

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### APARATURA PRO STANOVENÍ SORPCE A PERMEACE ORGANICKÝCH PAR V POLYMERECH POMOCÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE

DANIEL RADOTÍNSKÝ<sup>a</sup>, ONDŘEJ VOPIČKA<sup>a</sup>,  
VLADIMÍR HYNEK<sup>a</sup>, PAVEL IZÁK<sup>b</sup> a KAREL FRIESS<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

<sup>b</sup> Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6  
daniel.radotinsky@vscht.cz

Klíčová slova: multifunkční aparatura, sorpce, permeace, infračervená spektroskopie

#### Úvod

Od roku 1980 došlo na poli membránových separačních procesů k úspěšnému přechodu z laboratorních měřitek do technologických, komerčně úspěšných aplikací<sup>1</sup>. Dnes jsou membránové separační procesy součástí řady technologických procesů v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém nebo potravinářském průmyslu. Jejich výhoda spočívá v nižší energetické náročnosti, mechanické spolehlivosti, snadné obsluze a celkové kompaktnosti oproti klasickým metodám jako jsou kryogenní destilace, absorpční vypírky nebo vícestupňové vysokotlaké adsorpce. Nicméně, celkový pokrok v tomto odvětví by nebyl realizovatelný bez významného rozvoje polymerní chemie, která se zasloužila o přípravu membrán požadovaných vlastností<sup>2</sup>. V současnosti se vývoj nových polymerních membrán pro účinnou separaci plynných látek soustřeďuje na přípravu materiálů s dostatečnou propustností a selektivitou pro cílovou složku ve směsi a rovněž i vyšší chemickou odolností vůči případným kontaminujícím látkám či agresivnímu prostředí v porovnání s průmyslově používanými membránami<sup>3</sup>. Proto je při vývoji nových materiálů s ohledem na jejich případné průmyslové použití nutné znát vedle chování polymerních membrán v přítomnosti jednotlivých čistých látek, tj. míru interakcí mezi polymerem a penetranem s ohledem na případné změny v morfologii, propustnosti či objemu polymerní matrice, i jejich chování pro případ plynných směsí. Proto byla zkonstruována nová aparatura, která umožňuje studovat sorpční i permeační vlastnosti polymerních membrán pro směsi plynů a par.

#### Sorpce v polymerech

Děj, při kterém dochází k simultánní adsorpci (na povrch) i absorpci molekul plynů či par do pevných látek, nazýváme sorpcí. S ohledem na charakter vazby mezi sorbentem a sorbátem hovoříme o fyzikální adsorpci (fyzisorpci) v případě přitažlivých van der Waalsových sil, nebo o chemisorpci při vytvoření chemické vazby mezi molekulami. V případě neselektivní fyzisorpce vykazují vazebná entalpie nízké hodnoty a sorbát na povrchu sorbentu obvykle vytváří více vrstev. Naopak při chemisorpci převažují interakce mezi molekulami sorbátu a sorbentu nad vzájemnými interakcemi mezi molekulami sorbátu a na povrchu sorbentu vytváří molekuly sorbátu monovrstvu. Vedle těchto mechanismů ovlivňuje schopnost polymeru sorbovat nízkomolekulární látky i jeho fyzikální stav (sklovitý nebo kaučukovitý).

#### Permeace v polymerech

Propustnost, jako transportní vlastnost polymerních systémů, spočívá v přenosu hmoty polymerní membránou vlivem gradientu teploty, tlaku, koncentrace, případně vlivem vnějšího silového pole. Mechanismus tohoto transportu závisí především na charakteru membrány a pronikající látky<sup>4</sup>.

Pro transport v neporézních materiálech obecně platí, že je lze popsat tzv. rozpustnostně-difuzním modelem (RDM)<sup>5</sup>. Tento model předpokládá, že vlastní transport je sumou několika následných kroků. Nejprve dochází k sorpci látky na povrchu membrány a pak k její sorpci uvnitř membrány. Následuje difuze látky membránou a posléze desorpce z povrchu na druhé straně membrány. Celkově lze transport skrze membránu s ohledem na rozpustnostně-difuzní model popsat pomocí transportních parametrů, tj. koeficientů propustnosti  $P$ , difuze  $D$  a rozpustnosti (sorpce)  $S$  v jednoduchém tvaru:

$$P = DS \quad (1)$$

#### Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je založena na změně vibrační a rotační energie molekul při adsorpci infračerveného (IČ) záření. Jako IČ záření označujeme elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 20 až 12 500 cm<sup>-1</sup> a vlnových délek 800 nm až 0,5 mm. Oblast infračerveného záření dělíme na blízkou (NIR) o vlnových délkách v rozsahu 12 500 až 4000 cm<sup>-1</sup>, střední (MIR) o vlnových délkách 4000–400 cm<sup>-1</sup> a vzdálenou (FIR) o vlnových délkách 400–20 cm<sup>-1</sup>. Pro analýzu organických látek je výhodné měřit absorpční spektra v oblasti střední infračervené oblasti. Tuto oblast lze dále rozdělit na oblast charakteristických vibračních funkcí

skupin ( $4000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ), která obsahuje převážně pásy odpovídající valenčním vibracím vazeb a oblast tzv. otisku prstu (fingerprint region,  $1250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ), která obsahuje převážně pásy odpovídající deformačním vibracím. Při absorpci IČ záření přechází molekula do stavu s vyšší hodnotou vibrační či rotační energie. Absorpce IČ záření je zaznamenána detektorem spektrometru a projeví se nižší hodnotou zářivého toku v porovnání s IČ paprskem vyslaným zdrojem.

Infračervené spektrum je nejčastěji vyjádřeno jako závislost absorpce, případně transmitance na vlnočtu záření. Platí, že vlnočť záření je úměrný jeho energii. Podmínkou pro absorpci IČ záření je, aby daná molekula měnila svůj dipólový moment během změny vibračního stavu. Z tohoto důvodu není IČ spektrometrie použitelná pro detekci a stanovení symetrických molekul, například jednoduchých plynů ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), halogenů a vzácných plynů. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) je založena na matematické transformaci interferogramu (tj. závislosti intenzity signálu na dráhovém rozdílu paprsků) získaného detekcí signálu vystupujícího z interferometru, přičemž interferující paprsky putují přes kyvetu se vzorkem.

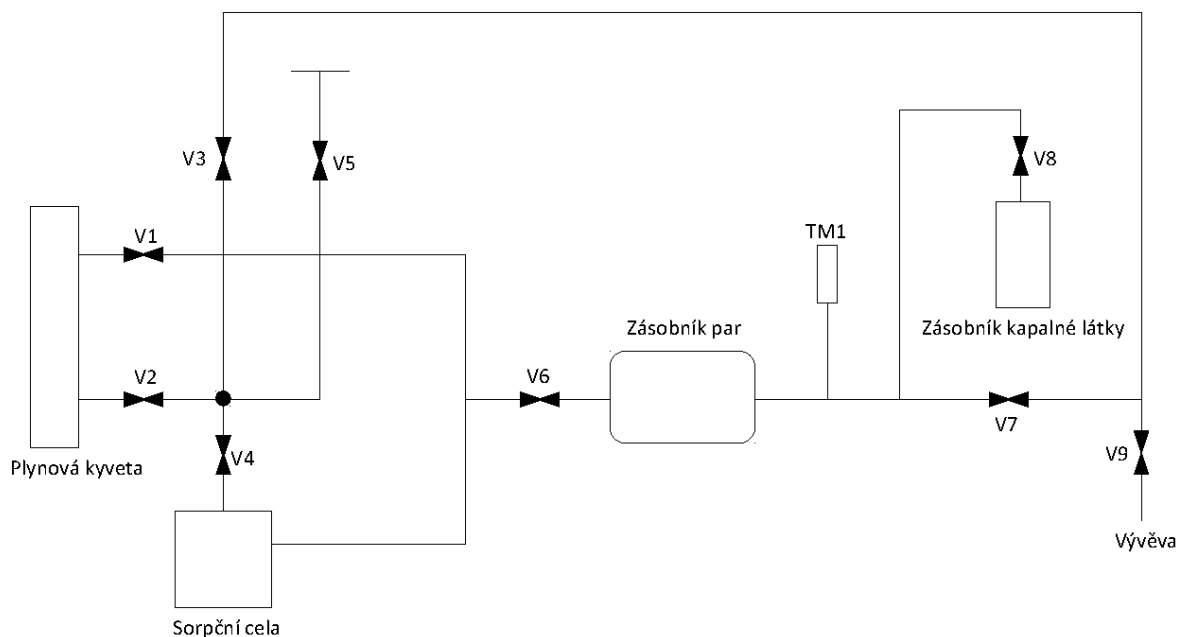
## Popis aparatury

Nově zkonstruovaná aparatura umožňuje měření sorpce směsí par organických látek v polymerech a taktéž měření propustnosti polymerních membrán pro směsi organických par a plynů. Pro tyto účely je aparatura opatřena jak sorpční (obr. 1, tab. I), tak i permeační celou (obr. 3),

které jsou propojeny s plynovou kyvetou. V plynové kyvetě s optickou drahou 2 m a s vnitřním objemem  $250\text{ cm}^3$  je složení plynné/parní fáze analyzováno infračerveným spektrometrem (Nicolet iS10) s citlivým MCT/A detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Spektrální rozsah spektrometru je  $7800\text{ až }350\text{ cm}^{-1}$  při spektrálním rozlišení  $0,4\text{ cm}^{-1}$ . Sorpční cela je vybavena magnetickým míchadlem, které zajišťuje cirkulaci plynné směsi v uzavíratelném okruhu mezi sorpční celou a kyvetou. Cirkulaci plynné směsi je zaručeno stejné složení plynné

Tabulka I  
Rozhodující technické parametry sorpční aparatury

Parametr	Hodnota
Použitý měřicí rozsah infračerveného spektrometru NICOLET iS10	$4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$
Rozlišení infračerveného spektrometru	$0,5\text{ cm}^{-1}$
Doporučená hmotnost vzorku membrány pro sorpci	$0,01\text{--}10\text{ g}$
Doporučená velikost vzorku pro sorpci	$20 \times 30\text{ mm}$
Plocha membrány pro permeaci	$1\text{ cm}^2$
Rozsah teplot	$20\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$
Rozsah tlaků	$0,1\text{--}100\text{ kPa}$
Interval vzorkování sorbované hmotnosti	min. $2,5\text{ s}$
Objem sorpční části aparatury	$370\text{ cm}^3$



Obr. 1. Schéma sorpčního okruhu aparatury

směsi v celém sorpčním okruhu aparatury. Jako optimální frekvence otáček míchadla se osvědčila hodnota 600 ot./min (cit. 6). Princip měření sorpce par je založen na měření úbytku absorbance při vlnočtu, který je charakteristický pro stanovenou složku. Principem měření propustnosti polymerních membrán je naopak přírůstek absorbance v plynové kyvetě při charakteristickém vlnočtu.

#### Kalibrace sorpční aparatury

Účelem kalibrace je umožnit přepočet absorbance parní fáze na látková množství jejich složek. Při kalibraci nastříkneme do sorpčního okruhu aparatury známý objem kapalné látky a změříme příslušné spektrum. Po naměření spektra je možné dávkovat další objem kapalné organické látky a opět změřit absorpční spektrum. Tímto způsobem je možné pokračovat až do dosažení tlaku nasycených par dané látky. Na základě zákona o zachování hmoty (hmotnost kapalné fáze je rovna hmotnosti parní fáze) je možné vypočtený objem kapalné látky vyjádřit jako hmotnost či látkové množství této látky v parní fázi.

Podmínkou použitelnosti zmíněného přepočtu je, aby došlo k odpaření celého objemu kapaliny a nedocházelo ke kondenzaci par.

### Měření sorpce

#### Měření sorpce par čistých organických látek

Měření sorpce par čistých organických látek je možné provádět dvěma způsoby:

- 1) nástřikem čisté kapalné organické látky do aparatury přes pryžové septum,
- 2) přípravou par organické látky o požadovaném tlaku v zásobníku par a následným přivedením těchto par do sorpční cely.

Obecný postup pro měření sorpce par čistých organických látek je stejný pro oba způsoby měření.

V případě prvního postupu nejprve odměříme v injekční stříkačce požadovaný objem kapalné organické látky. Při nástřikování příslušné kapalné organické látky je vhodné vycházet z objemů kapaliny, které byly do aparatury dávkovány při kalibraci. Před nástřikem organické látky spustíme záznam série spekter. Následně otevřeme ventil V5 a pomocí injekční stříkačky nastříkneme daný objem organické látky do aparatury a ventil V5 opět uzavřeme.

V případě druhého postupu připravíme v kovovém zásobníku páry příslušné látky o požadovaném tlaku, který je snímán tlakovou měrkou TM1.

Následně spustíme měření série spekter jako v předchozím případě a otevřením ventilu V6 přivedeme připravené páry do sorpční cely. Po dosažení maximálního tlaku v sorpčním okruhu ventil V6 okamžitě uzavřeme.

Uzavření ventilu V6 je důležité z toho důvodu, že kalibrace aparatury je provedena pouze pro uzavřený sorpční okruh bez zahrnutí zásobníku par.

#### Měření sorpce směsi par organických látek

Prvním krokem při tomto měření je příprava kapalné směsi vybraných organických látek. Tuto směs připravíme prostým smísením známých objemů čistých látek tak, abychom získali směs o požadovaném složení. Po přípravě požadované směsi a evakuaci aparatury postupujeme zcela totožně jako při měření sorpce par čistých organických látek postupem 1.

#### Provedení desorpce

Jestliže byla sorpce měřena postupem 1, před provedením desorpce nejprve ochladíme pomocí kapalného dusíku vymrazovák, který je umístěn mezi aparaturou a olejovou vývěvou. Po ochlazení vymrazováku otevřeme postupně ventily V7, V6 a V5, čímž nastane odčerpávání par z aparatury.

V případě, že byla sorpce měřena postupem 2, tzn. přípravou par v kovovém zásobníku, je možné část par převést zpět do zásobníku kapaliny.

Skleněný zásobník nejdříve ochladíme pomocí kapalného dusíku a poté otevřeme ventily V7 a V6, čímž zahájíme transport par zpět do ochlazeného zásobníku. V okamžiku, kdy již nedochází k poklesu tlaku v aparatuře, pokračujeme v odčerpávání par pomocí olejové vývěvy za současného vymrazování.

#### Zpracování naměřených dat

##### Stanovení rovnovážného sorbovaného množství

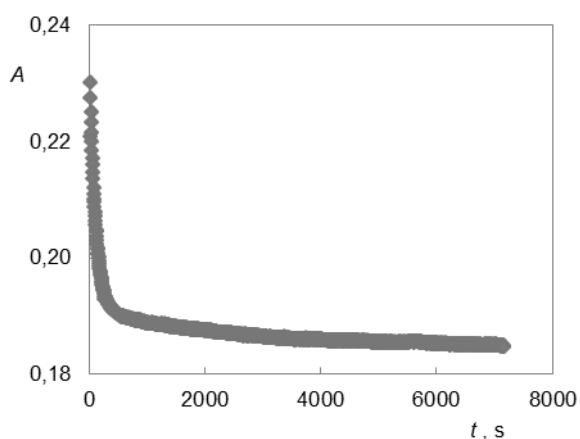
Pro vyhodnocení sorbovaného množství organické látky používáme příslušnou kalibrovanou metodu SMLR (Stepwise multiple linear regression) v programu TQ Analyst. Tato metoda je schopna matematicky kompenzovat vzájemné interference složek ve spektru. Sorbovaný objem organické látky je možné vypočítat jako rozdíl vypočteného objemu látky na počátku měření a vypočteného objemu látky po dosažení sorpční rovnováhy. Rovnovážné sorbované množství organické látky připadající na gram polymeru ( $Q_\infty$ ) lze proto vyjádřit vztahem:

$$Q_\infty = \frac{10^{-3} (V_0 - V_1) \rho^{(l)}}{m_M} \quad (2)$$

kde  $V_0$  je teoretický objem kapalné organické látky v sorpčním okruhu na počátku měření ( $\mu\text{l}$ ),  $V_1$  teoretický objem kapalné organické látky v sorpčním okruhu po dosažení sorpční rovnováhy ( $\mu\text{l}$ ),  $\rho^{(l)}$  hustota kapalné organické látky ( $\text{g cm}^{-3}$ ) a  $m_M$  hmotnost polymerní membrány (g).

##### Stanovení difuzních koeficientů

Pro stanovení difuzního koeficientu látky v polymerní membráně je nutné znát časovou závislost intenzity vhodného absorpčního pásu, který je charakteristický právě pro tuto složku. Časovou závislost výšky tohoto absorpčního pásu nalezneme v naměřené sérii spekter (obr. 2).



Obr. 2. Časová závislost výšky absorpčního pásu (vlnčet  $1140 \text{ cm}^{-1}$ ) při měření sorpce hexanu v LDPE

Při zpracování experimentálních dat vycházíme ze skutečnosti, že sorbované množství plynné látky v polymeru je úměrné časovému úbytku absorbance:

$$dQ = -\frac{dA}{dt} \quad (3)$$

Nahradíme-li derivaci ve vztahu (3) numerickou derivací, získáme následující rovnici:

$$dQ \approx k \frac{A_i - A_{i+1}}{t_{i+1} - t_i} \quad (4)$$

Vydělením poslední rovnice konstantou  $k$  získáme přibližný vztah pro diferenciální sorbované množství látky za jednotku času:

$$dq \approx \frac{A_i - A_{i+1}}{t_{i+1} - t_i} \quad (5)$$

Sorbované množství penetrantu v  $i$ -tém časovém okamžiku lze následně vypočítat z následující rovnice:

$$q(t_i) = q(t_{i-1}) + dq \quad (6)$$

Pro vyhodnocení difuzního koeficientu je vhodná následující funkce, odvozená řešením 2. Fickova zákona za daných počátečních a okrajových podmínek pro sorpci:

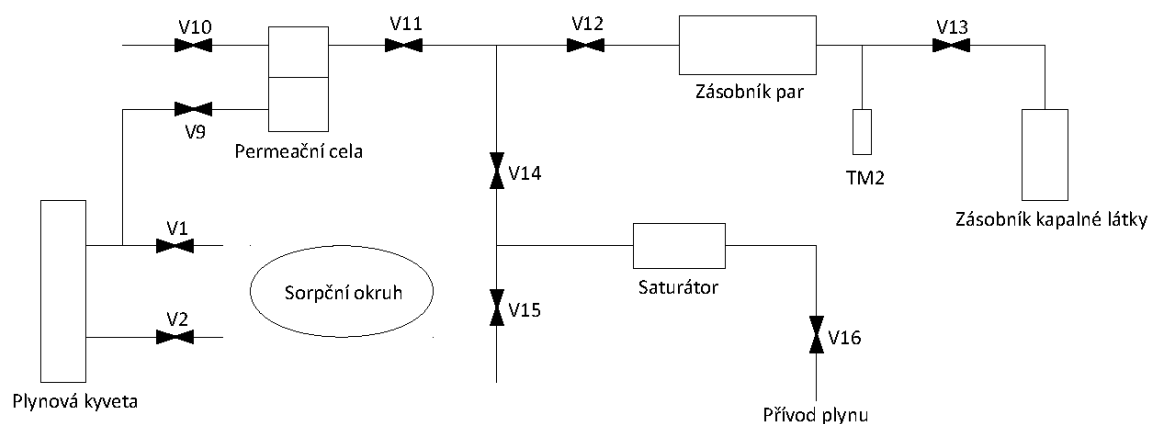
$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right] \quad (7)$$

### Měření permeace

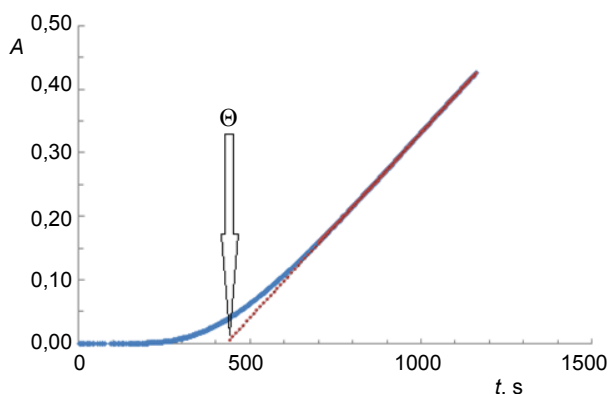
Principem měření permeace je podobně jako v případě sorpce sledování časové závislosti vhodně zvoleného absorpčního pásu. Při permeačním měření dochází k přírůstku koncentrace dané látky v plynové kyvetě, což se projeví nárůstem intenzity absorpčního pásu. Před měřením je nezbytné aparaturu důkladně evakuovat. Permeaci je možné měřit dvěma způsoby.

První metodou je příprava par čisté látky v kovovém zásobníku, kdy jsou páry přivedeny otevřením ventilu, oddělujícího kovový zásobník par od skleněného zásobníku kapalné látky. Druhou metodou je sycení nosného plynu organickou látkou, která je umístěna ve dvoustupňovém skleněném saturátoru. Měření permeace je v obou případech zahájeno otevřením ventilu V11, jenž odděluje zásobník par a přívod syceného plynu od permeační cely.

Pro vyhodnocení difuzních koeficientů se využije podobně jako při měření sorpce časová závislost vhodně



Obr. 3. Schéma permeační části aparatury. Detail sorpčního okruhu není ve schématu zahrnut, jelikož sorpční okruh je nezávislý na permeačním okruhu



Obr. 4. Časová závislost výšky absorpčního pásu (vlnočet  $2664\text{ cm}^{-1}$ ) při měření permeace cyklohexanu v LDPE. V obrázku je znázorněn průsečík lineární části křivky s časovou osou, tzv. time lag

zvoleného absorpčního pásu. Jednoduchou metodou pro stanovení difuzního koeficientu je tzv. metoda time-lag, kdy time-lag  $\Theta$  souvisí s difuzním koeficientem příslušné látky podle následujícího vztahu:

$$D = \frac{l^2}{6\Theta} \quad (8)$$

kde  $l$  značí tloušťku membrány. Hodnotu  $\Theta$  určíme jako průsečík lineární části časové závislosti absorbance s časovou osou (obr. 4).

## Výsledky

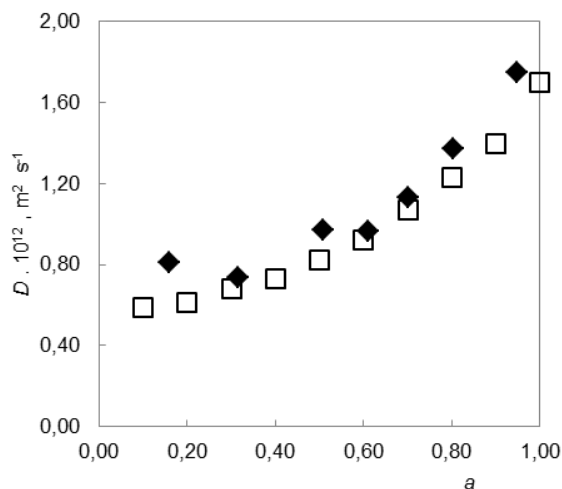
Difuzní koeficienty čistých organických látek – permeační měření

Pro porovnání hodnot difuzních koeficientů par cyklohexanu v LDPE (nízkohustotní polyethylen) získaných z permeačních měření byla použita data naměřená na stejné polymerní membráně pomocí diferenciální permeační metody<sup>7</sup>. Hodnoty difuzních koeficientů byly vypočteny podle vztahu (8). Jak je patrné z obr. 5, s rostoucí aktivitou par cyklohexanu docházelo ke zřetelnému nárůstu hodnot difuzních koeficientů. Tento efekt byl způsoben zbotnáním polymerní matrice vlivem penetrantu, která byla následně i více propustná pro páry cyklohexanu. Data získaná pomocí nové aparatury jsou v dobré shodě s literárními daty.

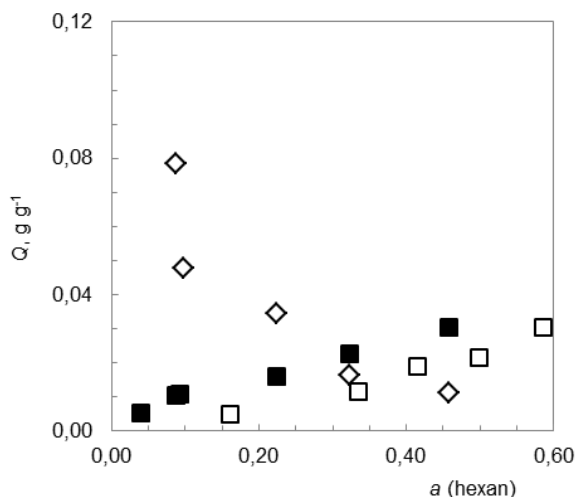
Sorpční izotermy směsí organických látek

V případě sorpčních měření byla porovnána sorbovaná množství čistého hexanu a čistého cyklohexanu v LDPE s hodnotami sorbovaného množství hexanu a cyklohexanu ze směsí obsahujících různé poměry obou par.

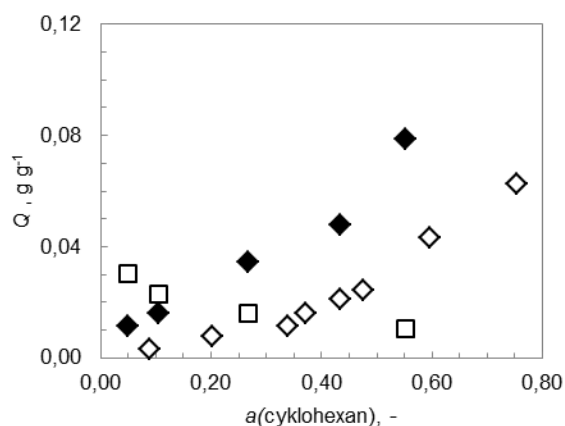
Sorbovaná množství hexanu a cyklohexanu byla vypočtena z experimentálních dat podle vztahu (2). Při porovnání sorpčních izoterm čistých látek a binárních směsí (obr. 6 a obr. 7) byly hodnoty sorpce daných par ve směsích vyšší, než hodnoty čistých látek při srovnatelných aktivitách par. Ovlivnění velikosti sorpce (či permeace) dané látky přítomností druhé látky v binární směsi se nazývá coupling efekt. Ten může obecně přispívat k transportu jedné složky v binární směsi membránou pozitivně, tj. zvyšovat hodno-



Obr. 5. Hodnoty difuzních koeficientů cyklohexanu v LDPE v závislosti na aktivitě par. ♦ IČ spektrometrie, □ literatura<sup>7</sup>



Obr. 6. Sorbované množství hexanu a cyklohexanu v LDPE v závislosti na relativním tlaku par hexanu při teplotě  $25\text{ °C}$ . Sorbované množství hexanu ze směsné parní fáze je porovnáno se sorbovaným množstvím čistého hexanu. ■ Hexan – směs, □ hexan – čistý, ◇ cyklohexan – směs



Obr. 7. Sorbované množství hexanu a cyklohexanu v LDPE v závislosti na relativním tlaku par cyklohexanu při teplotě 25 °C. Sorbované množství cyklohexanu ze směsné parní fáze je porovnáváno se sorbovaným množstvím čistého cyklohexanu. ♦ Cyklohexan – směs, ◇ cyklohexan – čistý, □ hexan – směs

ty toku látky do membrány nebo skrze ní, anebo negativně (snižovat tok dané složky) v porovnání s tokem čisté látky při stejné aktivitě dané látky<sup>8</sup>.

## Závěr

Zkonstruovaná multifunkční aparatura využívající infračervenou spektroskopii byla úspěšně využita pro měření permeace a sorpce vybraných čistých par organických látek a jejich binárních směsí v polymerních membránách. Použití infračervené spektroskopie umožňuje rychlé a velmi přesné stanovení přírůstku či úbytku měřených látek. Přínos tohoto řešení vynikne při srovnání s běžně používanými permeačními (time-lag) či sorpčními (gravimetrie) metodami, neboť nová aparatura navíc umožňuje paralelně sledovat i změny ve složení látek vícesložkových směsí.

Tato práce vznikla za podpory projektů Grantové agentury ČR č. 13-32829P a MŠMT grant č. LD-14094.

## LITERATURA

- Bernardo P., Clarizia G.: Chem. Eng. Trans. 32, 1999 (2013).
- Šípek M.: *Membránové dělení plynů a par*. VŠCHT, Praha 2014.
- Bernardo P., Drioli E., Golemme G.: Ind. Eng. Chem. Res. 48, 4638 (2009).
- Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1991.
- Wijmans J. G., Baker R. W.: J. Membr. Sci. 107, 1 (1995).
- Radotínský D.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2012.
- Friess K.: *Dizertační práce*. VŠCHT, Praha 2002.
- Friess K., Jansen J. C., Vopička O., Randová A., Hynek V., Šípek M., Bartovská L., Izák P., Dingemans M., Dewulf J., Van Langenhove H., Drioli E.: J. Membr. Sci. 338, 161 (2009).

**D. Radotínský<sup>a</sup>, O. Vopička<sup>a</sup>, V. Hynek<sup>a</sup>, P. Izák<sup>b</sup>, and K. Friess<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, <sup>b</sup> Institute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **An Apparatus for Determination of Sorption and Permeation of Organic Vapors in Polymers by Infrared Spectroscopy**

A new multifunctional apparatus employing IR spectrometry was used for determination of permeation and sorption of organic vapors and their binary mixtures in flat sheet polymer membranes. IR spectrometry allows rapid and accurate determination of the grain content or loss of substances. The advantage of this approach becomes apparent when compared with conventional permeation (time-lag) or sorption (gravimetric) methods. The new method enables parallel monitoring of the composition.