

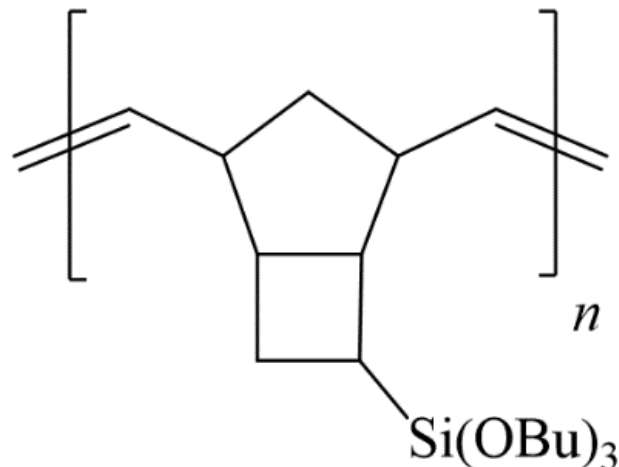
Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) в качестве стационарной фазы для газовой хроматографии

Енни Хульт

Научный руководитель: Канатьева Анастасия Юрьевна,
к.х.н., в.н.с. ИНХС РАН



ИНХС РАН



Цель: исследовать физико-химические свойства поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) методом ОГХ

Задачи:

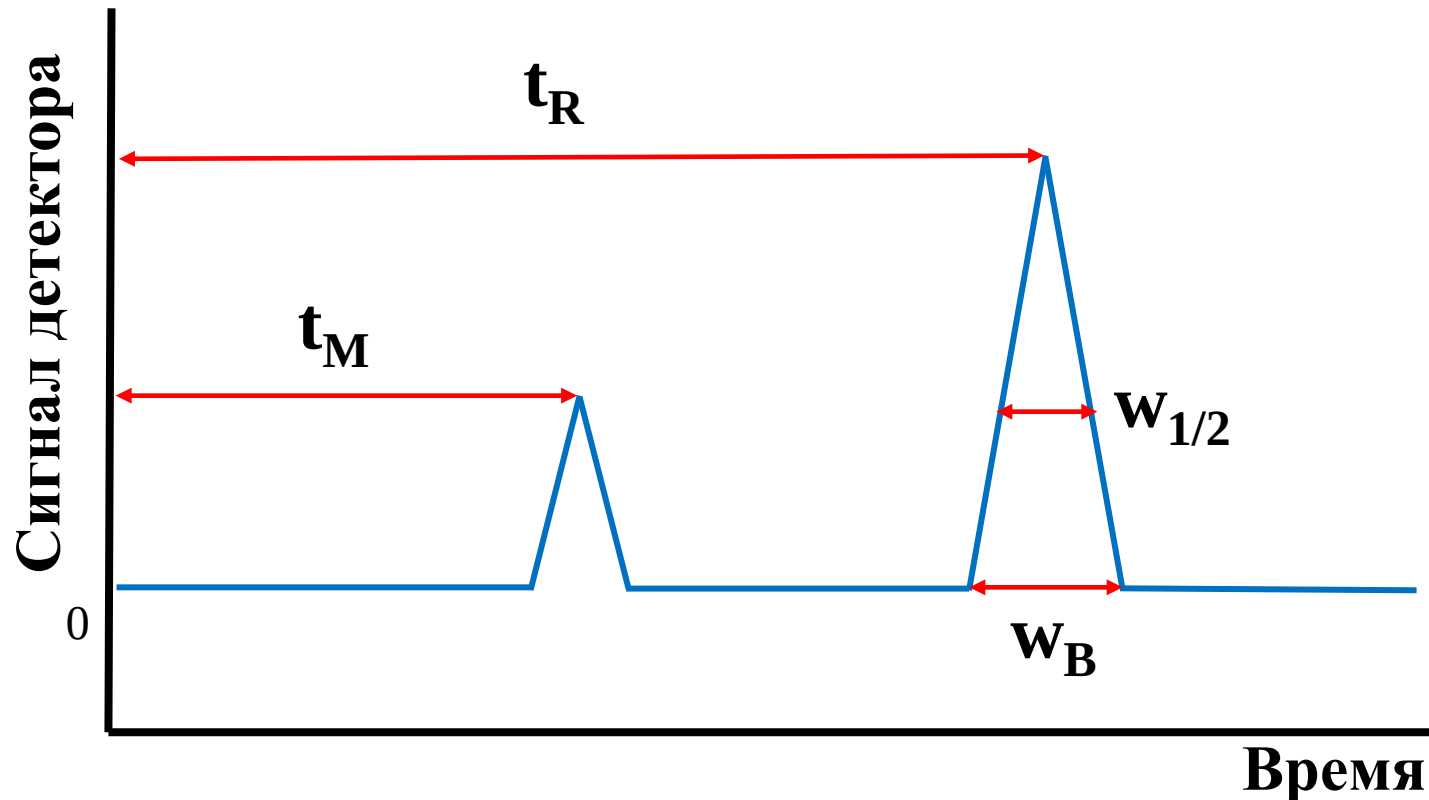
- Найти ΔH и ΔS сорбции ряда углеводородов
- Оценить эффективность колонки
- Оценить термическую стабильность при долговременном нагревании

Фактор удерживания $k = (t_R - t_M) / t_M$

Эффективность

$$N = 5.54 (t_R / w_{1/2})^2 = 16 (t_R / w_B)^2$$

$$H = L / N$$



Расчет энтальпии ΔH и энтропии ΔS

Энергия Гиббса:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K$$

тогда

$$R\ln K = -\Delta H^0/T + \Delta S^0$$



$$K = k \frac{V_m}{V_s}$$

Константа равновесия



$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

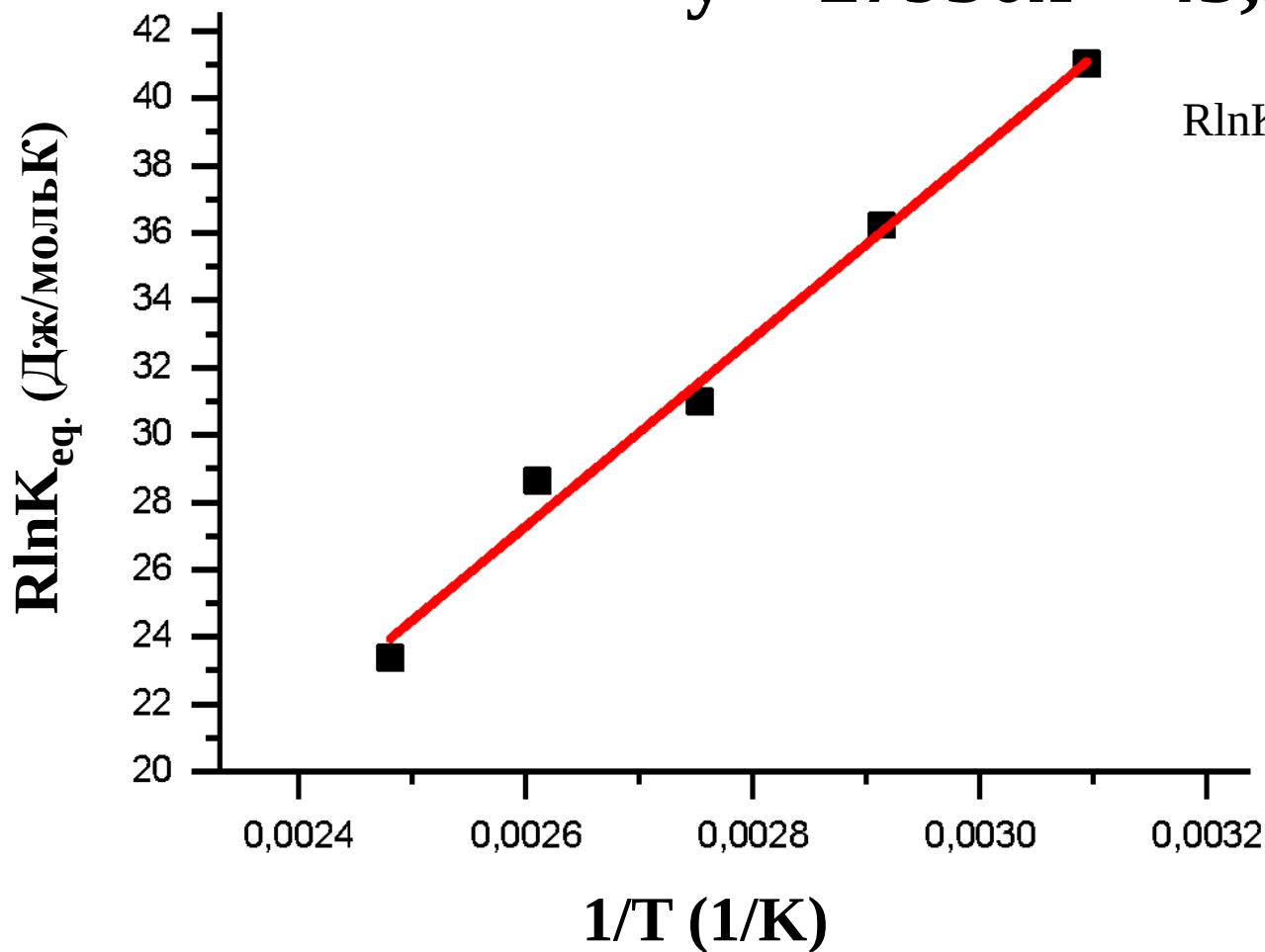
Фактор удерживания

Прямые Вант-Гоффа

$-\Delta H$
↓

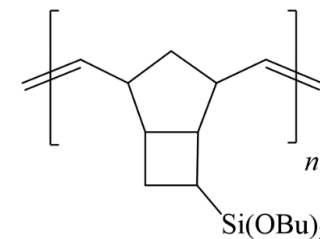
ΔS
↓

$$y = 27950x - 45,39$$



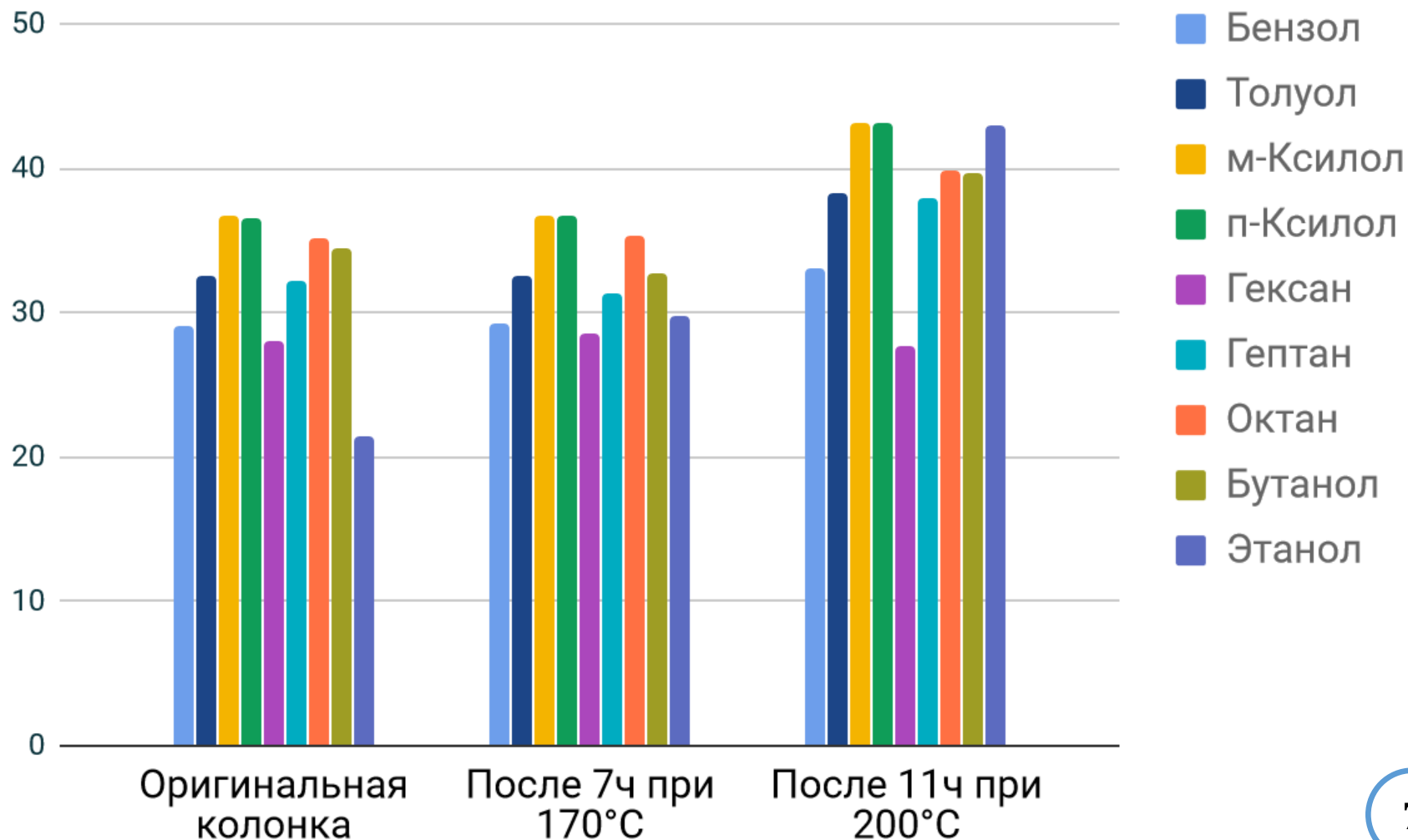
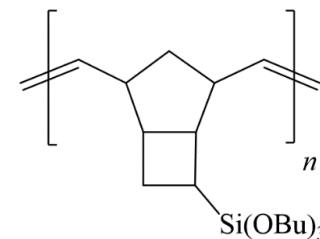
Прямая Вант-Гоффа для гексана

Энтальпия сорбции ΔH , кДж/моль



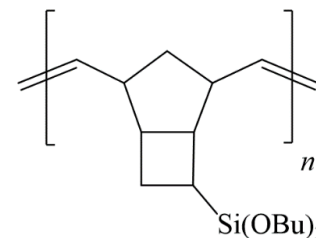
	Оригинальная колонка	После 7ч при 170°C	После 11ч при 200°C
Бензол	-29,0 ± 0,8	-29,2 ± 1,1	-33,0 ± 0,2
Толуол	-32,5 ± 0,3	-32,6 ± 0,1	-38,3 ± 0,1
м-Ксилол	-36,7 ± 0,3	-36,7 ± 0,6	-43,1 ± 0,5
п-Ксилол	-36,5 ± 0,4	-36,7 ± 0,7	—
Гексан	-28,0 ± 1,6	-28,5 ± 1,4	-27,7 ± 2,4
Гептан	-32,2 ± 0,5	-31,4 ± 0,2	-38,0 ± 0,9
Октан	-35,2 ± 0,4	-35,4 ± 0,1	-39,9 ± 1,1
Бутанол	-34,4 ± 0,1	-32,8 ± 2,2	-39,6 ± 0,5
Этанол	-21,4 ± 0,2	-29,8 ± 5,8	-43,0 ± 3,6

Энтальпия сорбции $|\Delta H|$, кДж/моль



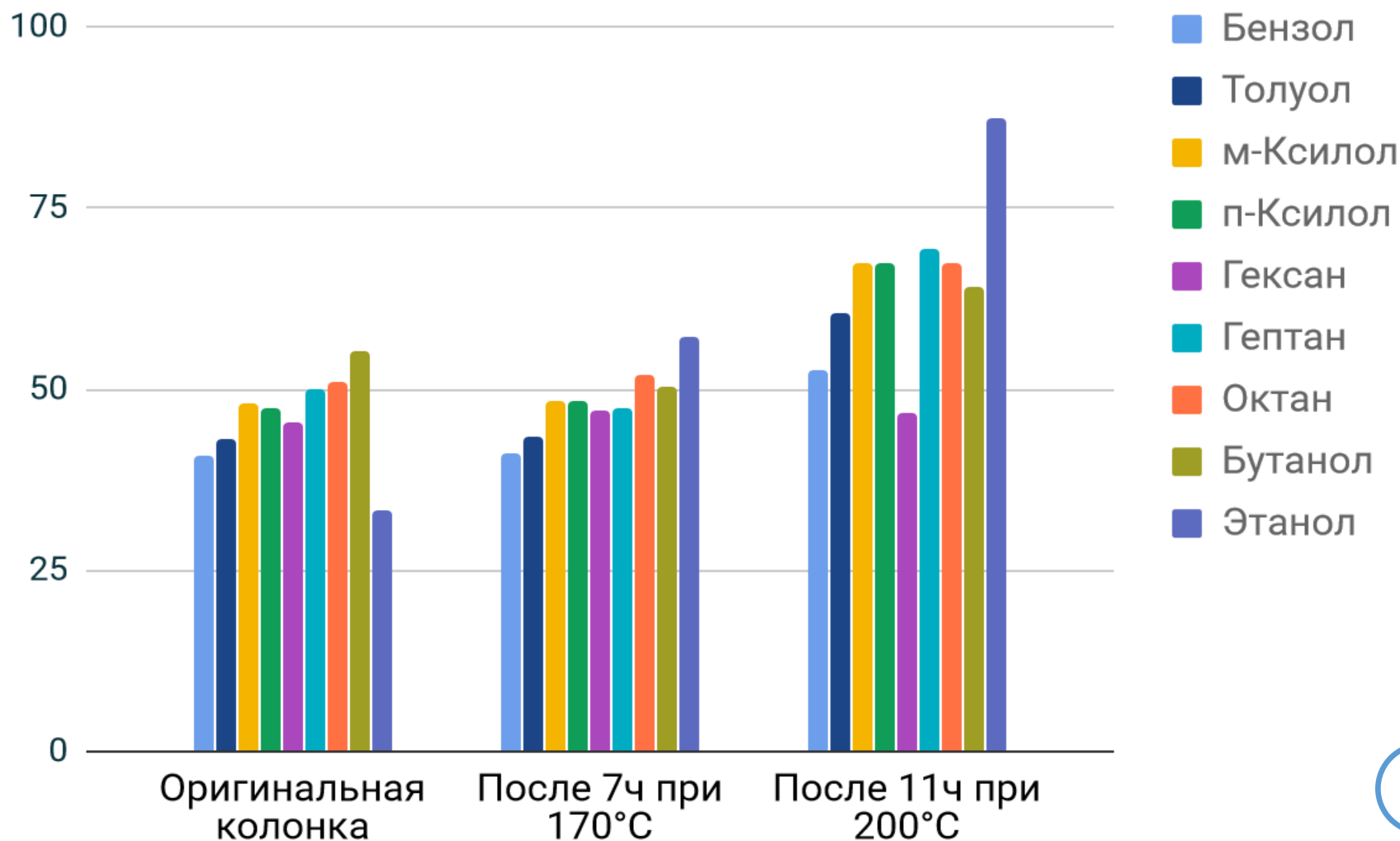
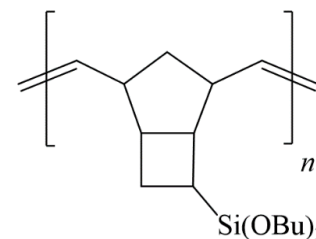
Энтропия сорбции

ΔS , Дж/(моль*К)



	Оригинальная колонка	После 7ч при 170°C	После 11ч при 200°C
Бензол	-40,8 ± 2,2	-41,2 ± 3,2	-52,6 ± 0,7
Толуол	-43,0 ± 0,7	-43,6 ± 0,1	-60,5 ± 0,3
м-Ксилол	-47,9 ± 0,8	-48,2 ± 1,6	-67,4 ± 1,5
п-Ксилол	-47,3 ± 1,0	-48,2 ± 2,0	—
Гексан	-45,4 ± 4,5	-47,0 ± 4,3	-46,6 ± 7,1
Гептан	-50,0 ± 1,4	-47,5 ± 0,5	-69,3 ± 2,6
Октан	-51,1 ± 1,1	-52,0 ± 0,3	-67,5 ± 3,0
Бутанол	-55,1 ± 0,4	-50,2 ± 6,2	-64,1 ± 1,6
Этанол	-33,3 ± 0,5	-57,2 ± 17,5	-87,4 ± 10,5

Энтропия сорбции $|\Delta S|$, Дж/(моль*К)

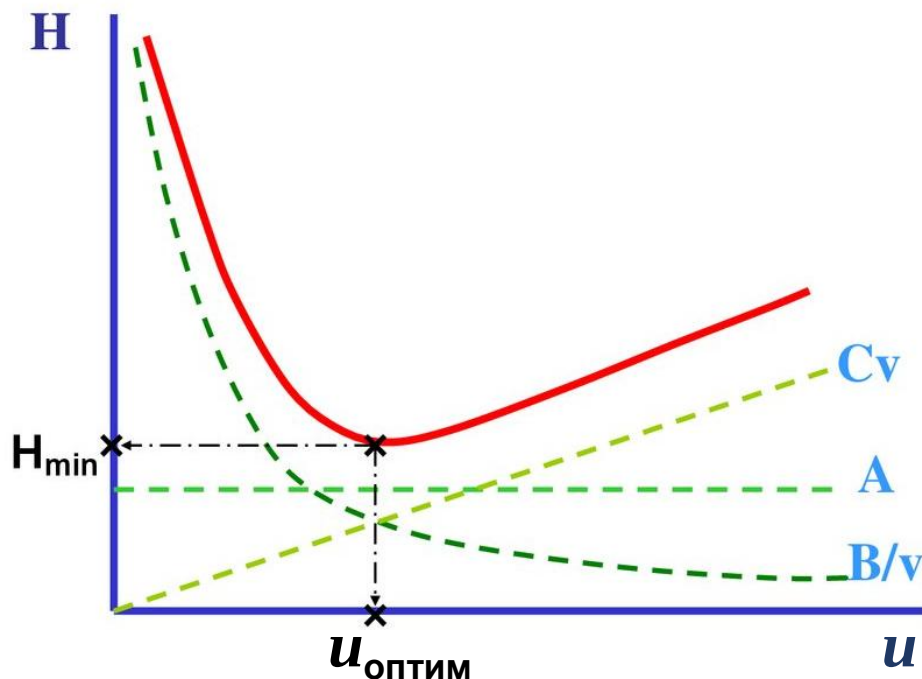


Кинетическая теория хроматографии: уравнение Ван-Деемтера

$$H = f(u) = A + B/u + Cu$$

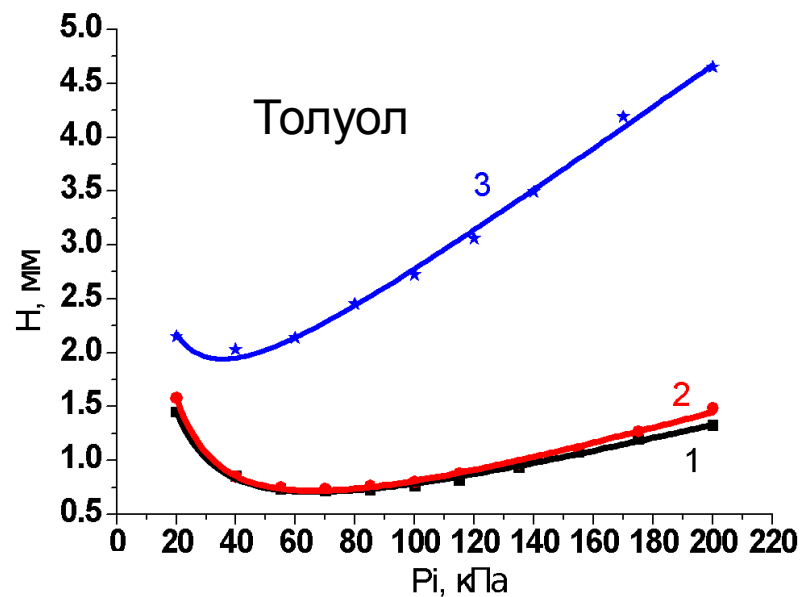
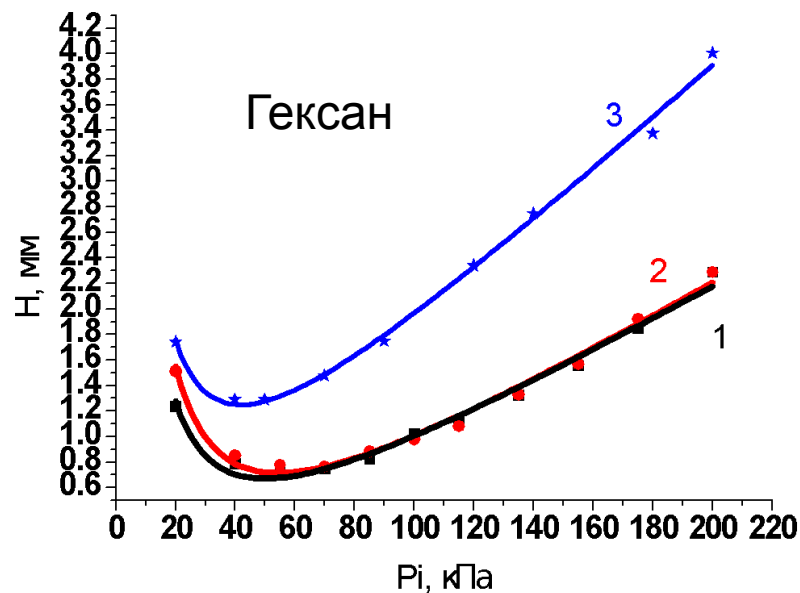
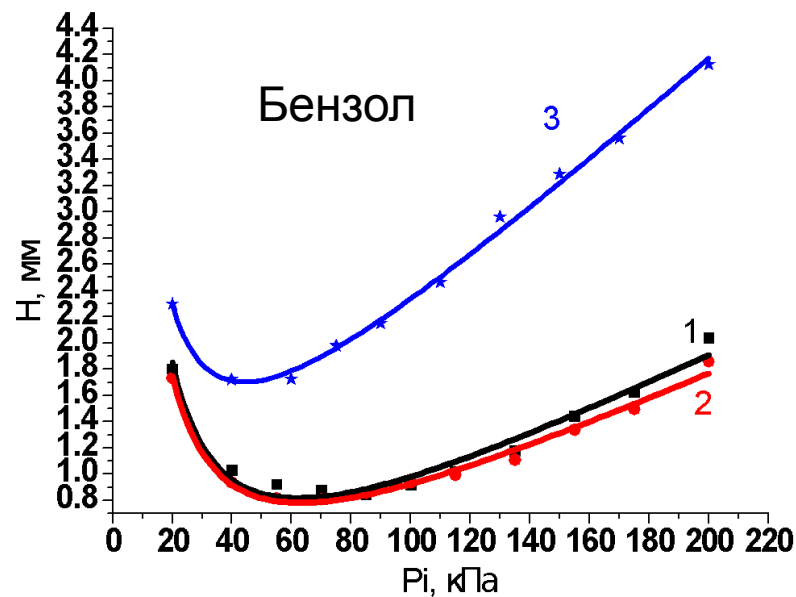
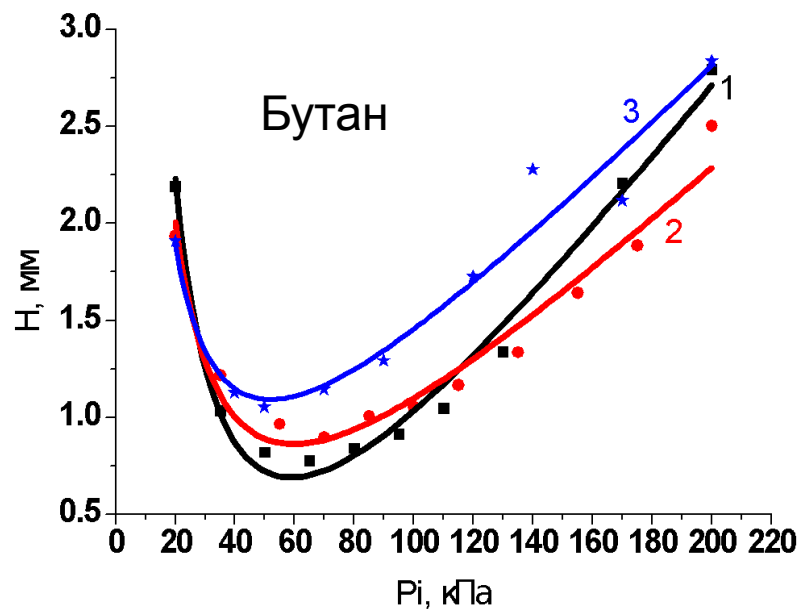
H – ВЭТТ (меньше ВЭТТ - больше эффективность)

u – линейная скорость газа-носителя



- A – вихревая диффузия
- B – продольная диффузия
- C – сопротивление массопереносу

1 – оригинальная колонка, 2 – после 7ч 170°C, 3 – после 11ч при 200°C

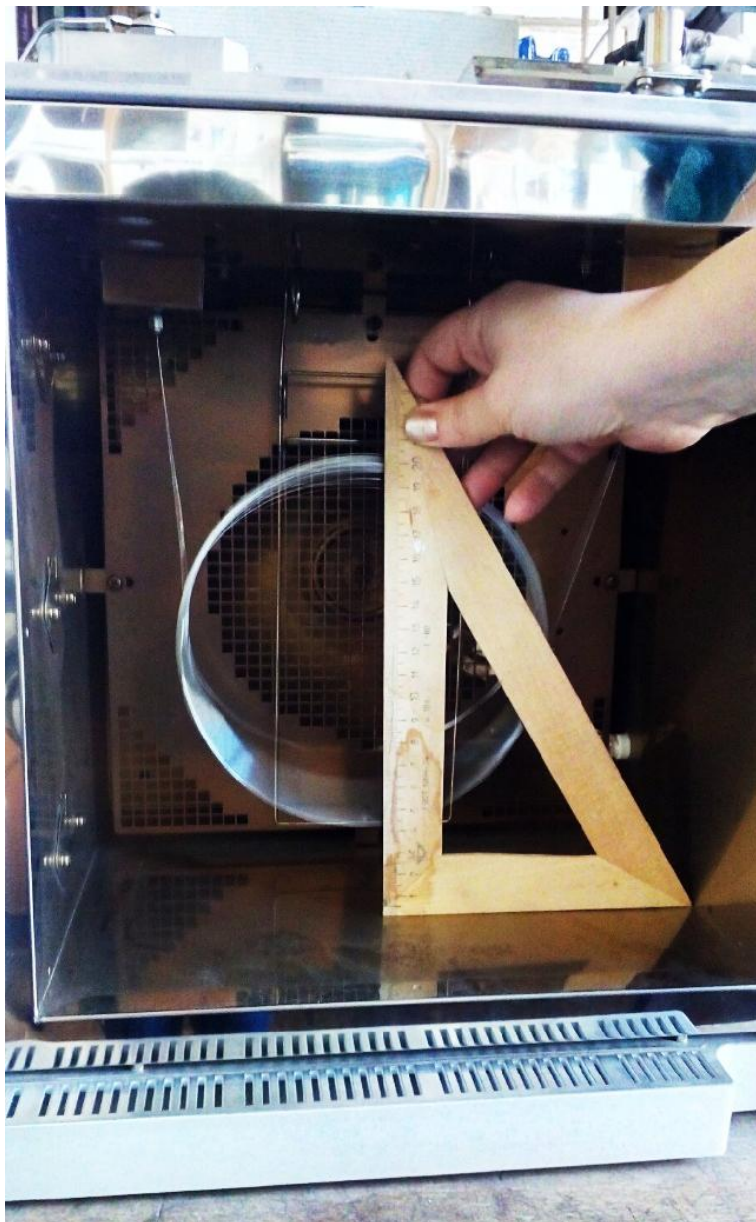


Выводы

- Рассчитаны значения энтальпии и энтропии сорбции 7 углеводородов и 2 спиртов.
- Построены кривые Ван-Деемтера для бутана, гексана, бензола и толуола: потенциальная эффективность сорбента составляет порядка 1600 ТТ/м по н-бутану.
- Пленка полимера сохраняет разделительную способность после длительного нагрева до 170°C и при краткосрочном нагреве до 250°C.
- Полимер более термически устойчив, чем его предшественники.

Список литературы

1. Yakubenko E. et al. New stationary phases for gas chromatography based on polymers with intrinsic porosity // *Analytica chimica acta*. – 2017. – Т. 986. – С. 153-160.
2. Yuri Yampolskii, Nikolay Belov. Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography.// *Macromolecules*. - 2015. – Vol. 48, N 19. – P. 6751–6767.
3. Ю.А. Золотов, Е. Н.Дрохорова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. для вузов. –2-е изд., перераб. и доп. –М.: Высшая школа, 2002. –265-339 с.
4. N.A. Belov, A.P. Safronov, Yu.P. Yampolskii. Inverse Gas Chromatography and the Thermodynamics of Sorption in Polymers.// *Polymer Science, Ser. A*. –2012. -Vol. 54, N. 11. –P. 859–873.



Колонка :)