Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Almy

Макарычева Александра Игоревна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА С ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АЗОТ-, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Слижов Юрий Геннадьевич

Оглавление

Введение
Глава 1 Металлсодержащие сорбенты в практике газовой хроматографии 11
1.1 Аморфные кремнеземы в качестве основы для нанесения модификаторов 15
1.2 Строение и свойства комплексных соединений переходных металлов с кислород-
и азотсодержащими органическими лигандами
1.2.1 8-Оксихинолинаты 25
1.2.2 1-Фенилазо-2-нафтолаты 27
1.2.3 2-Нитрозо-1-нафтолаты 28
1.2.4 Бигуанидные комплексы 29
1.3 Газовая экстракция и сорбционное концентрирование
Глава 2 Объекты исследования, методики приготовления хелатсодержащих сорбентов и
исследования их физико-химических свойств
2.1 Объекты исследования 33
2.2 Приготовление сорбентов
2.2.1 Синтез комплексных соединений
2.2.1.1 8-Оксихинолинаты кобальта(II), никеля(II) и меди(II) 34
2.2.1.2 1-Фенилазо-2-нафтолаты кобальта(II), никеля(II) и меди(II) 35
2.2.1.3 2-Нитрозо-1-нафтолаты кобальта(III), никеля(II) и меди(II) 38
2.2.1.4 N ¹ -Замещенные бигуанидные комплексы никеля(II) и меди(II) 39
2.2.2 Модифицирование Силохрома С-80 хелатами металлов 40
2.3 Методы исследования
2.3.1 ИК- и КР-спектроскопия 42
2.3.2 Термический анализ 42
2.3.3 Растровая электронная микроскопия 42
2.3.4 Элементный анализ 42
2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 43

2.3.6 Адсорбционная порометрия				
2.3.7 ИК-спектроскопия адсорбированных молекул				
2.3.8 Газовая хроматография 47				
2.3.8.1 Приготовление насадочных хроматографических колонок 47				
2.3.8.2 Определение параметров удерживания тестовых соединений . 48				
2.3.8.3 Определение термодинамических характеристик адсорбции,				
оценка полярности и селективности				
2.4 Сорбционное концентрирование летучих органических соединений 55				
2.5 Статистическая обработка экспериментальных данных 57				
Глава 3 Исследование физико-химических свойств Силохрома С-80,				
модифицированного хелатами переходных металлов				
3.1 Исследование модифицированных силохромов методами ИК-, КР-спектроскопии				
и элементного анализа				
3.2 Термическая устойчивость хелатных модификаторов и содержащих их				
сорбентов				
- 3.3. Исследование поверхности молифицированных сорбентов методами РЭМ				
энерголисперсионного микроанализа 69				
3.4 РФЭС силохромов с нанесенными 8-оксихинолинатами металлов /2				
3.5 Оценка площади удельной поверхности и пористости полученных материалов. 76				
Выводы к Главе 3				
Глава 4 Кислотно-основное состояние поверхности Силохрома С-80,				
модифицированного 8-оксихинолинатами переходных металлов				
Выводы к Главе 4				
Глава 5 Хроматографические свойства сорбентов, модифицированных комплексными				
соединениями переходных металлов				
5.1 Влияние природы металла и строения хелата на полярность и селективность				
модифицированного Силохрома С-80				

5.2 Изменения термодинамических характеристик адсорбции органических соединений в результате модифицирования Силохрома С-80 хелатами металлов...... 111

 6.2 Хелатсодержащие силохромы для концентрирования летучих органических соединений методом динамической газовой экстракции
 138

 Выводы к Главе 6
 148

 Заключение
 149

 Список использованной литературы
 151

 Приложение А ИК- и КР-спектры комплексных соединений-модификаторов
 167

 Приложение Б Термограммы комплексных соединений-модификаторов
 169

 Приложение В Коэффициенты селективности хелатсодержащих адсорбентов
 174

 Приложение Г Результаты ГХ-МС анализа снеготалых вод.
 176

Введение

Метод газовой хроматографии, благодаря своим уникальным возможностям варьирования диапазона концентраций и классов определяемых компонентов, успешно и широко применяется для аналитического разделения смесей природного и техногенного происхождения. Современное разнообразие задач, стоящих перед газовой хроматографией, требует широкого набора сорбционных материалов, поэтому попрежнему актуальной является проблема целенаправленного создания сорбентов с улучшенными структурно-сорбционными и аналитическими характеристиками для разделения сложных органических смесей различного состава. Для решения такого проблем популярным остаются разнообразные рода подходом варианты модифицирования поверхности уже известных хроматографических материалов, обеспечивающие возможность управления скоростью и порядком элюирования разделяемой смеси, что позволяет создавать сорбенты с заданным комплексом свойств для решения конкретных аналитических задач.

Несмотря на современные достижения в области создания капиллярных колонок, в практике газовой хроматографии с использованием наполненных колонок и сорбционного концентрирования важное место продолжают занимать адсорбенты. В связи с меньшим ассортиментом адсорбционных материалов по сравнению с числом фаз. задачей неподвижных жидких актуальной остается целенаправленное регулирование их сорбционных и селективных свойств. Наряду с методами химической прививки новых функциональных групп, одним из эффективных и технологически способов модифицирования поверхности несложных является адсорбционное закрепление модификатора, молекулы которого прочно удерживаются на носителе благодаря взаимодействиям с его функциональными группами. Модифицирование твердых сорбентов комплексными соединениями переходных металлов, способными к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с сорбатами и обеспечивающими оптимальные для эффективного и селективного разделения термодинамические характеристики адсорбции, является весьма перспективным направлением.

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного состояния исследований сорбционных материалов (Глава 1) показывает, что в настоящее время публикуются работы, посвященные созданию хелатных сорбционных слоев и

хелатсодержащих неподвижных фаз, использованию хелатов металлов для решения задач пробоподготовки и аналитической хроматографии. При этом отечественные исследования вносят значительный вклад в понимание теории поверхностных взаимодействий в хроматографии и сорбции на поверхности, содержащей комплексные соединения металлов. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в этом направлении и отраженные в научной литературе, для ряда аналитических задач отсутствует обоснование методик выбора сорбционных материалов и подбор сорбентов во многом носит субъективный характер.

Последние десятилетия большое внимание уделяется модифицированию неподвижных фаз и сорбентов β-дикарбонильными соединениями (W. Wasiak, I. Rykowska, S. Harvey), краун-эфирами, циклодекстринами и их производными (Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева, P. Bielecki). В литературе отсутствуют работы. посвященные применению в качестве модификаторов для хроматографических материалов комплексных соединений 3d-металлов с азот- и кислородсодержащими бидентатными органическими лигандами, такими как 8-оксихинолин, 1-фенилазо-2нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол и др. Актуальными представляются исследования химической природы поверхности таких модифицированных сорбентов, их морфологии и связанных с этим сорбционных и хроматографических свойств, а также влияния на вышеперечисленные свойства типа и строения хелатного комплекса и природы металлакомплексообразователя.

Цель работы заключалась в установлении факторов, позволяющих регулировать хроматографические, сорбционные свойства и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений для материалов на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и бигуанидными комплексными соединениями кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II).

Для достижения поставленной решались следующие задачи:

1. Создать газохроматографические материалы на основе Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного синтезированными 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и N¹-замещенными бигуанидными комплексами Co(II, III), Ni(II) и Cu(II).

2. Определить влияние хелатных модификаторов на термическую устойчивость, химический состав, кислотно-основное состояние поверхности и пористую структуру хроматографических материалов.

3. Установить закономерности изменения хроматографических свойств, полярности, селективности, термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на силохромах в зависимости от строения комплексного соединения-модификатора.

4. Оценить возможности практического применения полученных материалов в аналитической газо-адсорбционной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования летучих органических соединений.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование И сравнительная характеристика кислотно-основного состояния поверхности, площади удельной поверхности и пористости, хроматографической полярности и селективности новых материалов на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Co(II, III), Ni(II) и Cu(II) с семью различными кислород-И азотсодержащими бидентатными органическими лигандами (8-оксихинолин, 1фенилазо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, N¹-диметилбигуанид, N¹-изобутилбигуанид, N¹-морфолинилбигуанид, N¹-н-пропилбигуанид).

Впервые определены термодинамические характеристики адсорбции 23-х органических соединений различных классов (н-алканов, галогеналканов, гептена-1, нитропропана, аренов, кетонов и спиртов) на Силохроме С-80, модифицированном комплексными соединениями Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) с кислород- и азотсодержащими бидентатными органическими лигандами.

экспериментально хроматографические Впервые установлено, что на характеристики материалов (времена удерживания, термодинамические параметры адсорбции соединений, полярность, селективность и др.) оказывает влияние природа металла-комплексообразователя в ряду C-80 + M(Oxh)₂, в то время как для силохромов, более модифицированных хелатами с объемными 2-фенилазо-1-нафтольными лигандами определяющее влияние оказывает пространственное строение модификатора, а в ряду плоских бигуанидных комплексов – объемом N¹-заместителей в структуре лигандов.

Для новых хелатсодержащих материалов впервые определены сорбционные характеристики (объем до проскока, объем удерживания, сорбционная емкость), свидетельствующие о возможности эффективного использования полученных модифицированных силохромов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что ее результаты дополняют научные знания о влиянии состава и структуры комплексных соединениймодификаторов на хроматографические и сорбционные свойства хелатсодержащих материалов и способствуют развитию теоретического подхода к выбору модификаторов для получения хроматографических сорбентов с прогнозируемыми значениями полярности и селективности.

Практическая значимость работы. Созданные сорбенты быть могут использованы для решения задач селективного разделения смесей легкокипящих насыщенных и ненасыщенных углеводородов состава С1-С4, многокомпонентных смесей ароматических и полиароматических углеводородов и карбонильных соединений методом газо-адсорбционной хроматографии, a также ДЛЯ сорбционного концентрирования органических соединений ИЗ водных объектов методом динамической газовой экстракции.

исследования. Методология И диссертационного В методы рамках диссертационной работы проведен систематический анализ современного состояния проблемы выявления зависимости свойств хелатсодержащих сорбционных материалов модифицирующего агента. Применен теоретический от строения подход В исследовании, в частности, при расчете термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на основе экспериментальных хроматографических данных. Реализован комплексный подход в экспериментальном исследовании физикохимических свойств новых хелатсодержащих хроматографических материалов с современных методов анализа: термогравиметрического применением анализа, энергодисперсионного микроанализа растровой электронной микроскопии И поверхности, ИК-, КР-спектроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, элементного анализа, адсорбционной порометрии, газовой хроматографии, хромато-

масс-спектрометрии. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II) и Cu(II) позволяет закрепить на его поверхности два новых типа основных центров, активных в процессах сорбции соединений из газовой фазы.

2. Взаимосвязь хроматографической полярности, селективности и термодинамических характеристик адсорбции органических соединений с составом и строением N- и O-содержащих хелатных модификаторов.

3. Влияние хелатных модификаторов Силохрома С-80 на процессы аналитического газохроматографического разделения органических соединений и динамической газовой экстракции ЛОС.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев – 2014» (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийской с международным участием конференции «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017).

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 4.9607.2017/8.9 «Комплексное исследование процессов получения, структурных характеристик и функциональных свойств новых сорбционных и оптически активных неорганических, органических и органонеорганических веществ и материалов», 01.01.2017–31.12.2019, руководитель – Ю. Г. Слижов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), результатов и их обсуждения (Главы 3–6), заключения, списка использованной литературы (186 наименований) и

четырех приложений. Материалы диссертации изложены на 185 страницах и содержат 78 рисунков, 35 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) доктору химических наук С. Н. Конченко, кандидату химических наук В. П. Кирину за предоставленные образцы бигуанидных комплексных соединений Ni(II) и Cu(II), а также сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) доктору химических наук Е. А. Паукштису, кандидату физико-математических наук В. В. Каичеву за ценную помощь при получении и интерпретации данных ИК-спектроскопии адсорбированных молекул и РФЭС.

Глава 1 Металлсодержащие сорбенты в практике газовой хроматографии

С момента первого сообщения М.С. Цвета на заседании Варшавского общества естествоиспытателей о хроматографическом процессе (1903 г) прошло более 115 лет. Активное развитие хроматографии во второй половине XX века способствовало прогрессу во многих направлениях науки, техники и промышленности. В настоящее время хроматография представляет собой самый универсальный, распространенный и совершенный метод анализа и разделения многокомпонентных смесей, метод препаративного выделения веществ в чистом виде, а также значительную отрасль промышленного производства аппаратуры и целое научное направление физикохимических исследований [1].

Благодаря развитию различных методов направленного синтеза материалов с заданным комплексом свойств и приемов их модифицирования, одним из механизмов расширения аналитических возможностей метода газовой хроматографии стало создание новых разнообразных по структуре и химическому составу высокоэффективных сорбентов.

Применение комплексных соединений металлов в практике газохроматографического анализа началось в середине 1950-х годов [2]. В настоящее время, после более чем полувека исследований, комплексообразующая газовая хроматография (название предложено Шуригом (Schurig) [3]) оформилась в целую область, связанную с газо-жидкостной [4–8] и газо-адсорбционной хроматографией [9].

Интерес металлосодержащим сорбционным к материалам В газовой хроматографии вызван тем, что сорбенты данного типа способны к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, возникающих между ионами сорбатами. Другими металла И органическими словами. механизм газохроматографического разделения в случае применения хелатов металлов включает в себя стадии образования метастабильных комплексов между катионами переходных металлов и молекулами сорбатов, обладающими электронодонорными свойствами.

Пористые полимерные и минеральные сорбенты могут быть использованы в качестве носителей, поверхность которых модифицируют индивидуальным комплексным соединением или их комбинацией. При этом полимерные сорбенты применяются в основном для сорбционного концентрирования, в то время как

модифицирование минеральных сорбционных материалов внутрикомплексными соединениями металлов, приводящее к изменению их селективности и эффективности, позволяет с успехом применять их в целях аналитического разделения. Такое сочетание целенаправленного открывает широкие возможности ЛЛЯ синтеза новых хроматографических и сорбционных материалов с заданным набором свойств. Варьируя природу модифицирующего комплекса за счет центральных атомов металла с различным электронным строением или смены лигандов и выбирая носители с определенной геометрической структурой поверхности, возможно управлять скоростью и порядком элюирования компонентов разделяемой смеси [10].

Основными направлениями исследований в комплексообразующей газовой хроматографии в настоящее время являются [11]:

 – синтез новых стационарных фаз с различными функциональными группами и физико-химическими характеристиками модифицированной ими поверхности;

изучение влияния природы металла на удерживание различных классов соединений;

 – определение характера участия противоионов, связанных с центральным атомом комплекса, в межмолекулярных взаимодействиях;

– установление зависимости между структурой молекул сорбатов и силой донорно-акцепторных взаимодействий с ионами металла, входящими в комплекс;

– определение разделяющей способности хелатсодержащих материалов по отношению к соединениям различных классов.

Последние 10–15 лет активно ведутся российские и зарубежные исследования по применениию в качестве модификаторов и неподвижных фаз для газохроматографических сорбентов краун-эфиров, циклодекстринов и их производных, неорганических солей, хиральных полисилоксанов, хелатов металлов и неподфижных фаз на основе металлоорганических соединений [12].

Большое количество публикаций [13–19] посвящено применению β-дикетонатов металлов в комплексообразующей газовой хроматографии, что обусловлено их достаточной термической стабильностью, большим разнообразием лигандов, имеющих в своей структуре β-дикетонатные группы и возможностью химической прививки указанных соединений к группировкам, связанным с поверхностью сорбента или же растворению их в неподвижных жидких фазах. Серия работ [13–17] посвящена

применению привитых посредствам β-дикетонатных групп комплексов переходных $M(acac)_2$ и $M(hfacac)_2$, где M = Cu(II), Co(II), металлов, таких как Ni(II); acac = ацетилацетонат, hfac = гексафлуороацетилацетонат, для газохроматографического разделения соединений различных классов. В работе [17] показано, что ион металла скоординирован с одним лигандом, связанным с поверхностью силикагеля, благодаря чему металлический центр остается доступным для взаимодействий с молекулами сорбатов, что выгодно для применения таких материалов в хроматографии. Харви и Вензел (Harvey, Wenzel) [18] изучали различные полимерные сорбенты, содержащие βдикетонаты редкоземельных элементов, Cu(II) и Zn(II) в целях их применения для газохроматографического анализа взрывчатых нитроароматических и пероксидных соединений. Авторами показана возможность селективного определения 47 ppt тринитротолуола в концентрированных экстрактах образцов воздуха методом введенонайдено. Комплексы бис-(β-дикетонатов) меди(II) успешно использованы при разделении изомеров положения для ароматических углеводородов в работе [19].

Стабильность и синтез из доступных реактивов делают перспективными Nбензоилтиокарбаматы как модификаторы силикагеля для газовой хроматографии. Полученные в работе [20] сорбенты, содержащие N-бензоилтиокарбамат меди(II), способны к взаимодействиям *π*-типа с молекулами сорбатов, обладающими электродонорными свойствами, такими как линейные и разветвленные алкены, ароматические и циклические углеводороды. Высокая селективность сорбентов проявляется при разделении сложных смесей (включая изомеры) различных классов органических соединений.

Польские исследователи в серии публикаий [21 – 26] показали возможность применения насадочных колонок, заполненных силикагелем с привитыми посредствам кетоиминных групп комплексами меди(II) и хрома(III), для разделения алифатических, ароматических и циклических углеводородов, а также галоген-содержащих соединений и простых эфиров. Элементный и дериватографический анализ указывает на корреляцию между количеством нанесенного комплексного соединения и качеством разделения сорбатов. Однако разделение нуклеофильных органических соединений на предложенных сорбентах не достигло желаемого результата.

Синтезирована стационарная фаза для газовой хроматографии, содержащая хелаты европия и модифицированная прививкой 2,2'-азо-бис(2-метилпропионитрилом)

[27]. Показано улучшение термостабильности и изменение полярности в сравнении с фазой до прививки азосоединения.

В работах [28, 29] хлориды Cu(II) и Cr(III) привиты к поверхности силикагеля посредствам аминогрупп с использованием N-[3- (триметоксисилил)пропил]этилентетраамина. Показана возможность применения таких насадок для анализа алифатических и ароматических нуклеофильных соединений, галогенированных углеводородов, простых и сложных эфиров, включая геометрические изомеры.

Комплексные соединения дитиооксамидов меди(II) и кобальта(II), химически связанных с поверхностью силикагеля через аминопропильные группы, были применены для разделения легких углеводородов состава C_1 – C_4 с использованием микроколонки для предварительной сорбции [30]. Было показано, что кобальт(II) проявляет более высокую способность к формированию комплексных соединений с π -электронными донорами по сравнению с медью(II).

Макроциклические комплексы 1,4,8,11-тетраазоциклотетрадекана с медью(II) и кобальтом(II) были привиты к поверхности силикагеля с использованием (3хлоропропил)триэтоксисилана [31]. Полученные сорбенты тестировались в насадочных колонках для разделения циклических, линейных и разветвленных алкенов, ароматических углеводородов и эфиров. Было показано, что данные стационарные фазы наиболее сильно взаимодействуют с молекулами сорбатов, характеризующихся избыточной электронной плотностью.

Таким образом, благодаря специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в которые способны вступать комплексные соединения металлов, они могут успешно применяться в качестве модификаторов, изменяющих сорбционную емкость, полярность и селективность газохроматографических сорбентов. Такие сорбционные материалы востребованы в химической отрасли, медицине, экологическом анализе и других областях, где необходим метод газохроматографического анализа.

1.1 Аморфные кремнеземы в качестве основы для нанесения модификаторов

Согласно общеизвестной классификации Киселева А. В. [32], все адсорбенты условно разделяют на три типа в соответствии с химией их поверхности и специфичностью взаимодействий с адсорбатами различной природы. К I типу относятся неполярные адсорбенты, способные только к неспецифическим взаимодействиям с молекулами органических соединений. Ко II типу принадлежат специфические адсорбенты, на поверхности которых локализованы электроноакцепторные центры или положительные заряды (адсорбенты с протонными и апротонными кислотными центрами, соли). На таких адсорбентах неполярные соединения адсорбируются неспецифически, а полярные, содержащие фрагменты с неподеленными электронным парами и *π*-связи – специфически. На поверхности адсорбентов III типа сконцентрированы отрицательные заряды.

Наибольшее применение в хроматографии среди адсорбентов II типа нашли аморфные пористые кремнеземы, поверхность которых имеет весьма сложное строение. Наличие беспорядочно расположенных тетраэдров SiO₄ и OH-групп, соединенных атомами кремния и находящихся на разных расстояниях друг от друга, затрудняет изучение свойств поверхности аморфного кремнезема в любой его форме – будь он предельно гидроксилирован или обезвожен (прокален). Трудность изучения аморфного кремнезема связана также с тем, что большую часть поверхности частицы составляет поверхность пор внутри нее. Свойства поверхности, создаваемой стенками пор внутри частицы, могут в некоторых случаях отличаться от свойств внешней поверхности. Так, в узких порах теплота адсобции различных адсорбатов выше, чем на плоской поверхности. Кроме физических свойств кремнеземной поверхности (адсорбция, капиллярная конденсация) в узких порах меняются и химические свойства, так как отдельно стоящие ОН-группы могут сближаться настолько, что между ними возникают При водородные связи. этом реакционная способность силанольных групп изменяется [33, 34].

Согласно данным Снайдера [35], на поверхности кремнезема в различных соотношениях может находиться 5 видов групп:

OH —Siа) отдельно стоящие *силанольные группы*, не связанные с молекулами воды;

вода —

молекулы

воды.

посредствам

связанная

взаимодействующие с силанольными группами



в) силоксановые группы – дегидратированные оксиды;

OH |---Si-OH |

г) *близнецовые (геминальные) группы* ОН, связанные с одним атомом кремния;



 д) вицинальные группы ОН, близкорасположенные и связанные водородной связью, преобладающие в тонкопористых кремнеземах.

Свойства аморфного силкагеля во многих аспектах зависят от силанольных групп. Присутствуя в достаточной концентрации, эти группы делают поверхность гидрофильной. ОН-группы ведут себя как центры молекулярной адсорбции в процессе их специфических взаимодействий с адсорбатами, способными образовывать водородные связи с ОН-группами или, в общем случае, со способными к донорноакцепторным взаимодействиям. Удаление гидроксогрупп с поверхности силикагеля приводит к уменьшению адсорбции и поверхность становится все более и более гидрофобной [36].

Силанольные группы образуются на поверхности силикагеля в результате двух основных процессов. Во-первых, в процессе синтеза силикагеля в ходе поликонденсации Si(OH)₄ пересыщенный раствор кислоты переходит в полимерную форму, которая затем оформляется в виде коллоидных сферических частиц, содержащих ≡Si-OH группы на поверхности. При высушивании гидрогель переходит в конечный продукт – ксерогель, который сохраняет некоторые или все силанольные группы на своей поверхности. Во-вторых, поверхностные OH-группы могут образовываться в результате регидроксилизации дегидроксилированного силикагеля при нагревании с водой или водными растворами. В зависимости от степени гидроксилирования

физически

б)

водородных связей;

поверхности соотношение между силанольными и силоксановыми группами может сильно изменяться. Для предельно гидроксилированного кремнезема характерно наличие 4,6–4,8 ОН-групп/нм² или около 8 мкмоль/м² (предполагается, что вся физически сорбированная вода количественно удалена с поверхности). Но вода содержится не только на поверхности, но и во внутреннем объеме кремнезема в виде внутренних групп Si-OH, которые образуются в процессе агрегирования начальных частиц кремнекислоты и затем при старении гидрогеля. Предполагается также, что внутренние группы Si-OH могут образоваться в результате диффузии молекул воды внутрь твердой структуры аморфного кремнезема на расстоянии до 15 нм, причем такие группы Si-OH являются геминальными [36].

В целом оксид кремния с точки зрения кислотно-основных свойств характеризуется малокислой и протонодонорной поверхностью (сродство к протону (РА) его ОН-групп несколько меньше РА фенола и составляет 1390 кДж/моль) [37].

В практике газо-адсорбционной хроматографии широко применяются аморфные кремнеземы (Таблица 1.1), которые классифицируются на [38]:

1. Аэросилы (или пирогенные кремнеземы) синтезируют при высокой температуре на основе монооксида кремния, силана или галогенсиланов. Аэросилы безводны и характеризуются высокой степенью химической чистоты, малым размером частиц с развитой (до сотен м²/г) поверхностью, способствующей их высокой химической активности.

2. Аэросилогели (силохромы) – однороднопористые аморфные кремнеземы, которые получают суспендированием частиц аэросила в воде с последующим получением из суспензии гидрогеля, его высушиванием и гидротермальной обработкой при 850 °C. Силохромы удобны для различных видов их дальнейшего модифицирования благодаря своей чистоте.

3. Силикагели (кремнеземные ксерогели) представляют собой сухие гели поликремниевой кислоты, стадиями получения которых являются:

– получение силиказоля и его желатинизация в силикагидрогель;

- созревание, синерезис и отмывка силикагидрогеля;

- сушка и прокаливание полученного ксерогеля.

Благодаря возможности варьирования методов обработки на различных стадиях получения силикагелей, их поверхностные характеристики и пористость можно

целенаправленно изменять в широких пределах, в связи с чем данная разновидность аморфного кремнезема наиболее востребована и выпускается в промышленных масштабах.

4. Аэрогели – гели с развитой поверхностью (сотни м²/г), в которых жидкая фаза заменена газообразной. При смачивании дают усадку, а при последующем высушивании теряют объем.

5. Пористые стекла получают при спекании SiO₂ с оксидами других элементов с последующим кислотным или щелочным вымыванием продуктов. Пористые стекла отличаются крупными порами (сотни нм) при достаточной механической прочности частиц.

Название	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	
Макропористые аэросилогели (силохромы)				
C-80	70–90	40–50	1,2–1,4	
C-120	110–13 0	—	—	
CX-1	25–35	220–250	—	
CX-2	45–60	100–130	1,5–1,9	
CX-3	70–90	70–100	_	
Макропористые силикагели				
MCA-1	15–25	80–120	_	
MCA-2	60–90	40–70	0,7–1,0	
МСН	2–6	150	_	
Порасил В	125–250	10–20	_	
Порасил С	50–100	20–40	_	
Порасил D	25–45	40–90	0,6–1,0	
Порасил Е	10–20	80–150	—	
Сферосил ХОА 200	125–250	10–20	—	
Сферосил ХОВ 075	50–100	20–40	0,6–1,0	
Сферосил ХОВ 030	25–45	40-80	—	
Сферосил ХОС 005	2–6	150–200	_	
Меркосорб Si-150	150-200	15	_	
Меркосорб Si-500	50-80	50	0,7–1,0	
Меркосорб Si-1000	20–30	100	_	

Таблица 1.1 – Основные кремнеземные адсорбенты для газовой хроматографии [1]

В литературе описано большое число вариантов геометрического, химического адсорбционного модифицирования кремненземов в целях повышения их или селективности, разделительной способности и эффективности в практике газовой хроматографии. В качестве адсорбентов-носителей, на поверхность которых наносят модификаторы различной природы, весьма выгодно применять макропористые силохромы и силикагели, характеризующиеся высокими значениями констант Генри адсорбции и площадями удельной поверхности, что дает материалам на их основе ряд преимуществ. Во-первых, значительный вклад адсорбции на адсорбенте-носителе в удерживание аналитов повышает селективность и емкость модифицированного адсорбента. Во-вторых, активная поверхность силохромов и силикагелей обеспечивает прочное ее связывание с модифицирующими добавками, а неоднородности поверхности носителя успешно экранироваться модификаторами, могут нанесенными что способствует большей симметричности пиков при газохроматографическом разделении [1].

Закрепление модификаторов на поверхности носителя может быть осуществлено физическими или химическими способами, последние считаются более предпочтительными, так как позволяют получать устойчивые материалы с более длительным сроком эксплуатации. Вариантами физического модифицирования сорбента являются закрепление на его поверхности твердого модификатора путем адсорбции или адгезии из раствора или нанесение неподвижной жидкой фазы [38]. 0,1–10 масс. % модификатора обычно достаточно для равномерного покрытия поверхности и дополнительно позволяет решить задачи экранирования дефектов поверхности и заполнения тонких пор.

Химическое модифицирование поверхности осуществляют методами иммобилизации (закрепления на поверхности заранее синтезированного модификатора [39–40]) или сборки на поверхности (прививки к поверхности относительно простых соединений и их введение в дальнейшие химические превращения [33, 34, 41]). Вследствие неполноты протекания реакций, привитые путем сборки на поверхности группы не отличаются химической однородностью, а также количество привитых групп часто ниже, чем при методе иммобилизации.

Исследованию поверхности и адсорбционных свойств силикагеля, как одного из наиболее важных материалов для хроматографии, катализа и химической технологии

посвящено большое число статей и монографий [42–47]. Важную роль в развитии представлений о химии поверхности силикагеля играет изучение межмолекулярных взаимодействий на его адсорбционных центрах и механизма адсорбции соединений различных классов.

Для исследования поверхности SiO₂ и материалов на его основе применяют ряд физико-химических методов анализа: адсорбционную калориметрию, хроматографию, ядерный магнитный резонанс, оптические методы. Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС) является одной из наиболее информативных и широко используемых техник для исследования активных центров сорбентов и катализаторов, которая позволяет качественно И количественно охарактеризовать функциональные группы на поверхности SiO₂, а также изучить их взаимодействия с адсорбатами различных типов и участие в химических реакциях [48]. Методом ИК-спектроскопии в комбинации с реакциями дейтерообмена с D₂O и дегидроксилирования для силикагеля возможна идентификация отдельно стоящих (3750 см⁻¹) и участвующих в образовании водородных связей (3550 см⁻¹) поверхностных силанольных групп, а также внутриглобулярных групп Si–OH (3650 см⁻¹) [47].

Для определения центров адсорбции SiO_2 методом ИКС широко используют молекулы-зонды (оксид углерода, аммиак, пиридин, дейтерохлороформ и др.), которые должны обладать химической инертностью по отношению к изучаемой поверхности и адсорбироваться на ней в виде обратимых форм, а также характеризоваться в ИКспектрах полосами поглощения, позволяющими отличить протонные (бренстедовские) и апротонные (льюисовские) центры поверхности и дифференцировать их по силе [37, 49– 52].

Выбор спектрального зонда определяется спецификой решаемых задач и не может быть универсальным [37]. Одним из наиболее чувствительных зондов для исследования кислотных центров поверхности считается оксид углерода(II). Для характеристики льюисовских кислотных центров сорбентов и катализаторов на основе SiO₂ используют низкотемпературную адсорбцию CO (полосы в ИКС 2175–2240 см⁻¹) с варьированием степени заполнения поверхности, что позволяет также осуществлять контроль за изменениями полос поглощения OH-групп, участвующих в образовании H-комплексов с CO, что дает дополнительную информацию о бренстедовских кислотных центрах (полоса в ИКС 2150–2175 см⁻¹) [37, 43–55].

Для исследования основных центров поверхности сорбентов и измерения их свойств методом ИКС используют адсорбцию молекул зондов, обладающих слабокислыми свойствами. Так, для идентификации основных центров оксидных материалов адсорбируют дейтерохлороформ при комнатной или более низких температурах, отмечая смещение полосы валентных колебаний связи С–D в области 2000–2300 см⁻¹ [37, 56].

Исследования процессов сорбции соединений различных классов на гидроксилированных и модифицированных силикагелях являются весьма актуальными в области развития методов хроматографии, охраны окружающей среды и технологии [46, 47. 57. 58]. Сорбция неионогенных соединений на поверхности SiO₂ Ван-дер-Ваальсовыми сопровождается взаимодействиями молекул сорбатов с поверхностью силикагеля, универсальными соединений, ДЛЯ всех а также взаимодействиями с образованием водородных связей между поверхностными силанольными группами и сорбированными электронодонорными молекулами. Водородные связи в большинстве случаев вносят значительный вклад в энергию адсорбции. При образовании водородных связей между гидроксильными группами кислоты и молекулами основания наблюдается сдвиг валентных колебаний ОН-групп в более низкочастотную область ИК-спектра наряду с изменениями их интегральной интенсивности [47].

Авторы [59–60] исследовали адсорбцию ацетона, бензола, нитрометана, триметиламина, дибутил- и диэтилэфиров, тетрагидрофурана, циклопентанона, ацетонитрила, пиридина и других соединений на поверхности аэросила. Для интерпретации данных ИКС важным является наличие информации не только о концентрации силанольных групп на поверхности силикагеля, но и относительное количество свободных и связанных Si-OH групп. Установлено, что для характеристики участия свободных силанольных групп в процессах адсорбции органических соединений различных классов необходимо проводить дегазацию образцов при температурах 400–450 °C и выше, чтобы обеспечить присутствие на поверхности свободных OH-групп, характеризующихся более симметричной полосой поглощения в ИК-спектрах.

Изменения сорбционных свойств поверхности кремнеземных сорбентов в целях улучшения их аналитических характеристик для хроматографического применения

можно достичь не только методами химической прививки новых функциональных групп, но и путем адсорбционного модифицирования, в результате которого молекулы модификатора прочно удерживаются на поверхности носителя благодаря взаимодействиям с его функциональными группами [47]. В работах [61-64] методом ИК-Фурье спектроскопии изучено влияние подложки (SiO₂ и Al₂O₃) на процесс хемосорбции ацетилацетонатных комплексов металлов. Показано, что M(acac)_n хемисорбируются газовой фазы поверхности силикагеля благодаря ИЗ на взаимодействию с поверхностными силанольными группами. Спектроскопические исследования адсорбции 8-хинолинольных, 8-хинолинтиольных, β-дикетонатных комплексов металлов на поверхности силикагеля, проведенные авторами [65] показали, что хелатные модификаторы взаимодействуют с Бренстедовскими центрами SiO₂ посредствам образования водородных связей.

1.2 Строение и свойства комплексных соединений переходных металлов с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами

Выяснение механизма взаимодействий сорбат-сорбент необходимо не только для создания теоретического описания хроматографических процессов, но и для разработки критериев подбора сорбентов для решения конкретных аналитических задач [33].

Выявление взаимосвязей между электронным строением иона металла в составе комплексного соединения, геометрической конфигурацией комплекса, его устойчивостью и типом и силой межмолекулярных взаимодействий с сорбатами в процессе хроматографического разделения на хелатсодержащем сорбенте является достаточно сложной задачей [10].

Результаты исследования низкотемпературной адсорбции паров азота позволяют рассчитать структурные характеристики модифицированных сорбционных материалов (площадь удельной поверхности, пористость, распределение пор по размерам). Метод газовой хроматографии предоставляет информацию о взаимодействии сорбата с поверхностью сорбента в условиях их практического использования [33]. Полученные хроматографические данные могут быть заложены в основу оценки термодинамических параметров удерживания сорбатов на модифицированных носителях. При этом оценить характер и силу взаимодействий в системе сорбат–модификатор–поверхность носителяя

возможно, в частности, в соответствии с термодинамическими представлениями о полярности и селективности сорбентов. Хроматографическая полярность является одним из основополагающих факторов при выборе сорбента, как для целей аналитического разделения, так и для сорбционного концентрирования.

Способность адсорбента к удерживанию соединений обусловлена уровнем развитости поверхности (главным образом, в случае физической адсорбции), а также центров адсорбции, проявлении специфических наличием активных В межмолекулярных взаимодействий [33]. В газо-адсорбционной хроматографии преимущественно наблюдаются слабые межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия (дисперсионные и электростатические), а также при небольших температурах водородные донорно-акцепторные взаимодействия связи, И комплексообразование [66].

Модифицирование поверхности носителя комплексными соединениями хелатного типа приводит к уменьшению площади удельной поверхности и, соответственно, пористости. Наряду с этим, на поверхности полученных материалов образуются центры, способные специфически взаимодействовать с молекулами адсорбатов. При этом, наиболее значимыми факторами, от которых зависят хроматографические свойства хелатсодержащих адсорбентов, считаются природа металла, распределение электронной плотности и геометрия комплекса после закрепления его на поверхности носителя [8].

Плоские и октаэдрические комплексы, в состав которых входят азот- или кислородсодержащие органические лиганды, часто имеющие в своей структуре ароматические фрагметы (8-оксихинолинаты, β-дикетонаты, комплексы с дикарбоновыми кислотами и др.) благодаря существованию в их молекулах сразу нескольких активных центров, наиболее интересны для применения в практике газохроматографического анализа. В качестве металлов, входящих в состав комплекса, во многом целесообразно использование двузарядных ионов переходных элементов, которые способны к проявлению электростатических взаимодействий, а также могут специфично удерживать молекулы, склонные к π-комплексообразованию.

Комплексы кобальта(II) (электронная конфигурация d⁷) достаточно лабильны и разнообразны. Наиболее типичны высокоспиновые октаэдрические комплексы. Так, бидентатные N-донорные лиганды образуют октаэдрические катионные комплексы [Co(L–L)₃]²⁺. Часто октаэдрическая координация достигается благодаря образованию

тетрамеров (например, в случае Co(acac)₂). Тетраэдрические комплексы также обычны, причем с кобальтом(II) они образуются легче, чем с катионом любого другого истинно переходного элемента [67].

Координационное число Ni^{II} (электронная оболочка d⁸) редко превышает 6, а его основные типы координационной геометрии – октаэдр и квадрат (KЧ 4), примеров тригональной бипирамиды (KЧ 5), квадратной пирамиды (KЧ 5) и тетраэдра (KЧ 4) немного [67]. Все октаэдрические комплексы имеют два неспаренных электрона, что позволяет реализовывать донорно-акцепторные взаимодействия с молекулами сорбатов как за счет электронов, так и с участием вакантных d-орбиталей [8]. Плоские квадратные комплексы Ni^{II} имеют склонность изменять геометрическую конфигурацию в присутствии таких координирующих молекул как, например, пиридин, что приводит к образованию октаэдрических комплексов путем присоединения к квадратному комплексу двух дополнительных молекул [67]. Такого рода процесс может протекать непосредственно в ходе газохроматографического анализа на стадии удерживания электронодонорных молекул сорбатов.

Ион меди(II) (электронная оболочка d⁹) также широко применяется при синтезе комплексных соединений для целей газовой хроматографии ввиду их геометрического разнообразия. Наиболее часто для меди(II) встречаются КЧ 4, 5 и 6. Однако геометрия редко бывает правильной, и не всегда можно различить плоско-квадратную и тетрагонально-искаженную октаэдрическую координацию [67]. Так, в октаэдрическом комплексе два транс–расстояния металл–лиганд увеличены по сравнению с четырьмя другими, в отличае от аналогичных соединений никеля [8].

Исходя из физико-химических и структурных свойств внутрикомплексных соединений различных металлов, можно предположить, что при модифицировании ими сорбентов особые свойства полученных материалов основаны на процессах внешнесферного комплексообразования И электростатического взаимодействия. Особенности строения модифицирующих комплексов обуславливают различия в хроматографических свойствах модифицированных сорбентов. В случае если модифицирующие комплексы образуют ассоциаты или полимеры, хроматографические свойства сорбентов не всегда постоянны при различных температурах. Также в присутствии сильных доноров (вода, этанол, пиридин) ассоциаты часто имеют склонность разрушаться с образованием мономерных комплексов с заменой одного или

нескольких лигандов на электронодонорную молекулу. Влияние строения и свойств разнообразных комплексных соединений на процессы газохроматографического разделения еще не достаточно полно изучены.

1.2.1 8-Оксихинолинаты

8-Оксихинолин (8-гидроксихинолин, оксин, HOxh) представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с характерным запахом; плохо растворим в воде, растворим в хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире, легко летуч с парами воды [68].



Рисунок 1.1 – Строение молекулы 8-оксихинолина

Гидроксильная группа и гетероциклический азот в составе молекулы (Рисунок 1.1) определяют химико-аналитические свойства 8-оксихинолина, который образует внутрикомплексные соединения большинством металлов периодической таблицы, являясь вторым по важности хелатирующим агентом после ЭДТА [69]. Авторы работы [70] установили, что устойчивость оксинатов металлов уменьшается в порядке:

> Pd > Cu > Ni > Co, Zn > Cd > Fe > Mnустойчивый \longleftarrow \longrightarrow неустойчивый

В работе [71] подробно изучено комплексообразование двухвалентного кобальта с 8-оксихинолином. Показано, что реакция 8-оксихинолина с солями Co(II) в этанольном растворе в зависимости от условий ее проведения приводит к образованию различных типов комплексных соединений. Так, если в качестве соли кобальта использовать Co(NO₃)₂·6H₂O, то при мольном соотношении с HOxh не более чем 1:1 при кипячении образуются красные кристаллы состава [Co₂(Oxh)₃NO₃]. Реакция 4 моль HOxh с 1 моль Co(NO₃)₂·6H₂O в этанольном растворе при комнатной температуре приводит к образованию оранжевых кристаллов [Co(Oxh)(HOxh)₂](NO₃). Если для реакции комплексообразвания использовать CoCl₂·6H₂O, то состав комплекса с HOxh будет более сложным, т. к. атомы хлора, также как и молекулы HOxh могут образовывать мостиковые связи между атомами кобальта.

Самый распространенный комплекс Co(II) и 8-оксихинолина – бис-(8гидроксихинолинато)кобальт(II) дигидрат желто-оранжевого цвета. Атомы кислорода и азота двух анионов располагаются в вершинах квадрата вокруг атома кобальта, две молекулы воды над и под плоскостью квадрата завершают октаэдрическое строение хелата. Молекулы воды не удаляются путем сушки комплекса при 100 °C, но удаляются путем азеотропной перегонки с бензолом или в результате их замещения другими лигандами, проявляющими более основные свойства [71].

Согласно работе [72], безводные 8-оксихинолинатные комплексы никеля имеют плоское строение, но легко присоединяют две молекулы воды или органических основных лигандов типа пиридина, образуя октаэдры.

В работе [73] показано, что существуют две формы осадка оксината меди(II): α форма (неустойчивая волокнистая структура) и β -форма (устойчивая, включающая тетрагональные, гексагональные и октаэдрические структуры). По данным рентгеноструктурного анализа [74] ион Cu²⁺ связан с двумя анионами 8-оксихинолина через гидроксильный кислород и атом азота, причем анионы находятся в транс-позиции по отношению друг к другу. β -Форма безводного оксината меди представляет собой димерную структуру, в которой атом меди является пятикоординированным (четыре связи с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота и одна – с атомом кислорода соседнего комплекса) (Рисунок 1.2).

8-Оксихинолинат меди(II), гидратированный двумя молекулами воды имеет искаженную октаэдрическую геометрию, где медь является шестикоординированой (двумя анионами N,O-бидентатного лиганда и двумя молекулами воды) [75].

В работах [76–79] методом ИК-спектроскопии изучено строение 8оксихинолинатных комплексов металлов, а также процессы их дегидратации и термической деструкции методом ТГ-ДСК анализа.



Рисунок 1.2 – Проекция двух молекул безводного 8-оксихинолината меди(II) на плоскость (001)

1.2.2 1-Фенилазо-2-нафтолаты

1-Фенилазо-2-нафтол (Судан 1, Sudan I) – краситель красно-оранжевого цвета; плохо растворим в воде (0,5 г/л при 30 °С), растворим в этаноле, диметилсульфоксиде, этилацетате, тетрахлорметане, ацетоне, бензоле [80].

Молекулы 1-фенилазо-2-нафтола существуют в двух таутомерных формах: азо- и гидразо- (Рисунок 1.3), которые стабилизированы за счет внутримолекулярной водородной связи. Смещение равновесия между формами происходит при изменении полярности растворителя [81].



I_A – азо-форма, I_H – гидразо-форма Рисунок 1.3 – Таутомерные формы 1-фенилазо-2-нафтола

Реакция 1-фенилазо-2-нафтола с солями 3d-металлов Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} приводит к образованию комплексов состава 2:1 (L:M^{II}) и протекает с потерей одного протона в молекуле азосоединения. В образовании координационной связи с металлом участвуют атом кислорода и один атом азота азо-группы каждого лиганда (Рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – 1-Фенилазо-2-нафтолат металла (II)

Работы [82, 83] посвящены изучению строения комплекса 1-фенилазо-2-нафтола с кобальтом(II). Установлено, что при действии на безводные галоидные соли кобальта 1фенилазо-2-нафтола (LH) в сухом этаноле образуются октаэдрические комплексы состава $\text{Co}^{II}X(\text{LH})_2X_2$, где X – галоген, которые при обработке ацетатом натрия легко переходят в тетраэдрические состава $\text{Co}^{II}(\text{L})_2$. Хелатные комплексы Судана 1 с никелем и медью согласно данным, полученным авторами [84, 85], имеют плоскую квадратную координацию с длинами связи Ni–O – 1,843 Å, Ni–N – 1,911 Å и Cu–O – 1,877 Å, Cu–N – 1,918 Å, валентные углы O1NiN1 и O1CuN1 составляют 90,01° и 89,58° соответственно.

1.2.3 2-Нитрозо-1-нафтолаты

2-Нитрозо-1-нафтол (2-nqoH) представляет собой кристаллы желтого цвета, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, растворах щелочей и не растворимые в воде; существует в виде смеси двух таутомеров: нитрозоформы (I) и хиноноксимной (II) формы (Рисунок 1.5) [86].



Рисунок 1.5 – Таутомерные формы 2-нитрозо-1-нафтола

Нитрозонафтолы являются одними из эффективных хелатирующих агентов, способных образовывать стойкие инертные комплексы с большинством металлов. Прочность образуемых комплексов металлов определяется, прежде всего, природой центрального атома – степенью окисления, размерами, электронной структурой и электроотрицательностью. Наиболее изучены комплексы с катионами переходных металлов (например, Cr, Co, Cu, Ni), с которыми образуются интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения (Рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – 2-Нитрозо-1-нафтолат металла (II)

Реакция хлорида двухвалентного кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом в метаноле приводит к образованию комплексного соединения состава 1:3 (Co(2-nqo)₃) красного цвета [87]. Комплексообразование никеля(II) с 2-nqoH приводит к продукту Ni(2-nqo)₂ [88] с двумя пятичленными хелатными кольцами, образующими плоскую квадратную координацию. Медные(II) комплексы 2-нирозо-1-нафтола также имеют стехиометрию 1:2 и в зависимости от условий синтеза возможно присутствие в координационной сфере Cu(2-nqo)₂ одной молекулы воды [89]. Данными рентгеноструктурного анализа подтверждена [90] плоско-квадратная координация Cu²⁺ с двумя атомами азота оксимных И двумя атомами кислорода нафтольных групп лигандов, характеризующуюся длинами связей Cu–N – 1,98 Å, Cu–O – 1,97 Å.

1.2.4 Бигуанидные комплексы

Бигуанид (Рисунок 1.7 (а)) и его производные взаимодействуют с большинством переходных металлов с образованием стабильных яркоокрашенных хелатных комплексов. Бигуанид проявляет свойства бидентатного лиганда, в его структуре присутствует азот в составе имино- (N^2, N^4) и аминогрупп (N^1, N^5) , способных участвовать в координации центрального иона металла. С участием двух бигуанидных лигандов образуются плоские квадратные комплексы (Рисунок 1.7 (б)), при формировании октаэдрических хелатов на один ион металла приходится три бигуанидных лиганда. Большинство комплексов переходных элементов с бигуанидом и его производными имеют катионную природу с гидроксильной группой или кислотным анионом, выступающими в качестве противоионов [91].



Рисунок 1.7 – Бигуанид (а), бисбигуанидный комплекс М = Ni(II), Cu(II), X = одновалентный анион (б)

Комплексные соединения меди(II) с лигандами бигуанидного типа представляют собой красные, красно-розовые или красно-фиолетовые кристаллы, плохо растворимые в воде. Все они обладают парамагнитными свойствами, разрушаются в кислой среде, но устойчивы в щелочах. Гидроксиды бис-бигуанида меди(II) [Cu(BgH)₂](OH)₂ образуют безводные комплексы Cu(Bg)₂ в результате дегидратации при 110 °C [91, 92].

Аналогично меди(II), никель(II) образует бис-бигуанидные плоскоквадратные комплексы, большинство из которых имеет оранжевую или желтую окраску, редко – красную. Имеют сходную растворимость и устойчивость с медными комплексами, но проявляют диамагнитные свойства [91, 92].

1.3 Газовая экстракция и сорбционное концентрирование

Одной актуальных аналитической ИЗ задач химии является создание высокоэффективных методик концентрирования следов органических соединенийзагрязнителей окружающей среды [93]. К широко распространенным методам пробоподготовки при анализе конденсированных объектов относится динамическая газовая экстракция (продувка с последующим улавливанием, стриппинг, Purge and Trap) [94 – 97] особенно в целях предварительного концентрирования примесных органических соединений с их последующим газохроматографическим определением. Процедура газовой экстракции осуществляется путем пропускания через жидкий или твердый образец газа-экстрагента (воздух, азот, гелий и др.) в виде непрерывного потока с последующим улавливанием захваченных им летучих компонентов на ловушке, заполненной сорбентом и/или криогенной ловушке; десорбция сконцентрированных

соединений обычно осуществляется термическим методом. Такая методика подходит для концентрирования низкомолекулярных среднелетучих (с температурой кипения до 200 °C) органических соединений на уровне ppb [98–101].

Вариантом динамической газовой экстракции считается метод «замкнутой петли», который заключается в циркулировании фиксированного объема гза-экстрагента в течение определенного времени и через пробу (обычно нагреваемую), и через ловушку с сорбентом [102].

Показатели, характеризующие эффективность концентрирования (степень извлечения аналита, коэффициент концентрирования, оптимальное время концентрирования и др.) зависят от совместного влияния на процесс кинетических и термодинамических факторов [103]. Уменьшение размеров частиц адсорбента в ловушке-концентраторе, увеличение длины слоя адсорбента и уменьшение скорости пропускания газа-экстрагента способствуют возрастанию эффективности извлечения аналитов за счет кинетических факторов. При этом наличие мелких пор, с одной стороны, приводит к увеличению коэффициента распределения за счет пристеночного эффекта и большей площади поверхности, а с другой – снижению коэффициента диффузии в порах. Большинство исследователей отмечают, что использование адсорбентов с удельной площадью поверхности 100–200 м²/г, диаметром пор 0,3–2,0 нм является оптимальным [103]. Увеличение температуры в большинстве случаев снижает эффективность сорбции. Следует учитывать также возможность конкурентновытеснительной адсорбции - десорбции в процессе концентрирования образцов [94].

сорбционного Выбор материала заполнения трубки-концентратора для определяется природой концентрируемых соединений, особенностями ИХ межмолекулярных взаимодействий с сорбентом (Рисунок 1.8) [104]. При этом адсорбция протекать обратимо, должна не сопровождаться химическими превращениями. Важными характеристиками сорбента для концентрирования являются его сорбционная емкость, термостойкость и малое сродство к воде [105].



Рисунок 1.8 – Классификация адсорбентов для концентрирования

настоящее время для сорбционного концентрирования микропримесей В применяют полимерные сорбенты, графитированную термическую сажу, силикагели, оксид алюминия и др. [106-109]. Необходимость использования растворителей для десорбции аналитов, необратимость сорбции некоторых соединений с графитированных саж, молекулярных сит, активированного угля ограничивает их применение для концентрирования микропримесей. Силикагели применяют для концентрирования широкого круга соединений, однако они склонны необратимо улавливать сильные органические основания, легко полимеризующиеся соединения, а также чувствительны к парам воды. Также относительно низкая скорость массообмена при концентрировании объемно-пористых сорбентов с использованием традиционных препятствует экспрессности процесса, что в последние годы привело к разработке и активному использованию модифицированных, поверхностно-пористых, поверхностно-слойных сорбентов для задач сорбционного концентрирования [110-112].

Глава 2 Объекты исследования, методики приготовления хелатсодержащих сорбентов и исследования их физико-химических свойств

2.1 Объекты исследования

Для создания хелатсодержащих хроматографических материалов в качестве основы использовали силикагель марки Силохром С-80, который относится к классу аэросилогелей – синтетических макропористых кремнеземов, представляет собой белые частицы неправильной формы. Обладает высокой механической прочностью, термостойкостью (500–600 °C), характеризуется высокой степенью химической чистоты (низким содержанием каталитически активных оксидов железа, алюминия и других примесей), геометрически весьма однороден [113].

Высокая термостойкость Силохрома С-80 позволяет использовать данный адсорбент для газохроматографического разделения высококипящих органических соединений предельного и ароматического рядов, однако силанольные группы, а также электронодонорные силоксановые группы на его поверхности обеспечивают высокую хроматографического материала. Использование полярность необработанного Силохрома С-80 в газо-адсорбционной хроматографии несколько ограничено в связи с полярных соединений, высокими параметрами удерживания размыванием И асимметрией хроматографических пиков.

С целью оптимизации полярности и получения селективных по отношению к более широкому кругу органических соединений сорбентов в качестве модификаторов поверхности Силохрома С-80 были выбраны синтезированные нами 8-оксихинолинаты, 2-нирозо-1-нафтолаты, 1-фенилазо-2-нафтолаты кобальта, никеля и меди, а также ряд внутрикомплексных соединений с бигуанидными лигандами, синтезированных в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Выбор модифицирующих агентов обусловлен электронным строением комплексных соединений, наличием в их составе d-элементов, донорных атомов азота, кислорода, кратных связей и π-систем, благодаря чему можно существенно влиять на силу и характер специфических межмолекулярных взаимодействий хелатных комплексов с молекулами сорбатов. Наряду с возможностью их равномерного

нанесения на поверхность силикагеля, важными факторами являются также достаточно высокая термическая устойчивость комплексных соединений, что позволяет использовать полученные хроматографические материалы в широком интервале рабочих температур колонок.

2.2 Приготовление сорбентов

хроматографических сорбентов Для создания использовали следующие химические реактивы: силикагель марки Силохром С-80 (фракция 0,200 – 0,355 мм); хлорид меди (CuCl₂·2H₂O), ч; (сульфат меди (CuSO₄·5H₂O), ч.; ацетат меди хлорид кобальта (CoCl₂·6H₂O), ч.д.а.; $(Cu(CH_3COO)_2),$ ч.; ацетат кобальта $(Co(CH_3COO)_2)$, ч; хлорид никеля (NiCl₂·6H₂O), ч; ацетат никеля (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O), ч.; орто-оксихинолин (C₉H₇NO), ч.; 2-нитрозо-1-нафтол (C₁₀H₇NO₂), ч; 2-нафтол (C₁₀H₈O), ч.д.а.; анилин (C₆H₇N), ч.д.а.; диэтиловый эфир (C₄H₁₀O), х.ч.; этанол (C₂H₅OH), 96 %; хлороформ (CHCl₃), х.ч.; N,N-диметилформамид ((CH₃)₂NCOH), о.с.ч. ацетат аммония (CH₃COONH₄), ч.; ледяная уксусная кислота (CH₃COOH) х.ч.; аммиак водный раствор (NH₃·H₂O), х.ч.; нитрит натрия (NaNO₂), х.ч; гидроксид натрия (NaOH), ч; соляная кислота концентрированная (HCl), х.ч.; мочевина (CH₄ON₂), ч: бидистиллированная вода (H₂O).

2.2.1 Синтез комплексных соединений

2.2.1.1 8-Оксихинолинаты кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

Проведен синтез 8-оксихинолинатных комплексов M(Oxh)₂, где M = Co(II), Ni(II) и Cu(II), согласно схеме:



*Синтез Co(Oxh)*₂ [71]. К раствору CoCl₂·6H₂O (1,904 г, 0,008 моль) в воде (16 мл) прибавляли 8-оксихинолин (2,32 г, 0,016 моль), растворенный в этаноле (16 мл).

Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 110 °C. Выход составил 1,4 г (39 %).

Синтез Ni(Oxh)₂ [69]. К горячему раствору 1,74 г (0,012 моль) 8-оксихинолина в 120 мл 1М уксусной кислоты прибавляли раствор комплексообразователя, приготовленного из 1,494 г (0,006 моль) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O и 90 мл 20 % водного раствора ацетата аммония. Выделившийся осадок цвета отфильтровывали, промывали кипящей водой и сушили при 110 °C. Выход составил 1,9 г (95 %).

Синтез $Cu(Oxh)_2$ [69]. К 20 мл горячего раствора 2,17 г (0,015моль) 8оксихинолина в этаноле, подкисленного несколькими каплями ледяной уксусной кислоты, добавляли 100 мл раствора, приготовленного из 1,36 г (0,0075моль) ацетата меди(II) и 14,6 г (0,225моль) ацетата аммония. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом, диэтиловым эфиром и сушили при 110 °C. Выход составил 1,5 г (70 %).

2.2.1.2 1-Фенилазо-2-нафтолаты кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

Синтез лиганда – 1-фенилазо-2-нафтола осуществляли на основе β-нафтола в два этапа с помощью реакций диазотирования и азосочетания.

Реакция диазотирования протекает при взаимодействии амина с азотистой кислотой. В целях увеличения реакционной способности HNO_2 реакции с аминами проводят в присутствии сильных минеральных кислот (например, HCl). При этом происходят протонирование кислорода гидроксильной группы, генерирование нитрозий-катиона и отщепление воды [114]: $O=N-OH + H^+ \leftrightarrow O=N-O^+H_2 \leftrightarrow O=N^+ + H_2O$.

Далее катион нитрозония взаимодействует с кислородом гидроксильной группы второй молекулы азотистой ксилоты, происходит регенерация протона и образуется триоксид диазота [114]: $O=N^+ + H-O-N=O \rightarrow [O=N-O^+H-N=O] \xrightarrow{}_{H^+} O=N-O-N=O$, где дефицит электронной плотности на атомах азота больше, чем в HNO₂, а избыточная электронная плотность сосредоточена на крайних атомах кислорода. N₂O₃ может выступать как бифункциональный реагент, который электрофильно атакует атом азота амина, образует с ним ковалентную связь, а также принимает протон образующийся в процессе реакции [114]. Ароматические амины диазотируют «прямым» методом (Рисунок 2.1) [114], для чего предватиельно растворяют амин (1 моль) в минеральной кислоте (3 моль) и постепенно вводят в него при охлаждении до 0 °С раствора нитрита натрия (1 моль). Данный метод используют при диазотировании анилинов, моногалоген- и нитроанилинов, толуидинов, соли которых водорастворимы.



Рисунок 2.1 – Схема реакции диазотирования анилина

Реакция азосочетания с высокоосновными ароматическими соединениями является типичной реакцией электрофильного замещения, где электрофильной частицой является диазоний-катион (Рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Схема реакции азосочетания с 2-нафтолом

Реакция азосочетания протекает по ионному механизму и идет с высокой скоростью только на холоду [114].

Синтез 1-фенилазо-2-нафтола [115–118]:

1) Приготовление раствора нитрита натрия: 2,8 г NaNO₂ растворяли в 28 мл дистиллированной воды; раствор охлаждали до 0 °С на ледяной бане.

2) Приготовление раствора гидроксида натрия: 4 г NaOH растворяли в 40 мл дистиллированной воды.

3) Приготовление раствора солянокислого анилина: к 3,72 мл анилина (3,64 г, 0,04 моль) добавляли 18,6 мл дистиллированной воды и 9,3 мл HCl (конц); раствор охлаждали до 0 °C на ледяной бане.
4) Приготовление раствора 2-нафтола: к раствору 5,8 г (0,04 моль) 2-нафтола в 38,7 мл дистиллированной воды добавляли 38,7 мл раствора NaOH (пункт 2); полученный раствор охлаждали до 0 °C в ледяной бане.

5) Реакция диазотирования (приготовление хлористого бензоилдиазония): к солянокислому раствору анилина (пункт 3) по каплям добавляли раствор нитрита натрия (пункт 1) при постоянном перемешивании. Небходимо проводить реакцию в ледяной бане и не допускать повышение температуры реакционной смеси выше 10 °C.

6) Полученный в пункте 5 раствор проверяли на избыток HNO₂: каплю раствора помещали на йод-крахмальную бумагу. Посинение бумаги свидетельствует о наличии в растворе избытка азотистой кислоты, который необходимо удалить, для чего к раствору соли диазония (пункт 5) медленно небольшими порциями добавляли мочевину:

 $CO(NH_2)_2 + 2 HNO_2 = CO_2 + 2 N_2 + 3 H_2O$

до отрицательной реакции по йод-крахмальной бумаге.

7) Реакция азосочетания: раствор соли диазония (пункт 5) по каплям при постоянном перемешивании добавляли к раствору 2-нафтола (пункт 4) в ледяной бане (температура реакции 0–5 °C). Наблюдали выпадение осадка 1-фенилазо-2-нафтола ярко-красного цвета, продолжали перемешивание в течение 30 минут.

8) Полученный продукт отфильтровывали, промывали ледяной дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре. Краситель перекристаллизовывали из этанола, осуществляли контроль чистоты по температуре плавления (T_{пл} (Cyдaн 1) = 131–132 °C). Выход составил 5,95 г (60 %).

Синтез 1-фенилазо-2-нафтольных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) был проведен по следующей схеме:



*Синтез Co(SudanI)*₂ [82]. 70 мл горячего водного раствора Co(CH₃COO)₂·4H₂O (1,17 г, 0,0045 моль) по каплям при перемешивании прибавляли к 200 мл кипящего этанольного раствора 1-фенилазо-2-нафтола (2,33 г, 0,009 моль). Реакционную смесь

кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Образовавшийся продукт красно-оранжевого цвета отфильтровывали и промывали несколькими порциями горячего этанола, сушили при 100 °C. Выход составил 1,57 г (60 %).

Синтез $Ni(SudanI)_2$ [84]: 80 мл горячего этанольного раствора 1-фенилазо-2нафтола (1,05 г, 0,004 моль) по каплям при перемешивании прибавляли к горячему раствору NiCl₂·6H₂O (0,50 г, 0,002 моль) в 50 мл воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Образовавшийся осадок краснооранжевого цвета отфильтровывали и промывали несколькими порциями горячего этанола, сушили при 100 °C. Выход составил 1,02 г (92 %).

Синтез $Cu(SudanI)_2$ [85]: 170 мл горячего этанольного раствора 1-фенилазо-2нафтола (1,96 г, 0,008 моль) по каплям при перемешивании прибавляли к горячему раствору $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,67 г, 0,004 моль) в 50 мл воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Образовавшийся осадок краснооранжевого цвета отфильтровывали и промывали несколькими порциями горячего этанола, сушили при 100 °C. Выход составил 1,83 г (83 %).

2.2.1.3 2-Нитрозо-1-нафтолаты кобальта(III), никеля(II) и меди(II)

Синтез 2-нитрозо-1-нафтолатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) был проведен по схеме:



Синтез $Co(2-nqo)_3$ [87]. К раствору 2-нитрозо-1-нафтола (3,03 г, 0,017 моль) в 100 мл этанола добавляли при перемешивании раствор $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,20 г, 0,005 моль) в 30 мл этанола, смесь продолжали перемешивать в течение 3 ч. Выделившийся в виде осадка винно-красного цвета комплекс отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °C. Выход составил 1,89 г (80%).

Синтез Ni(2-nqo)₂ [86, 88]. Раствор 2-нитрозо-1-нафтола (2,00 г, 0,011 моль) в 200 мл смеси этанол-вода (1:1) по каплям при перемешивании добавляли к раствору NiCl₂·6H₂O (1,10 г, 0,005 моль) в 50 мл дистиллированной воды, подщелаченной 0,1 мл

концентрированного раствора аммиака. Образовавшийся красный осадок хелата отфильтровывали через 48 часов, промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °C. Выход составил 1,17 г (48%).

Синтез Си(2-nqo)₂ [89]. Раствор лиганда (1,90 г, 0,011 моль) в 60 мл раствора уксусная кислота-вода (1:1) по каплям при перемешивании прибавляли к водному раствору CuSO₄·5H₂O (1,25 г, 0,005 моль), продолжали перемешивание в течение 6 часов. Далее красный осадок комплексного соединения отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, сушили при 100 °C. Выход составил 1,02 г (43%).

2.2.1.4 N¹-Замещенные бигуанидные комплексы никеля(II) и меди(II)

Бигуанидные комплексные соединения Ni(II) и Cu(II), условно обозначенные КС 1–КС 4 (Рисунок 2.3), были предоставлены В. П. Кириным, С. Н. Конченко для исследования их применимости в качестве модификаторов газохроматографических сорбентов. Комплексные соединения были синтезированы в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН на основе пентагидрата сульфата меди(II) (CuSO₄·5H₂O) или гексагидрата хлорида никеля(II) (NiCl₂·6H₂O) и соответствующего хлорида бигуанидиния согласно методике [92].



Рисунок 2.3 – N¹-Замещенные бигуанидные комплексы и их условные обозначения

2.2.2 Модифицирование Силохрома С-80 хелатами металлов

Хелатные комплексы металлов наносили на поверхность Силохрома С-80 из раствора методом постепенного испарения растворителя [119] в количестве 4 % от массы твердого носителя. 8-Оксихинолинат меди(II) наносили из этанольного раствора, для нанесения 8-оксихинолинатов кобальта(II) и никеля(II), 2-нитрозо-1-нафтолатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II), а также КС 1–КС 4 использовали их растворы в диметилформамиде ввиду малой растворимости комплексов в этиловом спирте и других более летучих растворителях. 1-Фенилазо-2-нафтолаты кобальта(II), никеля(II) и

40

меди(II) наносили из хлороформа. Перечень приготовленных хроматографических материалов приведен в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Модифицированные хроматографические сорбенты и их условные обозначения

N⁰	Обозначение сорбента	Комплексное соединение-модификатор				
0	C-80		_			
1	$C-80 + Co(Oxh)_2$	8-оксихинолинат кобальта(II)	Co(C ₉ H ₆ NO) ₂			
2	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	8-оксихинолинат никеля(II)	Ni(C ₉ H ₆ NO) ₂			
3	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	8-оксихинолинат меди(II)	Cu(C ₉ H ₆ NO) ₂			
4	$C-80 + Co(SudanI)_2$	1-фенилазо-2-нафтолат кобальта(II)	$Co(C_6H_{11}N_2O_2)_2$	N N		
5	$C-80 + Ni(SudanI)_2$	1-фенилазо-2-нафтолат никеля(II)	$Ni(C_6H_{11}N_2O_2)_2$	N N N		
6	$C-80 + Cu(SudanI)_2$	1-фенилазо-2-нафтолат меди(II)	$Cu(C_6H_{11}N_2O_2)_2$			
7	$C-80 + Co(2-nqo)_3$	2-нитрозо-1-нафтолат кобальта(III)	Co(C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₃			
8	$C-80 + Ni(2-nqo)_2$	2-нитрозо-1-нафтолат никеля(II)	Ni(C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂			
9	$C-80 + Cu(2-nqo)_2$	2-нитрозо-1-нафтолат меди(II)	$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$	0		
10	C-80 + KC 1	N ¹ -диметилбигуанид никеля(II)	Ni(C ₄ H ₁₁ N ₅) ₂ (OH) ₂			
11	C-80 + KC 2	N ¹ -изобутилбигуанид никеля(II)	Ni(C ₆ H ₁₅ N ₅) ₂ (OH) ₂	- on Photor 2.2		
12	C-80 + KC 3	N ¹ -морфолинилбигуанид меди(II)	Cu(C ₆ H ₁₃ N ₅ O ₂) ₂ (OH	() ₂		
13	C-80 + KC 4	N ¹ -н-пропилбигуанид меди(II)	$Cu(C_5H_{13}N_5)_2SO_4$			

2.3 Методы исследования

2.3.1 ИК- и КР-спектроскопия

Синтезированные комплексные соединения переходных металлов были изучены методом ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с использованием фурьеспектрометра «Cary 600» (Agilent Technologies), а также на КР-спектрометре «Senterra» (Bruker), оснащенном микроскопом Olympus BX51 были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния, которые возбуждались лазером 538 нм мощностью 2 мВт.

2.3.2 Термический анализ

Диапазон рабочих температур, полученных путем модифицирования Силохрома С-80 сорбционных материалов, определяется свойствами наносимого хелата, который, как правило, менее термически стабилен, чем исходный силикагель. Термическая устойчивость была синтезированных комплексных соединений исследована методом термогравиметрического анализа на приборе «Netzsch STA 449C» в интервале температур 25°-600 °С (900 °С) со скоростью нагрева 10 °/мин в воздушной, а также инертной атмосферах. Перед проведением термического анализа все образцы синтезированных хелатов высушивались в сушильном шкафу при 110 °C в течение 5 часов.

2.3.3 Растровая электронная микроскопия

Исследование поверхности исходного и хелатсодержащих сорбентов получена с помощью метода растровой электронной микроскопии на приборе «Hitaci TM 3000» при ускоряющим напряжении 15 кВ с приставкой для энергодисперсионного микроанализа «QUANTAX 70».

2.3.4 Элементный анализ

Элементный состав силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, исследован РФА на рентгеновском флуоресцентном спектрометре «XRF-1800» (Shimadzu). Источник возбуждающего излучения – рентгеновская трубка с

родиевым анодом, анодное напряжение – 40 кВ, анодный ток – 95 мА. В ходе рентгенофлуоресцентного анализа определяли процентне содержание элементов по регистрируемой интенсивности спектральных линий Кα.

Также элементный анализ хелатсодержащих силохромов был проведен на HCNSанализаторе «Euro EA-3000» (Eurovector, Италия). Массовые доли водорода, углерода, азота рассчитаны на основе количественного хроматографического определения CO₂, N₂, и H₂O, образовавшихся в результате последовательности каталитических реакций, проводимых для полного сгорания образца и удаления мешающих продуктов.

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование химического состава поверхности силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами кобальта(II), никеля(II) и меди(II), было проведено методом РФЭС фотоэлектронном спектрометре «Surface Nano Analysis GmbH» на (SPECS), полусферическим анализатором PHOIBOS-150, оснащенным рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,74$ эВ). Для учета эффекта зарядки исходных образцов использовали спектр Si2p оксида кремния SiO₂, входящего в состав носителя (Е_{св} = 103,3 эВ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие: после вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Форма пиков в спектрах Si2p, O1s, C1s, N1s, Ni2p, Co2p и Cu2p аппроксимировалась симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца.

2.3.6 Адсорбционная порометрия

Определение площади удельной поверхности (S_{уд}) сорбентов проводили на основе данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на

анализаторе «TriStar 3020» (Micrometrics). Предварительно навески образцов подвергали дегазации в вакууме при 150 °C в течение двух часов. Для расчета S_{уд} из адсорбционных данных использовали многоточечный метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Линейная форма уравнения БЭТ имеет вид [120]:

$$\frac{P/P_0}{a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0},\tag{1}$$

где P/P_0 – относительное давление (P – равновесное давление, P₀ – давление насыщенного пара азота при температуре адсорбции); *a* – величина адсорбции (количество адсорбированного азота при равновесном давлении, см³/г); *a_m* – емкость монослоя (количество адсорбированного азота, достаточного для формирования на поверхности монослоя, см³/г); C – константа БЭТ, связанная с теплотой адсорбции и зависящая от природы поверхности.

Величина *a_m*, найденная на основе графической зависимости уравнения (1) позволяет вычислить значение площади удельной поверхности (в м²/г):

$$S = S_0 \cdot a_m \cdot N_A,\tag{2}$$

где S_0 – величина посадочной площадки молекулы адсорбата (для азота $S_0 = 0,162$ нм²); N_A – число Авогадро.

Определение пористости и распределения пор по размерам проводили по анализу десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции паров азота программным методом Баррета, Джойнера и Халенды (ВЈН) [121].

Фрактальную размерность d поверхности исходного Силохрома С-80 и хелатсодержащих адсорбентов на его основе рассчитывали по модифицированному уравнению БЭТ [122]:

$$a = a_m \frac{C \cdot P_{P^0}}{1 - P_{P^0} + C \cdot P_{P^0}} \cdot \frac{1}{(1 - P_{P^0})^{\alpha}},$$
(3)

где $\alpha = 3 - d$ находили по тангенсу угла наклона графической зависимости в координатах $\log(\frac{a}{a_m} \frac{1-p+c}{c} \frac{p}{p})$ от $-\log(1-p)$, где $p = \frac{P}{P^0}$ – относительное давление.

2.3.7 ИК-спектроскопия адсорбированных молекул

Кислотно-основные центры поверхности модифицированных силикагелей исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов (дейтерированный хлороформ, окись углерода). Образцы прессовали без связующего с помощью гидравлического пресса в таблетки площадью 1×2 см², «толщиной» 10 -20.10⁻³ г/см² с усилием 370 МПа/см². Таблетку образца закрепляли в держателе и помещали в высокотемпературную часть кюветы (Рисунок 2.4) [123], где образец в целях удаления поверхностно адсорбированных молекул и воды вакуумировали [124] при 250 °C в течение 1 часа. Для записи спектров адсорбированных молекул держатель с образцом после его охлаждения перемещали в низкотемпературную часть кюветы с ИК-спектроскопическими окнами и устанавливали на пути хода луча ИК-спектрометра. Для адсорбции СО низкотемпературная часть кюветы оборудована емкостью в виде сосуда Дьюара, которую заполняли жидким азотом. Стекла из CaF₂ защищены от действия холодных температур с помощью проточной водяной рубашки.



1 – окно из CaF₂, 2 – проточная водяная рубашка, 3 – подвижный держатель с образцом, 4 – емкость для хладагента, 5 – трубчатая печь

Рисунок 2.4 – Устройство кювет для измерения ИК-спектров адсорбированных молекул: для температур от -196 до +500 °С (слева); позволяет регистрировать спектры при комнатной температуре (справа).

Дейтерохлороформ адсорбировали при комнатной температуре и давлении 6,5 Торр, ввод адсорбата в кювету осуществляли с помощью микрошприца. Адсорбцию СО проводили при температуре жидкого азота (-196° C) в интервале давлений 0,1-10 Торр, с помощью устройства для порционного напуска адсорбата. ИК-спектры образцов до и после адсорбции молекул зондов регистрировали на Фурье-спектрометре «Shimadzu 8300» (Япония) с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 200. В работе приведены разностные ИК-спектры, полученные вычитанием исходного спектра сорбционного материала из спектра образца, обработанного молекулами-зондами.

Разностные ИК-спектры адсорбированных CDCl₃ разлагали на гауссовы компоненты, по положению которых определяли силу основных центров в единицах сродства к протону [123]:

$$PA = \frac{\log(2265 - \nu_{CD}) + 4,36}{0,0066},\tag{4}$$

где РА – сродство к протону (Proton Affinity), кДж/моль; ν_{CD} – частота максимума полосы поглощения, соответствующего валентным колебаниям С–D, см⁻¹; 2265 – частота валентных колебаний С–D дейтерохлороформа в газовой фазе, см⁻¹.

На основе интегральной интенсивности наблюдаемых полос поглощения валентных колебаний С–D рассчитывали концентрацию протоноакцепторных центров [37]:

$$C = \frac{A}{A_0},$$
(5)

где С – концентрация активного центра, мкмоль/г; A – интегральная интенсивность полосы поглощения, нормированная на массу 1 см² таблетки образца, см/г; A_0 – коэффициент интегрального поглощения, см/мкмоль. Коэффициенты A_0 в зависимости от величины смещения v(CD) рассчитывали по формулам [37]:

$$A_0 = 0,375 + 0,0158(2265 - \nu_{CD}),$$
 если $(2265 - \nu_{CD}) > 13,$ (6)

$$A_0 = 0,125 + 0,034(2265 - \nu_{CD}),$$
 если $(2265 - \nu_{CD}) < 13.$ (7)

Зарегистрированные ИК-спектры адсорбированного СО разлагали на гауссовы компоненты в диапазоне 2050–2210 см⁻¹. По величинам интегральной интенсивности которых проводили оценку концентрации кислотных центров на поверхности сорбентов (С, мкмоль/г), коэффициенты A_0 для комплексов СО с Со(II), Ni(II), Cu(II) и ОН-

группами аэросилогеля приняты равными 0,55, 0,60, 10,0 и 2,6 см/мкмоль соответственно [37].

Оценку теплот образования водородных связей бутанона-2 с силанольными группами поверхности модифицированных материалов проводили по уравнению [37]:

$$\Delta Q_{\rm B.C.} = 1.3 \sqrt{(\Delta \nu_{OH} - 40)} + Q_{\rm KOH, J.}, \tag{8}$$

где $\Delta Q_{\text{в.с.}}$ – теплота образования водородной связи адсорбата с поверхностью кДж/моль, Δv_{OH} – смещение полосы поглощения, отвечающей колебаниям силанольных групп поверхности, $Q_{\text{конд.}}$ – теплота конденсации адсорбата, кДж/моль.

2.3.8 Газовая хроматография

2.3.8.1 Приготовление насадочных хроматографических колонок

В работе использовали металлические наполненные колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м. Были приготовлены 13 колонок с модифицированными сорбентами и одна колонка с исходным Силохромом С-80 (Таблица 2.1).

Предварительно пустую колонку промывали органическим растворителем, в расчете 50 см³ растворителя на метр длины колонки. Ацетон заливали в колонку и выдерживали в течение 30 минут. Затем растворитель выдували из колонки воздухом в вытяжном шкафу и подсоединяли колонку к испарителю хроматографа, не подсоединяя к детектору, просушивали колонку газом-носителем (Не) в термостате при 150 °C в течение 30 минут. Расход газа-носителя 30 мл/мин.

Подготовленную колонку с помощью подсоединенного к одному из ее концов водоструйного насоса заполняли сорбентом, выходные концы колонки закрывали пробками из стекловолокна.

Заполненную колонку подвергали кондиционированию в течение 12–14 часов, для чего ее подсоединяли к испарителю хроматографа (не подсоединяя к детектору), устанавливали скорость газа-носителя 20–30 мл/мин, со скоростью 1 °/мин разогревали термостат до температуры на 10 °C превышающей температуру предполагаемого хроматографирования, но не выходящей за пределы установленной по данным термического анализа максимальной рабочей температуры для сорбента.

2.3.8.2 Определение параметров удерживания тестовых соединений

Исследование хроматографических свойств модифицированных сорбентов проводили на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором и автоматическим дозатором проб, объем проб сорбатов не превышал 0,1 мкл. В качестве газа-носителя применяли гелий (расход 30 см³/мин).

Выбранные в работе в качестве тестовых сорбаты являются представителями различных классов органических соединений: алканы ($H-C_6-H-C_{10}$), замещенные алканы (дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан, 1-нитропропан), алкены (гептен-1), ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол, п-ксилол, псевдокумол, мезитилен, п-цимол, пиридин), спирты (C_1-H-C_4), кетоны (ацетон, метилэтилкетон); все реактивы марки х.ч. российского производства.

Различие в сорбируемости соединений определенного типа отражается на параметрах их удерживания и во многом зависит от типа и силы межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат – сорбент. Характеристики колонок и сорбционных материалов, хроматографические параметры удерживания и разделения определены и приведены в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [126] и общепринятыми в отечественной и зарубежной литературе обозначениями [127, 128].

Время удерживания (t_R) – время от момента ввода пробы в хроматографическую колонку до момента выхода из нее максимальной концентрации анализируемого вещества [129].

Приведенное (исправленное) время удерживания (t'_R) :

$$t'_{R} = t_{R} - t_{0}, (9)$$

где t₀ – время пребывания в хроматографической системе неудерживаемого вещества (метан).

Приведенное время удерживания зависит от скорости газа-носителя, поэтому на практике используют *удерживаемый объем* (V_R) – объем подвижной фазы (гелий), прошедшей через хроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода максимальной концентрации анализируемого вещества [129], который представляет собой произведение времени удерживания на объемную скорость газаносителя (F_c):

$$V_R = t_R \cdot F_C. \tag{10}$$

Приведенный удерживаемый объем (исправленный объем удерживания) V'_R – удерживаемый объем, пересчитанный с учетом поправки на объем подвижной фазы, заполняющей хроматографическую систему (дозатор, переходные соединения, колонка, детектор) и не принимающий участия в элюировании аналита (V_d) [129]:

$$V'_{R} = (t_{r} - t_{0})F_{C} = V_{R} - V_{d}.$$
(11)

Все рассмотренные выше параметры удерживания зависят от случайных небольших колебаний параметров хроматографического анализа, что исключено для относительных параметров удерживания, к которым относятся *индексы Ковача* [129]:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} + 100n,$$
(12)

где $t'_{R(x)}$, $t'_{R(n)}$, $t'_{R(n+1)}$ – приведенные времена удерживания тестового вещества и налканов с числом углеродных атомов n и n+1, элюирующихся до и после исследуемого сорбата.

Относительное время удерживания t_{отн}:

$$t_{\rm oth} = \frac{t_R'}{t_C'},\tag{13}$$

где t'_{C} – приведенное время удерживания стандартного вещества, в качестве которого выбирают соединение с параметрами удерживания, близкими к параметрам исследуемого сорбата [1].

Коэффициент емкости, равен отношению приведенного времени удерживания ко времени удерживания несорбируемого соединения (метан) [1]:

$$K_e = \frac{t_R'}{t_0}.$$
(14)

2.3.8.3 Определение термодинамических характеристик адсорбции, оценка полярности и селективности

Хроматографическую полярность оценивали по модифицированной системе Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) как разность логарифмических индексов удерживания Ковача на исследуемом сорбенте и неполярном Карбопаке В для пяти тестовых соединений различных классов: бензола (х), этанола (у), метилэтилкетона (z), 1нитропропана (u) и пиридина (s) (Таблица 2.2). Коэффициенты Роршнайдера определяли по формуле [130]:

$$\Delta I = \frac{I_x - I_{\text{КарболакB}}}{100},\tag{15}$$

где ΔI – мера полярности исследуемого сорбента по данному веществу; I_x и $I_{KарбопакB}$ – индексы Ковача вещества на исследуемом сорбенте и Карбопаке В соответственно.

Таблица 2.2 – Взаимодействия, характерные для тестовых соединений Роршнайдера (Мак-Рейнольдса)

Обозначение	Соединение	Тестируемый тип взаимодействия с сорбентом				
Х	бензол	дисперсионное, π-комплексообразование				
У	этанол	образование водородной связи с электронодонорными группами, ориентационное				
Z	метилэтилкетон	донорно-акцепторное комплексообразование, ориентационное				
u	1-нитропропан*	ориентационное, протон-акцепторное				
S	пиридин	образование водородной связи с Н-донорами, донорно-акцепторное комплексообразование, ориентационное				
* соединение системы Мак-Рейнольдса						

Оценку характера межмолекулярных взаимодействий полного ряда полученных сорбентов с органическими соединениями различных классов проводили также с использованием треугольной системы координат согласно методу Брауна [131–134]. На осях диаграммы откладывали доли удерживания стандартных соединений (Fx, Fz, Fu), рассчитанные на основе комбинации из трех хроматографических факторов полярности, например – x, z, u:

$$F_{x} = \frac{x}{x + z + u'}$$

$$F_{z} = \frac{z}{x + z + u'}$$

$$F_{u} = \frac{u}{x + z + u}$$
(16)

Дифференциация вкладов различных типов межмолекулярных взаимодействий в суммарную энергию сорбции проводилась также с использованием модели сольватационных параметров Абрахама [135, 136]. Полученные в результате линейнорегрессионного анализа константы могут быть использованы как напрямую (для классификации новых хроматографических материалов), так и косвенно (при анализе взаимодействий с применением различных хемометрических методик в целях создания функциональной модели, основанной на количественных взаимодействиях структура – свойства). Тот факт, что модель сольватационных параметров имеет фундаментальную основу и применена для описания большого числа хроматографических систем, включающих как газовую, так и конденсированную фазу свидетельствует о том, является удобным инструментом для интерпретации основных параметров удерживания в хроматографии.

Расчет корреляционных констант для исследуемых сорбентов был проведен по уравнению (17) [135]:

$$\log SP = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \log L^{16}.$$
 (17)

Оценка параметров линейной регрессионной модели осуществлена методом наименьших квадратов с помощью программы Mathcad. При проверке статистических гипотез о значимости параметров модели использован t-критерий Стьюдента.

В качестве logSP использовали логарифм индекса Ковача для ряда тестовых соединений различных классов. R_2 , π_2^H , $\sum \alpha_2^H$, $\sum \beta_2^H$, log L^{16} – *сольватационные параметры* хроматографируемого соединения (значения которых доступны в серии работ [137–141], некоторые приведены в Таблице 2.3):

 R_2 – избыточная молярная рефракция, $R_2 = MR - MR_{alk}$, где MR – молярная рефракция сорбата, MR_{alk} – молярная рефракция н-алкана, характеризующегося таким же мольным объемом;

 π_2^H – параметр, характеризующий способность сорбата к индукционным и ориентационным взаимодействиям, рассчитывается на основе корреляционных уравнений с использованием дипольных моментов молекул сорбатов [137];

 $\sum \alpha_2^H$ и $\sum \beta_2^H$ – отражают способность молекул хроматографируемого соединения выступать в качестве кислоты или основания при образовании водородных связей [138 – 141];

*logL*¹⁶ – константа распределения в системе газ-жидкость (25°С), где жидкость – любой растворитель с известными значениями I [142–144].

Сорбат	<i>R</i> ₂	π_2^H	$\sum \alpha_2^H$	$\sum eta_2^H$	$\log L^{16}$
н-Гексан	0,000	0,000	0,000	0,000	2,668
н-Гептан	0,000	0,000	0,000	0,000	3,173
н-Октан	0,000	0,000	0,000	0,000	3,677
н-Нонан	0,000	0,000	0,000	0,000	4,182
Трихлорметан	0,425	0,490	0,150	0,020	2,480
1,2-Дихлорэтан	0,416	0,640	0,100	0,110	2,573
1-Нитропропан	0,242	0,950	0,000	0,310	2,894
Гептен-1	0,092	0,080	0,000	0,070	3,063
Бензол	0,610	0,520	0,000	0,140	2,786
Толуол	0,601	0,520	0,000	0,140	3,325
о-Ксилол	0,663	0,560	0,000	0,160	3,939
п-Ксилол	0,613	0,520	0,000	0,160	3,839
Мезитилен	0,649	0,520	0,000	0,190	4,344
Псевдокумол	0,677	0,560	0,000	0,190	4,441
Пиридин	0,631	0,840	0,000	0,520	3,022
Ацетон	0,179	0,700	0,040	0,510	1,696
Бутанон-2	0,166	0,700	0,000	0,510	2,287
Метанол	0,278	0,440	0,430	0,470	0,970
Этанол	0,246	0,420	0,370	0,480	1,485
Пропанол-1	0,236	0,420	0,370	0,480	2,031
Бутанол-1	0,224	0,420	0,370	0,480	2,601

Таблица 2.3 – Сольватационные параметры Абрахама [137–144]

Регрессионные коэффициенты с, г, s, а и b характеризуют свойства сорбционного материала в условиях хроматографии:

с – свободный член корреляционного уравнения (17), значение которого зависит от типа параметра, выбранного в качестве log *SP*;

r – константа, характеризующая способность сорбента взаимодействовать с молекулой сорбата за счет n, π-электронных пар; обычно r имеет положительные значения, однако для фторсодержащих фаз он может быть отрицательным;

s – константа, отражающая склонность сорбента взаимодействовать с обладающими дипольным моментом и легко поляризуемыми веществами;

а и b – коэффициенты, отражающие способность сорбента к основным (кислотные сорбаты взаимодействуют с основной поверхностью) или кислотным (основные сорбаты взаимодействуют с кислотной поверхностью) взаимодействиям при образовании водородной связи с молекулами хроматографируемого вещества;

 константа, характеризующая как экзотермический процесс возможных дисперсионных взаимодействий с сорбатом, так и эндотермический процесс формирования полостей в растворителе для включения хроматографируемого вещества.

Коэффициенты в уравнении сольватационных параметров должны удовлетворять общехимическим принципам. Для газофазных процессов s, a и b всегда имеют положительные значения (или 0), так как взаимодействия между фазой и сорбатом способствуют повышению растворимости газообразного сорбата. Величина константы 1 должна быть всегда положительной в условиях газовой хроматографии. На значения констант влияет температура, поэтому их сравнение для всех сорбентов проведено при 150 °C.

Таким образом, сорбционные свойства хроматографических материалов терминах уравнения (17) содержат информацию о взаимодействиях сорбат-сорбент, оказывающих непосредственное влияние на качество разделения двух или более компонентов. В простом случае неполярного сорбента, единственной значимой константой будет являться константа 1. Поэтому разделение неполярных и полярных веществ будет практически полностью зависеть от значений log L^{16} . В общем случае полярного сорбента и полярных сорбатов необходим почленный анализ каждого корреляционного уравнения. Если произведен расчет регрессионных коэффициентов для двух и более сорбатов, то возможно судить о причинах различий в их удерживании.

При расчете термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений на основании хроматографических параметров рассчитывали *удельные удерживаемые объемы* сорбатов V_g^T , отнесенные к единице поверхности сорбента, которые при использовании метода ввода малых объемов проб (не более 0,1 мкл) представляют собой *константы Генри* адсорбции $K_{1,c}$ [66, 145]:

$$K_{1,C} \equiv V_{S}^{T} = \frac{V_{g}^{T}}{S_{yg}} = \frac{(t_{R} - t_{M})F_{C}}{W_{S}S_{yg}} \frac{3}{2} \frac{\binom{p_{i}}{p_{o}}^{2} - 1}{\binom{p_{i}}{p_{o}}^{3} - 1},$$
(18)

где t_R и t_M – времена удерживания адсорбата и несорбирующегося газа соответственно, мин; F_C – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонке при температуре колонки Т (измерения осуществлены непосредственно газохроматографической системой), см³/мин; W_S – масса адсорбента, г; S_{yq} – площадь удельной поверхности адсорбента, м²/г; p_0 – барометрическое давление, Па; p_i – давление на входе в колонку, Па.

Адсорбция тестовых соединений в области Генри описывается линейным уравнением изотермы адсорбции [66]:

$$\Gamma = K_{1,C} \cdot C, \tag{19}$$

где Г – величина адсорбции, моль/м²; $K_{1,C}$ – константа Генри адсорбции,см³/м²; С – концентрация газообразного адсорбата, моль/см³;

Термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на исследуемых газохроматографических материалах определяли на основе линейных температурных зависимостей константы Генри $\ln K_{1,C} = f(10^3/T)$ [145, 146]:

$$\ln K_{1,C} = -\frac{\Delta \overline{U}_{1,C}^{0}}{RT} + \frac{\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}}{R} + 1 = \frac{\overline{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}}{R} + 1 = A \frac{10^{3}}{T} + B, \quad (20)$$

где $-\Delta \overline{U}_{1,C}^0 = \overline{q}_{dif,1} - \partial u \phi \phi e p e нциальная молярная энергия и теплота адсорбции,$ $кДж/моль; <math>\Delta \overline{S}_{1,C}^0$ – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при переходе адсорбата из предельно разбавленной газовой фазы в адсорбированное состояние при предельно малом заполнении поверхности, Дж/(моль·K); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·K); T – температура, K.

Оценку *вкладов* хелатсодержащих модификаторов *в удерживание* адсорбатов проводили по формуле [147]:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \ 100\%, \tag{21}$$

где $V_{g,2}^T$ и $V_{g,1}^T$ — удельные объемы удерживания адсорбатов на колонке с модифицированным и исходным Силохромом С-80 соответственно.

Селективность сорбентов по отношению к представителям того или иного гомологического ряда определяли с помощью *коэффициента селективности* σ_r , рассчитанного как отношение приведенных времен удерживания соседних гомологов [148]:

$$\sigma_r = \frac{t'_{r(n+1)}}{t'_{r(n)}}.$$
(22)

2.4 Сорбционное концентрирование летучих органических соединений

Возможность применения полученных хелатсодержащих хроматографических материалов для сорбционного концентрирования была оценена методом динамической газовой экстракции с использованием модельных растворов летучих органических соединений (ЛОС) различных классов: гексана, хлороформа, бензола, ацетона и этилацетата. Сорбентами (0,2 г) заполняли стальные трубки для концентрирования 90 мм × 5 мм (Markes International) (Таблица 2.4).

Через водный раствор тестового ЛОС (концентрация 20 ppm) пропускали газэкстрагент (азот) с постоянной скоростью 30 мл/мин, поток которого далее направлялся через сорбционную трубку. Для контроля над процессом сорбции с помощью шприца отбирали пробы газовой фазы до и после сорбционной трубки и газохроматографически определяли в них концентрацию ЛОС. Схема установки изображена на Рисунке 2.5 [149].

На основе полученных данных были построены выходные кривые удерживания [150], которые представляют собой графические зависимости C/C_0 от V, где C и C_0 – концентрации тестового ЛОС в газовой фазе после сорбционной трубки и до нее соответственно; V – объем газовой пробы, пропущенный через сорбционную трубку (Рисунок 2.6).

Кривые удерживания, отражающие закономерности динамической сорбции, позволяют оценить *объем до проскока* (V_B) и *объем удерживания* (V_R) для тестовых ЛОС. За величину V_B принимали объем пробы, пропущенный через сорбционную

трубку, который соответствует 95 % извлечению ЛОС из пробы (C = $0,05C_0$). V_R характеризуется объемом пропущенной через трубку пробы, при котором концентрация на выходе из нее равна половине исходной (C = $0,50C_0$) [150].



1 – кран; 2 – подводящая трубка; 3 – барботер; 4 – склянка; 5 – отводящая трубка; 6 – сорбционная трубка; 7 – мыльно-пленочный расходомер

Рисунок 2.5 – Установка для проведения динамической газовой экстракции



Рисунок 2.6 – Вид выходной кривой удерживания аналита при проведении сорбционного концентрирования

В качестве показателя эффективности массообмена в процессе сорбционного концентрирования рассчитывали высоту эквивалентной теоретической тарелки (H,

$$H = \frac{L}{N},\tag{23}$$

где L – длина слоя сорбента в сорбционной трубке; N – число теоретических тарелок.

Число тарелок находили по формуле, предложенной для метода фронтальной хроматографии [151]:

$$N = \frac{V_R^2}{\left(V_R - V_{0,16}\right)^2},\tag{24}$$

где V_R – объем удерживания; $V_{0,16}$ – объем пробы, пропущенный через колонку, при котором C/C₀ = 0,16.

Условная сорбционная емкость исследуемых материалов для концентрирования рассчитана по формуле [152]:

$$\alpha = \frac{(t - t_{\rm M})F}{W_{\rm s}} C, \qquad (25)$$

где α – динамическая сорбционная емкость по данному сорбату, г/г; t – время насыщения сорбента до проскока сорбата, c; t_м – время удерживания несорбирующегося газа, c; W_s – масса сорбента, г; F – скорость газа-носителя, см³/с; C – концентрация сорбата в газе-носителе, г/см³.

Для определения С (г/см³) при анализе газового потока, прошедшего исследуемый водный раствор, были измерены высоты пиков на хроматограмме A_G и A_G , пропорциональные равновесным концентрациям C_G и C_G в потоке газа, для двух разных объемов пропущенного газа V_G и V_G . Располагая этими данными, среднюю концентрацию сорбата в газе-носителе вычислили по уравнению [152]:

$$C_{G} = C_{L} \frac{V_{L} \ln \left(\frac{A_{G}}{A_{G}'}\right)}{V_{G}' - V_{G}} \div exp \left[\frac{V_{L} \ln \left(\frac{A_{G}}{A_{G}'}\right)}{V_{G}' - V_{G}}\right].$$
(26)

2.5 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическую обработку данных, рассчитанных на основе уравнений линейной регрессии, проводили по известной методике [153]. Для чего экспериментальные

1) Расчет дисперсии:

$$S_0^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2},$$
(27)

где y_i – экспериментальные значения, а Y_i – значения, рассчитанные по уравнению $Y_i = Ax + B$; n – число экспериментальных точек.

2) Расчет дисперсии для коэффициентов А и В:

$$S_{A}^{2} = \frac{S_{0}^{2}}{\sum(x_{i} - \bar{x})^{2}},$$

$$S_{B}^{2} = \frac{S_{A}^{2}}{n} \sum x_{i}^{2}.$$
(28)

3) Определение границы доверительного интервала коэффициентов:

$$\Delta A = \pm \tau(p, f) \sqrt{S_A^2},$$

$$\Delta B = \pm \tau(p, f) \sqrt{S_B^2},$$
(29)

где $\tau(p, f)$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности p = 0,95 и числе степеней свободы f = n - 2.

Результаты получены в виде $A \pm \Delta A$, $B \pm \Delta B$. Согласно данной методике определены доверительные интервалы значений фрактальной размерности и термодинамических характеристик адсорбции.

Статистическую обработку полученных значений концентрации (С) летучих органических соединений после их сорбционного концентрирования методом динамической газовой экстракции из снеготалых вод и последующего ГХ-МС анализа также проводили методом наименьших квадратов. Величину среднеквадратичного отклонения вычисляли по формуле:

$$S_{\rm C} = \sqrt{\frac{({\rm C}_i - \bar{\rm C})^2}{n-1}},$$
 (30)

где C_i – результат отдельного измерения, \overline{C} – среднее арифметическое значение измеряемой величины из n измерений.

Доверительный интервал среднего значения измеряемой величины:

$$\Delta \bar{C} = \pm \tau(p, f) \frac{S_{\rm C}}{\sqrt{n}},\tag{31}$$

где $\tau(p, f) = 4,3$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности p = 0,95 и числе степеней свободы f = n - 1 = 2.

Результат для величины концентрации аналита с учетом случайной составляющей погрешности: $C = \overline{C} \pm \Delta \overline{C}$

Значимость систематической погрешности, определение которой затруднено в связи с невозможностью учета всех ее составляющих, возникающих в процессе пробоотбора, пробоподготовки и непосредственно измерений, оценивали методом сравнения хроматографического сигнала после введения аналита с известной концентрацией C_0 и после сорбционного концентрирования с неизвестной концентрацией С. В случае если C_0 попадает в интервал C $\pm \Delta C$, систематической погрешностью можно пренебречь.

Глава 3 Исследование физико-химических свойств Силохрома С-80, модифицированного хелатами переходных металлов

3.1 Исследование модифицированных силохромов методами ИК-, КРспектроскопии и элементного анализа

Синтезированные в работе 8-оксихинолинаты, 1-фенилазо-2-нафтолаты и 2нитрозо-1-нафтолаты кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II), а также модифицированные ими сорбенты были изучены методами ИК-и КР-спектроскопии.

В ИК-спектрах 8-оксихинолинатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) (Рисунок 3.1) присутствуют полосы поглощения в области 3500–3300 см⁻¹, отвечающие колебаниям внутримолекулярных водородных и π -связей в том числе обусловленные присутствием в образцах молекул воды. Также полученные спектры содержат полосы, относящиеся к валентным колебаниям v(C–H) связей в области 3070–3020 см⁻¹, колебаниям C=C и C=N связей хинолиновых колец с максимумами в области 1650–1420 см⁻¹, колебаниям v(C–O) в области 1230–1100 см⁻¹ и деформационным колебаниям δ (C–H) связей в области 900–670 см⁻¹. На Рисунке 3.1 (а) можно проследить появление в спектрах 8-оксихинолинатных комплексов металлов полосы в области 400 см⁻¹, относящейся согласно [78, 154] к колебаниям связей М^{II}–O и отсутствующей в спектре 8-оксихинолина.

Большинство из указанных характеристических полос обусловлено колебаниями основных связей лиганда в молекулах 8-оксихинолинатов Co(II), Ni(II) и Cu(II). Для более полной характеристики колебаний химических связей в синтезированных комплексах на Рисунке 3.1 (б) представлены КР-спектры 8-оксихинолина и 8-оксихинолинатов металлов на поверхности силохрома, где активны колебания v(M-O), $v(M\rightarrow N)$ и $v(M\rightarrow OH_2)$. Спектр свободного 8-оксихинолина обладает более ярко выраженной колебательной структурой в сравнении со спектрами его комплексов, что согласуется с литературными данными [155] и может быть связано с изменениями в плоскостной симметричные колебания ароматических колец. Так, в областях 1570 см⁻¹, 1440 см⁻¹ активны симметричные колебания C=C и C=N связей соответственно, при 1078 см⁻¹ проявляются валентные колебания C–H связей,

интенсивная полоса в области 720 см⁻¹ в спектре несвязанного 8-оксихинолина соответствует высокосимметричным колебаниям хинолиновых колец [156]. Согласно работе [157], колебания, указывающие на образование химических связей М–О в молекулах оксихинолинатов, проявляются в области 500 см⁻¹, что согласуется с полученными нами данными. Также в спектрах комплексных соединений при волновых числах порядка 740 см⁻¹ проявляются колебания связей М–N [158], которые отсутствуют в спектрах исходного 8-оксихинолина и сохраняются после нанесения хелатов на поверхность Силохрома С-80.



Рисунок 3.1 – ИК-спектры (а) и КР-спектры (б) 8-оксихинолинатов металлов и модифицированных ими силохромов

Основные характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах 1-фенилазо-2нафтола и его комплексных соединений с медью, кобальтом и никелем (Приложение А) представлены в Таблице 3.1 и связаны с колебаниями связей лиганда [84, 159, 160]. Полосы пропускания имеют сложный характер и относятся к нескольким типам колебаний связей, которые могут накладываться.

Таблица 3.1 – Данные ИК- и КР-спектроскопии 1-фенилазо-2-нафтола и его комплексных соединений

Положение полосы в ИК-спектре, см ⁻¹				П	Положение полосы в КР-спектре, см ⁻¹				
Sudan I	Cu(Sudan I) ₂	Ni(Sudan I) ₂	Co(Sudan I) ₂	Отнесение	Sudan I	Cu(Sudan I) ₂	Ni(Sudan I) ₂	Co(Sudan I) ₂	Отнесение
1615	1612	1610	-	v _s CC	1585	1594	1592	1588	$\nu_{s}CC, \delta CH$
1594	1596	1595	-	v _s CC	1548	1547	1547	1544	v_sCC , δCH , v_sCN
1551	1546	1547	1556	ν _s CC, δCH	1495	1496	1503	1498	$v_s CO, \delta CH, v_s NN$
1492	1497	1496		$v_{s}CC$, δCH , $v_{s}CN$		1465	1467	1466	v_s CO, δ CH, v_s CN
1446	1458	1458	1442	$v_{s}CO, v_{s}CC, v_{s}CN$	1388	1364	1365	1368	$\delta CH, v_s CO, v_s CC$
1393	1400	1394	1396	ν _s CO, ν _s CC, δCH, ν _s CN	-	1297	1308	1302	v _s CC
-	1349	1362	1385	$v_{s}CC$, δCH , $v_{s}CN$	-	1205	1203	1197	ν _s CC, δCH
1317	1297	1304	1387	$v_sCO, v_sCC, \delta CH$	1167	1169	1171	1167	$\nu_{s}CC, \delta CH$
1256	1252	1257	1256	ν _s CC, δCH	1169	1144	1147	1144	ν _s CC, δCH
	1182	1180	-	ν _s CC, δCH	1001	1000	999	998	ν _s CC, δCH
1136	1142	1143	-	ν _s CC, δCH	-	738	744	743	ωCH
-	1076	1077	1096	$\nu_{s}CC, \delta CH$	-	555	534	545	v _s MN
1028	990	994	972	δCCC	-	-	431	453	ωCH
920	930	958	-	δСН	-	370	395	-	ωCH
836	816	812	817	ωCH	-	289	304	298	δΜΝ
746	736	736	758	ωCH	-	223	233	219	δΜΟ
680	686	689	677	ωCH	-	206	205	208	δΜΟ
584	560	561	586	v _s CC					
– деф	Примечание – v_s – симметричные валентные, δ – деформационные (ножничные), ω – деформационные (веерные) колебания.								

В КР-спектрах (Таблица 3.1, Приложение А) полосы поглощения в области 220– 230 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей Си–О, Со–О, Ni–O. Также присутствуют полосы, отвечающие валентным симметричным и деформационным колебаниям связей Me–N: 555/289 см⁻¹, 534/304 см⁻¹, 545/298 см⁻¹ для комплексов Cu(Sudan I)₂, Co(Sudan I)₂, Ni(Sudan I)₂ соответственно [84, 161]. Указанные колебания металл-лиганд в KP-спектре несвязанного 1-фенилазо-2-нафтола отсутствуют.

ИК- и КР-спектры 2-нитрозо-1-нафтола и хелатов на его основе приведены в Приложении А, Инфракрасные спектры 2-nqoH характеризуются наличием полос поглощения, отвечающим валентным и деформационным колебаниям связей O–H (3195 см⁻¹ и 1064 см⁻¹ соответственно), в то время как в спектрах комплексных соединений Cu(2-nqo)₂, Ni(2-nqo)₂ и Co(2-nqo)₃ указанные полосы отсутствуют. Для комплексов 2-нитрозо-1-нафтола по сравнению с несвязанным лигандом наблюдается сдвиг валентных колебаний C=O и C=N связей в область меньших волновых чисел ИК-спектра (1664 и 1628 см⁻¹ для 2-nqoH; 1603–1605 см⁻¹ и 1595 см⁻¹ для M(2-nqo)_n). Валентные колебания N–O связей 2-нитрозо-1-нафтола (928 см⁻¹) в спектрах его хелатов, вероятно, проявляются в более коротковолновой области их спектров (1090–1141 см⁻¹), так как в диапазоне волновых чисел 928-500 см⁻¹ спектры хелатов металлов сходны со спектром несвязанного лиганда [86, 160, 161].

Спектры комбинационного рассеивания 2-нитрозо-1-нафтолатов на поверхности силохрома также содержат полосы поглощения, отвечающие характеристическим колебаниям v(C=N), v(C=O) и v(N-O) в области 1300–1500 см⁻¹. В КР-спектрах 2-нитрозо-1-нафтолатов меди(II), кобальта(III) и никеля(II), в отличие от 2-nqoH, в областях 500 см⁻¹ и 240 см⁻¹ проявляются валентные и деформационные колебания химических связей М–O, что согласуется с литературными данными [86, 160, 161].

Комплексные соединения никеля(II) и меди(II) с N¹-замещенными бигуанидными лигандами, предоставленные лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН были исследованы (там же) методами ИК-спектроскопии и элементного анализа (Таблица 3.2), результаты которых подтверждают состав и строение синтезированных бигуанидных хелатов.

IC as an and		Элемент	гный анализ
комплекс	ИК-спектр, КЫ, СМ	Найдено	Вычислено*
КС 1	3458 cp., 3390cл., 3344 cp., 3213 cp. ν _(OH) + ν _(NH) ; 2861 cл., 2807 cл. ν _(CH) ; 1607cp., 1565 cp. ν _(N=c) δ _(OH) ; 1507 cp., 1457cp., 1422 cp. δ _(NCN) ;1294 δ _(CNH)	N 42.0 C 28.7 H 5,9	$\begin{array}{c} C_8 H_{24} N_{10} NiO_2 \\ N, 39.90; C, 27.37; \\ H, 6.89; \\ C_8 H_{22} N_{10} NiO \\ N, 42.06; C, 28.85; \end{array}$
KC 2	3434 ср., 3330 пл., 3313 ср., 3207 ср. ν _(OH) + ν _(NH) ; 2957 сл., 2935 пл., 2871 сл. ν _(CH) ; 1635ср., 1585 ср., 1550 ср ν _(N=C) δ _(OH) ; 1476 ср., 1467ср., 1424 ср. δ _(NCN) ; 1302 ср., 1290 ср. δ _(CNH)	N, 36.0 C, 36.9 H, 7.5	H, 6.66; $C_{12}H_{32}N_{10}NiO_2$ N, 34.40; C, 35.40; H, 7.92; $C_{12}H_{30}N_{10}NiO$ N, 36.00; C, 37.04; H, 7.77
КС 3	3417 ср., 3386 ср., 3333 ср., 3197 уш. ср. ν _(OH) + ν _(NH) ; 2978 сл., 2926 сл., 2861 сл. ν _(CH) ; 1677ср., 1631 ср., 1567 ср ν _(N=c) δ _(OH) ; 1484 ср., 1467ср., 1445 ср. δ _(NCN) ; 1278 ср., 1260 ср. 1242 ср. δ _(CNH)	N, 33.3 C, 34.1 H, 6.3	$\begin{array}{c} C_{12}H_{28}CuN_{10}O_4\\ N,31.84;C,32.76;\\ H,6.42\\ C_{12}H_{26}CuN_{10}O_3\\ N,33.20;C,34.16;\\ H,6.21 \end{array}$
КС 4	3375 ср., 3342 ср., 3311 уш. ср., 3192 уш. ср. $v_{(OH)}$ + $v_{(NH)}$; 2960 сл., 2933 сл., 2870 сл. $v_{(CH)}$; 1653ср., 1635 ср., 1582 ср $v_{(N=c)} \delta_{(OH)}$; 1500 ср., 1465ср., 1366 ср. $\delta_{(NCN)}$; 1266 ср., 1260 ср. 1216 ср. $\delta_{(CNH)}$; 1150 сл. 620 сл. $v_{(SO)}$	N, 31.2 C, 26.8 H, 5.9 S, 6.8	C ₁₀ H ₂₆ CuN ₁₀ O ₄ S N, 31.41; C, 26.93; H, 5.88; S, 7.19
вызвано лег	тклонение наиденных значении от расчетн протонированием лиганда и потерей волы (2	ных для комплексов лля вычисленных зн	ачений второй вариант

Таблица 3.2 – Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа комплексных соединений КС 1 – КС 4

соответствует комплексу с одним депротонированным лигандом).

Результаты исследования химического состава силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, методами рентгенофлуоресцентного (Таблица 3.3) и HCNS-элементного (Таблица 3.4) анализа указывают на удовлетворительное соответствие количественного содержания элементов модификатора расчетным значениям (4 % от массы носителя). Так, данные РФА по содержанию металлов согласуются с теоретическими (0,68% для Со и Ni, 0,72% для Cu) для всех модифицированных образцов. Также, согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа, в образцах содержатся примесные количества железа (менее 0,020%), алюминия (0,006–0,017 %), хрома (менее 0,025 %). Некоторый избыток азота и углерода

по отношению к металлу-комплексообразователю, вероятно, обусловлен координацией протонированной молекулы 8-оксихинолина M(Oxh)₂HOxh, что неизбежно в результате синтеза комплекса при pH 3–6 [69].

Сорбент	Металл (Со / Ni / Cu), %	N, %	C, %
$C-80 + Co(Oxh)_2$	0,63	0,76	2,06
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	0,74	0,64	1,96
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	0,72	0,53	2,19

Таблица 3.3 – Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа, масс. %

Таблица 3.4 – Элементный состав силохромов до и после модифицирования 8оксихинолинатами, масс. %

Conform	Найдено (вычислено)					
Сороент	С, % Н, %		O, %	N, %		
C-80	0,48	0	0,41	0,32		
$C-80 + Co(Oxh)_2$	3,05 (2,49)	0,002 (0,001)	0,63 (0,37)	0,67 (0,32)		
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	3,18 (2,49)	0,002 (0,001)	0,66 (0,37)	0,54 (0,32)		
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	3,07 (2,46)	0,001(0,001)	0,74 (0,36)	0,48 (0,32)		

3.2 Термическая устойчивость хелатных модификаторов и содержащих их сорбентов

С целью установления термической устойчивости и диапазона рабочих температур для приготовленных на основе Силохрома С-80 хелатсодержащих сорбентов был проведен термогравиметрический анализ комплексных соединений-модификаторов поверхности.

Кривые ТГ и ДСК (Рисунки 3.2, 3.3) указывают на гигроскопичность 8оксихинолинатов Co(II), Ni(II) и Cu(II), которые при температурах близких к комнатной поглощают влагу из воздушной атмосферы с изменением массы от 4,6 % до 9,4 %. При температуре порядка 160 °C 8-оксихинолинаты Co(II) и Ni(II) подвергаются эндотермическому процессу дегидратации, при этом уменьшение массы составляет 5,2 % и 6,4 % соответственно, что эквивалентно потере комплексом одной молекулы воды. Для комплекса $Cu(Oxh)_2$ характерно плавное увеличение массы в начале анализа на 9,4 %, что соответствует присоединению двух моль воды в расчете на один моль



Рисунок 3.2 – Термограммы 8-оксихинолинатов кобальта(II) (А) и никеля(II) (Б)



Рисунок 3.3 – Термограмма 8-оксихинолината меди(II)

комплекса, а следующие за этим эндотермические процессы с максимумами скорости при 320 °C и 376 °C могут быть вызваны разрывами межмолекулярных связей в димерных структурах β-формы оксихинолината меди под действием температуры и внедрившихся молекул воды и не сопровождаются окислением органических лигандов.

Экзотермические термодеструкции, следующие этапы за процессами дегидратации, для 8-оксихинолинатных комплексов кобальта(II) и никеля(II) протекают в интервале температур 350°-500 °C и сопровождаются сгоранием органического случае 8-оксихинолината меди(II) окислительная лиганда. В термодеструкция начинается после 400 °C и протекает в несколько стадий. Экзотермический пик при 460 °С может соответствовать начавшимся окислительным процессам и частичному формированию CuO. Оксид меди(II), вероятно, образует защитный слой вокруг неокисленных частей комплекса и препятствует дальнейшему окислению лигандов, которое завершается лишь после 700 °С.

Термогравиметрическое исследование 1-фенилазо-2-нафтолатов (Приложение Б) не выявило процессов до 220 °C, сопровождающихся потерей массы, что указывает на отсутствие воды в составе исследованных хелатов. В интервале температур 220°–320 °C для 1-фенилазо-2-нафтолатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) характерно частичное плавление, сопровождающееся двух- и трехступенчатыми деструктивными

экзотермическими процессами с суммарной потерей массы 12,9–17,5 %; термоокисление лиганда и формированием оксидов металлов завершаются к 560 °C.

Процесс термической деструкции 1-нитрозо-2-нафтольных комплексов переходных металлов (Приложение Б) состоит из нескольких экзотермических стадий, из которых начальные протекают при температурах 175°–300 °C и могут быть связаны с потерей NO групп лигандов (для Ni(2-nqo)₂ потеря массы при отщеплении NO теор.14,80 %, эксп. 14.13%), за которыми в диапазоне 300°–580 °C следует активное выгорание органической части комплексов и формирование оксидов металлов, характеризующееся неразделенными пиками на кривых ДСК.

Комплексные соединения КС 1–КС 4 также были исследованы на предмет термической устойчивости, результаты представлены в Таблице 3.5 и Приложении Б. Наименее стабилен комплекс меди(II) КС 3, термодеструктивные процессы для которого начинаются при 199 °С. Для остальных комплексных соединений до 250 °С происходят лишь процессы дегидратации, что делает возможным их применение в более широком диапазоне температур в практике газовой хроматографии.

Верхние пределы диапазонов рабочих температур (T_{max}) сорбционных материалов, полученных на основе Силохрома С-80, модифицированного хелатами переходных металлов, определяются термической устойчивостью модификаторов и представлены в Таблице 3.5. Наибольшей термостабильностью (350°–370 °C) обладают 8-оксихинолинаты, что определяет широкий круг их аналитических возможностей для разделения как низкокипящих, так и высококипящих органических соединений различных классов. Наименее термически устойчивы 2-нитрозо-1-нафтолаты никеля(II) и меди(II).

Комплексное	Температура	T °C	Остаток, %		
соединение	дегидратации	термодеструкции	I _{max} , C	эксп.	теор.
Co(Oxh) ₂	110–170	350-490	350	29,5	21,6
Ni(Oxh) ₂	80–180	370–500	350	29,1	21,6
Cu(Oxh) ₂	300-400	400–740	370	-	21,5
Co(SudanI) ₂	-	220–550	220–550 200		13,8
Ni(SudanI) ₂	-	250–560	240	13,5	13,8
Cu(SudanI) ₂	-	240–530	230	12,2	14,3
Co(2-nqo) ₃	-	260–520	250	16,2	18,2
Ni(2-nqo) ₂	-	180–480	170	12,1	18,6
Cu(2-nqo) ₂	-	180–570	170	19,3	16,4
KC 1	-	≥ 260	250		
КС 2	50 - 80	≥270	260		
КС 3	50 - 100	≥ 199	190		
КС 4	50 - 80	≥ 240	230		

Таблица 3.5 – Данные термического анализа комплексных соединений металлов и максимальные рабочие температуры модифицированных ими сорбентов (T_{max})

3.3 Исследование поверхности модифицированных сорбентов методами РЭМ, энергодисперсионного микроанализа

Поверхность Силохрома С-80 до и после модифицирования хелатными комплексами металлов была исследована методом растровой электронной микроскопии. Микроскопический анализ исходного сорбента (Рисунок 3.4 А, Б) показал, что он состоит из частиц неправильной формы, на поверхности которых наблюдаются неоднородности в виде трещин, впадин, выпуклых наростов.

Также образцов исследуемых сорбентов ДЛЯ всех с помощью энергодисперсионного микроанализатора были получены линейчатые характеристические спектры рентгеновского излучения, которые позволяют охарактеризовать элементный состав поверхности. В спектре Силохрома С-80 (Рисунок 3.4 В) присутствуют линии характеристического рентгеновского излучения, соответствующие Si, O, а также отмечено примесное содержание Al и C в незначительных количествах, которое может быть связано с составом подложки для исследования образцов и внесенными извне органическими загрязнениями.



Рисунок 3.4 – Микрофотографии поверхности Силохрома С-80 (А, Б) и ее качественный элементный состав (В), микрофотография поверхности Силохрома С-80,

модифицированного $Cu(Oxh)_2(\Gamma)$

Микрофотографии Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов, показывают, что модификаторы находятся на поверхности носителя в виде частиц различной формы и распределены весьма равномерно. Так, Cu(Oxh)₂ представляет собой призматические четко ограненные частицы размером $3-15 \,\mu$ м (Рисунок $15 \,\Gamma$). Co(Oxh)₂, Co(2-nqo)₃, Ni(SudanI)₂ осаждаются в виде игольчатых кристаллов, а Ni(Oxh)₂, Cu(SudanI)₂, Cu(2-nqo)₂ – в виде вытянутых прямоугольных призм и чешуек. Разнообразие форм кристаллов хелатных соединений металлов связано с природой их кристаллографических модификаций, а также с использованием различных растворителей для нанесения на поверхность аэросилогеля.

На Рисунке 3.5 представлены данные энергодисперсионного микроанализа Силохрома С-80, модифицированного Cu(Oxh)₂, которые демонстрируют характер



Рисунок 3.5 – Распределение элементов на поверхности Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатом меди(II): С, Сц, О, Si

распределения элементов на поверхности сорбента. Необходимо отметить достаточно равномерное нанесение комплекса меди на Силохром С-80, что справедливо также и для других модификаторов. В спектрах хелатсодержащих сорбентов появляются характеристические линии элементов, входящих в состав комплексных соединений (Си, Co, Ni, C, O, N) и не смотря на то, что исходный аэросилогель обладает развитой активной поверхностью, способной сорбировать примеси из растворов в процессе модифицирования, линий других примесных элементов при исследовании полученных сорбентов обнаружено не было.

3.4 РФЭС силохромов с нанесенными 8-оксихинолинатами металлов

Относительные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов, определенные на основании данных РФЭС, показали, что атомное соотношение [M]/[N], где M = Co, Ni и Cu, для C-80 + Ni(Oxh)₂, составляет 0,6, что близко к стехиометрическому значению. Для C-80 + Co(Oxh)₂ и C-80 + Cu(Oxh)₂ [M]/[N] несколько завышено и составляет 0,8–0,9. Значения энергий связи Si2*p*, O1*s*, C1*s*, N1*s*, Ni2*p*_{3/2}, Co2*p*_{3/2} и Cu2*p*_{3/2} приведены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения энергий связи Si2p, O1s, N1s и M2 $p_{3/2}$ (M = Ni, Co и Cu) по данным РФЭС

Ofmanay	S: 2m	M2p _{3/2}	0	NL_{c}		
Ооразец	51 <i>2p</i>		M-O	SiO ₂	IN I S	
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	103,3	854,7 860,5*	530,2	532,3	398,4 399,2 400,2	
$C-80 + Co(Oxh)_2$	103,3	780,5 781,2 785,5*	530,2	532,5	399,0 400,2	
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	103,3	932,7 934,5 939,2* 943,1*	530,3	532,5	399,0 400,0	
*Shake-up сателлиты						

На Рисунке 3.6 (а) представлен спектр Ni2p образца C-80 + Ni(Oxh)₂, а также для сравнения приведены спектры Ni2p соединений NiO и Ni(OH)₂. Вследствие спин-
орбитального расщепления на спектрах Ni2p наблюдается две группы пиков, относящихся к уровням Ni2p_{3/2} и Ni2p_{1/2}. В спектре исследованного образца C-80 + Ni(Oxh)₂ наблюдаются основные пики Ni2p_{3/2} и Ni2p_{1/2} с энергией связи 854,7 и 872,2 эВ, а также соответствующие им пики shake-up сателлитов с энергиями 860,0 и 878,4 эВ. Наличие сателлитов, отстоящих от основных пиков на ~6 эВ, характерно для состояния Ni²⁺. Так, например, интенсивные shake-up сателлиты наблюдаются в спектрах NiO, Ni(OH)₂, NiSiO₃ и т.п. [162–165]. В тоже время, в спектрах металлического никеля, а также соединений Ni³⁺ данные сателлиты отсутствуют. Таким образом, спектр Ni2p исследованного образца C-80 + Ni(Oxh)₂ соответствует никелю в состоянии Ni²⁺, энергия связи Ni2p_{3/2} близка к энергии связи Ni2p_{3/2} никеля в структуре NiO.



Рисунок 3.6 – РФЭС спектры а – Ni2p образца C-80 + Ni(Oxh)₂ и реперных соединений NiO и Ni(OH)₂, б – Co2p образца C-80 + Co(Oxh)₂, в – Cu2p образца C-80 + Cu(Oxh)₂

В соответствии с литературными данными, энергия связи $Co2p_{3/2}$ кобальта в металлическом состоянии составляет 777,7–778,0 эВ, для кобальта в структуре CoO (для состояния Co^{2+}) – 779,7 – 781,0 эВ [166], для кобальта в структуре LiCoO₂ (для состояния Co^{3+}) – 780,0 эВ [167]. На Рисунке 3.6 (б) представлен спектр Co2p нанесенного на поверхность силохрома 8-оксихинолината кобальта, две группы пиков которого соответствуют уровням $Co2p_{3/2}$ и $Co2p_{1/2}$. В каждой группе наблюдается по три пика – два узких пика соответствуют фотоэмиссии электронов из атомов кобальта в различном химическом состоянии вследствие протекания одноэлектронных процессов, широкий пик соответствует shake-up сателлиту, возникающему вследствие протекания

многоэлектронных процессов. Интенсивные shake-up сателлиты наблюдаются в спектрах соединений CoO, Co(OH)₂, CoAl₂O₃ (для состояния Co²⁺) [166]. Например, в спектре Co2 $p_{3/2}$ оксида CoO shake-up сателлит наблюдается на 5–6 эВ выше по шкале энергии связи относительно основного пика Co2 $p_{3/2}$ [165]. Для состояния Co³⁺ наблюдаются очень слабые shake-up сателлиты, расположенные примерно на 10 эВ выше энергии связи основных пиков. Причем энергия связи Co2 $p_{3/2}$, относящаяся к Co²⁺ в тетраэдрических позициях соединений Co₃O₄ и CoAl₂O₄ расположена на ~1,1 эВ по энергии от соответствующей энергии связи катионов Co²⁺, имеющих октаэдрическое окружение, как например, в структуре CoO. Энергия мультиплетного расщепления Co2 $p_{3/2}$ и Co2 $p_{1/2}$ вследствие спин-орбитального взаимодействия меняется в зависимости от степени окисления атома кобальта. Для катиона Co³⁺ расщепление составляет 15 эВ,

для Co^{2+} в низко-спиновом состоянии – 15,5 эВ, а для Co^{2+} в высоко-спиновом состоянии – 16 эВ [162, 168]. В спектре образца C-80 + Co(Oxh)₂ узкий пик Co2p_{3/2} 781,2 эВ со спин-орбитальным расщеплением 15,8 эВ и shake-up сателлит, отстоящий примерно на 5 эВ, относится к Co²⁺. 780,5 эВ co спин-орбитальным Второй узкий пик расщеплением 15.0 3B, можно отнести к состоянию Co^{3+} . Доля катионов Co^{3+} составляет 44%, катионов $Co^{2+} - 56\%$. Что связано склонностью кобальта при co комплексообразовании с 8-оксихинолином находиться в октаэдрическом окружении, соответствующем Co(III), в котором соседние структуры $Co(Oxh)_2$ связаны В полимерные цепочки через атомы кислорода (Рисунок 3.7) [71].



Рисунок 3.7 – Строение 8оксихинолината кобальта

На Рисунке 3.6 (г) представлены спектры Cu2p образца C-80 + Cu(Oxh)₂. В спектре наблюдаются основные узкие пики Cu2p_{3/2} с энергией связи 932,7, 934,6 эВ и пики Cu2p_{1/2} с энергией связи 952,6 и 954,4 эВ, а также широкие пики соответствующих shake-up сателлитов с энергиями 939,2, 943,1 и 962,6 эВ. В соответствии с литературными данными [165, 169], состояние металлической меди описывается узким интенсивным пиком Cu2p_{3/2} с энергией связи 932,6 – 933,0 эВ и пиком Cu2p_{1/2} с энергией связи Сu20 и Cu⁰ можно легко отличить от спктра CuO вследствие различных энергий связи Cu2p и наличия у CuO интенсивных сателлитных

пиков. Спектр Cu2p оксида меди CuO, в отличие от металлической меди, имеет богатую сателитную структуру. Спектр Cu2p оксида меди характеризуется наличием основных узких пиков Cu $2p_{3/2}$ и Cu $2p_{1/2}$ на 934,0 и 954,2 эВ соответственно, а также двумя shake-up сателлитами с энергией связи 940-945 эВ и shake-up сателлитом 960-965 эВ [169]. Энергия связи $Cu_{2p_{3/2}}$ в соединениях $Cu_{2}O$ и Cu^{0} одинакова и форма спектров очень похожа, поэтому для определения в каком состоянии находится медь, Cu¹⁺ или Cu⁰, необходим дополнительный анализ Оже-линии Си LMM. Поскольку на спектре Cu2p исследованного образца присутствуют характерные shake-up сателлиты, которые соответствует меди в состоянии Cu^{2+} и пики Cu_{2p} , характерные для меди в состоянии Cu^{1+}/Cu^{0} , можно сделать вывод о присутствии в образце меди в состоянии Cu^{2+} и Cu^{1+} . Следует отметить, что в ходе эксперимента в процессе записи спектров наблюдалось изменение формы спектров Cu2p – происходило постепенное восстановление меди под действием рентгеновского излучения. Что согласуется также с литературными данными по РФЭС комплексных соединений меди(II) [170–172], согласно которым, большинство хелатов с азот-, кислород- и серосодержащими органическими лигандами под действием рентгеновского излучения склонно вступать в реакции восстановления меди с результирующим соотношением Cu(II)/Cu(I) от 4 до 0,2. Доля катионов Cu^{2+} в исследованном образце C-80 + Cu(Oxh)₂ составляет 55%, катионов Cu¹⁺ – 45%.

На спектрах O1s для всех образцов наблюдается интенсивный пик 532,5 эВ (энергия связи характерна для O1s в структуре SiO₂ [163]) и небольшой пик 530,2 эВ (энергия связи 530,2 эВ характерна для кислорода, связанного с металлом [164]) (Рисунок 3.8 (а)). На всех спектрах N1s исследованных образцов (Рисунок 3.8 (б)) наблюдается интенсивный пик 399,0 эВ и малоинтенсивный 400,2 эВ. Энергия связи N1s в области 399,0–400,2 эВ характерна для азота в составе амидов, аминов или пирролов [173, 174]. На N1s спектре образца C-80 + Ni(Oxh)₂ появляется дополнительный пик с энергией связи N1s 398,4 эВ, что является характерным для азота в составе пиридина [175].



Рисунок 3.8 – РФЭС спектры O1s (а) и N1s (б) модифицированного 8-оксихинолинатами металлов Силохрома С-80

3.5 Оценка площади удельной поверхности и пористости полученных материалов

Важным аспектом В работе над модифицированием материалов ЛЛЯ хроматографии является исследование их пористой структуры, для чего широко применяют методы адсорбции газов. Так, экспериментальные изотермы низкотемпературной адсорбции азота позволяют провести оценку площади удельной поверхности (S_{va}) и параметров пористой структуры хроматографических сорбентов. Изотермы статической низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на исходном Силохроме С-80 и Силохроме С-80, модифицированном 8-оксихинолинатом кобальта(II), представлены на Рисунке 3.9.

Согласно классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, приведенные зависимости относятся к изотермам IV типа, характерным для мезопористых твердых тел [120]. На начальных участках изотерм процесс адсорбции связан с образованием мономолекулярного слоя азота на поверхности стенок пор. Однако в связи с тем, что при одинаковых значениях температуры равновесное давление пара адсорбата р над мениском жидкости меньше



Рисунок 3.9 – Изотермы статической низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и графические зависимости БЭТ на Силохроме С-80 (А) и Силохроме С-80, модифицированном Co(Oxh)₂ (Б)

 p^0 равновесного давления над плоской поверхностью, то пары способны конденсироваться в порах даже при $p/p^0 < 1$ [176]. Так, для всех исследуемых сорбентов на изотермах адсорбции азота наблюдается капиллярно-конденсационный гистерезис в области высоких значений относительного давления. Точки начала петли соответствуют заполнению наиболее мелких пор конденсатом и наблюдаются при $p/p^0 \approx 0.8$. Петли гистерезиса на изотермах низкотемпературной адсорбции азота для исходного и модифицированных силохромов согласно эмпирической классификации ИЮПАК [120, 177, 178] относятся к типу H1, адсорбционная и десорбционная ветви почти вертикальны и параллельны друг другу. Данный тип характерен для пористых материалов, состоящих из агломератов однородных по размеру и форме сферических частиц или сорбентов с цилиндрическими, четко разделенными каналами пор [179].

Для всех исследуемых пористых материалов начальные участки изотерм указывают на обратимость процесса адсорбции азота (ветви адсорбции и десорбции совпадают). При небольших значениях относительного давления полученные данные представляют собой линейные зависимости в координатах $\frac{1}{a(P^0/p-1)} = f(P/p_0)$ (Рисунок 3.9) и позволяют применить уравнение Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ) [120] для расчета площади удельной поверхности адсорбентов. Параметры уравнения БЭТ (константа С_{БЭТ}, предельная емкость плотного мономолекулярного слоя азота a_m , коэффициент корреляции R, а также рассчитанная площадь удельной поверхности S_{ул}) для некоторых исследуемых адсорбентов приведены в Таблице 3.7. Высокие значения С_{БЭТ}, близость коэффициентов корреляции к единице указывают на применимость модели БЭТ для описания процесса низкотемпературной адсорбции азота на Силохроме С-80, а также хелатсодержащих материалов на его основе.

Таблица 3.7 – Параметры уравнения БЭТ и удельная площадь поверхности для Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами металлов

Сорбент	$C_{\text{БЭТ}}$	a_m , ммоль\г	R	$\mathbf{S}_{_{\mathbf{y}\mathbf{z}}},\mathbf{M}^{2}/\Gamma$
C-80	130	0,92	0,999	84
$C-80 + Co(Oxh)_2$	98	0,79	0,999	77
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	190	0,53	0,999	62
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	97	0,56	0,999	73

Параметры пористой структуры изученных материалов рассчитаны программным методом Баретта, Джойнера и Халенды (ВЈН) [121] по десорбционной ветви изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и представлены в Таблице 3.8. Полученные результаты показывают, что адсорбционное модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями хелатного типа приводит к уменьшению S_{ya} исходного сорбента, а также средних диаметров (d) и суммарных объемов пор (V_{Σ}), что, вероятно, связано с удерживанием комплексов краями крупных пор. Вклад микропор в удельную поверхность (не более 2 %) и общий объем пор (не более 0,1 %) как исходного, так и модифицированных силохромов невелик.

Таблица 3.8 – Характеристики поверхности и пористой структуры Силохрома С-80 и сорбентов на его основе

Сорбент	$S_{yz}^{}, m^2/r^*$	$V_{\Sigma}^{}, cm^{3}/r^{**}$	d, нм ^{**}
C-80	84	0,82	42,20
$C-80 + Co(Oxh)_2$	77	0,69	33,83
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	62	0,51	36,52
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	73	0,52	35,88
$C-80 + Co(SudanI)_2$	67	0,59	37,83
$C-80 + Ni(SudanI)_2$	52	0,51	36,52
$C-80 + Cu(SudanI)_2$	55	0,52	35,08
$C-80 + Co(2-nqo)_3$	72	0,77	38,89
$C-80 + Ni(2-nqo)_2$	72	0,71	36,45
$C-80 + Cu(2-nqo)_2$	65	0,69	34,12
C-80 + KC 1	74	0,61	32,33
C-80 + KC 2	67	0,54	35,52
C-80 + KC 3	63	0,52	35,61
C-80 + KC 4	62	0,57	33,91
* По методу Б ** По методу I	ЭТ. ЗЈН.		

На Рисунке 3.10 представлены кривые распределения пор по размерам для исходного и модифицированного 8-оксихинолинатами металлов Силохрома С-80, построенные по десорбционной ветви изотермы сорбции-десорбции с использованием

метода BJH-Desorption. Исходный адсорбент характеризуется широким распределением пор по размерам от 30 до 80 нм, его структура неоднородна, наблюдается некоторое преобладание макропор 50-70 нм, но вклад мезопор 30-50 нм в общий объем пор также значителен. Модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатными комплексами металлов приводит к сужению распределения пор по размерам и смещению максимумов кривых в размерную область мезопор 30-50 нм. При этом 8оксихинолинаты металлов, вероятно, закрепляются в порах с большим диаметром, которые в исходном силохроме вносят большой вклад в суммарный объем пор. Таким образом, предложенный вариант модифицирования оказывает влияние на геометрическое строение Силохрома С-80, способствует уменьшению вклада макропор в его пористую структуру, которая становится более однородной.





Дополнительным параметром, характеризующим однородность поверхности сорбционных материалов, является их фрактальная размерность d [34]. Как правило, значения d для кремнеземов находятся в диапазоне 2 < d < 3, при этом d = 2 соответствует абсолютно гладкой поверхности (характерно для непористых аэросилов), a d = 3 описывает поглощение вещества всем объемом пористого адсорбента (для предельно пористых структур). Фрактальную размерность определяют на основе

логарифмических графических зависимостей значений площади удельной поверхности материала от размеров молекул адсорбатов, с помощью которых производился расчет $S_{y_{d}}$ [34]. Однако в работе [122] предложен новый модифицированный метод БЭТ, позволяющий оценить фрактальную размерность адсорбента на основе одной изотермы адсорбции, построенной в координатах $log(\frac{a}{a_m}\frac{1-p+C}{c}\frac{p}{p}) = f(-log(1-p))$ совместно со значениями a_m и C, рассчитанными по классическому методу БЭТ. Предложенный подход учитывает неоднородность поверхности сорбционного материала и ее «сглаживание» молекулами адсорбата в процессе многослойной адсорбции.

Данные по низкотемпературной адсорбции азота, которые обсуждались выше, приведены также в координатах линейной формы модифицированного уравнения БЭТ на Рисунке 3.11. Согласно [122] при высоких значениях относительного давления p не учитываются латеральные взаимодействия между молекулами адсорбата, что приводит к кажущемуся сглаживанию поверхности и недооценке величины фрактальной размерности. Оптимальными для определения d твердого адсорбента являются начальные участки графических зависимостей, соответствующие малым содержаниям адсорбата при 0,05 \alpha (slope) которых позволяет рассчитать d как разность $3 - \alpha$ [122].

Произведенные расчеты показывают, что фрактальная размерность исходного Силохрома C-80 составляет $2,41 \pm 0,03$, а для силохромов, модифицированных комплексными соединениями переходных металлов, значения d снижаются до $(2,20-2,25) \pm 0,03$. Полученные значения находятся в том же диапазоне, что и рассчитанные на основе адсорбционных данных для нескольких молекул-адсорбатов [34]. Таким образом, модифицирование Силохрома C-80 хелатами металлов способствует некоторому повышению геометрической однородности поверхности материалов, на что указывают изменения в значениях их фрактальной размерности.



Рисунок 3.11 – Данные низкотемпературной адсорбции азота в координатах модифицированного уравнения БЭТ для Силохрома С-80 (а) и Силохрома С-80, модифицированного Cu(Oxh)₂ (б)

82

Выводы к Главе 3

С применением комплекса физико-химических методов анализа исследованы хелатные соединения-модификаторы, а также текстурные характеристики модифицированного ими Силохрома С-80:

1. Синтезированные комплексные соединения Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) исследованы методами ИК-, КР-спектроскопии, элементного и термического анализа. Установлены верхние пределы диапазона рабочих температур полученных хроматографических материалов, которые превышают 300 °C для Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами металлов. Меньшей, однако достаточной для газохроматографического разделения легко- и среднекипящих органических соединений термической стабильностью (170–190 °C), обладают 2-нитрозо-1-нафтолаты и КС 3.

2. Установлено равномерное распределение хелатных комплексов на поверхности силохрома методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

3. Нанесение на поверхность Силохрома С-80 комплексных соединений приводит к снижению величины площади его удельной поверхности (на 7–29 м²/г), а также способствует повышению однородности поверхности сорбента согласно данным адсорбционной порометрии.

Глава 4 Кислотно-основное состояние поверхности Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами переходных металлов

Способность силикагелей к межмолекулярным взаимодействиям с органическими соединениями во многом определяется кислотно-основным состоянием их поверхности, отражающем функциональные свойства твердых материалов. Закономерности в изменении кислотно-основных свойств поверхности силикагеля при модифицировании контролировать процесс И определять позволяют оптимальные условия модифицирования, а также характеризовать качество получаемых сорбентов [125]. Исследования природы и силы поверхностных центров позволяют прогнозировать сорбционные и хроматографические свойства хелатсодержащих материалов в зависимости от строения и свойств модификаторов, присутствия примесей и других факторов.

Метод инфракрасной спектроскопии является одной из наиболее информативных и широко используемых техник для исследования активных центров сорбентов и катализаторов, которая позволяет качественно и количественно охарактеризовать функциональные группы на поверхности SiO₂, а также изучить их взаимодействия с адсорбатами различных типов и участие в химических реакциях [37].

Кислотные центры

В разностных ИК-спектрах до и после адсорбции СО на модифицированных силохромах наблюдается исчезновение полосы поглощения свободных силанольных групп при 3745 см⁻¹ и появление полосы с максимумом 3650 см⁻¹, соответствующей водородносвязанным с СО силанольным группам (Рисунок 4.1 а). Для C-80 + Ni(Oxh)₂ в области 2050–2200 см⁻¹ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами 2136 см⁻¹, 2156 см⁻¹ и 2172 см⁻¹, которые согласно характеру изменения их интенсивностей при повышении давления адсорбата относятся к физической адсорбции СО, адсорбции СО на OH-группах и Ni-центрах соответственно (Рисунок 4.1 б). В случае C-80 + Co(Oxh)₂ положение полосы поглощения СО, адсорбированного на катионах кобальта, 2162 см⁻¹ (Рисунок 4.1 в). При повышении давления наблюдается ее перекрывание с полосой СО, адсорбированного на OH-группах, что затрудняет измерение концентрации катионных центров. В спектрах СО на C-80 + Cu(Oxh)₂, наблюдается полоса при 2110 см⁻¹ (сдвиг полосы в низкочастотную область, вероятно, указывает на однозарядное состояние катиона меди). Полоса с максимумом 2153 см⁻¹ и

резко возрастающей интенсивностью при высоких давления CO соответствует адсорбции окиси углерода на свободных OH-группах поверхности (Рисунок 4.1 г).



Рисунок 4.1 – Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного на C-80+Ni(Oxh)₂ при давлении 10 Торр (а); на C-80+Ni(Oxh)₂ (б), C-80+Co(Oxh)₂ (в), C-80+Cu(Oxh)₂ (г) в диапазоне давлений 0,1–10 Торр

Зависимости интегральных интенсивностей полос поглощения адсорбированного СО от его давления в кювете, представляющие собой изотермы адсорбции, приведены на Рисунке 4.2. Интенсивности полос поглощения, соответствующих адсорбции СО на катионах никеля и меди (2172 см⁻¹, 2110 см⁻¹) указывают на насыщение металлических центров при давлении СО 1,5 Торр (Рисунок 4.2 б, в). Для C-80 + Co(Oxh)₂ изотерма адсорбции СО, построенная по полосе поглощения 2157 см⁻¹ (Рисунок 4.2 а) характеризуется перегибом в области давлений 1,5 Торр, что позволяет предположить насыщение Со-центров (пунктирная линия) и провести их количественную оценку. Ветвь изотермы адсорбции после перегиба относится к адсорбции СО на ОН-группах.



Рисунок 4.2 – Зависимость интегральной интенсивности полос поглощения CO, адсорбированного на C-80 + Co(Oxh)₂ (a), C-80 + Ni(Oxh)₂ (б), C-80 + Cu(Oxh)₂ (в) от давления адсорбата

Количественная оценка льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) модифицированных материалов показала следующий порядок увеличения содержания металлических центров на поверхности Силохрома C-80: C-80 + Cu(Oxh)₂ < C-80 + Co(Oxh)₂ < C-80 + Ni(Oxh)₂ (Таблица 4.1). Заниженное содержание ЛКЦ по сравнению с расчетным (115 мкмоль/г) может быть связано со стерическими затруднениями, возникающими при адсорбции СО на катионах металлов, находящихся в окружении 8-оксихинолиновых лигандов. В целом, полученные результаты низкотемпературной адсорбции CO характеризуют ЛКЦ поверхности как очень слабые, что, вероятно, связано со строением 8-оксихинолинатов металлов и перераспределением электронной плотности $N_{Ar} \rightarrow M^{2+}$.

86

Сорбент	Концентрация	ЛКЦ			
Соросни	групп, мкмоль/г	ν, cm ⁻¹	С, мкмоль/г		
C-80	93	-	-		
C-80+Co(Oxh) ₂	32	2157	52		
C-80+Ni(Oxh) ₂	50	2172	65		
C-80+Cu(Oxh) ₂	65	2110	45		

Таблица 4.1 – Кислотные центры исходного и модифицированных Силохромов С-80

Концентрация свободных силанольных групп на поверхности исходного Силохрома С-80 составляет 93 мкмоль/г (найдена по интегральной интенсивности полосы поглощения 3740 см⁻¹). После модифицирования 8-оксихинолинатами металлов число SiOH групп существенно снижается (Таблица 4.1), что свидетельствует о взаимодействии модификаторов с силанольными группами Силохрома С-80. Низкое значение концентрации SiOH групп на поверхности сорбентов может быть связано с некоторой неоднородностью образцов, что оказывает влияние на интенсивность ИКспектроскопического сигнала. Также одним из факторов, влияющим на рассчитанное на основе ИК-спектроскопических данных число свободных силанольных групп аэросилогелей, может быть присутствие примесей алюминия, выход которых на поверхность интенсифицируется в процессе их получения из аэросила, что подтверждается данными энергодисперсионного микроанализа.

Основные центры

ИК-спектры дейтерохлороформа, адсорбированного на исходном Силохроме С-80 и Силохроме С-80, модифицированном 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II) и Cu(II) представлены на Рисунке 4.3. Валентные колебания связи С–D дейтерохлороформа (2266 см⁻¹ в газовой фазе [180]), адсорбирующегося на поверхности образцов, проявляются в диапазоне волновых чисел 2200–2280 см⁻¹.



Рисунок 4.3 – Разностные ИК-спектры CDCl₃, адсорбированного на исходном и модифицированных силохромах

Суммарный контур перекрывающихся полос поглощения, относящихся к различным поверхностным комплексам, разлагали на индивидуальные гауссовы (Рисунок 4.4). Для компоненты программным методом Силохрома C-80 зарегистрирована одна полоса с максимумом 2265 см⁻¹, соответствующая основным центрам немодифицированного носителя (мостиковые атомы кислорода силоксановых групп силикагеля и кислород силанольных групп). Для хелатсодержацих сорбентов в исследуемом диапазоне проявляются три полосы поглощения различной интенсивности, одна из которых (2262-2264 см⁻¹) связана с оставшейся свободной от модификаторов поверхностью носителя (Осн. ц. 1), а появление двух новых полос в области меньших частот (2245-2256 и 2217-2228 см⁻¹) - с центрами 8-оксихинолинатных комплексов (Осн. ц. 2 и Осн. ц. 3).

Сила основных центров, рассчитанная в единицах сродства к протону (Таблица 4.2), указывает на то, что появление Осн. ц. 2 (2245-2256 см⁻¹) с величиной РА 805–858 кДж/моль, характерной для О-содержащих оснований (спирты, кетоны, эфиры и др.) [181, 182], вероятно, связано с атомами кислорода 8-оксихинолинатов металлов. Сила Осн. ц. 3 (РА 898-915 кДж/моль), проявляющегося в более низкочастотной области (2217-2228 см⁻¹) близка к основности N-содержащих оснований, что доказывает взаимодействие дейтерохлороформа с атомами азота модификаторов.



Рисунок 4.4 – Разложение разностных ИК-спектров адсорбированного CDCl₃ на индивидуальные компоненты: а – Силохром C-80, б – C-80 + Co(Oxh)₂, в – C-80 + Ni(Oxh)₂, г – C-80 + Cu(Oxh)₂

Таблица 4.2 – Концентрация и сила основных центров Силохрома С-80 и хелатсодержащих сорбентов на его основе

Сорбент	Осн 2265–2	а. ц. 1 262 см ⁻¹	Осн 2245–2	а. ц. 2 256 см ⁻¹	Осн 2217–2	∑ <i>С</i> _{Осн.ц.} ,	
Copoent	С, мкмоль/г	РА, кДж/моль	С, мкмоль/г	РА, кДж/моль	С, мкмоль/г	РА, кДж/моль	мкмоль/г
C-80	450	<660	-	-	-	-	450
$C-80 + Co(Oxh)_2$	870	777	1870	829	857	906	3597
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	1230	661	1451	805	915	898	3596
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	823	733	1247	858	383	915	2453

Концентрация основных центров показывает, что в результате модифицирования Силохрома С-80 8-оксихинолинатами переходных металлов удается «привить» к поверхности аэросилогеля два новых типа основных центров (O= и N≡) и суммарная концентрация протоноакцепторных центров возрастает в 5–8 раз. Кроме того отметим,

89

что количество центров существенно превосходит расчетное количество атомов азота (230 мкмоль/г) и кислорода (230 мкмоль/г) и фактическое их содержание по данным элементного анализа (Таблицы 3.3, 3.4) на модифицированных 8-оксихинолинатами переходных металлов силохромах. Это, вероятно, означает, что заметная часть электронной плотности лигандов передается на поверхность силохрома (Рисунок 4.5). При этом каждый основный центр хелатного модификатора сообщает атомам кислорода в составе близлежащих поверхностных силоксановых групп часть электронной плотности, тем самым оказывая влияние на силу основных центров поверхности силохрома. Таким образом, модифицируется не только центр закрепления комплекса, но и область поверхности носителя в окружении этого центра.



Рисунок 4.5 – Схематичное изображение перераспределения электронной плотности с основных центров линандов на поверхностные кислородсодержащие группы силохрома

Таким образом, три типа основных центров на поверхности модифицированного Силохрома в сочетании с льюисовскими кислотными центрами могут обеспечивать как одно- (Рисунок 4.6 а), так и двухцентровую (Рисунок 4.6 б) адсорбцию дейтерохлороформа, приводяющую к изменению энергетических характеристик связи С–D, что находит отражение в полученных ИК-спектрах.



Рисунок 4.6 – Возможные варианты взаимодействия CDCl₃ с поверхностью сорбентов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов (дугами схематично изображены

лиганды)

Адсорбция бутанона-2

При адсорбции бутанона-2 (МЭК) на модифицированных сорбентах в ИКспектрах (Рисунок 4.7) наблюдаются две плохо разделенных полосы поглощения, смещенные в более низкочастотную область 1660–1760 см⁻¹ по сравнению со спектром МЭК в газовой фазе [180]. Приведенные на Рисунке 4.7 полосы отражают интенсивное поглощение, обусловленное характеристическими колебаниями связи C=Oметилэтилкетона, водородносвязанного с металлическими центрами поверхности модифицированного Co(Oxh)₂ Силохрома C-80. При увеличении давления адсорбата в спектрах отмечается возрастание интенсивности полосы 1746 см⁻¹, обусловленной физической адсорбцией кетона. После записи спектра МЭК, адсорбированного при давлении 2,3 Торр, образец сорбента C-80 + Co(Oxh)₂ вакуумировали при комнатной и повышенной температурах с повторной регистрацией ИК-спектров (Рисунок 4.7). В спектрах вакуумированного образца по-прежнему наблюдаются полосы поглощения v_{CO} при 1706 см⁻¹, 1686 см⁻¹ со сниженной интенсивностью, что указывает на прочность Нкомплексов МЭК с поверхностью модифицированного силохрома. В ИК-спектрах МЭК, адсорбированного на $C-80 + Ni(Oxh)_2$, $C-80 + Cu(Oxh)_2$ при разных давлениях наблюдаются аналогичные характеристические полосы поглощения со сходными зависимостями интенсивностей от давления адсорбата.



Рисунок 4.7 – Разностный ИК-спектр МЭК, адсорбированного на C-80+Co(Oxh)₂, в диапазоне давлений 0,3–2,3 Торр с последующим вакуумированием при комнатной температуре и при нагревании

При адсорбции МЭК на хелатсодержащих сорбентах при низких давлениях (0,3 Торр) наблюдается появление малоинтенсивной полосы поглощения в области 2853 см⁻¹, отсутствующей в спектрах газовой фазы МЭК и C-80 + M(Oxh)₂ (Pucyhok 4.8). Данная полоса, вероятно, соответствует колебаниям связи С–Н бутанона-2, находящегося во взаимодействии с N- или О-центрами поверхности посредствам водородной связи. Таким образом, полученные данные указывают на то, что при малых заполнениях поверхности бутанон-2 адсорбируется на хелатсодержащих силохромах двухцентрово, что является наиболее прочной формой адсорбции (Рисунок 4.9).



Рисунок 4.8 – Разностный ИК-спектр бутанона-2, адсорбированного на модифицированных Силохромах С-80 при давлении 0.3 Торр; пунктирной линией отмечены полосы поглощения МЭК в газовой фазе [180].



Рисунок 4.9 – Возможные варианты взаимодействия бутанона-2 с поверхностью адсорбентов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов (дугами схематично изображены лиганды)

Свободные силанольные группы поверхности модифицированных силохромов также участвуют в адсорбции МЭК: в ИК-спектрах наблюдается исчезновение полосы поглощения 3750 см⁻¹ и появление новой полосы в области 3412 см⁻¹, соответствующей участвующим в Н-связи группам SiOH. Смещение указанной полосы поглощения составляет 338 см⁻¹, 334 см⁻¹, 342 см⁻¹ для C-80 + Co(Oxh)₂, C-80 + Ni(Oxh)₂, C-80 + Cu(Oxh)₂ соответственно, теплоты адсорбции МЭК на OH-группах хелатсодержащих адсорбентов составляют 57 ± 0,5 кДж/моль.

Выводы к Главе 4

В результате исследования поверхности исходного Силохрома С-80 и Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами кобальта(II), никеля(II) и меди(II), методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул (окиси углерода, дейтерохлороформа, бутанона-2) показано:

1. 8-Оксихинолинатные модификаторы взаимодействуют с поверхностью носителя посредствам образования водородных связей с силанольными группами.

2. Полученные хелатсодержащие материалы, в отличие от исходного силохрома, характеризуются присутствием новых О- и N-содержащих основных центров, а также льюисовских кислотных центров M²⁺.

3. В связи с окружением катионов переходных металлов сильными электронодонорными 8-оксихинолинатными лигандами, сила металлических ЛКЦ невелика и наибольший вклад в процессы адсорбции, вероятно, вносят основные центры наряду с частично свободной от модификатора поверхностью Силохрома С-80.

4. Наибольшей доступностью О- и N-содержащих центров характеризуются модифицированные сорбенты C-80 + Co(Oxh)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ (суммарная концентрация их основных центров на 47% выше, чем для C-80 + Cu(Oxh)₂), что делает их потенциально более выгодными для применения в практике газовой хроматографии.

5. Карбонильные соединения при малом заполнении поверхности адсорбируются на 8-оксихинолинатсодержащих материалах двухцентрово (с участием ЛКЦ и основных центров поверхности).

6. Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, могут быть положены в основу целенаправленного выбора материалов, модифицированных хелатами переходных металлов, для решения задач газохроматографического разделения органических соединений различных классов.

Глава 5 Хроматографические свойства сорбентов, модифицированных комплексными соединениями переходных металлов

5.1 Влияние природы металла и строения хелата на полярность и селективность модифицированного Силохрома С-80

Для исходного Силохрома С-80, а также модифицированных сорбентов на его основе определены параметры хроматографического удерживания тестовых соединений различных классов (н-алканов, галоген- и нитрозамещенных алканов, гептена-1, спиртов, кетонов, а также ароматических углеводородов) на основе которых проведена оценка полярности, селективных свойств новых материалов, а также термодинамических характеристик адсорбции органических соединений в условиях газовой хроматографии.

В 5 главе представлены результаты исследования влияния строения комплексных соединений и природы металлов-комплексообразователей на хроматографические свойства полученных модифицированных материалов.

Силохром С-80, модифицированный 8-оксихинолинатами металлов

В Таблице 5.1 приведены исправленные времена удерживания t'_r органических соединений различных классов на сорбентах, содержащих 8-оксихинолинаты Co(II), Ni(II) и Cu(II). Полученные данные указывают на то, что модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатами переходных металлов приводит к уменьшению времен удерживания полярных кислородсодержащих соединений (спиртов, кетонов); алканы и ароматические углеводороды на сорбентах, содержащих Co(Oxh)₂ и Ni(Oxh)₂ элюируются дольше, чем на исходном сорбенте. После нанесения Cu(Oxh)₂ на поверхность Силохрома С-80 времена удерживания ароматических соединений изменяются незначительно с тенденцией к уменьшению, особенно резко уменьшаются t' пиридина, что, вероятно, связано с отличием строения 8-оксихинолината меди(II) от аналогичных комплексов двухвалентных кобальта и никеля. Согласно литературным данным [74], подтвержденным полученными нами результатами термического $Cu(Oxh)_2$ устойчивых димерных молекул анализа, β-форма состоит ИЗ (Рисунок 1.2), дополнительно впускающих в свою координационную сферу молекулы

	t' _r , мин								
Соединение	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	C-80 + Ni(Oxh) ₂	C-80 + Cu(Oxh) ₂					
н-Гексан	0,17	0,29	0,40	0,11					
н-Гептан	0,29	0,53	0,82	0,26					
н-Октан	0,72	1,06	1,55	0,52					
н-Нонан	0,78	2,04	3,03	0,96					
Трихлорметан	0,19	0,39	0,42	0,14					
1,2-Дихлорэтан	0,30	0,63	0,65	0,22					
1-Нитропропан	2,28	3,19	2,99	1,01					
Гептен-1	0,41	0,83	0,90	0,39					
Бензол	0,29	0,52	0,51	0,22					
Толуол	0,55	0,96	1,14	0,47					
о-Ксилол	1,17	2,66	2,82	1,00					
п-Ксилол	1,13	2,17	2,41	0,91					
Мезитилен	1,97	4,27	4,76	1,70					
Псевдокумол	2,16	4,61	6,18	1,91					
Пиридин	20,52	15,17	20,85	9,05					
Ацетон	2,35	0,88	1,02	0,67					
Бутанон-2	3,71	1,46	1,48	1,20					
Метанол	0,55	0,50	0,63	0,21					
Этанол	1,23	0,90	1,06	0,39					
Пропанол-1	2,19	1,75	2,01	1,04					
Бутанол-1	4,11	3,86	2,93	2,03					

Таблица 5.1 – Приведенные времена удерживания (t_r) при 150 °C для исходного и модифицированных 8-оксихинолинатами силохромов

воды. Такие структуры разрушаются лишь при температурах порядка 300 °С (в отличие от мономерных $Co(Oxh)_2 \cdot 2H_2O$ и Ni(Oxh)_2 \cdot 2H_2O, дегидратирующихся при 80–180 °C в процессе сушки комплексов и кондиционирования модифицированных сорбентов). Таким образом, ион меди в Cu(Oxh)₂ характеризуется искаженной координацией тетрагональной пирамиды или искаженной октаэдрической координацией в случае гидратированного ослабляет состояния комплекса, что межмолекулярные взаимодействия с сорбатами по сравнению с плоскими комплексами кобальта и никеля, характеризующимися большей доступностью иона металла и неподеленных

электронных пар кислорода и азота лигандов для взаимодействий с аналитами в процессе хроматографического разделения, что подтверждается также результатами анализа кислотно-основных свойств поверхности модифицированных сорбентов (Глава 4).

Согласно рассчитанным индексам Ковача и факторам полярности Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) (Таблица 5.2), наименее значительно после модифицирования изменяется способность сорбентов к π -комплексообразованию с молекулами аналитов (на что указывают незначительное снижение I для бензола и х). Присутствие 8-оксихинолинатов переходных металлов на поверхности Силохрома С-80 снижает способность сорбентов к образованию водородных связей и к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами сорбатов (у, z снижаются на 28–57 %). В целом, согласно условным суммарным коэффициентам полярности ($\sum x$, y, z, u, s), наименее полярен Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂.

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		1-Нитропро- пан		Пиридин		∑(x, y, z,
	Ι	х	Ι	У	Ι	Z	Ι	u	Ι	S	u, s)
C-80	706	1,4	1005	7,1	1207	7,3	1111	7,5	1544	10,0	33,3
$C-80 + Co(Oxh)_2$	697	1,4	805	5,1	858	3,8	980	6,8	1223	6,8	23,2
$\frac{\text{C-80} + \text{Ni}(\text{Oxh})_2}{\text{Ni}(\text{Oxh})_2}$	635	0,7	745	4,5	791	3,1	895	6,3	1181	6,3	20,1
$\begin{array}{c} C-80 + \\ Cu(Oxh)_2 \end{array}$	677	1,1	651	3,5	1196	7,2	1031	6,7	1386	8,4	27,0

Таблица 5.2 – Индексы удерживания Ковача (I), константы Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) (x, y, z, u, s) и суммарная полярность ($\sum(x, y, z, u, s)$) сорбентов, 150 °C

Константы наиболее распространенной системы Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) во многом определяются удерживанием реперных н-алканов и отражают смешанный механизм удерживания, что является их недостатками [136]. Оценка полярности на основе термодинамических параметров адсорбции для выбранной группы соединений различных классов также связана с зависимостью расчетных характеристик от размеров молекул тестовых соединений и невозможностью подбора таких сорбатов, для которых характерен лишь единственный тип межмолекулярных взаимодействий [136]. Альтернативным подходом является регрессионное уравнение модели сольватационных параметров Абрахама, константы которого не зависят от природы тестовых соединений [141, 142] и позволяют характеризовать хроматографическую полярность твердых адсорбенов, неподвижных жидких фаз и проводить количественную оценку их способности к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Однако необходимо отметить, что для корректного применения модели Абрахама необходимо располагать данными по удерживанию широкого круга соединений различной природы.

Корреляционные константы регрессионного уравнения Абрахама для исходного и модифицированного 8-оксихинолинатами металлов Силохрома С-80 приведены в Таблице 5.3. Все сорбенты являются слабыми кислотами при образовании водородных связей (положительные значения коэффициента b). При этом коэффициент а значим только для Силохрома С-80, модифицированного Co(Oxh)₂, проявляющего основность при образовании водородных связей. Значительная роль в удерживании принадлежит дисперсионным взаимодействиям: положительные значения l, возрастают в результате модифицирования. Дипольные взаимодействия малозначимы (*s*=0) кроме C-80 + Co(Oxh)₂; отталкивание неподеленных электронных пар кислорода, азота на поверхности исходного и модифицированных силохромов снижает удерживание аналитов (константа r отрицательна практически для всех сорбентов).

Таблица 5.3 – Константы регрессионного уравнения и коэффициент детерминации (R²) в модели сольватационных параметров Абрахама для исходного и модифицированных 8-оксихинолинатами силохромов, 150 °C

Сорбент	r	S	а	b	l	\mathbb{R}^2
C-80	-0,053	0	0	0,508	0,075	0,945
$C-80 + Co(Oxh)_2$	-0,060	0,094	0,127	0,322	0,093	0,943
$C-80 + Ni(Oxh)_2$	0	0	0	0,371	0,100	0,871
$C-80 + Cu(Oxh)_2$	-0,061	0	0	0,510	0,105	0,947

Метод сольватационных параметров также позволяет оценить вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в удерживание сорбатов различных классов или внутри одного гомологического ряда (Таблица 5.4). Так, вклад слагаемого b $\sum \beta_2^H$, характеризующего кислотные свойства поверхности, в удерживание этанола на

Силохроме C-80 составляет 71 %, а в результате модифицирования C-80 + Co(Oxh)₂ снижается до 42 %. При этом возрастает доля дисперсионных взаимодействий (llog L¹⁶), что можно объяснить экранированием силанольных групп поверхности кремнезема модифицирующей добавкой. В удерживании ароматических соединений также наибольший вклад принадлежит дисперсионным силам. Однако по сравнению с немодифицированным силохромом, на сорбентах, содержащих 8-оксихинолинаты металлов, отталкивающее действие неподеленных электронных пар силоксанового и силанольного кислорода поверхности, снижающее удерживание, нивелируется, и в Ni(Oxh)₂ достигает случае добавки минимальных значений, что позволяет прогнозировать наилучшие селективные свойства C-80 + Ni(Oxh)₂ по отношению к аренам.

Таблица 5.4 – Вклады различных межмолекулярных взаимодействий в удерживание тестовых соединений на исходном и модифицированных 8-оксихинолинатами силохромах, 150 °C

Сорбат	Сорбент	<i>rR</i> ₂ , %	$s\pi_2^H, \%$	$a \sum \alpha_2^H$, %	$b\sum \beta_2^H$, %	$l\log L^{16}$, %
	C-80	-13,2	0	0	28,8	84,4
Бензол	$C-80 + Co(Oxh)_2$	-11,6	15,5	0	14,3	81,8
рензол	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	0	0	0	15,7	84,3
	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	-11,4	0	0	21,8	89,6
	C-80	-3,8	0	0	71,3	32,5
Dimension	$C-80 + Co(Oxh)_2$	-4,1	10,9	12,9	42,4	37,8
Этанол	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	0	0	0	54,5	45,5
	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	-3,9	0	0	63,4	40,5
	C-80	-3,6	0	0	43,6	60,0
1-	$C-80 + Co(Oxh)_2$	-3,3	20,2	0	22,5	60,5
Нитро- пропан	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	0	0	0	28,4	71,6
	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	-3,3	0	0	35,3	68,0

Таким образом, сравнительная оценка хроматографической полярности силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами переходных металлов, по системам Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) и сольватационных параметров Абрахама показала, что модифицирующие добавки способствуют снижению общей полярности

сорбентов, однако модель сольватационных параметров Абрахама дает более детальную оценку склонности сорбентов к различным типам межмолекулярных взаимодействий и при этом в меньшей степени зависит от природы тестовых соединений.

Для сорбентов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, наблюдается увеличение относительных времен удерживания н-алканов И ароматических углеводородов по сравнению с исходным Силохромом С-80 (Таблица 5.5). Для спиртов величины $t'_{r(\text{OTH})},$ напротив, снижаются по причине ослабления И кетонов, взаимодействий соединений указанных классов с поверхностью хелатсодержащих сорбентов (за счет уменьшения числа доступных для образования водородных связей центров поверхности Силохрома С-80).

Значения коэффициентов селективности (Таблица 5.5) указывают на увеличение интервалов элюирования соединений в пределах гомологических рядов алканов, ароматических углеводородов и спиртов (элюируются с наибольшим интервалом на Силохроме C80, модифицированном $Ni(Oxh)_2$) в сравнении с исходным Силохромом С-80. Следует отметить достаточно высокую разделительную способность синтезированных сорбентов по отношению к алканам и ароматическим углеводородам, что подтверждается близостью к константе величины коэффициента селективности, максимальное постоянство которого достигается на Силохроме C-80, модифицированном 8-оксихинолинатом никеля(II). Для всех хелатсодержащих сорбентов коэффициенты селективности значительно различаются для гомологов спиртов, что отрицательно скажется на качестве их разделения.

Для более наглядной оценки селективности хроматографических материалов построены зависимости коэффициентов емкости колонок (k_{i (эксп.)}) с хелатсодержащими сорбентами от такой же величины для колонки с немодифицированным Силохромом С-80 (k_{i (ст.)}), принятой в качестве стандартной (Рисунок 5.1).

Для Силохрома С-80 характерны наименьшие коэффициенты емкости для налканов и ароматических углеводородов и наибольшие – для спиртов. Использование 8оксихинолинатов металлов для модифицирования Слохрома С-80 позволяет расширить возможности его газохроматографического применения за счет изменения коэффициентов емкости, которые для модифицированных сорбентов имеют высокие значения по отношению к н-алканам и ароматическим углеводородам. Для спиртов k_i в результате модифицирования Силохрома С-80 8-оксихинолинатами металлов удается снизить, что способствует повышению экспрессности анализа сильно удерживаемых полярных соединений.

Таблица 5.5 – Относительные (н-гексан) времена удерживания ($t'_{r (\text{отн})}$) и коэффициенты селективности (σ_r) тестовых соединений на исходном и модифицированных 8-оксихинолинатами силохромах, 150 °C

		t_{r0}^{\prime}	отн)		σ _r				
Сорбат	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	$C-80 + Ni(Oxh)_2$	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	
н-Гептан	1,71	1,78	2,05	2,51	1,71	1,78	2,05	2,51	
н-Октан	4,23	3,56	3,89	4,98	2,48	2,00	1,97	1,98	
н-Нонан	4,56	6,84	7,61	9,18	1,08	1,92	1,96	1,84	
Бензол	1,73	1,75	1,29	2,13	1,00	1,00	1,00	1,00	
Толуол	3,20	3,21	2,87	4,48	1,86	1,84	2,22	2,09	
о-Ксилол	6,86	8,93	7,09	9,53	2,14	2,78	2,27	2,13	
Псевдокумол	12,63	15,47	15,53	18,21	2,01	1,89	2,19	2,3	
Мезитилен	11,52	14,32	11,95	16,17	1,68	1,60	1,99	1,70	
Ацетон	13,72	2,97	2,57	6,35	1,00	1,00	1,00	1,00	
Бутанон-2	21,71	4,90	3,71	11,41	1,58	1,65	1,44	1,80	
Метанол	3,22	1,69	1,58	1,99	1,00	1,00	1,00	1,00	
Этанол	7,19	3,04	2,67	3,71	2,23	1,80	1,69	1,87	
Пропанол-1	12,84	5,88	5,06	9,87	1,78	1,94	1,89	2,66	
Бутанол-1	24,01	12,97	7,35	19,29	1,87	2,21	1,45	1,95	



Рисунок 5.1 – Зависимость коэффициентов емкости алканов (1), аренов (2) и спиртов (3) на Силохроме С-80, модифицированном Co(Oxh)₂ (a), Ni(Oxh)₂ (б), Cu(Oxh)₂ (в) от коэффициентов емкости исходного Силохрома С-80

Наибольшая селективность разделения гомологов внутри одного класса органических соединений достигается на колонках с максимальным углом наклона линейных зависимостей коэффициентов емкости колонки [8]. Согласно графическим зависимостям, представленным на Рисунке 5.1, наибольшая селективность разделения внутри гомологических рядов алканов, аренов и спиртов достигается на содержащих 8-оксихинолинаты никеля(II) и кобальта(II) сорбентах. 8-Оксихинолинат меди(II) как модификатор Силохрома С-80 оказывает не столь положительное воздействие на селективность разделения изученных классов соединений в ряду рассматриваемых сорбентов. Таким образом, для наиболее селективного разделения гомологов алканов можно рекомендовать Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂, ароматических углеводородов – Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂, спиртов – Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂, спиртов – Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂.

Силохром С-80, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1нафтолатами металлов

Значения индексов Ковача (Таблица 5.6) и факторов полярности Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) (Таблица 5.7) для силохромов, адсорбционно модифицированных 1фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нафтолатами кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II), указывают на снижение полярности хелатсодержащих сорбентов по сравнению с исходным Силохромом С-80 в отношении всех тестовых соединений. При этом наиболее значительное снижение значений индексов Ковача (∆I) наблюдаются для С-80 + Co(SudanI)₂. Силохром, модифицированный 2-нитрозо-1-нафтолатом кобальта (C-80 + Co(2-nqo)₃) характеризуется большей полярностью, чем силохром, содержащий 1феннилазо-2-нафтолат кобальта (C-80 + Co(SudanI)₂). Вероятно, это связано с большей координационной насыщенностью кобальта в трехвалентном состоянии (что минимизирует доступность и силу льюисовских кислотных центров) и увеличением вклада атомов азота и кислорода в составе 2-нитрозо-1-нафтольных лигандов (большая концентрация основных центров) в процессы сорбции тестовых соединений. Условная суммарная полярность C-80 + Co(2-nqo)₃ близка к полярности C-80 + Ni(SudanI)₂ (Таблица 5.7) несмотря на меньшее количество азота и кислорода в составе 1-фенилазо-2-нафтольного хелата, что может быть связано с их большей пространственной доступностью в составе плоскоквадратного комплекса Ni(SudanI)₂, чем октаэдрического Co(SudanI)₂, характеризующегося наименьшими значениями I тестовых соединений.

Таблица 5.6 – Индексы удерживания Ковача (I) тестовых соединений на модифицированных сорбентах и их разница относительно Силохрома C-80 (ΔI), 150 °C

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		1-Нитро- пропан		Пиридин	
	Ι	ΔI	Ι	ΔΙ	Ι	ΔΙ	Ι	ΔΙ	Ι	ΔΙ
C-80	706	-	1005	-	1207	-	1111	-	1544	-
$C-80 + Co(SudanI)_2$	625	-81	701	-304	841	-366	870	-241	-	-
$C-80 + Ni(SudanI)_2$	683	-23	875	-130	1084	-123	1010	-101	1380	-164
$C-80 + Cu(SudanI)_2$	639	-67	745	-260	946	-261	910	-201	1237	-307
$C-80 + Co(2-nqo)_3$	675	-31	874	-131	1051	-156	996	-115	1400	-144
$C-80 + Ni(2-nqo)_2$	685	-21	-	-	996	-211	948	-163	1272	-272
$C-80 + Cu(2-nqo)_2$	655	-51	882	-123	1036	-171	891	-220	-	-

Данные Таблицы 5.7 свидетельствуют о том, что в ряду сорбентов, модифицированных 2-нитрозо-1-нафтолатами металлов (C-80 + M(2-nqo)_n), значения констант x, y, z, u u s изменяются незначительно, в то время как для силохромов, модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатными комплексами (C-80 + M(SudanI)₂),

константы Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) указывают на различную полярность Со-, Niи Cu-содержащих сорбентов по отношению ко всем тестовым соединениям. В целом, для хелатсодержащих материалов наиболее сильно проявляются ориентационные взаимодействия и донорно-акцепторное комплексообразование (значения u, s максимальны).

Таблица	5.7 –	Константы	Роршнайдера	(Мак-Рейнольдса)	(x,	у,	Z,	u,	s)	И	суммарна	Я
полярнос	ть сор	бентов, 150	°C									

Сорбент	Бензол	Этанол	Бутанон-2	1-Нитро- пропан	Пиридин	$\sum (x, y, z, y)$
	х	У	Z	u	S	u, s <i>)</i>
C-80	1,4	7,1	7,3	7,5	10,0	33,3
$C-80 + Co(SudanI)_2$	0,6	4,0	3,6	5,1	-	-
$C-80 + Ni(SudanI)_2$	1,2	5,8	6,1	6,5	8,3	27,9
$C-80 + Cu(SudanI)_2$	0,8	4,5	4,7	5,5	6,9	22,4
$C-80 + Co(2-nqo)_3$	1,1	5,8	5,7	6,4	8,5	27,6
$C-80 + Ni(2-nqo)_2$	1,2	-	5,2	5,9	7,2	-
$C-80 + Cu(2-nqo)_2$	0,9	5,9	5,6	6,2	_	-

В Таблице 5.8 приведены относительные времена удерживания органических соединений различных классов, которые позволяют провести сравнительную оценку разделяющей способности силохромов, модифицированных комплексами Co(II, III), Ni(II) и Cu(II) с фенилазо- и нитрозонафтолатными лигандами. Значения $t'_{r (oTH)}$ указывают на то, что н-алканы и ароматические соединения элюируются с наибольшим интервалом на C-80 + Ni(2-nqo)₂, при этом интервал элюирования полярных молекул кетонов и спиртов на всех модифицированных сорбентах меньше, чем на исходном Силохроме C-80 (минимален для C-80 + Co(SudanI)₂). Сорбенты, содержащие 2-нитрозо-1-нафтольные комплексы, в целом характеризуются более хорошей разделяющей способностью, чем соответствующие сорбенты, модифицированные 1-фенилазо-2-нафтольными хелатами Co(II), Ni(II) и Cu(II).

Таблица 5.8 — Относительные (н-гексан) времена удерживания $(t'_{r(\text{отн})})$ тестовых соединений на исходном и модифицированных M(SudanI)₂ и M(2-nqo)_n силохромах, 150 °C

	t_{r}^{\prime} (oth)								
Сорбат	C-80	C80 + Co(SudanI) ₂	C 80 + Ni(SudanI)2	C 80 + Cu(SudanI) ₂	$C80 + Co(2-nqo)_3$	C 80 + Ni(2-nqo) ₂	C 80 + Cu(2-nqo) ₂		
н-Гептан	1,71	1,91	1,66	2,43	1,97	2,29	1,82		
н-Октан	4,23	3,85	3,03	3,25	3,67	4,68	3,18		
н-Нонан	4,56	7,04	5,54	6,29	6,60	7,86	7,52		
Гептен-1	2,39	2,12	2,11	2,00	2,60	2,35	3,09		
1-Нитропропан	13,33	5,88	10,16	6,08	12,29	11,42	9,31		
Бензол	1,73	1,19	1,50	1,24	1,69	2,02	2,10		
Толуол	3,20	2,62	3,04	2,55	3,96	4,10	4,21		
о-Ксилол	6,86	5,91	6,56	5,38	7,60	9,54	5,85		
Псевдокумол	12,63	11,87	13,46	10,63	15,65	19,82	11,38		
Мезитилен	11,52	10,34	11,19	9,46	14,01	17,79	10,96		
п-Цимол	16,26	10,56	15,98	9,69	13,47	15,92	15,31		
Пиридин	119,98	-	83,91	41,18	156,25	110,91	-		
Ацетон	13,72	2,83	8,56	6,64	10,68	9,19	6,99		
Бутанон-2	21,71	10,52	20,30	7,40	17,37	16,48	12,43		
Метанол	3,22	0,95	2,30	1,27	2,90	-	2,45		
Этанол	7,19	1,96	4,76	2,34	5,67	-	5,11		
Пропанол-1	12,84	3,11	9,12	4,37	9,47	-	8,29		
Бутанол-1	24,01	3,83	19,25	8,15	20,17	-	16,32		

Согласно зависимостям коэффициентов емкости хелатсодержащих сорбентов $(k_{i (эксп.)})$ от коэффициентов емкости немодифицированного Силохрома С-80 $(k_{i (ст.)})$ (Рисунок 5.2), наибольшая селективность разделения внутри гомологических рядов алканов и аренов достигается на C-80 + Co(SudanI)₂, C-80 + Ni(SudanI)₂ и C-80 + Ni(2nqo)₂. Селективность разделения спиртов на силохромах, модифицированных 2-нитрозо1-нафтолатами Co(III) и Cu(II) выше, чем для сорбентов, содержащих 1-фенилазо-2нафтолаты переходных металлов. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями относительных времен удерживания (Таблица 5.8), а также с коэффициентами селективности (Приложение В) соединений различных классов.



Рисунок 5.2 – Зависимость коэффициентов емкости алканов, аренов и спиртов на Силохроме С-80, модифицированном 1-фенилазо-2-нафтолатами (1) и 2-нитрозо-1нафтолатами (2) Со (а), Ni (б) и Си (в) от коэффициентов емкости исходного Силохрома С-80

Силохром С-80, модифицированный комплексными соединениями Ni(II) и Cu(II) с бигуанидными лигандами

Модифицирование поверхности Силохрома С-80 комплексами Ni(II) и Cu(II) с N¹замещенными бигуанидными лигандами (строение КС 1–КС 4 см. пп. 2.2.1.4) приводит к снижению индексов Ковача для всех тестовых соединений (отрицательные значения ΔΙ Таблица 5.9). Максимальное снижение I для полярных соединений (спиртов, кетонов, нитросоединений) наблюдается для силохромов, содержащих на поверхности КС 1, КС 2 и КС 4 (комплексы Ni(II) и Cu(II) с N¹-алкилзамещенными бигуанидными лигандами). В то время как КС 3 с наиболее объемными лигандами, содержащими морфолинильные N¹-заместители, влияет на удерживание тестовых соединений в меньшей степени. В целом, наиболее значительно снижается удерживание пиридина, элюирование которого на исходном Силохроме С-80 крайне затруднительно.

Таблица 5.9 – Разница индексов Ковача относительно Силохрома С-80 (∆I), константы Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) (х, у, z, u, s), и суммарная полярность на модифицированных сорбентах, 150 °C

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		1-Нитро- пропан		Пиридин		$\sum (x, y, y)$
	ΔI	х	ΔI	У	ΔI	z	ΔI	u	ΔI	s	z, u, s)
C-80	-	1,4	-	7,1	-	7,3	-	7,5	-	10,0	33,3
C-80 + KC 1	-38	1,1	-196	5,1	-192	5,4	-118	6,3	-190	8,1	26,0
C-80 + KC 2	-45	1,0	-157	5,5	-276	4,6	-28	7,2	-264	7,3	25,6
C-80 + KC 3	-32	1,1	-51	6,6	-54	6,8	-53	7,0	-231	7,6	29,1
C-80 + KC 4	-27	1,2	-254	5,5	-183	5,5	-108	6,4	-325	6,7	25,3

Константы Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) в результате модифицирования аэросилогеля также указывают на снижение его полярности. Изменение факторов полярности для бензола и нитропропана минимально, в то время как значения у, z и u 2–4 единицы, свидетельствуя о более низкой снижаются на активности модифицированных материалов в процессах образования водородных связей и донорновзаимодействиях с молекулами сорбатов. Согласно акцепторных суммарной хроматографической полярности, модифицирование Силохрома С-80 КС 1, КС 2 и КС 4 приводит к снижению его полярности на 7-8 единиц, в то время как КС 3 снижает факторы полярности незначительно и С-80 + КС 3 близок по своим свойствам к исходному адсорбенту.

Относительные времена удерживания соединений различных классов на сорбентах, модифицированных КС 1–КС 4 (Таблица 5.10), указывают на некоторое снижение удерживания тестовых соединений по сравнению с исходным Силохромом С-

80. При этом для н-алканов максимальные значения t'_{r} (отн) наблюдаются для С-80 + КС 1, в то время как комплексы Cu(II) (КС 3 и КС 4) оказывают отрицательное воздействие на качество разделения предельных углеводородов. Характеристики разделения галогензамещенных алканов на модифицированных силохромах сходны с исходным; наибольшим сродством к нитропропану обладает С-80 + КС 2. Силохромы, модифицированные КС 1, КС 2 и КС 3 обладают достаточно хорошей селективностью по отношению к гомологам бензола, однако КС 4 способствует значительному элюирования снижению интервалов ароматических углеводородов. Пиридин, способный к образованию водородных связей с основными центрами поверхности сорбентов, а также взаимодействующий с ней посредствам донорно-акцепторного комплексообразования, удерживается на модифицированных материалах значительно меньше, чем на Силохроме С-80 (снижение $t'_{r (\text{отн})}$ пиридина на 58–75% для С-80 + КС 2 и С-80 + КС 4). Представители гомологического ряда кетонов и спиртов на хелатсодержащих сорбентах удерживаются меньше, чем на исходном, однако интервалы элюирования достаточны для селективного разделения. С-80 + КС 4 обладает минимальными значениями $t'_{r (\text{отн})}$ для полярных соединений, что указывает на хорошее экранирование поверхности аэросилогеля плоскоквадратным комплексом меди(II) с N¹н-пропильными заместителями в составе бигуанидных лигандов.

На Рисунке 5.3 представлены графические зависимости коэффициентов емкости модифицированных комплексными соединениями никеля(II) (КС 1, КС 2) и меди(II) (КС 3, КС 4) силохромов от коэффициентов емкости для исходного Силохрома С-80. Наибольшей селективностью по отношению К предельным углеводородам характеризуется С-80 + КС 2, по отношению к аренам – силохромы С-80 + КС 2 и С-80 + КС 3 одинаково селективны. Самой низкой селективностью по отношению к представителям изученных классов органических соединений обладает С-80 + КС 4. Силохром, модифицированный КС 3 проявляет селективные свойства при разделении гомологов спиртов, что может быть связано в наличии в структуре лигандов КС 3 помимо аминных И иминных атомов азота, атомов кислорода В составе морфолинильных заместителей, межмолекулярные взаимодействия молекул спиртов с которыми обеспечивают максимальную селективность в процессе хроматографического разделения.
	t' _{r (отн)}									
Сорбат	C-80	C-80 + KC 1	C-80 + KC 2	C-80 + KC 3	C-80 + KC 4					
н-Гептан	1,71	1,83	1,61	1,69	1,37					
н-Октан	4,23	3,41	3,33	2,91	2,65					
н-Нонан	4,56	5,61	5,41	4,57	2,90					
Дихлорметан	0,75	0,65	0,66	0,64	0,85					
Трихлорметан	1,09	1,10	1,17	0,96	1,04					
1,2-Дихлорэтан	1,76	1,67	1,81	1,69	1,35					
1-Нитропропан	13,33	9,96	16,27	10,49	4,70					
Гептен-1	2,39	2,17	2,02	2,11	1,55					
Бензол	1,73	1,51	1,34	1,48	1,28					
Толуол	3,20	2,90	2,61	3,10	1,40					
о-Ксилол	6,86	6,02	6,14	6,54	3,36					
Псевдокумол	12,63	10,93	10,76	11,88	5,67					
Мезитилен	11,52	9,52	9,34	10,47	5,11					
п-Цимол	16,26	12,41	12,81	17,32	5,66					
Пиридин	119,98	80,58	49,89	93,83	29,78					
Ацетон	13,72	7,03	3,92	9,95	3,90					
Бутанон-2	21,71	11,32	6,64	17,03	6,03					
Метанол	3,22	3,10	3,40	2,99	1,07					
Этанол	7,19	3,57	4,21	6,12	1,91					
Пропанол-1	12,84	8,66	6,75	10,58	3,26					
Бутанол-1	24,01	12,70	9,24	16,72	-					

Таблица 5.10 — Относительные (н-гексан) времена удерживания $(t'_{r(\text{отн})})$ тестовых соединений на исходном и модифицированных КС 1–КС 4 силохромах, 150 °C



Рисунок 5.3 – Зависимость коэффициентов емкости алканов, аренов и спиртов на Силохроме С-80, модифицированном КС 1 (1), КС 2 (2), КС 3 (3), КС 4 (4) от коэффициентов емкости исходного Силохрома С-80

5.2 Изменения термодинамических характеристик адсорбции органических соединений в результате модифицирования Силохрома С-80 хелатами металлов

Методом газовой хроматографии были изучены процессы адсорбции органических соединений (н-алканов, галогензамещенных алканов, 1-нитропропана, гептена-1, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов), способных к различным типам межмолекулярных взаимодействий с Силохромом С-80 и сорбентами на его основе, модифицированными комплексными соединениями переходных металлов. Термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений определены на основе экспериментально полученных величин удельных удерживаемых объемов.

Силохром С-80, модифицированный 8-оксихинолинатами металлов

На рисунке 5.4 представлены температурные зависимости логарифма констант Генри (K₁C) адсорбции соединений различных классов на исходном Силохроме С-80 и Силохроме С-80, модифицированном 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II) и Cu(II). Модифицирование аэросилогеля Co(Oxh)₂ и Ni(Oxh)₂ приводит к выраженному повышению констант Генри адсорбции н-алканов и ароматических углеводородов, адсорбирующихся на поверхности хроматографических материалов за счет дисперсионных и π-взаимодействий соответственно. Для 1-нитропропана на С-80 + Co(Oxh)₂, C-80 + Ni(Oxh)₂ наблюдается незначительный рост констант Генри, а для молекул спиртов, напротив, проводимое модифицирование способствует уменьшению адсорбционного потенциала, что обусловлено экранированием полярной поверхности Силохрома С-80. Наклоны линейных зависимостей для всех тестовых соединений на С- $80, C-80 + Co(Oxh)_2$ и C-80 + Ni(Oxh)_2 аналогичны, в то время как C-80 + Cu(Oxh)_2 характеризуется большим углом наклона, что указывает на отличие вклада модификатора в энтропийную составляющую энергии адсорбции.





 $Co(Oxh)_2$ (2), C-80 + Ni(Oxh)_2 (3), C-80 + Cu(Oxh)_2 (4)

Изменения $K_{1,C}$ связаны с действием энергетического и энтропийного факторов на процесс адсорбции. На основе графических зависимостей логарифмов констант Генри от обратной температуры были рассчитаны дифференциальные молярные теплоты и изменения энтропии адсорбции, приведенные в Таблице 5.11. Полученные термодинамические характеристики указывают на повышение адсорбционного потенциала модифицированных адсорбентов, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов (на 3– 20 кДж/моль), максимальное увеличение $\bar{q}_{dif,1}$ наблюдается для С 80 + Ni(Oxh)₂ и С 80 + Со(Oxh)₂, характеризующихся наибольшей доступностью основных центров, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами адсорбатов.

Таблица 5.11 – Дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$, изменения энтропии адсорбции $\Delta \bar{S}_{1,C}^0$ и вклады энергии специфического взаимодействия $\Delta \bar{q}_{dif,1(cneq)}$ в общую теплоту адсорбции тестовых соединений на исходном Силохроме С-80 и силохромах, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов

26			${{ar q}_{dif,1}},$ к)	Ҭ ж/моль			$-\Delta \overline{S}_{1,C}^{0},$ Дж	к/(моль К)		$\Delta \ \overline{q}_{dif,1(cпец)},$ кДж/моль			
Nº	Адсорбат	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	C-80 + Ni(Oxh) ₂	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	C-80 + Ni(Oxh) ₂	$C-80 + Cu(Oxh)_2$	C-80	$C-80 + Co(Oxh)_2$	C-80 + Ni(Oxh) ₂	$C-80 + Cu(Oxh)_2$
1	н-Гексан	33	36	49	39	118	118	149	132				
2	н-Гептан	37	39	55	41	121	120	156	127				
3	н-Октан	40	41	57	41	124	121	162	123				
4	н-Нонан	42	51	65	41	127	139	170	118				
5	Дихлорметан	74	41	53	89	133	133	163	254	49	20	18	51
6	Трихлорметан	41	45	54	50	136	137	159	154	13	19	14	12
7	Тетрахлорметан	35	41	51	46	120	128	151	143	4	10	6	7
8	1,2-Дихлорэтан	42	49	60	55	133	143	170	163	14	23	20	17
9	1-Нитропропан	54	67	71	50	146	173	183	139	27	42	32	12
10	Гептен-1	41	49	56	42	129	142	158	123	5	10	3	2
11	Бензол	40	43	45	44	128	131	136	136	9	12	0	5
12	Толуол	43	44	53	42	131	128	148	126	9	8	3	2
13	о-Ксилол	47	58	64	44	135	154	167	125	10	17	9	4
14	п-Ксилол	49	60	61	45	138	159	163	128	11	19	6	5
15	Мезитилен	53	61	68	48	145	156	172	129	13	16	8	7
16	Псевдокумол	52	61	72	49	141	154	181	131	12	16	12	8
17	Пиридин	73	70	79	76	173	167	186	182	43	41	36	37
18	Ацетон	61	64	68	71	161	177	183	191	36	43	34	33
19	Бутанон-2	62	64	61	67	159	173	164	178	34	38	22	29
20	Метанол	46	80	58	58	139	217	166	172	24	62	27	21
21	Этанол	53	69	59	53	149	187	162	152	31	51	27	16
22	Пропанол-1	56	72	61	53	150	188	163	146	30	50	25	15
23	Бутанол-1	62	78	65	83	158	197	186	182	33	51	24	44

Изменения абсолютных адсорбции величин энтропии на силохромах, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов выше, чем на исходном Силохроме С-80, что указывает на снижение подвижности молекул адсорбатов на модифицированной поверхности. Наиболее выраженная локализация адсорбции наблюдается лля галогенсодержащих алканов, 1-нитропропана, гептена-1 И ароматических углеводородов на C-80 + Ni(Oxh)₂. Для силохрома с нанесенным комплексом Cu(Oxh)₂ наблюдается незначительное снижение абсолютных величин энтропии адсорбции аренов в связи с меньшей активностью адсорбента в процессах лкомплексообразования.

На Рисунке 5.5 представлены графические зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) соединений различных классов от поляризуемости их молекул (α) на исходном и модифицированном Ni(Oxh)₂ силохромах (величины α рассчитаны с использованием программы HyperChem полуэмпирическим методом AM1). Общей тенденцией для всех модифицированных материалов является сближение линейных зависимостей $\bar{q}_{dif,1}$ от α для гомологических рядов алканов и аренов на фоне общего повышения значений $\bar{q}_{dif,1}$, что указывает на возрастание вклада дисперсионных взаимодействий в удерживание ароматических соединений. Благодаря «прививке» активных основных центров на модифицированных адсорбентах вклад специфических взаимодействий в удерживание кислородсодержащих молекул остается существенным, не смотря на частичное экранирование силанольных групп силохрома (Рисунок 5.5 III).

В Таблице 5.11 также приведены вклады дополнительных к дисперсионному взаимодействий в теплоту адсорбции ($\Delta \bar{q}_{dif,1(cneu)}$), рассчитанные как разность экспериментальной величины $\bar{q}_{dif,1}$ адсорбата и теплоты адсорбции гипотетического налкана с тем же значением поляризуемости. Полученные данные указывают на небольшое ориентационных возрастание вкладов И протоно-акцепторных взаимодействий адсорбатов на C-80 + Co(Oxh)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ ($\Delta \bar{q}_{dif.1(cneu)}$ 1нитропропана). Ароматические углеводороды удерживаются на C-80 + Cu(Oxh)₂ преимущественно за счет дисперсионных взаимодействий, что связано с малой доступностью металлических центров и экранированием силанольных групп силохрома. Для C-80 + Co(Oxh)₂ наблюдается рост вклада π -комплексообразования в удерживание аренов. Для полярных кислородсодержащих соединений вклады дополнительных к

дисперсионному взаимодействий остаются значительными после модифицирования, а для C-80 + Co(Oxh)₂ наблюдается и некоторый рост, что связано с участием основных и кислотных центров хелатсодержащих адсорбентов в процессе адсорбции и согласуется с результатами исследования кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов методом ИК-спектроскопии (Глава 4).



Рисунок 5.5 – Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) от поляризуемости молекул (α) алканов (I), ароматических углеводородов (II), спиртов (III) на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном Ni(Oxh)₂ (б); нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в Таблице 5.11

Для более наглядного представления о влиянии модификаторов на хроматографические свойства полученных материалов в Таблице 5.12 представлены бвклады 8-оксихинолинатных модификаторов в удерживание адсорбатов различных классов. Возрастание силы дисперсионных взаимодействий для н-алканов приводит к положительным значениям б хелатсодержащих адсорбентов. Максимальный вклад модифицирующей добавки в удерживание предельных углеводородов наблюдается для С 80 + Ni(Oxh)₂.

Кислородсодержащие молекулы спиртов, кетонов, наиболее чувствительные к полярности адсорбента, удерживаются на модифицированных силохромах меньше, чем на исходном (δ снижается на 6–60 %), что обусловлено экранированием силанольных групп поверхности в результате модифицирования. Кроме того, кислородсодержащие молекулы являются основаниями и по мере повышения основности поверхности их взаимодействия с ней ослабевают. Спирты, за счет слабокислых ОН-групп, сильнее взаимодействуют с основными группами комплексов и поэтому для них снижение δ минимально.

Концентрация свободных силанольных групп на поверхности адсорбентов (по данным ИК-спектроскопии, Таблица 4.1) убывает в ряду C-80 > C 80 + Cu(Oxh)₂ > C 80 + Ni(Oxh)₂ > C 80 + Co(Oxh)₂, однако максимальное снижение δ для полярных адсорбатов наблюдается для Cu(Oxh)₂-содержащего силохрома, что указывает на значительный вклад в адсорбцию полярных молекул не только силанольных групп, но и активных центров модификаторов (M⁺², N_{Ar}, O= атомы в составе 8-оксихинолинатов обеспечивают наиболее прочную двухцентровую форму адсорбции). Так, данные Таблицы 4.2 указывают на наибольшую концентрацию N- и O-содержащих основных центров для Силохрома C-80, модифицированного Co(Oxh)₂ и Ni(Oxh)₂, что обеспечивает менее значительное снижение δ кетонов и спиртов для данных сорбционных материалов не смотря на экранирование силанольных групп поверхности.

Таблица 5.12 – Вклады модификаторов δ (%) в удерживание адсорбатов на исходном Силохроме С-80 и модифицированном 8-оксихинолинатами металлов, 150 °C

A =====	δ, %								
Адсороат	$C80 + Co(Oxh)_2$	$C 80 + Ni(Oxh)_2$	$C 80 + Cu(Oxh)_2$						
н-Гексан	80,0	120,0	-10,0						
н-Гептан	82,9	157,1	22,9						
н-Октан	54,1	104,2	1,5						
н-Нонан	165,6	259,1	68,8						
Бензол	80,0	62,9	2,9						
Толуол	75,8	90,9	16,7						
о-Ксилол	129,1	120,6	15,6						
Мезитилен	119,5	122,5	17,4						
Псевдокумол	116,2	163,3	20,5						
Ацетон	-61,9	-33,8	-61,2						
Бутанон-2	-60,2	-63,4	-56,2						
Метанол	-7,6	-6,1	-48,5						
Этанол	-25,2	-20,4	-56,5						
Пропанол-1	-19,0	-15,6	-35,7						
Бутанол-1	-4,7	-1,8	-32,9						

Вклад 8-оксихинолинатных модификаторов в удерживание ароматических углеводородов характеризуется положительными значениями δ , что связано с участием льюисовских кислотных центров модификаторов в адсорбции аренов. Так, максимальное возрастание δ (63–163 %) для C-80 + Ni(Oxh)₂ согласуется с наибольшей концентрацией M⁺²-центров на поверхности адсорбентов (Таблица 4.1), способных к π -комплексообразованию.

Силохром С-80, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1нафтолатами металлов

Температурные зависимости констант Генри адсорбции н-гептана, бензола и этанола, полученные на исходном Силохроме C-80 И Силохроме C-80, модифицированном 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нифтолатами кобальта, никеля и меди, представлены на Рисунке 5.6. Модифицирование поверхности силохрома приводит к повышению K₁,_C предельных углеводородов (кроме C80 + Co(2-nqo)₃) наиболее выраженному для 1-фенилазо-2-нафтольных модификаторов. На константы Генри для ароматических углеводородов 2-нитрозо-1-нафтолаты металлов не оказывают значительного влияния, в то время как 1-фенилазо-2-нафтолаты способствуют симбатным повышению К_{1,С}, что обусловлено влиянием энергетического И энтропийного факторов (Таблица 5.13). Как и 8-оксихинолинаты, комплексы M(SudanI)₂ и M(2-nqo)_n на поверхности Силохрома С-80 приводят к снижению констант Генри адсорбции полярных соединений, при этом отличия в строении 1-фенилазо-2нафтолатов и 1-нитрозо-1-нафтолатов заметного влияния на К_{1,С} не оказывают.



Рисунок 5.6 – Зависимости логарифма констант Генри адсорбции н-гептана, бензола и этанола от обратной температуры на Силохроме С-80 (1), C80 + Co(SudanI)₂ (2), C80 +

 $Ni(SudanI)_{2}(3), C80 + Cu(SudanI)_{2}(4), C80 + Co(2-nqo)_{3}(5), C80 + Ni(2-nqo)_{3}(6),$

$$C80 + Cu(2-nqo)_3$$
 (7)

Значения термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений на силохромах, модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нафтолатами переходных металлов (Таблица 5.13), указывают отсутствие выраженной на закономерности их изменения в зависимости от состава модифицирующего хелата. Для всех силохромов, содержащих нафтольные комплексы отмечается некоторое увеличение энергетических и энтропийных характеристик адсорбции н-алканов, что связано с возрастанием силы дисперсионных взаимодействий. Рассмотренные сорбенты склонны к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий в приблизительно равной мере. Сорбент C-80 + Cu(SudanI)₂, содержащий плоские квадратные комплексы меди(II), характеризуется максимальными значениями теплот адсорбции ароматических соединений, спиртов, адсорбция более кетонов И И последних заметно

· · · · ·																				
		$\overline{q}_{dif,1},$ кДж/моль								1	$-\Delta \overline{S}_{1,}^{0}$	<mark>с</mark> , Дж/(м	юль К)							
N⁰	Адсорбат	C-80	C80 + Co(SudanI) ₂	C 80 + Ni(SudanI) ₂	C 80 + Cu(SudanI) ₂	C80 + Co(2-nqo) ₃	C 80 + Ni(2-nqo) ₂	C 80 + Cu(2-nqo) ₂	C-80	C80 + Co(SudanI) ₂	C 80 + Ni(SudanI) ₂	C 80 + Cu(SudanI) ₂	C80 + Co(2-nqo) ₃	C 80 + Ni(2-nqo) ₂	C 80 + Cu(2-nqo) ₂					
1	н-Гексан	33	35	43	39	38	42	43	118	115	133	125	124	132	133					
2	н-Гептан	37	38	44	45	40	45	47	121	117	135	134	124	134	140					
3	н-Октан	40	45	47	47	42	45	48	124	127	137	136	126	139	142					
4	н-Нонан	42	46	49	50	44	47	50	127	129	143	138	144	142	147					
5	Дихлорметан	74	53	62	47	68	58	57	133	164	186	147	196	180	174					
6	Трихлорметан	41	45	45	45	51	42	46	136	138	143	139	160	134	145					
7	Тетрахлорметан	35	31	43	42	40	39	40	120	104	138	131	134	131	132					
8	1,2-Дихлорэтан	42	42	45	42	50	44	51	133	130	139	131	154	137	153					
9	1-Нитропропан	54	50	51	53	52	56	46	146	136	138	144	142	152	128					
10	Гептен-1	41	41	40	44	41	40	47	129	123	126	132	128	125	142					
11	Бензол	40	39	48	46	39	39	47	128	124	144	139	128	127	143					
12	Толуол	43	42	46	49	40	44	44	131	125	133	183	124	132	132					
13	о-Ксилол	47	45	48	51	42	41	48	135	125	134	140	124	118	136					
14	п-Ксилол	49	46	48	54	58	38	48	138	128	134	146	159	112	136					
15	Мезитилен	53	50	52	58	56	49	49	145	131	138	187	151	133	133					
16	Псевдокумол	52	51	53	56	44	47	51	141	133	140	145	123	127	137					
17	Пиридин	73	-	59	58	72	88	-	173	-	142	139	168	207	-					
18	Ацетон	61	59	55	71	55	91	61	161	161	147	187	151	238	164					
19	Бутанон-2	62	56	64	73	57	75	62	159	144	162	188	151	193	161					
20	Метанол	46	60	70	62	48	-	-	139	171	194	177	146	-	-					
21	Этанол	53	59	56	59	57	-	_	149	165	156	165	160	-	-					
22	Пропанол-1	56	67	60	64	58	-	-	150	180	160	172	158	-	-					
23	Бутанол-1	62	55	67	74	60	-	-	158	151	166	203	157	-	-					

Таблица 5.13 – Дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и изменения энтропии адсорбции $\Delta \overline{S}_{1,C}^0$ на исходном Силохроме С-80 и силохромах, модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нафтолатами металлов

локализована, чем на исходном силохроме ($\Delta \overline{S}_{1,C}^0$ спиртов возрастает на 16–45 Дж/(моль·К)).

На Рисунке 5.7 представлены зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции соединений различных классов от поляризуемости их молекул на исходном и модифицированном Cu(SudanI)₂ силохромах. Согласно полученным графическим зависимостям, Cu(SudanI)₂ способствует незначительному возрастанию сил как дисперсионных взаимодействий π-комплексообразования н-алканов, так И ароматических углеводородов с поверхностью адсорбента, что приводит к сохранению вклада специфических взаимодействий в удерживание аренов в отличие OT Силохрома C-80, модифицированного Ni(Oxh)₂ (Рисунок 5.5). Для C-80 + Cu(SudanI)₂ наблюдается выраженное увеличение $\bar{q}_{dif,1}$ спиртов и кетонов не смотря на частичное экранирование поверхности силохрома, что указывает на существенный вклад взаимодействий соединений модификатора. полярных с активными центрами Необходимо отметить резкое снижение вклада специфических взаимодействий в вероятно, связано с большей концентрацией удерживание пиридина, что, И доступностью основных центров на поверхности модифицированного Cu(SudanI)₂ силохрома, нежели кислотных.



Рисунок 5.7 – Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) от поляризуемости молекул (α) алканов (I), ароматических углеводородов (II), спиртов (III) на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном Cu(SudanI)₂ (б); нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в Таблице 5.

Силохром С-80, модифицированный комплексными соединениями Ni(II) и Cu(II) с бигуанидными лигандами

Согласно графическим зависимостям (Рисунок 5.8), КС 1–КС 4 оказывают влияние на значения констант Генри адсорбции соединений различной полярности на Силохроме С-80. Все комплексные соединения-модификаторы (КС 1–КС 4) приводят к выраженному возрастанию констант Генри н-алканов (максимальны для C80 + КС 2, C80 + КС 3) и менее значительному – для аренов. На значения K_{1,C} этанола КС 2 и КС 3 оказывают незначительное влияние, в то время как КС 1 и КС 4, характеризующиеся наименее объемными заместителями в структуре лиганда, способствуют снижению констант Генри всех кислородсодержащих полярных соединений.



Рисунок 5.8 – Зависимости логарифма констант Генри адсорбции н-гептана, бензола и этанола от обратной температуры на Силохроме С-80 (1), C80 + KC1 (2), C80 + KC2 (3),

C80 + KC3 (4), C80 + KC4 (5)

В Таблице 5.14 приведены термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на исходном и модифицированных КС 1–КС 4 силохромах,

рассчитанные на основе температурных зависимостей констант Генри, а также δ-вклады модификаторов в удерживание адсорбатов, значения которых определяются строением их молекул и связанными с ним величинами энергетических и энтропийных характеристик адсорбции.

Для н-алканов возрастание силы дисперсионных взаимодействий в результате модифицирования поверхности Силохрома С-80 КС 1–КС 4 приводит к положительным значениям б. При этом, чем более объемны алкильные заместители в структуре лигандов, тем сильнее оказываемый эффект (С-80 + КС 2 максимально повышает вклад до +50% за счет изо-бутильных заместителей лигандов). Ароматические и кислородсодержащие соединения удерживаются на хелатсодержащих силохромах меньше, чем на исходном, о чем свидетельствуют отрицательные значения б.

Величины $\left|\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}\right|$ аренов на модифицированных КС 1–КС 4 силохромах на 1– 66 кДж/(моль К) ниже, чем на исходном Силохроме С-80, что указывает на увеличение ароматических соединений на подвижности полученных хроматографических более материалах И позволяет экспрессно элюировать В том числе И гетероароматические соединения (б для пиридина снижается на 60%). Нанесение на силохром КС 2 приводит к значительному снижению абсолютных величин как теплоты (на 5-40 кДж/моль), так и энтропии (на 17-78 кДж/(моль К)) адсорбции спиртов, что указывает на меньшую активность адсорбента в процессах образования водородных связей за счет существенного экранирования поверхности аэросилогеля объемным хелатным модификатором. Для адсорбентов, модифицированных КС 1 и КС 3, значения $\left|\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}\right|$ спиртов обусловлены снижением подвижности небольших молекул (C₁ и C₂) и некотором ее возрастании для спиртов с числом атомов углерода в молекуле три и более, что указывает на большую локализацию адсорбции метанола и этанола на свободных от модификаторов участках Силохрома С-80.

		δ, %					\overline{q}_{di}	_{if,1} , кДж/м	иоль			- $\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}$, Дж/(моль К)			
№	Адорбат	C80 +	C 80 +	C 80 +	C 80 +	C 90	C80 +	C 80 +	C 80 +	C 80 +	C90	C 80 +	C 80 +	C 80 +	C 80 +
		KC 1	КС 2	КС 3	КС 4	C 80	KC 1	КС 2	КС 3	КС 4	00	КС 1	КС 2	КС 3	КС 4
1	н-Гексан	-6,9	26,5	6,9	66,2	33	40	40	29	47	118	132	129	105	145
2	н-Гептан	-0,9	19,1	5,4	32,6	37	42	39	31	44	121	132	122	105	135
3	н-Октан	9,4	36,3	5,7	22,1	40	43	44	36	44	124	129	130	114	132
4	н-Нонан	14,3	49,8	7,0	5,7	42	47	48	41	44	127	133	134	120	130
5	н-Декан	39,7	58,9	9,0	9,3	47	47	55	47	47	132	129	146	131	133
6	Дихлорметан	-19,6	11,8	-8,5	87,6	74	42	40	33	70	133	141	133	117	200
7	Трихлорметан	-6,3	35,4	-5,8	58,3	41	38	37	30	54	136	126	122	108	162
8	Тетрахлорметан	-15,6	11,5	-6,6	49,8	35	35	35	31	50	120	118	116	110	151
9	1,2-Дихлорэтан	-12,2	30,2	2,5	27,1	42	36	41	39	49	133	118	126	125	148
10	1-Нитропропан	-30,8	54,0	-16,0	-41,6	54	49	50	52	52	146	134	132	140	143
11	Гептен-1	-15,5	7,0	-5,7	7,8	41	32	40	33	42	129	107	124	109	129
12	Бензол	-18,7	-2,0	-8,5	22,9	40	34	39	37	49	128	115	124	120	148
13	Толуол	-16,1	2,7	3,0	-27,7	43	39	43	44	40	131	120	128	131	125
14	Этилбензол	-24,9	1,6	-5,0	-19,8	47	39	45	40	46	135	116	128	118	134
15	о-Ксилол	-18,7	13,0	1,6	-18,8	47	40	48	47	45	135	118	133	131	130
16	п-Ксилол	-21,3	-6,3	-2,2	-19,9	49	41	48	47	48	138	119	134	132	137
17	Мезитилен	-23,4	2,2	-3,1	-26,5	53	45	57	53	50	145	125	151	141	138
18	Псевдокумол	-19,8	7,4	0,3	-25,6	52	45	52	51	50	141	123	138	137	138
19	п-Цимол	-29,2	-0,6	13,6	-42,3	52	54	57	46	51	139	143	73	122	137
20	Пиридин	-37,7	-47,6	-16,6	-58,9	73	-	52	-	-	173	-	125	-	-
21	Ацетон	-52,5	-64,0	-22,7	-52,9	61	54	59	66	58	161	150	163	172	157
22	Бутанон-2	-51,7	-97,4	-16,3	-53,9	62	67	88	66	61	159	175	225	168	160
23	Метанол	-10,9	32,9	-1,1	-44,8	47	63	41	63	46	139	178	123	176	140
24	Этанол	-54,0	-26,1	-9,3	-56,0	53	70	43	67	46	149	192	124	178	135
25	Пропанол-1	-37,5	-33,7	-12,1	-57,9	56	42	39	59	52	150	118	112	155	144
26	Бутанол-1	-51,0	-51,5	-25,7	-	62	30	24	39	-	158	87	73	105	-

Таблица 5.14 – Вклады модификаторов δ (%) в удерживание адсорбатов, 150 °C, дифференциальные молярные теплоты $\bar{q}_{dif,1}$ и энтропии $\Delta \overline{S}_{1,C}^{0}$ адсорбции на исходном Силохроме C-80 и силохромах, модифицированных КС 1–КС 4

Для силохромов, модифицированных КС 1-КС 4 наблюдается сближение линейных зависимостей дифференциальных молярных теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) от поляризуемости (α) молекул для гомологических рядов алканов и аренов, что указывает на возрастание силы дисперсионных взаимодействий предельных углеводородов и некотором ослаблении π-взаимодействий адсорбатов с поверхностью модифицированного силохрома. Графические зависимости $\bar{q}_{dif,1}$ от а молекул тестовых соединений на исходном Силохроме С-80 и С-80 + КС 2 представлены на Рисунке 5.9. Для спиртов наряду с уменьшением значений $\bar{q}_{dif,1}$, обусловленным экранированием силанольных и силоксановых групп Силохрома С-80 модификаторами, наблюдается обратно пропорциональная зависимость теплот адсорбции от поляризуемости их молекул. Что, вероятно, связано с более сильным влиянием на энергетику процесса адсорбции гидроксильных соединений относительных размеров их молекул и пор адсорбента за счет ослабления специфических межмолекулярных взаимодействий в результате модифицирования. Для С-80 + КС 2 отмечается резкое снижение теплоты адсорбции пиридина и возрастание $\bar{q}_{dif,1}$ бутанона-2 на 26 кДж/моль.



Рисунок 5.9 – Зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) от поляризуемости молекул (α) алканов (I), ароматических углеводородов (II), спиртов (III) на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном КС 2 (б); нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в Таблице 5.14

На основе графических зависимостей (Рисунок 5.9) проведена оценка суммарного вклада индукционных, ориентационных и специфических взаимодействий в величины $\bar{q}_{dif,1}$ соединений различных классов как разность экспериментально определенных

 $\bar{q}_{dif,1}$ тестовых соединений и $\bar{q}_{dif,1}$ гипотетических н-алканов с теми же значениями поляризуемости. Отмечено снижение полярности модифицированных КС 1–КС 4 адсорбентов по сравнению с исходным Силохромом С-80 по отношению ко всем тестовым соединениям. При этом наиболее значительно ослабляются специфические взаимодействия с электронодонорными молекулами спиртов и пиридина, что согласуется с результатами, полученными согласно методу Роршнайдера (Мак-Рейнольдса).

5.3 Сравнительная характеристика полученных хелатсодержащих сорбентов

В 5 главе рассмотрено влияние комплексных соединений-модификаторов различного состава и строения (Таблица 2.1) на хроматографическую полярность, селективные свойства и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на хелатсодержащем Силохроме С-80.

Результаты сравнительной характеристики 13 модифицированных хроматографических сорбентов, выполненной по методу Брауна, представлены на Рисунках 5.10–5.11. На осях треугольной диаграммы откладывали величины долей удерживания трех хроматографических соединений Роршнайдера (Мак-Рейнольдса), рассчитанные на основе соответствующих факторов полярности (x, z, u и y, z, s).

Из Рисунка 5.10 (а) видно, что точки, соответствующие исследуемым сорбентам, группируются в левой от центра симметрии треугольника области, что свидетельствует о невысоком вкладе в сил π -комплексообразования с сорбатами (Fx 0,05–0,15) по сравнению с ориентационными взаимодействиями, донорно-акцепторным комплексообразованием (Fz 0,30–0,50), а также протоно-акцепторными взаимодействиями (Fu 0,45–0,65) в процессе хроматографического разделения.

При этом необходимо отметить, что по сравнению с исходным Силохромом С-80 (точка 0), наибольшие изменения факторов полярности z и u характерны для силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II), 1-фенилазо-2нафтолатом кобальта (II), а также КС 2 Ni(II) (точки 1, 2, 4 и 11 соответственно).



Рисунок 5.10 – Диаграмма Брауна для оценки величин факторов полярности х (бензол), z (бутанон-2), u (1-нитропропан) хелатсодержащих силохромов; (а), (б) – в разном масштабе. Нумерация точек соответствует нумерации сорбентов в Таблице 2.1



Рисунок 5.11 – Диаграмма Брауна (масштаб увеличен) для оценки величин факторов полярности у (этанол), z (бутанон-2), s (пиридин) хелатсодержащих силохромов. Нумерация точек соответствует нумерации сорбентов в Таблице 5.15

На Рисунке 5.11 представлена диаграмма Брауна для оценки вкладов факторов полярности по этанолу, бутанону-2 и пиридину. Полученные данные свидетельствует о более равноценном вкладе водородных связей, ориентационных и донорно-акцепторных

126

взаимодействий в удерживание тестовых соединений на хелатсодержащих хроматографических материалах. При этом, путем предложенного модифицирования Силохрома С-80 (точка 0) удается значительно влиять на полярность сорбентов по отношению к спиртам (Fy) (8-оксихинолинат Cu(II) (точка 3) резко снижает вклад у, в то время как 8-оксихинолинаты Co(II), Ni(II), а также КС 2, 3, 4, напротив, способствуют увеличению Fy (точки 1, 2, 11, 12, 13 соответственно)). Также благодаря модифицированию упомянутыми комплексными соединениями возможно варьировать активность сорбентов в ориентационных и донорно-акцептонрых взаимодействиях (Fz 0,25–0,37) и образовании водородных связей с основаниями (Fs 0,44–0,65).

Химия поверхности сорбентов оказывает влияние и на термодинамические характеристики адсорбции. На Рисунке 5.12 проведено сравнение величин констант Генри адсорбции для ряда тестовых соединений различной природы на всех модифицированных сорбентах.

Приведенные гистограммы показывают, что на силу дисперсионных взаимодействий оказывают заметное влияние 8-оксихинолинаты металлов M(Oxh)₂, а также Co(SudanI)₂ и Cu(SudanI)₂. Значения констант Генри адсорбции ароматических соединений после модифицирования изменяются незначительно, не смотря на частичное экранирование поверхности SiO₂, что указывает на участие активных центров комплексных соединений в межмолекулярных взаимодействиях с аренами. Для С- $80 + M(Oxh)_{2}$, $C-80 + Co(SudanI)_2$ отмечено возрастание бензола. K_{1C} Хелатсодержащие сорбенты проявляют сильное сродство к пиридину, взаимодействующему с модифицированной поверхностью за счет сил донорноакцепторного комплексообразования вследствие координационной ненасыщенности ионов двухвалентных металлов в комплексах. Так, находящиеся на поверхности силохрома хелаты способны в процессе газохроматографического разделения обратимо образовывать аддукты с пиридином по схеме:

$$M^{II}(Oxh)_2 + xPy \leftrightarrow M^{II}(Oxh)_2 \cdot Py_x,$$

где Ру – донорная молекула пиридина (x = $1 \div 2$). Хотя, вероятно, взаимодействия гетероароматических соединений типа пиридина с поверхностью модифицированных сорбентов носит более сложный характер (Рисунок 5.13), который определяется природой металла, степенью экранирования поверхности носителя модификатором и во многом стерическими факторами.



Рисунок 5.12 – Константы Генри адсорбционного равновесия тестовых 150 °C соединений при на Силохроме C-80 (0) И хелатсодержащих адсорбентах (1–13); основе на его адсорбентов нумерация согласно Таблице 2.1



0 ${
m K}_{1,{
m C}},\,{
m cm}^3/{
m M}^2$ 10 12 0 1 12 0 0.2 0^{10} 0 10 11 12 0.1 0 Этанол 1- Нитропропан н- Гептан Бензол Бутанон-2



Рисунок 5.13 – Схематическое изображение возможных взаимодействий молекулы пиридина с поверхностью силикагеля, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов

На специфические взаимодействия с полярными сорбатами предложенные модификаторы оказывают значительное влияние. Так, все хелатные добавки (кроме КС 3, содержащего в своей структуре объемные N¹-морфолинилбигуанидные лиганды с доступными кислородными центрами) способствуют снижению $K_{1,C}$ спиртов (максимально – для Cu(Oxh)₂, Co(SudanI)₂, Cu(SudanI)₂, KC 1 и KC 4). Резко снижают способность силохрома к донорно-акцепторным взаимодействиям с кетонами 8-оксихинолинаты металлов M(Oxh)₂, а также KC 1, KC 2 и KC 3 ($K_{1,C}$ бутанона-2 снижаются более чем на 50%). При этом 8-оксихинолинаты металлов C-80 + M(Oxh)₂ и морфолинсодержащее KC 3 приводят к возрастанию констант Генри адсорбции нитросоединений в отличие от других изученных модификаторов, в структуре лигандов которых присутствует азот в составе диазо-, нитрозо-, амино- или иминных групп.

Сравнительная оценка полярности полученных хелатсодержащих материалов, сорбционная активность которых обеспечивается процессами внешнесферного комплексообразования и электростатическими взаимодействиями с молекулами сорбатов, показала, что на свойства модифицированных сорбентов оказывают взаимосвязанное влияние как электронное строение металла-комплексообразователя, так и состав и пространственное строение комплекса в целом. Так, в ряду силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами переходных металлов, наблюдается следующий порядок возрастания суммарной хроматографической полярности: С- $80 + Ni(Oxh)_2 < C-80 + Co(Oxh)_2 < C-80 + Cu(Oxh)_2$, что обусловлено большим сродством Cu²⁺ к электронодонорным сорбатам в связи со склонностью катиона меди (d⁹) к поляризационным искажениям и, соответственно, большей электроноакцепторной способности. В случае применения в качестве модификаторов силохрома комплексных соединений тех же переходных элементов с более объемными органическими лигандами (1-фенилазо-2-нафтолаты) на порядок изменения хроматографической

полярности существенно пространственное строение влияет И хелатов. Плоскоквадратные комплексы Ni(SudanI)₂ и Cu(SudanI)₂ характеризуются более высокими значениями полярности в связи с большей доступностью металлических центров отличие от тетраэдрического 1-фенилазо-2-нафтолата Со(II): C-В 80 + Ni(SudanI)₂ > C-80 + Cu(SudanI)₂ > C-80 + Co(SudanI)₂. Для 2-Нитрозо-1-нафтолатов в связи с присутствием в структуре лиганда высокополярных нитрозо-групп наблюдается отсутствие выраженной зависимости хроматографических свойств модифицированных ими сорбентов от природы металла-комплексообразователя: все комплексные соединения-модификаторы обеспечивают сходные значения хроматографической полярности, преимущественно определяющейся самим лигандом. В ряду плоских комплексов Ni(II) и Cu(II) с азотсодержащими бигуанидными лигандами (КС 1-КС 4) хроматографическая полярность определяется преимущественно степенью экранирования поверхности SiO₂ хелатными модификаторами: C-80 > C-80 + KC 3 > C- $80 + \text{KC 1} > \text{C-}80 + \text{KC 4} \approx$ С-80 + КС 2. Наиболее близкими к Силохрому С-80 свойствами по отношению к электронодонорным молекулам обладает силохром, модифицированный КС 3, в составе лигандов которого присутствуют 1-оксо-4азациклогексановые (морфолиновые) заместители, работающие сходно с силовыми центрами исходного сорбента. Для других комплексных соединений при одинаковом составе иминного остова лигандов, степень экранирования поверхности SiO₂ изменяется согласно увеличению объема N¹-заместителей в стркутуре лигандов: метильный < нпропильный ≈ изо-бутильный.

Выводы к Главе 5

Проведенный в Главе 5 анализ экспериментальных данных, полученных методом газовой хроматографии позволяет сделать следующие выводы:

1. Модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями переходных металлов с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами приводит к существенным изменениям его хроматографической полярности и селективности. Наиболее сильное влияние предложенные модификаторы оказывают на удерживание электронодонорных органических соединений, сродство к которым можно варьировать в широком диапазоне.

2. Совместное влияние электронного строения металла-комплексообразователя, состава и структуры комплексного соединения определяет индивидуальные хроматографические свойства модифицированного сорбента.

3. Коэффициенты емкости и селективности изученных хелатсодержащих хроматографических материалов указывают на возможность применения полученных сорбентов для аналитического разделения смесей ароматических и полярных органических соединений различного состава.

Глава 6 Области практического применения Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов

Предложенные в работе комплексные соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) обладают достаточной термической и химической стабильностью для создания инертных хелатсодержащих хроматографических систем на основе силикагеля. Такого рода модификаторы, частично «заменяющие» силовые центры твердого носителя своими кислотными и основными центрами, сообщают поверхности сорбента новые хроматографические свойства, позволяют повышать экспрессность и селективность аналитических разделений, а также увеличивать сорбционную емкость материалов в целях концентрирования микропримесей органических соединений.

6.1 Хелатсодержащие силохромы для аналитического разделения смесей органических соединений методом газо-адсорбционной хроматографии

С помощью метода газовой хроматографии решается большинство задач, связанных с эколого-аналитическим контролем, с контролем качества сырьевых материалов и продукции различных отраслей производства, причем наряду с капиллярными колонками в химической и нефтехимической промышленности попрежнему достаточно широко используются насадочные хроматографические колонки. Полученные хроматографические сорбенты апробировались для разделения смесей органических соединений различного состава, большинство из компонентов которых являются загрязнителями окружающей среды или важными объектами для промышленного контроля, а также научных исследований.

В практике аналитической газовой хроматографии достаточно часто приходится иметь дело со смесями органических газов, что связано с существованием многочисленных промышленных технологий (производство бензина и дизельного топлива, переработка природного газа, угля и сланцев, получение полимерных материалов и других продуктов нефтехимического синтеза и др.), задачами разведки месторождений нефти и газа, исследованиями космоса и проблемами экологической химии.

При разделении смеси легких предельных и непредельных углеводородов состава С₁-С₄ [183] использование хелатсодержащих силохромов приводит к увеличению времени анализа по сравнению с немодифицированным Силохромом С-80. Полученные результаты, согласующиеся с анализом коэффициентов емкости и селективности модифицированных сорбентов (Глава 5), указывают на то, что наилучшего качества разделения смеси из первых представителей ряда алканов и алкенов удается добиться на С-80 + Co(SudanI)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂. Это связано с увеличением полярности модифицированных сорбентов по отношению непредельным соединениям, а также с возросшей силой дисперсионных взаимодействий с молекулами сорбатов в процессе хроматографического разделения (Рисунок 5.12).



Рисунок 6.1 – Хроматограммы смеси легких предельных и непредельных углеводородов на Силохроме С-80 (а), на Силохроме С-80, модифицированном Co(SudanI)₂ (б),

$T_{\text{колонки}} = 40 \ ^{\circ}\text{C}$

По Силохромом С-80, сравнению исходным на Силохроме С-80, с при температуре 40 °С модифицированном $Co(SudanI)_2$, осуществляется более селективное разделение смеси насыщенных и ненасыщенных легких углеводородов (Рисунок 6.1). Хроматограммы указывают на существенное повышение разделяющей способности модифицированного силохрома по отношению к компонентам смеси. Первые представители гомологических рядов алканов и алкенов элюируются в порядке возрастания температур кипения. При ИХ ЭТОМ наряду с дисперсионными взаимодействиями, на скорость и качество хроматографического разделения влияют специфические межмолекулярные взаимодействия π-электронов кратной связи алкенов и активных центров на поверхности сорбента. Благодаря чему на модифицированном сорбенте удается разделить этан и пропен, изобутан и изобутен. Силохром С-80, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатом кобальта(II) можно рекомендовать для идентификации легкокипящих углеводородов C₁–C₄ в различных аналитических объектах, в частности, экспрессного ГХ-контроля качества сырьевых материалов производства полиолефинов.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) образуются при неполном сгорании органических веществ. Будучи широко распространенными в окружающей среде, ПАУ являются приоритетными загрязнителями как в списке ЕС, так и в ЕРА и в России [184].

Модифицирование поверхности Силохрома C-80 8-оксихинолинатами переходных металлов приводит к увеличению времен удерживания всех ароматических углеводородов по сравнению с исходным носителем, что связано со способностью сорбентов к π-комплексообразованию с молекулами аренов. Это позволяет улучшить характеристики разделения сложных смесей ароматических углеводородов. Согласно графическим зависимостям коэффициентов емкости колонок (Рисунки 5.1–5.4), наибольшая селективность разделения внутри гомологического ряда аренов достигается на силохромах, модифицированных 8-оксихинолинатами Co(II) и Ni(II). Так, на указанных сорбентах в режиме программирования температуры удается осуществить селективное разделение смеси алкилзамещенных бензолов и полиароматических углеводородов (Рисунок 6.2). Так, Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂, обладает более хорошей разделительной способностью по отношению к изомерным ксилолам и этилбензолу, мезитилену и псевдокумолу, а также благодаря своей термической стабильности позволяет селективно разделить и компоненты смеси, состоящие из полиароматических углеводородов, включая такие высококипящие соединения, как антрацен и флуорантен.

Снижение полярности некоторых хелатсодержащих сорбентов по отношению к электронодонорным молекулам карбонильных соединений позволяет достичь более экспрессного (время хроматографирования на C-80 + M(Oxh)₂ сокращается в 2 раза по сравнению с C-80) разделения смесей кетонов нормального и изомерного строения для их определения в различных аналитических объектах, в частности, экспрессного

134



Рисунок 6.2 – Хроматограммы смеси ароматических углеводородов на Силохроме С-80 (а), на Силохроме С-80, модифицированном Ni(Oxh)₂ (б); режим программирования температуры 130 – 250 °C, скорость нагрева 10 °/мин

Селективное разделение карбонильных соединений осуществляется преимущественно счет донорно-акцепторного за комплексообразования образования И водородных связей с сорбентом. При этом наилучшей разделительной способностью обладают силохромы, модифицированные 8оксихинолинатом никеля(II), 1-фенилазо-2нафтолатами кобальта(II), никеля(II), а также КС 3. Рассмотрение сорбционных свойств сорбентов модифицированных показало (Рисунок 5.12), что термодинамические характеристики адсорбции кетонов повышаются на Силохроме C-80. модифицированном Co(Oxh)₂, Ni(Oxh)₂ и КС 3.



150° (2мин) – 170 °С, 4 °/мин

На полученных сорбентах удается достичь более селективного разделения модельных смесей альдегидов, метилзамещенных и изомерных кетонов (Рисунки 6.3–6.4).



Рисунок 6.4 – Хроматограммы смеси кетонов на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном КС 3 (б); режим программирования температуры 150° (2 мин) – 200 °С, скорость нагрева 4 °/мин

Силохром C-80, модифицированный Co(SudanI)₂ также позволяет осуществить экспрессное и селективное разделение смесей альдегидов и кетонов: в режиме программирования температуры удается разделить 3,3-диметилбутанон-2 и гексаналь, 2,4-диметилпентанон-3 и бензальдегид (Рисунок 6.5).



Рисунок 6.5 – Хроматограммы смеси альдегидов и кетонов на Силохроме С-80 (а) и на Силохроме С-80, модифицированном Co(SudanI)₂ (б); режим программирования температуры: 150° (2 мин) – 200 °C, скорость нагрева 4 °/мин

6.2 Хелатсодержащие силохромы для концентрирования летучих органических соединений методом динамической газовой экстракции

Для сорбционно-активных материалов, используемых практике В пробоподготовки различных аналитических объектов с целью концентрирования летучих органических соединений (ЛОС), наряду с развитой поверхностью и сорбционной емкостью одной из важнейших характеристик является полярность. Среди полученных в работе адсорбционных материалов, модифицированных комплексными соединениями переходных металлов, для сорбционного концентрирования ЛОС был выбран ряд силохромов, содержащих 1-фенилазо-2-нафтолаты металлов (С-80 + характеризующихся выгодными энергетическими характеристиками $M(SudanI)_2)$, адсорбции алканов, ароматических углеводородов и полярных кислородсодержащих соединений по сравнению с немодифицированным Силохромом С-80 (Рисунок 5.12), что обеспечивает повышенные значения их сорбционной емкости, а также обладающих достаточной термической стабильностью для проведения операций термодесорбции сконцентрированных ЛОС.

Согласно проведенным исследованиям процесса динамической газовой экстракции из модельного водного раствора ацетона при различных скоростях газаэкстрагента на трубках-концентраторах, заполненных исходным Силохромом С-80, а также Силохромом С-80, модифицированном 1-фенилазо-2-нафтолатами металлов, установлено, что для достижения высокой эффективности процесса целесообразно использовать средние скорости потока газа (25–35 мл/мин). При этом сопоставление величин ВЭТТ показало, что эффективность массообмена для модифицированных материалах существенно выше по сравнению с исходным силохромом (Рисунок 6.6).

Оценка применимости хелатсодержащих материалов для сорбционного концентрирования была проведена методом динамической газовой экстракции из модельных растворов ЛОС, относящихся к различным гомологическим рядам: гексана, бензола, хлороформа, ацетона и этилацетата. Для этого через водный раствор с начальной концентрацией тестового соединения 20 ppm пропускали газ-экстрагент (азот) с постоянной скоростью 30 мл/мин; из пространства над модельным раствором поток газа-экстрагента направлялся через сорбционный патрон, заполненный адсорбентом (0,200 г). Для контроля над процессом сорбции проводился отбор проб

газовой фазы до и после сорбционного патрона и количественное определение в них ЛОС газохроматографическим методом.



Рисунок 6.6 – Зависимость ВЭТТ трубок-концентраторов от скорости газа-экстрагента, (1) – C-80, (2) – C-80 + Cu(Sudan I)₂, (3) C-80 + Co(Sudan I)₂, (4) – C-80 + Ni(Sudan I)₂

На основе полученных данных были построены выходные кривые удерживания тестовых соединений (Рисунок 6.7), отражающие закономерности динамической сорбции. Приведенные кривые представляют собой зависимости C/C_0 от V, где C и C_0 – концентрации аналита в газовой фазе после сорбционного патрона и до него соответственно; V – объем пробы, пропущенный через сорбционный патрон. На основе кривых удерживания определены объем до проскока (V_B) и объем удерживания (V_R) аналитов (пп. 2.4), которые приведены в Таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Объемы до проскока (V_B, мл) и объемы удерживания (V_R, мл) при концентрировании тестовых ЛОС на изученных сорбентах

	Концентрируемое соединение											
Сорбент	Гексан		Бен	ізол	Хлороформ		Ацетон		Этилацетат			
	V _B	V _R	VB	V _R	VB	V _R	VB	V _R	VB	V _R		
Тенакс GC	13,1	88,3	41,2	154,1	26,8	115,3	74,6	352,5	136,5	579,6		
C-80	4,7	36,5	2,1	18,5	1,9	10,4	153,6	377,3	43,3	670		
$C-80 + Co(Sudan I)_2$	9,4	49,5	11,1	52,3	2,6	36,5	203,6	320,9	386,7	787,8		
$C-80 + Ni(Sudan I)_2$	18,8	62,5	17,5	122,2	3,3	58,4	272,7	479,1	448,9	673,3		
$C-80 + Cu(Sudan I)_2$	8,3	35,1	11,1	44,4	2,0	10,6	200,0	448,2	466,7	766,7		

Выходные кривые удерживания гексана и бензола (Рисунок 6.7 a, б) характеризуются резким увеличением значений C/C_0 при малых объемах пропущенного газа-экстрагента, кривые быстро выходят на насыщение и имеют вид, отличный от S-образного как на исходном, так и на модифицированных силохромах.



Рисунок 6.7 – Выходные кривые удерживания гексана (а), бензола (б), ацетона (в), этилацетата (г) на исходном Силохроме С-80 (1), С-80 + Co(SudanI)₂ (2), С-80 +

Ni(SudanI)₂ (3), C-80 + Co(SudanI)₂ (4), Тенакс GC (5)

Положение кривых удерживания гексана и бензола указывает на то, что модифицированные силохромы в связи с возросшими силами дисперсионных и специфических л-л-взаимодействий с адсорбатами характеризуются более высокими параметрами удерживания предельных и ароматических углеводородов по сравнению с C-80. Для Силохромом широко применяемого В практике сорбционного концентрирования Тенакса GC S-образный ход кривых удерживания неполярных соединений указывает на более выгодные параметры динамической сорбции углеводородов.

Полярные кислородсодержащие соединения (ацетон, этилацетат) при больших степенях заполнения, напротив, удерживаются на модифицированных силохромах меньше, чем на исходном (Рисунок 6.7 г), однако начальные участки их выходных кривых удерживания указывают на то, что нанесенные модификаторы способствуют большим величинам объемов до проскока и объемов удерживания полярных аналитов. Применение Тенакса GC для целей концентрирования кислородсодержащих соединений значительно менее выгодно ввиду меньших значений V_B и V_R.

Максимальные характеристики удерживания – V_B и V_R (таблица 6.1) наблюдаются для полярных веществ – ацетона и этилацетата, что связано со сродством модифицированных адсорбентов К электронодонорным кислородсодержащим соединениям. Также текстура Силохрома С-80 и материалов на его основе характеризуется значительным вкладом мезопор, имеющих максимальный сорбционный потенциал, что положительно сказывается на характеристиках удерживания концентрируемых соединений. При ЭТОМ следует отметить, что силохром, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатами переходных металлов характеризуются более высокими значениями объемов до проскока и объемов удерживания для всех тестовых ЛОС по сравнению с исходным.

Значения сорбционной емкости для тестовых соединений различных классов на исходном и модифицированных силохромах (Таблица 6.2) указывают на то, что комплексные соединения металлов способствуют повышению сорбционной емкости по отношению к алканам и ароматическим углеводородам благодаря возрастанию силы дисперсионных и специфических взаимодействий с молекулами адсорбатов. По отношению к полярным кислородсодержащим соединениям сорбционная емкость изменяется незначительно, однако минимизация вклада микропор в структуре хелатсодержащих адсорбентов, а также общее снижение их полярности позволяет повысить степень десорбции кислородсодержащих соединений 95-100 % ДО (Таблица 6.2).

Силохромы C-80 + Co(SudanI)₂ и C-80 + Co(SudanI)₂ характеризуется наиболее выгодными показателями (таблица 6.1) для динамической газовой экстракции ЛОС из водных и воздушных и других аналитических объектов. Данные адсорбенты был протестированы при пробоподготовке образцов снеготалых вод, отобранных в различных районах города Томска, с дальнейшим ГХ/МС анализом.

	Сор	бционная	емкость,	мг/г	Степень десорбции, %					
Соединение	C-80	C-80 + Co(Sudan I) ₂	C-80 + Ni(Sudan I) ₂	C-80 + Cu(Sudan I) ₂	C-80	C-80 + Co(Sudan I) ₂	C-80 + Ni(Sudan I) ₂	C-80 + Cu(Sudan I) ₂		
н-Гексан	4,1	7,9	10,3	11,0	98	100	100	100		
Бензол	18,2	39,1	32,4	27,5	95	100	100	98		
Ацетон	13,7	13,3	12,9	14,1	85	99	100	100		
Этилацетат	14,7	28,3	27,2	22,3	79	98	97	98		
Метанол	19,7	23,4	21,8	17,1	73	96	95	97		

Таблица 6.2 – Сорбционная емкость (25 °C) исходного и хелатсодержащих силохромов и степень десорбции (180 °C) тестовых соединений

Снежный покров является удобным объектом для длительного мониторинга загрязнений атмосферы антропогенного характера, позволяющим осуществлять контроль за экологической ситуацией в течение длительного в сибирском регионе зимнего периода с применением относительно несложных процедур отбора проб, пробоподготовки и непосредственно получения качественной и количественной информации о составе загрязняющих веществ хроматографическим методом [185].

Отбор проб снега проводили в различных районах города Томска в феврале 2016 года в соответствии с методикой [185], которая заключается в срезе керна на всю глубину снежного покрова использованием трубы подходящей высоты и диаметра. В каждой точке отбора проб число кернов рассчитывали таким образом, чтобы общий объем полученной снеготалой воды составлял 5–6 л. При выборе точки пробоотбора относительно источников загрязнения (дорог, труб производственных предприятий) учитывали климатические характеристики местности в отношении повторяемости ветров. Для Западной Сибири в зимний период (декабрь–февраль) господствуют ветра южного и юго-западного направлений, доля которых достигает 60 %. Для источников загрязнений с высотой выбросов 100–200 м (трубы угольных котельных и ТЭЦ) отбор проб проводили на расстоянии от 200 м до 3–5 км, с ориентацией в северном и северовосточном направлениях. Для автодорог зона наиболее интенсивного загрязнения находится на расстояния 150–200 м. Желательная ориентация участка дороги для пробоотбора образцов снега – перпендикулярная относительно направления господствующих ветров южного и юго-западного направлений. Места отбора проб снега приведены в Таблице 6.3.

N⁰	Место пробоотбора	Район г. Томска
1	пр. Мира (ост. Ф. Мюнниха)	Ленинский
2	Территория ОАО «Фармстандарт-Томскхимфарм», пр. Ленина, 211 (со стороны ул. Пролетарской)	Ленинский
3	Территория ООО «Томскнефтехим-Сибур», Кузовлевский тракт, д. 2	Октябрьский
4	Пересечение ул. Аркадия Иванова и Московского тракта	Кировский
5	пр. Фрунзе (ост. Л. Толстого)	Советский

Таблица 6.3 – Места отбора проб снега в черте г. Томска

Пробы снега растапливали при комнатной температуре, снеготалую воду отделяли от возможных твердых загрязнений фильтрованием. Извлечение и концентрирование ЛОС из образцов снеготалой воды проводили методом динамической газовой экстракции с использованием системы замкнутого цикла с компрессором (Рисунок 6.8) [184]. Для каждого образца снеготалой воды проводили три последовательных цикла по 5 мин (каждый со свежей порцией пробы объемом 0,5 л), после чего трубку-концентратор устанавливали в термодесорбционное устройство «Unity 2» (Markes International), сопряженное с ГХ/МС системой 7890/5975С (Agilent Technologies) для проведения анализа сконцентрированных ЛОС.



 1 – компрессор, 2 – трубка концентратор, 4 – фторопластовые газовые линии, 5 – колба с анализируемой пробой; стрелками указано направление движения газа-экстрагента Рисунок 6.8 – Установка замкнутого цикла для проведения динамической газовой экстракции ЛОС из снеготалых вод

Температура переходной линии термодесорбера составляла 150 °C, поток геля – 30 мл/мин, температура десорбции – 180 °C, время десорбции – 5 мин, режим без деления потока. Газовый хроматограф с MC-детектором оснащен капиллярной колонкой HP-5MS, 5% phenylmethylsiloxane, 30 м × 250 мкм × 0,25 мкм, газ-носитель (He) – 1,2 мл/мин, температурный режим: 40 °C (2 мин), нагрев со скоростью 15 °C/мин до 250 °C (5 мин).

Хроматограммы снеготалых полученных сорбционного вод, после концентрирования силохромах C-80 И $C-80 + Ni(SudanI)_2$, приведены на на Рисунках 6.9-6.10 и Приложении Г. Количественное содержание компонентов в образцах снеготалых вод определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали смесь соединений различных классов (гексан, толуол, нафталин, этилацетат, октаналь), соответствующих обнаруженным В снежном покрове загрязнителям.

Согласно результатам ГХ/МС анализа образцов снеготалой воды, основными загрязняющими компонентами являются алифатические, ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, эфиры). Наличие углеводородов в исследуемых образцах связано с неполным сгоранием топлива в двигателях автотранспорта, продукты которого загрязняют придорожную зону в радиусе от нескольких сот метров до 2–3 километров. Смазочные материалы разнообразного состава, используемые в автотехнике, при больших нагрузках и высоких рабочих температурах могут подвергаться процессам окисления и деструкции, что является вероятным источником карбонильных соединений и эфиров в образцах снеготалых вод.


1 – гептанон-3(-2), 2 – нонанон-2, 3 – ундекан, 4 – нонаналь, 5 – деканаль, 6 – 2,2 -диметилпропилбензол, 7 – тридекан, 8 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 9 – тетрадекан, 10 – 2,6-диметилхинолин, 11 – пентадекан, 12 – 5,6-дипропилдекан, 13 – гексадекан, 14 – 2,6,11- (2,6,10-) триметилдодекан, 15 – гептадекан, 16 – октиловый эфир бензойной кислоты

Рисунок 6.9 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на Силохроме С-80. Образец снега №1 отобран на проспекте Мира (ост. Ф. Мюниха)



1 – пиридин, 2 – толуол, 3 – гептанон-3(-2), 4 – ундеканон-5(-2), 5 – бензальдегид, 6 – пентахлорэтан, 7 – нонанон-2, 8 – ундекан, 9 – нафталин, 10 – додекан, 11 – деканаль, 12 – бензотиазол, 13 – этиловый эфир 2-гидроксибензойной кислоты, 14 – борнилацетат, 15 – тридекан, 16 – 1-(2) метилнафталин, 17 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 18 – бифенил, 19 – тетрадекан, 20 – 7-метилтридекан, 21 – гексадекан, 22 – гептадекан, 23 – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан

Рисунок 6.10 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на C-80 + Ni(Oxh)₂. Образец снега №1 отобран на проспекте Мира (ост. Ф. Мюниха)

В Таблице 6.4 приведены суммарные концентрации по классам органических соединений-загрязнителей снежного покрова, полученные с применением на стадии пробоподготовки трубок-концентраторов, заполненных C-80 и C-80 + Ni(SudanI)₂.

Таблица 6.4 – Суммарные концентрации по классам веществ, определенных в образцах снежного покрова г. Томска методом ГХ/МС с предварительным сорбционным концентрированием на C-80 и C-80 + Ni(SudanI)₂, мг/л

	Образец снега,							
Классы загрязняющих веществ	адсорбент для концентрирования							
	1		2	3	4	5		
	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂						
	Содержание, мг/л							
Алканы (С ₁₁ -С ₁₇)	14,47±0,05	20,48±0,05	5,11±0,05	$5,\!58 \pm 0,\!05$	9,59± 0,05	20,04±0,05		
Ароматические УВ	0,26 ± 0,02	1,68 ± 0,02	$0,95 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$		
Карбонильные соединения, эфиры	$0,\!28 \pm 0,\!04$	$0,\!47 \pm 0,\!04$	0,51 ± 0,04	0,35± 0,04	$0,15 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,04$		
Σ конц. загрязн. веществ	15,01	22,63	6,57	6,57	10,68	20,85		
Примечание – описание мест пробоотбора образцов снега представлено в Таблице 6.3.								

Результаты ГХ-МС анализа свидетельствуют о преобладании во всех образцах снеготалой воды алифатических углеводородов. Максимальное содержание предельных, ароматических углеводородов и кислородсодержащих органических соединений отмечено при сорбционном концентрировании на модифицированном адсорбенте C-80 + Ni(SudanI)₂ в точках отбора 1 и 5 с наиболее интенсивным движением автотранспорта (пр. Мира и пр. Фрунзе).

В связи с тем, что в отечественной и зарубежной нормативной документации значения предельно допустимых концентраций (ПДК) органических загрязнителей снежного покрова не разработаны, как правило, степень загрязнения снежного покрова оценивают путем сравнения со значениями ПДК загрязнителей поверхностных вод и почв. Суммарная концентрация алифатических углеводородов в исследованных образцах снежного покрова составляет (5,11–20,04) \pm 0,05 мг/л, что значительно превышает ПДК по ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (0,3 мг/л) [186]. Вместе с тем, концентрации органических загрязнителей ароматической природы ((0,26–1,68) \pm 0,02 мг/л), сложных эфиров ((0,15–0,510) \pm 0,04 мг/л) во всех образцах снежного покрова не превышают установленные нормы ПДК [186].

Выводы к Главе 6

1. Показана возможность успешного применения модифицированных комплексными соединениями Co(II), Ni(II) Cu(II) силохромов для газохроматографического разделения сложных смесей предельных и непредельных легких углеводородов, карбонильных соединений, ароматических и полиароматических углеводородов.

2. Установлено, что Силохром С-80, модифицированный 1-фенилазо-2нафтольными комплексами Ni(II) и Co(II), обладает достаточной сорбционной емкостью (7,9–39,1 мг/г) и объемами до проскока (18–787 мл) для концентрирования насыщенных, ароматических углеводородов и полярных кислородсодержащих соединений.

3. Разработана методика пробоподготовки образцов снежного покрова с применением хелатсодержащих адсорбентов в качестве наполнителей сорбционных трубок для газоэкстракционного концентрирования ЛОС из снеготалых вод в режиме замкнутого цикла.

4. Применение Силохрома С-80, модифицированного 1-фенилазо-2-нафтолатом никеля(II) для пробоподготовки снеготалой воды, отобранных в различных районах г. Томска позволило зафиксировать наибольшее количество загрязняющих веществ для образцов снега точки отбора которых находились в местах наиболее интенсивного движением автотранспорта (пр. Мира и пр. Фрунзе).

Заключение

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. На основании физико-химического исследования впервые полученных сорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами, 1фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и N¹-замещенными бигуанидными комплексами Co(II, III), Ni(II) и Cu(II), обосновано влияние состава и строения хелатных модификаторов на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства силохрома.

2. Установлено, что значения хроматографической полярности силохромов, модифицированных $M(Oxh)_2$, зависят от природы комплексообразователя. С увеличением акцепторной способности металлов, хроматографическая полярность возрастает в ряду сорбентов: C-80 + Ni(Oxh)₂ < C-80 + Co(Oxh)₂ < C-80 + Cu(Oxh)₂. При модифицировании Силохрома C-80 комплексами M(Sudan I)₂ с более объемными лигандами, снижающими стерическую доступность металлических центров, полярность сорбентов определяется не акцепторной способностью металла, а снижается при переходе от плоских комплексов Ni(II) и Cu(II) к тетраэдрическому для Co(II): C-80 + Ni(SudanI)₂ > C-80 + Cu(SudanI)₂ > C-80 + Cu(SudanI)₂ > C-80 + Co(SudanI)₂.

3. Показано, что в случае присутствия в составе лигандов высокополярных нитрозо-групп (для $M(2-nqo)_n$) хроматографическая полярность хелатсодержащих сорбентов главным образом определяется лигандом и не зависит от природы металлакомплексообразователя. В ряду плоских бигуанидных комплексов Ni(II) и Cu(II) максимальное изменение полярности обеспечивают модификаторы с более объемными N¹-заместителями: C-80 > C-80 + KC 3 > C-80 + KC 1 > C-80 + KC 4 \approx C-80 + KC 2.

4. Определены термодинамические характеристики адсорбции 23-х органических соединений различных классов на хелатсодержащих силохромах. Установлено, что предложенные комплексные соединения на поверхности Силохрома С-80 способствуют снижению значений констант Генри адсорбции полярных адсорбатов (на 7–60 % относительно исходного силохрома), сродство к которым можно варьировать в широком диапазоне. Значения констант Генри адсорбции ароматических соединений, несмотря на снижение числа свободных силанольных групп в результате модифицирования,

изменяются незначительно благодаря участию металлических центров комплексных соединений в межмолекулярных взаимодействиях с аренами.

5. Модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатными комплексами позволяет «привить» к поверхности сорбента два новых типа сильных основных центров (О- и N-содержащих). Суммарная концентрация основных центров С-80 + Co(Oxh)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ на 47% выше, чем для C-80 + Cu(Oxh)₂, что определяет их более выгодные для применения в практике газовой хроматографии свойства.

6. Установленные закономерности позволяют прогнозировать сорбционные и селективные свойства силохромов, модифицированных хелатами заданного состава и строения, по отношению к органическим сорбатам различных классов. Предложенные модификаторы позволяют значительно улучшить характеристики аналитического разделения и сорбционного концентрирования органических соединений: C-80 + $Co(SudanI)_2$ и C-80 + $Ni(Oxh)_2$ эффективны для разделения смесей легких предельных и непредельных углеводородов; $Co(Oxh)_2$ и $Ni(Oxh)_2$ обеспечивают максимальную селективность разделения внутри гомологического ряда аренов; $Ni(Oxh)_2$, $Co(SudanI)_2$, $Ni(SudanI)_2$ и KC 3 – карбонильных соединений.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшие исследования могут быть посвящены более подробному изучению состояния комплексных модификаторов на поверхности носителя (например, с применением методов УФ-спектроскопии, ИКспектроскопии диффузного отражения, РФЭС). Материалы, модифицированные 1фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нафтолатами металлов рекомендуется изучить методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул с целью характеристики кислотно-основных свойств их поверхности.

Список использованной литературы

1. Яшин, Я. И. Газовая хроматография / Я. И. Яшин, Е. Я. Яшин, А. Я. Яшин. – Москва: ТрансЛит, 2009. – 528 с.

2. Bradford, W.B. Determination of alkenes on stationary phase of polyethylene glycol with silver nitrate by gas chromatography / W. B. Bradford, D. Harvey, D. E. Chalkey // J. Inst. Petroleum. – 1955. – Vol. 41. – P. 80.

3. Schurig, V. Resolution of Enantiomers and Isotopic Compositions by Selective Complexation Gas Chromatography on Metal Complexes // Chromatographia. – 1980. – Vol. 13. – P. 263–270.

4. Rykowska, I. Retention indices and quantum-chemical descriptors of aromatic compounds on stationary phases with chemically bonded copper complexes / I. Rykowska, P. Bielecki, W. Wasiak // J. Chromatogr. A. – 2010. – Vol. 1217. – P. 1971–1976.

5. Khuhawar, M. Y. Nickel (II) chelates of some tetradentate Schiff-bases as stationary phases for gas-chromatography / M. Y. Khuhawar, A. A. Memon, M. I. Bhanger // J. Chromatogr. – 1995. – Vol. 715. – P. 366–371.

6. Wawrzyniak, R. Synthesis and properties of mercaptosilicone modified by Ni(II) and Co(II) as stationary phases for capillary complexation gas chromatography / R. Wawrzyniak, W. Wasiak // Analytica Chimica Acta. – 1998. – Vol. 377. – P.61–70.

7. Bielecki, P. Predicting retention indices of aliphatic hydrocarbons on stationary phases modified with metallocyclams using quantitative structure–retention relationships / P. Bielecki, W. Wasiak // Chemical Papers. – 2011. – Vol. 65, N_{2} 2. – P. 104–112.

8. Слижов, Ю. Г. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии / Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко. – СПб.: СпецЛит, 2003. – 136 с.

9. Другов, Ю. С. Газохроматографический анализ газов / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – СПб, Анатолия, 2001. – 426 с.

10. Слижов, Ю. Г. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии / Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко // Журн. коорд. хим. – 2002. – Т. 28, № 10. – С. 783–800.

11. Rykowska, I. Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions / I. Rykowska, W. Wasiak // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 1713–1722.

12. 100 лет хроматографии: сб. ст. / отв. ред. Б.А. Руденко. – Москва: Наука, 2003. – 739 с.

13. Wasiak, W. Chromatographic application of metal-complexes bonded to SiO_2 in the analysis of ethers and thioethers / W. Wasiak, I. Rykowska // Chem. Anal. – 1995. – Vol. 40 – P. 731–739.

14. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography IV. Silica surfaces modified with Co(II) and Ni(II) complexes / W. Wasiak, I. Rykowska // J. Chromatogr. A. – 1996. – Vol. 723. – P. 313–324.

15. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. VI . Modification of silica with NiCl₂ and CoCl₂ via β -diketonate groups / W. Wasiak, I. Rykowska // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 773. – P. 209–217.

16. Wasiak, W. Charge-transfer interactions between nucleophilic compounds and chromatographic packings containing chemically bonded Cu(II) complexes / W. Wasiak, I. Rykowska // Chromatogr. – 1998. – Vol. 48. – P. 284–292.

17. Rykowska, I. Complexes of transition metals bonded to silica via β -diketonate groups – synthesis, structure, and catalytic activity/ I. Rykowska, W. Urbaniak // Chemical Papers – 2008. – Vol. 62. – P. 255–259.

18. Harvey, S. D. Selective gas-phase capture of explosives on metal β -diketonate polymers / S. D. Harvey, T. J. Wenzel // J.Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1192. – P. 212–217.

19. Separation properties of $bis(\beta-diketonato)$ -copper(II) complexes in capillary gas chromatography / H. Zhang [et. al.] // J.Chromatogr. A. – 1998. – Vol. 809. – P. 65–73.

20. Wasiak, W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gaschromatography. III. Silica chemically-modified by N-benzoylthiourea groups // J. Chromatogr. A. – 1995. – Vol. 690. – P. 93–102.

21. Wasiak, W. Iminoketonate complexes of Cu(II) chemically bonded to silica in gas chromatography / W. Wasiak, I. Rykowska // Anal. Chim. Acta – 1999. – Vol. 378. – P. 101–109.

22. Rykowska, I. Silica modified by beta-iminoketonate groups as stationary phase for complexation gas chromatography / I. Rykowska, W. Wasiak // Chem. Anal. – 2001. – Vol. 46. – P. 489–499.

23. Rykowska, I. Comparative studies of gas chromatographic properties of new packings withchemically bonded complexes / I. Rykowska, W. Wasiak // J. Chrom. Sci. – 2001. – Vol. 39 – P. 313–320.

24. Rykowska, I. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) / I. Rykowska, W. Wasiak // Anal. Chim. Acta – 2002. – Vol. 451. – P. 271–278.

25. Wasiak, W. Ketoimino groups as silica surface modifiers / W. Wasiak, I. Rykowska,
A. Voelkel // J.Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 969. – P. 133–141.

26. Rykowska, I. The Influence of p-Electrons on Charge-Transfer Interactions Between Cyclic and Aromatic Hydrocarbons and Silica Packings Chemically Modified with Transition Metals Complexes / I. Rykowska, W. Wasiak // Chem. Anal. – 2004. – Vol. 49. – P. 707.

27. Kowalski, W. Free-radical cross-linking of the gas-chromatographic stationary phase containing europium chelates // Chromatogr. – 1992. – Vol. 34. – P. 266–268.

28. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography: VII. N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine complexes with $CuCl_2$ and $CrCl_3 / I$. Rykowska [et. al.] // J.Chromatogr. – 1999. – Vol. 844. – P. 239–248.

29. Rykowska, I. Polyamine complexes of copper(II) and chromium(III) for the analysis of nucleophilic compounds by complexation gas chromatography/ I. Rykowska, W. Wasiak // Chromatographia. – 2000 – Vol.51 – P.623–629.

30. Akapo, S. O. Evaluation of transition metal complexes of aminopropylsilyldithiooxamide bonded phases for gas chromatography //Anal. Chim. Acta – 1997. – Vol. 341 – P. 35–42.

31. Bielecki, P. Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography / P. Bielecki, W. Wasiak // J. Chromatogr. A. – 2010. – Vol. 1217. – P. 4648–4654.

32. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. / А. В. Киселев. – Москва: Высшая школа, 1986. – 369 с.

33. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин [и др.]; под ред. Г. В. Лисичкина. – Москва: Москва «Химия», 1986. – 248 с.

34. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин [и др.]; под ред.Г. В. Лисичкина. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 602 с.

35. Snyder L. R. The surface stucture of porous silicas / L. R. Snyder, J. W. Ward // J.Phys.Chem. – 1966. – Vol. 70, № 12. – P. 3941–3952.

36. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2000. – № 173. – P. 1– 38.

37. Паукштис, Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотноосновном катализе / Е. А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. – 255 с.

38. Никитин, Ю. С. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ю. С. Никитин, Р. С. Петрова – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.

З9. Кудрявцев, Г. В. Направленный синтез твердых веществ / Г. В. Кудрявцев,
Ю. П. Вировец, Г. В. Лисичкин. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1992. – 52 с.

40. Vansant, E. F. Characterizetion and Chemical Modification on the Silica Surface /

E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vraancken. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 184 p.

41. Тертых, В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Беляков – Киев: Наукова думка, 1991. – 261 с.

42. Little, L.H. Infrared Spectra of Adsorbed Species / L. H. Little. – Academic Press Inc., London. – 1966.

43. Hair M. L. Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry / M. L. Hair. – Marcel Dekker, N.Y. – 1967.

44. Iller R. K. The Chemistry of Silica / R. K. Iller. – A Willey-Interscience Publishers, New York. – 1979.

45. Kiselev A. V. Gas-Adsorption Chromatography / A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin. – Plenum Press, New York. – 1969.

46. Физико-химические свойства поверхности разновидностей кремнезема / Т. М. Рощина [и др.] // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 2. – С. 217–226.

47. Adsorption on Silica Surfaces / Edited by E. Papirer. – Surfactant Science Series. – Marcel Dekker: New York. – 2000. – Vol. 90.

48. Ryczkowski, J. IR spectroscopy in catalysis / J. Ryczkowski // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 68. – PP. 263–381.

49. Lercher, J. A. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules / J. A. Lercher, Ch. Gründling, G. Eder-Mirth // Catalysis Today – 1996. – Vol. 27, is. 3–4. – P. 353–376.

50. Глазнева Т. С. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных катализаторов: от изучения водных суспензий к исследованиям in situ / Т. С. Глазнева, Н. С. Коцаренко, Е. А. Паукштис // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 906–915.

51. Fowkes F. M. Quantitative characterization of the acid-base properties of solvents, polymers, and inorganic surfaces / F. M. Fowkes. // J. Adhesion Sci. Technol. – 1990. – Vol. 4, N_{2} 8. – P. 669-691.

52. Quantitative determination of surface species and adsorption sites using Infrared spectroscopy / A. J. McCue [et. al.] // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 259, pt 1. – P. 19–26.

53. Hadjiivanov K. I. IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and CuO/SiO2 catalysts: σ and π components of the Cu+–CO bond / K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, D. G. Klissurski // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. Vol. 92. – P. 4595–4600.

54. Pieta I. S. Quantitative determination of acid sites on silica-alumina / I. S. Pieta [et. al.] // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 390. – P. 127–134.

55. Rosenberg D. J. On Determination of acid site densities on sulfated oxides / D. J. Rosenberg, J. A. Anderson // Catal. Lett. – 2002. – Vol. 83, № 1–2. – P. 59–63.

56. Панченко, В. Н. Исследование основных свойств аминосодержащих силикагелей методом ИК-спектроскопии / В. Н. Панченко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, №11. – С. 1877–1882.

57. Davydov V. Ya. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / V. Ya. Davydov [et. al.] // Studies of the Surface Science and Catalysis. Elsevier, – 1996. - Vol. 99. – P. 673–703.

58. Киселев, А. В. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / А. В. Киселев, В. И. Лыгин. - Москва: Наука. – 1972. – 459 с.

59. Давыдов В. Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. // Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. – С 2058.

60. Hydrogen Bonding in Adsorption on Silica / G. Curthoys [et. al.] // Journal of Colloid and Interface Science – 1974. – Vol. 48, is. 1. – P. 58–72.

61. Adsorption of organic molecules on silica surface / S. K. Parida [et. al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 121. – P. 77–110.

62. Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)2, on the surface of silica and alumina / I. V. Babich [et. al.] // Appl. Surf. Sci. – 1997. – Vol. 115. – P. 267–272.

63. Borisenko N. V. Modification of highly dispersed silica with Zirconium acetylacetonate / N. V. Borisenko, I. Ya. Sulim, L. I. Borisenko // Theoretical and Experimental Chemistry. -2008. - Vol. 44, No 3. - P. 200–204.

64. Atomic layer deposition of iridium(III) acetylacetonate on alumina, silica–alumina, and silica supports / R.J. Silvennoinen [et. al.] // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253. – P. 4103–4111.

65. Bradley, M. P. T. Inorganic analysis in Organic solvents – III Adsorption characteristics of methal chelate compounds on aluminas and silica gels / M. P. T. Bradley, D. A. Pantony. – 1969. – Vol. 16. – P. 473–486.

66. Киселев, А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Я. И. Яшин. – Москва: Химия, 1986 – 269 с.

67. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 томах / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – Т.2. – 670 с.

68. Свойства 8-гидроксихинолина. ChemSpider [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1847.html (дата обращения 14.05.2014).

69. Масалович, М. С. Синтез и исследование новых фото- и электроактивных полимеров на основе комплексных соединений металлов Ni(II),Cu(II),Pd(II) и Pt(II) с лигандом 8- оксихинолин: дис. ...канд. хим. наук / М. С. Масалович. – Москва, 2008. – 183 с.

70. Mellor, D.P. The Relative Stability of Internal Metal Complexes. I. Complexes of 8-Hydroxyquinoline, Salicylaldehyde, and Acetylacetone / D. P. Mellor, L. E. Maley // Ausralian J. Sei. Research. – 1949. – Vol. 2. – P. 92–110.

71. Lenzer, S. Complexes of bivalent cobalt with 8-hydroxyquinoline / S. Lenzer // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 5768–5774.

72. Williams, R. J. P. The Absorption Spectra of Some Complex Ions of Analytical Importance / R. J. P. Williams // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 137–145.

73. Suito, E. The dimorphism and the Crystal Habits of Copper-Oxinate Precipitates /
E. Suito, E. Sekido // Proc. Japan Acad. – 1957. – Vol. 33. – P. 196–200.

74. Palenik, G. J. The Structure of Coordination Compounds. II. The Crystal and Molecular Structure of the β Form of Anhydrous Copper 8-Hydroxyquinolinate / G. J. Palenik // Acta Cryst. – 1964. –Vol. 17. – P. 687–695.

75. Okabe, N. Bisaquabis(8-hydroxyquinolinato-N,O)copper(II) / N. Okabe, H. Saishu // Acta Cryst. – 2001. – Vol.57. – P. 251–252.

76. Spectra-structure correlations from the infrared spectra of some transition metal complexes of 8-hydroxyquinoline / C. Engelter [et. al.] // J. Molec. Str. – 1989 – Vol. 213 – P. 133–144.

77. Ohkaku, N. Metal isotope effect on metal-ligand vibrations. VI. Metal complexes of 8-hydroxyquinoline / N. Ohkaku, K. Nakamoto // Inorg. Chem. – 1971 – Vol. 10 – P.798–805.

78. Kokkonen, P. Thermal decomposition of 8-hydroxyquinoline complexes with aluminium, cobalt, manganese and nickel / P. Kokkonen, L. Palmu, L. H. J. Lajunen // Thermochim. Acta – 1987 – Vol. 114 – P. 329–336.

79. Dubey, B. L. Thermal behaviour of 8-hydroxyquinoline complexes with nickel(II)/copper(II)/zinc(II) hydroxides / B. L. Dubey, N. Tiwari // J.Therm. Anal. – 1997. – Vol. 48. – P. 885–891.

80. Свойства 1-фенилазо-2-нафтола [электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.scbt.com/datasheet-215922-sudan-i.html (дата обращения 22.05.2016).

81. Antonov, L. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenilazo-1-haphtol. Dyes and Pigments / L. Antonov, S. Stoyanov. – 1995. – Vol. 28, № 1. – P. 31–39.

82. Price, R. Metal complexes of azo-dyestuffs. Part III. Cobalt complexes of ohudroxydiarylazo-compounds / R. Price // J. Chem. Soc. A. – 1969. – P. 1296–1299.

83. Венкатарман, К. Химия синтетических красителей: в 6 томах. /
К. Венкатарман. – Химия, 1974. – Т.3. – 464 с.

84. Ferreira, G. R. Supramolecular compounds of azo dyes derived from 1-phenylazo-2naphthol and their nickel and copper complexes / G. R. Ferreira, B. L. Marcial, H. C. Garcia // Supramolecular Chemistry – 2015. – Vol. 27. – P. 13–20.

85. Jarvis, J. A. J. The crystal structure of copper (II)bis(benzene azo-β-naphtol) /
J. A. J. Jarvis, // Acta Cryst. – 1961. – Vol. 14. – P. 961–964.

86. Gurrieri, S. Coordination Compounds of 1-nitroso-2-naphthol and 2-nitroso-1naphthol / S. Gurrieri, G. Siracusa // Inorg. Chem. Acta. – 1971. – Vol. 5. – P. 650–654.

87. Charalambous, J. Complexes of Cobalt(III) with 2-Nitroso-1-naphthol and 1-Nitroso-2-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone) / J. Charalambous, G. Soobramanien // Inorg. Chem. Acta. – 1982. – Vol. 60. – P. 151–155.

88. Charalambous, J. Complexes of Nikel(II) with 2-Nitroso-1-naphthol and 1-Nitroso2-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone) / J. Charalambous, P. Maple, N. A. Nassef,
F. B. Taylor // Inorg. Chem. Acta. – 1978. – Vol. 26. – P. 107–111.

89. Charalambous, J. Complexes of Copper(II) with o-Nitrosophenols. (Monooximes of ortho-Benzoquinones) / J. Charalambous, M. J. Frazer, F. B. Taylor // J. Chem. Soc. – 1969. – P. 2787–2791.

90. Korvenranta, J. The Crystal and Molecular Structure of the Copper(II) Complex of 2-Nitroso-1-naphthol: $[Cu(C_{10}H_6NO_2)_2] \cdot H_2O / J$. Korvenranta, H. Saarinen // Acta Chem. Scand. A. – 1975, No 9. – P. 861–865.

91. Ray, P. Complex Compounds of Biguanides and Guanylureas with Metallic Elements / P. Ray //Chemical Reviews. – 1961. – T. 61, №. 4. – P. 313–359.

92. Bishop, M. M. Modification of supramolecular motifs: some effects of incorporation of metal complexes into supramolecular arrays / M. M. Bishop, M. M. [et. al.] //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002, №. 3. – P. 377–382.

93. Другов, Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю. С. Другов, А.А. Родин. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 855 с.

94. Витенберг, А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе /
 А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Москва: Химия, 1982. – 280 с.

95. Kou, D. Headspace analysis. Purge and Trap / D. Kou, S. Mitra // Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition). – 2015. – P. 236–242.

96. Витенберг, А. Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа / А. Г. Виттенберг // Журн. анал. химии. – 2003. – Т. 58, №1. – С. 6–21.

97. Nicolas, H Snow. Headspace analysis in modern gas chromatography / Nicolas H. Snow, Gregory C. Slack // TRAC: Trends Anal. Chem. – 2001. – Vol. 21, № 9–10. – P. 608–617.

98. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection / L. Zoccjlillo [et. al.] // J. Chromatograph. A. – 2005. – Vol.1077. – P.181–187.

99. Lowering detection limits for 1,2,3-trichloropropane in water using solid phase extraction coupled to purge and trap sample introduction in an isotope dilution GC-MS method / W. Liao [et. al.] // Chemosphere. – 2016. – 158 P. 171–176.

100. Soria, A. C. Volatile sampling by headspace techniques / A. C. Soria, M. J. García-Sarrió, M. L. Sanz // /Trends in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 71. – P. 85–99.

101. Мишарина, Т. А. Определение летучих органических веществ в газовой фазе с применением пористых адсорбентов / Т. А. Мишарина // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т 65, №2. – С. 132–139.

102. Сониясси, Р. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство // Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. – Санкт-Петербург: ТЕЗА. – 2000. – 250 с.

103. Филлипов О. А. Динамическое сорбционное концентрирование фенолов, пирена и проиводного гидразина – диметилгидразона 4-нитробензальдегида на неполярных сорбентов: дис. ...канд. хим. наук / О. А. Филлипов. – Москва, 2003. – 200 с.

104. Сычев, К. С. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // К. С. Сычев, В. А. Даванков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, вып.1. – С. 5–28.

105. Глазунова, Л. Д. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред / Л. Д. Глазунова, Л. И. Панина, К. И. Сакодынский // Успехи химии. – 1983. – Т.52, вып. 7. – С.1225–1246.

106. Sample integrity evaluation and EPA method 325B interlaboratory comparison for select volatile organic compounds collected diffusively on Carbopack X sorbent tubes / K. D. Oliver [et. al.] // Atmospheric Environment. – 2017. – Vol. 163. – P. 99–106.

107. Kedziora, K. Extraction media used in needle trap devices—Progress in development and application / K. Kedziora, W. Wasiak // J. Chromatog. A. – 2017. – Vol. 1505. – P. 1–17.

108. Mesoporous silica nanoparticle film as sorbent for in situ and real-time monitoring of volatile BTX (benzene, toluene and xylenes) / K. Hamdi [et. al.] // Sensors and Actuators B. – 2016. – Vol. 223. – P. 904–913.

109. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41 / С. И. Карпов и др. // Журнал физической химии. – 2015. – Т.89, № 5. – С. 855–860.

110. Березкин, В. Г. Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии /
В. Г. Березкин, Н. С. Никитина // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 5. – С. 927–942

111. Родинков, О. В. Поверхностно-слойные композиционные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред / О. В. Родиноков, Л. Н. Москвин // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т 67, № 10. – С. 908–916.

112. Родинков, О. В. Получение поверхностно-слойных угольно- фторопластовых сорбентов методом суспензионного насыщения и оценка их аналитических возможностей / О. В. Родинков, А. С. Бугайченко, О. Ф. Кислова // Вестник СПбГУ. – 2008. – сер. 4., вып. 4. – С. 83–89.

113. Лурье, А. А. Хроматографические материалы (справочник) / А. А. Лурье. – Москва: Химия, 1978. – 440 с.

114. Агрономов, А. Е. Избранные главы органической химии / А. Е. Агрономов – Москва: Химия, 1990. – 462 с.

115. Беккер, Х. Органикум. Практикум по органической химии. / Х. Беккер и др. – Москва: Мир, 1979. – Т. 2. – 402 с.

116. Williamson, K. L. Synthesis of the dye Sudan I addion of benzenediazonium ion to
2-naphtol / K. L. Williamson // Macroscale and microscale organic experiments, 2nd Ed. –
1994. – 765 p.

117. Практические задачи. Задача 26. Синтез 1-фенилазо-2-нафтола. [Электроннный pecypc]. URL: www.chem.msu.su/rus/olimpiad/olimp01/praktika1.html (дата обращения 30.11.2015).

118. Sharif, S. A. I. Preparation and antibacterial activity of mixed ligand complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) derived from 1-phenylazo-2-naphthol and salicylaldehyde / S. A. I. Sharif, A. N. El-Tajoury, A. A. Elamari // E-Journ. of Chem. – 2011. – Vol. 8(1). – P. 43–48.

119. Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии / В. Супина. – Москва: Мир. – 1977. – 257 с.

120. Грэг, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грэг, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

121. Barrett, P. E. PP Halenda The determination of pore volume and area distributions in porous substances – Computations from nitrogen isotherms / P. E. Barrett, L. G. Joyner // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – T. 73. – P. 373–380.

122. Mahnke M., Fractal analysis of physical adsorption on material surfaces /
M. Mahnke, H. J. Mögel //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – T. 216, № 1–3. – P. 215–228.

123. Паукштис, Е. А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии / Е. А. Паукштис – Новосибирск: полиграфический участок издательского отдела Института катализа СО РАН. – 2010. – 55 с.

124. Mechanistic Studies of the Catalytic Dehydratation of Isobutyl Alcohol on NaH-ZSM-5 / C. Williams [et. al.] // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86. – P. 3473– 3485.

125. Сычев, М. М. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М. М. Сычев, Т. С. Минакова, Ю. Г. Слижов, О. А. Шилова. – Санкт-Петербург: Химиздат. – 2016. – 276 с.

126. Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations. 1993). Prepared for publication by L.S. Ettre // Pure & Appl. Chem. – 1993. – Vol.65. – P. 819–872.

127. Хроматография. Основные понятия. Терминология / Под ред. В.А. Даванкова. Серия "Сборники научно-нормативной терминологии". Вып. 114. Москва: Комитет научной терминологии РАН, 1997. – 48 с.

128. Хроматография. Основные понятия. Терминология. Термодинамические характеристики сорбционного процесса / Л. А. Онучак и др. – Самара: СамГУ, 2012. – 39 с.

129. Практическая газовая и жидкостная хроматография / Б.В. Столяров и др. – Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.

130. Пецев, Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Пецев, Н. Коцев – Москва: Мир, 1972. – 260с.

131. Brown, I. The role of the stationary phase in gas chromatography / I. Brown //

J. Chromatog. - 1963. - Vol. 10. - P. 284-293.

132. Vigdergauz M. S., Bankovskaya T. R. The choice of preferred stationary phases for gas chromatography / M. S. Vigdergauz, T. R. Bankovskaya //Chromatographia. – 1976. – T. 9, №. 11. – P. 548–553.

133. Новиков, В. Ф. Исследование фосфорорганических неподвижных фаз на основе хроматографических факторов полярности / В. Ф. Новиков [и др.] //Аналитическая химия. – 1979. – №. 12. – С. 56-63.

134. Халитов К. Ф. Оценка селективности мышьякорганических сорбентов на основе хроматографических факторов полярности / К. Ф. Халитов [и др.] //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, №. 11. – С. 57–60.

135. Abraham, M. H. Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography / M. H. Abraham, C. F. Poole, S. K. Poole // J. Chromatogr. A. – 1999. – Vol. 842. – P. 79–114.

136. Карцова, Л. А. Количественная оценка взаимодействий органических соединений с 18-членными краун-эфирами и β-циклодекстрином как компонентами неподвижных фаз для газовой хроматографии / Л. А. Карцова, А. А. Макаров, А.М. Попова // Журнал аналитической химии. – 2007, № 3. – С. 270–276.

137. Abraham, M. H. Hydrogen bonding. XXVII. Solvation parameters for functionally substituted aromatic compounds and heterocyclic compounds, from gas-liquid chromatographic data / M. H. Abraham // Journal of Chromatography A. – 1993. – Vol.644, $N_{\rm P}$ 1. – P. 95–139.

138. Abraham, M. H. Hydrogen bonding. 31. Construction of solute effective or summation hydrogen-bond a scale of basicity / M. H. Abraham // Journal of Physical Organic Chemistry. – 1993. – Vol.6, № 12. – P.660–684.

139. Abraham, M. H. Hydrogen bonding. 32. An analysis of water-octanol and wateralkane partitioning and the $\Delta \log[f_0]$ P parameter of seiler / M. H. Abraham [et. al.] // Journal of Pharmaccuutical Sciences. – 1994. – Vol.83, No 8. – P. 1085–1100.

140. Abraham, M. H. Hydrogen Bonding. Part 34. The Factors that Influence the Solubility of Gases and Vapours in Water at 298 K, and a New Method for its Determination / M. H. Abraham [et. al.] // Journal of Chemical Society. Perkin Transactions 2. – 1994, № 8. – P. 1777–1791.

141. Abraham, M. H. Hydrogen bonding. 38. Effect of solute structure and mobile phase composition on reserved-phase high perfomanse liquid chromatography capacity factors / M. H. Abraham, M. Roses // Journal of Physical Organic Chemistry. – 1994. – Vol. 7, № 12. – P. 672–684.

142. Abraham, M. H. Hydrogen bonding: XXI. Solvation parameters for alkylaromatic hydrocarbons from gas-liquid chromatographic data / M. H. Abraham, G. S. Whiting // Journal of Chromatography A. – 1992. – T. 594, No 1–2. – P. 229–241.

143. Macák, J. Dependence of retention indices of alkylbenzenes on their molecular structure / J. Macák [et. al.] //J. Chromatogr. A. – 1982. – Vol. 234, № 2. – P. 285–302.

144. Abraham M. H. Hydrogen bonding: XVI. A new solute salvation parameter, π 2H, from gas chromatographic data / M. H. Abraham [et. al.] //Journal of Chromatography A. – 1991. – T. 587, No 2. – P. 213–228.

145. Лопаткин, А. А. Энтропия адсорбции / А. А. Лопаткин // Рос. хим. ж. – 1996. – Т. 40. – С. 5–18.

146. Кудряшов, С. Ю., Адсорбция органических соединений на графитированных термических сажах, модифицированных монослоями полярных анизометричных молекул / С. Ю. Кудряшов и др. // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2010. – вып. 1 (31). – С. 68–78.

147. Онучак, Л. А. Сорбционные и селективные свойства бинарного жидкокристаллического сорбента на основе 4-метокси-4'-этоксиазоксибензола и ацетилированного β-циклодекстрина / Л. А. Онучак и др. // ЖФХ. – 2012. – Т. 86., № 8. – С. 1424–1434.

148. Вигдергауз, М. С. Расчеты в газовой хроматографии / М. С. Вигдергауз. – Москва: Мир, 1978. – 248 с.

149. Филиппов, О. А. Динамическое концентрирование органических соединений на неполярных сорбентах / О. А. Филиппов и др. // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.58., № 5. С. 454–479.

150. Родинков, О. В. Композиционные гидрофобные сорбенты для концентрирования летучух органических веществ из водных растворов / О. В. Родинков и др. // Вестник СПб ун-та. – 2007. – сер. 4., вып. 4. – С. 77–83.

151. Немировский, А. М. Расчеты во фронтальной хроматографии / А. М. Немировский // Завод. лаб. – 1996, № 3. – С. 13–15.

152. Витенберг А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Москва: Химия, 1982. – 280 с.

153. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель – Москва: Мир, 1994. – Т. 268.

154. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына., Н. Б. Куплетская. – Москва: Высшая школа. – 1971. – 264 с.

155. Yurdakul, S. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic studies on 8hydroxyquinoline metal(II) tetracyanonickelate complexes / S. Yurdakul // J. Mol. Struct. – 1997. – Vol. 412. – P. 231–237.

156. Frosch, T. Relationship between molecular structure and Raman spectra of quinolines / T. Frosch, J. Popp // J. Mol. Struct. – 2009. – Vol. 924–926. – P.301–308.

157. Hui, L. In situ route to novel fluorescent mesoporous silica nanoparticles with 8hydroxyquinolinate zinc complexes and their biomedical applications / Hui Li [et. al.] // Microporous and Mesoporous Materials – 2012. – Vol. 151. – P. 293–302.

158. Patel, K. D. Synthesis, spectroscopic characterization and thermal studies of some divalent transition metal complexes of 8-hydroxyquinoline / K. D. Patel, H. S. Patel // Arabian Journal of Chemistry – 2013. – P. 1–8.

159. Yadav, K. Extraction, Isolation and Transport studies of Transition Metal cations through bulk liquid membrane using 1-(phenylazo)-2-naphthol in Organic Layer / K. Yadav, V. R. Chourey // Ultra Chemistry. – 2013. – Vol. 9, № 2. – P. 241–248.

160. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 438 с.

161. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото – Москва: Мир. – 1991. – 536 с.

162. Kosova, N. V. Mixed layered Ni–Mn–Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition / N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, and V. V. Kaichev // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 174, № 2. – P. 735–740.

163. Shalvoy, R. B., Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy / R. B. Shalvoy, P. J. Reucroft, and B. H. Davis //J. Catal. – 1979. – Vol.56, № 3. – P. 336–348.

164. Kaichev, V. V. Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil / V. V. Kaichev [et. al.] // J. Catal. – 2016. – Vol. 334. – P. 23–33.

165. McIntyre, N. S. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper / N. S. McIntyre, N. S., M.G. Cook // Anal. Chim. – 1975. – Vol. 47, № 13. – P. 2208–2213.

166. Khassin, A. A. Metal–support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies / A. A. Khassin [et. al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – Vol. 175, № 1. – P. 189–204.

167. Kosova, N. V. Electronic state of cobalt and oxygen ions in stoichiometric and nonstoichiometric $\text{Li}^{1+}x\text{CoO}_2$ before and after delithiation according to XPS and DRS / N. V. Kosova [et al.] // – J. Power Sources. – 2003. – Vol. 119, No 121. – P. 669–673.

168. Altavilla, C. Decay characterization of glassy pigments: an XPS investigation of smalt paint layers. / C. Altavilla, E. Ciliberto // Appl. Phys. A. – 2004. – Vol. 79, № 2. – P. 309–314.

169. Strohmeier, B. R. Surface spectroscopic characterization of CuAl₂O₃ catalysts /
B. R. Strohmeier [et al.] //J. Catal. – 1985. – Vol. 94, № 2. – P. 514–530.

170. Thompson, M. Radiation-induced surface redox and shake-up structure in X-ray photoelectron spectra of copper (II) chelates / M. Thompson, B. R. Lennox, D. J. Zemon //Analytical Chemistry. – 1979. – Vol. 51, № 13. – P. 2260–2263.

171. Furlani, C. XPS of coordination compounds: data on the electronic structure of a series of Cu(II) N,N'-cyclic substituted dithiocarbamates / Furlani C. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – Vol 73. – P. 105–111.

172. Hill, J. O. Photoelectron spectroscopy of metal dithiocarbamate, xanthate and dithiophosphate complexes: a review / J. O. Hill, R. J. Magee, J. Liesegang //Comments Inorg. Chem. – 1985. – Vol 5, N_{2} 1. – P. 1–27.

173. Stańczyk, K. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS / K. Stańczyk [et al.] // Carbon. – 1995. – Vol. 33, № 10. – P. 1383–1392.

174. Pels, J. R. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis / J. R. Pels, J.R. [et al.] // Carbon. – 1995. – Vol. 33, № 11. – P. 1641–1653.

175. Pietrzak, R. XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched

microporous activated carbon from high volatile bituminous coal / R. Pietrzak // Fuel. – 2009. – Vol 88, № 10. – P. 1871–1877.

176. Комаров, В. С. Адсорбенты и их свойства / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1987. – 120 с.

177. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing [et. al.] // Pure Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57. – P. 603–619.

178. Broekhoff, J. C. P. Mesopore determination from nitrogen sorption isotherms: Fundamentals, scope, limitations // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1979, № 3. P. 663–684.

179. Zeid, A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials /
A. Zeid // Materials. – 2012, № 5. – P. 2874-2902.

180. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс] / NIST Standard Reference Database Number 69 edited by: P. J. Linstrom, W. G. Mallard. - URL: http://webbook.nist.gov/chemistry/ (дата обращения: 30.01.2018).

181. Kebarle, P. Ion thermochemistry and solvation from gas phase ion equilibria /
P. Kebarle //Annual Review of Physical Chemistry. – 1977. – T. 28, №. 1. – P. 445–476.

182. Taft, R. W. Protonic acidities and basicities in the gas phase and in solution: Substituent and solvent effects / R. W. Taft // Prog. Phys. Org. Chem. – 1983. – T. 14. – C. 247–350.

183. ГОСТ 24975.1 2015. Этилен и пропилен. Хроматографические методы анализа. – введ. 2016–06–01. – Москва: Стандарте мформ, 2015 – 27 с.

184. Другов, Ю. С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство / Ю. С. Другов, И. Г. Зенкевич, А. А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 752 с.

185. Коковкин, В. В. Руководство по методам полевых и лабораторных исследований снежного покрова для изучения закономерностей длительного загрязнения местности в зоне действия антропогенных источников: методическое пособие / В. В. Коковкин, О. В. Шуваева, С. В. Морозов, В. Ф. Рапута. – Новосибирск: Изд-во НГУ, – 2012. – 85 с.

186. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2007.





ИК- и КР-спектры комплексных соединений-модификаторов

Рисунок А.1 – ИК-спектры 1-фенилазо-2-нафтола и 1-фенилазо-2-нафтолатов металлов на поверхности Силохрома С-80



Рисунок А.2 – КР-спектры 1-фенилазо-2-нафтола и 1-фенилазо-2-нафтолатов металлов на поверхности Силохрома С-80



Рисунок А.3 – ИК-спектры 2-нитрозо-1-нафтола и 2-нитрозо-1-нафтолатов металлов на поверхности Силохрома С-80



Рисунок А.4 – КР-спектры 2-нитрозо-1-нафтолатов металлов на поверхности Силохрома С-80





Термограммы комплексных соединений-модификаторов

Рисунок Б.1 – Термограмма 1-фенилазо-2-нафтолата кобальта(II)



Рисунок Б.2 – Термограмма 1-фенилазо-2-нафтолата никеля(II)



Рисунок Б.3 – Термограмма 1-фенилазо-2-нафтолата меди(II)



Рисунок Б.4 – Термограмма 2-нитрозо-1-нафтолата кобальта(III)

170



Рисунок Б.5 – Термограмма 2-нитрозо-1-нафтолата никеля(II)



Рисунок Б.6 – Термограмма 2-нитрозо-1-нафтолата меди(II)

171



Рисунок Б.7 – Термограмма N¹-диметилбигуанида никеля(II) (КС 1)



Рисунок Б.8 – Термограмма N¹-изобутилбигуанида никеля(II) (КС 2)



Рисунок Б.9 – Термограмма N¹-морфолинилбигуанида меди(II) (КС 3)



Рисунок Б.10 – Термограмма N¹-н-пропилбигуанида меди(II) (КС 4)

Приложение В

Коэффициенты селективности хелатсодержащих адсорбентов

Таблица В.1 – Коэффициенты селективности (σ_r) тестовых соединений на исходном и модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатами и 2-нитрозо-1-нафтолатами Со(II, III), Ni(II), и Cu(II) силохромах, 150 °C

	σ _r							
Адсорбат	C-80	$C80 + Co(SudanI)_2$	C 80 + Ni(SudanI) ₂	C 80 + Cu(SudanI) ₂	C80 + Co(2-nqo) ₃	C 80 + Ni(2-nqo) ₂	C 80 + Cu(2-nqo) ₂	
н-Гептан	1,71	1,91	1,66	2,43	1,97	2,29	1,82	
н-Октан	2,48	2,01	1,83	1,34	1,86	2,04	1,75	
н-Нонан	1,08	1,83	1,83	1,94	1,80	1,68	2,37	
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Толуол	1,86	2,20	2,03	2,05	2,35	2,03	2,00	
Этилбензол	1,96	1,97	1,80	1,83	1,67	-	-	
о-Ксилол	2,14	2,26	2,15	2,12	1,92	2,32	1,39	
Псевдокумол	2,01	2,31	2,46	2,28	2,37	2,08	1,95	
Мезитилен	1,68	1,75	1,71	1,76	1,84	1,87	1,87	
Ацетон	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Бутанон-2	1,58	3,72	2,37	1,12	1,63	1,79	1,78	
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	1,00	
Этанол	2,23	2,07	2,07	1,85	1,95	-	2,09	
Пропанол-1	1,78	1,59	1,92	1,87	1,67	-	1,62	
Бутанол-1	1,87	1,23	2,11	1,87	2,13	-	1,97	

	σ _r						
Адсорбат	C-80	C-80 + KC 1	C-80 + KC 2	C-80 + KC 3	C-80 + KC 4		
н-Гептан	1,71	1,83	1,61	1,69	1,37		
н-Октан	2,48	1,87	2,06	1,72	1,93		
н-Нонан	1,08	3,07	3,36	2,70	2,12		
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
Толуол	1,86	1,92	1,95	2,09	1,09		
Этилбензол	1,96	1,75	1,94	1,81	2,17		
о-Ксилол	2,14	2,07	2,35	2,11	2,40		
Псевдокумол	2,01	2,15	2,13	2,12	1,87		
Мезитилен	1,68	1,58	1,52	1,60	1,52		
Ацетон	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
Бутанон-2	1,58	1,61	1,70	1,71	1,55		
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
Этанол	2,23	1,15	1,24	2,05	1,78		
Пропанол-1	1,78	2,43	1,60	1,73	1,71		
Бутанол-1	1,87	1,47	1,37	1,58	-		

Таблица В.2 – Коэффициенты селективности (
 $\sigma_r)$ тестовых соединений на исходном и модифицированных КС 1 – КС 4 силохромах, 150 °C

Приложение Г





8 – 2,2-диметилпропилбензол, 9 – ундеканон, 10 – тридекан, 11 – 1-(2-) метилнафталин, 12 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 13 – тетрадекан, 14 – пентадекан, 15 – 5,6-дипропилдекан, 16 – гексадекан

Рисунок Г.1 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на Силохроме С-80. Образец снега №2 («Фармстандарт-Томскхимфарм», пр. Ленина, 211)



1 – бензальдегид, 2 – ундекан, 3 – нонаналь, 4 – нафталин, 5 – додекан, 6 – деканаль, 7 – 2,2-диметилпропилбензол, 8 – ундеканон,
 9 – тридекан, 10 – 1-(2-)метилнафталин, 11 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 12 – бифенил, 13 – тетрадекан, 14 - этиловый эфир 4-изопропилбензойной кислоты, 15 – пентадекан, 16 – 5,6-дипропилдекан, 17 – гексадекан

Рисунок Г.2 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на C-80 + Ni(Oxh)₂. Образец снега №2 («Фармстандарт-Томскхимфарм», пр. Ленина, 211)



1 – толуол, 2 – α-метилстирол, 3 – 1,2,3-(1,3,5-), (1,2,4-) триметилбензол, 4 – нонаналь, 5 – деканаль, 6 – борнилацетат, 7 – тридекан, 8 – 1-(2-) метилнафталин, 9 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 10 – бифенил, 11 – тетрадекан, 12 – пентадекан, 13 – 5,6-дипропилдекан, 14 – гексадекан





1 – нонаналь, 2 – нафталин, 3 – деканаль, 4 – борнилацетат, 5 – 1-(2-) метилнафталин, 6 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 7 – бифенил, 8 – тетрадекан, 9 – пентадекан, 10 – 5,6-дипропилдекан, 11 – гексадекан, 12 – гептадекан

Рисунок Г.4 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на С-80 + Ni(Oxh)_{2.} Образец снега №3 (ООО «Томскнефтехим-Сибур», Кузовлевский тракт, д. 2)



1 – гептанон-3(-2), 2 – стирол, 3 – 1,2,3-(1,3,5-),(1,2,4-) триметилбензол, 4 – ундекан, 5 – нонаналь, 6 – додекан, 7 – деканаль, 8 – борнилацетат, 9 –тридекан, 10 – 1-(2-) метилнафталин, 11 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 12 – бифенил, 13 – тетрадекан, 14 – пентадекан, 15 – гексадекан, 16 – 2,6,11-(2,6,10-) триметилдодекан

Рисунок Г.5 – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после сконцентрирования на Силохроме С-80. Образец снега №4 (пересечение ул. Аркадия Иванова и Московского тракта)


1 – гептанон-3(-2), 2 – 1-этил-2-метилбензол, 3 – ундекан, 4 – 2,2-диметилпропилбензол, 5 – борнилацетат, 6 – тридекан, 7 – 1-(2-) метилнафталин, 8 – бутиловый эфир бензойной кислоты, 9 – тетрадекан, 10 – 2,6,11-(2,6,10-) триметилдодекан, 11 – гексадекан, 12 – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан





Рисунок Г.7. – Хроматограмма снеготалой воды, полученная после концентрирования на С-80 + Ni(Oxh)₂. Образец снега №5 (пр. Фрунзе)

Таблица Г.1 – Результаты количественного ГХ-МС анализа образцов снеготалых вод после сорбционного концентрирования и суммарные концентрации по классам соединений (мг/л)

	Образец снега (№), адсорбент для концентрирования									
Соединение	1		2		3		4		5	
	C-80	$C-80 + Ni(SudanI)_2$	C-80	$C-80 + Ni(SudanI)_2$	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80 + Ni(SudanI) ₂	
	Содержание, мг/л									
Пентахлорэтан	-	$0,\!63\pm0,\!05$	-	-	-	-	-	-	-	
5,6-Дипропилдекан	$2,28 \pm 0,05$	-	$2,46 \pm 0,05$	$1,\!42 \pm 0,\!05$	$2,06 \pm 0,05$	$1,22 \pm 0,05$	-	-	-	
Ундекан	0,24± 0,05	$0,\!77\pm0,\!05$	$0,23 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,05$	-	-	$0,24 \pm 0,05$	$0,\!36\pm0,\!05$	$0,\!82\pm0,\!05$	
Додекан	-	$0,\!70\pm0,\!05$	$0,\!19\pm0,\!05$	$0,\!16\pm0,\!05$	-	-	$0,\!21 \pm 0,\!05$	-	-	
2,6,11- (2,6,10-) Триметилдодекан	3,91±0,05	-	$0,97 \pm 0,05$	-	$2,21 \pm 0,05$	-	3,01 ± 0,05	$2,14 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,05$	
Тридекан	$0,21 \pm 0,05$	$1,\!12\pm0,\!05$	$0,\!20\pm0,\!05$	$0,\!16\pm0,\!05$	$0{,}18\pm0{,}05$	-	$0,\!39\pm0,\!05$	$0,\!34\pm0,\!05$	$2{,}68 \pm 0{,}05$	
7-Метилтридекан	-	$3,86 \pm 0,05$	-	-	-	-	-	-	-	
Тетрадекан	$0,66 \pm 0,05$	$1,\!27\pm0,\!05$	$0,\!75\pm0,\!05$	$0,\!49\pm0,\!05$	$0,72\pm0,05$	$0,\!42\pm0,\!05$	$0,82 \pm 0,05$	$0,\!82\pm0,\!05$	$3,\!25\pm0,\!05$	
Пентадекан	$2,52 \pm 0,05$	-	$2,06\pm0,05$	$1,23 \pm 0,05$	$2,\!16\pm0,\!05$	$1,\!49\pm0,\!05$	$2,46 \pm 0,05$	-	$6{,}57\pm0{,}05$	
2,6,10,14- Тетраметилпентадекан	-	$2,67 \pm 0,05$	-	-	-	-	-	$3,83 \pm 0,05$	-	
Гексадекан	$2,34 \pm 0,05$	$2,\!81\pm0,\!05$	$1,\!76\pm0,\!05$	$1,\!39\pm0,\!05$	$2,14 \pm 0,05$	$1,\!39\pm0,\!05$	$2,\!26\pm0,\!05$	$2,\!10\pm0,\!05$	$4,\!49\pm0,\!05$	
Гептадекан	2,30±0,05	$4,58 \pm 0,05$	-	-	$0,\!18\pm0,\!05$	$1,06 \pm 0,05$	-	-	-	

Продолжение таблицы Г.1

	Образец снега (№), адсорбент для концентрирования									
Соединение	1		2		3		4		5	
	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80 + Ni(SudanI) ₂	
	Содержание, мг/л									
Суммарные концентрации парафиновых УВ	$\begin{array}{c} 14,47 \pm \\ 0,05 \end{array}$	$20,48 \pm 0,05$	8,63±0,05	5,11±0,05	$9,65 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	9,39±0,05	$9,59 \pm 0,05$	$20,04 \pm 0,50$	
1,2,3-(1,3,5-), (1,2,4-) Триметилбензол	-	-	$0,01 \pm 0,02$	-	$0,14 \pm 0,02$	-	$0,04 \pm 0,02$	-	-	
2,2-Диметилпропилбензол	$0,\!04\pm0,\!02$	-	$0,\!06\pm0,\!02$	$0,\!06\pm0,\!02$	-	-	-	$0{,}09\pm0{,}02$	$0,22\pm0,02$	
1,4-(1,3-),(1,2-) Дихлорбензол	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Толуол	-	$0,\!02\pm0,\!02$	-	-	-	-	-	-	-	
о-,п- Ксилол	-	-	$0,02 \pm 0,02$	-	-	-	-	-	-	
α-Метилстирол	-	-	$0,04 \pm 0,02$	-	0,03 ± 0,02	-	$0,06 \pm 0,02$	-	-	
Бифенил	-	0,21 ± 0,02	-	$0,07 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	-	-	
Пиридин	-	$0,05 \pm 0,02$	-	-	-	-	-	-	-	
Бензотиазол	-	0,11 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-	
о-Фениланилин	-	$1,30 \pm 0,02$	-	-	-	-	-	-	-	
Дифениламин	-	-	-	$0,82 \pm 0,02$	-	-	-	$0,85 \pm 0,02$	-	
N,N-Дифенилмочевина	-	-	-	-	-	$0{,}58\pm0{,}02$	-	-	-	

Окончание таблицы Г.1

	Образец снега (№), алсорбент для концентрирования								
Соединение	1		2		3		4		5
	C-80	$C-80 + Ni(SudanI)_2$	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80	C-80 + Ni(SudanI) ₂	C-80 + Ni(SudanI) ₂
	Содержание, мг/л								
2,6-Диметилхинолин	$0,22\pm0,02$	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумм. конц. по ароматическим УВ	$0,26 \pm 0,02$	1,68 ± 0,02	0,13 ± 0,02	$0,95 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,02$
Суммарные концентрации альдегидов, кетонов	0,005	0,007	0,004	0,003	0,009	0,007	0,004	0,002	0,005
Борнилацетат	-	$0,\!10\pm0,\!04$	-	-	$0,\!06\pm0,\!04$	$0,\!05\pm0,\!04$	$0,\!05\pm0,\!04$	$0,051 {\pm} 0,04$	$0,\!21 \pm 0,\!04$
Этиловый эфир 2- гидроксибензойной кислоты	-	0,19± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
Этиловый эфир 4- изопропилбензойной кислоты	-	-	-	$0,\!27 \pm 0,\!04$	-	-	-	-	-
Бутиловый эфир бензойной кислоты	$0,05 \pm 0,04$	$0,17\pm0,04$	$0,26 \pm 0,04$	$0,\!24\pm0,\!04$	0,33±0,04	$0,\!29\pm0,\!04$	$0,\!26 \pm 0,\!04$	$0,\!10\pm0,\!04$	-
Гексиловый эфир бензойной кислоты	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35±0,04
Октиловый эфир бензойной кислоты	$0,23 \pm 0,04$	-	-	-	-	-	-	-	-
Суммарные концентрации эфиров	$0,28 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$	0,51 ± 0,04	$0,39 \pm 0,04$	0,34± 0,04	0,31±0,04	$0,15 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,04$