



УДК 544.543

Исследование сорбционных свойств пористого полимера Dowex I-285 методом обращённой газовой хроматографии

Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 16.11.2009 г.

Аннотация

Исследованы сорбционные свойства пористого полимера Dowex L-285. Построены изотермы сорбции органических соединений различных классов, рассчитаны термодинамические характеристики сорбции. Установлено, что удерживаемые объёмы линейно зависят от количества вводимой пробы, что обусловлено сильными взаимодействиями сорбат-сорбат на поверхности полимера. Полярность сорбента оценивалась методом линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ). На основании полученных данных установлено, что Dowex L-285 является слабополярным сорбентом и может быть отнесён к 3-ему типу по классификации Киселёва.

Ключевые слова: пористый полимер, сорбция, удельный удерживаемый объём, термодинамические функции сорбции, количество пробы сорбата, полярность, изотерма сорбции

Sorption properties of porous polymer Dowex L-285 were investigated. Sorption isotherms of different classes organic compounds were drawing, thermodynamic functions of sorption were calculated. It is determined, that retention volumes have linear dependence with ejected substance quantity, in cause of strong interactions between sorbats on polymer surface. Sorbent polarity was estimated by linear decomposition of retention parameters (LDRP) method. It is determined, that Dowex L-285 is a low-polar sorbent and could be relate to third type of Kiselev classification.

Key words: porous polymer, sorption, retention volume, thermodynamic functions of sorption, ejected substance quantity, polarity, sorption properties.

Введение

Пористые полимерные сорбенты (ППС) представляют собой широко распространённый класс сорбентов и применяются для очистки промышленных выбросов от токсичных веществ, концентрирования микропримесей из атмосферы и воды [1], также они могут быть использованы в качестве ионообменных смол и неподвижных фаз в газо-адсорбционной хроматографии [2].

В то время как сорбционные свойства многих макропористых полимерных сорбентов уже изучены [2], сравнительно мало работ посвящено изучению их микропористых аналогов [3-4]. Это связано с затруднениями нахождения области Генри вследствие нелинейности изотермы сорбции при малых заполнениях поверхности.

Цель настоящей работы – исследование сорбционных и термодинамических свойств сорбатов различной природы на пористом полимере Dowex L-285, рассмотрение влияния количества вводимой пробы на удельные удерживаемые объёмы и оценка полярности сорбента.

Эксперимент

Изучаемый сорбент Dowex L-285 (Dow Chemical) представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью $800 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером пор 25 \AA .

Исследование проводилось на хроматографе “Агат” с детектором по теплопроводности при токе моста 90 мА . Скорость газа-носителя азота составила 60 мл/мин . Использовалась стальная колонка длиной $0,5 \text{ м}$ и внутренним диаметром 2 мм . Масса образца в колонке составила $0,97 \text{ г}$. Сорбент предварительно кондиционировался в токе газа-носителя азота при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов .

В качестве тест-сорбатов использовались сложные эфиры, спирты и алканы различного строения, а также арены и хлорпроизводные метана. Объём вводимой пробы варьировался от $0,2$ до $1,6 \text{ мкл}$.

По элюционным кривым были построены изотермы сорбции для изучаемых соединений по методу Глюкауфа. Величина адсорбции и равновесное давление рассчитаны по формулам:

$$a = \frac{m_a \cdot S_{adc}}{m \cdot S_{ника}} \quad (1)$$

$$p = \frac{m_a B h}{S_{ника} \omega} RT \quad (2)$$

где a - величина адсорбции, мкг/моль ; m_a - количество вводимого адсорбата, мкмоль ; m - масса адсорбента в колонке, г ; S_{adc} - площадь сорбции компонента, определяемая от момента выхода несорбирующегося компонента до выхода вещества с определённой концентрацией адсорбата, мм^2 ; $S_{ника}$ - площадь пика адсорбата, мм^2 ; B - скорость диаграммной ленты, мм/с ; h - высота пика, мм ; ω - скорость газа-носителя, мл/с .

Также изотермы сорбции были построены по методу, предложенному [5], из зависимости удельного удерживаемого объёма (V_g) от концентрации сорбата в газовой фазе по формулам:

$$V_g = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 \dots \quad (3)$$

$$a = \int_0^c V_g dc = b_1 c + \frac{b_2}{2} c^2 + \frac{b_3}{3} c^3 \dots \quad (4)$$

Из зависимости логарифма экстраполированного на нулевое значение вводимой пробы удельного удерживаемого объёма ($\lg V_e$) от $1/T$ по формуле:

$$\ln V_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} \quad (5)$$

были рассчитаны ΔS и ΔU – мольные изменения энтропии и внутренней энергии. Расчёт проводился по методу наименьших квадратов с помощью программы Advanced Grapher.

Для расчёта полярности применялся метод линейного разложения параметров удерживания (ЛРПУ) [6]. Он основан на разложении индексов Ковача или теплот сорбции сорбатов в виде суммы вкладов различных межмолекулярных взаимодействий:

$$-DU = K_1 \bar{\sigma}_B + K_2 \left(\frac{2M_B^2}{3kT} + \bar{\sigma}_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5 \quad (6)$$

где $K_1 - K_5$ – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные. Коэффициент K_5 также характеризует дисперсионные взаимодействия; $\alpha_B, \mu_B, W_B^a, W_B^d$ – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата; k – константа Больцмана, T – температура, K .

Уравнение (6) для множества сорбатов представляют собой систему уравнений с несколькими неизвестными. Решение данной системы проводилось методом линейного многофакторного регрессионного анализа с помощью программы Регрессия 2.3. Полученные в результате решения коэффициенты $K_1 - K_5$ позволили определить вклад каждого межмолекулярного взаимодействия в энергию сорбции всех сорбатов.

Обсуждение результатов

Для всех сорбатов наблюдалось изменение V_g с изменением количества вводимой пробы (n_a). На рис. 1 приведены хроматограммы разных объёмов проб четырёххлористого углерода при 200 °С, а на рис. 2 – примеры зависимости V_g от n_a для ряда сорбатов при 200 °С.

Как следует из графиков, для всех сорбатов наблюдается линейная форма зависимости, причём удерживаемые объёмы убывают с увеличением количества вводимой пробы и парциального давления для всех сорбатов:

$$V_g = V_e - B * n_a \quad (7)$$

$$V_g = V_e - B_1 * p \quad (8)$$

Исключение составляют некоторые арены, для которых наблюдается линейный рост с увеличением количества вводимой пробы.

На рис. 3 приведены изотермы сорбции для ряда сорбатов при 200 °С, рассчитанные методом Глюкауфа. Как следует из рисунка, несмотря на наличие зависимости V_g от n_a , все изотермы имеют линейную, или близкую к линейной форму. Это противоречит известным [7] закономерностям, по которым постоянство коэффициента Генри приводит к линейности изотермы сорбции. Для объяснения наблюдаемого несоответствия по уравнениям (3) и (4) были построены изотермы сорбции. В качестве коэффициентов b_1 и b_2 были использованы значения V_e и B_1 уравнения (8), пересчитанные в размерности [мкмоль/г*мм.рт.ст.] и [мкмоль/г*(мм.рт.ст)².] соответственно по формуле [7]:

$$V_e = RTK_1 \quad (9)$$

аналогично:

$$B_1 = RTK_2 \quad (10)$$

Таким образом, получаем:

$$a = \int_0^p (K_1 - K_2 p) dp = K_1 p - \frac{K_2}{2} p^2 \quad (11)$$

На рис. 4 приведены изотермы сорбции, рассчитанные по уравнению (11), а также изотермы сорбции, рассчитанные методом Глюкауфа, для бутилацетата, изооктана и четырёххлористого углерода. Как следует из рисунка, изотермы, построенные в соответствии с уравнением (11), лежат немного ниже изотерм, построенных по методу Глюкауфа. По-видимому, это связано с систематической погрешностью расчёта $S_{\text{ника}}$, присутствующей в уравнении (2), но отсутствующей при расчёте по уравнению (11). Метод, предложенный [5], позволяет снизить погрешности расчёта изотерм сорбции из газохроматографических данных.

Из рисунка 4 видно, что если в области малых концентраций изотерма (11) имеет линейную форму, так как

$$K_1 p \gg \frac{K_2}{2} p^2 \quad (12)$$

то в области больших концентраций за счёт увеличения вклада второго члена уравнения (11) изотерма становится нелинейной.

Таким образом, в областях малых концентраций изотерма будет практически линейной, несмотря на наличие зависимости (7).

В Табл. 1 приведены значения V_e и V уравнения (7) при 200 °С, изменения внутренней энергии и энтропии сорбции, а также некоторые физико-химические характеристики сорбатов. Как следует из таблицы, удерживаемые объёмы растут во всех гомологических рядах с увеличением атомов углерода и хлора для хлорпроизводных метана.

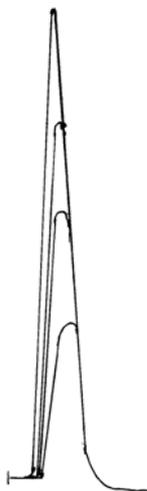


Рис. 1. Хроматограммы четырёххлористого углерода при 200 °С (объём вводимых проб от 0,2 до 1,6 мкл)

Удерживаемые объёмы логарифмически зависят от температуры кипения сорбата и поляризуемости, но не зависят от дипольного момента, что говорит о преимущественной неполярности сорбента.

Заметно, что бензол сорбируется несколько сильнее н-гексана, что говорит о дополнительной абсорбции молекул бензола в объём полимера. Аналогично, удерживание н-октана меньше, чем у о-ксилола. Экстраполированный удельный удерживаемый объём толуола меньше чем у гептана вследствие разного вида зависимости от количества вводимой пробы.

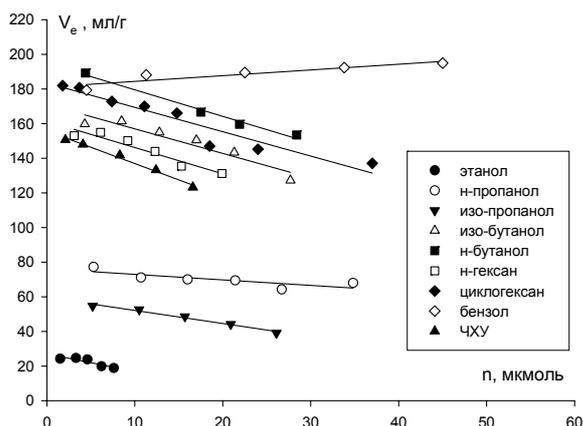


Рис.2. Зависимость удельных удерживаемых объёмов от величины вводимой пробы для некоторых сорбатов при 200 °С

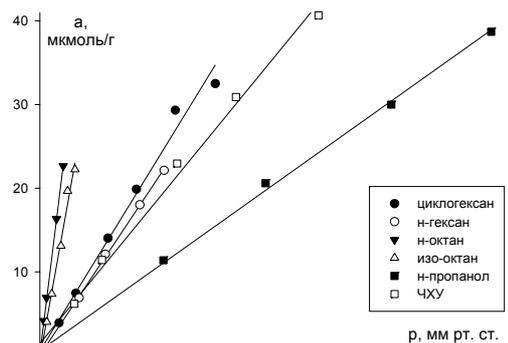


Рис. 3. Изотермы сорбции для некоторых сорбатов при 200 °С

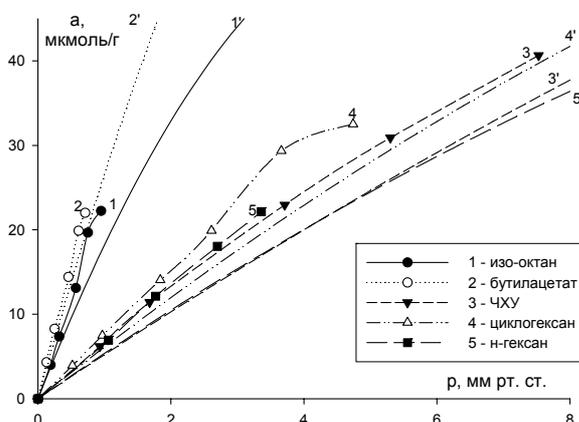


Рис. 4. Изотермы сорбции для ряда сорбатов при 200 °С, построенные по методу Глюкауфа (точки и линии) и по уравнению (11) (линии)

Мольные изменения внутренней энергии и энтропии изменяются аналогично удерживаемым объёмам и линейно зависят от поляризуемости и температуры кипения сорбата в гомологических рядах. Для бензола и н-гексана $-\Delta U$ близки. Следует отметить, что удерживаемый объём циклогексана также больше чем у н-гексана, а $-\Delta U$ даже меньше $-\Delta U$ н-гексана. Это свидетельствует о том, что молекулы циклогексана также способны к абсорбции в объём полимера.

Коэффициенты B уравнения (7) изменяются аналогично удерживаемым объёмам – возрастают в гомологических рядах, логарифмически зависят от поляризуемости и температуры кипения сорбата, но не зависят от дипольного момента. Для объяснения данных зависимостей приравняем уравнение, предложенное [7]:

$$K_1 + K_i \left(\frac{4b_{aa}p}{RT} \right) + K_{2,aa} \left(\frac{2p}{RT} \right) = V_g \quad (13)$$

к уравнению (8), где $K_{2,aa}$ – вириальный коэффициент, учитывающий парные межмолекулярные взаимодействия между сорбированными молекулами сорбата, b_{aa} – второй вириальный коэффициент для чистого сорбата, K_1 – коэффициент Генри, и учитывая, что $V_e = K_1$, после некоторых сокращений получаем:

$$\frac{4b_{aa}V_e}{RT} + \frac{2K_{2,aa}}{RT} = -B_1 \quad (14)$$

Таблица 1. Значения V_e и B при 200 °С, значения, $-\Delta S$, $-\Delta U$, (Дж/моль*К и кДж/моль соответственно) и коэффициента линейной корреляции уравнения (5) на пористом полимере Dowex L-285, а также значения поляризуемости (α), дипольного момента (μ) и температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) для изучаемых сорбатов

Адсорбат	$t_{\text{кип}}$, °С	α , Å ³	μ , D	V_e^{200}	B^{200}	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
Этанол	78.4	5.1	1.68	26.4	0.2	42,6	62,6	0,9974
Пропанол	97.8	6.9	1.64	78.7	0.5	45,6	60,3	0,9995
Бутанол	118	8.7	1.63	194.8	1.5	58,6	79,8	0,9997
Этилацетат	77.1	9.1	1.81	162.4	-	52,1	67,7	0,9995
Бутилацетат	118	12.7	1.71	844.7	6.6	68,3	88,4	0,9899
Гексан	68.7	11.8	0	161.4	1.5	46,3	55,5	0,9999
Гептан	98.4	13.6	0	427.1	14	58,8	74	0,9987
изо-октан	106.5	-	0	588.3	7.7	64,3	82,9	0,9999
Октан	125.8	15.4	0	993.9	21	68,6	87,6	0,9987
Нонан	151	17.2	0	2404	59.7	-	-	-
изопропанол	82.3	6.7	1.68	59.7	0.8	43,8	58,7	0,9995
Изобутанол	108.4	8.6	1.63	171.1	1.4	50	63	0,9986
изопентанол	130.5	-	1.85	405.5	3.4	71,7	101,5	0,9995
бензол	80.1	9.9	0	181.1	-0.3	45,6	53,2	0,9999
толуол	110.6	11.8	0.37	368.7	-6.6	60,0	78,0	0,9960
о-ксилол	144.4	-	0.62	1201.6	18.4	-	-	-
циклогексан	80.7	10.7	0	184.1	1.3	43,2	48,3	0,9939
хлористый	40.0	-	1.62	43	0.3	39,6	52,8	0,9795
хлороформ	61.7	8.1	1.06	106,3	1.5	43,6	53,6	0,9960
ЧХУ	76.5	10.2	0	155.7	1.9	44,8	52,9	0,9930

Таким образом, коэффициенты B и B_1 зависят как от силы взаимодействий между молекулами сорбата на поверхности, так и от взаимодействий сорбат - сорбент, что объясняет наблюдаемую аналогию между B и V_e .

Для бензола и толуола удерживаемые объёмы возрастают с увеличением n_a , что связано с изменением механизма сорбции – если для большинства молекул преобладает адсорбция на поверхности сорбента, то для бензола и толуола преобладает абсорбция в объём полимера. Для о-ксилола вследствие наличия двух метильных групп абсорбция будет затруднена и коэффициент B будет положительным.

В табл. 2 приведены вклады различных взаимодействий в изменение внутренней энергии сорбции, рассчитанные по уравнению (6) методом ЛРПУ ($r=0,9518$, $СКО=1,95$). Как следует из таблицы, на изучаемом образце наибольший вклад вносят дисперсионные взаимодействия. Вклад индукционных взаимодействий во внутреннюю энергию сорбции n -алканов и циклогексана составляет примерно 5%, причём, в гомологическом ряду n -алканов вклады дисперсионных и индукционных взаимодействий практически не меняются. С ростом алкильного

радикала в гомологическом ряду н-спиртов и изо-спиртов заметен рост вклада дисперсионных и падение вклада индукционных/ориентационных и электроакцепторных взаимодействий молекулы сорбата с поверхностью полимера. Это обусловлено ростом взаимодействий между неполярным алкильным радикалом и поверхностью сорбента.

Таблица 2. Вклад различных межмолекулярных взаимодействий в общую энергию сорбции на пористом полимере Dowex L-285 в %

Сорбат	Дисперсионные	Индукционные ориентационные	Электроно-донорные	Электроно-акцепторные
н-гексан	95	5	0	0
н-гептан	95	5	0	0
н-октан	95	5	0	0
этанол	47	13	40	0
н-пропанол	53	12	35	0
изо-пропанол	53	13	34	0
н-бутанол	57	11	32	0
изо-бутанол	57	12	31	0
этилацетат	59	13	0	28
бензол	85	4	0	11
толуол	83	6	0	11
циклогексан	95	5	0	0

Значительный вклад в изменение внутренней энергии сорбции вносят взаимодействия π -колец поверхности сорбента как доноров электронной плотности с обладающими электроакцепторными свойствами молекулами. На основании этого пористый полимер Dowex L-285 может быть отнесён к 3-ему типу по классификации Киселёва.

Заключение

Установлено, что пористый полимер Dowex L-285 является слабополярным сорбентом, способным к специфическим взаимодействиям за счёт π -колец поверхности сорбента как доноров электронной плотности. Причиной зависимости удельных удерживаемых объёмов сорбатов от величины вводимой пробы на пористом полимере Dowex L-285 являются межмолекулярные взаимодействия сорбат – сорбат на поверхности сорбента.

Список литературы

1. Мишарина Т. А., Журавлёва И. Л., Головня Р. В. Методы концентрирования следовых количеств летучих органических веществ // Журн. Аналит. химии. 1987. Т. 42. №4. С. 586-601
2. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 166 с.

3.Белякова Л. Д., Василевская О. В., Цюрупа М. П., Даванков В. А. Адсорбционные и хроматографические свойства микросферических полимерных сорбентов типа «Стиросорб»// Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. №8. С. 1476-1481

4.Гуськов В. Ю., Кудашева Ф. Х.. Влияние количества сорбата на сорбционные характеристики полимера Поролас-Т// Вестник БашГУ. 2009. Т 14. №1. С. 65-67

5.Власенко Е. В., Ланин С. Н., Леденкова М. Ю., Никитин Ю. С. Метод расчёта изотерм сорбции из параметров удерживания веществ в газовой хроматографии// Журн. физ. химии. 2001. Т 75. №4. С. 685-688

6.Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания// Журн. физ. химии. 1989. Т 63. №9. С. 2533-2535

7.Киселёв А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Наука. 1986

Гуськов Владимир Юрьевич – аспирант, химический факультет, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 273-67-21

Кудашева Флорида Хусановна – заведующая кафедрой аналитической химии, д.х.н., проф., Башкирский государственный университет, Уфа

Guskov Vladimir Yu. – post-graduated student, Bashkir State University, Ufa, E-mail: guscov@mail.ru

Kudasheva Florida K. – professor, Bashkir State University, Ufa, e-mail: KudashevaFKh@mail.ru