

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛАДОНОВ

© Е. Ю. Яковлева^{1,2}, Ю. В. Патрушев^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
E-mail: yakovl@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2024 г.

После доработки 19 ноября 2024 г.

Принята к публикации 19 декабря 2024 г.

Проведена сравнительная оценка разделительной способности двух типов пористослойных капиллярных колонок: 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 1.2 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) и 30 м × 0.32 мм коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля — при определении примесей в хладагентах — дифтордихлорметане (R-12), дифторхлорметане (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтане (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтане (R-114B2) с использованием метода газовой хроматографии. Показано, что колонка ПТМСП032 позволяет обнаружить большее количество сопутствующих примесей в анализируемых хладагентах, чем колонка GS-GasPro. Фактор разрешения между пиками примесей и основным действующим веществом более 1. Форма пиков разделенных компонентов близка к гауссовой на обеих колонках. С использованием капиллярной колонки ПТМСП032 определен качественный и количественный состав хладагентов R-12, R-22, R-113 и R-114B2. Рассчитанные пределы детектирования составляют $(1.19–1.38) \cdot 10^{-12} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ для жидких хладагентов и $(0.54–1.71) \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ для газов без разбавления пробы.

Ключевые слова: капиллярные колонки; силикагель; пористый слой; поли(1-триметилсилил-1-пропин); хладагент; предел детектирования; сходимость; метод хроматомасс-спектрометрии; метод газовой хроматографии

DOI: 10.31857/S0044461824090068; EDN: ONQVHI

Группу насыщенных хлор-, фтор- или бромпроизводных метана или этана называют фреонами. Фреон может находиться при нормальных условиях в жидком или газообразном состоянии. Хладагент — запатентованное в Российской Федерации торговое наименование ряда галогенизированных углеводородов (фреонов), предназначенных для использования в качестве пропеллентов, вспенивателей, растворителей.

Запрет на применение целого класса технически важных веществ, в состав которых входят атомы хлора,

фтора, без достаточных на то оснований привел к многомиллиардным убыткам для всего мирового сообщества [1].

Сегодня в мире намечается тенденция активного использования хладагентов четвертого поколения, не влияющих на озоновый слой и оказывающих минимальное воздействие на глобальное потепление. Однако трудоемкость производства хладагентов данного типа ограничивает их применение.

Из большого списка представленных хладонов¹ наиболее широкое применение нашли следующие: дифтордихлорметан (R-12), дифторхлорметан (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2).

Хладон R-22 используют в качестве хладагента (чистого или как компонент смесей), а также как низкотемпературный пропеллент, к примеру, для создания избыточного давления в аэрозольных баллончиках или как порообразователь (вспенивающее вещество) при производстве пенопласта. R-12 предназначен для использования в качестве хладагента и пропеллента; R-113 — как растворитель для очистки электронного и оптического оборудования, диэлектрик; R-114B2 — как жидкость для пожаротушения.

Одним из необходимых условий для использования хладонов является оценка показателей их качества.

Количественный анализ хладонов осуществляют методом газовой хроматографии с использованием насадочных и капиллярных колонок, приготовленных на основе неорганических и полимерных сорбентов (оксида алюминия, силикагеля, полидивинилбензола, диатомитовых носителей) и неподвижных жидких фаз.

Содержание газообразных R-12, R-22 и жидких R-113, R-114B2 в соответствии с ГОСТ Р 51521–99,² ГОСТ 8502–93,³ ГОСТ 19212–87⁴ определяют в изотермическом режиме с применением пламенно-ионизационного детектора и стальных насадочных колонок длиной 3–6 м и внутренним диаметром 3 мм. Хладоны R-12 и R-22 анализируют на насадочной колонке, заполненной Силохромом и модифицированным жидкой фазой 25 мас%-ным 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропаном (или 20 мас%-ным бис-2-цианэтиловым эфиром) от массы сорбента. На насадочной колонке, заполненной Полисорбом-1 + 5 мас% полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1000, проводят анализ газообразных R-12, R-22 или жидких R-113,

R-114B2. В соответствии с ГОСТ 15899–93⁵ содержание R-114B2 определяют на насадочной колонке, приготовленной на основе диатомитового огнеупорного кирпича марки Сферохром-1 с добавлением 12 мас% смеси полиметилфенилсилоксанов. Качественное и количественное определение содержания R-113 согласно ГОСТ 23844–79⁶ проводят с тем же носителем (Сферохром-3), но модифицированным 20 мас% полиметилсилоксана.

Газохроматографические способы определения хладонов с использованием насадочных колонок, заполненных силохромом с разной степенью гидроксигилирования; смесью силохрома с диатомитовым носителем, содержащим 23–27 мас% трибутилфосфата; пористыми полимерами (импортными сорбентами) Порапаком Q, Порапаком S, и коммерческих капиллярных колонок с оксидом алюминия, оксидом кремния описаны также в работах [2–4].

В настоящее время наиболее перспективным материалом хорошо зарекомендовал себя пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин), используемый в качестве неподвижной фазы для приготовления насадочных, капиллярных и поликапиллярных колонок [5]. Уникальные свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина) наблюдаются при разделении разных классов соединений: углеводородных газов C₂–C₄, смесей ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол) и n-алканов C₆–C₈ [6, 7]. Высокая селективность поли(1-триметилсилил-1-пропина) проявляется также при разделении структурных изомеров, например, *m*-, *n*- и *o*-изомеры ксилола элюируются в указанном порядке. Это представляет интерес при определении примесей *m*-ксилола в товарном *n*-ксилоле [8]. Исследования применения поли(1-триметилсилил-1-пропина) в капиллярной хроматографии при определении легких углеводородов и сернистых соединений показали, что селективность их газохроматографического разделения выше по сравнению с коммерческой колонкой Rt-Q-BOND [9].

В работе [10] была продемонстрирована перспективность применения насадочной колонки, заполненной Хромосорбом Р NAW + 10 мас% [97% поли(1-триметилсилил-1-пропин) + 3% полифенилпропин], и капиллярной колонки со слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) для селективного разделения продуктов реакции каталитического синтеза пентафторэтана (R-125). Хладон R-125 является

¹ Распоряжение Правительства РФ от 31 декабря 2022 г. № 4408-р «О допустимых объемах потребления в РФ веществ, включенных в список F перечня веществ, разрушающих озоновый слой, обращение которых подлежит государственному регулированию», утвержденное постановлением Правительства РФ от 18 февраля 2022 г. № 206.

² ГОСТ Р 51521–99. Хладагенты, пропелленты, продукция в аэрозольной упаковке и материалы пропиленовые. Методы определения озоноразрушающих веществ.

³ ГОСТ 8502–93. Дифторхлорметан (хладон 22). Технические условия.

⁴ ГОСТ 19212–87. Фтордихлорметан (хладон 12). Технические условия.

⁵ ГОСТ 15899–93. 1,1,2,2-Тетрафтордибромэтан (хладон 114B2). Технические условия.

⁶ ГОСТ 23844–79. 1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (хладон 113). Технические условия.

ся озонобезопасным продуктом [11] и в настоящее время используется во всех бытовых современных кондиционерах в составе смесового хладагента R-410A.¹

В настоящее время анализ хладонов дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) проводят с использованием нескольких типов колонок, в том числе коммерческих, которые являются очень дорогостоящими, а потребность в этих колонках достаточно высокая у производителей хроматографов, в испытательных лабораториях (промышленность, экология) и при проведении исследовательских работ в научных учреждениях. В связи с этим возникла необходимость поиска нового подхода для проведения качественного и количественного анализа вышеупомянутых хладонов, производимых в Российской Федерации.

Цель работы — оценка разделительной способности двух типов пористослойных капиллярных колонок: исследовательской со слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) и коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля — при определении примесей в дифтордихлорметане (R-12), дифторхлорметане (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) с использованием метода газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе был использован поли(1-триметилсилил-1-пропин), синтезированный в Институте катализа СО РАН. Полимеризацию мономера 1-(триметилсилил)-1-пропина (кат. № 6224-91-5, Sigma-Aldrich) в присутствии катализатора NbCl_5 (кат. № 10026-12-7, Sigma-Aldrich) проводили в токе сухого аргона (газообразный, особой чистоты, объемная доля не менее 99.999%, ООО «Чистые газы плюс»).

Капиллярную колонку диаметром 0.32 мм готовили статическим методом высокого давления. Для этого капилляр заполняли 2.1 мас%-ным раствором поли(1-триметилсилил-1-пропина) в толуоле (для спектроскопии, СТП ТУ СОМР 3-100-09). После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в термостат при температуре 200°C. Приготовленная капиллярная колонка (ПТМСР032 — обозначение колонки) имела длину 30 м, диаметр 0.32 мм и толщину пленки полимера поли(1-триметилсилил-1-пропина) 1.2 мкм.

В качестве колонки сравнения использовали коммерческую капиллярную колонку GS-GasPro (Agilent) размером 30×0.32 мм с пористым слоем силикагеля, которая применяется и для анализа фреонов [4].

Образцы хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 были предоставлены ООО «ТЭК».

Для отбора хладонов и ввода их в испаритель хроматографа использовали микрошприцы (серии SGE-Chromatec) объемом 1 мкл (жидкие пробы R-113 и R-114B) и 250 мкл (газовые пробы R-12 и R-22).

Идентификацию компонентного состава хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 на колонках GS-GasPro и ПТМСР032 проводили с использованием хроматографа Agilent 7890 с масс-селективным детектором Agilent 7000B. Регистрацию проводили в режиме полного ионного тока. Полученные масс-спектры веществ сопоставляли с библиотекой масс-спектров NIST08.

Количественный газохроматографический анализ (метод внутренней нормировки) хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (ООО «ХРОМОС Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование проводили на колонках ПТМСР032 с неполярной неподвижной фазой поли(1-триметилсилил-1-пропин) и коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля. Температуру термостата колонок поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Газ-носитель — азот газообразный, объемная доля не менее 99.6% (ООО «Чистые газы плюс»). Обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения Хромос, версия 2.24.

Идентификацию и количественный анализ проводили в условиях программирования температуры: при 40°C выдерживали 3 мин, затем нагревали со скоростью 7 град·мин⁻¹ до 220°C, при 220°C выдерживали до полной элюции всех сопутствующих примесей в анализируемых хладажах.

Параметры хроматографирования определяли для каждого хладажа (R-12, R-22, R-113 и R-114B2) и сопутствующих им примесей индивидуально.

Пределы обнаружения (пределы детектирования) $c_{\min}$ (г·с⁻¹) дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и дифтордихлорметана (R-12) рассчитывали согласно ГОСТ Р 8.919–2016.²

¹ Хладагенты для кондиционеров.
<https://dantex.ru/articles/khladagenty-dlya-konditsionerov/>

² ГОСТ Р 8.919–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.

Для оценки сходимости результатов измерений хроматографических параметров при анализе хладагона R-114B2 использовали автоматическое устройство дозирования проб (автосамплер) в хроматографе (ООО «ХРОМОС Инжиниринг»).

Расчеты показателя сходимости в условиях повторяемости для измеренных времен удерживания, площадей (концентраций) пиков анализируемого хладагона R-114B2 проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61–2010.¹

Обсуждение результатов

Для определения качественного и количественного состава хладонов дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) использовали два типа пористослойных капиллярных колонок: капиллярная колонка, приготовленная на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина), и коммерческая GS-GasPro с пористым слоем силикагеля.

Качественный анализ образцов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра. Затем те же самые образцы анализировали на колонках ПТМСП032 и GS-GasPro с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000 и пламенно-ионизационного детектора. Идентификацию пиков на хроматограмме проводили по сопоставлению параметров удерживания, полученных в результате хроматомасс-спектрометрического анализа. Все дальнейшие результаты, включая рисунки, получены на хроматографе Хромос ГХ-1000.

С использованием колонки ПТМСП032 было обнаружено большее количество следовых примесей в анализируемых хладагонах по сравнению с колонкой GS-GasPro (рис. 1). Однако некоторые компоненты не удалось надежно идентифицировать методом хроматомасс-спектрометрии вследствие их низких концентраций.

С использованием колонок ПТМСП032 и GS-GasPro в хладоне R-22 удалось идентифицировать 11 соеди-

нений. Компонент 1,1,1,2-тетрафторэтан (R-11), элюирующий как пик-наездник на основном компоненте, идентифицирован на колонке с поли(1-триметилсилил-1-пропином) (рис. 1, б). На колонке с пористым слоем силикагеля 1,1,1,2-тетрафторэтан R-11 не был обнаружен (рис. 1, а). Дифтордихлорметан (R-12) элюируется индивидуальным пиком, а норфлуран (R-134а) и 1,1-дифторэтан (R-152а), вероятно, накладываются на неидентифицированные компоненты на колонке ПТМСП032 (рис. 1, б). На колонке GS-GasPro хладон R-12 не полностью отделяется от R-125, а пики R-134а и R-152а разделяются полностью (рис. 1, а). Также следует отметить, что пик пропана, зарегистрированный на колонке ПТМСП032 (рис. 1, б), не отслеживали на колонке GS-GasPro (рис. 1, а).

При анализе R-114B2 на колонке ПТМСП032 удалось идентифицировать 10 примесных соединений, за исключением гексафторпропена и 1,2-дибромгексафторпропана (рис. 1, з). На колонке GS-GasPro было обнаружено 8 соединений, включая вышеупомянутые. Дифторхлорметан, этилхлорид, 2,2,3,3-тетрафторпропаналь, этилбромид и трихлорметан на данной колонке не были зарегистрированы (рис. 1, в).

Рис. 1. Хроматограммы хладонов дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113), дифтордихлорметана (R-12), полученных с использованием капиллярных колонок GS-GasPro (а, в, д, ж) и ПТМСП032 (б, з, е, з) методом газовой хроматографии.

а, б) 1 — дифформетан (R-32), 2 — пентафторэтан (R-125), 3 — дифтордихлорметан (R-12), 4 — дифторхлорметан (R-22), 5 — изобутан, 6 — норфлуран (R-134а), 7 — хлорметан (R-40), 8 — 1,1-дифторэтан (R-152а), 9 — 1-хлор-1,1-дифторэтан (R-142b), 10 — триформетан, 11 — 1,1,1,2-тетрафторэтан (R-11), 12 — пропан.

в, з) 1 — тетрафторэтилен, 2 — гексафторпропен, 3 — дибромдифформетан, 4 — 1-бром-2-хлортetraфторэтан, 5 — 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2), 6 — 1,2-дибромгексафторпропан, 7 — 1,2-дибром-1,1,2-трифторэтан, 8 — нонафтор-1-бромбутан, 9 — 1,1,3,4-тетрахлор-1,2,2,3,4-гексафторбутан, 10 — дифторхлорметан, 11 — этилхлорид, 12 — 2,2,3,3-тетрафторпропаналь, 13 — этилбромид, 14 — трихлорметан.

д, е) 1 — трихлормоноформетан (R-11), 2 — 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113), 3 — н-гексан, 4 — 2,4-диметилпентан, 5 — 3-метилгексан, 6 — н-гептан, 7 — 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-дифторэтан (R-112), 8 — 1,1,3,4-тетрахлор-1,2,2,3,4,4-гексафторбутан, 9 — неидентифицированный, 10 — 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутан, 11 — ацетон, 12 — этилацетат, 13 — хлортрифторэтилен, 14 — этанол, 15 — 1,2-дихлортрифторэтан.

ж, з) 1 — хлортрифформетан, 2 — дифформетан, 3 — дифтордихлорметан (R-12).

¹ Рекомендации по межгосударственной стандартизации. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки / Под ред. М. И. Максимовой. М.: Стандартинформ, 2013. 62 с. URL: <https://megainorm.ru/Data2/1/4293795/4293795453.pdf> [RMG (Interstate Standardization Recommendations) 61-2010: State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Accuracy, Trueness, and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis. Methods of Evaluation, 2012].

В хладоне R-113 на колонке ПТМСР032 также были идентифицированы 10 примесных соединений. При этом пики 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутана и этилацетата не были обнаружены. Форма пиков основных компонентов близка к гауссовой, исключение составляет асимметричный пик этанола. Такое поведение спиртов характерно

при их десорбции с поверхности полимерной пленки поли(1-триметилсилил-1-пропина) (рис. 1, *е*) [12].

При анализе R-113 на колонке GS-GasPro были идентифицированы 11 примесных компонентов. Этанол сорбируется на поверхности силикагеля, а пики соединений 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутана и ацетона элюируются с размытым ты-

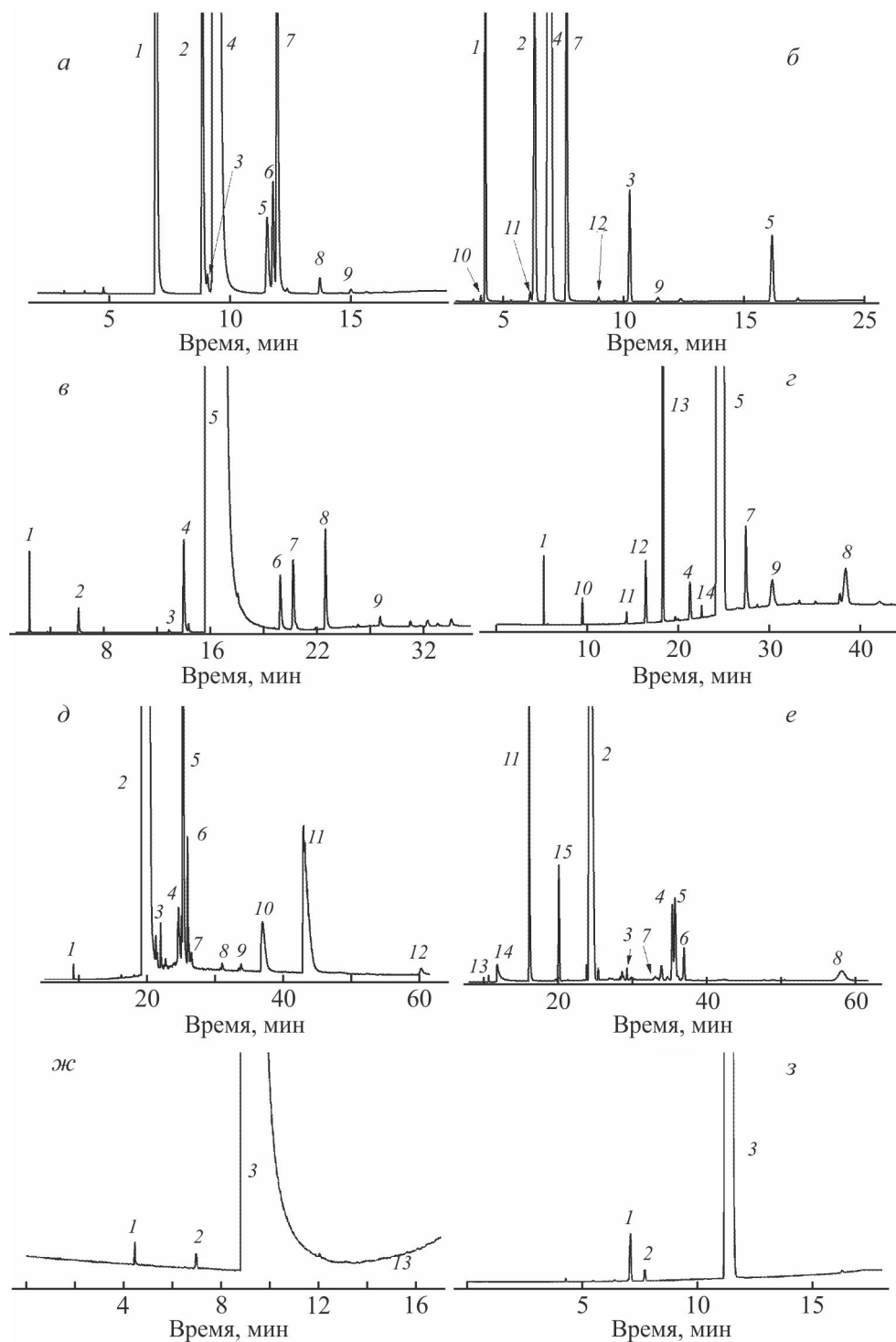


Таблица 1
Хроматографические параметры основных компонентов хладонов, полученные с использованием колонок GS-GasPro и ПТМСП032

Хладон	Время удерживания $t_{уд}$, мин		Величина разрешения R_f		Концентрация c , %		Предел обнаружения c_{min} , $\Gamma \cdot \text{г}^{-1}$	
	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032
Дифторхлорметан (R-22)	9.22	6.77	7.28	2.28	76.16	71.50	$1.71 \cdot 10^{-9}$	$0.54 \cdot 10^{-9}$
Пентафторэтан (R-125)	11.85	3.71	3.35	1.83	13.71	6.97		
Хлорметан (R-40)	6.89	4.23	14.85	3.93	5.63	6.88		
1,2-Дибромтетрафторэтан (R-114B2)	16.96	25.06	1.53	4.02	97.81	97.66	$1.19 \cdot 10^{-12}$	$1.19 \cdot 10^{-12}$
1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113)	15.66	18.06	20.60	2.94	1.16	1.18		
1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113)	19.68	24.88	0.73	2.73	73.39	72.71	$1.38 \cdot 10^{-12}$	$1.26 \cdot 10^{-12}$
Ацетон	42.91	17.12	15.99	7.02	9.58	9.15		
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄ углеводороды	25.29	36.77	2.71	4.42	6.43	7.37		
Дифтордихлорметан (R-12)	8.81	2.84	8.06	3.66	99.94	99.52	$1.04 \cdot 10^{-9}$	$0.81 \cdot 10^{-9}$
Дифторхлорметан	6.88	2.05	—	—	0.01	0.03		

Примечание: «—» — значение величины разрешения не рассчитано. Этот параметр рассчитывают относительно двух рядом расположенных пиков.

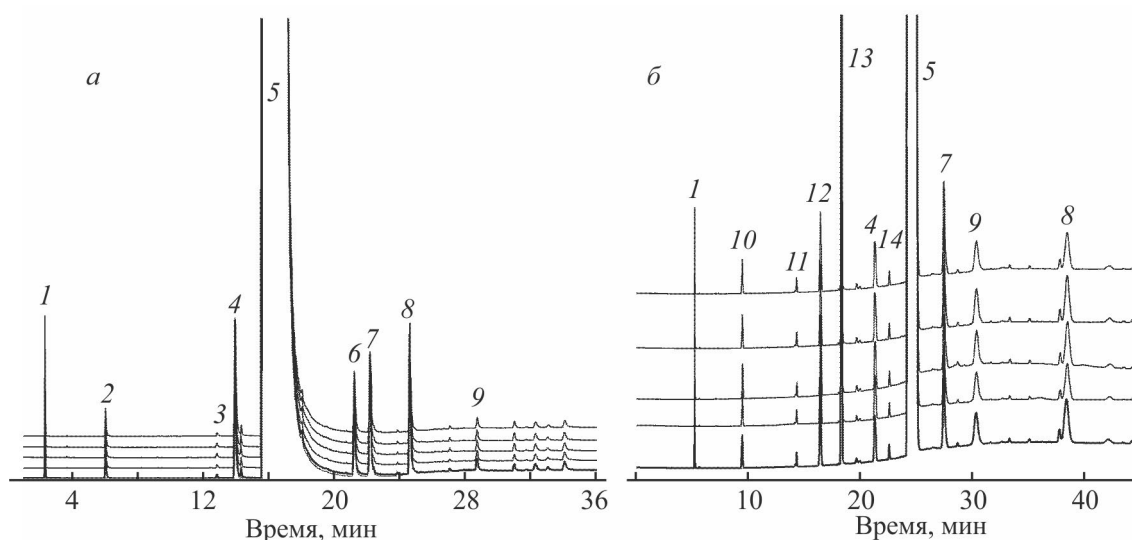


Рис. 2. Пять последовательных хроматограмм R-114B2, полученных в одинаковых условиях с использованием колонок GS-GasPro (а) и ПТМСР032 (б).

Компоненты пробы — см. рис. 1, в, г.

Таблица 2

Результаты измерений площадей пиков и времен удерживания в условиях повторяемости для пробы 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2),* полученных с использованием колонок GS-GasPro и ПТМСР032

Время удерживания $t_{уд}$, мин		Площадь пика S , мВ·мин	
GS-GasPro	ПТМСР032	GS-GasPro	ПТМСР032
15.66; 15.61; 15.61; 15.63; 15.64	15.09; 15.06; 15.05; 15.05; 15.06	5226.69; 5709.37; 5544.01; 5597.60; 5406.14	3521.1; 3389.28; 3315.66; 3343.17; 3414.87
Среднее значение времени удерживания, мин		Среднее значение площадей пиков, мВ·мин	
15.63	15.06	5496.76	3356.82
Относительное среднеквадратичное отклонение, % времени удерживания		Относительное среднеквадратичное отклонение, % площадей пиков	
0.14	0.11	3.39	2.34

* Ввод пробы — автодозатор. Объем пробы 0.5 мкл.

лом. Низкая эффективность колонки GS-GasPro при анализе кислородсодержащих соединений объясняется образованием водородных связей с поверхностью слоя силикагеля (рис. 1, д).

В хладоне R-12 обнаружено по 3 компонента на колонке GS-GasPro (рис. 1, ж) и на колонке ПТМСР03 (рис. 1, з).

Различие в разделительной способности пористослойных колонок GS-GasPro и ПТМСР032 отразилось на оценке количественного содержания основных соединений и примесей в исследуемых хладагентах. Чем больше количество обнаруженных примесей, тем меньше содержание основного компонента. Например, содержание 4-дифторхлорметана (R-22) составляет 71.50% (колонка ПТМСР032), а на ко-

лонке GS-GasPro его выход — 76.16%. Аналогичную закономерность наблюдали и для всех остальных хладагентов. При этом рассчитанные пределы обнаружения дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и дихлордифторметана (R-12) имеют близкие значения (табл. 1). Хроматографические параметры (время удерживания, величины разрешения) рассчитывали согласно формулам, приведенным в ссылке [13]. Пределы обнаружения рассчитывали по формуле, описанной в национальном стандарте.¹

¹ ГОСТ Р 8.919–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.

При последовательном вводе хлада R-114B2 с использованием автосамплера в колонку GS-GasPro и колонку ПТМСР032 наблюдали удовлетворительные результаты сходимости измерений хроматографических параметров (времени удерживания и площади пика) (рис. 2, а, б; табл. 2).

Рассчитанные значения относительного среднеквадратичного отклонения (%) времени удерживания и площади пика дибромтетрафторэтана (R-114B2), измеренные на двух пористослойных колонках, имеют близкие результаты (табл. 2).

Выводы

Разделительная способность капиллярной колонки с ПТМСР032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки поли(1-триметилсилил-1-пропина) 1.2 мкм не уступает, а в ряде случаев превосходит коммерческую колонку GS-GasPro 30 м × 0.32 мкм с пористым слоем силикагеля при определении качественного (методом хроматомасс-спектрометрии) и количественного состава (методом газовой хроматографии) хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2. Капиллярная колонка ПТМСР032 обеспечивает удовлетворительное разделение примесей от основных действующих веществ [дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2)]. Селективность данной колонки позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки (разбавления пробы) быстро и точно анализировать как жидкие, так и газообразные пробы хладонов. Пригодность использования колонки ПТМСР032 для оценки содержания хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 подтверждена показателями их пределов обнаружения [диапазон $(1.19\text{--}1.38) \cdot 10^{-12}$ г·с⁻¹ для жидких проб и $(0.54\text{--}1.71) \cdot 10^{-9}$ г·с⁻¹ для газов без разбавления пробы] и сходимости результатов измерений содержания в условиях повторяемости (менее 3.0 %).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Испытательной лаборатории ООО «ТЭК» за предоставленные образцы хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института

катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0035, FWUR-2024-0032).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. Ю. Яковлева — постановка задачи, проведение исследований методом газовой хроматографии, анализ литературы, обсуждение результатов, написание текста статьи; Ю. В. Патрушев — изготовление капиллярной колонки на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина), обработка хроматограмм, обсуждение результатов, проведение исследований методом ГХ-МС и идентификация соединений по масс-спектрам.

Информация об авторах

Яковлева Елена Юрьевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8284-7832>

Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2078-5488>

Список литературы

- [1] Мазурин И. М., Герасимов Р. Л., Королёв А. Ф., Уткин Е. Ф. Озонобезопасные фреоны. История легенды и простое решение // *Пространство и время*. 2014. № 3 (17). С. 250–255.
- [2] Пат. РФ 2231058 (опубл. 2004). Способ газохроматографического определения фторуглеродов.
- [3] Сакодынский К. И., Папина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. С. 154.
- [4] Greally B. R., Nickless G., Simmonds P. G., Woodward M., de Zeeuw J. Separation of mixed halocarbons of environmental interest on a new type of silica-based porous-layer open tubular capillary gas chromatographic column // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 810. P. 119–130.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00240-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00240-4)
- [5] Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. Porous-layer columns with a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) stationary phase for determining of catalytic reactions components, natural gas and its processed products // *J. Chromatogr. A*. 2023. V. 1693. 463883:1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463883>
- [6] Березкин В. Г., Королев А. А., Хотимский В. С. ПТМСР как адсорбент в капиллярной газовой хро-

- матографии // Журн. физ. химии. 2000. Т. 370. № 2. С. 200–204. <https://www.elibrary.ru/ltmpff>
- [7] Березкин В. Г., Попова Т. П., Ширяева В. Е., Козлов С. П., Власенко Е. В. Поли(1-триметилсилил-1-пропин) — новый пористый полимерный сорбент для капиллярной газовой хроматографии углеводородного сырья // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 10. С. 3–7.
- [8] Березкин В. Г., Попова Т. П., Ширяева В. Е., Королев А. А., Мalyukova И. В. Исследования равновесных хроматографических характеристик на колонке с политриметилсилилпропином для полярных и неполярных органических соединений в капиллярной газовой хроматографии // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 5. С. 765–769.
- [9] Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В. Анализ легких углеводородов и сернистых соединений на пористослойных капиллярных колонках с неполярной фазой // Катализ в пром-сти. 2020. Т. 20. № 2. С. 84–91. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-2-84-91> [Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. Analysis of light hydrocarbons and sulfur compounds on porous layer capillary columns with a nonpolar phase // Catal. Industry. 2020. V. 12. N 4. P. 280–286. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040108>].
- [10] Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В., Белоцерковская В. Ю. Определение состава продуктов реакции каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена на смешанной неподвижной фазе поли-(1-триметилсилил-1-пропин/поли-(1-фенил-1-пропин) методом газовой хроматографии // Катализ в пром-сти. 2015. Т. 15. № 5. С. 15–19 [Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V., Belotserkovskaya V. Y. Determination of the composition of the reaction products of the catalytic synthesis of pentafluoroethane hydrofluorination of perchloroethylene in a mixed stationary phase of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne/poly-(1-phenyl-1-propyne) by gas chromatography // Catal. Industry. 2015. V. 15. N 2. P. 15–19 (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-15-19>].
- [11] Гидаснов Б. В., Максимов Б. Н. Проблемы применения фреонов в холодильной технике // Холодильная техника. 1989. № 3. С. 2–4.
- [12] Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V., Shundrina I. K., Glazneva T. S. Properties of chromatographic columns prepared on the basis of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with organic bases // J. Chromatogr. A. 2024. N 1723. 464914:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464914>
- [13] Modern practice of Gas chromatography / Ed. by L. R. Grob, E. F. Barry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. P. 1–13.