ErricJ.Houser, et.al. Synthesis and characterization of a hyper branched hydrogen bond acidic carbosilane sorbent polymer. *J. of Polymer Science*. Pt A. Polymer Chemistry. 2010;48(14):3000-3009.
12. Huang Chen, Yu Yang, ZhenzhenQiao, et.al. A narrow open tubular column for high efficiency liquid chromatographic separation. *Analyst*. 2018;143(9):2008-2011. <https://doi.org/10.1039/C7AN02065A>.
13. Kurganov A, Kanateva A, Shiryayeva V, et.al. Investigation of poly[oligo(ethylene glycol) diacrylates] as potential stationary phases in GC. *J. of Separation Science*. 2017;40(18):3675-3681.
14. Rorschneider L. Zur. Polarität von stationären Phasen in der Gaschromatographie. *Z. Analyt. Chemie*. 1059;170(1):6-22.
15. Rorschneider L. Method of characterization for gas chromatographic separation of liquids. *G. Chromatogr*. 1966;22(1):6-22.
16. Mc Reynolds W.O. Characterization of some liquid phases. *G/Chromatogr*. 1970;8(12):337-345.
17. Zaitseva EA, Dolgonosov AM. three-Parameter model of intermolecular interaction as a basis for classification and selection of fixed phases for gas chromatography. *Sorption and chromatographic processes*. 2019;9(5):525-541.
18. Dolgonosov AM, Zaitseva EA. characterization of the polarity of the stationary phase in gas chromatography on the basis of the theoretical description of intermolecular interactions. II. The case of hydrogen bonds. *Sorption and chromatographic processes*. 2015;15(3):321-332.
19. Vigdergaus MS, Bankovskaya TR. Preferred station aryphases for Gas Chromatography. *Chromatographia*. 1976;9:548-553.
20. Novikov VF. Organic derivatives of phosphorus and arsenic as fixed phases for gas chromatography. *Journal of physical chemistry*. 1993;67(4):848-853.
21. Chernokulsky BD, Gelfand CA, kamay GH. the Synthesis of some of killiecrankie and their oxides. *Russian Journal of General chemistry*. 1967;37:1396-1399.
22. Goldstein IP, Perepelkova TM, Guryanova EN, et al. *The relationship between energy, length and electron density distribution for the intermolecular hydrogen bonding*. Report USSR ACADEMY OF SCIENCES. 1976;226:91-94.

Authors of the publication

Alina V. Taneeva – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. E-mail: alinataneeva@mail.ru.

Vladimir K. Ilyin – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Поступила в редакцию

21 мая 2020г.