

ДАнные по газовой хроматографии с программированной объемной скоростью газа-носителя, и по газовому хроматическому исследованию ТРИМЕТИЛ-АЛКОКСИСИЛАНОВ

Й. НАДЬ, Т. ГАБОР и ДЬ. КОВАЧ-МАТО

Кафедра Неорганической Химии Будапештского Политехнического Института

(Поступило 11. III. 1968 г.)

Газовая хроматография с программированной объемной скоростью газа-носителя стала бурно развиваться за несколько лет после ее открытия [1—10, 12, 14—16]. В последнее время Коста Нетто, Коффер и де Аленкар [11], а также Мазор и Такач [17] определили линейные взаимосвязи между некоторыми параметрами газовой хроматографии.

При газохроматографическом анализе триметил-алкоксисиланов возникла идея, что расширив результаты наших многочисленных измерений, мы постарались доказать справедливость некоторых тезисов выше названных авторов в области элементоорганических соединений. Данную работу сочли важной потому, что в приведенных работах эти взаимосвязи доказаны лишь в случае углеводородов и их замещенных производных. Для исследования выбрали соединения общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_n\text{H}_{2n+1}$, где n меняется в пределах 1—6.

При постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии эффективный (нэтто) удерживаемый объем любого компонента является постоянным. Справедливость наших опытных данных доказывается тем, что и в случае данного гомологического ряда логарифмы эффективного удерживаемого объема являются линейной функцией, числа углеродных атомов алкокси групп (рис. 1).

Уравнение рассчитанное методом наименьших квадратов, дает:

$$\lg V_N = 1,2777 + 0,2838 n. \quad (1)$$

Постоянство эффективного удерживаемого объема не исключает хорошо определяемое, взаимосвязанное изменение времени удерживания (t_R), времени удерживания несорбирующегося газа (аргона) (t_M), фактора градиента (j) и объемной скорости газа-носителя (F_C). В таблице 2. приведены изменения выше названных параметров триметил-этоксисилана и продукта его гидролиза, гексаметил-дисилоксана, полученных при параметрах, указанных в таблице № 1.

Таблица № 1

Параметры газового хроматографического исследования триметил-алкоксисиланов

Тип хроматографа	С. С. Н. Ф. 18.2
Детектор ток в нити накала температура	Катарометр 130,0 mA $82,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Ввод пробы количество	при помощи шприца Гампльтона 5 $\mu\text{л}$
Колонка длина диаметр температура твердый носитель неподвижная жидкость	U-образная, стальная 1 м 6 мм $82,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ хромосорб W с размером 60—30 меш метил-силоксановый эластомер SE—30 в количестве 15%.
Газ-носитель объемная скорость давление на входе в колонку давление на выходе из колонки	азот 31,58—263,16 мл/мин при 24°C и 758 Торр 1,15—1,62 ат 758 Торр
Регистрирующий прибор чувствительность скорость бумажной ленты	MAW $8 \times 1,9 \text{ mB}$ 600, 1200, 3600 мм/час

Эффективные удерживаемые объемы других нами исследованных соединений менялись лишь в пределах экспериментальной погрешности в широком интервале объемной скорости газа-носителя. Необходимо заметить, что эффективные удерживаемые объемы, указанные на рисунке 1, вычислены как арифметические средние эффективных удерживаемых объемов при разных объемных скоростях газа-носителя.

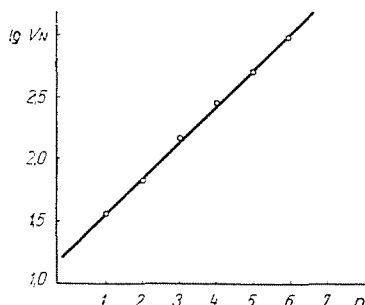


Рис. 1. Логарифмы эффективного удерживаемого объема триметил-алкоксисиланов в зависимости от числа углеродных атомов алкокси групп

Таблица № 2

Данные удерживания триметил-этоксисилана и гексаметил-дисилоксана сняты при параметрах, указанных в таблице № 1

F мл/мин	p ат	j	t _M	(CH ₃) ₃ SiOC ₂ H ₅		(CH ₃) ₂ SiOSi(SH ₃) ₂	
				t _R	V _N	t _R	V _N
185,18	1,62	0,7494	0,15	0,63	66,61	1,04	123,51
135,14	1,50	0,7896	0,18	0,79	65,09	1,33	122,71
116,28	1,45	0,8032	0,21	0,91	65,54	1,52	122,66
97,40	1,40	0,8258	0,24	1,05	65,15	1,76	122,26
74,81	1,30	0,8646	0,30	1,28	63,38	2,21	123,54
43,48	1,20	0,9066	0,495	2,11	63,66	3,58	121,51
31,58	1,15	0,9254	0,61	2,80	64,00	4,83	123,33

Установлено, что при постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии время удерживания любого компонента является линейной функцией обратной величины объемной скорости газаносителя (Рис. 2).

Уравнения прямых на рисунке 1 были рассчитаны методом наименьших квадратов. Константы уравнения сведены в таблицу № 3.

Из рисунка 2 видно, что линии зависимости $t_R - \frac{1}{F_c}$ членов данного гомологического ряда и продукта их гидролизом пересекаются в одной точке. При нахождении этой точки, зная время удерживания гомологов с большим числом углеродных атомов при одной любой объемной скорости газаносителя, все остальные значения t_R могут быть приближенно вычислены.

Из линейности разностей линейных функций следует, что при постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии эффективное время удерживания тоже является линейной функцией обратной величины объемной скорости газаносителя, так как

$$t_N = t_R - t_M \tag{2}$$

$$t_N = a_1 + \frac{b_1}{F_c} \tag{3}$$

где

$$a_1 = a - a_{A,T},$$

$$b_1 = b - b_{A,T}.$$

Из выше изложенных следует и то, что при постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии разность времени удерживания (Δt_R) любых двух компонентов также является линейной функцией обратной величины объемной скорости газаносителя

$$\Delta t_R = \Delta a + \frac{\Delta b}{F_c} \tag{4}$$

Из четвертого метода сравнительных расчетов [13] следует, что при постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии время удерживания любого компонента (t_{R1}) является линейной функцией времени удерживания вещества, выбранного в качестве стандарта (t_{R2}).

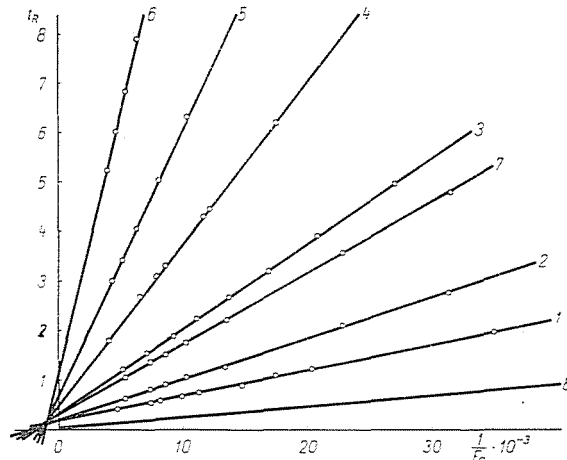


Рис. 2. Время удерживания $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_n\text{H}_{2n-1}$ (где $n = 1-6$) (прямые 1-6), $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (прямая 7) и аргона (прямая 8) в зависимости от обратной величины объемной скорости газа-носителя. (При условиях газовой хроматографии, указанных в таблице № 1)

$$t_{R1} = A + Bt_{R2}$$

где

$$A = a_1 - a_2 \frac{b_1}{b_2} \quad (5)$$

$$B = \frac{b_1}{b_2}$$

В данном гомологическом ряду в качестве стандарта целесообразно выбрать гексаметил-дисилоксан, так как при гидролизе любого триметил-алкоксисилана он получается в чистом виде.

Далее установили, что при постоянной температуре и при неизменных параметрах газовой хроматографии площадь пика (T) в хроматограмме обратно пропорциональна объемной скорости газа-носителя. Эта зависимость подробно изучена в случае триметил-этоксисилана (рис. 3), которая привела к следующему уравнению:

$$T = \frac{348,94}{F} (\text{см}^2). \quad (6)$$

При постоянной температуре и при неизменных условиях газовой хроматографии ширина пика (W) является линейной функцией коэффициента

объемной скорости газа-носителя (φ). Эта зависимость в случае триметилалюксокси силана следующая (рис. 4):

$$W = 1,78 + 0,226 \varphi, \quad (7)$$

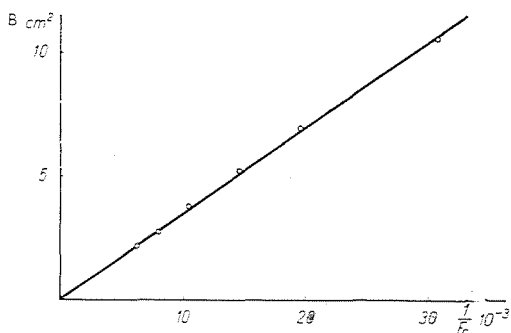


Рис. 3. Площадь пика в хроматограмме (в см²) триметил-этоксисилана в зависимости обратной величины объемной скорости газа-носителя

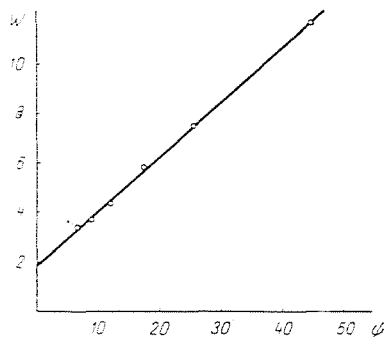


Рис. 4. Ширина пика в хроматограмме триметилэтоксисилана в зависимости от коэффициента объемной скорости газа-носителя

где

$$\varphi = \frac{1}{F_c^2} (F_c + C). \quad (9)$$

C — является постоянной, зависящей от качества вещества, числовое значение которой ($C = 15$) определилось методом итерации.

Таблица № 3

Константы уравнения $t_R = a + \frac{b}{F_c}$ для исследованных веществ

Соединения	a	b
$(CH_3)_3SiOCH_3$	0,13	53,26
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	0,21	81,53
$(CH_3)_3SiOC_3H_7$	0,28	174,74
$(CH_3)_3SiOC_4H_9$	0,66	298,70
$(CH_3)_3SiOC_5H_{11}$	0,69	537,32
$(CH_3)_3SiOC_6H_{13}$	1,17	1087,51
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	0,31	141,72
Ar	0,02	20,67

Выражаем благодарность ассистенту Ренате Фаркаш за переданные нам на исследование соединения, и лаборантке Эстер Чомор за оказанную нам помощь в экспериментальной работе.

Резюме

В работе описаны оптимальные условия газовой хроматографии первых шести членов гомологического ряда триметил-алкоксисиланов. Применяя эти материалы в качестве модели, мы доказали и подтвердили наиболее важные основные взаимоотношения газовой хроматографии с программированной объемной скоростью газа-носителя.

Нам удалось дополнить существующие взаимоотношения двумя новыми, среди которых результаты, полученные применением четвертого метода сравнительных расчетов, заслуживают особое внимание.

Литература

1. LIPSKY, S. R., LANDOWNE, R. A., LOMELOCK, J. E.: *Anal. Chem.* **31**, 852 (1959).
2. WOLF, J. P.: *Ann. Fals. Chim.* **53**, 318 (1960).
3. WOLF, G., WOLF, J. P.: *Rev. Franc. Corps Gras* **7**, 73 (1960).
4. VALUSI, S., COFLERI, G.: *Boll. Lab. Chim. Prov.* **XIII**, 1. (1962).
5. VALUSI, S., COFLERI, G.: *La Rivista Italiana Delle Costanze Grasse* **39**, 617 (1962).
6. VERGNAUD, J. M.: *Bull. Soc. Chim. France* 1914 (1962).
7. MORGANTINI, M.: *Boll. Lab. Chim. Prov.* **13**, 545 (1962).
8. PURNELL, H.: *Gas Chromatography*. J. Wiley, New York 1962, p. 387.
9. SCOTT, P. P. W.: *Nature* **198**, 782 (1963).
10. COSTA NETO, C., DE ALENCAR, J., W., KOFFER, J. T.: *Ann. Acad. Brazil Ci.* **36**, 115 (1964).
11. COSTA NETO, C., KOFFER, J. T., DE ALENCAR, J. W.: *J. Chromatog.* **15**, 301 (1964).
12. CLARKE, S. A.: *Nature* **202**, 1106 (1964).
13. Карапетьянц, М. X.: Методы сравнительного расчета физикохимических свойств. Москва, Наука 1965, 139—174 стр.
14. ZLATKIS, A., FENIMORE, D. C., ETTRE, L. S., PURCELL, J. E.: *J. Gas Chromatog.* **3**, 75 (1965).
15. MÁZOR, L., BALLA, F., TAKÁCS, J.: *J. Chromatog.* **20**, 221 (1965).
16. ETTRE, L. S., MÁZOR, L., TAKÁCS, J.: *Advances in Chromatog.* (в печати)
17. MÁZOR, L., TAKÁCS, J.: *Journ of Chromatog.* (в печати)

Dr. József NAGY

Dr. Tamás GÁBOR

Gyöngyi KOVÁCS-MATÓ

Budapest, IX., Gellért tér 4. Венгрия