

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТРИАЗИНОВОГО ПОЛИМЕРА**Ю.В. Патрушев^{1,2}, В.Н. Сидельников¹**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: patrush@catalysis.ru

²*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 3 марта 2014 г.*

Проведено исследование нового сорбента органической природы на основе триазинового полимера, представляющего собой двумерную супрамолекулу с упорядоченными микропорами. Показана возможность нанесения слоя сорбента на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра. Изучены хроматографические свойства колонок с сорбентом и диффузионные характеристики пористого слоя.

Ключевые слова: триазиновый полимер, упорядоченные микропоры, капиллярная и газовая хроматографии, капиллярная колонка.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными сорбентами в газовой хроматографии являются пористые полимеры органической природы [1, 2] и неорганические материалы на основе оксидов алюминия и кремния [3—5]. Текстура традиционных сорбентов представляет собой пористое пространство, состоящее из беспорядочного лабиринта сужений — расширений. Пористая структура сорбента приводит к неопределенности интегрального времени пребывания молекул в лабиринте пор, ограничивая площадь поверхности сорбента и увеличивая время установления равновесия сорбент—газ. Нерегулярная пористость является причиной уширения и асимметрии хроматографического пика, а, следовательно, снижения эффективности разделения. Недавно был представлен способ синтеза пленки диоксида кремния со структурированной пористой системой на внутренней поверхности кварцевого капилляра, что позволило существенно увеличить загрузочную емкость капиллярной колонки и улучшить разделительную способность [6].

В данной работе проведено исследование нового хроматографического сорбента органической природы на основе триазинового полимера PAF-6 [7], представляющего собой двумерную супрамолекулу с упорядоченными микропорами. Показана возможность нанесения слоя сорбента толщиной примерно 10 мкм на внутреннюю поверхность капилляра диаметром 320 мкм и длиной до 30 м. В работе были рассмотрены некоторые свойства колонок с сорбентом и характеристики пористых пленок на основе PAF-6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер синтезировали согласно методике, описанной в [7]. После синтеза суспензию полимера в тетрагидрофуране охлаждали и заполняли ею капилляр длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм из кварцевого стекла с защитным алюминиевым покрытием.

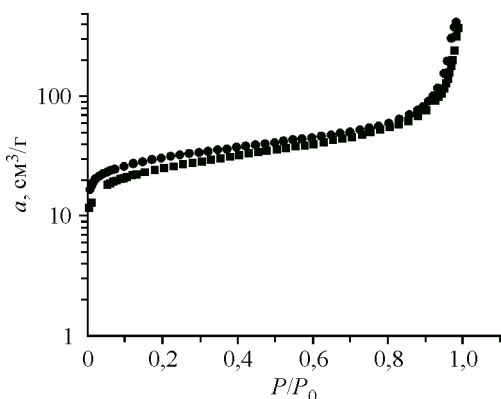


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на PAF-6

Сорбент наносили на внутреннюю поверхность капилляра статическим методом высокого давления, описанным в [8].

Приготовленную колонку кондиционировали в термостате хроматографа в токе аргона. Температура кондиционирования от 40 до 320 °С со скоростью 8°/мин. Затем колонку оставляли при 320 °С в токе газа-носителя в течение 2 ч.

Исследования хроматографических свойств приготовленной колонки проводили на газовом хроматографе Agilent-6890N с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газа-носителя использовали азот и гелий. Используемые для тестирования газообразные и жидкие смеси были приготовлены путем смешивания индивидуальных компонентов.

Текстурные характеристики материала определяли при помощи объемного метода измерения изотерм адсорбции. Измерения изотерм адсорбции азота проводили при 77 К на приборе Autosorb-6В (Quantachrome, США). Перед измерением образцы тренировали в вакууме при 200 °С в течение 20 ч. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ.

Определение толщины синтезированной пленки в капилляре проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции азота на сорбенте PAF-6 при 77 К. Изотерма относится к типу 1 [9] и характеризует физическую адсорбцию в микропористых сорбентах. Расчет площади поверхности синтезированного вне колонки сорбента проводили на основе изотермы адсорбции по методу БЭТ. Удельная площадь поверхности PAF-6 составила 90 м²/г по азоту.

Сорбционная способность и селективность PAF-6 были изучены с помощью метода газовой хроматографии. Для этого в колонку вводили смеси соединений различных химических классов. На рис. 2 представлена хроматограмма разделения некоторых растворителей.

Такая картина разделения схожа с той, что наблюдается для колонок с пористыми полимерами на основе дивинилбензола Rt—Q-BOND [10]. Однако термостабильность PAF-6 существенно превосходит известные пористые полимеры для газовой хроматографии [11].

Для того чтобы оценить возможность использования хроматографического материала для решения тех или иных задач разделения, необходимо иметь представление о скорости диффу-

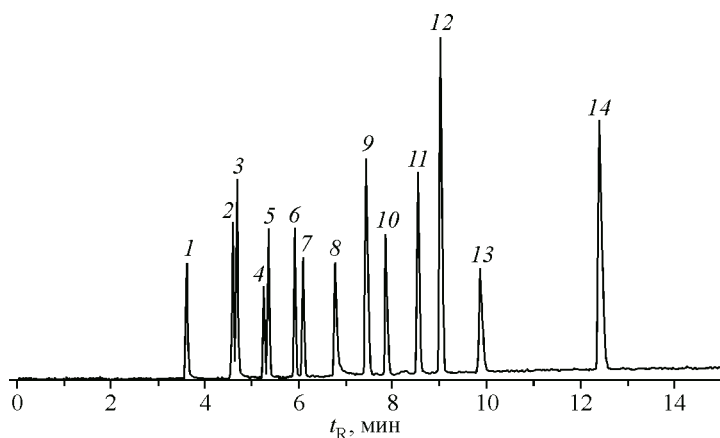


Рис. 2. Разделение некоторых растворителей на капиллярной колонке PAF-6: метанол (1), этанол (2), ацетонитрил (3), хлористый метилен (4), ацетон (5), диэтиловый эфир (6), пентан (7), пропанол-1 (8), тетрагидрофуран (9), этилацетат (10), гексан (11), бензол (12), 1,2-диоксан (13), толуол (14). Длина колонки 30 м, диаметр 0,32 мм; газ-носитель — азот, температура разделения: 160 °С — 10°/мин — 250 °С

зии сорбатов в пористой системе сорбента. Известно, что размывание хроматографической полосы описывается уравнением Голя [12]:

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{r^2 u}{D_g} + 2 \frac{kT}{(1+k)^2} u, \quad (1)$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ); u — линейная скорость потока газа-носителя; D_g — коэффициент диффузии молекул данного вещества в газе-носителе; k — фактор емкости; T — время диффузии данного компонента из подвижной фазы в слой сорбента.

Можно упростить это уравнение и сгруппировать члены, отвечающие за диффузию в газовой фазе, и члены, отвечающие за диффузию внутри сорбента. Тогда уравнение (1) можно привести к виду:

$$H = \frac{B}{u} + \left(\frac{C_g}{D_g} + C_s \right) \cdot u, \quad (2)$$

где C_g характеризует сопротивление массопередаче в газовой фазе; C_s — коэффициент сопротивления массопередаче в неподвижной фазе.

В уравнении (2) коэффициенты B и C_g не зависят от текстуры материала неподвижной фазы, в то время как коэффициент C_g характеризует диффузию внутри пористой системы сорбента. Таким образом, используя уравнение (2), можно оценить коэффициент сопротивления массопередаче в исследуемом сорбенте и сравнить его по этому параметру с другими сорбентами. Для удобства расчета можно перевести уравнение (2) в линейную форму [13]:

$$Hu = B + \left(\frac{C_g}{D_g} + C_s \right) u^2. \quad (3)$$

На рис. 3 представлены зависимости, построенные по уравнению (4) для этана, этилена и ацетилена. Данные углеводороды хроматографировали на колонке с пористым слоем на основе сополимера стирол—дивинилбензол Rt—Q-BOND длиной 30 м и диаметром 0,32 мм и на колонке PAF-6, длиной 30 м и диаметром 0,32 мм.

Из уравнения (3) понятно, что угол наклона прямой при одинаковых условиях хроматографирования определяется только величиной коэффициента сопротивления массопереносу C_s . Из рис. 3, а видно, что для колонки Rt—Q-BOND по всем углеводородам наблюдается примерно одна и та же величина угла наклона. Для колонки PAF-6 угол наклона прямой для этана намного больше, чем для этилена и ацетилена. Это говорит о том, что скорость диффузии этана

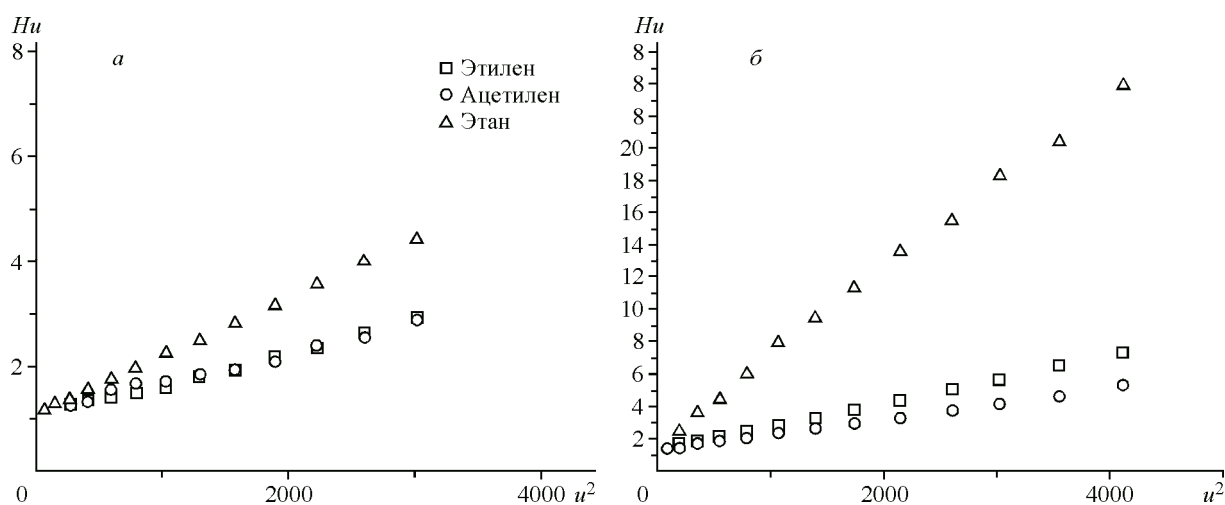


Рис. 3. Зависимость Hu от u^2 для капиллярных колонок: Rt—Q-BOND (а); PAF-6 (б). Температура хроматографирования 50 °С, газ-носитель — гелий

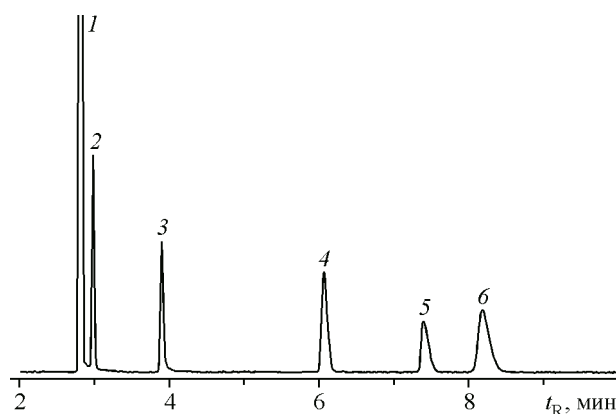


Рис. 4. Разделение смеси газов на колонке PAF-6: воздух (1), метан (2), диоксид углерода (3), этилен (4), ацетилен (5), этан (6). Длина колонки 30 м, диаметр 0,32 мм, температура 30 °С, детектор — микро-ДТП, газ-носитель — гелий

Такой эффект, по-видимому, связан с наличием микропористости, обусловленной конфигурацией двумерной супрамолекулярной структуры PAF-6. В этом случае на скорость диффузии в порах могут оказывать влияние геометрические параметры сорбируемой молекулы. Так, если молекулы ацетилена и этилена имеют плоскую форму, то молекула этана благодаря sp^3 -гибридизации имеет более объемное строение и ее размер может быть соизмерим с размером микропор.

На рис. 4 представлен пример разделения газовой смеси на колонке PAF-6. Видно, что пик этана, для которого значение C_s существенно больше, чем для остальных веществ, шире остальных пиков.

Таким образом, показана возможность использования триазинового полимера PAF-6 в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии. Методом газовой хроматографии изучены диффузионные характеристики пористого слоя PAF-6 на примере динамической сорбции углеводородов. Рассчитаны коэффициенты сопротивления массопереносу для этана, этилена и ацетилена. Показано, что скорость диффузии этана в PAF-6 при температуре 50 °С более чем в 5 раз ниже по сравнению со скоростью диффузии ацетилена.

Значения коэффициента сопротивления массопереносу для углеводородов на колонках Rt—Q-BOND и PAF-6

Угле- водород	$C_s \cdot 10^3, с$	
	PAF-6	Rt—Q-BOND
Ацетилен	0,87	0,47
Этилен	1,40	0,53
Этан	5,37	1,01

в данном сорбенте существенно отличается от этилена и ацетилена и сопротивление массопереносу для этана больше, чем для остальных углеводородов.

В таблице приведены рассчитанные значения коэффициентов сопротивления массопереносу в слое сорбента для исследованных капиллярных колонок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Zeeuw J., De Nijs R.C.M. // J. High Resolut. Chromatogr. – 1988. – **11**, N 2. – P. 162 – 167.
2. Guohong-Zhao, Xiaoqiang-Lei, Zhonglai-Wang, Chengke-Gong, Hanqing-Wang, Liren-Chen // Chromatographia. – 2003. – **58**, N 7-8. – P. 465 – 469.
3. Greally B.R., Nickless G., Simmonds P.G., Woodward M., De Zeeuw J. // J. Chromatogr. A. – 1998. – **810**, N 1-2. – P. 119 – 130.
4. De Nijs R.C.M., De Zeeuw J. // J. Chromatogr. A. – 1983. – **279**. – P. 41 – 48.
5. Lu X.-M., Yun X.-Q., Zhang C.-S., Kou D.-M., Fu C.-X., Xiang S.-H., Li H.-X. // Chromatographia. – 1996. – **43**, N 3-4. – P. 211 – 214.
6. Patrushev Y.V., Sidel'nikov V.N., Kovalev M.K., Mel'gunov M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – **82**, N 7. – P. 1202 – 1205.
7. Zhao H., Jin Z., Su H., Jing X., Sun F., Zhu G. // Chem. Commun. (Camb). – 2011. – **47**, N 22. – P. 6389.
8. Golovnya V., Mistryukov E.A. // J. High Resolut. Chromatogr. – 1979. – **2**. – P. 609 – 612.
9. Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. – 1982. – **54**, N 11. – P. 2201 – 2218.
10. De Zeeuw J., Bpoms B., Vezza T., Morehead R., Stidsen G. // Amer. Lab. Tech. – 2010. – URL: <http://www.americanlaboratory.com/>
11. Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. // Докл. АН. – 2013. – **449**, № 5. – С. 543 – 546.
12. Golay M.J.E. // Anal. Chem. – 1968. – **40**, N 2. – P. 382 – 384.
13. Березкин В.Г. // Успехи химии. – 1996. – **65**, № 11. – С. 991 – 1012.