



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта победителя конкурса

Название работы – Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) в качестве стационарной фазы для газовой хроматографии.

Автор – Хулыт Енни Кеннетовна (11 класс, СУНЦ МГУ, г. Москва).

Основная идея работы, цели, задачи

Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7) (ПТБСТ) (рис. 1) получен в лаборатории кремнийорганических соединений ИНХС РАН. Он проявляет мембранные свойства и, с учетом низкой температуры стеклования, является хорошим кандидатом для использования в газовой хроматографии в качестве неподвижной фазы.

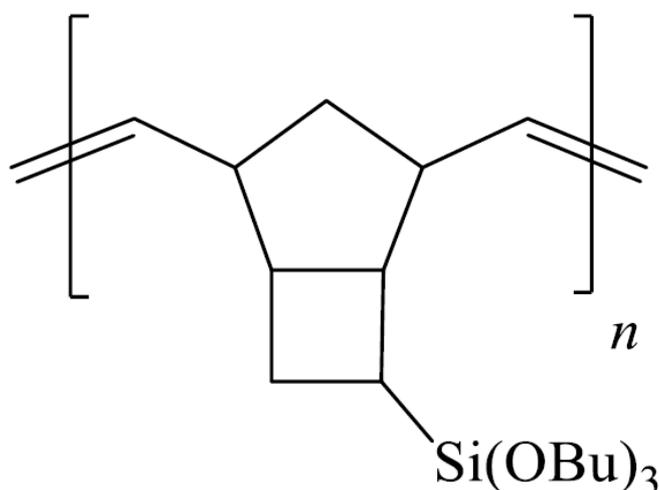


Рис.1. Поли(3-(трибутоксисилил)трициклононен-7).

Целью работы является исследование физико-химических свойств поли(3-(трибутоксисилил)трициклононена-7) методом обращенной газовой хроматографии.

Задачи:

1. Найти энтальпию и энтропию сорбции для ряда легких углеводородов.
2. Построить кривые Ван-Деемтера для различных веществ.
3. Оценить термическую стабильность полимера при долговременном нагревании.
4. Проанализировать полученные данные и сделать выводы.

Поиск новых неподвижных фаз для газовой хроматографии (ГХ) является актуальной задачей современной аналитической химии. Это связано с ужесточением требований к скорости анализа, возможностям проведения разделений в более жестких условиях (например, при повышенных температурах в течение длительного времени). Наиболее перспективным направлением в этой области является создание материалов с заданными свойствами – например, микропористых полимеров для разделения постоянных газов, или мембранных полимеров с определенными размерами пор, или полимеров с необходимыми функциональными группами.

Научная новизна работы определяется полученными новыми данными о термической стабильности ПТБСТ при долговременном нагревании до 170°C и 200°C, о термодинамических функциях сорбции соединений разных классов на поверхности тонкой пленки полимера, об эффективности колонок с использованием ПТБСТ в качестве неподвижной фазы. ПТБСТ проявляет мембранные свойства, а разделение легких углеводородов до гексана включительно занимает меньше двух минут. Такие характеристики неподвижной фазы могут быть использованы для экспресс-анализа легких газов, в том числе в полевых условиях. Подобный анализ востребован при поиске новых месторождений в слабоизученных районах при обнаружении атмосферических аномалий, сопровождающих залежи нефти и газа [2].

Основные результаты

Экспериментальная часть

Хроматографические измерения выполняли на газовом хроматографе *Shimadzu GC-2010* (Шимадзу, Япония), газ-носитель – гелий класса А, детектор ПИД, длина колонки – 15 м, внутренний диаметр – 0,22 мм, толщина слоя полимера – 0,21 мкм, нанесен методом динамического нанесения при 130 °С. Температура термостата колонок при определении энтальпии и энтропии сорбции – от 40°C до 130°C, при построении кривой Ван-Деемтера – 70°C (изотерма). Сбор данных и их первичную обработку проводили с помощью ПО *GC Solution software* (Шимадзу, Япония). Анализ полученных данных проводился с помощью ПО *Origin 2018* (OriginLab, Великобритания).

Для расчета энтальпии и энтропии сорбции строили прямые Вант-Гоффа [3-4]. Для этого рассчитывали фактор удерживания сорбата при различных температурах:

$$k = (t_R - t_M)/t_M \quad (1)$$

Здесь k – это фактор удерживания, t_R – время удерживания сорбата при определенной температуре, t_M – время выхода не удерживаемого вещества при той же температуре.

С учетом фазового отношения колонки строили график зависимости логарифма фактора удерживания или логарифма константы распределения от обратной температуры:

$$R \cdot \ln K = -\Delta H / T + \Delta S \quad (2)$$

Здесь ΔH – энтальпия сорбции, Дж/моль; T – абсолютная температура, К; ΔS – энтропия сорбции, Дж/(моль*К); $K = k \cdot \beta$ – константа распределения, где k – фактор удерживания, $\beta = V_M/V_S$ – фазовое отношение, где V_M и V_S – объем подвижной и стационарной фаз в колонке, соответственно; $R = 8,314$ Дж/(моль*К) – универсальная газовая постоянная.

Потенциальную эффективность колонки оценивают путем построения кривых Ван-Деемтера [4], представляющих собой полуэмпирическую кривую зависимости эффективности колонки от линейной скорости газа-носителя или перепада давлений:

$$H = A + B/u + C \cdot u \quad (3)$$

Здесь A , B и C – коэффициенты уравнения Ван-Деемтера, характеризующие вихревую диффузию в подвижной фазе (A), продольную диффузию в подвижной фазе (B) и массоперенос в неподвижной фазе и на границе раздела подвижной и неподвижной фаз (C);

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), характеризующая эффективность разделения (чем меньше величина ВЭТТ, тем более эффективное разделение можно проводить с использованием данной колонки); u – линейная скорость подвижной фазы на выходе колонки. Для полых капиллярных колонок коэффициент A считается равным нулю, и уравнение (3) принимает форму уравнения Голя:

$$H = V/u + C*u \quad (4)$$

Одной из главных проблем использования полимерных неподвижных фаз в ГХ является термическая стойкость полимера. Для оценки термической стабильности ПТБСТ колонка была прогрета при 170°C и 200°C в течение 7 ч и 11 ч, соответственно. После каждого этапа прогрева эффективность и энтальпия и энтропия сорбции были рассчитаны заново.

Результаты и обсуждение

Рассчитанные значения энтальпии сорбции для исходной колонки изменялись для углеводородов в диапазоне от -28 до -37 кДж/моль и практически не изменялись после обеих стадий прогрева. Для двух исследованных спиртов энтальпия сорбции росла после каждого этапа. Величина падения энтропии для углеводородов также практически не изменялась после прогрева колонки и составляла от -41 до -51 Дж/(моль*К) для исходного полимера, а для спиртов увеличивалась, причем для этанола практически втрое от -33 до -87 Дж/(моль*К) (таблицы 1-3). Это может быть связано с частичным разрушением полимерной цепи в результате термодегградации с образованием полярных групп в структуре полимера, например, в результате частичного гидролиза бутокси-групп на поверхности полимера может появляться доступ к гидроксильным группам, что приводит, во-первых, к увеличению удерживания спиртов (это подтверждается экспериментальными данными), а во-вторых, к росту значений потери энтропии для полярных соединений.

Таблица 1. Термодинамические функции сорбции для оригинальной колонки.

	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль*К)
Бензол	-29,02 ± 0,80	-40,78 ± 2,21
Толуол	-32,50 ± 0,26	-42,99 ± 0,72
м-Ксилол	-36,73 ± 0,30	-47,92 ± 0,83
п-Ксилол	-36,53 ± 0,36	-47,34 ± 1,00
н-Гексан	-27,95 ± 1,61	-45,39 ± 4,49
н-Гептан	-32,23 ± 0,50	-49,97 ± 1,39
н-Октан	-35,16 ± 0,40	-51,05 ± 1,10
н-Бутанол	-34,40 ± 0,13	-55,06 ± 0,38
Этанол	-21,38 ± 0,17	-33,25 ± 0,51

Таблица 2. Термодинамические функции сорбции после первого этапа прогрева (7ч при 170°C).

	ΔH , кДж/ммоль	ΔS , Дж/(моль*К)
Бензол	-29,18 ± 1,07	-41,15 ± 3,24
Толуол	-32,62 ± 0,05	-43,60 ± 0,14
м-Ксилол	-36,71 ± 0,57	-48,23 ± 1,57
п-Ксилол	-36,65 ± 0,70	-48,22 ± 1,95
н-Гексан	-28,46 ± 1,44	-46,97 ± 4,33
н-Гептан	-31,37 ± 0,16	-47,49 ± 0,45
н-Октан	-35,37 ± 0,10	-52,00 ± 0,29
н-Бутанол	-32,77 ± 2,24	-50,16 ± 6,18
Этанол	-29,83 ± 5,79	-57,20 ± 17,45

Таблица 3. Термодинамические функции сорбции после второго этапа прогрева (11ч при 200°C).

	ΔH , кДж/ммоль	ΔS , Дж/(моль*К)
Бензол	-32,96 ± 0,23	-52,63 ± 0,66
Толуол	-38,27 ± 0,10	-60,48 ± 0,29
м-Ксилол	-43,12 ± 0,54	-67,37 ± 1,49
н-Гексан	-27,72 ± 2,41	-46,62 ± 7,06
н-Гептан	-38,00 ± 0,91	-69,26 ± 2,59
н-Октан	-39,86 ± 1,09	-67,54 ± 3,01
н-Бутанол	-39,64 ± 0,54	-64,06 ± 1,59
Этанол	-42,96 ± 3,60	-87,44 ± 10,53

Сходство в механизмах сорбции для разных классов соединений может быть оценено при построении компенсационных кривых [5]:

$$\Delta H = \beta \Delta S + \alpha \quad (5)$$

На основе данных из таблицы 1 были построены компенсационные кривые для гомологических рядов алканов и аренов (рис.2). Разница в температуре компенсации β составила более 100К, что говорит о наличии небольшого различия в механизмах сорбции для этих двух классов.

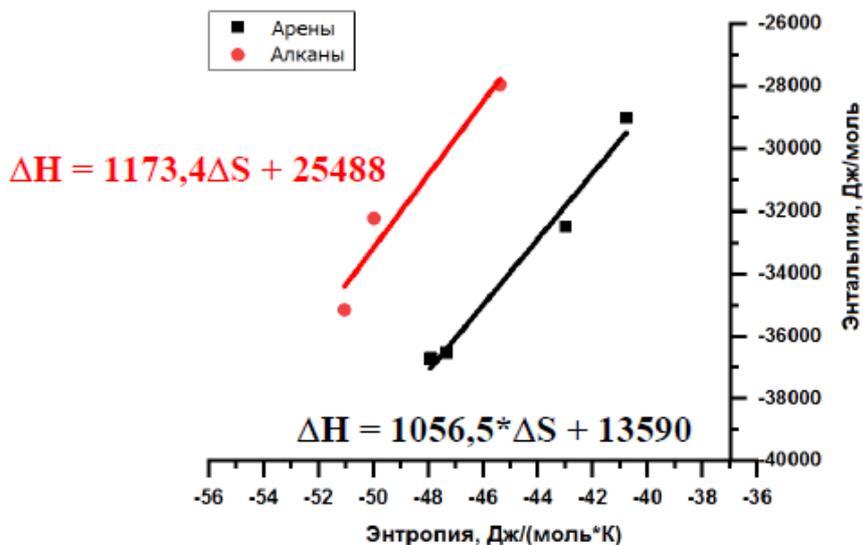


Рис. 2. Компенсационные кривые для исходной колонки для рядов гексан-гептан-октан и бензол-толуол-ксилол.

Эффективность колонки сохранялась после первого прогрева (21000 тт/колонка), однако падала после второго не менее чем на 40% (рис. 3-4). Таким образом, длительное нагревание при температурах до 170°C практически не влияет на термодинамику и эффективность сорбции. В целом полимер оказался более термически устойчив, чем его предшественники [6], а разделение до гексана включительно занимает не более 2 мин. Из рисунка 4 видно, что прогрев при 170°C приводит к уменьшению значения коэффициента С кривой Ван-Деемтера, что говорит об ускорении кинетики массопереноса между подвижной и неподвижной фазами для бутана. В то же время для гексана практически не происходит изменений после нагрева при 170°C, но наблюдается значительное ухудшение кинетики массообмена после прогрева до 200°C.

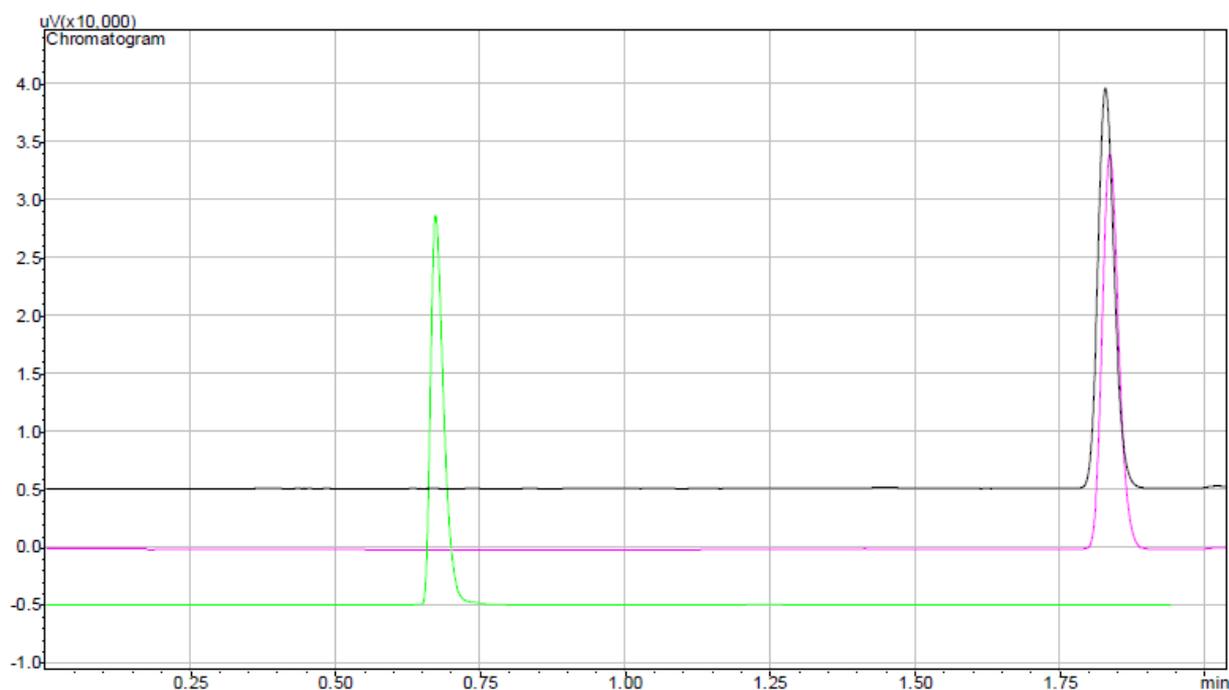


Рис. 3. Хроматограммы гексана, использованные для построения кривых Ван-Деемтера. Сверху вниз: исходный полимер, полимер после прогрева при 170°C, полимер после прогрева при 200°C. Газ-носитель – гелий, Tс = 70°C, Pи = 70 кПа.

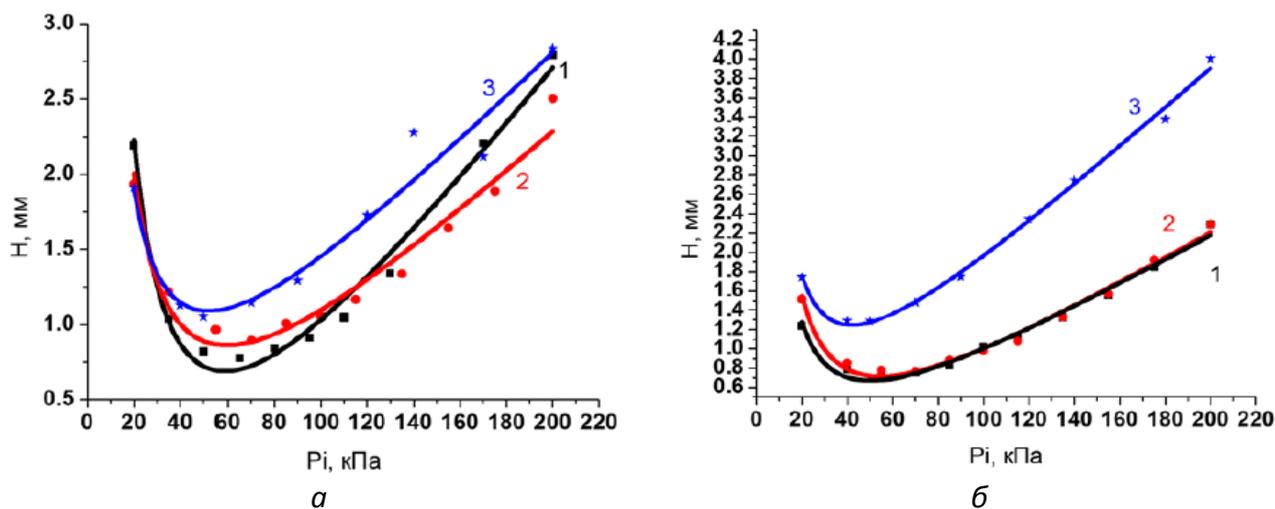


Рис. 4. Изменение формы кривой Ван-Деемтера при долгосрочном прогреве с ПТБСТ при 170°C и 200°C для н-бутана(а) и н-гексана(б). 1 – исходная кривая, 2 – после прогрева при 170°C, 3 – после прогрева при 200°C.

Выводы, заключение, перспективы

Рассчитаны значения энтальпии и энтропии сорбции 7 углеводородов и двух спиртов методом ОГХ. ПТБСТ в условиях газовой хроматографии ведёт себя как жидкая неподвижная фаза, аналогичная полисилоксанам. Полимер не имеет фазовых переходов в исследованном диапазоне температур, зависимости Вант-Гоффа представляют собой прямые без изломов. Удерживание спиртов превышает удерживание их на ПМС.

Потенциальная эффективность сорбента рассчитана на основании кривых Ван-Деемтера и составляет порядка 1600 ТТ/м по н-бутану. Это меньше ожидаемой величины и может быть связано с неравномерностью слоя неподвижной фазы.

Термическая стабильность полимера была оценена хроматографическим методом. В работе показано, что пленка полимера толщиной 0,21 мкм (на порядок меньшая, чем в мембранных разделениях, толщина пленки) сохраняет разделительную способность после нагрева при 170°C в течение 7 часов, а также при краткосрочном нагреве до 250°C, делая ПТБСТ потенциальным кандидатом для использования в высокоскоростных разделениях со значительным градиентом температуры.

Список цитированных источников

1. Давлетбаев Р. С., Никитина К. Р., Зарипов И. И. Микропористые полимеры в качестве основы для функциональных молекулярных объектов //Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики" АНТЭ-2015". – 2015. – С. 236-238.
2. В.В. Дьяконов, Н.В. Жорж. Геоинформационные технологии разведки и поиска месторождений полезных ископаемых неосвоенных территорий: учеб. пособие. – М.: РУДН, 2008. – 163 с.
3. Belov N. A., Safronov A. P., Yampolskii Y. P. Inverse-gas chromatography and the thermodynamics of sorption in polymers //Polymer Science Series A. – 2012. – Т. 54. – №. 11. – С. 859-873.
4. Yuri Yampolskii, Nikolay Belov. Investigation of Polymers by Inverse Gas Chromatography.// Macromolecules. - 2015. – Vol. 48, N 19. – P. 6751–6767.

5. J. Li, P. W. Carr. Extra-thermodynamic relationships in chromatography. Enthalpy–entropy compensation in gas chromatography.// Journal of Chromatography A. – 1994. – Vol. 659. – P. 367-380.
6. 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.