

以金属有机框架材料HKUST-1为固定相的微型气相色谱柱

张娣^{1,2} 张海燕^{1,2} 陈泊鑫² 祝雨晨²
赵斌² 李磊² 郑丹^{*1} 冯飞^{*2}

¹(上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418)

²(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 传感技术国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要 气相色谱柱微型化有利于气相色谱系统的小型化,然而对微型气相色谱柱而言,轻烃的分离是一个挑战。本研究基于微机电系统(MEMS)技术制备了微型气相色谱柱,在室温下合成了一种金属有机框架材料 HKUST-1,采用动态涂敷法将 HKUST-1 涂敷到微型气相色谱柱中作为固定相。对以 HKUST-1 为固定相的微型气相色谱柱进行分离测试,结果表明,此微型气相色谱柱可以完全分离轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷),其中难以分离的甲烷和乙烷的分离度达到 9.2。

关键词 微型气相色谱柱; 金属有机框架材料; HKUST-1; 轻烃分离

气相色谱系统可用于分离检测复杂气体的不同成分,广泛应用于环境监测、石油化工、生物制药和能源勘探等领域^[1-4]。传统的气相色谱仪虽然具有强大的分析和检测能力,但其体积大、功耗高,难以满足现场实时检测的需求,因此有必要将气相色谱系统微型化。色谱柱是气相色谱系统的核心部件,其体积在系统中占比高,对其微型化有利于实现气相色谱系统的微型化。Terry 等^[5]基于微机电系统(MEMS)技术首次在硅片上制备的微型气相色谱柱(μ GCC)具有分离相似的支链和直链烃以及氯化烃的能力,此后,基于 MEMS 技术的 μ GCC 受到了研究者的广泛关注^[6-10]。

天然气的主要成分是以甲烷为主的轻烃,通常采用气相色谱法进行分析和检测,而为了满足定量检测的要求,分离度(R)应不小于 1.5。由于 μ GCC 柱长通常较短,采用 μ GCC 分离轻烃是个挑战,尤其是甲烷和乙烷难以分离,因此需要研发具有强保留效应的固定相。当前,用于 μ GCC 的固定相主要包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[11]、金层^[12]、介孔硅^[13-14]、SiO₂ 纳米颗粒(SNPs)^[15]、溅射氧化铝^[16]、单壁碳纳米管^[17]和金属有机框架(MOF)^[18]等材料。其中,MOF 是由过渡金属离子和有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的晶体多孔材料^[19-22],具有高孔隙率、低密度、大比表面积、孔道规则、孔径可调节以及优异的热稳定性和化学稳定性等优点,作为色谱固定相已受到研究者的广泛关注^[23-25]。本课题组^[18]在 μ GCC 上涂覆两种孔窗不同的 MOFs(ZIF-8 和 UiO-66)固定相用于分离轻烷烃,其中,甲烷和乙烷的分离度为 3.07。HKUST-1 也称 Cu₃(BTC)₂ 或 MOF-199,是一种被广泛研究的铜基 MOF^[26-29],合成方法简单,具有不饱和金属连接位点,可作为羧基铜中心。更重要的是, HKUST-1 的孔径窗口尺寸分布在 0.59、0.69 和 0.86 nm,轻烷烃(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷)的分子直径在 0.38~0.43 nm 之间,因此采用 HKUST-1 作为 μ GCC 固定相,有望进一步提高甲烷和乙烷等轻烃的分离度。

本研究基于 MEMS 技术制备了具有蛇形沟道布局的 μ GCC 芯片,在室温条件下合成了 MOF 材料 HKUST-1,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 N₂ 吸附-脱附曲线等对合成的材料进行表征。采用动态涂敷法将 HKUST-1 涂敷于 μ GCC 中,并测试了此色谱柱对轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷)的分离性能。

2022-10-04 收稿; 2022-11-24 接受

国家重点研发计划项目 (Nos. 2018YFA0208504, 2021YFC2800301)、中国科学院战略性先导科技专项(A类)项目(No. XDA22020504)和上海科技创新行动计划医学创新研究专项项目(No. 22Y11900600)资助。

* E-mail: zhengdan@sit.edu.cn; fengfei507@mail.sim.ac.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JSM-7800F 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); SU9000 扫描电子显微镜和 SU8220 扫描电子显微镜(日本日立公司); D8 Advance 衍射仪(德国 Bruker 公司); ASAP 2460 比表面积和孔隙率分析仪(美国麦克仪器公司); 岛津 GC-2014 型气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)。

AZ-4620 光刻胶(安智电子材料有限公司); 1, 3, 5-苯三甲酸(H_3BTC , 纯度 98%)、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99%)、二甲基亚砷[DMSO, AR, >99% (GC)]、甲醇(CH_3OH , 色谱级, $\geq 99.9\%$)和乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 光谱纯, $\geq 99.8\%$)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷, 浓度均为 0.5%(V/V), 余气为氮气) 购自上海神开气体技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 μGCC 的制备

μGCC 制备工艺流程如图 1 所示, 首先在 750 μm 厚的双抛硅片上旋涂 10 μm 厚的 AZ-4620 光刻胶(图 1A), 再进行光刻显影, 在硅片表面形成微沟道结构(图 1B), 通过深反应离子刻蚀技术(DRIE)刻蚀出长 2 m、宽 250 μm 、深 300 μm 的蛇形微沟道以及 4 排椭圆形微柱阵列, 然后去除表面的光刻胶(图 1C), 将硅片与玻璃进行阳极键合, 形成密闭的微沟道(图 1D), 最后在其进出口位置分别接两根外径为 0.35 mm 的毛细管, 用环氧树脂进行封装。

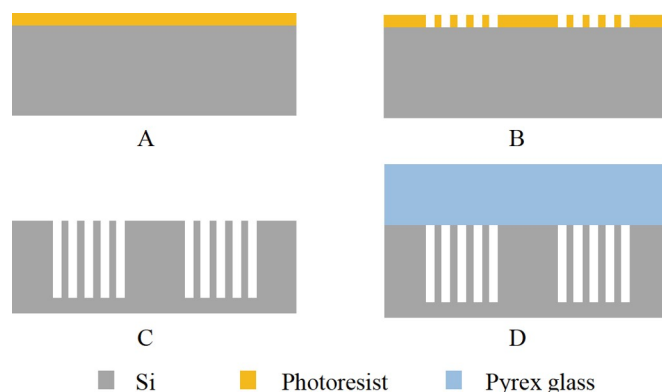


图1 微型气相色谱柱的制备工艺流程: (A) 光刻胶涂敷; (B) 光刻显影; (C) 深反应离子刻蚀; (D) 硅-玻璃键合

Fig.1 Fabrication process of micro gas chromatography column (μGCC): (A) Photoresist coating; (B) Photolithography and reactive ion etching; (C) Deep reactive ion etching; (D) Silicon-glass bonding

1.2.2 HKUST-1的合成

参考文献[30]的方法合成 HKUST-1。将 1.22 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.58 g H_3BTC 溶解在 5 g DMSO 中, 得到 HKUST-1 的前驱液, 然后将前驱液缓慢滴加到装有 50 mL 甲醇的锥形瓶中, 在室温下搅拌 24 h 后, 得到蓝色悬浊液。将蓝色悬浊液离心分离, 用甲醇洗涤 3 次, 得到蓝色固体, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 得到蓝色固体粉末。

1.2.3 表征方法

采用 JSM-7800F 扫描电子显微镜观察 μGCC 微沟道内的结构。采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 在 D8 Advance 衍射仪上记录样品的结晶度。采用 SU9000 扫描电子显微镜对样品的形貌进行表征。采用 ASAP 2460 比表面积和孔隙率分析仪在 -196°C 下测量 N_2 吸附-脱附曲线。在测试之前, 将样品在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气 8 h。采用 Barrett-Emmett-Teller(BET)方法计算样品的比表面积, 并利用密度泛函理论(DFT)模型确定孔径分布。

1.2.4 固定相的涂敷

采用动态涂敷法将 HKUST-1 样品涂敷于 μGCC 中。首先称取 20 mg HKUST-1 放入玻璃瓶中, 加入

5 mL 乙醇,在室温下超声 10 min,形成 HKUST-1 悬浮液。玻璃瓶塞上设有两个接口,一端接氮气,一端接 μ GCC 进口端的毛细管,打开氮气控制阀,通入氮气施压,以恒定的流速将 HKUST-1 悬浮液压入 μ GCC 中,持续 1 h,在 μ GCC 的内壁上留下一层固定相膜,然后继续通氮气,将多余的溶剂吹出,直至 μ GCC 内部干燥,并采用 SU8220 扫描电子显微镜对 μ GCC 内表面涂敷情况进行表征。

1.2.5 μ GCC 芯片性能的测试

μ GCC 芯片的性能测试在 GC-2014 型气相色谱仪上进行,检测器选用氢火焰离子化检测器(FID),载气为氮气,进样器和检测器温度均保持在 250 $^{\circ}\text{C}$,测试使用的样品为轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷,浓度均为 0.5%(V/V),余气为氮气),进样量为 0.2 mL。

2 结果与讨论

2.1 μ GCC 芯片的结构

基于 MEMS 技术制备的 μ GCC 如图 2 所示,其芯片尺寸为 4.5 cm $\times$ 3 cm(图 2A),色谱柱沟道总长 2 m、宽 250 μm 、深 300 μm ,采用蛇形沟道布局,沟道内含有 4 排椭圆形微柱阵列,椭圆形微柱的长轴和短轴分别为 60 和 20 μm (图 2B),与方形、圆形微柱相比,微沟道内设计制备的椭圆形微柱具有更大的表面积、更均匀的流速场分布、更小的涡流扩散效应和更小的柱压降^[31]。

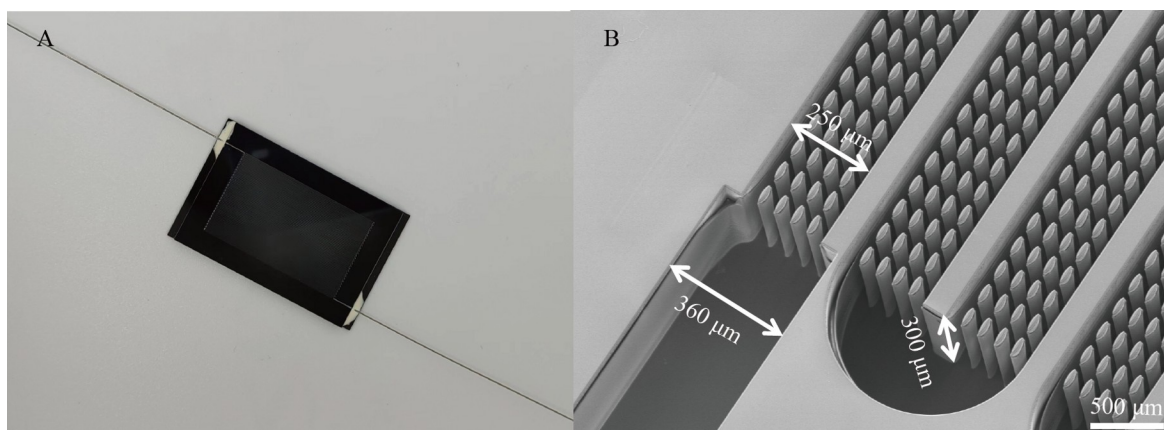


图2 (A) μ GCC 芯片照片; (B) μ GCC 内部结构的扫描电子显微镜(SEM)图

Fig.2 (A) Photograph of the packed μ GCC; (B) Scanning electron microscopy (SEM) image of internal structure of μ GCC

2.2 HKUST-1 的表征与分析

HKUST-1 的 XRD 图如图 3A 所示,在(111)、(200)、(220)、(222)、(400)、(331)、(422)、(333)和(440)晶面的特征峰对应 $2\theta = 5.81^{\circ}$ 、 6.69° 、 9.48° 、 11.63° 、 13.41° 、 14.65° 、 16.43° 、 17.50° 和 19.03° 的峰,与文献^[30]报道的衍射峰的数目和位置一致,说明合成的材料具有 HKUST-1 的晶体结构。如图 3B 所示,所得样品具有 HKUST-1 晶体的典型八面体形貌。

为了确定样品的比表面积和孔径分布,进行了 N_2 吸附-脱附实验。在 -196°C 下 HKUST-1 的 N_2 吸附-脱附曲线如图 4A 所示,表现出典型的 I 型吸附行为。当 P/P_0 非常低时,吸附量急剧上升,表明样品具有丰富的微孔。采用 BET 方法计算得到的样品比表面积为 $992.7 \text{ m}^2/\text{g}$, HKUST-1 的孔径主要分布在 0.59、0.69 和 0.86 nm (图 4B)。

XRD、SEM 和 N_2 吸附-脱附曲线等表征结果表明,此样品具有 HKUST-1 的晶体结构特征、典型的八面体形貌、较大的比表面积以及微小孔径(0.59、0.69 和 0.86 nm),说明在室温下成功合成了 HKUST-1。

采用动态涂敷法得到的 μ GCC 内表面涂敷情况如图 5 所示,在 μ GCC 底部沉积的 HKUST-1 厚度为 3.37 μm ,在 μ GCC 侧壁沉积的 HKUST-1 厚度为 1.04 μm 。值得注意的是, HKUST-1 在 μ GCC 内表面分布并不均匀,底部沉积的 HKUST-1 比侧壁沉积的厚。

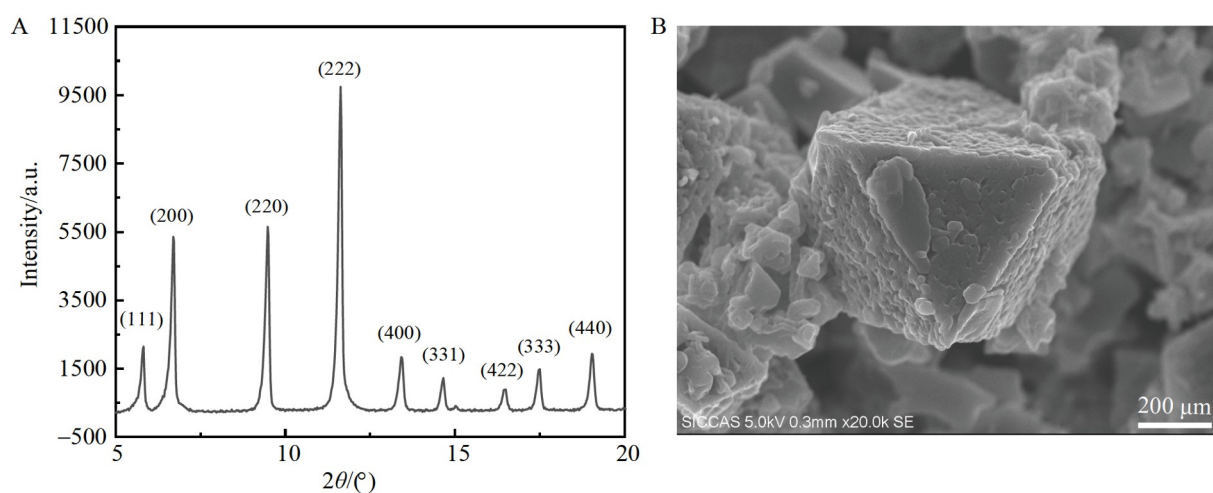


图3 HKUST-1 的 X 射线衍射(XRD)图(A)和 SEM 图(B)

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) pattern (A) and SEM image (B) of HKUST-1

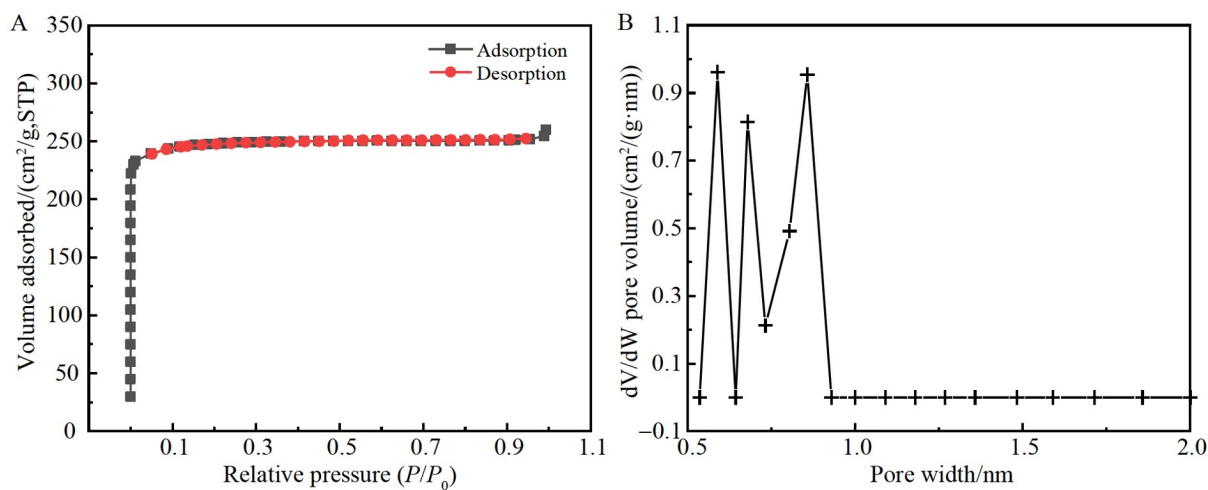


图4 HKUST-1 在 -196°C 下的 N_2 吸附-脱附曲线图 (A) 和 HKUST-1 的孔径分布图 (B)

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of HKUST-1 at -196°C (A) and the pore size distribution of HKUST-1(B)

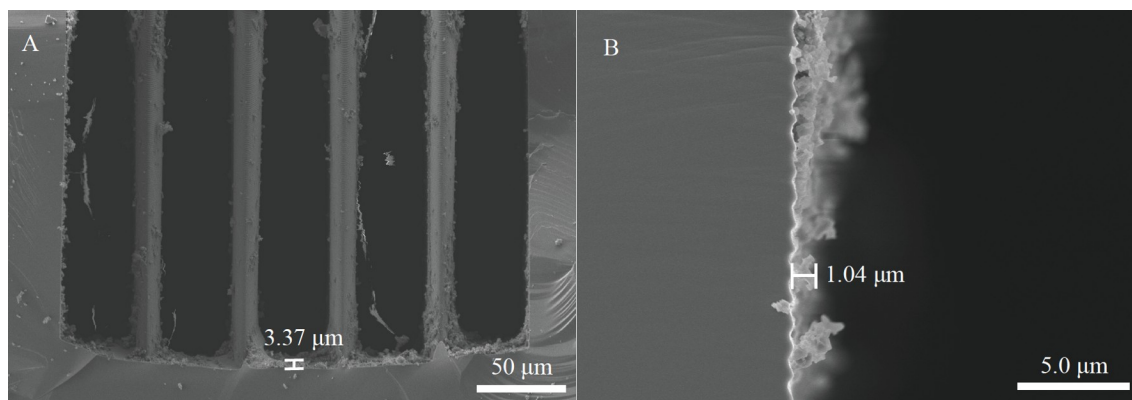


图5 以 HKUST-1 为固定相的 μGCC 的内表面 (A) 和 μGCC 沟道侧壁的 HKUST-1 固定相 (B) 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the inner surface of μGCC with HKUST-1 as stationary phase (A) and HKUST-1 stationary phase on the sidewall of the μGCC (B)

2.3 分离性能测试

在气相色谱分离中,分离度(R)和理论塔板高度(HETP)是评价色谱柱性能的重要参数。为了判断分离物质在色谱柱中的分离情况,常用分离度作为柱的总分离效能指标,当采用峰面积定量分析时,通常当 $R \geq 1.5$ 时视为完全分离。色谱柱的理论塔板高度由范第姆特方程计算:

$$\text{HETP} = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (1)$$

其中, u 为流动相的线速度, A 、 B 、 C 为常数, A 为涡流扩散项, B/u 为纵向扩散项, Cu 为传质阻力项。该方程表明,理论塔板高度 HETP 与流动相的线速度 u 直接相关。因此,本研究在恒温 120 °C 和分流比为 3:1 的条件下,测试正丁烷在不同载气流速下的理论塔板数,理论塔板高度 HETP 由公式(2)得出:

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \quad (2)$$

其中, L 为色谱柱长度, N 为理论塔板数。

由此绘制出的范第姆特曲线如图 6 所示,当 μGCC 的最佳载气流速为 35.65 cm/s 时,理论塔板高度最小为 0.0634 cm,理论塔板数为 3154。

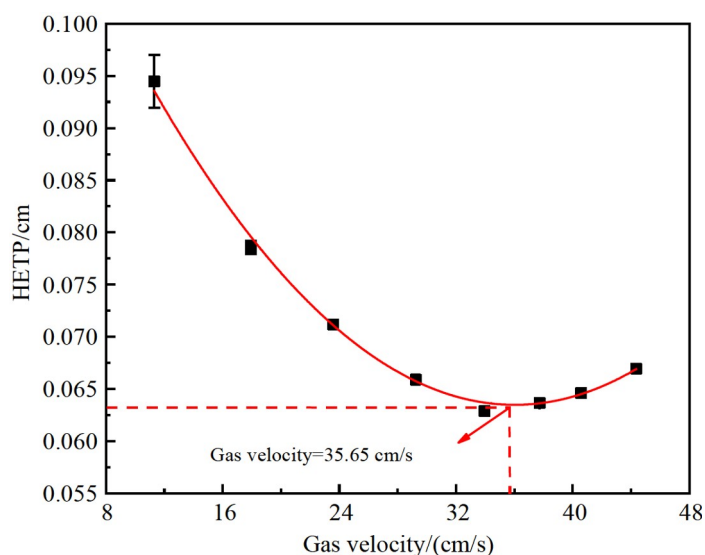


图6 μGCC 中正丁烷的范第姆特曲线

Fig.6 Van Deemter curve for n -butane of μGCC

在最佳载气流速(35.65 cm/s)下,设置分流比为 3:1,柱温箱在 30 °C 保持 1 min,然后以 42 °C/min 的升温速率升至 120 °C,对轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷,浓度均为 0.5% (V/V),余气为氮气)进行分离测试,测得的色谱图如图 7 所示,甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷实现基线分离,其中,甲烷和乙烷的分离度为 9.2;甲烷和乙烷在 30 °C 恒温条件下分离,其理论塔板数分别为 1833 和 3270,而丙烷在 87.8 °C 下的理论塔板数为 15984,正丁烷在 120 °C 下的理论塔板数为 28427。测试结果表明,以 HKUST-1 为固定相的 μGCC 可以有效分离轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷),这是由于轻烃混合物的分子直径在 0.38~0.43 nm 之间,可以进入 HKUST-1 的孔隙内,各组分分子与 HKUST-1 内壁产生了不同的范德华相互作用^[32],从而达到良好的分离效果。

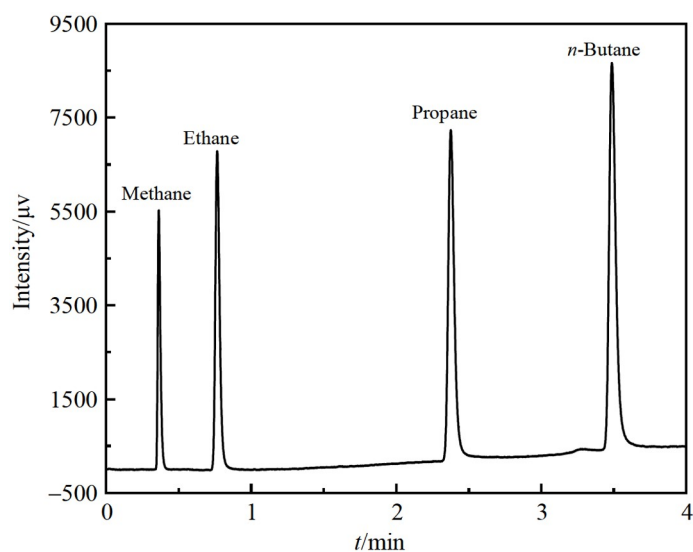


图7 以 HKUST-1 为固定相的 μ GCC 分离轻烃混合物的色谱图, 色谱条件: 载气流速为 35.65 cm/s, 分流比为 3:1, 程序升温(柱温在 30 °C 保留 1 min, 以 42 °C/min 的速率升至 120 °C)

Fig.7 Separation gas chromatogram of light alkanes mixture using μ GCC with HKUST-1 as stationary phase. Chromatographic conditions: gas velocity of 35.65 cm/s with a 3:1 split injection ratio and the following temperature program (the column temperature is maintained at 30 °C for 1 min and ramps up to 120 °C at a rate of 42 °C/min)

3 结论

在室温下成功合成了一种金属有机框架材料 HKUST-1。实验表明, HKUST-1 具有大比表面积, 其特征孔径尺寸为 0.59、0.69 和 0.86 nm。将 HKUST-1 作为 μ GCC 的固定相, 可以有效分离轻烃混合物(甲烷、乙烷、丙烷和正丁烷), 甲烷和乙烷的分离度可达到 9.2。综上所述, 以 HKUST-1 为固定相的 μ GCC 对于轻烃的分离具有广阔的应用前景。

References

- [1] ZUSHI Y, HASHIMOTO S, TANABE K. *Chemosphere*, 2016, 156: 398-406.
- [2] GIRI A, COUTRIADE M, RACAUD A, OKUDA K, DANE J, CODY R B, FOCANT J F. *Anal. Chem.*, 2017, 89(10): 5395-5403.
- [3] QIAN Y, WANG Z, TUO J, ZHANG M, WU C, ZHANG T. *Pet. Sci. Technol.*, 2017, 35(2): 134-140.
- [4] ALFEELI B, NARAYANAN S, MOODIE D, ZELLNER P, MCMILLAN M, HIRTENSTEIN D, RICE G, AGAH M. *IEEE Sens. J.*, 2013, 13(11): 4312-4319.
- [5] TERRY S C, JERMAN J H, ANGELL J B. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1979, 26(12): 1880-1886.
- [6] ZHOU M, SHARMA R, ZHU H, LI Z, LI J, WANG S, BISCO E, MASSEY J, PENNINGTON A, SJODING M, DICKSON R P, PARK P, HYZY R, NAPOLITANO L, GILLIES C E, WARD K R, FAN X. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, 411(24): 6435-6447.
- [7] CHOWDHURY M, GHOLIZADEH A, AGAH M. *Fuel*, 2021, 286: 119387.
- [8] ALI S, MEHDI A K, TAYLOR L T, AGAH M. *Sens. Actuators, B*, 2009, 141(1): 309-315.
- [9] SUN J, CUI D, CHEN X, ZHANG L, CAI H, LI H. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1291: 122-128.
- [10] CHEN B, FENG F, ZHAO Y, LIU Q, ZHAO B, LI L, ZHOU H, LI X. *J. Chromatogr. A*, 2022, 1662: 462725.
- [11] SUN J H, CUI D F, LI Y T, ZHANG L L, CHEN J, LI H, CHEN X. *Sens. Actuators, B*, 2009, 141(2): 431-435.
- [12] ZAREIAN-JAHRAMI M A, AGAH M. *J. Microelectromech. Syst.*, 2010, 19(2): 294-304.
- [13] YANG Xue-Lei, ZHAO Bin, FENG Fei, ZHOU Hai-Mei, YANG Heng, LI Xin-Xin. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(6): 832-837.
杨雪蕾, 赵斌, 冯飞, 周海梅, 杨恒, 李昕欣. *分析化学*, 2019, 47(6): 832-837.
- [14] ZHANG H, FENG F, ZHAO Y, ZHAO B, LI L, ZHENG D, LI X. *J. Chromatogr. A*, 2022, 1673: 463082.
- [15] WANG D, SHAKEEL H, LOVETTE J, RICE G W, HEFLIN J R, AGAH M. *Anal. Chem.*, 2013, 85(17): 8135-8141.

- [16] HAUDEBOURG R, MATOUK Z, ZOGLAMI E, AZZOUZ I, DANAIE K, SASSIAT P, THIEBAUT D, VIAL J. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, 406(4): 1245-1247.
- [17] STADERMANN M, MCBRADY A D, DICK B, REID V R, NOY A, SYNOVEC R E, BAKAJIN O. *Anal. Chem.*, 2006, 78(16): 5639-5644.
- [18] ZHAO Y Y, CHEN B X, LIU Q Y, LI X X, ZHENG D, FENG F. *Proc. -IEEE Micro Electro Mech. Syst.*, IEEE, New York. 2021: 1034-1035.
- [19] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, YAGHI O M. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [20] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, YAGHI O M. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [21] XUE D X, WANG Q, BAI J. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 378: 2-16.
- [22] MA M, LU L, LI H, XIONG Y, DONG F. *Polymers*, 2019, 11(11): 1823.
- [23] ZHANG J, CHEN Z. *J. Chromatogr. A*, 2017, 1530: 1-18.
- [24] KOTOVA A A, THIEBAUT D, VIAL J, TISSOT A, SERRE C. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 455: 214364.
- [25] MENG S S, XU M, HAN T, GU Y H, GU Z Y. *Anal. Methods*, 2021, 13(11): 1318-1331.
- [26] MAO Y, SHI L, HUANG H, CAO W, LI J, SUN L, JIN X, PENG X. *Chem. Commun.*, 2013, 49(50): 5666-5668.
- [27] AZAD F N, GHAEDI M, DASHTIAN K, HAJATI S, PEZESHKPOUR V. *Ultrason. Sonochem.*, 2016, 31: 383-393.
- [28] ZHAO Z, WANG S, YANG Y, LI X, LI J, LI Z. *Chem. Eng. J.*, 2015, 259: 79-89.
- [29] ROCÍO-BAUTISTA P, MARTÍNEZ-BENITO C, PINO V, PASÁN J, AYALA J H, RUIZ-PÉREZ C, AFONSO A M. *Talanta*, 2015, 139: 13-20.
- [30] ZHUANG J L, CEGLAREK D, PETHURAJ S, TERFORT A. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21(8): 1442-1447.
- [31] TIAN B, ZHAO B, FENG F, LUO F, ZHOU H, GE X, YANHONG W, LI X. *J. Chromatogr. A*, 2018, 1565: 130-137.
- [32] MÜNCH A S, MERTENS F O R L. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, 270: 180-188.

Micro Gas Chromatographic Column with HKUST-1 as A Stationary Phase

ZHANG Di^{1,2}, ZHANG Hai-Yan^{1,2}, CHEN Bo-Xin², ZHU Yu-Chen², ZHAO Bin², LI Lei²,
ZHENG Dan^{*1}, FENG Fei^{*2}

¹(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai
Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

²(State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information
Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract The miniaturization of gas chromatographic columns is beneficial to the miniaturization of gas chromatographic systems. The separation of light alkanes is a challenge for micro gas chromatographic columns (μ GCC). Metal organic framework material is a new type of porous material that has been developed rapidly in the last two decades, and has attracted a lot of attention from researchers as stationary phases for gas chromatography. In this study, a μ GCC was prepared based on MEMS technology, and a metal organic framework material HKUST-1 was synthesized at room temperature. HKUST-1 was coated into the μ GCC as a stationary phase by dynamic coating method. The testing result of the μ GCC with HKUST-1 stationary phase showed that the μ GCC could completely separate light alkanes mixtures (methane, ethane, propane and n-butane), and the resolution of methane and ethane that were difficult to separate was 9.2.

Keywords Micro gas chromatographic column; Metal organic framework material; HKUST-1; Separation of Light alkanes

(Received 2022-10-04; accepted 2022-11-24)

Supported by the National Key R&D Program of China (Nos. 2018YFA0208504, 2021YFC2800301), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDA22020504) and the Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan, Medical Innovation Research Special Project (No. 22Y11900600).