Изучение удерживания ФОС и летучих органических соединений на полиметилдисилоксане методом обращенной ГХ

З. Ихден[1], А. Мекки [2], З. Беккар Джеллул Сайах[2], И.В. Капитанов[3], Е.А.Карпичев[3], Б. Хамада[1]

[1] Z. Ihdene, B. Hamada, Лаборатория нефтехимического синтеза, Факультет углеводородов и химии, Университет им. Мухаммеда Бугара, г. Бумердес, Алжир, E-mail: ihdenezaher@yahoo.fr

[2] A. Mekki, Z. Bekkar Djelloul Sayah, Лаборатория химии макромолекул, Военная политехническая школа, г. Бордж-Эль-Бахри, Алжир

[3]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, ул. Р.Люксембург, г. Донецк 83114, Украина, E-mail: karpichev@nas.gov.ua

Поступила: 17 января 2013 г / Принята к публикации: 12 июня 2013 г.

С использованием метода обращенной газовой хроматогра¬фии проведено детальное исследование удерживания летучих органических соединений (ЛОС) и фосфорорганических соединений (ФОС) на полидиметилсилоксане (ПДМС), предварительно охарактеризованном методами FTIR и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены удельные объемы удерживания и коэффициенты активности при бесконечном разбавлении для различных классов ЛОС – линейных и циклических алканов, хлоралканов, кислородсодержащих соединений (спирты, кетоны, сложные эфиры) и нитрилов, а также для типичных ФОС – 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфорной (параоксон) и диэтилтиофосфорной (паратион) кислот. Проанализировано влияние диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий на эффективность удерживания изученных соединений на ПДМС. Модельные ФОС характеризуются сильным удерживанием на ПДМС, а различия в их удерживании следует связывать с тем, что атом кислорода параоксона обеспечивает более эффективное диполь-дипольное взаимодействие с ПДМС, чем атом серы паратиона. Продемонстрирована возможность использования ПДМС в качестве основы для создания чувствительных слоев для обнаружения ФОС.

***Z. IHDENE, A. MEKKI, Z. BEKKAR DJELLOUL SAYAH, I.V. KAPITANOV, E.A. KARPICHEV, B. HAMADA**. STUDY OF RETENTION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS AND VOLATILE ORGANIC SOLVENTS ON POLYDIMETHYLSILOXANE USING INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY. A detailed study of retention of the variety of volatile organic solvents (VOS) and organophosphorus compounds on the polydimethylsiloxane (PDMS) preliminary characterized by FTIR and DSC methods was carried out by means of an inverse gas chromatography technique. The specific retention volumes and infinite dilution activity coefficients were determined for different classes of VOCs, linear and cyclic alkanes, chloroalkanes, oxygen compounds (alcohols, ketones, and esters), and nitriles as well as for typical organophosphorus compounds, 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphoric (paraoxon) and diethyl thiophosphoric (parathion) acids. The effect of dipole-dipole interactions and dispersion interactions on the efficacy of the retention of the studied compounds on the PDMS was analyzed. Organophosphorus stimulants are characterized by strong retention on the PDMS, the difference in their retention are to be connected with more efficient dipole-dipole interaction of the oxygen atom of paraoxon with the PDMS than that of the sulphur atom of parathion. A possibility of using PDMS as a base for the detection layers sensitive to organophosphorus compounds was demonstrated.*

Ключевые слова: ФОС, летучие органические соединения, обращенная газовая хроматография (ОГХ), полидиметилсилоксан, удельный объем удерживания, чувствительные слои

Keywords: organophosphorous compounds, inverse gas chromatography, polydimethylsiloxane, specific retention volume, infinite dilution activity coefficients, detection layers

В настоящее время фосфорорганические соединения (ФОС) широко используются в качестве средств защиты растений и их роль, в связи с ростом населения планеты, возрастает с каждым годом. Применение пестицидов этой группы помимо значительного экономического эффекта (сохранение урожая) имеет и негативную сторону - неизбежно происходит загрязнение ими почвы и грунтовых вод, и связанный с этим целый спектр экологических проблем [1]. Особое внимание к данной проблеме вызвано тем, что даже относительно малые концентрации многих из фосфорорганических пестицидов могут вызывать тяжелые отравления. Кроме того, в период холодной войны были накоплены огромные запасы высокотоксичных боевых отравляющих веществ (БОВ) из числа ФОС, хранение которых сопряжено с высокой

опасностью [2]. Поскольку сегодня особое значение приобретает ответственное природопользование, которое бы не ставило под угрозу благополучие будущих поколений [3], возникает необходимость создания новых недорогих и эффективных методов обнаружения ФОС [4-6] и дизайна эффективных систем для их разложения [7, 8].

В последние десятилетия были предложены, а в ряде случаев адаптированы к использованию в полевых условиях, различные типы сенсоров, в том числе системы на основе индикаторной бумаги, ферментных методов, пламенно-фотометрического метода, поверхностных акустических волн (SAW) и пьезокварцевого микровзвешивания (QCM) [5, 9]. Среди различных типов газовых датчиков особый интерес представляют системы с использованием SAW и QCM в силу простоты конструкции, легкости в использовании, высокой чувствительности и селективности. Такие датчики содержат тонкие сорбционные слои химически чувствительного материала концентрирования различных аналитов. Вместе с тем, накопление аналита увеличивает массу датчика и может приводить к изменению резонирующей частоты [10]. Чувствительность и селективность сенсора к специфическому газообразному аналиту существенно зависят от химической природы и физико-химических характеристик чувствительного слоя.

Одним из перспективных полимерных материалов для чувствительных слоев являются полидиметилсилоксаны (ПДМС), отличающиеся термо- и химической стабильностью, проницаемостью для газов, характером текучести и способностью к набуханию. Кроме того, ПДМС характеризуются низкой температурой стеклования (T_C), что связывают с большой величиной угла связи Si-O-Si и большой длиной связи Si-O [11]. Это имеет большое значение для создания сенсорных систем, поскольку именно при температурах выше температуры стеклования обеспечивается селективное разделение и удерживание растворенных веществ. Отклик такого сенсора непосредственно связан с количеством адсорбированных молекул газа в чувствительном слое. Поэтому оптимизация параметров таких датчиков основывается главным образом на понимании механизмов взаимодействия между молекулами растворенного вещества и чувствительным слоем полимера [12].

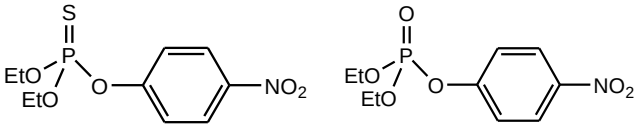
Одним из многообещающих методов для исследования параметров, ответственных за удерживание химических соединений на полимерных слоях, является обращенная газовая хроматография (ОГХ) [13]. Метод ОГХ можно рассматривать как прямой метод исследования высокомолекулярных соединений, проливающий свет на степень взаимодействия между молекулами адсорбированного вещества и поверхностью полимеров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью данной работы является изучение с помощью метода ОГХ способности ПДМС выступать в качестве чувствительного слоя при определении различных соединений – модельных фосфорорганических субстратов-экотоксикантов 4-нитрофенилдиэтилтиофосфата (паратион, NPDETP) и 4-нитрофенилдиэтилфосфата (параоксон, NPDEP), летучих органических растворителей различных классов (алканов, хлоралканов, олефинов, ароматических соединений, кетонов, сложных и простых эфиров, нитрилов и спиртов). Для этих веществ были определены удельные объемы удерживания, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия растворенное вещество - ПДМС.

Изучение применяемого в настоящей работе ПДМС («Chromopack») с помощью инфракрасной фурье-спектроскопии (FTIR) с применением спектрометра Shimadzu 8400S показало (рис. 1) наличие характеристических полос поглощения во всем диапазоне, в т.ч. валентные колебания CH_3-группы при 2964 $см^{-1}$, деформационные колебания связей CH_3-Si при 1261 $см^{-1}$, сигналы при 1098–1018 $см^{-1}$, приписываемые валентным колебаниям связей O-Si в полисилоксановой цепи, деформационные колебания CH_3-группы при 1414–1671 $см^{-1}$, валентные колебания Si-CH_3 при 866–701 $см^{-1}$ и слабый уширенный сигнал колебаний HO-групп в области 3475 $см^{-1}$, соответствующий абсорбированной (либо остаточной) воде в объемной фазе.

Анализ ПДМС методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH 204 F1 (скорость нагрева 10 K в минуту), проведенный в диапазоне температур от 113 K до 273°K, подтвердил низкую температуру стеклования и позволил выбрать температуру для проведения хроматографии, гарантирующую, что полимер находится в условиях выше T_C. Термогравиметрическая кривая ДСК для ПДМС (рис. 2) указывает на температуру стеклования 161°K, температуру кристаллизации 179°K и температуру плавления 235°K. Полученные результаты согласуются с литературными данными [14], и можно утверждать, что все измерения с помощью ОГХ проводились при температурах выше температуры стеклования полимера.



NPDETP NPDEP

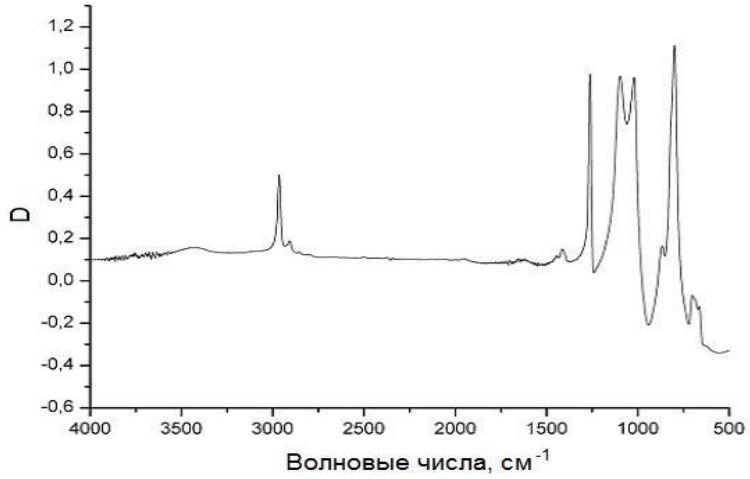


Рис. 1. FTIR-спектр полидиметилсилоксана

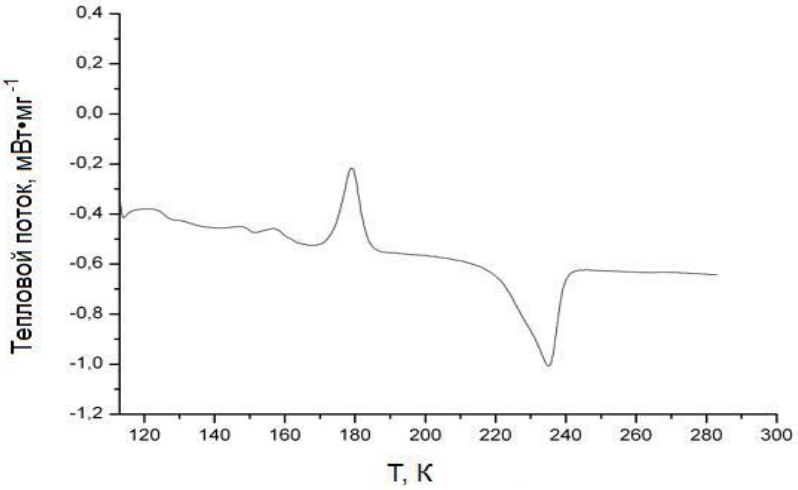


Рис. 2. Кривая ДСК для полидиметилсилоксана.

Исследования методом ОГХ проведены с использованием хроматографа PYE UNICAM PU4400, оборудованного пламенно-ионизационным детектором. Перед началом эксперимента хроматографическую колонку заполняли стационарной фазой ПДМС, предварительно выдержанной при 473°K в течение 12 ч в медленном токе азота. Температура детектора и инжектора составляли 553°K и 513°K, соответственно.

Температура колонки и внутренний градиент давления поддерживались с точностью ±0.1°K и ±1 мм рт. ст., соответственно. Рабочий режим: стеклянная колонка (длина 1.5 м, внутренний диаметр 4 мм) заполнялась Хромосорбом W 80-100 («Carlo Erba») с импрегнированным ПДМС (3 – 9% по массе), внутренний градиент давления 310.29 – 517.15 мм рт. ст., ток газа-носителя (азот) 26.2 мл в минуту, диапазон температур колонки для ФОС составлял от 473.15 К до 503.15 К, для остальных веществ – от 353.15 К до 413.15 К. Для определения удельных объемов удерживания вещество объемом 0,2 мкл вводили в хроматографическую колонку с помощью микрошприца. Образцы подбирались таким образом, чтобы числом атомов углерода в каждой из серий возрастало. Параоксон и паратион («Techlab» и «Aldrich», соответственно) использовали без дополнительной очистки. Чистота органических растворителей производства «Fluka», «Merck» и «Aldrich» контролировалась хроматографически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельные объемы удерживания (V_g^0, мл·г$^{-1}$) всех исследуемых соединений были вычислены из времен удерживания согласно выражению (1) [15]:

$$V_g^0 = \frac{F}{m_2} \cdot j_3^2 \cdot \frac{P_0 - P_w^s}{P_0} \cdot \frac{273{,}15}{T_r} \cdot (t_R - t_M), \quad (1)$$

где $(t_R - t_M)$ – разница между временами удерживания исследуемого вещества и стандартного неудерживаемого маркера, с; F – скорость потока газа-носителя, мл·с$^{-1}$, измеренная

при температуре T_r, К; m_2 – масса неподвижной фазы, г; P_i и P_0 – входящее и исходящее давление, мм рт. ст.; P_W^S – давление насыщенного пара воды при температуре T_r, мм тр.ст.; j_3^2 – фактор Джеймса-Мартина, рассчитанный по уравнению (2) [15]:

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}. \quad (2)$$

Для нанесенного на твердую подложку полимера можно рассчитать параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (χ_{12}^{∞}) растворенное вещество-полимер с использованием уравнения (3):

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln\left(\frac{273{,}15 \cdot R}{P_1^0 \cdot V_g^0 \cdot M_1}\right) - \frac{P_1^0}{R \cdot T} \cdot (\beta_{11} - V_1^0) + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0}\right) \quad (3)$$

где M_1 – молярная масса растворенного вещества, г·моль$^{-1}$; P_1^0 – давление насыщенного пара, кПа; β_{11} – второй вириальный коэффициент, мл·моль$^{-1}$; ρ_1 и ρ_2 – плотности подвижной и стационарной фаз, соответственно, г·мл$^{-1}$; V_1^0 и V_2^0 – мольные объемы подвижной и стационарной фаз, соответственно, мл·моль$^{-1}$; T – температура колонки, К; R – универсальная газовая постоянная.

Выражение (3) может быть представлено в виде уравнения (4) [15]:

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln\Omega_1^{\infty} + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0}\right), \quad (4)$$

где Ω_1^{∞} – коэффициент активности при бесконечном разбавлении.

Используя допущение о том, что мольный объем неподвижной фазы много больше такового для растворенного вещества ($V_1^0 / V_2^0 \to 0$), а также приняв $\rho_1 \approx \rho_2$ (то есть $\ln(\rho_1/\rho_2) = 0$), уравнение (4) можно упростить:

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln\Omega_1^{\infty} - 1 \quad (5)$$

Зависимость коэффициентов активности при бесконечном разбавлении от температуры описывается выражением (6) [15]:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1^{\infty}}{\partial(1/T)}\right) = \frac{H_1^{E,\infty}}{R} \quad (6)$$

где $H_1^{E,\infty}$ – избыточная молярная энтальпия при бесконечном разбавлении. Вычисленные по уравнению (1) значения V_g^0 приведены в табл. 1. Для всех исследуемых веществ были получены линейные зависимости $\ln(V_g^0)$ от 1/T (рис. 3 а-г), что свидетельствует об их равновесном распределении между подвижной и стационарной фазами.

Особенности взаимодействия растворенных веществ с ПДМС существенно сказываются на удельных объемах удерживания. Так, для линейных и циклических алканов, удерживаемых ПДМС за счет дисперсионных сил, величина V_g^0 закономерно возрастает с увеличением числа атомов углерода.

Наличие π-связей в веществе повышает эффективность его удерживания (ср. V_g^0 пентана и пентена, циклогексана и толуола, *п*-ксилола в табл. 1), демонстрируя достаточно высокое сродство ПДМС к π-электронам.

Относительно малые величины удельных объемов удерживания для хлоралканов вероятно следует связывать со слабоосновным характером ПДМС. Самое высокое значение V_g^0 в этой серии получено для CCl_4, что подтверждает определяющую роль дисперсионных взаимодействий. Для спиртов удельный объем удерживания достаточно велик, причиной чего, по всей видимости, является их способность образовывать водородные связи.

При этом величина V_g^0 для этанола относительно мала. Для ацетона, ТГФ и алкилацетатов большие значения V_g^0 свидетельствуют в пользу сильного взаимодействия между ПДМС и этими растворенными веществами благодаря диполь-дипольным взаимодействием между атомами кислорода данных веществ и ПДМС.

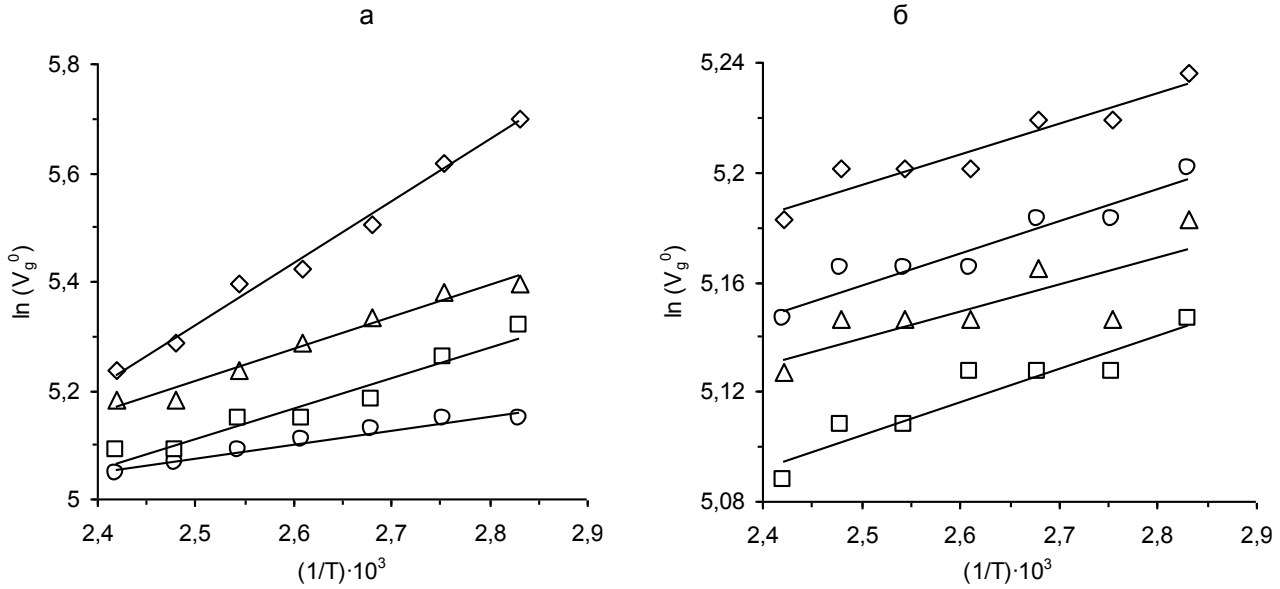
Причем высокие V_g^0 для циклогексанона и бутилацетата являются следствием их способности не только к диполь-дипольным, но и обширным диспер-сионным взаимодействиям. Во избежание больших времен удерживания в колонке удельные объемы удерживания фосфорорганических соединений NPDEP и NPDETP на ПДМС изучали при более высоких температурах, чем для остальных веществ, поскольку исходя из химической структуры этих соединений для них следует ожидать реализации сразу нескольких типов взаимодействия с полимером.

Полученные удельные объемы удерживания приведены в табл. 1, зависимость $\ln(V_g^0)$ от 1/T представлена на рис. 3 г. Величины $\ln(V_g^0)$ для изученных ФОС являются максимально высокими среди всех исследованных в настоящей работе соединений, что говорит о сильном удерживании на ПДМС.

Диполь-дипольные взаимодействия атомов кислорода ФОС и ПДМС, а также вклад диполь-дипольных взаимодействий нитрогруппы с ПДМС и дисперсионные взаимодействия между ароматическими фрагментами и цепью полимера способствуют более эффективному удерживанию молекул ФОС по сравнению с другими веществами.

Таблица 1. Удельные объемы удерживания (V_g^0, мл·г$^{-1}$) исследуемых веществ на полидиметилсилоксане при различных температурах

Вещество	Температура, K						
	353	363	373	383	393	403	413
	Удельные объемы удерживания						
Пентан	171.76	171.76	168.51	165.27	162.03	158.79	155.55
Гексан	204.15	192.15	178.23	171.76	171.76	162.03	162.03
Гептан	220.36	217.13	207.41	197.68	187.95	178.23	178.23
Октан	298.15	275.44	246.28	226.85	220.36	197.68	187.95
Циклогексан	187.95	184.71	184.71	181.47	178.23	181.47	165.27
1-Пентен	181.47	178.23	171.76	168.51	162.03	158.79	155.55
Толуол	259.25	246.28	230.09	210.65	204.15	197.68	187.95
п-Ксилол	298.15	275.44	265.73	256.00	249.53	239.82	239.82
1-Хлорбутан	181.47	178.23	178.23	175.00	175.00	175.00	171.76
Дихлорметан	171.76	168.51	168.51	168.51	165.27	165.27	162.03
Хлороформ	178.23	171.76	175.00	171.76	171.76	171.76	168.51
CCl_4	187.95	184.71	184.71	181.47	181.47	181.47	178.23
Ацетонитрил	197.68	197.68	187.95	187.95	181.47	178.23	171.76
Метанол	197.68	187.95	187.95	178.23	171.76	162.03	158.79
Этанол	178.23	171.76	168.51	165.27	162.03	155.55	155.55
Пропанол-1	197.68	187.95	178.23	171.76	165.27	165.27	158.79
Бутанол-1	210.65	197.68	197.68	187.95	181.47	178.23	178.23
Тетрагидрофуран	210.65	197.68	200.91	197.68	178.23	178.23	162.03
Ацетон	197.68	171.76	171.76	168.51	165.27	155.55	155.55
Циклогексанон	298.15	298.15	285.17	268.97	265.73	259.25	246.28
Этилацетат	239.82	204.15	197.68	178.23	168.51	168.51	158.79
Бутилацетат	298.15	259.25	259.25	239.82	226.85	204.15	204.15
ФОС	Температура, K						
	473	478	483	488	493	498	503
	Удельные объемы удерживания						
NPDETP	1401.08	1267.75	1102.13	983.38	873.05	806.73	719.09
NPDEP	2382.72	2026.36	1726.75	1597.18	1347.49	1193.32	1069.55



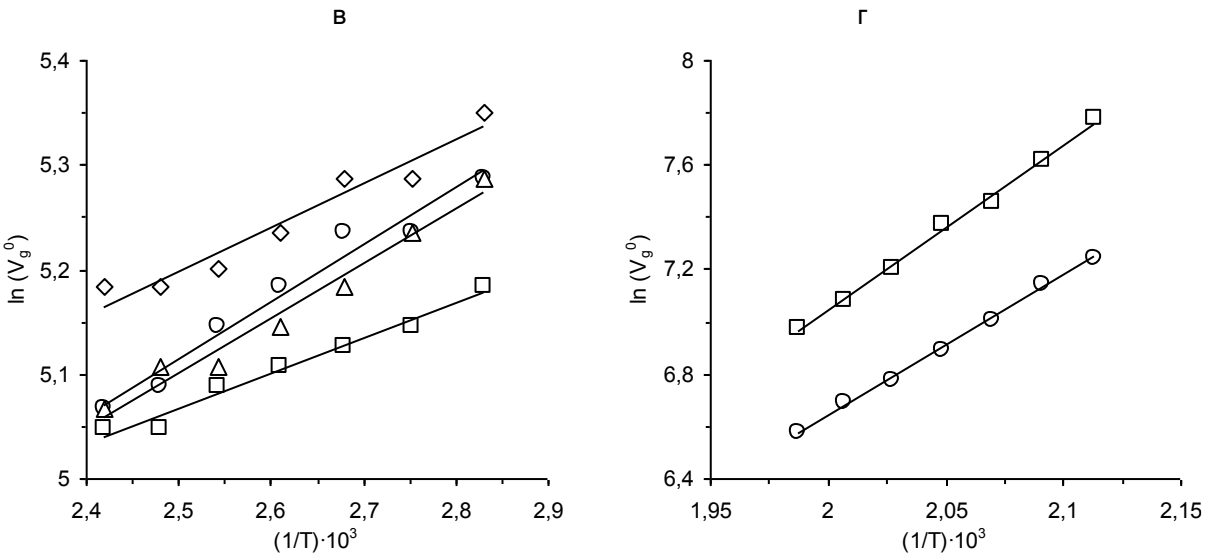


Рис. 3. Зависимости удельных объемов удерживания (V_g^0) от обратной температуры для различных серий исследуемых веществ: а – зависимость ln (V_g^0) от 1/T для насыщенных углеводородов (○ – пентан, □ – гексан, Δ – гептан, ◊ – октан); б – зависимость ln (V_g^0) от 1/T для хлоралканов (○ – 1-хлорбутан, □ – дихлорметан, Δ – хлороформ, ◊ – CCl_4); в – зависимость ln (V_g^0) от 1/T для спиртов (○ – метанол, □ – этанол, Δ – пропанол-1, ◊ – бутанол-1); г –зависимость ln (V_g^0) от 1/T для фосфорорганических соединений (○ – NPDETP, □ – NPDEP).

Таблица 2. Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении (Ω_1^∞) и параметры взаимодействия (χ_{12}^∞) исследуемых веществ с ПДМС при различных температурах.

Вещество	Температура, K						
	353	363	373	383	393	403	413
	Коэффициент активности при бесконечном разбавлении (Ω_1^∞)						
Пентан	0.542	0.431	0.355	0.297	0.251	0.216	0.188
Гексан	0.966	0.775	0.659	0.542	0.437	0.379	0.314
Гептан	1.869	1.390	1.090	0.873	0.714	0.595	0.478
Октан	2.915	2.215	1.781	1.422	1.099	0.937	0.767
Циклогексан	1.512	1.159	0.891	0.709	0.574	0.455	0.408
1-Пентен	0.456	0.373	0.316	0.267	0.233	0.202	0.177
Толуол	2.499	1.894	1.491	1.223	0.964	0.774	0.643
п-Ксилол	4.650	3.485	2.563	1.930	1.466	1.151	0.883
1-Хлорбутан	1.333	1.021	0.783	0.622	0.494	0.398	0.332
Дихлорметан	0.476	0.380	0.302	0.244	0.204	0.170	0.146
Хлороформ	0.636	0.506	0.387	0.313	0.252	0.206	0.174
CCl_4	0.734	0.565	0.435	0.348	0.277	0.224	0.187
Ацетонитрил	3.460	2.576	1.855	1.436	1.171	0.953	0.802
Метанол	2.101	1.581	1.156	0.910	0.718	0.588	0.472
Этанол	2.650	1.899	1.370	1.012	0.764	0.601	0.462
Пропанол-1	3.834	2.695	1.956	1.435	1.080	0.801	0.571
Бутанол-1	6.817	4.646	3.073	2.202	1.597	1.167	0.857
Тетрагидрофуран	1.004	0.813	0.619	0.496	0.440	0.357	0.324
Ацетон	1.003	0.883	0.688	0.556	0.456	0.396	0.328
Циклогексанон	9.022	6.079	4.396	3.302	2.420	1.832	1.450
Этилацетат	1.020	0.891	0.700	0.601	0.502	0.403	0.348
Бутилацетат	3.095	2.452	1.733	1.355	1.059	0.887	0.681

	Параметры взаимодействия веществ с ПДМС (χ_{12}^{∞})						
Пентан	-1.611	-1.840	-2.034	-2.213	-2.378	-2.530	-2.669
Гексан	-1.034	-1.253	-1.416	1.611	1.827	1.969	-2.157
Гептан	-0.374	-0.670	-0.913	-1.135	-1.336	-1.517	-1.736
Октан	-0.070	-0.204	-0.422	-0.647	-0.905	-1.064	-1.265
Циклогексан	-0.586	-0.851	-1.115	-1.343	-1.554	-1.787	-1.894
1-Пентен	-1.783	-1.983	-2.150	-2.319	-2.455	-2.597	-2.727
Толуол	-0.083	-0.361	-0.600	-0.798	-1.035	-1.254	-1.440
п-Ксилол	0.536	0.248	0.058	-0.342	-0.617	-0.859	-1.123
1-Хлорбутан	-0.712	-0.979	-1.244	-1.473	-1.704	-1.919	-2.102
Дихлорметан	-1.740	-1.967	-2.195	-2.407	-2.585	-2.768	-2.919
Хлороформ	-1.451	-1.681	-1.947	-2.160	-2.376	-2.578	-2.747
CCl_4	-1.309	-1.570	-1.830	-2.055	-2.282	-2.494	-2.675
Ацетонитрил	0.241	-0.053	-0.381	-0.637	-0.842	-1.047	-1.219
Метанол	-0.257	-0.541	-0.854	-1.094	-1.331	-1.529	-1.749
Этанол	-0.025	-0.358	-0.684	-0.987	-1.268	-1.508	-1.771
Пропанол-1	0.440	-0.008	-0.328	-0.638	-0.922	-1.221	-1.559
Бутанол-1	0.919	0.536	-0.122	-0.210	-0.531	-0.844	-1.153
Тетрагидрофуран	-0.995	-1.206	-1.478	-1.700	-1.819	-2.027	-2.125
Ацетон	-0.996	-1.123	-1.372	-1.586	-1.783	-1.925	-2.113
Циклогексанон	1.199	0.804	0.480	0.194	-0.160	-0.394	-0.628
Этилацетат	-0.980	-1.114	-1.356	-1.507	-1.688	-1.908	-2.053
Бутилацетат	0.129	-0.102	-0.449	-0.695	-0.942	-1.119	-1.384

Различия в удерживании паратиона и параоксона, что, по-видимому, связано с тем, что атом кислорода в молекуле NPDEP обеспечивает более эффективное диполь-дипольное взаимодействие, чем атом серы в NPDETP. Расчет и анализ величин коэффициентов активности для исследуемых серий веществ при различных температурах (табл. 2, рис. 4), показывает, что самые высокие значения Ω_1^{∞} характерны для серий ароматических соединений и спиртов, тогда как для хлоралканов (в частности, для хлороформа и CCl_4) они значительно ниже, что делает последние привлекательными для использования в качестве растворителей ПДМС в изученном интервале температур.

В теории Флори-Хаггинса [15] параметры взаимодействия (χ_{12}^{∞}) рассматриваются в качестве факторов, характеризующих взаимодействие между растворителями и полимерами. Так, в случае полной смешиваемости параметры взаимодействия должны быть < 0,5 [15]. Как видно из табл. 2, параметры взаимодействия алканов с ПДМС находятся в интервале от –1.6 до 0.07. Это может быть связано с экзотермической природой взаимодействия растворенных веществ с поверхностью полимера. Отметим, что величины параметров взаимодействия уменьшаются с ростом температуры. Их значения для соединении со специфическими функциональными группами (простые и сложные эфиры, спирты, хлоралканы) характерны для экзотермического взаимодействия. Экзотермичность уменьшается с ростом температуры, что приводит к уменьшению специфического взаимодействия при высоких температурах. Для ацетатов и ароматических соединений параметры взаимодействия составляют соответственно от –2.054 до 0.13 и от –1.44 до 0.53, что говорит в пользу достаточно хорошей смешиваемости этих веществ с полимером.

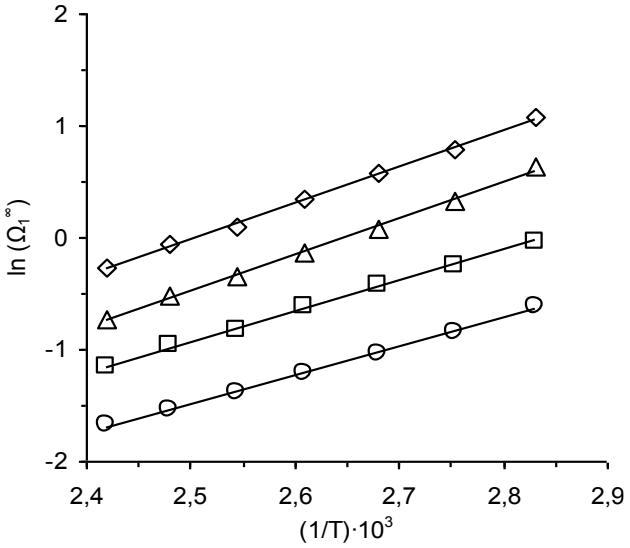


Рис. 4. Зависимость коэффициентов активности при бесконечном разбавлении (ln (Ω_1^{∞})) растворенное вещество – полидиметилсилоксан от обратной температуры (1/T) для насыщенных углеводородов (○ – пентан, □ – гек-сан, Δ – гептан, ◊ – октан).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные об особенностях и закономерностях удерживания веществ различной природы на полидиметилсилоксане демонстрируют перспективность использования последнего в качестве компонента сенсорных систем, поскольку для этого полимера характерно не только селективное удерживание различных летучих органических растворителей, но и крайне высокое сродство к модельным фосфорорганическим пестицидам – параоксону и паратиону.

Это делает возможным его использование в дизайне и конструировании чувстви-тельных слоев для обнаружения фосфорорганических экотоксикантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ragnarsdottir K. V. Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. *J. Geological Soc.* 2000, 157, 859 – 876.

2. Chemical Warfare Agents: Chemistry, Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics / Eds. J.A.Romano, B.J.Lukey, H.Salem. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2007. 724 p.

3. Global sustainable development in the 21st century. K. Lee, A. Holland, D. McNeill, Eds. Edinburgh: Edinburgh University Press Ltd., 2000. 233 p.

4. Hooijschuur E.W.J., Kientz C.E., Brinkman U.A.T. Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents. *J. Chromatogr. A*. 2002, 982 (2), 177 – 200.

5. Sun Y, Ong K.Y. Detection Technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapours. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 38 – 41.

6. Yang L., Li H., Zeng F. Liu Y., Li R., Chen H., Zhao Y., Miao H., Wu Y. Determination of 49 organophosphorus pesticide residues and their metabolites in fish, egg, and milk by dual gas chromatography−dual pulse flame photometric detection with gel permeation chromatography cleanup. *J. Agric. Food Chem*. 2012, 60, 1906 – 1913.

7. Popov A.F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants. *Pure Appl. Chem.* 2008, 80 (7), 1381 – 1397.

8. Kapitanov I.V., Belousova I.A., Turovskaya M.K., Karpichev E.A., Prokop'eva T.M., Popov A. F. Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer. *Russ. J. Org. Chem*. 2012, 51 (N5), 651 – 662.

9. Nastasovic A.B., Onjia A.E. Determination of glass temperature of polymers by inverse gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2008. 1195 (1-2), 1 – 15.

10. Joo B.-S., Huh J.-S., Lee D.-D. Fabrication of polymer SAW sensor array to classify chemical warfare agents. *Sens. Actuators B*. 2007, 121 (1), 47 – 53.

11. Demathieu C, Chehimiuj M. M., Lipskier J.F. Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology. *Sens. Actuators B.*, 2000, 62 (1), 1-7.

12. Bernou C, Rebiere D., Pistre J. Microwave sensors: a new sensing principle. Application to humidity detection. *Sens. Actuators B.* 2000, 68 (1-3), 88 – 93.

13. Березкин А.Г., Генкин А.Н. Применение обращенной газовой хроматографии для исследования полимерных соединений. *Усп. химии*. 1972, 41 (6), 1136 – 1157.

14. Hardman B., Torkelson A. Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1989. P. 204 – 308.

15. Interfacial phenomena in chromatography. E. Pefferkorn, Ed. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc. 1999. 470 p.