

УДК 541.64:543.544

ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИН КАК НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СПИРТОВ: ЭФФЕКТ УВЛАЖНЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ¹

© 2004 г. А. О. Малахов, В. Г. Березкин, Е. Ю. Сорокина, А. В. Волков, В. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 22.04.2003 г.

Принята в печать 04.09.2003 г.

Впервые изучены газохроматографические характеристики алифатических спиртов C_1-C_4 на открытых капиллярных колонках со слоем политриметилсиллилпропина при использовании сухого и влажного газа-носителя (давление паров воды до 150 мм рт.ст.). В этих условиях пики спиртов становятся более симметричными и узкими, наблюдается некоторое увеличение их удерживания, а эффективность колонки возрастает в несколько раз. Рассчитаны теплота и энтропия сорбции спиртов в области Генри. Увеличение теплоты и уменьшение энтропии сорбции спиртов в условиях влажного газа-носителя может быть объяснено образованием ассоциатов молекул спирта и воды в ходе сорбции. Использование бинарного газа-носителя позволяет эффективно разделять на политриметилсиллилпропине смеси спиртов и углеводородов C_1-C_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Появление открытых капиллярных адсорбционных колонок с полимерным слоем в качестве стационарной фазы привело к существенному расширению возможностей газоадсорбционной хроматографии [1]. Недавно [2, 3] было предложено использовать в газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы стеклообразный полимер – политриметилсиллилпропин (ПТМСП), известный преимущественно как мембранный материал [4]. Разделение насыщенных и ненасыщенных углеводородов C_1-C_4 на капиллярных колонках с ПТМСП, приготовленных по известному методу [5], показало их высокую эффективность и селективность [3, 6–8]. Было установлено, что ненасыщенные углеводороды элюируются раньше своих насыщенных аналогов; линейные углеводороды удерживаются сильнее по сравнению с разветвленными изомерами, и их пики меньше размываются. Основная причина размывания пиков, по-видимому, обусловлена со противлением массопереносу в сорбционном слое, особенно в случае *i*-бутана [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32536а).

E-mail: malakhov@ips.ac.ru (Малахов Александр Олегович).

Сорбцию одноатомных алифатических спиртов C_1-C_4 в ПТМСП изучали стандартными статическими методами в работах [9–12]. Было установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала сорбционная способность спиртов возрастает; при малых относительных давлениях сорбата изотермы сорбции спиртов выпуклы к оси давлений, т.е. межмолекулярное взаимодействие сорбат–сорбат предпочтительнее взаимодействия сорбат–сорбент; сорбция носит кооперативный характер благодаря ассоциации молекул внутри “наноканалов” ПТМСП [12]; ПТМСП не набухает в парах спиртов вплоть до полного заполнения наноканалов [12].

Статические сорбционные методы, представляя надежный инструмент для получения изотерм, являются весьма трудоемкими, если необходимо получить термодинамические данные (теплота и энтропия сорбции). Кроме того, исследования сорбции в области Генри требуют прецизионных измерений, особенно для низколетучих органических соединений. В этом отношении газовая хроматография (как аналитическая, так и обращенная [13]) имеет несомненное преимущество и существенно дополняет сорбционные методы [14].

Отметим, что ПТМСП является самым высокопроницаемым полимерным стеклом [15, 16] и

ведет себя в процессах сорбции и транспорта газов и паров подобно нанопористому твердому телу [17–20]. Высокая доля свободного объема (20–26% [18, 20]) приводит к формированию в ПТМСП взаимосвязанной сетки “наноканалов”. По данным позитронной аннигиляции, микро- или нанопустоты в ПТМСП распределены бимодально (со средними диаметрами эквивалентных сферических дырок 5 и 10 Å [21], 9 и 15 Å [22]) или непрерывно (с преобладающим диаметром дырок ~13.5 Å [23]). Прямые указания на нанопористую структуру ПТМСП получены и при его компьютерном моделировании [24].

Отметим, что ПТМСП растворим во многих органических растворителях, обладает хорошими пленкообразующими свойствами, малым сродством к полярным молекулам. Эти особенности в сочетании с трехмерной “нанопористой” структурой позволяют рассматривать ПТМСП как перспективный хроматографический сорбент для насадочных и открытых капиллярных адсорбционных колонок, что и было показано экспериментально для углеводородов [2, 3, 6–8].

Однако хроматографирование полярных соединений, в частности алифатических спиртов, на ПТМСП в условиях традиционной газоадсорбционной хроматографии (в потоке сухого инертного газа-носителя и давлении в колонке до 5 атм) осложняется сильным размыванием и асимметричностью пиков, что приводит к низкой эффективности [7]. Одним из возможных путей улучшения аналитических характеристик колонки (сорбента) является введение в состав подвижной фазы полярных (“активных”) компонентов, например паров воды [1, 25–27].

Цель настоящей работы – исследование хроматографических и термодинамических характеристик одноатомных спиртов C₁–C₄ на открытой капиллярной колонке с ПТМСП в условиях бинарной подвижной фазы (азот + пары воды).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПТМСП синтезировали на катализаторе NbCl₅. Средние ММ полученного полимера составляли: $M_w = 2 \times 10^5$, $M_n = 1.7 \times 10^5$ (ГПХ, “Waters”, толуол). Каждая плотность предваритель-

но отлитых пленок ПТМСП толщиной 20 мкм равна 0.77 г/см³.

Колонку с ПТМСП получали динамическим методом [5]. Внутреннюю поверхность капилляра из плавленного диоксида кремния обрабатывали дифенилтетраметилдисилазаном с целью ее дезактивации. Раствор ПТМСП в хлороформе (~4 мас. %), содержащий антрацен в количестве ~20% от массы полимера, продавливали через капилляр (методом, аналогичным описанному в работе [28]). Растворитель удаляли в потоке гелия сначала при комнатной температуре, а затем при 70°C. Полученная капиллярная колонка характеризовалась ничтожным удерживанием сорбатов (углеводородов), по-видимому, из-за блокирования антраценом микропустот сорбента. После удаления (методом возгонки) антрацена при 180–200°C в потоке сухого газа-носителя колонку с ПТМСП взвешивали и использовали в газоадсорбционной хроматографии.

Исходя из геометрических параметров колонки (длина $L = 13$ м, внутренний диаметр $d = 250$ мкм), массы слоя ПТМСП в колонке и принятой для него плотности 0.77 г/см³ оценивали толщину слоя $h = 0.5$ мкм. Величина фазового отношения (отношения геометрических объемов подвижной и стационарной фаз) $\beta \equiv d/4h = 124.3$.

Хроматографические измерения проводили на приборе “Биохром-1” (модель 21, СКБ ИОХ РАН, Москва) с пламенно-ионизационным детектором, модернизированном для работы с капиллярными колонками и с парами воды. Бинарную подвижную фазу получали, насыщая азот парами воды в барботирующем устройстве особой конструкции [29] при заданных температурах (точность поддержания ±0.2°C). Парциальное давление паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в подвижной фазе изменяли от 0 до 150 мм рт.ст., температуру термостата колонки – от 40 до 80°C. Объем жидких проб – не более 0.1 мкл со сбросом 1 : 50. Эта величина гарантировала разделение в области Генри. Входное давление во всех проведенных экспериментах не превышало 1.6 атм, что обеспечивало максимальную эффективность колонки при линейной скорости подвижной фазы в диапазоне 14–18 см/с.

Из хроматограмм на основании трех параллельных опытов определяли фактор удерживания $k = (t_R - t_m)/t_m$, где t_R – время удерживания дан-

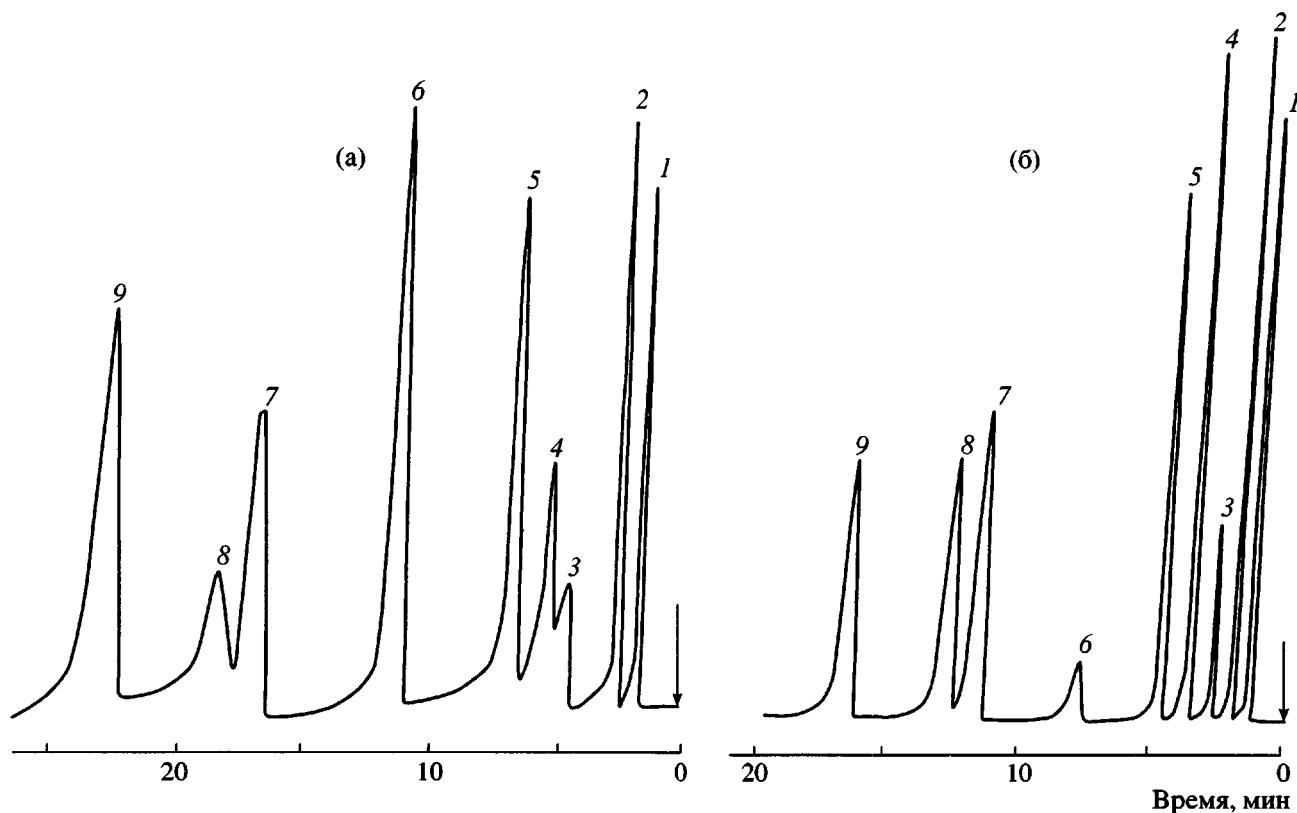


Рис. 1. Хроматограммы смеси алифатических спиртов C₁–C₄ на капиллярной колонке с ПТМСП при 70°C в потоке сухого азота (а) и влажного азота при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 90$ мм рт. ст. (б): 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – 2-пропинол, 4 – 2-пропенол + i-пропанол, 5 – n-пропанол, 6 – t-бутанол, 7 – s-бутанол, 8 – i-бутанол, 9 – n-бутанол.

ного сорбата, t_m – время пребывания в колонке не-сорбируемого газа, измеренные в максимумах пиков (погрешность измерений времен удерживания ± 0.1 с). Предварительными экспериментами было показано, что метан практически не сорбируется и, следовательно, может быть выбран для определения “мертвого” времени колонки t_m . Эффективность капиллярной колонки для каждого анализируемого вещества характеризовали высотой, эквивалентной теоретической тарелке: $H = L/N$, где $N = 5.54((t_R - t_m)/W_{0.5})^2$ – эффективное число теоретических тарелок, $W_{0.5}$ – ширина пика на половине его высоты. Разрешение для соседних пиков рассчитывали по формуле $R_s = (t_{R2} - t_{R1})/(W_{0.5(1)} + W_{0.5(2)})$, где индекс “2” относится к более удерживаемому веществу. Коэффициент асимметричности A_s пика определяли как отношение расстояний от перпендикуляра, опущенного из вершины пика, до восходящей и нисходящей части пика на уровне 0.1 его высоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитические характеристики

На рис. 1 приведены хроматограммы смеси спиртов, полученные на капиллярной колонке с ПТМСП в потоке сухого и влажного азота. В условиях применения сухого газа-носителя (рис. 1а) пики спиртов размыты и имеют растянутый хвост, особенно для ненасыщенных спиртов. Добавление паров воды в газ-носитель изменило картину разделения: зоны спиртов, включая ненасыщенные, становятся более узкими, асимметричность заметно уменьшается (рис. 1б).

Значения фактора удерживания насыщенных спиртов при различных температурах и давлениях паров воды в газе-носителе даны в табл. 1. Порядок элюирования коррелирует с ростом ММ и температурой кипения T_b спиртов и находится в полном соответствии с данными статистических сорбционных измерений [9–12]. Это, по-видимому, связано с ростом дисперсионных взаимодействий

Таблица 1. Эффективность колонки H , разрешение R_s и коэффициент асимметричности A_s спиртов на капиллярной колонке с ПТМСП при 70°C

Спирт	H , мм	R_s	A_s	H , мм	R_s	A_s
	$p_{H_2O} = 0$ мм рт. ст.			$p_{H_2O} = 90$ мм рт. ст.		
MeOH	2	1.0*	3.2	1.8	1.6*	1.6
EtOH	1.8	2.1**	2.5	1.5	4.0**	1.5
<i>i</i> -PrOH	3.5	4.5	4.0	1.4	8.7	2.0
<i>n</i> -PrOH	2.0	3.6	4.9	1.1	5.3	1.7
<i>t</i> -BuOH	6.7	6.8	3.6	4.3	7.1	2.9
<i>i</i> -BuOH	6.8	4.2	4.2	2.1	5.9	2.0
<i>s</i> -BuOH	6.3	1.0	4.6	2.1	1.4	3.8
<i>n</i> -BuOH	6.2	2.8	7.5	1.1	5.2	1.8

* Разрешение для пары метанол–метан.

** Разрешение для пар спиртов MeOH–EtOH, EtOH–*i*-PrOH и т. д.

вий полимер–спирт с увеличением длины углеводородного радикала.

На рис. 2 для спиртов показана зависимость $\ln k - T_b$. Видно, что линейная зависимость имеет место только для ряда нормальных спиртов, хотя в газовой хроматографии линейность обычно наблюдается для всего класса разделяемых соединений, включая изомеры, например, для широко используемой неполярной неподвижной фазы – полидиметилсилоксана SE-30 [31]. Отклонение от линейности свидетельствует о селективности фазы к данным соединениям [31]. ПТМСП является высокоселективной фазой к ненасыщенным спиртам и изомерам насыщенных спиртов.

Отметим меньшее удерживание изоспиртов по сравнению с соответствующими нормальными спиртами, что характерно также и для насыщенных углеводородов (например, *i*-бутан элюируется раньше *n*-бутана [6]). В отличие от широко используемых в газоадсорбционной хроматографии полиароматических сорбентов типа полисорб, хромосорб и порапак [32] на ПТМСП время удерживания в ряду спиртов C_3 с повышением кратности связи C–C уменьшается. Аналогичное влияние кратности связи C–C на порядок элюирования наблюдалось для углеводородов C_2-C_4 [3, 6, 8]. Такое поведение вполне естественно в случае малополярного сорбента ПТМСП, где связи C=C в основной цепи экранированы объемными боковыми группами.

Необычно также разделение изомеров бутолового спирта на ПТМСП. Самый разветвленный изомер (*t*-бутанол) выходит после *n*-пропанола,

как на сорбентах типа хромосорб и порапак [32, 33], в то время как на графитированной саже *t*-бутанол выходит между спиртами C_3 . На ПТМСП *i*-бутанол элюируется раньше *s*-бутанола, а на полиароматических сорбентах раньше выходит *s*-бутанол; на графитированной саже эти изомеры не разделяются [33].

Из табл. 1 видно, что фактор удерживания спиртов уменьшается с повышением температуры (при данном давлении паров воды), что естественно, так как уменьшение давления паров спирта приводит к уменьшению коэффициента диффузии в газовой фазе.

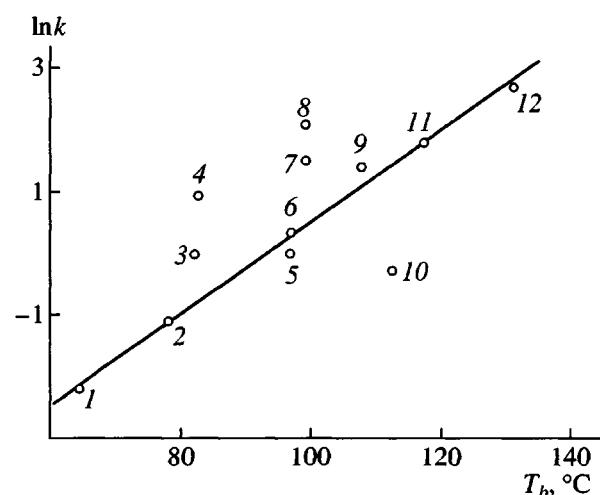


Рис. 2. Зависимость логарифма фактора удерживания k алифатических спиртов C_1-C_5 от температуры кипения T_b на капиллярной колонке с ПТМСП в потоке влажного газа-носителя ($p_{H_2O} = 150$ мм рт. ст.) при 80°C. 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – *i*-пропанол-2, 4 – *t*-бутанол, 5 – пропенол, 6 – *n*-пропанол, 7 – *s*-бутанол, 8 – *t*-пентанол, 9 – *i*-бутанол, 10 – пропинол, 11 – *n*-бутанол, 12 – *i*-пентанол.

венно для экзотермической сорбции. При одной и той же температуре происходит слабый рост фактора удерживания спиртов с увеличением давления паров воды. Эта особенность выражена наиболее ярко для метанола. Данный факт формально свидетельствует о том, что пары воды несколько повышают сорбционную активность ПТМСП по отношению к спиртам. Это означает, что в присутствии воды возможно расширение области Генри (учитывая, что для данной системы взаимодействие сорбат–сорбент заметно слабее, чем сорбат–сорбат) и, следовательно, улучшение формы пиков, что и наблюдалось экспериментально (рис. 16).

Как известно, ПТМСП – гидрофобный полимер, сорбция воды чрезвычайно мала и находится на грани чувствительности статических измерений [4]. Поэтому основной причиной увеличения k вряд ли может быть сорбция молекул воды в ПТМСП. Скорее всего молекулы воды ассоциируются с молекулами спирта (вследствие образования водородных связей) в ходе сорбции. В простейшем случае речь может идти об образовании димеров спирт–вода. Доля димеров, очевидно, должна расти с повышением парциального давления воды в колонке, с уменьшением температуры и убывать с ростом длины углеводородного радикала молекулы спирта (с увеличением его гидрофобности).

По данным статических измерений, изотермы сорбции насыщенных спиртов в ПТМСП вогнуты при малых относительных давлениях паров [9–12], поэтому естественно было ожидать реализацию хроматографических пиков с растянутым фронтом, а не тылом. По-видимому, наблюдаемая асимметрия пиков при очень малых величинах пробы (в области Генри) является следствием не термодинамических (равновесных) свойств исследуемой системы, а кинетических, связанных с особенностями массообмена в неподвижной фазе (см., например, работу [34]). Другой причиной асимметрии элюируемых зон может быть энергетическая и(или) геометрическая неоднородность сорбционного слоя ПТМСП. Образование ассоциатов спирт–вода в ходе сорбции может нивелировать эту неоднородность, приводя к более симметричным пикам.

Положительное влияние паров воды оказывается на основных аналитических характеристиках колонки (табл. 2). В присутствии паров воды

эффективность колонки увеличилась, особенно для спиртов C_4 (в 1.5 раза для *t*-бутанола, в ~3 раза для *i*- и *s*-бутанола и в 5.6 раз для *n*-бутанола). Разрешение пиков спиртов выросло в 1.5–2 раза, а асимметричность их зон снизилась (для *n*-бутанола более, чем в 4 раза).

Высокая эффективность колонки с ПТМСП и бинарной подвижной фазой при разделении спиртов позволяет анализировать их смеси с неполярными углеводородами при сравнительно низких температурах. В частности, на рис. 3 показана хроматограмма смеси легких углеводородов и спиртов при 40°C. Как видно, метанол выходит после углеводородов C_2 , а этанол – после углеводородов C_3 . Такое высокоселективное разделение подобных смесей на других полимерных сорбентах нам неизвестно (например, на хромосорбах 101–105 метанол и этанол выходят после *n*-бутана, а пропанол-1 – после *n*-пентана [33]).

Наряду с благоприятным влиянием паров воды на разделение спиртов отметим также возможный положительный эффект, вызванный присутствием антрацена при формировании сорбционного слоя ПТМСП в колонке. Можно предположить, что добавление такого объемного “сопротивителя” приводит к увеличению размеров микропустот слоя ПТМСП или к более однородному распределению микропустот по размерам.

Термодинамические характеристики

Для перехода к термодинамике заметим, что при очень малых величинах пробы (т.е. в области Генри) экспериментально определяемый фактор удерживания для *i*-го компонента равен отношению числа молей компонента в стационарной *s* и подвижной *m* фазах $k_i = n_i^s/n_i^m$ [35]. Тогда, используя величину отношения объемов фаз $\beta \equiv V^m/V^s$, можно выразить константу Генри как

$$K_{H,i} = k_i \beta = c_i^s/c_i^m, \quad (1)$$

где c_i^s и c_i^m – концентрация компонента в *s*- и *m*-фазе соответственно.

Химический потенциал *i*-го компонента в *m*-фазе (в предположении ее идеальности) есть

$$\mu_i^m = \mu_i(T) + RT \ln c_i^m \quad (2)$$

Таблица 2. Влияние температуры и парциального давления паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в подвижной фазе на фактор удерживания спиртов $\text{C}_1\text{--C}_4$

Спирт	$T_b, ^\circ\text{C}$ [30]	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм рт. ст.}$	Фактор удерживания k			
			50°C	60°C	70°C	80°C
MeOH	64.6	0	0.21	0.15	0.12	0.09
		25	0.24	0.18	0.13	0.10
		90	0.28	0.20	0.15	0.11
		130	—	0.22	0.16	0.12
EtOH	78.2	0	0.90	0.61	0.43	0.31
		25	0.94	0.64	0.44	0.31
		90	1.03	0.69	0.48	0.33
		130	—	0.73	0.50	0.35
<i>i</i> -PrOH	82.3	0	2.83	1.84	1.23	0.84
		25	2.89	1.87	1.24	0.85
		90	3.11	1.99	1.31	0.88
		130	—	2.08	1.36	0.91
<i>n</i> -PrOH	97.2	0	4.14	2.64	1.72	1.15
		25	4.68	2.93	1.89	1.25
		90	4.97	3.09	1.98	1.29
		130	—	3.12	1.99	1.30
<i>i</i> -BuOH	107.8	0	13.27	8.06	5.04	3.24
		25	13.94	8.43	5.25	3.35
		90	14.81	8.88	5.49	3.49
		130	—	9.29	5.71	3.62
<i>n</i> -BuOH	117.7	0	21.44	12.61	7.64	4.77
		25	22.21	12.93	7.76	4.80
		90	23.60	13.63	8.13	4.98
		130	—	13.74	8.17	5.0

Здесь $c_i^m = n_i^m/V^m$; $\mu_i(T) = RT \ln \lambda_i^3 Q_i^{-1}$ (λ_i – длина тепловой волны де-Бройля, Q_i – внутримолекулярная статистическая сумма, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура). Выражение для химического потенциала этого компонента в s -фазе объемом V можно представить следующим образом:

$$\mu_i^s = \mu_i(T) + RT \ln c_i^s + \mu_{ex,i}^s, \quad (3)$$

где $c_i^s = n_i^s/V \equiv n_i^s/V^s$ (замена объема системы сорбент–сорбат(ы) V на геометрический объем стационарной фазы V^s справедлива при отсутствии набухания сорбента). Первые два слагаемых в правой части уравнения (3) дают идеальный

вклад в химический потенциал, последний член (избыточный химический потенциал сорбата $\mu_{ex,i}^s$) учитывает отклонение от идеальности в системе сорбат(ы)–сорбент. В равновесии $\mu_i^m = \mu_i^s$, поэтому из выражений (2) и (3) получаем $c_i^s = K_i c_i^m$, где коэффициент распределения i -го компонента $K_i = \exp(-\mu_{ex,i}^s/RT)$. Избыточный химический потенциал можно записать через избыточные парциальные мольные энталпию $h_{ex,i}$ и энтропию $s_{ex,i}$ сорбата $\mu_{ex,i}^s = h_{ex,i} - Ts_{ex,i}$, причем

$$h_{ex,i} = \left(\frac{\partial(\mu_{ex,i}^s/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p,\{n_i^s\}}, \quad s_{ex,i} = - \left(\frac{\partial \mu_{ex,i}^s}{\partial T} \right)_{p,\{n_i^s\}}$$

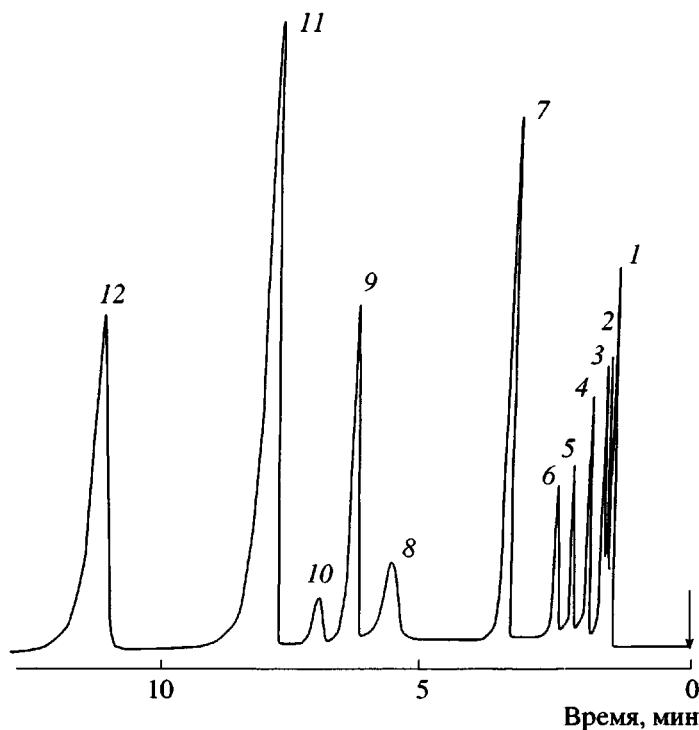


Рис. 3. Хроматограмма смеси алифатических спиртов C₁–C₃ и углеводородных газов C₁–C₄ на капиллярной колонке с ПТМСП при 40°C в потоке влажного азота ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 50$ мм рт. ст.): 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – метанол, 5 – пропилен, 6 – пропан, 7 – этанол, 8 – i-бутилен + бутен-1, 9 – i-бутан, 10 – t-бутен-2, 11 – i-пропанол + n-бутан, 12 – n-пропанол.

(p – давление в системе сорбат–сорбент). В силу того, что изостерическая теплота сорбции $q_{st,i}$ идеального газа i есть разность его мольной энталпии и парциальной мольной энталпии сорбата [36], $q_{st,i} = -h_{ex,i}$, и мы имеем

$$RT \ln K_i = q_{st,i} + T s_{ex,i} \quad (4)$$

При очень малых величинах пробы ($c_i'' \rightarrow 0$) K_i представляет собой константу Генри $K_{\text{H},i}$, и с учетом выражения (1), получаем окончательно для фактора удерживания

$$\ln k_i = q_{st,i}/RT + s_{ex,i}/R - \ln \beta \quad (5)$$

Экспериментальные данные для фактора удерживания спиртов, представленные в координатах $\ln k_i - (1/T)$, показали линейную зависимость в исследованном температурном диапазоне (50–80°C). Тогда, используя выражение (5), легко найти начальную изостерическую теплоту и начальную энтропию сорбции. Как следует из этого уравнения, на величину энтропии сорбции s_{ex} будет влиять независимо определенный параметр

колонки – фазовое отношение β . Однако это влияние очень мало: при варьировании плотности полимерного слоя в пределах 0.75–0.82 г/см³ (типичные значения кажущихся плотностей ПТМСП [4]) энтропии сорбции спиртов изменяются на 1–3%.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения начальных теплот q_{st} и энтропий s_{ex} сорбции спиртов на ПТМСП с плотностью 0.77 г/см³. Видно, что изостерическая теплота сорбции в ряду нормальных спиртов увеличивается с ростом углеводородного радикала, как и следовало ожидать, учитывая неполярную природу сорбента. Небольшое увеличение q_{st} с повышением парциального давления водяного пара в подвижной фазе для каждого спирта может быть связано с дополнительным положительным вкладом в q_{st} в результате ассоциации молекул спирта и воды. Заметим, что изостерические теплоты сорбции спиртов оказались ниже их теплот конденсации L_{cond} . Это не удивительно, поскольку основную роль при конденсации спиртов играет ассоциация их молекул вследствие образования водородных

Таблица 3. Начальные теплота q_{st} и энтропия s_{ex} сорбции в ряду спиртов С₁–С₄ при различном давлении паров воды p_{H_2O} (мм рт. ст.)

Спирт	L_{cond} (25°C) [30]	q_{st} , кДж/моль				$-s_{ex}/R$			
		0	25	90	130	0	25	90	130
MeOH	37.4	27.0	28.5	29.4	29.9	6.8	7.2	7.4	7.5
EtOH	42.3	33.6	34.8	35.6	36.0	7.8	8.2	8.4	8.5
<i>i</i> -PrOH	45.4	38.3	38.9	39.9	40.3	8.4	8.6	8.9	9.0
<i>n</i> -PrOH	47.5	40.4	41.8	42.5	42.8	8.8	9.2	9.4	9.5
<i>i</i> -BuOH	50.8	44.6	45.0	45.7	46.1	9.2	9.3	9.5	9.6
<i>n</i> -BuOH	52.4	47.5	48.4	49.1	49.4	9.8	10.1	10.3	10.4

связей, но в области Генри ассоциации еще нет и происходит сорбция лишь индивидуальных молекул.

Сорбция сопровождается уменьшением энтропии сорбируемых молекул. Интуитивно ясно, что потеря энтропии связана с ограничением доступного для сорбируемых молекул пространства и должна быть тем большей, чем больше объем молекулы. С ростом парциального давления паров воды в подвижной фазе энтропия сорбции спиртов (по абсолютной величине) увеличивается (табл. 3). Это логично, если принять во внимание эффект укрупнения размеров сорбируемых молекул вследствие их ассоциации с молекулами воды, который должен сильнее проявляться для низших спиртов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом капиллярной газоадсорбционной хроматографии изучено влияние паров воды на удерживание алифатических спиртов С₁–С₄ на стеклообразном полимере ПТМСП. Использование бинарной подвижной фазы (азот + пары воды) позволяет существенно повысить разделительную способность колонки для спиртов (увеличить эффективность до 5.5 раз и уменьшить асимметрию зон в 1.5–4 раза). Рассчитаны теплота и энтропия сорбции спиртов в области Генри. С повышением парциального давления паров воды в газе-носителе увеличиваются теплота и абсолютные значения энтропии сорбции. Использование влажного газа-носителя позволяет эффективно разделять смеси неполярных и полярных соединений на капиллярных колонках с ПТМСП.

Авторы выражают благодарность В.С. Хотимскому за предоставленный образец ПТМСП и

А.А. Королеву за изготовление капиллярных адсорбционных колонок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berezkin V.G., de Zeeuw J. Capillary Gas Adsorption Chromatography. Huethig: Heidelberg, 1996.
2. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 2. С. 200.
3. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 225.
4. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
5. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмановский В.И., Каламбет Ю.А. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1998.
6. Березкин В.Г., Королев А.А., Малюкова И.В., Марданов Р.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1171.
7. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Королев А.А., Малюкова И.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 5. С. 765.
8. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I. ., Popova T.P., Shiryaeva V.E., Khotimskii V.S. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. № 1–2. P. 151.
9. Nakanishi K., Odani H., Kurata M., Masuda T., Higashimura T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 2. P. 293.
10. Doghieri F., Biavati D., Sarti G.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 7. P. 2420.
11. Doghieri F., Giacinti M., Nicolini L., Sarti G.C. // Polymer Membranes for Gas and Vapor Separations / Ed. by Freeman B.D., Pinnau I., Washington: Am. Chem. Soc., 1999. P. 38.

12. Волков А.В., Федоров В.Е., Малахов А.О., Волков В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1064.
13. Danner R.P., Tihminlioglu F., Surana R.K., Duda J.L. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 184. № 1–2. P. 171.
14. Киселев А.В., Поискус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986.
15. Takada K., Matsuya M., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1605.
16. Plate N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 1991. V. 60. P. 13.
17. Pinnau I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 109. P. 125.
18. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 67.
19. Volkov V.V. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
20. Morisato A., Freeman B.D., Pinnau I., Casillas C.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 11. P. 1925.
21. Shantarovich V.P., Azamatova Z.K., Novikov Yu.A., Yampol'skii Yu.P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3963.
22. Consolati G., Genco I., Pegeraro M., Zanderighi L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 2. P. 357.
23. Consolati G., Rurali R., Stefanetti M. // Chem. Phys. 1998. V. 237. P. 493.
24. Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
25. Березкин В.Г., Малюкова И.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 9. С. 839.
26. Гиошон Ж., Гийемин К. Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. Ч. 1. Гл. 7.
27. Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И. Газовая хроматография с неидеальными газами. М.: Наука, 1980. Гл. 4.
28. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. // Известия РАН. Сер. хим. 2002. № 4. С. 580.
29. Березкина Л.Г., Сорокина Е.Ю., Шалыгин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1124.
30. Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 1995–96.
31. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. С. 221.
32. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
33. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 51.
34. Giddings J.C. // Anal. Chem. 1986. V. 35. № 3. P. 1999.
35. Ette L. S., Hinshaw J. V. Basic Relationships of Gas Chromatography. Cleveland: Advanstar Communications, 1993. P. 134.
36. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 3. P. 246.

Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) As a Stationary Phase in Capillary Gas-Solid Chromatography of Alcohols: Effect of Carrier-Gas Humidity

A. O. Malakhov, V. G. Berezhkin, E. Yu. Sorokina, A. V. Volkov, V. V. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Gas-chromatographic characteristics of aliphatic alcohols C₁–C₄ were first studied on open capillary columns with a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) layer using dry and wet carrier gases (at water vapor pressure up to 150 mmHg). Under these conditions, peaks corresponding to alcohols turn out to be more symmetric and narrow, the retention of alcohols somewhat increases, and the column efficiency grows by several times. The heat and entropy of alcohol sorption in the Henry region were calculated. Increase in the heat and reduction in the entropy of alcohol sorption with the use of the wet carrier gas may be ascribed to the formation of alcohol and water associates in the course of sorption. The employment of the wet carrier gas makes it possible to efficiently separate mixtures of alcohols and C₁–C₄ hydrocarbons on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne).